İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİRLİKTE ÇÖKTÜRME - MİNERALİZASYON YÖNTEMİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOR KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yusuf YAĞMUR
(506071037)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI

ŞUBAT 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506071037 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Yusuf YAĞMUR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **" BİRLİKTE ÇÖKTÜRME - MİNERALİZASYON YÖNTEMİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOR KAZANIMI "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER .....
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **06 Mayıs 2011**
Savunma Tarihi : **24 Şubat 2012**

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, üç farklı fosfat kaynağı ile belirlenen zaman ve sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilen deneylerle birlikte çöktürme-mineralizasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden bor kazanımı incelenmiştir.

Çalışmalarım süresince bana sonsuz tahammül gösteren, bilgisi ve yol göstermesiyle desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, çalışmalarım boyunca yardımlarını ve güler yüzlerini esirgemeyen Dr. Nalan ERDÖL AYDIN'a, Kim. Yük. Müh. Çağatay MORAL'a, Kim. Yük. Müh. Tuğba BAŞARGAN'a, FTIR analizleri için Yrd. Doç. Dr. Ramazan KIZIL'a, XRD analizleri için Kim. Yük. Müh. Esra ENGİN'e ve yaptığım deneyler esnasında her zaman yanımda olduğunu hissettiğim Şenel KARANCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Sadece arkadaşım olmaktan öte tanımış olmaktan büyük mutluluk duyduğum ve bana olan inancını daima hissettiğim kıymetli dostum Kim. Müh. Engin ÇEVAK'a ve katkılarından dolayı Mehmet KART'a teşekkür ederim.

Son olarak, tüm hayatım boyunca aldığım kararlara karşı her zaman saygı duyan ve maddi, manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şubat 2012

Yusuf YAĞMUR

Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. BOR **3**
2.1 Bor Elementinin Özellikleri 4
2.2 Bor Mineralleri 5
2.2.1 Tinkal 7
2.2.2 Kolemanit 7
2.2.3 Üleksit 8
2.2.4 Kernit 8
2.2.5 Probertit 8
2.2.6 Pandermit 8
2.2.7 Hidroborasit 8
2.2.8 Parasibirskisit 9
2.3 Dünyada ve Türkiye'deki Bor Rezervleri 9
2.4 Dünyada ve Türkiye'deki Bor Üretimi 12
2.5 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları 14
2.5.1 Cam ve cam elyafı sanayi 16
2.5.2 Seramik ve emaye sanayi 18
2.5.3 Temizleme ve beyazlatma sanayi 19
2.5.4 Tarım 19
2.5.5 Metalurji sanayi 19
2.5.6 Tekstil sanayi 20
2.5.7 Nükleer sanayi 20
2.5.8 Diğer kullanım alanları 20
2.6 Bor Minerallerinin Canlı Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri 21
2.7 Atık Sulardan Bor Giderim Yöntemleri 25
2.7.1 Hidrotermal mineralizasyon 26
2.7.2 Kimyasal çöktürme 27
2.7.3 Adsorbsiyon 28
2.7.4 Ters osmoz ve nanofiltrasyon 28
2.7.5 Elektrodiyaliz 29
2.7.6 Organik çözücülerle ekstraksiyon 30
3. HİDROKSİAPATİT (HA) **31**
3.1 Hidroksiapatitin Özellikleri 31
3.2 Hidroksiapatit Üretim Yöntemleri 32

3.3 Hidroksiapatitin Kullanım Alanları 33
4. DENEYSEL ÇALIŞMA 35
4.1 Malzeme ve Yöntem 35
4.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler 35
4.1.2 Kullanılan araç ve gereçler 35
4.1.3 Kullanılan çözeltiler 37
4.1.4 Analiz yöntemleri 38
4.1.4.1 Bor tayini 38
4.1.4.2 X-ışınları kırınımı (XRD) analizi 39
4.1.4.3 FTIR spektrofotometresi analizi 39
4.1.4.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi 39
4.2 Deneysel Yöntem 39
4.2.1 Çöktürme deneyleri 40
4.2.2 Mineralizasyon deneyleri 40
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 43
5.1 Kalsiyum Hidroksit ile Yapılan Deneyler 43
5.2 Kalsiyum Hidroksit ve Ortofosforik Asit ile Yapılan Deneyler 46
5.2.1 Çöktürme yöntemi ile yapılan deneyler 47
5.2.2 Mineralizasyon yöntemi ile yapılan deneyler 56
5.3 Kalsiyum Hidroksit ve Dipotasyum Hidrojen Fosfat ile Yapılan Deneyler 65
5.3.1 Çöktürme yöntemi ile yapılan deneyler 65
5.3.2 Mineralizasyon yöntemi ile yapılan deneyler 68
5.4 Kalsiyum Hidroksit ve Diamonyum Hidrojen Fosfat ile Yapılan Deneyler 70
5.4.1 Çöktürme yöntemi ile yapılan deneyler 70
5.4.2 Mineralizasyon yöntemi ile yapılan deney 73
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 77
KAYNAKLAR 79

KISALTMALAR

ppm : Milyonda bir madde miktarı

WHO : Dünya Sağlık Örgütü

XRD : X-ışınları kırınımı

FTIR : Fourier-transform kızıl ötesi spektrokopisi

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

BNCT : Boron neutron capture therapy

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor elementinin fiziksel özellikleri 5
Çizelge 2.2 : Ticari öneme sahip bor mineralleri 6
Çizelge 2.3 : Dünya bor rezervleri (bin ton B_2O_3)..... 10
Çizelge 2.4 : Türkiye bor rezervleri (bin ton B_2O_3)..... 11
Çizelge 2.5 : Dünyada başlıca bor üreticileri..... 12
Çizelge 2.6 : Dünya bor üretim kapasiteleri 13
Çizelge 2.7 : Türkiye'nin bor üretim kapasitesi ve üretim tesisleri..... 14
Çizelge 2.8 : Bor gereksinimlerine göre bitkilerin gruplandırılması 24
Çizelge 3.1 : HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelikleri..... 31
Çizelge 3.2 : Hidroksiapatit hazırlama yöntemleri 32
Çizelge 4.1 : Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri..... 35
Çizelge 5.1 : Sadece kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan deneyler 43
Çizelge 5.2 : 20°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler 47
Çizelge 5.3 : 40°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler 49
Çizelge 5.4 : 60°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler 49
Çizelge 5.5 : 80°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler 49
Çizelge 5.6 : 90°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler 50
Çizelge 5.7 : 110°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler 57
Çizelge 5.8 : 130°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler 58
Çizelge 5.9 : 150°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler 60
Çizelge 5.10 : 90°C'de dipotasyum hidrojen fosfat kullanılarak yapılan deneyler... 65
Çizelge 5.11 : 150°C'de dipotasyum hidrojen fosfat kullanılarak yapılan deneyler. 68
Çizelge 5.12 : 90°C'de diamonyum hidrojen fosfat kullanılarak yapılan deneyler .. 71

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Borun kullanım alanları ve bor ürünü kullanan sektörler 15
Şekil 2.2 : Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı 16
Şekil 2.3 : Topraktaki bor konsantrasyonunun bitki büyümesine etkisi 23
Şekil 4.1 : Deney düzeneği 36
Şekil 4.2 : Morey otoklavının kesit görünüşü 37
Şekil 5.1 : 90°C ve 150°C'de kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan deneylerin XRD deseni 44
Şekil 5.2 : 90°C ve 150°C'de kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan deneylerin FTIR analizleri 45
Şekil 5.3 : 90°C'de kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüleri 46
Şekil 5.4 : 150°C'de kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüleri 46
Şekil 5.5 : 20°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 saatlik deneyin XRD deseni 48
Şekil 5.6 : 20°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 saatlik deneyin FTIR analizi 48
Şekil 5.7 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 saatlik deneyin XRD deseni 51
Şekil 5.8 : 20°C ve 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 saatlik deneylerin XRD desenleri 52
Şekil 5.9 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 saatlik deneyin FTIR analizi 52
Şekil 5.10 : 20°C ve 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 saatlik deneylerin FTIR analizi 53
Şekil 5.11 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 12 saatlik deneyin XRD deseni 53
Şekil 5.12 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 ve 12 saatlik deneylerin XRD desenleri 54
Şekil 5.13 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 12 saatlik deneyin FTIR analizi 55

Şekil 5.14 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 ve 12 saatlik deneylerin FTIR analizi 55

Şekil 5.15 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 12 saatlik deneyin SEM görüntüsü..... 56

Şekil 5.16 : 110°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin XRD deseni 57

Şekil 5.17 : 110°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi 58

Şekil 5.18 : 130°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin XRD deseni 59

Şekil 5.19 : 130°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi 60

Şekil 5.20 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin XRD deseni 61

Şekil 5.21 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi 61

Şekil 5.22 : 110°C, 130°C ve 150°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneylerin XRD desenleri 62

Şekil 5.23 : 110°C, 130°C ve 150°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneylerin FTIR analizi..... 63

Şekil 5.24 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin 1600 kat büyütülmüş SEM görüntüsü..... 64

Şekil 5.25 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü..... 64

Şekil 5.26 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve dipotasyum hidrojen fosfat ile yapılan 12 saatlik deneyin XRD deseni 66

Şekil 5.27 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve dipotasyum hidrojen fosfat ile yapılan 12 saatlik deneyin FTIR analizi..... 67

Şekil 5.28 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve dipotasyum hidrojen fosfat ile yapılan 12 saatlik deneyin SEM görüntüsü..... 67

Şekil 5.29 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve dipotasyum hidrojen fosfat ile yapılan 14 saatlik deneyin XRD deseni..... 68

Şekil 5.30 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve dipotasyum hidrojen fosfat ile yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi..... 69

Şekil 5.31 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve dipotasyum hidrojen fosfat ile yapılan 14 saatlik deneyin SEM görüntüsü 70

Şekil 5.32 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 12 saatlik deneyin XRD deseni 71

Şekil 5.33 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 12 saatlik deneyin FTIR analizi..... 72

Şekil 5.34 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 12 saatlik deneyin SEM görüntüsü..... 72

Şekil 5.35 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 14 saatlik deneyin XRD deseni 74
Şekil 5.36 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi 74
Şekil 5.37 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 14 saatlik deneyin SEM görüntüsü 75

BİRLİKTE ÇÖKTÜRME - MİNERALİZASYON YÖNTEMİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOR KAZANIMI

ÖZET

Doğal bir element olan borun, doğada yapısındaki kalsiyum, sodyum, magnezyum ve su oranlarına bağlı olarak 200'den fazla sayıda mineral çeşidi vardır ve başlıca bilinen bor bileşikleri; tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), uleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$) ve kernittir ($Na_2B_4O_7{\cdot}4H_2O$). Son zamanlarda, kolemanit ve tinkal bor endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan bor bileşikleridir. Bor, cam, seramik, deterjan, gübre, böcek ilaçlama, donmayı önleyici içeriği ile araç motorları ve diğer soğutma sistemlerinde, ilaç ve boya sanayi gibi çok farklı kullanım alanlarına sahiptir. Kabul edilebilir günlük bor kullanım limiti, vücüd ağırlığının kilogramı başına 0,16 mg bor/gün olarak tespit edilmiş ve bu dozun üstünde bora maruz kalındığında vücutta toksik etkiye sebeb olduğu ifade edilmektedir. Bununla birlikte Dünya Sağlık Örgütü içme suyundaki bor konsantrasyonu limitini 0,5 mg/L olarak önerirken Türkiye'de ve Avrupa'da kabul edilebilir bor limit 1 mg/L'dir. Bitkiler için oldukça gerekli bir besin maddesi olan bor elementinin yüksek konsantrasyonlarda bulunması toksik etkiye neden olmaktadır. Atık sulardan bor giderme işlemi kolay bir uygulama olmamasına rağmen hidrotermal mineralizasyon, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, ters osmoz ve nanofiltrasyon, elektrodiyaliz ve organik çözücülerle ekstraksiyon gibi birçok bor giderme işlemi vardır.

Yapılan bu çalışmada, birlikte çöktürme-mineralizasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden bor kazanımı gözlemlenmiştir. Mineralizer kaynağı olarak kalsiyum hidroksit kullanılmıştır. Kalsiyum hidroksitin varlığında fosforik asit, dipotasyum hidrojen fosfat ve diamonyum hidrojen fosfatın bor kazanımı üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmalarda, fosfat kaynağı, sıcaklık ve zaman parametrelerinin, sulu çözeltilerden bor kazanımı etkileri gözlemlenmiştir. Çalışmanın diğer bir amacı da, deneylerde elde edilen ve bor içeren apatitik yapıya sahip numune yapılarının aydınlatılması ve boroapatit malzeme olarak kullanım özelliğine sahip olup olmadığının araştırılmasıdır. Bu amaca yönelik olarak, katı numunelerin XRD, FTIR ve SEM analizleri gerçekleştirilerek yapısal özellikleri incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonunda bor kazanımının yanında hidroksiapatitin oluştuğu görülmüştür. Kalsiyum hidroksitin ortofosforik asit, dipotasyum hidrojen fosfat ve diamonyum hidrojen fosfat ile farklı sıcaklık ve sürelerde iki farklı bor kazanım yöntemi ile sulu çözeltilerden bor kazanımında, en iyi bor kazanımının ortofosforik asit ile olduğu görülmüştür.

Çöktürme ve mineralizasyon yöntemlerinin uygulandığı deneysel çalışmalarda üç farklı fosfat kaynağıyla en fazla bor kazanımının olduğu deney, 150° sıcaklıkta 14 saat sürede yapılan ortofosforik asit ile mineralizasyon deneyinde gerçekleşmiştir. Bu deneyde bor kazanım verimi % 96,83 olarak gerçekleşmiştir.

BORON RECOVERY FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY CO-PRECIPITATION-HYDROTHERMAL MINERALIZATION METHOD

SUMMARY

It is known that boron is a natural element which can be in the form of several minerals, more than 200 compounds are known variously as tincal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), colemanite ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), ulexite ($NaCaB_5O_9.8H_2O$), and kernite ($Na_2B_4O_7{\cdot}4H_2O$), depending on the ratios of elements such as calcium, sodium, magnesium, and water content present in the mineral.

Nowadays, colemanite and tincal are the most widely used minerals in boron industry. Boron has many usage areas such as glass, ceramic, detergent, fertilizers, insecticides, corrosion inhibitors in anti-freeze formulations for motor vehicles and other cooling systems, buffers in pharmaceutical and dyestuff production.

Boron is one of important micronutrients for plant, animal and humans. At the same time, the acceptable daily intake is 0,16 mg boron/day of body weight, which is well above the normal exposure levels.

The main reasons of boron pollution, which can be detected in surface waters, are urban wastes that are rich in detergents and cleaning products; industrial wastes, which can come from a wide range of different activities as well as several chemical products used in agriculture.

Moreover, World Health Organization has recommended a limit of 0,5 mg boron/liter for drinking water while it is 1 mg/liter in Turkey and Europa. However, boron is an important nutritianal element for plant but higher concentration of borat has toxic effects. In addition to boron in aqueous solution is normally present as boric acid and borate ions. The dominant form of inorganic boron in natural aqueous systems is the undissociated boric acid.

There are a lot of techniques for removing boron from wastewater such as hydrothermal mineralization, chemical precipitation, adsorption, electrodialysis, reverse osmosis and nanofiltration, extraction with organic solvents and thermal technics.

Synthetic hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) has been studied extensively as it closely resembles the mineral component of human bone, accounting for approximately 70 wt % of natural bone and 50 % of its volume. However, human bone mineral or biological apatites, differ from pure hydroxyapatite in stoichiometry, composition, and crystallinity and in other physical and mechanical properties.

Due to its biocompatibility, hydroxyapatite has been used in medicine and dentistry for more than 20 years as a biomaterial for bone repair, augmentation, and substitution. The development and commercialization of hydroxyapatite for use in biomedical applications was based on the rationale that bone mineral has been usually described as hydroxyapatite. It is believed that its dental and orthopedic

applications depend on the formation of hydroxyapatite at the initial implantation stage.

Hydroxyapatite powders can be synthesized by a variety of methods such as solid-state reaction, chemical precipitation and hydrothermal. Solid-state reactions usually give a stoichiometric and well-crystallized product, but they require relatively high temperatures and long heattreatment time. Moreover, the sintering ability of such powder is usually low and ultimately results in a lower mechanical properties of the sintered matrixes.

Chemical precipitation provide products which are either marketed as such or used for further transformation or formulation. The solid particles obtained have specific properties: size, size distribution, crystalline form, morphology, etc. These properties depend not only on chemistry, physico-chemistry, thermodynamics but also on the conditions of contact between fuids and reagents. The hydrothermal mineralization technique usually gives Hydroxyapatite powders a high degree of crystallinity and a Ca/P ratio close to the stoichiometric value.

In this study, both boron was recovered from aqueous solution containing boric acid which had been prepared synthetically and the formation process of borate ore in nature was carried out by hydrothermal mineralization method at low temperature.

The objective of this study was to recover boron from aqueous solutions by co-precipitation-hydrothermal mineralization method with using three different phosphate sources which were orthophosphoric acid, dipotassium hydrogen phosphate and diammonium hydrogen phosphate. Also, calcium hydroxide was used as mineralizer source. In the studies, the phosphate source, temperature and time were experimantel parameters which were investigated the effects on boron recovery from aqueous solutions.

In the first part of experimental study, calcium hydroxide and orthophosphoric acid were used to recover boron from aqueous solution by chemical precipitation method in various temperature (20°C, 40°C, 60°C, 80°C and 90°C) and time (2, 4, 6, 8, 10 and 12 hours) intervals. Furthermore, calcium hydroxide and orthophosphoric acid were employed to recover boron from aqueous solution by hydrothermal mineralization method in various temperature (110°C, 130°C and 150°C) and time (2, 4, 6, 8, 10, 12 and 14 hours) intervals.

In the second part of experimental study, calcium hydroxide and dipotassium hydrogen phosphate were used to recover boron from aqueous solution by chemical precipitation method at 90°C temperature and in various time (2, 6, 10, 12 and 24 hours) intervals. Besides, hydrothermal mineralization method experiments were carried out by calcium hydroxide and dipotassium hydrogen phosphate at 150°C temperature and in various time (2, 6, 10 and 14 hours) intervals.

In the third part of experimental study, calcium hydroxide and diammonium hydrogen phosphate were used to recover boron from aqueous solution by chemical precipitation method at 90°C temperature and in various time (6, 12 and 24 hours) intervals. In addition to this, calcium hydroxide and diammonium hydrogen phosphate were employed to recover boron from aqueous solution by hydrothermal mineralization method at 150°C temperature and 14 hours duration.

While chemical precipitation experiments were carried out in the reactor, hydrothermal mineralization experiments were carried out in Morey autoclave.

At the end of experiments, produced powders were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscope (SEM). On the other hand, samples which were obtained from experiments were analyzed by volumetric method for determination of boron content in the liquid phase.

In the presence of mineralizer source of calcium hydroxide, when orthophosphoric acid was used as phosphate source, hydrothermal mineralization was observed to be an effective method for boron recovery from aqueous solutions. Moreover, while dipotassium hydrogen phosphate was used as phosphate source, chemical precipitation was understood to be an effective method for boron recovery from aqueous solutions.

As the optimum experimental requirements for calcium hydroxide and orthophosphoric acid were 150°C temperature and 14 hours duration, boron recovery efficiency was 96,83 %. In other words, boron concentration was identified to decrease from 500 ppm initial value to 15,87 ppm at the end of experiment.

According to the results of boron analysis in the liquid phase, recovery of boron from aqueous solutions for each temperature was usually seen increasing by usage of calcium hydroxide and orthophosphoric acid.

In the light of XRD analysis, B_6H_{10} compound was observed to synthesize in all of hydrothermal mineralization experiments, except hydrothermal mineralization experiment that was treated by the calcium hydroxide and orthophosphoric acid at 130°C temperature and 14 hours duration. Besides, a calcium borat component ($CaB_3O_3(OH)_5.2(H_2O)$) was observed to synthesize by chemical precipitation experiment which was treated by the calcium hydroxide and orthophosphoric acid at 90°C temperature and 2 hours duration.

At end of the experimental studies, it was observed that achieved both recovery boron from aqueous solution and formed apatites which were $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ and $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ components. According to FTIR spectra of the all samples with produced by using phosphate source were dominated by strong line situated at between 1034 cm^{-1} and 1047 cm^{-1} assigned which was the characteristic peak of phosphate stretching vibration was the antisymmetric stretching v_3 mode of the PO_4^{3-} ions.

From the SEM images of the products obtained by hydrothermal mineralization method was seen that high quality crystal structure of hydroxyapatite was produced compening with the products obtained by chemical precipitation method. Especially, the solid product obtained using orthophosphoric acid was observed to be more uniform than those produced using the other phosphate sources.

1. GİRİŞ

Bor madeninin eski zamanlardan beri bilinmesi ve endüstriyel olarakta kullanılması birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Bu ilginin sonucu olarak 400'ü aşkın alanda kullanılan, bilimsel ve teknolojik gelişmelerle uygulama ve kullanım alanı her geçen gün artmaktadır [1]. Bor cevherleri sanayide çok geniş bir alanda kullanılmasına karşın; dünyada belirli yerlerde toplanmıştır. Bor yataklarına sahip olan ülkelerin bazıları; Türkiye, Rusya, Amerika Birleşik Devletleri, Şili ve Çin'dir. Dünyadaki toplam bor rezervinin % 72'si Türkiye'de bulunmaktadır [2]. Bu açıdan bor hem Türkiye hem de dünya açısından önem taşımakta hatta stratejik madenler arasında sayılmaktadır.

Bor madenleri yeryüzünde mineral tuzları şeklinde; yani çok basit bir yapıda bulunmaktadır. Topraktan çıkarıldıktan sonra kırma, eleme, yıkama ve öğütme işlemleri gibi çok basit bir takım işlemlerden sonra ilgili sanayilerin kullanımına hazır hale gelebilmektedir [3]. Ayrıca bor mineralleri kayalar ve sudada yaygın olarak bulunan bir elementtir. Canlıların bu elementin varlığında evrim geçirdiği düşünülmektedir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin Batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01 – 1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bölgelerinde bulunmaktadır [2].

Bor doğada cevher halinde bulunduğu gibi, yeraltı sularında da bulunabilmektedir. İşlenmiş atık suların deşarjı sonucu yüzey sularında da bulunmaktadır [4]. Doğada genellikle borik asit ($B(OH)_3$) ve borat iyonu ($B(OH)^{4-}$) olarak bulunan bor elementi bitkiler için oldukça gerekli bir besindir [5]. Ancak yüksek derişimlerde bulunması halinde toksik etkiye neden olabilmektedir. Bu nedenle Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme suyu için önerdiği bor derişimi 0,5 mg/L'dir [6]. Borat toksisitesi özellikle kurak bölgelerde tarım açısından önemle ele alınması gereken bir konudur.

Borun çevreye, insanlara ve bitkilere olan olumsuz etkileri göz önünde bulundurulduğunda atık sulardan bor gideriminin önemi ortaya çıkmaktadır.

Ortaya çıkan bu kirliliğinin önlenmesi için pek çok, atık sulardan bor giderme yöntemi vardır. Bu yöntemlerden bazıları; hidrotermal mineralizasyon, kimyasal çöktürme, adsorbsiyon, ters osmoz ve nanofiltrasyon, elektrodiyaliz ve organik çözücülerle ekstraksiyondur.

Yapılan bu çalışmada, birlikte çöktürme-mineralizasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden bor kazanımı amaçlanmıştır. Mineralizer kaynağı olarak kalsiyum hidroksit kullanılmıştır. Kalsiyum hidroksitin varlığında fosforik asit, dipotasyum hidrojen fosfat ve diamonyum hidrojen fosfatın bor kazanımı üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmalarda, fosfat kaynağı, sıcaklık ve zaman parametrelerinin, sulu çözeltilerden bor kazanımına etkileri gözlemlenmiştir. Çalışmanın diğer bir amacı da, deneylerde elde edilen ve bor içeren apatitik yapıya sahip numune yapılarının aydınlatılması ve boroapatit malzeme olarak kullanım özelliğine sahip olup olmadığının araştırılmasıdır. Bu amaca yönelik olarak, katı numunelerin XRD, FTIR ve SEM analizleri gerçekleştirilerek yapısal özellikleri incelenmiştir.

2. BOR

Bor, kelime kökeni olarak Arapça, “burag/baurach” ve Farsçada “burah” kelimelerinden türemiş, kimyasal bir elementtir. Bor madeni, tarih boyunca birçok uygarlık tarafından, çok çeşitli amaçlarla kullanılmış ve önemli bir ekonomik pazar oluşturmuştur. Tarihte ilk olarak yaklaşık M.Ö. 2000’li yıllarda Babiller, Uzakdoğu’dan bor ithal ederek bunu altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. Yine Mısırlıların mumyalama, tedavi ve metal oymacılığı işlerinde bor madeninden yararlandıkları bilinmektedir. Eski Yunan ve Romalıların, bor madenini temizlik maddesi olarak kullandıkları tahmin edilmektedir. M.S. 875 yılında ilaç yapımında kullanılmıştır. Bor madeninin kullanım alanına ilişkin ilk yazılı metine, M.S. 762 yılında Bağdat ve çevresindeki Arap yerleşim yerlerinde rastlanmıştır. Ticari ilişkiler neticesinde, Avrupa, 13. yüzyılda bor madeni ile tanışmış ve 15. yüzyılda Venedikliler, 17.yüzyılda Hollandalılar ve 18. yüzyılda İtalya (1840 yılında Toskana bölgesinde sıcak su akıntılarından doğal bor madeni keşfi nedeniyle) dünya bor ticaretine hakim olmuşlardır. 19. yüzyılın sonlarına doğru dünyanın farklı bölgelerinde bor yatakları keşfedilmiştir. Bor element olarak ilk kez 1808 yılında Humphry Davy ve Gay Lussac tarafından bulunmuş ve Jasgues Thenard tarafından borik asidin elektrolizi ile % 50 saflık oranıyla elde edilmiştir. % 99 saflıktaki ilk kristalize bor 1909 yılında üretilebilmiştir. Endüstriyel anlamda ilk bor madenciliği 1852 yılında Şili'de başlamıştır. O tarihlerde, Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye başlanmasıyla ABD, Dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Bor madeninin kullanım alanının genişlemesi, ülkeleri yeni hammadde arayışlarına itmiştir ki, Türkiye, Rusya, Arjantin ve Çin, bugünkü Dünya bor piyasasının oluşmasında etkin rol oynamışlardır [7].

Türkiye’de, ticari değeri olan bor madenine, ilk olarak Balıkesir ilinin Susurluk ilçesinin Sultançayır bölgesinde rastlanmıştır. Türkiye'de ilk ticari faaliyetin, 1861 yılında çıkartılan "Maadin Nizamnamesi" uyarınca 1865 yılında “Desmasures Company” adlı bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı

bilinmektedir. Bu şirketin kurulmasının ardından İtalyan-İngiliz ortaklığıyla kurulan "Cove-Hansun Company" adlı şirket, yönetimi devralarak Türkiye'deki çalışmalara devam etmiştir. 1899 yılında kurulan Amerika Birleşik Devletleri şirketi olan "US Borax Consolidated Incorporated Company" (US Borax), Türkiye'de yapılan bu yatırım projeleri dâhilinde, Türk borlarını işlemeye başlamıştır. US Borax, 1899 yılında Desmasures Company'ye ait sahaları da satın alarak daha geniş bir alanda madencilik faaliyetlerine girişmiş ve şirket ünvanında değişiklik yaparak, "Türk Boraks AŞ." adıyla faaliyetine devam etmiştir. Türk Boraks AŞ. hisselerinin, % 94'ü US Borax'a, % 4'ü İngiliz ortaklara ve % 2'si de Türk ortaklara aitti. 1935 yılında Maden Teknik Arama Enstitüsü (MTA) ile Etibank'ın kurulması ve 2. Dünya Savaşı'ndan sonra arama faaliyetlerinin yoğunlaşması birlikte Türkiye'de -1950 yılında Bigadiç'te, 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa'da ve 1956 yılında Emet'te- bor madeni yatakları bulunmuştur. Türkiye'nin bor madeninin rezervinde önemli bir kaynak olarak tanınmasının ardından, 1958 yılında Emet bor madeni yataklarının işletim hakkı Etibank'a geçmiş ve böylece, Türkiye'de devlet, ilk olarak bor madeni ekonomisine müdahale eder hale gelmiştir. İlerleyen yıllarda US Borax, Kırka bölgesindeki tinkal yataklarını yerli-yabancı özel madencilerden satın almaya başlamış ve Türkiye bor piyasasında -haksız rekabet oluşturarak- tekel haline gelmiştir. 1978 yılına kadar yerli-yabancı özel şirketlerin faaliyetinde sürdürülmüştür. 1983 yılında yürürlüğe giren yasayla beraber, bor madenlerinin işletim hakkı Etibank tarafından devletin eline geçmiştir [7].

2.1 Bor Elementinin Özellikleri

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor elementi, Çizelge 2.1'de görülen fiziksel özelliklere sahip ve kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral strüktür 1200°C'nin üzerinde bozulur ve 1500°C'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000°C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür. 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 ürünler oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [2,8].

Çizelge 2.1 : Bor elementinin fiziksel özellikleri.

Özellik		Değeri
Atom numarası		5
Atom ağırlığı		10,811±0,005 veya 0,007
Yoğunluk (kg/m^3)		2,46
Molar hacim (cm^3)		4,39
Ergime noktası		2190+20°C
Kaynama noktası		3660°C
Isıl genleşme katsayısı (25-1050°C arası, 1°C için)		5x106 - 7x106
Knoop sertliği		2100–2580 HK
Mohs sertliği (elmas–15)		11
Vickers sertliği		5000 HV
Entalpi (kj/mol)	Füzyon buharlaşma	50,2 507

Bor doğada saf halde bulunmaz ve oksijen ile kolayca reaksiyona girer. Belli koşullarda çok yüksek yanma özelliğine sahiptir. Yanması ekzotermik bir reaksiyon olup, reaksiyon sonucunda zararlı gaz emisyonu yoktur [9]**.** Bor suda çözülen, renksiz ve bülursuz bir maden olan boraks, ısı etkisiyle önce ısı kaybetmekte, sonra erime özelliğine sahip bir elementtir. Bor elmastan sonra ametaller arasında elektropozitifliği en yüksek olan elementtir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıftır fakat yüksek sıcaklıklarda çok yüksektir [1]. Bor kimyasalları ürünleri B_2O_3 içeriğine göre adlandırılmaktadır. Bor bileşiklerinin içindeki B_2O_3 (bor oksit) oranına "tenör" adı verilmektedir ve B_2O_3 içeriği arttıkça ürün değeri de artmaktadır [10].

2.2 Bor Mineralleri

Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. Doğada yaklaşık 230'dan fazla bor minerali mevcut olup bunların ticari öneme sahip olan başlıcaları; tinkal, kolemanit, kernit, üleksit, pandermit, borasit, szaybelit ve hidroborasit'tir [11]. Türkiye'de yaygın olarak bulunan bor mineralleri

ise; tinkal, kolemanit ve üleksit'dir. Bu mineraller sırasıyla sodyum, kalsiyum ve sodyum+kalsiyum bazlı bor bileşikleridir. 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. Çizelge 2.2'de ticari öneme sahip bor mineralleri görülmektedir [2,12].

Çizelge 2.2 : Ticari öneme sahip bor mineralleri.

Mineral Grubu	**Mineral Adı**	**Formülü**	**% B_2O_3**	**Notlar/Bulunduğu Yer**
Hidrojen Boratlar	Sassolit (Doğal Borik Asit)	$B(OH)_3$	56,4	Doğal borik asit. İlk kez İtalya'da üretilmiştir.
Sodyum Boratlar	Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,5	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Bolivya, Hindistan
	Tinkalkonit (Mohavit)	$Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$	48,8	Orta derecede kullanım oranına sahip veya aksesuar olarak kullanılmaktadır.
	Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	50,9	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Çin
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit (Boronatrokalsit)	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43	Türkiye, ABD , Çin Arjantin, Bolivya, Peru, Şili, Sırbistan
	Propertit (Kramerit)	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49,6	Türkiye, A.B.D,
Kalsiyum Boratlar	Inyoit	$Ca_2B_6O_{11}.\ 13H_2O$	37,6	Kazakistan, Arjantin
	Meyerhoffit	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$	46,7	
	Kolemanit	$Ca_2B6O_{11}.5H_2O$	50,8	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Peru, Sırbistan,Meksika
	Pandermit (Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8	Türkiye, Peru
Kalsiyum Borosilikatlar	Havlit	$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$	44,5	Meksika
	Datolit	$Ca_2B_2Si_2O_9.H_2O$	21,8	Rusya
	Danburit	$CaB_2Si_2O_8$	28,3	
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50,5	Türkiye, Arjantin, Kazakistan
	Inderit	$Mg(H_4B_3O_7)(OH).5H_2O$	37,3	Kazakistan
	Szaybelit(Askarit)	$Mg_2B_2O_5.H_2O$	41,4	Kazakistan, Çin
	Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$	37,3	
	Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	
	Suanit	$Mg_2B_2O_5$	46,3	
	Kotoit	$Mg_3B_2O_6$	36,5	
	Pinnoit	$MgB_2O_4.3H_2O$	42,5	

Çizelge 2.2 (devamı) : Ticari öneme sahip bor mineralleri.

Diğer Boratlar	Kahnit	$Ca_2BaSO_6.\ 2H_2O$	11,7	
	Vonsenit (paygeit)	$(FeMg)_2FeBO_5$	10,3	
	Ludvigit	$(FeMg)\ _4FeBO_5$	17,8	
	Tünelit	$SrB_6O_{10}.4H_2O$	52,9	

Borun çok sayıda bileşiği olmakla beraber teknik olarak büyük miktarlarda üretilen ve uluslararası pazarda söz sahibi olan beş ana bileşiği vardır. Sanayide kullanılmak üzere veya laboratuvar araştırmaları için üretilen diğer bor ürünleri ise genellikle bu 5 ana bileşikten üretilirler [10].

1. Borik Asit (H_3BO_3)
2. Boraks Dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)
3. Boraks Pentahidrat ($Na_2B_4O_7.5H_2O$)
4. Susuz Boraks ($Na_2B_4O_7$)
5. Bor oksit (B_2O_3)

2.2.1 Tinkal

Tinkal (Boraks) ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2,5, özgül ağırlığı 1,7 gr/cm^3 ve bor oksit (B_2O_3) içeriği % 36,5'dir [7].

Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir [8].

2.2.2 Kolemanit

Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) monoklinik sistemde kristalleşir. Sertliği 4–4,5, özgül ağırlığı 2,42 gr/cm^3, B_2O_3 içeriği % 50,8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek de, dünyada ise A.B.D.'de bilinen birçok yatak vardır [13].

Kolemanit özellikle fiberglas endüstrisinde sıkça kullanılan bir kalsiyum borattır. Kolemanitin bir kısmı, Türkiye'den düşük maliyet ile sağlanabilmesi nedeniyle, Avrupa'daki kimya fabrikalarında borik asit üretmek amacıyla hammadde olarak tercih edilmektedir [7].

2.2.3 Üleksit

Üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$) tabiatta masif, karnıbahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin değişik tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte oluşmuştur.

Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde bulunmaktadır. Türkiye'den başka Güney Amerika Ülkelerinde de (Arjantin) bulunmaktadır. Cevher zenginleştirilerek konsantre haline dönüştürdükten sonra, yalıtım cam yünü ve borosilikat camlarında kullanılmak üzere hazır hale getirilmektedir [2].

2.2.4 Kernit

Kernit (Razorit) ($Na_2B_4O_7.4H_2O$) tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1,95 gr/cm^3 ve B_2O_3 içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlesinin alt kısımlarındadır. Dünya'da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur [8].

2.2.5 Probertit

Probertit ($NaCaB_50_9.5H_2O$) kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği % 49,6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur [2].

2.2.6 Pandermit

Pandermit (Priseit) ($Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$), beyaz renkte ve tekparça (saf) halinde bulunmakta olup, ekil olarak kireçtaşına benzemektedir. %49,8 oranında B_2O_3 içermekle birlikte, dünyada yalnızca Türkiye'de (Sultançayır ve Bigadiç) rezervi bulunmaktadır [7].

2.2.7 Hidroborasit

Hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$) bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği % 50,5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki impüritelere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre)

kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur [13].

2.2.8 Parabirskit

Parasibirskit ($Ca_2B_2O_5.H_2O$) kalsiyum borat ve kalsiyum borat oksit minerallerinin bulunduğu Japonyanın Fuka yöresinde keşfedilen yeni bir bor mineralidir. Sibirskitin ($CaHBO_3$) polimorfudur. Yoğunlugu 2,54 g/cm^3 olup B_2O_3 içeriği % 34,10'dur [14,15].

2.3 Dünyada ve Türkiye'deki Bor Rezervleri

Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyuttaki bor yatakları, borun oksijenle bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi yüksek olan bölgelerde bulunmaktadır [7]. Dünya bor rezervi konusunda kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, Çizelge 2.3'te de belirtildiği gibi, Dünya toplam bor rezervi yaklaşık 1,2 milyar ton olup; bu rezervin %72'si Türkiye'de (851 milyon ton B_2O_3), %8'i Rusya'da ve % 7'si ABD'de olup dünya ticari bor rezervleri başlıca 4 bölgede toplanmaktadır [10].

- Türkiye'nin de yer aldığı "Güney-Orta Asya Orojenik Kemeri"
- ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan "Mojave Çölü"
- Güney Amerika da yer alan "And Kemeri"
- Doğu Rusya

Türkiye dışında diğer önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yataklarının rezerv dağılımı şöyledir; Rio Tinto firması, Kaliforniya'nın Mojave Çölünde RT Borax tarafından açık ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen Boron (Kramer) yataklarının bor rezervini B_2O_3 bazında 14,8 milyon tonu görünür rezerv, 9,8 milyon tonu da muhtemel+mümkün rezerv olmak üzere toplamda 24,6 milyon ton olarak belirtmektedir. Tinkal tenörü %25,3-28 B_2O_3, kernit tenörü ise %32 B_2O_3'tür. Ayrıca, RT Borax işletme hakkını 2005 yılında aldığı Sırbistan'da bulunan Jadar bor havzasının tahmini rezervi B_2O_3 bazında 16,2 milyon tondur. Şu ana kadar söz konusu sahada üretim yapılmamış fakat Rio Tinto firması 2015 yılında bu yatakta üretime başlamayı planlamaktadır [16].

Fort Cady Minerals tarafından çözelti madenciliği yöntemi ile işletilen Fort Cady Bor Yatağı Mojave çölünde yer almakta olup düşük tenörlü ve derinde olması nedeniyle (410 metre) çıkarılması, işlenmesi zor ve maliyeti de yüksektir. Bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır. American Borate Company (ABC) tarafından yer altı ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen Death Valley Bor Yatakları kolemanit, üleksit ve propertit içerir. Bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır [11].

Çizelge 2.3 : Dünya bor rezervleri (bin ton B_2O_3).

Ülkeler	**Toplam Rezerv (Bin ton B_2O_3)**	**Dağılım (%)**
Türkiye	851.000	72
A.B.D	80.000	7
Rusya	100.000	8
Çin	47.000	4
Arjantin	9.000	1
Bolivya	19.000	2
Şili	41.000	3
Peru	22.000	2
Kazakistan	-	-
Sırbistan	13.000	1
İran	1.000	0
TOPLAM	1.183.000	100

Güney Amerika ülkelerindeki bor yataklarının en önemli özelliği genelde çok geniş alanlara küçük rezervler halinde yayılmasıdır. Diğer önemli bir özellik ise bu yatakların And dağlarının ortalama 4.000 metrenin üzerindeki yüksek bölgelerinde yer alması ve çalışma mevsiminin kısa olmasıdır. Ayrıca bu madenlerin genelde tenörleri düşüktür. Bölgede rezervlerinin büyük bir kısmını üleksit oluşturmaktadır. Şili'de 4.050 m. yükseklikte bulunan Salar de Surire bor cevheri yatağı 1,5 milyar ton tuvönan (B_2O_3 bazında 30 milyon ton) rezervi ile dünyanın en büyük üleksit yatağıdır. Salar de Carcote ve Salar de Ascotan (Kuzey Şili) 7 milyon ton, Laguna Salinas (Peru) 2,5 milyon ton ve Salar de Uyuni (Bolivya) 5,5 milyon ton B_2O_3 bazında üleksit rezervine sahiptir. Tincalayu (Arjantin) 284 bin ton B_2O_3 bazında tinkal ve kernit rezervine, Loma Blanca (Arjantin) 3 milyon ton B_2O_3 bazında tinkal, kernit ve inyonit rezervine sahiptir [10].

Asya ülkelerindeki bor rezervleri genelde magnezyum borat (Askarit) ve sınırlı bölgelerde tinkal ve borosilikattan oluşur. Bu cevherler, genelde düşük tenörlü olup

rafine ürün üretiminde teknolojik zorlukları olan yapıdadır. Askarit cevheri özellikle Çin ve Kazakistan da bulunmakta olup ortalama B_2O_3 tenörü % 8-10'dur. Çin'de doğal bor yataklarının geniş olmasına rağmen, yatakların % 90'dan fazlasının tenörü % 12 B_2O_3'ün altındadır. Doğal bor üretiminin büyük bir bölümü Çin'in kuzeydoğu bölgesindeki askarit yataklarından gerçekleştirilmektedir. Bu rezervler azalmaktadır ve 2012 yılında tükenebilecektir. Qinghai (Çin) bor yatakları 4.000 m. yükseklikte bulunduklarından ve birbiriyle ilişkili mineral grupları içerdiklerinden (bor, lityum ve potasyum) Güney Amerika da yer alan bor yataklarına benzemektedirler [11].

Rusya'nın toplam bor rezervinin B_2O_3 bazında yaklaşık 100 milyon ton olduğu belirtilmekte olup ortalama B_2O_3 tenörü % 9-12'dir. Rusya'nın bor minerallerinin tamamına yakını Japon Denizi yakınında, dünyada bilinen 3 önemli datolit bor yataklarından biri olan Primorsk'taki Dalnegorsk bor yataklarından üretilmekte ve hemen madenin yanında bulunan zenginleştirme tesisinde işlenmektedir [2].

Türkiye' de 1978 yılından itibaren bor ile ilgili tüm faaliyetler tamamen devlet adına üretilmek, işletilmek ve pazarlanmak üzere Eti Holding'in tasarrufuna bırakılmış ve 2004 yılında kurumun ismi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü olarak değiştirilmiştir [7].

Türkiye dünyadaki en büyük bor rezervlerine sahiptir. Bor kaynakları Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç, ve Bursa-Kestelek'te olmak üzere dört yörede bulunmaktadır. Rezervlerin bazılarında yüksek bor içeriğinin yanı sıra dikkate değer miktarda arsenik bulunmaktadır [17].

Çizelge 2.4 : Türkiye bor rezervleri (bin ton B_2O_3).

Cevher	Tenör (%)	Toplam (bin ton)	Toplam içindeki payı
Kolemanit	28.40	644 000	% 76
Üleksit	29.00	14 000	% 2
Tinkal	25.80	193 000	% 22
Toplam	**27.78**	**851 000**	**% 100**

Çizelge 2.4'te de belirtildiği gibi, Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) ve tinkal ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$)'dir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da yer alırken, kolemanit yatakları Emet, Kestelek ve Bigadiç çevrelerinde bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç'te az

miktarda üleksit rezervleri mevcut olup, ilgili işletmelerde yapılan araştırmalar sırasında, yan bor ürünleri de elde edilmektedir [7,10].

2.4 Dünyada ve Türkiye'deki Bor Üretimi

Dünyada bor üretimi yapan en önemli ülkeler Türkiye, ABD, Arjantin, Rusya, Çin ve Şili'dir [2]. Dünya bor pazarı, Çizelge 2.5'den de anlaşılacağı gibi sınırlı üretici olması ve ürün grubunun birbirlerini ikame edebilme özelliklerinin ürün çeşitlendirmesi gerektirmesi nedeniyle, diğer maden ve metal pazarlarından ayrı bir yapıya bürünmektedir. Dünya bor tüketiminde, cevherden rafine bor ürünlerine hızlı bir geçiş vardır. Bu durum, cevher üreticilerinin, rafine ürün pazarına daha yüksek oranda girmelerini ve rafine ürün kapasitelerini -büyük yatırımlar yapmak suretiyle- artırmalarının gereğini gündeme getirmektedir [7].

Çizelge 2.5 : Dünyada başlıca bor üreticileri.

KURULUŞ	ÜLKE
Rio Tinto US Borax (Borax Agrentina üretimi dahil)	ABD
Eti Maden İşl.Gen. Müd.	Türkiye
Devlet Organizasyonları	Çin
JSC Bor	Rusya
Searles Lake Valley Co. (IMC Global)	ABD
QUIBORAX	Şili
Sucersal Argentina	Arjantin
SQM Salar	Şili
Inka Bor	Peru

Rio Tinto Borax firması Kuzey Amerika bölgesinde ağırlıklı olarak uzun dönemli (3-5 yıllık) kontratlarla nihai tüketicilere fabrika teslimi direkt satış yapmaktadır. Distribütörler kanalıyla küçük çaplı kullanıcılara yapılan satışların payı direkt yapılan satışlarla kıyaslandığında fazla önem arz etmemektedir. Çin'de küçük çapta çok sayıda bor üreticisi bulunmakta olup ağırlıklı olarak boraks deka üretimi yapılmaktadır. Yapılan üretim genel olarak ülke içinde kullanılmakta olup küçük miktarlarda Hindistan gibi çevre ülkelere de satılmaktadır. JSC Bor (Rusya) ürettiği ürünleri genel olarak distribütörler kanalıyla başta Asya ülkeleri (Çin, Kore ve

Japonya) olmak üzere çeşitli ülkelerde pazarlamaktadır. Searles Valley Minerals (ABD) ürünlerini ağırlıklı olarak distribütörler kanalıyla ABD ve Avrupa ülkelerinde pazarlamaktadır. Quiborax, SQM (Şili), Inkabor (Peru), Tierra (Bolivya) Güney Amerika'da yerleşik üreticiler ürettikleri ürünleri genel olarak dağıtıcılar kanalıyla Amerika, Avrupa ve Asya ülkelerinde pazarlamaktadırlar [10]. ETİ Maden ise bor minerali üretiminin %40'ı ham ve konsantre cevher olarak ihraç edilmekte olup, geri kalanı borik asit, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, sodyum perborat ve susuz boraks gibi rafine ürünlere dönüştürmektedir [12].

Dünya bor üretim kapasitesinin 2009 yılında bir önceki yıla oranla bir miktar artarak Çizelge 2.6'da görüldüğü gibi 2,2 milyon ton B_2O_3 (4,8 milyon ton) seviyelerine ulaştığı, fiili bor üretiminin ise 2009 yılında %19 azalarak yaklaşık 3,29 milyon ton civarında gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Dünya bor talebinin yaklaşık %37'sinin Eti Maden, %28'inin RT Borax, %35'inin de diğer üreticiler tarafından karşılandığı tahmin edilmektedir [11].

Çizelge 2.6 : Dünya bor üretim kapasiteleri.

Ülkeler	Kurulu Kapasite (Bin Ton)
Türkiye	1.700
ABD	1.560
Arjantin	196
Bolivya	78
Peru	75
Şili	446
Çin	545
Rusya	151
Dünya Toplamı	**4.774**

Türkiye'de ise devlet kuruluşu olan Eti Maden, Türkiye'deki tek bor üreticisi ve pazarlayıcısı durumundadır ki, Türkiye'deki konsantre ve rafine bor üretimi sadece Eti Maden'e ait Kırka, Emet, Bandırma, Bigadiç ve Kestelek İşletmelerinde yapılmaktadır. Türkiye, sahip olduğu bor madenleri, yüksek tenörü, rezerv büyüklüğü, işletme kolaylıkları ile gerek kalite ve çeşitlilik, gerekse de üretim maliyetlerindeki rekabet üstünlükleri açısından önemli ekonomik avantajlara sahip bulunmaktadır [7]. Türkiye'nin bor üretim kapasitesi ve üretim tesisleri ile bu tesislerinde hangi çeşit bor ürünlerinin üretildikleri Çizelge 2.7'de gösterilmektedir [10,18].

Çizelge 2.7 : Türkiye'nin bor üretim kapasitesi ve üretim tesisleri.

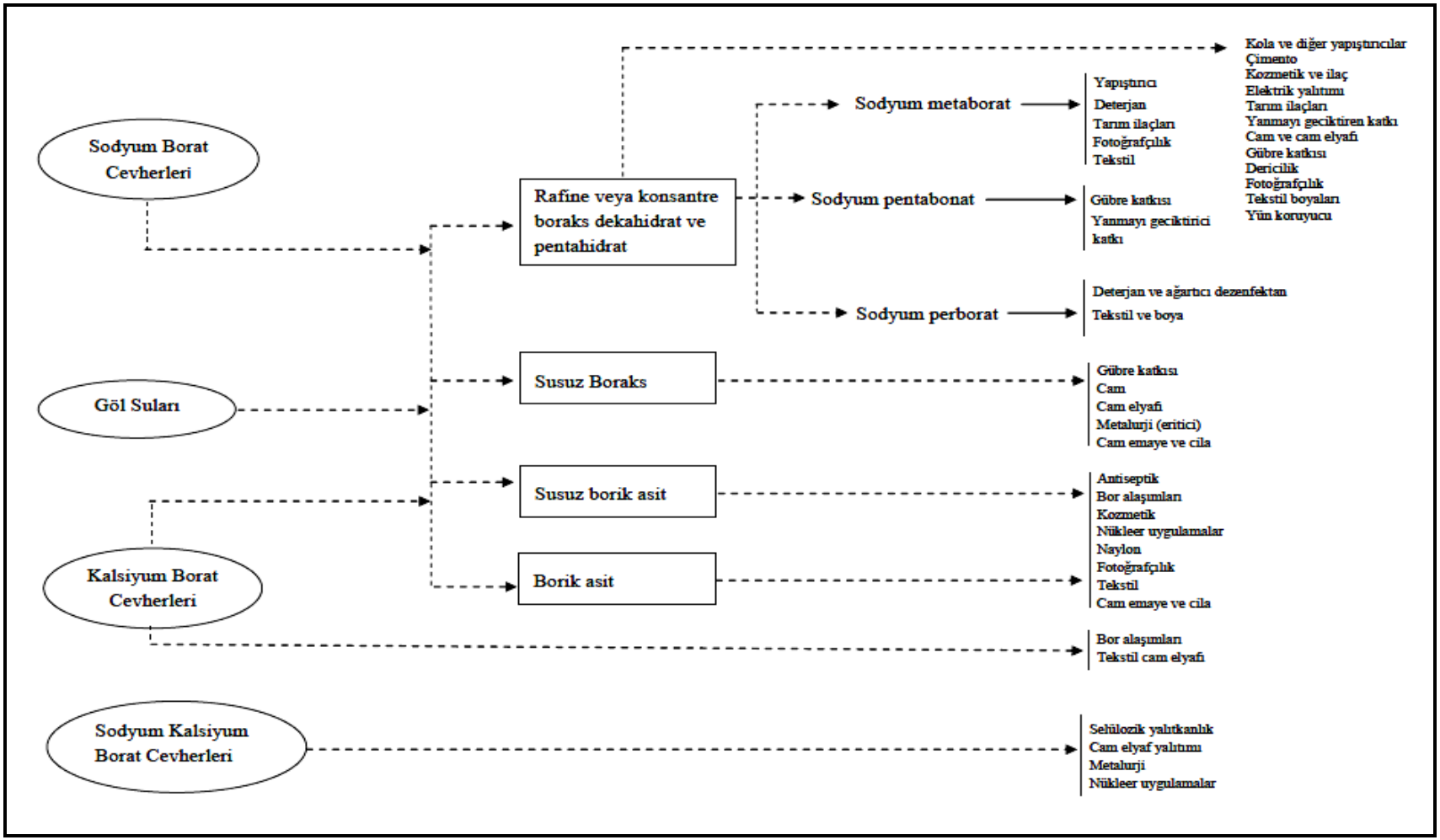
Üretim Yeri	Bor Minerali	Tenör (% B_2O_3)	Kapasite (ton/yıl)	Ürünler
Kırka Bor İşletmesi	Tinkal	26	600 000	Tinkal, Boraks Dekahidrat, Boraks Pentahidrat, Susuz Boraks, Kalsine Tinkal
Bigadiç Bor İşletmesi	Üleksit Kolemanit	29-31	650 000	Bigadiç Kolemanit, Bigadiç Öğütülmüş Kolemanit, Bigadiç Üleksit, Bigadiç Öğütülmüş Üleksit,
Emet Bor İşletmesi	Kolemanit	26-28	120 000	Hisarcık Kolemanit, Espey Kolemanit, Borik Asit
Kestelek Bor İşletmesi	Kolemanit	29	100 000	Kestelek Kolemanit
Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesi	-	-	247 000	Boraks Dekahidrat, Boraks Pentahidrat, Borik Asit, Bor Oksit, Disodyum Oktoborat Tetrahidrat, Sodyum Perborat Tetrahidrat, Sodyum Perborat Monohidrat ,Kalsine Pirit Külü

2.5 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları

Bor madeni, ilave edildiği ürüne yüksek oranda katma değer sağlamaktadır ki, bu özelliğinden dolayı da "sanayinin tuzu" olarak adlandırılmaktadır. Bu durum, bor madeninin ekonomik açıdan önem derecesini açıkça ortaya koymakta ve bor ürünlerinin kullanım alanlarını gittikçe genişletmektedir [7].

Bor nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi konsantre bor olarak doğrudan da tüketilebilmektedir. Bor ürünleri; uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi 500'e yakın alanda kullanılmaktadır [18]. Bor ürünlerinin kullanım alanları ve bor ürünü kullanan sektörler Şekil 2.1'de özet olarak verilmiştir [7,19].

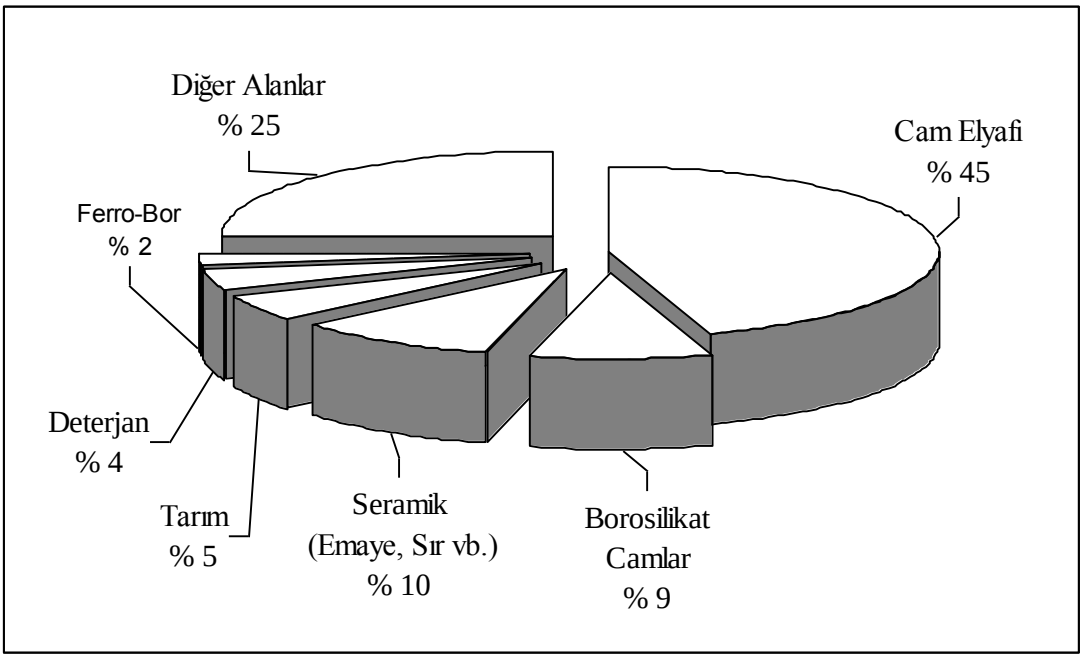
Bor çok geniş kullanım alanına sahip olmasına rağmen, Şekil 2.2'de bor tüketiminin 2009 yılındaki nihai kullanım alanlarına göre dağılımından görüleceği gibi tüketilen bor ürünlerinin % 75'e yakını cam (yalıtım tipi cam elyafı, tekstil tipi cam elyafı,



Şekil 2.1 : Borun kullanım alanları ve bor ürünü kullanan sektörler.

borosilikat cam ve panel cam), seramik-frit, tarım ve deterjan sektörlerinde yoğunlaşmıştır [11].

Kullanım alanlarındaki üretim teknolojilerinde meydana gelebilecek gelişmeler, tüketim eğilimleri ile ikame malların fiyatlarındaki değişimler ve yeni kullanım alanlarının geliştirilmesi ifade edilen sektörel dağılımı etkilemektedir [10]. Bunun doğal sonucu olarak da kullanım alanları bölgelere göre önemli değişimler arz etmektedir. Örneğin; A.B.D. 'de en fazla kullanım izolasyon fiberlerinde iken, Avrupa'da deterjan sanayinde, Japonya'da ise tekstil fiberlerinde olmaktadır [20].



Şekil 2.2 : Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı.

Türkiye'nin bor madeni kullanım miktarı ancak dünya üretiminin % 1-2'si civarında gerçekleşmektedir. Dolayısıyla Türkiye dünya çapında bor üreticisi olmasına rağmen, bora dayalı yada bor kullanan endüstrilerde tamamen dışa bağımlıdır. Sahip olduğu yüksek miktar ve kalitedeki bor madeni rezervlerinden yeterince yararlanamayan Türkiye, gelişmiş ülkelere ham bor ihraç ederken, boraks, sodyum perborat gibi katma değerleri yüksek bor ürünleri piyasasını rakip ülkelere bırakmaktadır [12].

2.5.1 Cam ve cam elyafı sanayi

Cam sanayisinde bor, pencere camı, şişe camı vb. sanayilerde yaygın olarak kullanılır. Özel camlarda, borik asit vazgeçilmeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Bor,

ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun vizkozitesini, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından, ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır.

Cam elyafı olarak, ergimiş cama, % 7 borik asit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksitprobertit katılmaktadır. Maliyete bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtım derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır. Roll, loft veya sünger halinde imal edilmektedir. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaktadır. Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınai elyafında, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler – özellikle otomotiv/uçak sanayinde- çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri vb.) kullanılmakta olan cam elyaf, günümüz teknolojisinde trafik işaretleri ve karayolu onarımı malzemesi olarak da kullanım alanını genişletmektedir. Bu gibi mamullerde "E camı" kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. E tipi cam elyafı, en çok (% 90) kullanılan tür olmaktadır. Otomobillerde borun kullanılması; arabaların ağırlığını hafifleterek yakıt tüketimini azaltmakta ve araçların paslanmalarını geciktirmektedir.

Optik Cam Elyafı olarak bor, ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon Şirketi'nin ürettiği yeni bir elyaf, saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir ki, bu lifler % 6 oranında borik asit içermektedir. Bu lifler Phillips'in Hollanda'daki fabrikasında yoğun olarak üretilmektedir.

Borosilikat Camlarda, camın ısıya dayanması, cam imalatı sırasında çabuk ergimesi ve devitrifikasyonunun önlenmesini sağlayan bor; camın yansıtma, kırma ve parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı aside ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriğinin % 0,5 ile % 0,23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Otomobil, fırın, çamaşır makinesi ve tencere üretiminde bu tip camlar tercih edilmektedir ki, ABD'de bu tür cam üreten 100'e yakın firma bulunmaktadır [7].

2.5.2 Seramik ve emaye sanayi

Bor oksit, boraks, kolemanit ve diğer sodyumlu borlar seramik sırların üretiminde kullanılmaktadır. Bor oksitin temel fonksiyonu, esas itibarıyla cam ve malzeme arasında ısısal açıdan uyum sağlamak ve sırrın ısısal genleşme kat sayısını düzenlemektir. Sırlara, bor ilavesinin diğer bir önemli faktörü, ergimenin ilk aşamalarında cam oluşumunu sağlamaktır. Boratlar, aynı zamanda sırçaların refrakter endeksini artırarak görünümünü de iyileştirmektedir. Sırra bor eklenmesi mekanik gücü ve çizilme direncini artırır. Bor ayrıca, kimyasalların ve suyun etkilerine karşı direnci artırır. Diğer taraftan borlar renklendiricilerin katılımına taban oluştururlar.

Seramik sırlarında kullanılan bor oksit oranı ağırlıkça % 8–24 arasında değişir. Mutfak eşyalarının yapımında kullanılan kurşunlu sırlarda B_2O_3 miktarı % 10–24 arasındayken, kurşunsuz sırlarda ise % 8'dir. Emaye sırlarında ise bor oksit oranı % 8–32 arasında değişir. Örneğin; aside karşı dayanıklı çelik üzerindeki emayeler % 10 B_2O_3 içerirken, toz halindeki titanyum sırları %32 B_2O_3 içermektedir.

Son 20 yılda, süs sırlarında büyük artış olmaktadır. Emaye'ye kıyasla bazı sır üretici ülkelerde, borat tüketiminin daha az olması nedeniyle, bölgeler arasında büyük farklılıklar meydana gelmiştir. Brezilya ve Avrupa'nın bazı Akdeniz kıyı ülkelerinde olduğu gibi, yerli seramik sanayiinin geliştiği ülkelerde, ABD'ye göre seramik sektöründe daha fazla borat tüketilmektedir.

Emayelerin akışkanlığını ve doygunlaşma ısısını azaltan bor oksit % 20'ye kadar kullanılabilmektedir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, % 3–24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır.

Bazı hallerde bor oksit veya susuz boraks da kullanılır. Sırlar genelde içerdiği ana maddeye göre sınıflara ayrılmaktadır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, aluminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı arttırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır.

Seramik sırlar ve emaye fritler borlar için ana pazarlardan biridir. Tahminlere göre bu pazar dünya bor tüketiminin % 12'sini karşılamaktadır [2].

2.5.3 Temizleme ve beyazlatma sanayi

Borun alkali özelliği suyun yüzey gerilimini azaltarak petrol ve gres yağının emülsifiye ederek lekelerin çıkmasını sağlar. Bor ayrıca ester oluşturmak üzere bazı organiklerle de reaksiyona girer. Bor yüzey temizleyiciler, ağartıcılar, sabun kalıpları ve otomobil soğutma sistemleri gibi pek çok temizlik uygulamasında kullanılır. Sodyum perboratlar nispeten sıcak su ile yıkama yapan çamaşır temizleyicisi olarak bilinmektedir. Monohidrat ve tetrahidrat olmak üzere iki çeşidi vardır. Monohidrat % 15,5, tetrahidrat % 10,5 aktif oksijene sahiptir. 55°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda klor bazlı çamaşır suyundan daha etkilidir. Ev tipi deterjanlarda % 20-35 arası sodyum perborat kullanılmaktadır. 1985 yılında Avrupa ve Japonya'da yaklaşık 790000 ton sodyum perborat kullanılmıştır [21].

2.5.4 Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok çözünebilen sodyum pentaborat ($NaB_5O_8.5H_2O$) veya disodyum oktaboratın ($Na_2B_8O_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır [22].

2.5.5 Metalurji sanayi

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferroboroldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin

sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır [8].

2.5.6 Tekstil sanayi

Bor yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı tekstilde sanayinde kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada; % 100 polyester esaslı perdelik kumaşa güç tutuşur özellik kazandırılması amaçlanmıştır. Polyester kumaşa çektirme yöntemine göre dispers boyama işlemi uygulanmıştır. Proses sırasında boyama suyu içerisine farklı oranlarda borik asit ve boraks dekahidrat kimyasalları ilave edilmiştir. Boyama işlemi; HT boyama makinesinde çektirme prensibine göre yapılmıştır. Boyamadan sonra numuneler etüvde 120°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Ardından numunelere; dikey yanma testi, spektrofotometre ile renk ölçümü testi, ışığa ve yıkamaya karşı renk haslığı testleri yapılmıştır. Sonuç olarak; en fazla güç tutuşurluk özelliği 30 g/lt borik asit ile muamele edilen numunelerde sağlanmıştır. Renk ölçümü sonuçlarına göre; en az renk farkı 20 g/lt borik asit ile muamele edilen numunelerde, en fazla renk farkı ise 10 g/lt borik asit ile muamele edilen numunelerde gözlenmiştir. Işığa ve yıkamaya karşı renk haslığı değerlerine bakıldığında ise dikkate değer bir değişme söz konusu olmamıştır [23].

2.5.7 Nükleer sanayi

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B^{10}) bor kullanılır [8].

2.5.8 Diğer kullanım alanları

Bor; enerji depolamada, sağlıkta kanser tedavisinde, otomotivde hava yastıklarında, inşaat sektöründe ahşap dayanıklılığı gibi daha pek çok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca yaygın olarak kullanılması disiplinler arası uygulama imkânı sağlamaktadır. Örneğin, uçak ve havacılık teknolojilerinde bor bileşiklerinin kullanımı giderek artmaktadır. Malzeme teknolojilerindeki gelişmeler ile tasarım geliştirme çalışmaları havacılık ve uzay sanayisinde kaplama, alaşımlama ve kompozit malzeme kullanımını oldukça yaygınlaştırmıştır. Radarlarda görünmezliği sağlamak amacıyla geliştirilen Tomahawk füzeleri, F–15, F–14, B–1, U–2, SR–71 Blackbird, F–117

Stealth Fighter, F–22, B–52 savaş uçakları, Blackhawk serisi helikopterler ve Mirage uçakları, Airbus ve Boeing yolcu uçaklarında bor katkılı kompozit malzemeler kullanıldığı bilinmektedir. Özellikle uzay sanayisinde bor kullanımının önemli boyutlarda olduğu Rusya'nın geliştirdiği uzay mekiğine "Boron Space Shuttle" adının verilmesi ile dikkat çekici olmuştur. 1952 yılında Amerikan hava ve deniz kuvvetleri, bilinen hidrokarbonlardan en az % 50 daha fazla enerji veren bor hidrojen bileşiklerini roketlerde ve atmosfer üstü uçaklarda yakıt olarak kullanmak üzere büyük projeler başlatmıştır [24].

2.6 Bor Minerallerinin Canlı Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri

Bor canlılar ve çevre açısından önemli bir elementtir. Bitkiler için genel olarak bor düşük derişimlerde gerekli, yüksek derişimlerde ise toksik etkiye sahiptir. Bu yüzden, özellikle toprakta ve sulardaki bor düzeyleri ile reaksiyonlarının bilinmesi gerekir [25].

Doğada genellikle borat formu şeklinde bulunan bor elementi yer kabuğunda, atmosferde, denizde, toprakta, kömürde, yeraltı ve yerüstü sularında ve sedimentlerde yüksek oranda bulunmaktadır. Yeryüzünde geniş bir alana yayılmış halde bulunan bor elementi doğada değişime uğramaz ve parçalanmaz. Ancak çevre koşullarına bağlı olarak (nem düzeyi, pH vb.) spesifik formlarına dönüşebilmektedir. Doğal olarak bor, toprakta 5 – 150 ppm, yerkabuğunda ortalama 10 ppm, deniz suyunda 0,5 – 9,6 ppm konsantrasyonları arasında olup ortalama 4.6 ppm, tatlı sularda < 0,01–1,5 ppm değişen konsantrasyonlarda ve havada < 0,5-80 ng/m^3 değişen konsantrasyonlarda (ortalama 20 ng/m^3) bor bulunmaktadır [26].

Bor okyanuslardan, yanardağlardan, kaplıcalardan, orman yangınlarından ve ticari olarak kullanılmasıyla atmosfere serbest olarak ulaşabilmektedir. Atmosferdeki bor kaynağının % 65 ile % 85'ini okyanuslar oluştururken % 7 ile % 18'ini major antropojenik kaynaklar oluşturmaktadır. Her yıl atmosfere yaklaşık olarak 1,8 ile 5,3 bor milyon/kg serbest olarak bırakılmaktadır. Denizler, yanardağlar ve kaplıcalar başta olmak üzere kayalardan, topraklardan, yer altı - yerüstü sularından, ticari kullanımından ve atıklardan çevresel komponentlere ulaşan bora insanlar; hava ve sudaki bor mineralleriyle temas ederek, bor yatakları bakımından zengin havzalardaki yeraltı ve yerüstü sularını kullanarak, maden ocaklarında ve

fabrikalarda çalışarak, bor içeren kimyasal maddeleri ve ürünleri kullanarak ve özellikle borca zengin yiyecek ve içecekleri alarak bora maruz kalmaktadırlar [26].

Hatay'ın altı farklı ilçesi (Amik Ovası, Reyhanlı, Kırıkhan, Samandağ, İskenderun, Dörtyol) için yapılan bir araştırmada toprak örnekleri ve bu topraklarda yetişen çeşitli bitki örnekleri (32 çeşit sebze ve 17 çeşit meyve) ve toprakların bor içerikleri ile bitkilere geçen bor miktarları arasındaki korelasyon incelenmiştir. Toprak örneklerindeki bor konsantrasyonları 32.43 (±2.90) - 93.43 (±2.75) mg kg^{-1} arasında bulunmuştur. Toprak örneklerinin pH değerlerinin 7.22 (± 0.35) – 8.66 (± 0.42) arasında olduğu saptanmıştır. pH > 8 olan topraklarda, bor $B(OH)^{4-}$ anyonu halinde bulunmakta ve bu formda, hem demir ve alüminyum oksitlerin yüzeylerine kolayca adsorplanabilmekte, hem de kil minerallerinin yan yüzeylerinde bulunan OH^- grupları ile kolayca yer değiştirebilmektedir. Dolayısıyla, toprakta kalmayı tercih etmekte ve bitkiler tarafından alınamamaktadır. Bu sonuçlar, Hatay Bölgesi topraklarının bor açısından zengin olduğunu göstermiştir. En fazla bor içeren bitkilerin kekik, nane, kırmızı lahana, bakla, ayva, nar ve portakal olduğu belirlenmiştir. Toprak örneklerinin bor içerikleri ile, bitkilere geçen bor miktarları arasında kuvvetli korelasyon olduğu saptanmıştır [27].

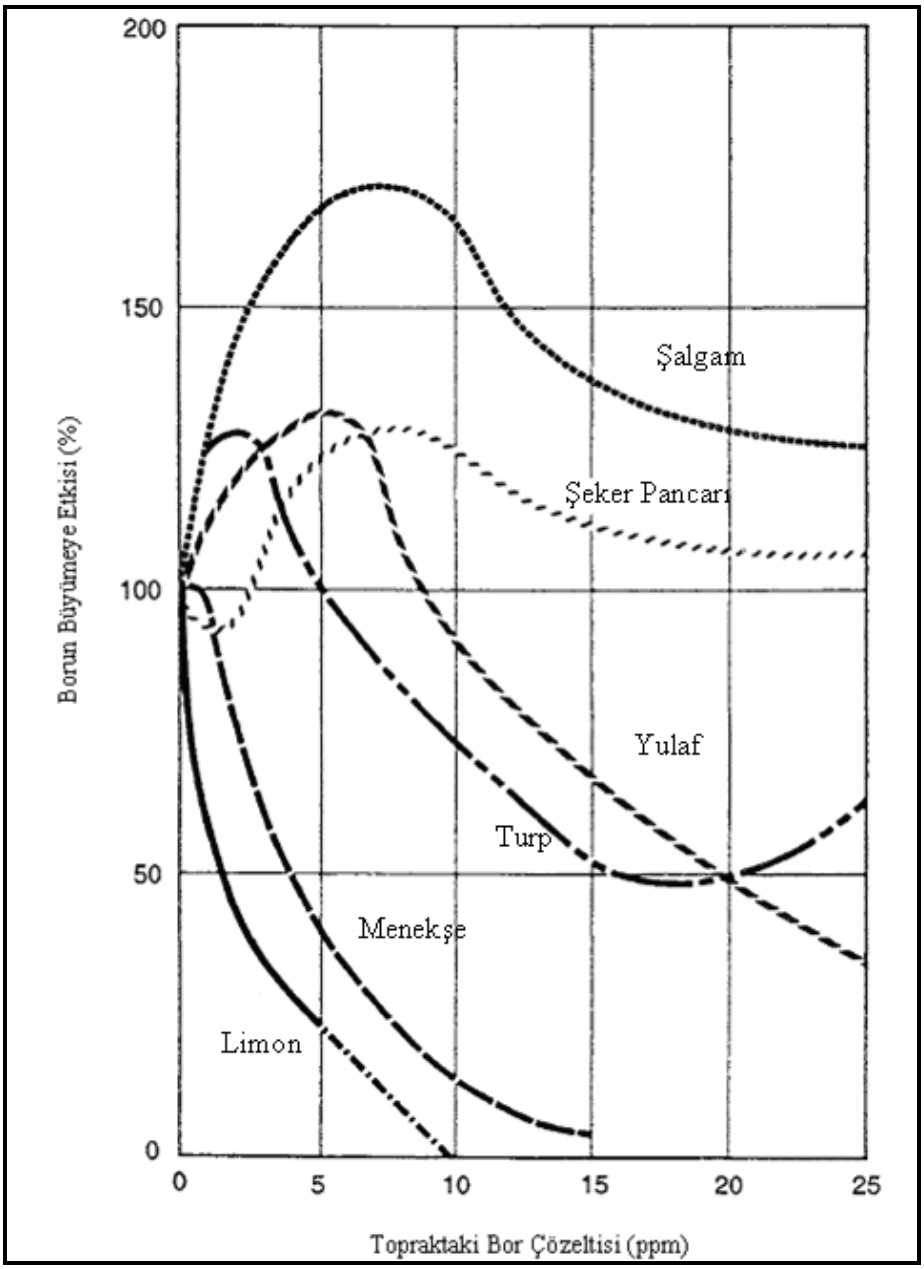
Yiyeceklerdeki bor konsantrasyonlarının belirlenmesi, beslenme açısından gerekliliği ve sağlık yönünden faydaları tespit edilmiş olan borun günlük alınacak miktarının tayininde yararlı bilgi sağlayacaktır. Bu açıdan bazı bitkiler için topraktaki bor konsantrasyonunun büyümeleri üzerine etkisini Şekil 2.3'de görülmektedir [21].

Bor bitkilerde tepe noktalarına kadar ksilem iletim boruları içerisinde taşınır. Borun alınması ve iletim borularında taşınması bitkinin su alımı ile yakından ilgilidir. Bu yüzden bitkilerin bor alımlarında önemli farklılıklar vardır. Bor gereksinimlerine göre bitkilerin gruplandırılması Çizelge 2.8'te verilmiştir [28].

Bor, koroner kalp hastalıkları, kireçlenme, osteoporoz gibi belirli metabolik işlemler üzerinde önemli etkilere sahiptir. Belirli steroid hormonların üretimini arttırarak bu gibi kronik hastalıkları önleyebilmektedir. Bu nedenle, yiyeceklerin bor içeriklerinin belirlenmesi son derece önemlidir [27].

Bor, kalsiyum ve magnezyum metabolizmasında yer aldığından dolayı, eksikliği dolayısıyla magnezyum eksikliğine yol açar. Böylece osteoporoz ve osteoartirit riski artar. Ayrıca böbrek taşlarının oluşumu da artar. Bor'un zihinsel fonksiyonlara da

yararlı etkisinden dolayı eksikliğinde zihin atikliğinde azalma da söz konusu olabilir [28].



Şekil 2.3 : Topraktaki bor konsantrasyonunun bitki büyümesine etkisi.

Yapılan bölgesel bir çalışmada diyetlerinde düşük miktarda bor olan Mauritius ve Jamaica'da osteoartirit görülme oranı % 50–70 iken, diyetleri borca zengin olan Amerika, İngiltere ve Avustralya'da osteoartirit görülme oranı % 20'lerdedir. Yapılan çalışmalarda osteoartiritli eklemler etrafındaki kemiklerdeki bor konsantrasyonunun osteoartiritsiz eklemlere bağlı kemiklerdekine göre çok daha az olduğu görülmüştür. Ayrıca bor eksikliğinde insan ve hayvanlardaki bazı elementlerin fonksiyonlarında azalma görülür [28].

Çizelge 2.8 : Bor gereksinimlerine göre bitkilerin gruplandırılması.

Bor gereksinimi az olan bitkiler	Bor gereksinimi orta olan bitkiler	Bor gereksinimi fazla olan bitkiler
Buğday	Çayır üçgülü	Elma
Yulaf	Kırmızı üçgül	Yonca
Arpa	Ak üçgül	Kırmızı pancar
Karabuğday	Taş yoncası	Şeker pancarı
Soya fasulyesi	Tütün	Şalgam
Bezelye	Domates	Lahana
Yeşil fasulye	Mısır	Karnabahar
Lima fasulyesi	Marul	Kuşkonmaz
Patates	Şeftali	Ayçiçeği
Çilek	Kiraz	Turp
Ahududu	Zeytin	Kereviz
Yassı salkım otu	Pamuk	Haşhaş
Brom otu	Tatlı patates	
Keten	Yerfıstığı	
	Havuç	
	Soğan	
	Armut	

1994'de kadın atletlerle yapılan bir çalışmada, bor'un kandaki fosfor seviyesini azalttığını ve magnezyum konsantrasyonunu artırdığını göstermiştir. Bu iki değişken kemik yapımında çok önemlidir. Bor yaygın olarak osteoartirit, osteoporoz ve romatoit artirit'in tedavilerinde kullanılmaktadır. Bor, bu hastalıkları önlediği gibi tedavilerinde de önemli yer teşkil etmektedir. Günlük 3 mg bor alımı menapozlu kadınlardaki östrojen etkisini artırmaktadır. Bu etki osteoporoz tedavisi için borun önemini vurgulamaktadır. Yapılan bir çalışmada kroner kalp hastalıklarına iyi geldiği ve HDL kolesterolde azalma sağladığı rapor edilmiştir [28].

Borun başlıca etkileri;

- Bağışıklık sistemini güçlendirir,
- Optimal dozda ömür uzunluğunu artırır,
- Beyinde atikliği ve bilmeye ait performansın güçlenmesini sağlar,
- Hormon seviyesinin ayarlanmasında,
- Osteoporozun önlenmesinde,

- Osteoartiritin önlenmesinde,
- Cilt ile ilgili müzmin hastalıklar,
- Romatizma,
- Vajinal enfeksiyonlar ve
- Kanser tedavisinde (BNCT yöntemi) rol oynar.

Bor bileşikleri üretim proseslerinde teknolojik gelişmelere bağlı olarak yeni yöntem ve ekipmanların geliştirilmesi ile işletme atıklarındaki cevherlerin ekonomik tenörleri aşağılara çekilmekte, artık konumundaki birçok depolanmış yığın da bu sayede değerlendirilmektedir. Buna göre atıkların atılmasında gelecekte muhtemel değerlendirilme olanakları göz önünde bulundurulmalıdır. Bor atıkları bu konumda belki de en önde gelen atıklardan biridir. Bu nedenlerden dolayı bor atıklarının depolanmasına azami önem göstermek gereklidir. Atıkların uygun bir şekilde değerlendirilmesinde elde edilecek avantajları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür [29].

- Atıkların stoklanmasından doğan sorunlar azalacaktır.
- Ham madde stoklama maliyeti azalacaktır.
- Çevre kirliliği en az seviyeye inecektir
- Üretilen yeni ürünle ek bir kazanç elde edilecektir.
- Atıkların yer altı ve yer üstü sularını kirletmesi önlenecektir**.**

2.7 Atık Sulardan Bor Giderim Yöntemleri

Borun çevreye ve canlı sağlığına olan etkileri göz önüne alındığında, atık sulardan bor giderilmesinin önemi ortaya çıkmaktadır. Atık sulardan bor giderilmesiyle hem bor üretim tesislerinde meydana gelen kirliliklerin doğrudan deşarjla çevre sorunu yaratması önlenirken hem de doğal kaynaklardan ortaya çıkan kirlilik bertaraf edilmiş olmaktadır. Borlu atık sular genelde bor içeriğine ve atık suyun diğer özelliklerine göre çeşitlilik gösterir ve

- Bor madenleri ve tesislerinden kaynaklanan yüksek bor konsantrasyonlu sular,
- Tesislerde ve arıtım tesislerinde biyolojik arıtıma giden sular,
- Termal sular,

- Nehir ve göllere ve dolayısıyla sulama suyuna karışan düşük bor konsantrasyonlu sular,
- Nükleer güç üretim tesislerinde düşük bor konsantrasyonlu ancak radyoaktif izotop içeren sular şeklinde gruplandırılabilir.

Bor, sulu çözeltilerde borik asit (H_3BO_3) ve $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_5O_3(OH)_5^{2-}$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ gibi polianyonlar şeklinde bulunur. Borlu atık sular bilinen biyolojik arıtma sistemlerinden etkilenmeden geçerler. Her türlü atık suya uygulanabilecek tek bir bor giderme yöntemi yoktur. Atık suyun yapısına ve son kullanım veya deşarj yerine bağlı olarak; hidrotermal mineralizasyon, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, elektroliz, ters osmoz ve nanofiltrasyon ve organik çözücülerle ekstraksiyon kullanılabilir [30].

2.7.1 Hidrotermal mineralizasyon

Mineralizasyon yöntemi ile yapılan yayınlar 19. yüzyılın ortalarıdan itibaren literartürde yeralmaya başlamıştır. İlk olarak 1845 İngiliz yer bilimci Sir Roderick Murchison tarafından kuvars kristallerinin sentezi konusunda çalışmada bulunulmuştur. Boratların mineralizasyonu ise 20. yüzyılın başlarından itibaren bilim dünyasının ilgisini çekmesi rağmen asıl borat mineralizasyonu konusunda yayınların artmaya başlaması özellikle lityum boratların 1970'li yıllarda süperiyonik özelliklerinden dolayı mini lazer uygulamarında kullanılmasıyla olmuştur. Hidrotermal sentezi; sıcaklık, basınç ve kimyasal birleşim gibi termodinamik özellikler ile karıştırma v.b. termodinamik olmayan özelliklerin kontrol ederek çözeltilerdeki malzemelerin kristallenmesi ve kimyasal yapısının değişimini sağlayan teknolojik bir yöntemdir [31,32].

Itakura ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada sentetik olarak borik asitten elde edilen bor çözeltisi öncelikle kalsiyum hidroksit ile geri kazanılmaya çalışılmıştır. Daha sonra fosforik asit ilavesi ile kalsiyum hidroksit mineralizer görevi gererek hidrotermal mineralizasyon yöntemi ile atık sudan bor giderilmiştir. Optimum hidrotermal şartlarda atık sudan % 98'den fazla bor geri kazanılmıştır. 130^oC'de 3 g kalsiyum hidroksit ve 1,5 g fosforik asit kullanılarak 14 saat süren hidrotermal mineralizasyon işlemi ile optimum sonuca ulaşılmıştır. Bu işlem sayesinde hem atık sudan bor giderilmiş hemde doğada var olan bir bor cevheri ($Ca_2B_2O_5.H_2O$) elde edilmiştir. Elde edilen bu mineral (parasibirskit) boraks üretim prosesinde hammadde

olarak kullanılabilmektedir. Bu nedenle bu yöntem konvansiyonel bor giderme yöntemlerine kıyasla çok daha çevreci bir yöntemdir [33].

Tsai ve Lo tarafından yapılan çalışmada önce yalnız kalsiyum hidroksit ile ve daha sonra kalsiyum hidroksit ve fosforik asit ilavesi ile hidrotermal yöntem kullanarak atık sudan bor uzaklaştırıldı ve geri kazanılmıştır. Mikrodalga ve hidrotermal yöntemler kullanılmış ve kesikli deneylerde konvansiyonel ısıtma yöntemi ile karşılaştırılmıştır. Yalnız kalsiyum hidroksitin kullanıldığı mikrodalga yöntemi ile yapılan deney sonuçları, 10 dakika içinde % 90 bor geri kazanımının olduğunu ve XRD analizi çökeltide $Ca_2B_2O_5.H_2O$ kristallerinin bulunduğunu göstermiştir. Fosforik asit ilavesi ile mikrodalga yöntemi ile yapılan deney sonuçları 10 dakika içinde % 99 bor geri kazanımını verimine erişilmiş ve kalsiyum fosfat türleri ($CaHPO_4 \cdot H_2O$, $CaHPO_4$ ve $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) oluşmuştur. Bu çalışmanın deneysel sonuçları, mikrodalga yöntem için gereken reaksiyon süresinin konvansiyonel ısıtma yönteminden daha az olduğunu ve mikrodalga yöntemin derişik atık sudan bor giderme ve geri kazanımı için etkili ve verimli bir yöntem olduğunu işaret etmiştir. Optimum koşullar yalnız kalsiyum hidroksitle yapılan deneyler için 130^{o}C'de 30 mL 500 ppm bor çözeltisine 0,3 g kalsiyum hidroksit ilavesidir. Fosforik asitle yapılan deneylerde ise 130^{o}C'de 30 mL 500 ppm bor çözeltisine 2 g kalsiyum hidroksit ile 1,5 g fosforik asit ilaveleridir [34].

2.7.2 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme, atık sulardan metallerin ve diğer inorganikler, askıda kalan katılar, yağlar ve bazı diğer organik maddeler giderimi için kanıtlanmış bir teknoloji olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Genel anlamada bu yöntem, çözeltide askıda kalan veya bozunan kirleticilerin, daha sonra filtre edilebilecek veya santrifüjlenebilecek şekilde bir katı çökelek halinde çözeltiden ayrılmasını sağlamaya yarayan bir yöntemdir. Hacimli bir çökelek, oluşum ve çökme aşamasında atık sudaki iyon ve partikülleri yakalayabilir. Çöktürme işlemi, çözeltideki askıda kalmış küçük partikülleri toplayıp daha büyük yığınlara dönüştüren koagülantlar yardımıyla gerçekleştirilir. Birçok ekipman ve kimyasalların mevcut olan köklü teknoloji olması, özellikle de kireç gibi bazı arıtma kimyasallarının çok ucuz olması, düşük bakım giderleri ve kendiliğinden işletme olanakları yöntemin avantajlarından bazılarıdır [35].

Atık sulardaki bor konsantrasyonu % 0.3 B_2O_3 ve üstü olduğunda uygulanır. Çöktürme ajanı olarak kireç sütü bakır, mangan, kobalt, magnezyum oksit, iki değerlikli metal sülfat ve iki değerlikli metal hidroksit bir arada ve Na_2CO_3 kullanılmaktadır [30].

2.7.3 Adsorpsiyon

Cengeloglu ve arkadaşları tarafından yapılan nötralize edilmiş kızıl çamur kullanılmasıyla kesikli sistemde bor giderimi çalışılmıştır. Araştırılan parametreler pH etkisi, absorban miktarı, başlangıç derişimi ve temas süresinin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Deneyler 20 dakikada dengeye ulaşıldığını ve pH'ın 2-7 değerleri arasında küçük dalgalanma olduğunu göstermiştir. Deney sonuçları Langmuir ve Freundlich modelleri ile analiz edilmiş ve Freundlich modelinin deney sonuçlarını temsil ettiği bildirilmiştir [36].

Yılmaz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sentetik olarak elde edilmiş atık sudan boru, bor seçici reçine olan Amberlite IRA 743 kullanılarak kolon reaktörde giderimi incelenmiştir. Yatak yüksekliği, bor derişimi, debi ve sıcaklık deneysel parametreler olarak seçilmiştir. Deneysel sonuçlar reçine miktarının artışı ve çözeltideki bor derişiminin azalmasının bor giderim yüzdesini artırdığını göstermiştir. Bor gideriminin, debinin artışı ile azalırken sıcaklık artışında ise arttığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak optimum şartlarda atık sudaki borun yaklaşık % 99'unun uzaklaştırıldığı görülmüştür [37].

2.7.4 Ters osmoz ve nanofiltrasyon

Dydo ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 25,4 ± 0,7 mg/L bor içeren kimyasal ağartma toprağından ters osmoz ve nanofiltrasyon yardımıyla bor giderimi araştırılmıştır. BW-30, TW-30, NF-90 ve NF-45 (Filmtech) membranları maksimum işletme basıncında çalışması uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar geri kazanımdan bağımsız olarak bor tutamamanın çoğunlukla ağartma toprağının pH seviyesine ve membran tipine bağlı olduğunu işaret etmiştir. Sonuçlar daha detaylı analiz edildiğinde ters osmoz membranlarının uzun dönem çalışması için en yüksek değer olan besleme suyu pH'ını 11'e yaklaştırıldığında borun etkili bir şekilde uzaklaştırıldığı görülmüştür. Sadece BW-30 membranının kullanıldığı durumda % 50'den fazla geri kazanımın olduğu, en yüksek bor giderimi (yaklaşık %99) ve yeterince düşük bor kaybı (<1 ppm) olduğu gözlemlenmiştir. Böylece iki yada üç

aşamalı ters osmoz/nanofiltrasyon sisteminin alkali şartlar altıda çalışmasıyla etkili bir şekilde bor uzaklaştırılacağı düşünülmektedir [38].

Glueckstern ve Priel deniz suyunda ters osmozla tuzlu su arıtma sistemleri genellikle yüksek pH (pH≥10) çalışma şartları altında iki defa geçiş ile yapılmakta olduğunu ifade etmişlerdir. Bu yöntem hafif tuzlu suların bor içeriği azaltmak için pek ekonomik değildir. Bu amaca uygun bor seçici iyon değişim reçineleri gibi yöntemler daha uygun olmaktadır. Bununla birlikte membranlardan yüksek miktarda borun kullanılması durumlarında özellikle deniz suyunun arıtılmasında geliştirilmesi tercih edilmektedir. Alternatif olarak özellikle az tuzlu ama yüksek bor içeriğine sahip kaynakların gerekli bor derişimine (< 0.5 mg/L) azalmak için sadece ters osmoz membranları yerine daha kombine sistem kullanılabileceği ve bu sayede az tuzlu su kaynağındaki bor oranını 0.62 mg/L'den 0.3 mg/L'ye düşürülebileceği belirtilmiştir [39].

2.7.5 Elektrodiyaliz

Oren ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada tuzu giderilmiş deniz suyundan, geliştirilmiş iyonik boşlukları ve modifiye edilmiş anyon değişim membranlarını kullanarak elektroliz yöntemi ile boru gidermeye çalışılmıştır. Elektroliz hücresine anyon ve katyon değişimi boşlukları doldurulmuştur. Ayrıca çözelti, 20.3 mM NaCI ve 3 ppm bor içermektedir. Öncelikle katyonik ve anyonik boşluklar sırasıyla katyon ve anyon değişim membranlarıyla yakın kontak kuracak şekilde ayırma işlemi yapılmıştır. Daha sonra iyonik boşluklar yer değiştirilerek deney tekrarlanmıştır. İlk deney sonucunda % 60 bor giderilirken ikinci deneyde ise % 80 bor giderimi verimine ulaşılmıştır. Bunun nedeni, borik asitin borata dönüşmesi için gerekli olan yüksek pH değerlerine ancak 2. durumda ulaşılabilmesidir [40].

Yazıcıgil ve Öztekin tarafından yapılan çalışmada ticari anyon değiştirici membran ile ayrılmış iki bölmeli hücrede akım yoğunluğunun, pH'ın, membran tipinin, derişimin ve tuz çözeltisinin farklı çeşidinin bir fonksiyonu olarak sulu çözeltiden borun giderimi çalışılmıştır. Eşit hacimdeki anolit ve katolit çözeltiler sırasıyla iki bölmeye doldurulmuştur. 250'şer mililitrelik katot bölmesine borik asit, anot bölmesine ise sodyum iyonunun farklı tuzları eklenmiştir. Akım sabit tutulurken gerilim değiştirilmiştir. Numuneler 30 dakika aralıklarla anottan alınmış ve deneyler 25±1°C'de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda, akım yoğunluğu artıkça

bor transferinin arttığını, pH ise 3-9 arasında arttığını, pH=12'de ise pH=9 değerinin biraz altında oduğunu ve optimum pH değerinin pH=9 olduğu belirlenmiştir. Membran çeşidi için yapılan deneylerde, en ince, en büyük su içeriğine ve en makro gözenekli membran olan ACM membranı bor transferini daha iyi yapığı izlenmiştir. Katolit bölümde bulunan bor derişimi artıkça iletimin arttığı, anolit bölümde bulunan sodyum klorür derişiminin azalırkende bor iletiminin arttığı gözlenmiştir. 45 mA akım yoğunluğunda, pH=9 değerinde, AHA membranda katolit bölümde 0.1 M borik asit varken anolitte 0.1 M NaCl, $NaNO_3$ ve $NaSO_4$ tuzları varlığında bor iletim sırası $NaCl>NaNO_3>NaSO_4$ olduğu görülmüştür. Bunun nedeni hidrat oluşturanların iyon çapları $Cl^- < NO^{3-} < SO4^{-2}$ olmasıdır [41].

2.7.6 Organik çözücülerle ekstraksiyon

Organik çözücülerle (monoalkoller ve polialkoller) bor ekstraksiyonu seçici olup çok etkin bir bor giderme sağlamaktadır. Diollerin monoollere göre daha iyi ekstraksiyon yaptığı bilinmektedir. Ancak monoalkollerin endüstriyel ölçekte üretilmesi ve reekstraksiyonlarının daha kolay olması diollere göre bu çözücülere avantaj sağlamaktadır. Ayrıca bu yöntemle, bor içeren çeşitli sulardan bor bileşiklerinin, özellikle borik asidin üretimi de gerçekleştirilmektedir.

Bu yöntemin ekonomik olması için atık sudaki B_2O_3 içeriği 3 g/L'den fazla diğer tuzların ise en fazla 200-300 g/L olması gerekmektedir. Bu yöntem doğal borlu sular (düşük bor içerikli) ve endüstriyel atıklar için ekonomik değildir [30].

3. HİDROKSİAPATİT (HA)

Hidroksiapatit, seramiklerin apatit alt grubundan olup apatit kelimesi Yunanca "*apatê"* kelimesinden türetilmiştir. Kollajen ve polisakkaritler gibi organik maddelerden yoksun olsa da doğal kemiğe benzerliğinden dolayı yapay kemik olarak birçok kez test edilmiştir. Hidroksiapatit implantların üretiminde ve diğer implantların üzerine kaplama olarak sentezlenmesinde kullanılmaktadır [42].

3.1 Hidroksiapatitin Özellikleri

Biyomalzemelerin istenilen mekanik özellikleri yanı sıra, bu malzemelerin biyouyumluluğu vücut parçalarının tedavisinde ve değiştirilmesi oldukça önemlidir. Yeni biyomalzemeler piyasaya çıkarılmadan önce, vücut içerisinde istenilmeyen bir etkiye neden olmamaları amacıyla detaylı biyolojik testlere tabi tutulmaktadırlar. Bu nedenden dolayı biyomalzeme olarak kullanılan hidroksiapatit özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir. HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelikleri Çizelge 3.1'de görülmektedir [43].

Çizelge 3.1 : HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelikleri.

Özellikler	**Deneysel değerler**	**Özellikler**	**Deneysel değerler**
Molekül formülü	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Sertlik (HV)	600
Ca/P oranı	167	Bozunma sıcaklığı (^oC)	> 1000
Kristal yapı	Hegzagonal	Erime noktası (^oC)	1614
Uzay grubu	$P6_3/m$	Dielektrik sabiti	7.40-10.47
Hücre boyutları (Å)	a=b=9.42, c=6.88	Isıl iletkenlik (W/cm K)	0.013
Young modülü (GPa)	80 – 110	Biyouygunluk	Yüksek
Elastiklik modülü (GPa)	114	Biyoaktiflik	Yüksek
Baskı dayanımı (MPa)	400 – 900	Biyobozunma	Düşük
Gerilme dayanımı (MPa)	115 – 200	Hücresel uygunluk	Yüksek
Yoğunluk (g/m^3)	Mar.16	Kemik indüksiyonu	Yok
Bağıl yoğunluk (%)	95 – 99.5	Kemik iletkenliği	Yüksek
Kırılma dayanımı (MPa $m^{1/2}$)	0.7 – 1.2		

3.2 HA Üretim Yöntemleri

Apatit ilk kez 1851 yılında Daubree tarafından fosfor triklorür buharından sentezlenmiştir. Literatürde birçok HA hazırlama yönteminden bahsedilmektedir. Genel olarak bu yöntemleri birkaç ana başlık altında inceleyebiliriz. Bunlardan birincisi, yüksek sıcaklıkta uygulanan geleneksel katı hal reaksiyonu yöntemidir. İkincisi, nisbeten daha düşük sıcaklıkta çalışılan yaş kimyasal yöntemdir. Üçüncüsü ise bugün çok önemli olan ve yüksek sıcaklık, yüksek basınçta sulu çözeltiler kullanan hidrotermal yöntemdir.

Katı hal reaksiyon yöntemi genelde seramik tozları işlemlerinde ve faz stabilitesi çalışmalarında kullanılmaktadır. Yaş kimyasal yöntem HA eldesi için nispeten daha kolay metottur. Tozların bu yöntemle hazırlanmasına rağmen daha az kristalize olması, heterojen bileşimi ve düzensiz şekillenmesi gibi nedenlerden dolayı seramikler için reaktan olarak kullanılması uygun görülmez. Hidrotermal yöntem, sulu çözeltilerin yüksek sıcaklık ve yüksek basınçtaki büyük etkilerinden dolayı iyi kristalize olmuş, homojen bileşimi olan, düzgün ve kolay sinterlenebilir tozlar hazırlamayı sağlar. Başlıca HA hazırlama yöntemleri Çizelge 3.2'de verilmiştir [31].

Çizelge 3.2 : Hidroksiapatit hazırlama yöntemleri.

Yöntemler	**Başlangıç malzemeleri**	**Sentetik şartlar**
Katı Hal Reaksiyonu	$Ca_3(PO_4)_2$+$CaCO_3$ $Ca_2P_2O_7$+ $CaCO_3$	900–1300°C, genellikle Su buharıyla
Yaş kimyasal Yöntem	$Ca(NO_3)_2$+$(NH_4)_2HPO_4$ $Ca(OH)_2$+ H_3PO_4	Oda sıcaklığı–100°C pH: 7-12
Hidrotermal Yöntem	Yaş kimyasal yöntem ile hazırlanan HA, diğer kalsiyum fosfatlar, tohumlama	100–200°C (1–2 MPa), 300–600°C (1–2 Kbar)
Jel büyüme Yöntemi	Gel + Ca^{2+} + PO_4^{3-}	Oda sıcaklığı–60°C, pH: 7-10
Akış büyüme Yöntemi	CaF_2, $CaCl_2$ akış olarak $Ca(OH)_2$ akış olarak	1325°C (FAp,ClAp), HA

3.3 Hidroksiapatitin Kullanım Alanları

Hidroksiapatit diş ve kemiklerin başlıca unsurlarından biridir. HA sert vücut dokuları, cilt ve kas dokularıyla mükemmel bir biyouyumluluk gösterir. HA insan iskelet sistemindeki apatite benzer bir kimyasal bileşime ve kristal yapıya sahip olmasından dolayı kemik yerine kullanılması uygundur. Kemiğin yapındaki kalsiyum fosfat oranı benzer 1.67 oranına sahiptir. Dahası, HA kemiğe direk bağlanmasında herhangi bir toksik etki ortaya çıkmamaktadır. Bu nedenle HA sert doku implantları için en uygun seramik malzemedir. Ancak HA düşük mekanik özelliklerinden dolayı ağır yük taşıyan uygulamalar için kullanılamaz. Hidroksiapatitin mekanik özelliklerini artırmak için çeşitli metalurjik işlemler uygulanır [44,45]. Toz metalurjisi, tane boyutu kontrolü ile mekanik özelliklerin kontrol edilebilmesi ve çoğu zaman döküm malzemelerinden daha iyi mekanik özellikler elde edilebilmesi, gözenekliliğin kontrol edilebilmesi, yüksek ergime sıcaklığına sahip metalleri ergime sıcaklıklarının daha altında üretme imkanı sunması ve yoğunluk farkı nedeniyle döküm yoluyla alaşımları elde edilemeyen metallerin bu yöntemle alaşımlarının elde edilebilmesi gibi avantajlarla öne çıkan bir prosestir [46].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Malzeme ve Yöntem

4.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Kimyasal	Bileşimi	Özellikleri	Markası
Borik Asit	H_3BO_3	Saflık ≈ % 99,9	Eti Maden İşletmeleri
Kalsiyum Hidroksit	$Ca(OH)_2$	Saflık ≥ % 96	Merck
Ortofosforik Asit	H_3PO_4	Hacmen % 85	Merck
Sodyum Hidroksit	NaOH	Saflık ≥ % 99	Riedel
Dipotasyum Hidrojen Fosfat	K_2HPO_4	Saflık ≈ % 98	Merck
Diamonyum Hidrojen Fosfat	$(NH_4)_2HPO_4$	Saflık ≥ % 99	Merck
Hidroklorik Asit	HCl	Hacmen % 37	Sigma
Mannitol	$C_6H_{14}O_6$	Saflık ≥ % 98,5	Aldrich
Fenolftaleyn	$C_{20}H_{14}O_4$	Saflık ≥ % 98	Merck
Metil Kırmızısı	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	Saflık ≥ % 98	Fluka

4.1.2 Kullanılan araç ve gereçler

Birlikte çöktürme - hidrotermal mineralizasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden bor kazanımı için gerçekleştirilen deneylerin yapıldığı düzenek Şekil 4.1'de ve Morey otoklavının kesit görüşü Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

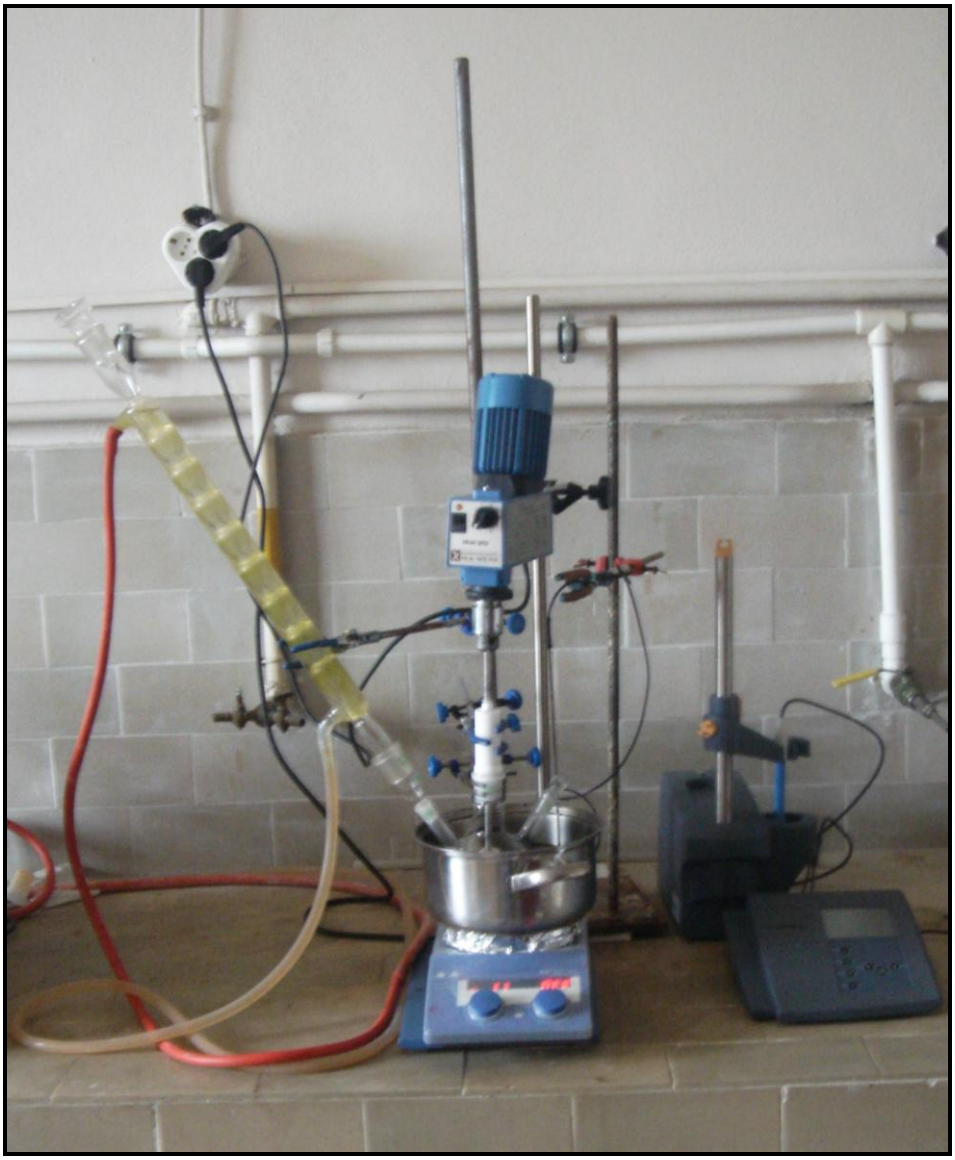
Deneysel çalışmalarda kullanılan araç ve gereçler;

Reaktör: Çöktürme deneyleri Şekil 4.1'de gösterilen 250 mL'lik üç boyunlu, geri beslemeli soğutuculu reaktörde yapılmıştır. Reaktöre konan reaktanlar mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

pH Metre: Deneyler sırasında çözelti pH ölçümleri için WTW Inolab pH 720 kullanılmıştır.

Hassas terazi: Deneyler öncesinde kullanılacak reaktanların ve çözeltilerin hazırlanması için yapılanan tartımlar Scaltec SBA31 marka terazide 0,0001 gram hassasiyetle yapılmıştır.

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı: IKA RCT marka sıcaklık kontrollü ısıtmalı manyetik karıştırıcı vasıtasıyla yağ banyosu içerisinde bulunan geri soğutuculu 3 boyunlu reaktörün ısıtılması ve sıcaklık kontrolü sağlanmıştır.



Şekil 4.1 : Deney düzeneği.

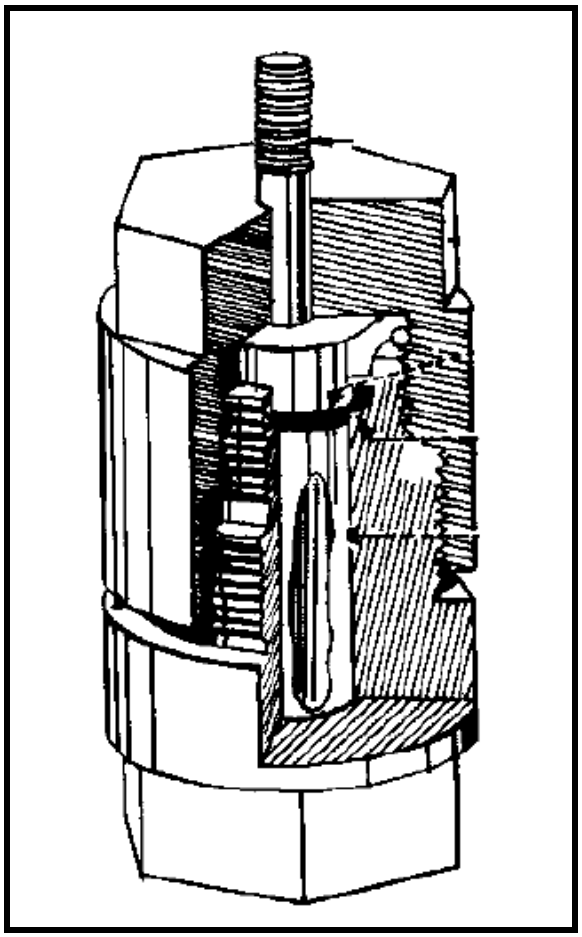
Nuçe erleni: Deney sonunda elde edilen çözeltide bulunan katı fazın sıvı fazdan ayrıştırılması vakum altına nuçe erleninde yapılmıştır.

Otomatik büret: Nuçe erleni yardımıyla elde edilen sıvı fazdaki bor miktarı tayini için VITLAB Continous RS otomatik büret kullanılmıştır.

Distile su: Deneyde kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmak üzere saf su elde etmek için Millipore RiO-DI 3 UV cihazı kullanılmıştır.

Etüv: Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen çözeltiden nuçe erleni vasıtasıyla ayrıştırılan katı fazın 12 saat 90°C'de kurutma işlemi Memmert marka cihazda yapılmıştır.

Morey otoklavı: Mineralizasyon deneyleri dışı basınca dayanıklı paslanmaz çelikten içi ise teflondan imal edilmiş 18 mL'lik hacme sahip Şekil 4.2'de gösterilen Morey otoklavında yapılmıştır.



Şekil 4.2 : Morey otoklavının kesit görünüşü.

4.1.3 Kullanılan çözeltiler

500 ppm bor çözeltisi: 500 ppm'lik bor çözeltisi hazırlamak için 2,8650 g H_3BO_3 tartılarak 1 L'lik balon jojede saf su ile çözüldükten sonra su ilavesi ile hacmine tamamlanmıştır.

6 N NaOH çözeltisi: NaOH pelletlerinden 240 g hassas terazide tartılıp distile suda çözülerek 1 L'lik balon jojeye alınır ve balon joje 1 L'ye tamamlanmıştır.

0.2 N NaOH çözeltisi: NaOH pelletlerinden 8 g hassas terazide tartılıp distile suda çözülerek 1 L'lik balon jojeye alınır ve balon joje 1 L'ye tamamlanmıştır

6 N HCl çözeltisi: Hacmen % 37'lik HCl'den 492,7 ml HCl 1 L'lik balon joje içerisinde bulunan distile suya yavaşça ilave edilip çözelti hacmi 1 L'ye tamamlanmıştır.

Metil kırmızı indikatörü: % 0,1'lik metil kırmızısı indikatörü hazırlamak için hassas terazide tartılan 1 g metil kırmızısı 600 mL etil alkol ve 400 mL distile su karışımı içerisinde çözülmüştür.

Fenolftaleyn indikatörü: % 0,1'lik fenolftaleyn indikatörü hazırlamak için hassas terazide tartılan 10 g fenolftaleyn etil alkol ile 1 L'ye tamamlayıp 0,2 N NaOH ile nötralleştirilmiştir.

4.1.4 Analiz yöntemleri

4.1.4.1 Bor tayini

Bor oksitin, sulu çözeltilerinde düşük iyonlaşmasından dolayı direkt titrasyonu mümkün değildir. Eşdeğerlik noktasında keskin bir renk değişimi gösteren indikatör olmadığından, genellikle polihidrik alkollerle veya şekerlerle daha güçlü asit özelliğine sahip kompleksler oluşturarak alkalilerle titrasyonu seklinde gerçekleştirilmektedir [47].

Deney sonucunda elde edilen çözeltiye 6N HCl eklenerek ortamdaki borat iyonları borik asite çevrilmiştir. Asidik ortamda, çözünen karbondioksiti uzaklaştırmak için çözelti kaynama noktasına yakın (363 K) ısıtılmıştır. Daha sonra soğutulan çözelti, metil kırmızısı varlığında NaOH ile nötralize edilerek, kompleks oluşumu için Mannitol eklenmiştir. Çözeltinin, fenolftalein indikatörü varlığında 0,2 N NaOH ile titrasyonu sonucunda, harcanan NaOH hacmi kullanılarak numunedeki B_2O_3 yüzdesi 4.1'de verilen eşitlik vasıtasıyla hesaplanmıştır [48].

$$\%\,B_2O_3 = \frac{V \times F \times 0{,}006968}{m_{B_2O_3}} \times 100 \qquad \textbf{(4.1)}$$

4.1 nolu eşitlikte;

V=0,2 N NaOH sarfiyatı (mL),

F= 0,2 N NaOH faktörü,

m= numune kütlesini (g), ifade etmektedir.

4.1.4.2 X-ışınları kırınımı (XRD) analizi

X-ışınları kırınımı kristalin bileşiklerinin kalitatif olarak olarak tanınmasında pratik ve uygun olması açısından kullanılan bir yöntemdir. Kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafa hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmalarıyla tayin edilmiştir [49].

Etüvde 90°C'de 12 saat kurutulan numunelerin XRD analizleri Pananaltical X'pert-Pro-MPD model difraktometre ile 2θ açısında 10° ile 80° aralığında kırınım desenleri elde edilmiştir.

4.1.4.3 FTIR spektrofotometresi analizi

Etüvde kurutulan numuneler FTIR analizi için KBr ile 1:100 oranında karıştırılarak 200 bar basınç altında hidrolik preste pelet haline getirilmiştir. Pelet haline getirilen numuneler Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR spektrofotometresi ile 650 – 4000 cm^{-1} dalga boyları arasındaki etkin fonksiyonel grupları incelenmiştir.

4.1.4.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Elde edilen katı faz 90°C'de 12 saat kurulmuş ve JEOL JSM-6390LV marka taramalı elektron mikroskobu ile numunelerin 1000–6000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri çekilmiştir.

4.2 Deneysel Yöntem

Yapılan bu çalışma, ETİ Maden İşletmelerinden alınan borik asitten bölüm 4.1.3'de hazırlanışı anlatılan 500 ppm bor çözeltisinden birlikte çöktürme- mineralizasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden bor kazanımı sağlanmıştır. Bor kazanımında ilk olarak karşılaştırmak maksadıyla sadece kalsiyum hidroksit kullanılmıştır. Daha sonra kalsiyum hidroksit ile birlikte 3 farklı fosfat kaynağı kullanarak faklı zaman ve sıcaklık değerlerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen sıvı faz vasıtasıyla bor kazanım verimi ve karşılaştırma yukarıda verilen 4.2 nolu eşitlikle belirlenmiştir. Bu eşitlikteki C_0 başlangıçtaki bor derişimini, C_e ise deney sonunda elde edilen sıvı fazın Bölüm

4.1.4.1'de açıklanan bor tayini analizi sonucunda çözeltide kalan bor derişimini ifade eder.

$$\text{Bor kazanım verimi (\%)} = \left[\frac{C_O - C_e}{C_O}\right] \times 100 \qquad \textbf{(4.2)}$$

4.2.1 Çöktürme deneyleri

Bölüm 4.1.2'de açıklanan reaktöre 6,00 g $Ca(OH)_2$ tartılarak alınmış, daha sonra Bölüm 4.1.3'te hazırlanışı anlatılan 500 ppm bor çözeltisinden 60 mL alınarak reaktöre konulmuş ve kalsiyum hidroksitin çözünmesi sağlanmıştır. Reaktanların çözünmesiyle birlikte pH ölçümü yapılmış ve kontrollü ısıtıcı 90°C sıcaklığa ayarlanmıştır. Ortam ısıtması yağ banyosu ile sağlanmış olup, reaktöre geri beslemeli bir soğutucu bağlanmıştır. Reaktanlar 24 saat süresince reaksiyona sokulmuştur. Deney sonunda reaktör çeşme suyu ile soğutulmuş ve pH ölçümü yapılmıştır. Nuçe erleni vasıtasıyla katı faz sıvı fazdan ayrılmış, elde edilen sıvı fazda bulunan bor miktarı Bölüm 4.1.4.1'de belirtilen analiz yöntemi ile tespit edilmiştir. Katı faz ise etüvde 90°C'de 12 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Etüvde kurutulan numuler desikatöre alınarak depolanmış ve etkin fonksiyonel gruplarının analizi için FTIR, kristal yapılarının belirlenmesi için XRD ve yüzey şekillerinin tespiti için SEM analizleri yapılmıştır.

Kalsiyum hidroksit deneyinden sonra 6,00 g $Ca(OH)_2$ ile birlikte 3,00 g (hacmen % 85'likten 2,06 mL) ortofosforik asit (H_3PO_4), 5,33 g dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4) ve 4,04 g diamonyum hidrojen fosfat ($(NH_4)_2HPO_4$) kullanılarak yukarıdaki işlemler tekrarlanmıştır. H_3PO_4 ile 20°C, 40°C, 60°C, 80°C ve 90°C sıcaklıklarında 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 saatlik deneyler yapılırken K_2HPO_4 ile 90°C sıcaklığında 2, 6, 10, 12 ve 24 saatlik deneyler yapılmıştır. Diamonyum hidrojen fosfatla ise 90°C'de 6, 12 ve 24 saatlik deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.2.2 Mineralizasyon deneyleri

Bölüm 4.1.2'de anlatılan Morey otoklavına 1,20 g $Ca(OH)_2$ tartılarak alınmış, daha sonra Bölüm 4.1.3'te hazırlanışı açıklanan 500 ppm bor çözeltisinden 12 mL alınarak Morey otoklavına konulmuş ve kalsiyum hidroksitin çözünmesi cam baget vasıtasıyla sağlanmıştır. Reaktanların çözünmesiyle birlikte pH ölçümü yapılmış ve Morey otoklavının kapağı sıkıca kapatılarak 150°C sıcaklığa ısıtılmış etüve

konulmuştur. Reaktanlar 24 saat süresince reaksiyona sokulmuştur. Deney sonunda Morey otoklavı çeşme suyu ile soğutulmuş ve pH ölçümü yapılmıştır. Nuçe erleni vasıtasıyla katı faz sıvı fazdan ayrılmış, elde edilen sıvı fazda bulunan bor miktarı Bölüm 4.1.4.1'de belirtilen analiz yöntemi ile tespit edilmiştir. Katı faz ise etüvde 90°C'de 12 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Etüvde kurutulan numuler desikatöre alınarak depolanmış ve etkin fonksiyonel gruplarının analizi için FTIR, kristal yapılarının belirlenmesi için XRD ve yüzey şekillerinin tespiti için SEM analizleri yapılmıştır.

Kalsiyum hidroksit deneyinden sonra 1,20 g $Ca(OH)_2$ ile birlikte 0,60 g (hacmen % 85'likten 0,41 mL) H_3PO_4, 1,07 g K_2HPO_4 ve 0,81 g $(NH_4)_2HPO_4$ kullanılarak yukarıdaki işlemler tekrarlanmıştır. H_3PO_4 ile 110°C, 150°C ve 150°C sıcaklıklarında 2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 14 saatlik deneyler yapılırken K_2HPO_4 ile 150°C sıcaklığında 2, 6, 10 ve 14 saatlik deneyler yapılmıştır. Diamonyum hidrojen fosfatla ise 150°C'de 14 saatlik deney gerçekleştirilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Kalsiyum Hidroksit ile Yapılan Deneyler

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında, daha sonra yapılacak deneylerle karşılaştırmak amacıyla Bölüm 4.1.3'te hazırlanışı açıklanan 500 ppm bor çözeltisinden 60 mL kullanarak 90°C sıcaklıkta 6,00 g $Ca(OH)_2$ ile çöktürme deneyi ve 500 ppm bor çözeltisinden 12 mL kullanarak 150°C sıcaklıkta 1,20 g $Ca(OH)_2$ ile mineralizasyon deneyi yapılmıştır. Yalnız $Ca(OH)_2$ kullanılarak yapılan çöktürme ve mineralizasyon deneylerine ait sonuçlar Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Deney sonucunda, çözeltideki 500 ppm olan başlangıç bor konsantrasyonun, çöktürme deneyinde 64,59 ppm, mineralizasyon deneyinde ise 51,52 ppm değerlerine düştüğü gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.1 : Sadece kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan deneyler.

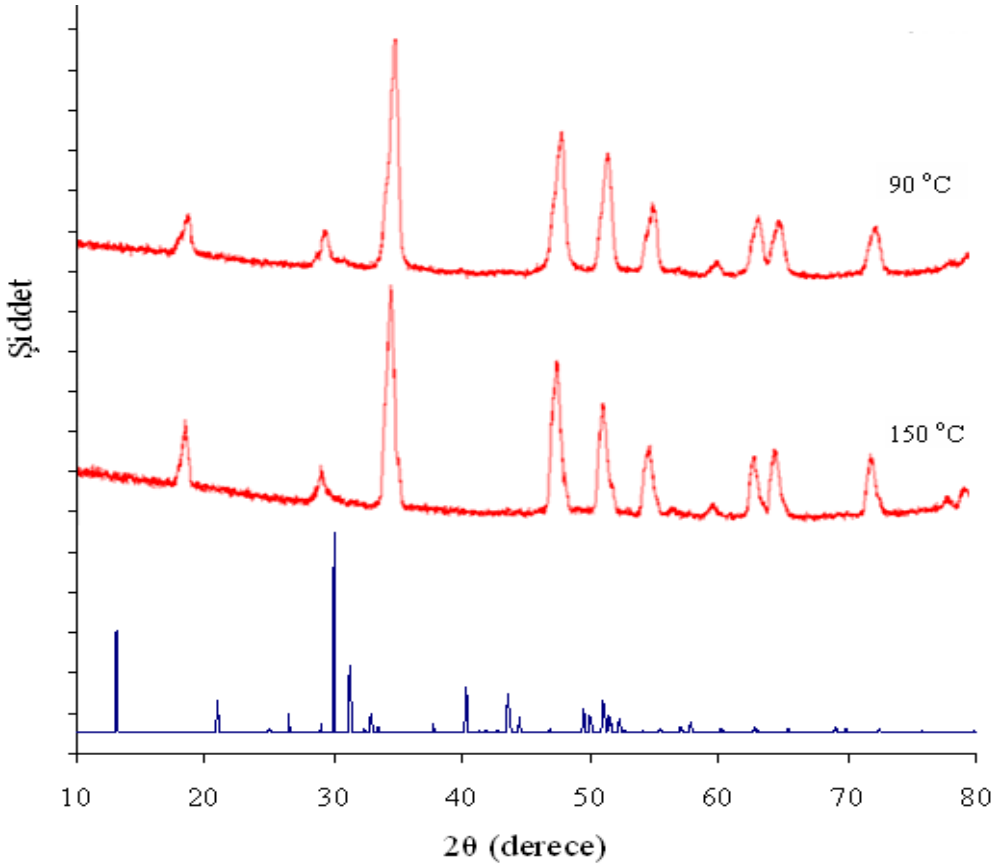
T(°C)	t (saat)	C_e (ppm)	(% verim)	pH_{ilk}	pH_{son}
90	24	64,59	87,08	12,78	12,38
150	24	51,52	89,70	12,73	12,12

Remy ve arkadaşlarının yapıkları 0,70 g/L konsantrasyonuna sahip bor çözeltisine 75 g/L $Ca(OH)_2$ katarak 90°C sıcaklıkta yaptıkları çöktürme deneyi sonucunun 0,05 g/L (50 ppm) olduğu ifade edilmiştir [50].

Itakura ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada 500 ppm bor çözeltisinden 30 mL alarak 3,0 g $Ca(OH)_2$ ile yaptıkları 150°C sıcaklıktaki mineralizasyon deneyi sonucunda bor konsantrasyonun 80 ppm olduğunu açıklamışlardır [33].

90°C ve 150°C'de yapılan deneylerin XRD analizi sonuçları, Takahashi ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmadaki parasibirskit ($Ca_2B_2O_5.H_2O$) XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.1'de gösterilmiştir [15]. 30° 2θ açısındaki pik, parasibirskitin karakteristik piki olmakla beraber Itakura [33] ve Tsai'nin [34] yapmış oldukları çalışmalarda 30° 2θ açısındaki pikin diğer piklere nazaran zayıf olduğu ve diğer baskın olan piklerinde $Ca(OH)_2$ olduğu gözlemlenmiştir. Zhao [51] ve Irawan [52] tarafından yapılan yayınlarda ise 30° 2θ açısındaki parasibirskitin karakteristik piki kuvvetli olarak görülmüştür. 30° 2θ açısındaki parasibirskitin

karakteristik pikinin kuvvetli olmasının sebebi, bahsedilen çalışmalar gözönüne alındığında $Ca(OH)_2$ miktarına karşı kullanılan bor miktarına bağlı olduğu görülmüştür. 90°C ve 150°C'de deneysel çalışmalardan elde ettiğimiz pikleri değerlendirdiğimiz zaman 150°C'de $Ca(OH)_2$ piklerinin daha zayıf olması, bor kazanımının 150°C'de daha fazla olduğunu doğrulamıştır.

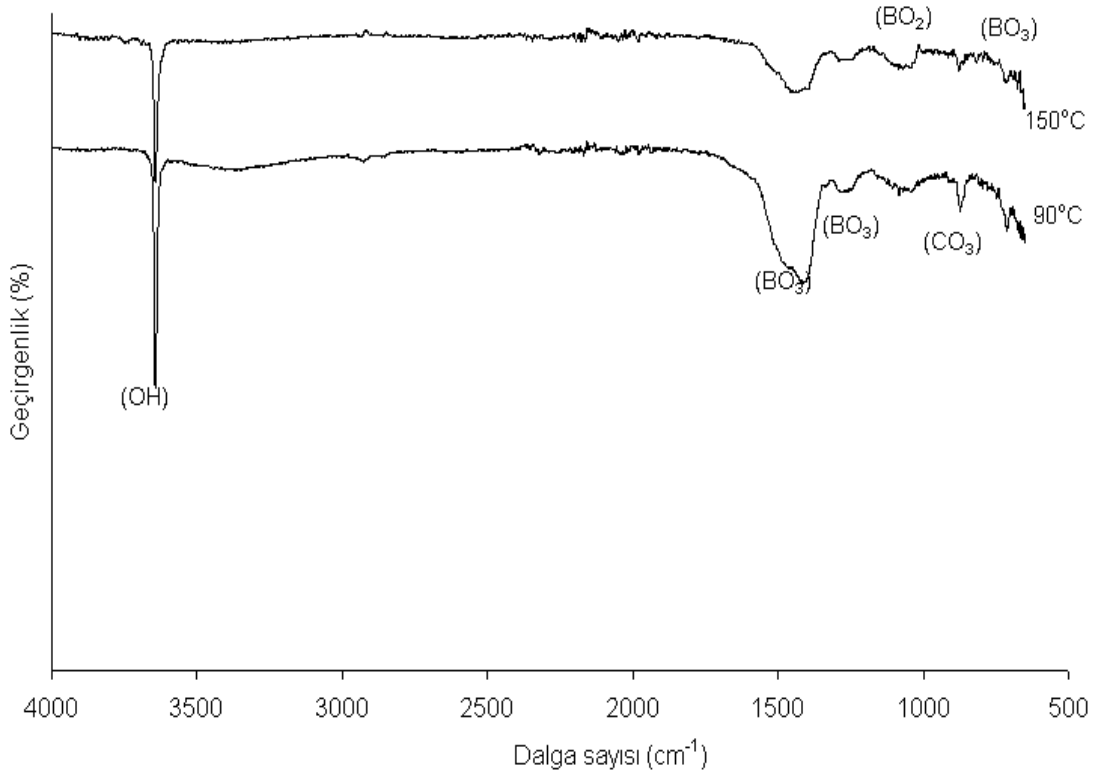


Şekil 5.1 : 90°C ve 150°C'de kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan deneylerin XRD deseni.

Etüvde 90°C sıcaklıkta 12 saat kurutulan numunelerin FTIR analizleri için KBr ile 1:100 oranında karıştırılarak 200 bar basınç altında hidrolik preste pelet haline getirilmiştir. Pelet haline getirilen numunelerin FTIR spektraları 4000 cm^{-1} ile 650 cm^{-1} dalga boyları arasında yapılmıştır. FTIR analizinde boratları tanımlayan karakteristik bağlar 1420 cm^{-1} ile 305 cm^{-1} dalga boyları arasında bulunmaktadır [14].

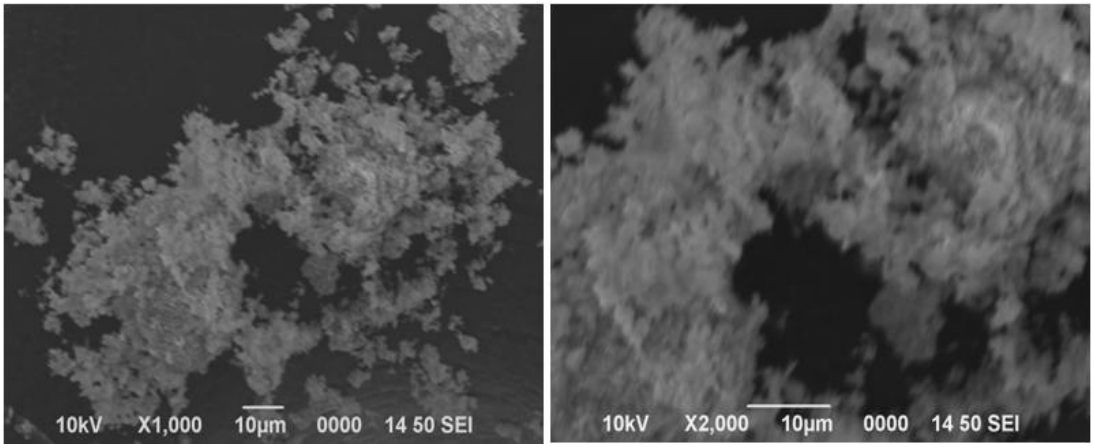
Şekil 5.2'de 90°C ve 150°C'de kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan deneylerin FTIR analizleri verilmiştir. 90°C'de 3641 cm^{-1} ve 150°C'de 3644 cm^{-1} dalga boylarındaki (OH^-) gerilme titreşimleri ortamda kalsiyum hidroksitin baskın olarak var olduğunu göstermiştir [53]. 90°C'de 1416 cm^{-1} ve 873 cm^{-1} ile 150°C'de 1420

cm^{-1} ve 873 cm^{-1} dalga boylarında oluşan (CO_3) fonksiyonel grupları literatürde sırasıyla 1420 cm^{-1} ve 873 cm^{-1} olarak verilmiştir [54]. Bu karbonat gruplarının oluşmasının nedeni, numunelerin hazırlanışı sırasında atmosferik CO_2'in adsorpsiyonu yada kullanılan kalsiyum hidroksitin % 3 civarında $CaCO_3$ safsızlığından dolayı olduğu düşünülmüştür. 90°C'de 1277 cm^{-1} ve 150°C'de 1280 cm^{-1} dalga boylarındaki bağın (BO_3) asimetrik gerilmesi olduğu ve Ternane ile arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; yapının içindeki B_2O_3 içeriği arttıkça FTIR spektrumunda (BO_3) asimetrik gerilmesinin 1280 cm^{-1} ve 1228 cm^{-1} dalga boylarında oluştuğunu gözlemlemişlerdir [55]. 90°C'de 1084 cm^{-1} ve 150°C'de 1080 cm^{-1} dalga boylarında (BO_2) simetrik gerilmesi gerçekleşmiştir. Her iki sıcaklıkta da 712 cm^{-1} dalga boyundaki pikin (BO_3) eğilmesi olduğu görülmüştür [56].



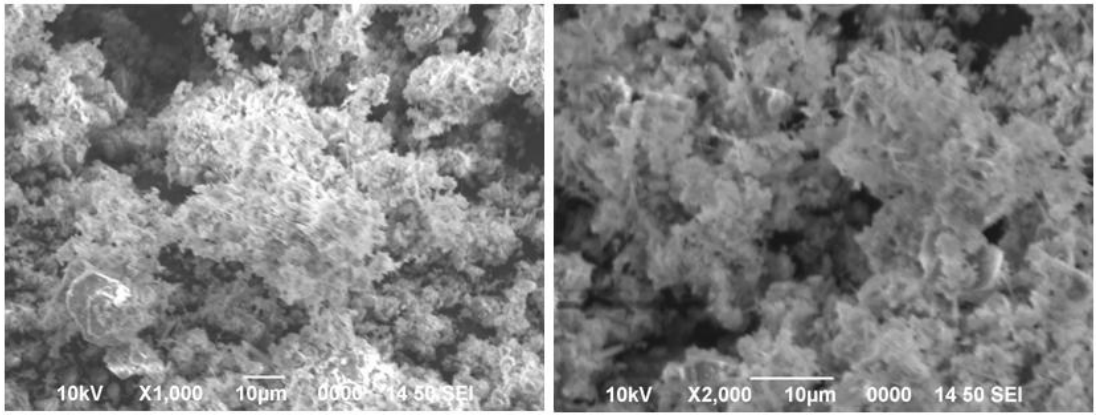
Şekil 5.2 : 90°C ve 150°C'de kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan deneylerin FTIR analizleri.

Kalsiyum hidroksit ile yapılan 90°C sıcaklığında 24 saat süreli çöktürme deneyinin soucunda elde edilen numunenin SEM görüntüleri Şekil 5.3'de 1000 ve 2000 kat büyütülmüş olarak verilmiştir. Kalsiyum hidroksit ile yapılan 150°C'de 24 saatlik mineralizasyon deneyinin SEM görüntüsü ise Şekil 5.4'te 1000 ve 2000 kat büyütülmüş şekilde gösterilmiştir.



Şekil 5.3 : 90°C'de kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüleri.

İki sıcaklıktaki SEM görüntüleri incelendiğinde 90°C sıcaklıktaki deney sonucunda elde edilen numunenin küme halinde öbeklenmiş, herhangi bir iğne yada plaka yapısının oluşmadığı görülmüştür. 150°C'deki deneyin SEM görüntüsünde ise plaka oluşumu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.4 : 150°C'de kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüleri.

5.2 Kalsiyum Hidroksit ve Ortofosforik Asit ile Yapılan Deneyler

$Ca(OH)_2$ ile bor kazanımından sonra $Ca(OH)_2$ ve H_3PO_4 500 ppm bor çözeltisinde reaksiyona sokularak çöktürme ve mineralizasyon yöntemleri ile bor kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir.

XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılarak deneyler sonucunda elde edilen ürünün yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

5.2.1 Çöktürme yöntemi ile yapılan deneyler

Ortofosforik ile yapılan çöktürme deneylerinde; 6,00 $Ca(OH)_2$ ile 3,00 g (hacmen % 85'likten 2,06 mL) ortofosforik asit 500 ppm bor çözeltisinde reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon 20°C, 40°C, 60°C, 80°C ve 90°C sıcaklıklarında 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 saat sürelerinde gerçekleştirilmiştir.

20°C'de gerçekleştilen deneylerin sonucunda elde edilen sıvı fazın bor tayini ile sıvı fazda kalan bor derişimleri Çizelge 5.2'de gösterilmiştir. 20°C'de gerçekleştilen deneylerde en yüksek bor kazanımı 12 saat yapılan deneyde oluşmuş ve bor kazanım verimi % 94,81 olarak gerçekleşmiştir. Yapılan deneyler sonucunda bor kazanımının zamana bağlı olarak arttığı görülmüştür.

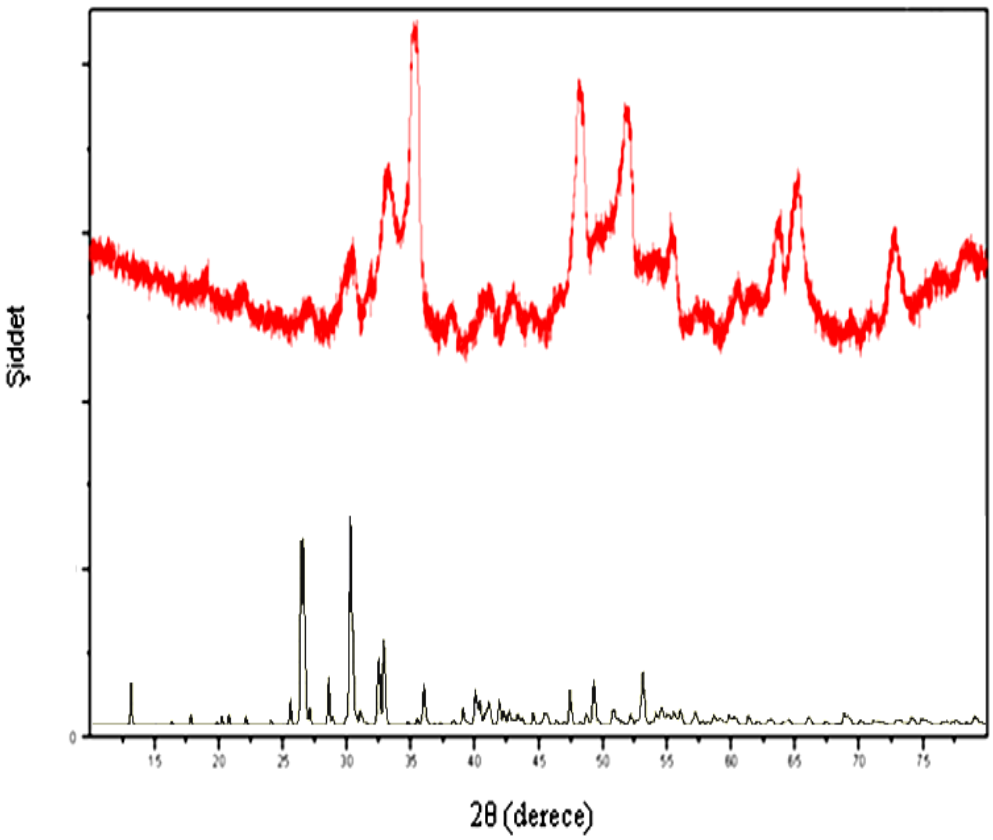
Çizelge 5.2 : 20°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler.

T(°C)	t (saat)	C_e (ppm)	(% verim)	pH_{ilk}	pH_{son}
20	2	36,79	92,64	13,07	13,15
20	4	45,44	90,91	13,21	13,34
20	6	41,55	91,69	13,09	13,05
20	8	38,08	92,38	13,09	13,07
20	10	36,35	92,73	12,98	13,06
20	12	25,97	94,81	12,94	13,07

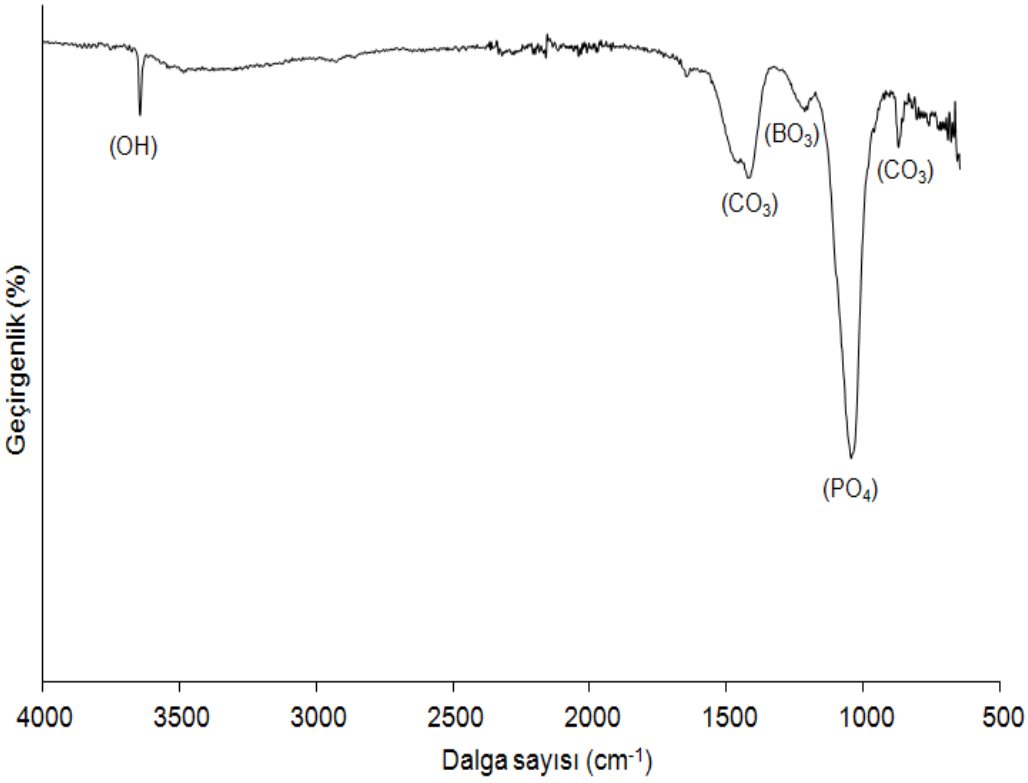
20°C sıcaklıkta 2 saat süreyle yapılan deney sonucunda elde edilen numune 90°C'de 12 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Toz haline gelen numunenin XRD deseni, Dickens ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmadaki monetite ($CaHPO_4$) ait XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.5'de verilmiştir [57].

Şekil 5.5'de verilen XRD deseni incelendiğinde oluşan ürünlerin $CaHPO_4$ ve $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ bileşikleri oldukları tespit edilmiştir. Baskın olan pikin $CaHPO_4$ bileşiği olduğu görülmüştür.

20°C sıcaklıkta 2 saatlik deneyin FTIR analizi Şekil 5.6' da gösterilmiştir. 3644 cm^{-1} dalga boyundaki (OH^-) gerilme titreşimi gözlenmiştir [53]. 1424 cm^{-1} ve 875 cm^{-1} dalga boylarında oluşan (CO_3) pikleri literatürde 1421 cm^{-1} ve 879 cm^{-1} olarak verilmiştir [58,59]. 1228 cm^{-1} ve 1208 cm^{-1} dalga boyları arasında oluşan (BO_3) asimetrik gerilmesi 1217 cm^{-1} dalga boyunda olduğu gözlemlenmiştir [55]. 1047 cm^{-1} dalga boyundaki hidroksiapatitin karakteristik piki olan (PO_4) asimetrik gerilmesi ise literatürde 1048 cm^{-1} dalga boyu olarak ifade edilmiştir [60].



Şekil 5.5 : 20°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 saatlik deneyin XRD deseni.



Şekil 5.6 : 20°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 saatlik deneyin FTIR analizi.

40°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan çöktürme deneylerinin sonucunda elde edilen sıvı fazın bor tayini sonucu elde edilen bor derişimleri Çizelge 5.3'de verilmiştir. 40°C'de kalsiyum hidroksitin ve ortofosforik asit kulanılarak yapılan deneyler sonucunda en fazla bor kazanım verimi % 94,81 olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.3 : 40°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler.

T(°C)	t (saat)	C_e (ppm)	(% verim)	pH_{ilk}	pH_{son}
40	2	25,97	94,81	12,88	13,11
40	4	45,44	90,91	12,94	13,09
40	6	42,20	91,56	12,95	13,10
40	8	41,11	91,78	13,00	13,07
40	10	38,19	92,36	12,92	12,98
40	12	36,79	92,64	12,98	13,03

Kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit kullanılarak 60°C, 80°C ve 90°C sıcaklıklarda yapılan çöktürme deneylerinin sonucunda elde edilen sıvı fazın bor tayini ile sıvı fazda kalan bor derişimleri sırasıyla; Çizelge 5.4, Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.4 : 60°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler.

T(°C)	t (saat)	C_e (ppm)	(% verim)	pH_{ilk}	pH_{son}
60	2	30,29	93,94	12,96	13,01
60	4	31,19	93,76	12,85	13,04
60	6	21,64	95,67	12,88	13,08
60	8	19,04	96,19	12,95	13,04
60	10	18,97	96,21	12,98	13,08
60	12	20,66	95,87	12,84	13,04

Çizelge 5.5 : 80°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler.

T(°C)	t (saat)	C_e (ppm)	(% verim)	pH_{ilk}	pH_{son}
80	2	25,32	94,94	12,83	13,05
80	4	26,40	94,72	12,81	13,01
80	6	24,28	95,14	12,91	12,96
80	8	23,80	95,24	12,88	13,03
80	10	25,97	94,81	12,88	12,94
80	12	25,43	94,91	12,93	12,97

Kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit kullanılarak yapılan çöktürme deneylerinin geneli gözönüne alındığında, deneysel çalışmaların sıcaklığı ve süresi artıkça bor kazanım yüzdesinde az da olsa bir artış gözlenmiştir.

Çizelge 5.6 : 90°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler.

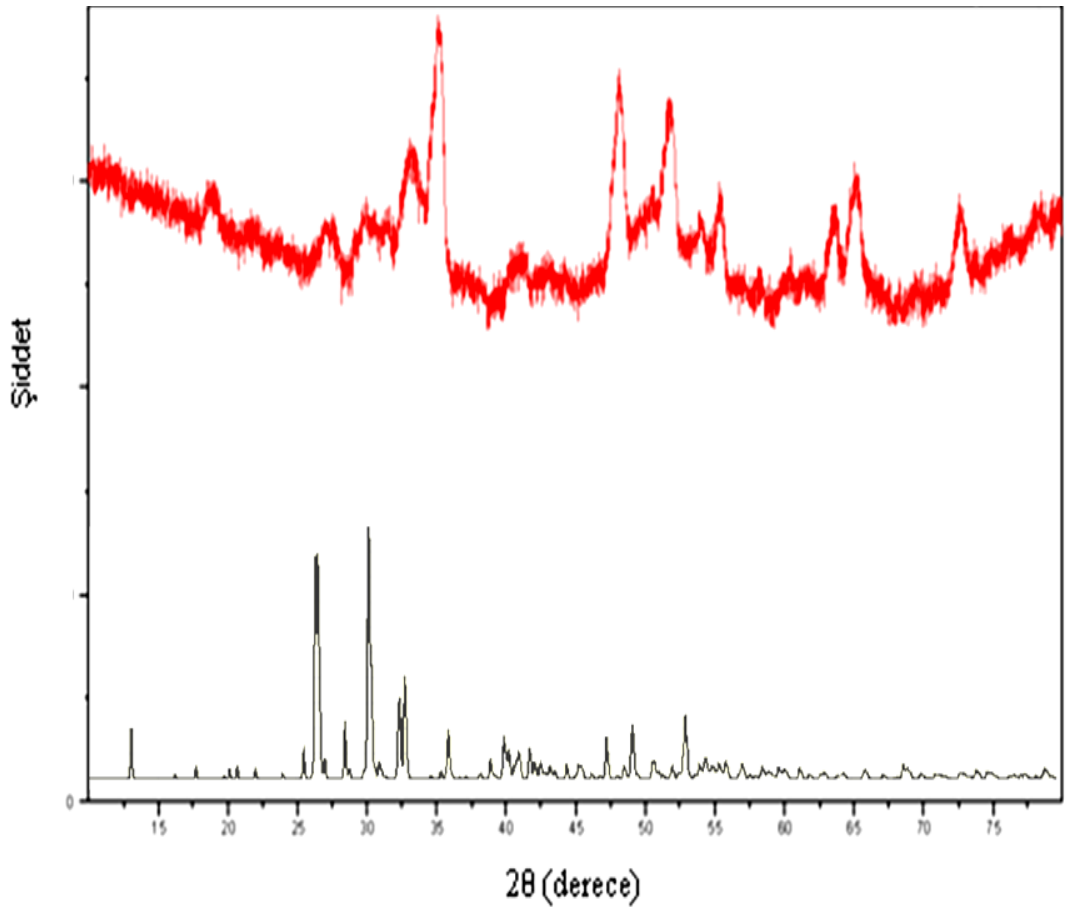
T(°C)	t (saat)	C_e (ppm)	(% verim)	pH_{ilk}	pH_{son}
90	2	28,13	94,37	12,96	13,02
90	4	28,13	94,37	12,87	13,03
90	6	28,13	94,37	12,87	13,02
90	8	32,95	93,41	12,91	13,05
90	10	25,97	94,81	12,95	13,08
90	12	19,47	96,11	12,96	12,99

Bernard ve arkadaşlarının hidroksiapatit hazırlanmasında kalsiyum hidroksitin çözünmesinin modellenmesi konulu çalışmalarında, kalsiyum hidroksitin düşük sıcaklıklardaki çözünürlüğünün yüksek olduğunu ifade etmişlerdir [61]. Prakash ve arkadaşlarının $Ca(OH)_2$ ve H_3PO_4 kullanarak hidroksiapatit sentezinde çözünürlük çarpımı konusunda yaptıkları çalışmada sıcaklık artıkça çöktürme hızının azaldığını ve hidroksiapatitin çözünürlük çarpımının arttığını tespit etmişlerdir. Sıcaklığın 30°C'den 95°C'ye çıkması ile hidroksiapatitin çözünürlük çarpımının en az 9 kat arttığını açıklamışlardır [62]. Bu nedenle 20°C ve 40°C gibi düşük sıcaklıklardaki çalışmalarda kalsiyum hidroksitin çözeltide kalan miktarı fazla olup, katı fazdaki boroapatitik yapının oluşmasına katkı sağlayamadığı düşünülmüştür. Sıcaklık arttıkça, kalsiyum kaynağının çözünürlüğü düşmüş ve çalışma şartlarında geri çözünürlüğü olmayan apatitik yapıya ulaşılmıştır. Itakura ve arkadaşlarının $Ca(OH)_2$ ve H_3PO_4 ile bor giderme çalışmalarında hidroksiapatit oluştuğu ve hidroksiapatit bileşiğinin kalsiyum borat bileşiği üzerinde ince bir film tabakası oluşturarak kalsiyum borat bileşiğinin geri çözünmesini engellediği bildirilmiştir [33].

90°C sıcaklıkta 2 saatlik deneysel çalışmanın XRD deseni, Dickens ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmadaki monetite ($CaHPO_4$) ait XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.7'de gösterilmiştir [57]. XRD analizi sonucunda yapıda 90°C sıcaklıkta 2 saatlik deneysel çalışmada $CaHPO_4$ ile $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ve kalsiyum borat bileşiği olan $CaB_3O_3(OH)_5$ bulunmuştur. Fakat hidroksiapatit oluşumu 20°C'deki hidroksiapatit oluşumundan daha baskın olduğu görülmüştür.

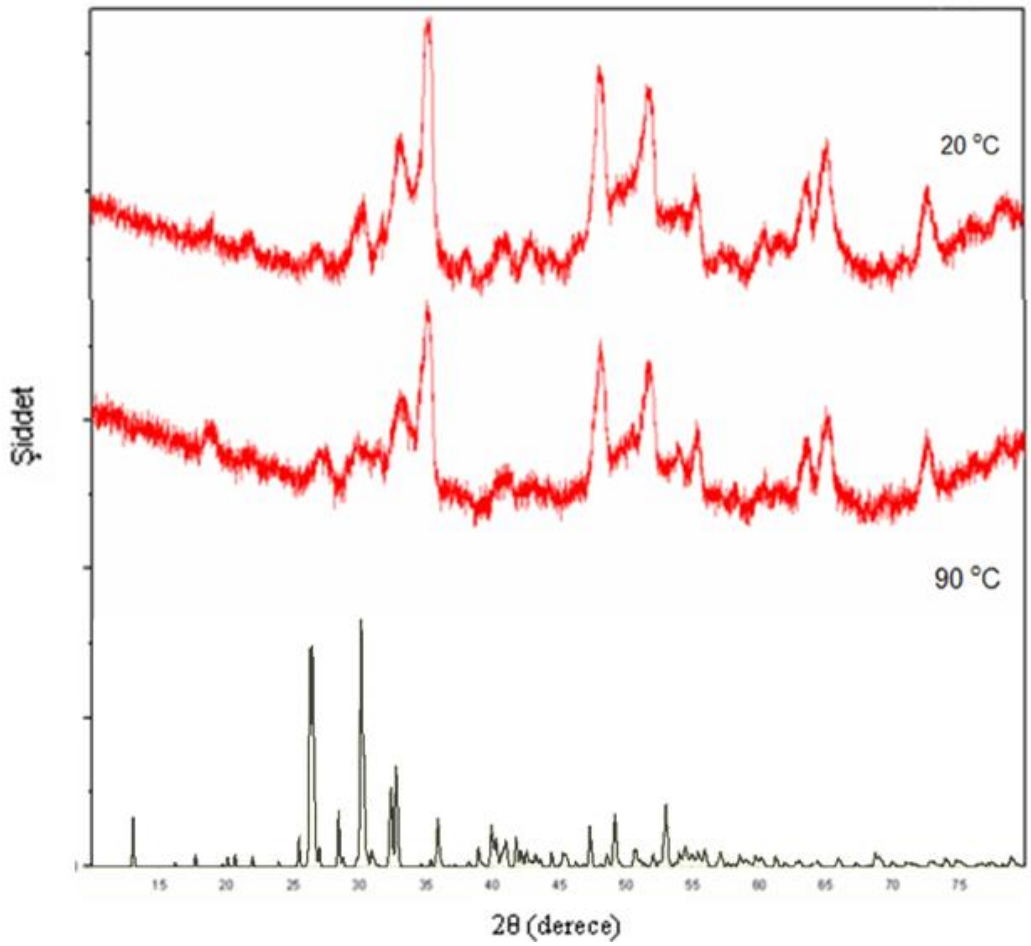
90°C sıcaklıktaki 2 saatlik deneysel çalışma ile 20°C sıcaklıkta 2 saatlik deneysel çalışmanın XRD desenleri Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Dickens ve arkadaşlarının çalışmalarındaki monetite ($CaHPO_4$) ait XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak 20°C ve 90°C sıcaklıktaki 2 saatlik deneylerin XRD desenleri değerlendirildiği zaman, her iki XRD deseninin de ayni açılarda pik verdiği görülmüştür. Ancak her iki

sıcaklıktaki deneysel çalışmaların sonucu benzer pik vermesine rağmen 90°C sıcaklıktaki çalışmada 30° 2θ açısındaki $CaHPO_4$ pikinin, 20°C sıcaklıktaki çalışmaya göre daha zayıf kaldığı görülmüştür. Piklerin daha zayıf kalması, yapının 90°C sıcaklıkta apatitik yapıya yakınlaştığını ve ortamdaki kalsiyum konsantrasyonun azaldığını göstermiştir [34].

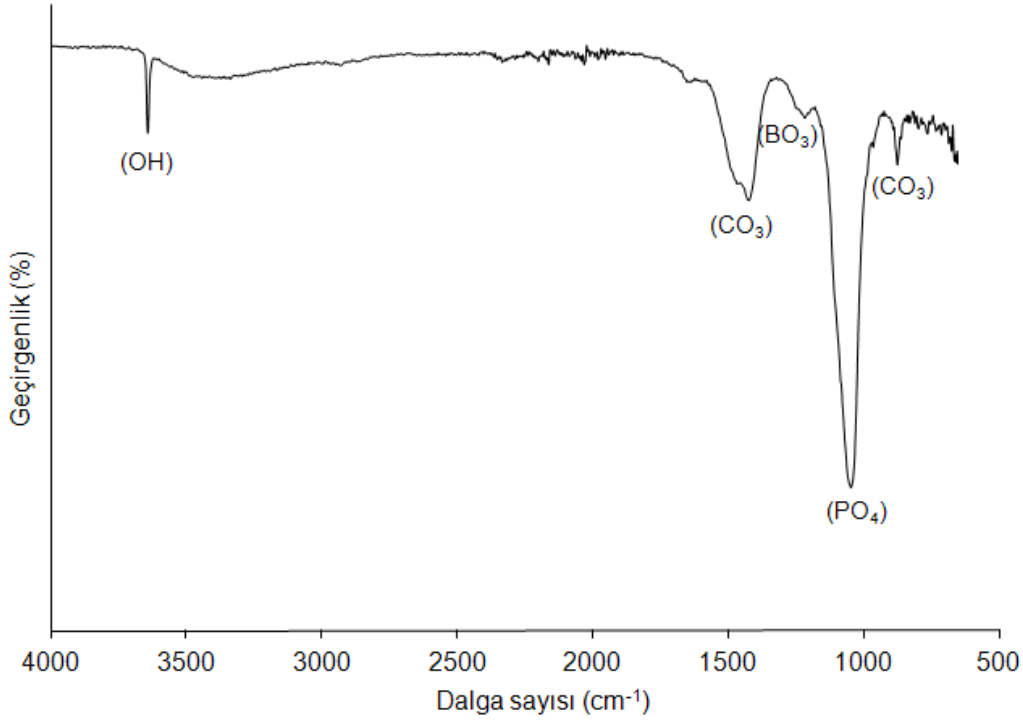


Şekil 5.7 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 saatlik deneyin XRD deseni.

90°C sıcaklıkta yapılan 2 saatlik deneysel çalışmanın FTIR analizi Şekil 5.9'da gösterilmiştir. 3643 cm^{-1} dalga boyunda oluştuğu bilinen (OH^-) gerilme titreşimi FTIR analizinde 3643 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir [55]. 1415 cm^{-1} ve 875 cm^{-1} dalga boylarında oluşan (CO_3) pikleri literatürde 1421 cm^{-1} ve 870 cm^{-1} olarak verilmiştir [63]. 1228 cm^{-1} ve 1208 cm^{-1} dalga boyları arasında oluşan (BO_3) asimetrik gerilmesi 1217 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir [55]. 1036 cm^{-1} olarak verilen hidroksiapatitin karakteristik piki (PO_4) asimetrik gerilmesi ise 1040 cm^{-1} dalga boyu olarak gerçekleşmiştir [64].

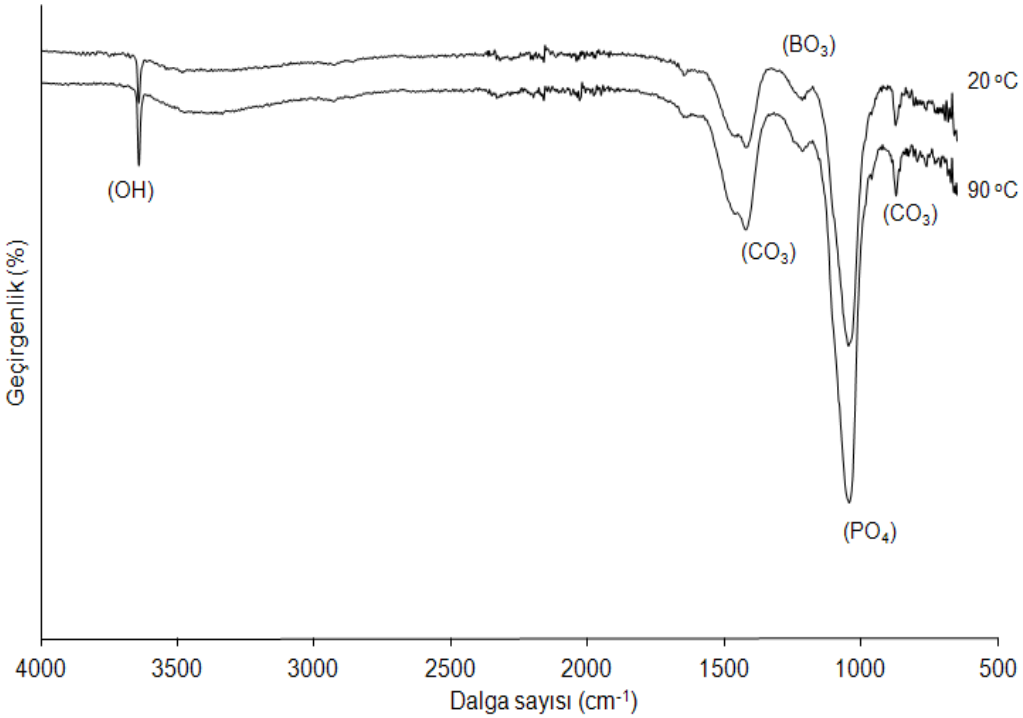


Şekil 5.8 : 20°C ve 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 saatlik deneylerin XRD desenleri.

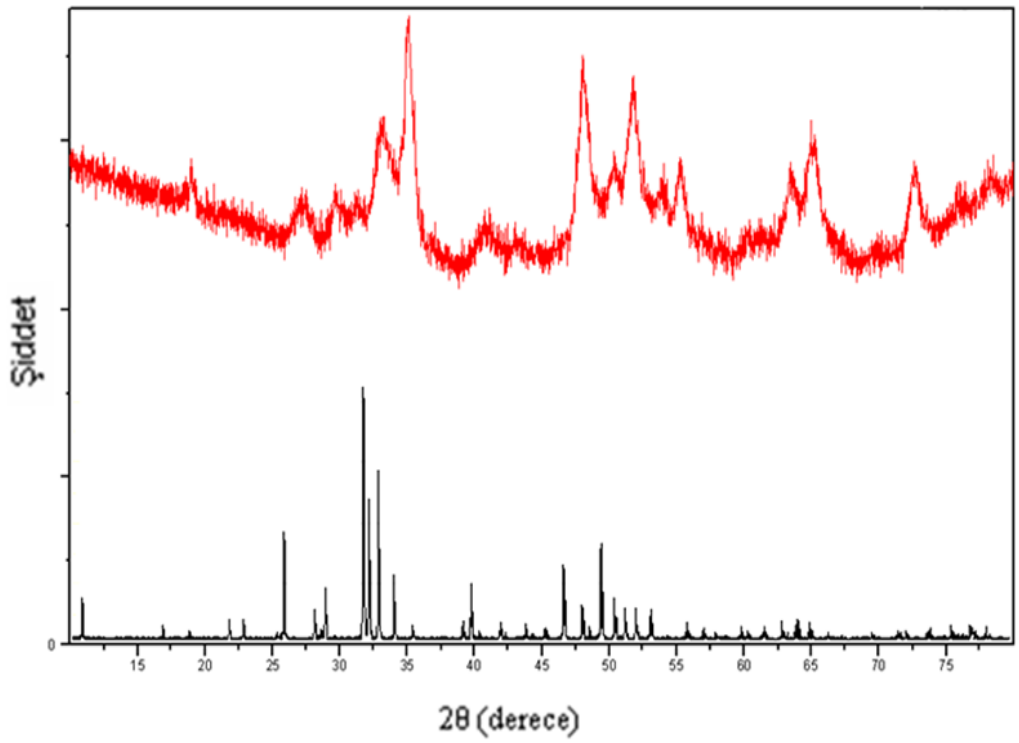


Şekil 5.9 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 saatlik deneyin FTIR analizi.

20°C'de 2 saatlik deneysel çalışma ile 90°C sıcaklıkta 2 saatlik deneysel çalışmanın FTIR analizleri Şekil 5.10'da karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. XRD desenlerinde olduğu gibi FTIR spektralarıda birbirine çok yakın pikler vermiştir.



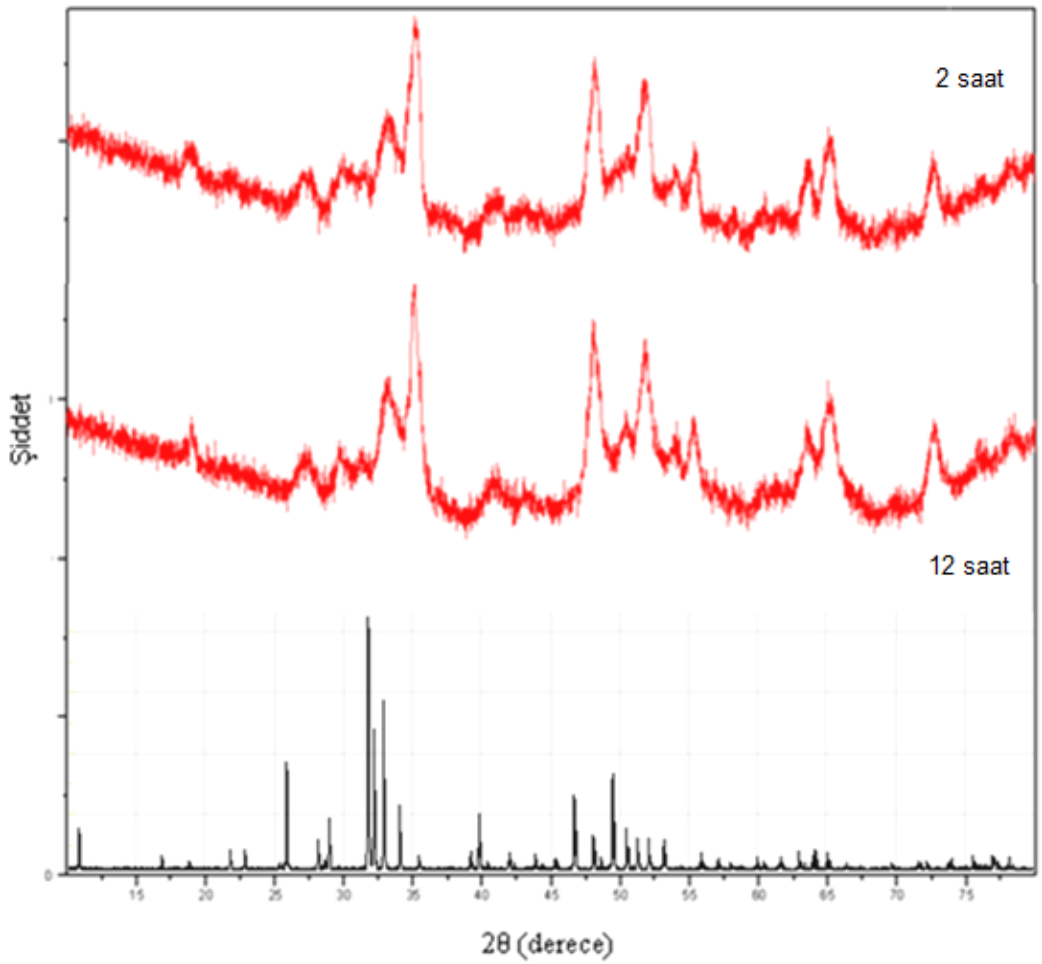
Şekil 5.10 : 20°C ve 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 saatlik deneylerin FTIR analizi.



Şekil 5.11 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 12 saatlik deneyin XRD deseni.

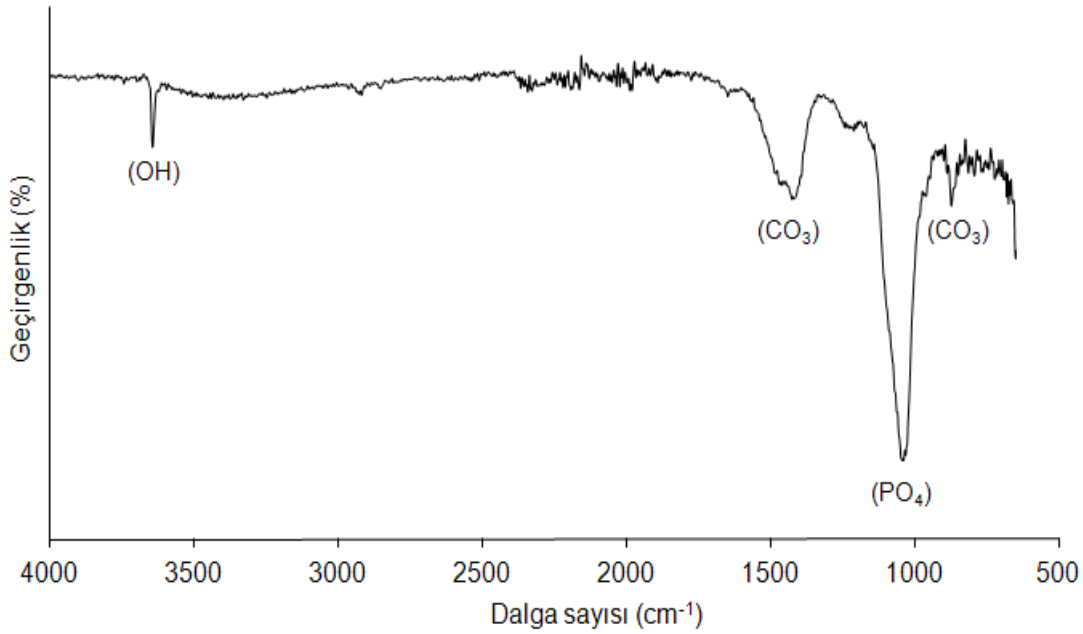
90°C'de 12 saatlik deneysel çalışmanın XRD deseni, Hughes ve arkadaşları tarafından yapılan hidoksiapatit çalışmasının XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.11'de verilmiştir [65]. Analiz sonucunda XRD deseni incelendiğinde numunede $Ca_8(HPO_4)_2(HPO_4)_4(OH)_2$, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ve özellikle 50° 2θ açısından sonra özelikle $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ apatitik yapılar oluştuğu görülmüştür.

90°C sıcaklıktaki 2 ve 12 saatlik deneysel çalışmaların XRD desenleri Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Hughes ve arkadaşlarının çalışmalarındaki hidroksiapatite ait XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak 2 ve 12 saatlik deneylerin XRD desenleri değerlendirilmiştir. Her iki sıcaklıktaki deneysel çalışmaların sonucu benzer pikler vermesine rağmen 12 saat süreli deneysel çalışmada $Ca_8(HPO_4)_2(HPO_4)_4(OH)_2$, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ve $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ apatitik yapıların varlığı gözlemlenmiştir. 2 saatlik deneyde monetit görülürken 12 saatlik deneyde daha kompleks apatitik yapıların oluşması, monetit yapısından apatitik yapıya geçiş için monetit oluşumun daha fazla süreye ihtiyaç olduğunu göstermiştir [33].

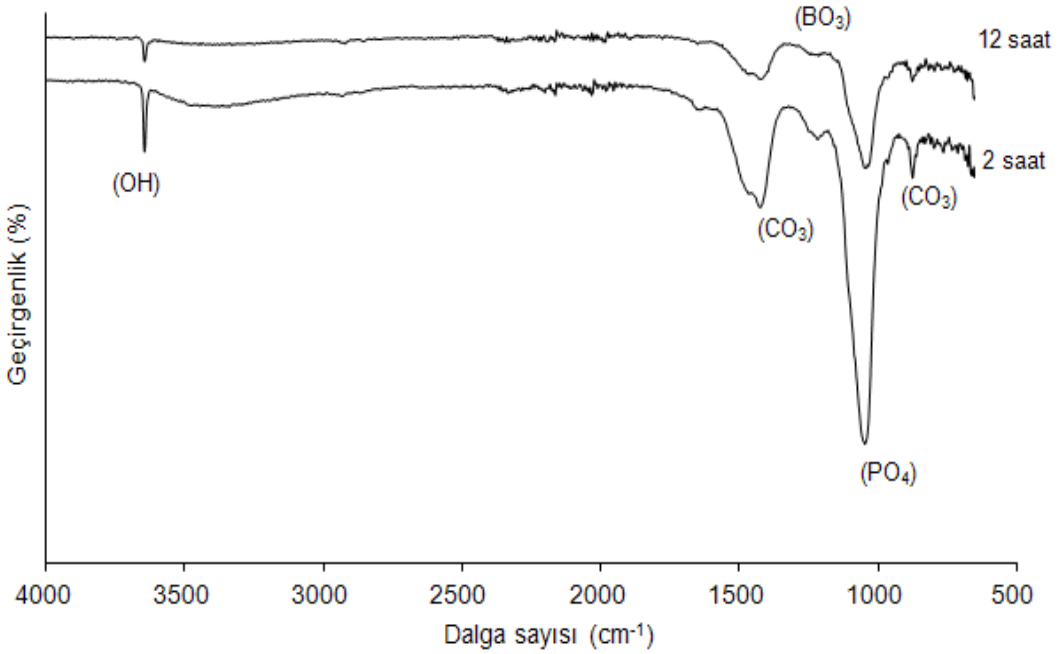


Şekil 5.12 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 ve 12 saatlik deneylerin XRD desenleri.

90°C'de yapılan 12 saat süreli deneysel çalışmanın FTIR analizi Şekil 5.13'de verilmiştir. 3641 cm^{-1} dalga boyunda oluştuğu belirtilen (OH^-) gerilme titreşimi FTIR analizinde 3642 cm^{-1} dalga boyunda gerçekleşmiştir [66]. 1410 cm^{-1} ve 872 cm^{-1} dalga boylarında oluşan (CO_3) pikleri literatürde 1410 cm^{-1} ve 870 cm^{-1} olarak verilmiştir [63,67]. 1036 cm^{-1} olarak verilen hidroksiapatitin karakteristik piki (PO_4) asimetrik gerilmesi ise 1038 cm^{-1} dalga boyu olarak gerçekleşmiştir [64].



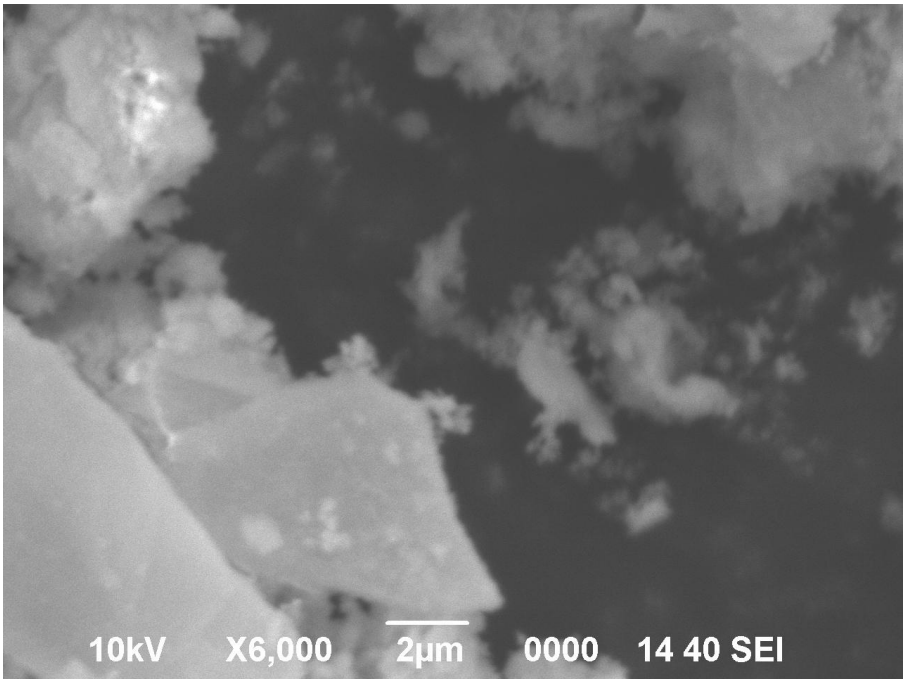
Şekil 5.13 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 12 saatlik deneyin FTIR analizi.



Şekil 5.14 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 2 ve 12 saatlik deneylerin FTIR analizi.

Şekil 5.14'de 90°C'de 2 saat ve 12 saat süreyle yapılan deneysel çalışmaların FTIR analizleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. 2 saatlik deneyde 1217 cm^{-1} dalga boyunda (BO_3) asimetrik gerilmesi görülürken 12 saat süreli deneyde (BO_3) asimetrik gerilmesi görülmemiştir. 90°C'de 2 saat süreli deney sonucu elde edilen katının XRD analizinde kalsiyum borat bileşiğinin görülmesi ile bu sonucun örtüştüğü görülmüştür.

Şekil 5.15'de 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 12 saatlik deneyin SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğide plaka tabakasının oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. Literatürde sıcaklığın artışı ile hidroksiapatitin partikül büyüklüğü arttığı ve daha düzgün kristal yapı elde edildiği ifade edilmiştir [32].



Şekil 5.15 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 12 saatlik deneyin SEM görüntüsü.

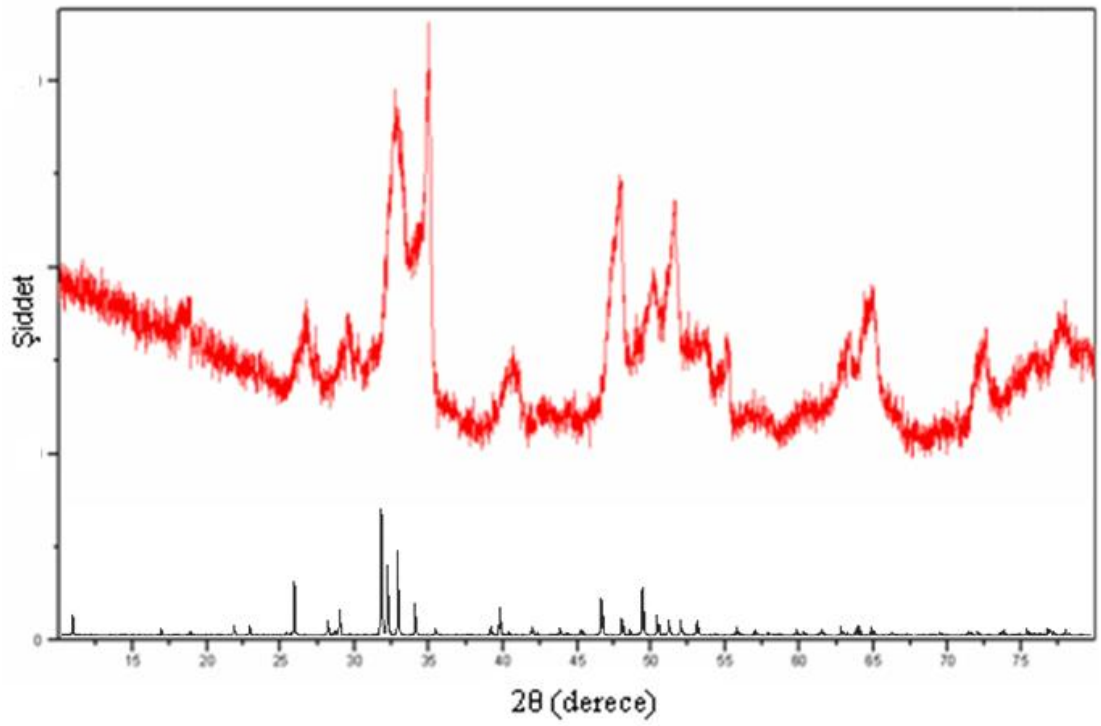
5.2.2 Mineralizasyon yöntemi ile yapılan deneyler

Ortofosforik asit ile yapılan mineralizasyon deneylerinde; 1,20 $Ca(OH)_2$ ile 0,60 g (hacmen % 85'likten 0,41 mL) ortofosforik asit 12 mL'lik Morey otoklavında 500 ppm bor çözeltisi ortamında reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon 110°C, 130°C, ve 150°C sıcaklıklarında 2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 14 saat sürelerinde gerçekleştirilmiştir. 110°C'de yapılan deneyler Çizelge 5.7'de verilmiştir. 110°C'de gerçekleştilen deneylerin sonucunda en yüksek bor kazanım verimi % 96,24 olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.7 : 110°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler.

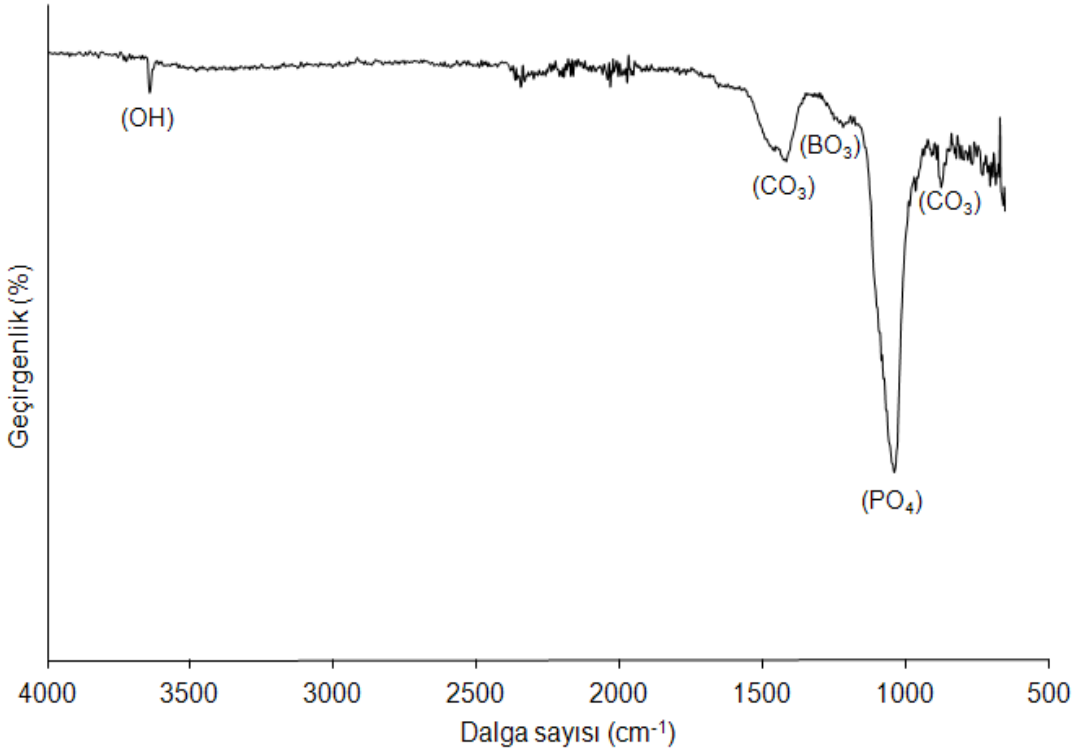
T(°C)	t (saat)	C_e (ppm)	(% verim)	pH_{ilk}	pH_{son}
110	2	44,45	91,11	12,98	12,92
110	4	21,04	95,79	12,92	12,80
110	6	19,47	96,11	12,87	13,07
110	8	19,09	96,18	12,92	13,02
110	10	19,97	96,01	12,83	13,09
110	12	18,82	96,24	12,95	13,03
110	14	19,38	96,12	12,87	12,84

110°C'de yapılan 14 saatlik deneyin XRD analizi, Hughes ve arkadaşları tarafından yapılan hidoksiapatit çalışmasının XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.16'da verilmiştir [65]. Analiz sonucunda XRD deseni incelendiğinde numunede, $CaHPO_4$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ve B_6H_{10} bileşiklerinin varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.16 : 110°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin XRD deseni.

110°C sıcaklıkta yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi Şekil 5.17'de verilmiştir. 3645 cm^{-1} dalga boyundaki (OH^-) gerilme titreşimi gözlemlenmiştir [53]. 1416 cm^{-1} ve 874 cm^{-1} dalga boylarında oluşan (CO_3) pikleri literatürde 1421 cm^{-1} ve 870 cm^{-1} olarak verilmiştir [54,55]. 1217 cm^{-1} dalga boyunda oluşan (BO_3) asimetrik gerilmesi gözlenmiştir [54]. 1040 cm^{-1} olarak verilen hidroksiapatitin karakteristik piki (PO_4) asimetrik gerilmesi ise 1040 cm^{-1} dalga boyu olarak gerçekleşmiştir [68].



Şekil 5.17 : 110°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi.

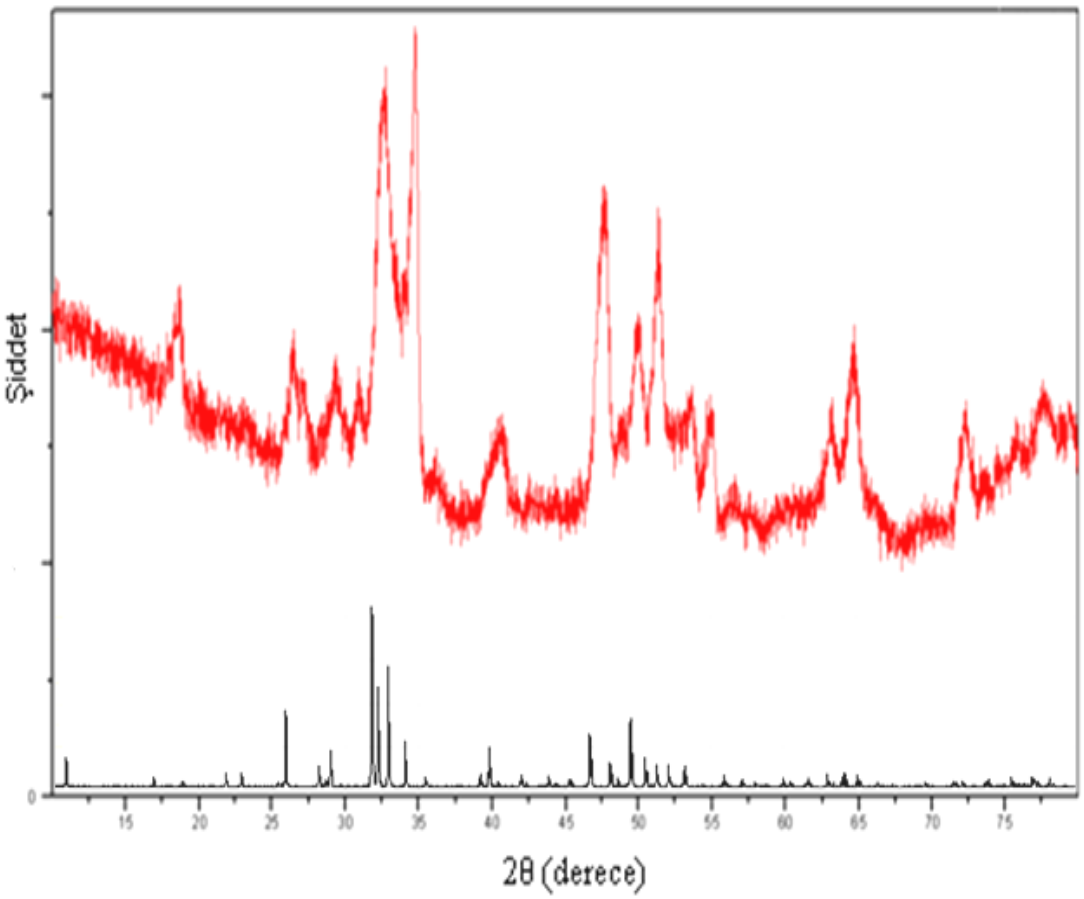
Kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit kullanarak 500 ppm bor çözeltisinde 130°C sıcaklıkta yapılan 2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 14 saatlik mineralizasyon deneylerinin sonuçları Çizelge 5.8'de görülmektedir. 130°C'de gerçekleştilen deneylerin sonucunda en yüksek bor kazanım verimi % 95,19 olarak 14 saatlik deneyde gözlemlenmiştir. 130°C sıcaklıktaki bor kazanımının zamanla arttığı deney sonuçlarından görülmüştür.

Çizelge 5.8 : 130°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler.

T(°C)	t (saat)	C_e (ppm)	(% verim)	pH_{ilk}	pH_{son}
130	2	38,08	92,38	13,09	12,86
130	4	35,70	92,86	12,84	12,95
130	6	33,70	93,26	12,85	13,10
130	8	27,05	94,59	12,82	13,07
130	10	25,97	94,81	12,93	13,04
130	12	25,46	94,91	12,80	12,85
130	14	24,04	95,19	12,82	12,93

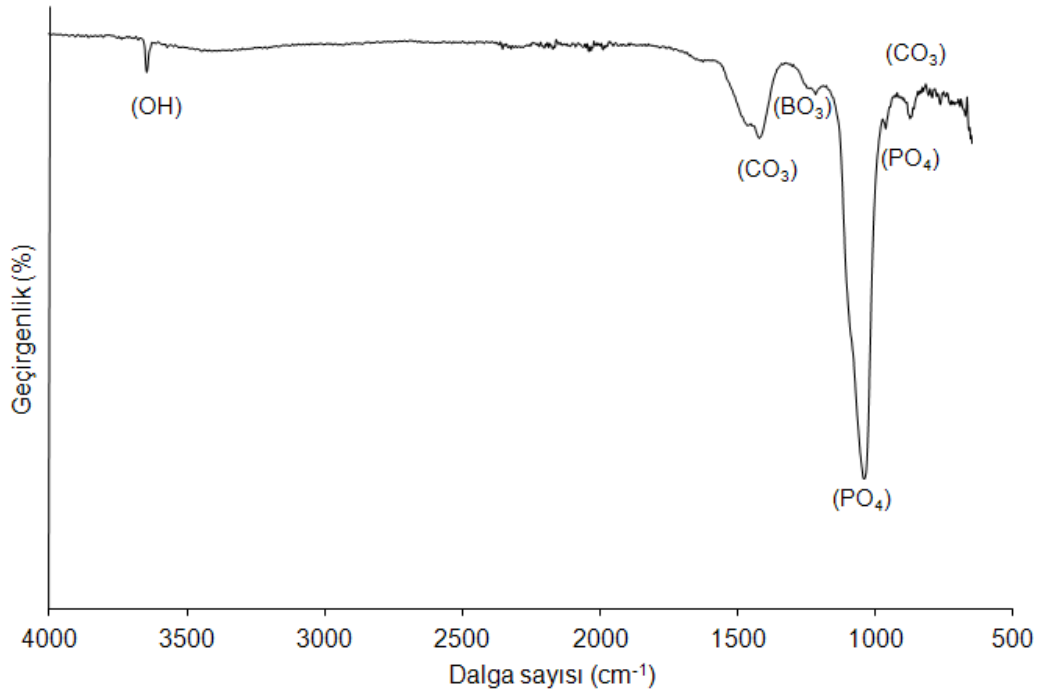
130°C'de yapılan 14 saat süreli deneysel çalışmanın XRD analizi, Hughes ve arkadaşları tarafından yayınlanan hidoksiapatit çalışmasının XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.18'de verilmiştir [65]. Analiz sonucunda XRD deseni

incelendiğinde katı fazda $CaHPO_4$ ve $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ bileşiklerinin olduğu görülmüştür. Baskın olan maddenin $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ bileşiği olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.18 : 130°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin XRD deseni.

130°C sıcaklıkta yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi Şekil 5.19'da verilmiştir. 3644 cm^{-1} dalga boyunda (OH^-) gerilme titreşimi gözlenmiştir [69]. 1422 cm^{-1} ve 875 cm^{-1}dalga boylarındaki (CO_3) pikleri literatürde 1420 cm^{-1} ve 878 cm^{-1} olarak verilmiştir [53]. 962 cm^{-1} dalga boyunda oluştuğu ifade edilen (PO_4) simetrik gerilmesi 963 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir [67]. 1228 cm^{-1} ve 1208 cm^{-1} dalga boyları arasında oluşan (BO_3) asimetrik gerilmesi 1217 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir [55]. 1040 cm^{-1} dalga boyunda (PO_4) asimetrik gerilmesi görülmüş ve bu sonuç Baykal ve arkadaşlarının yapmış oldukları bor ihtiva eden apatit yapıların sentezi ve karakterizasyonu başlıklı çalışmalarında hidroksiapatitin karakteristik piki olan (PO_4) asimetrik gerilmesini 1040 cm^{-1} dalga boyunda gözledikleri çalışma sonucu ile benzerlik göstermiştir [70].



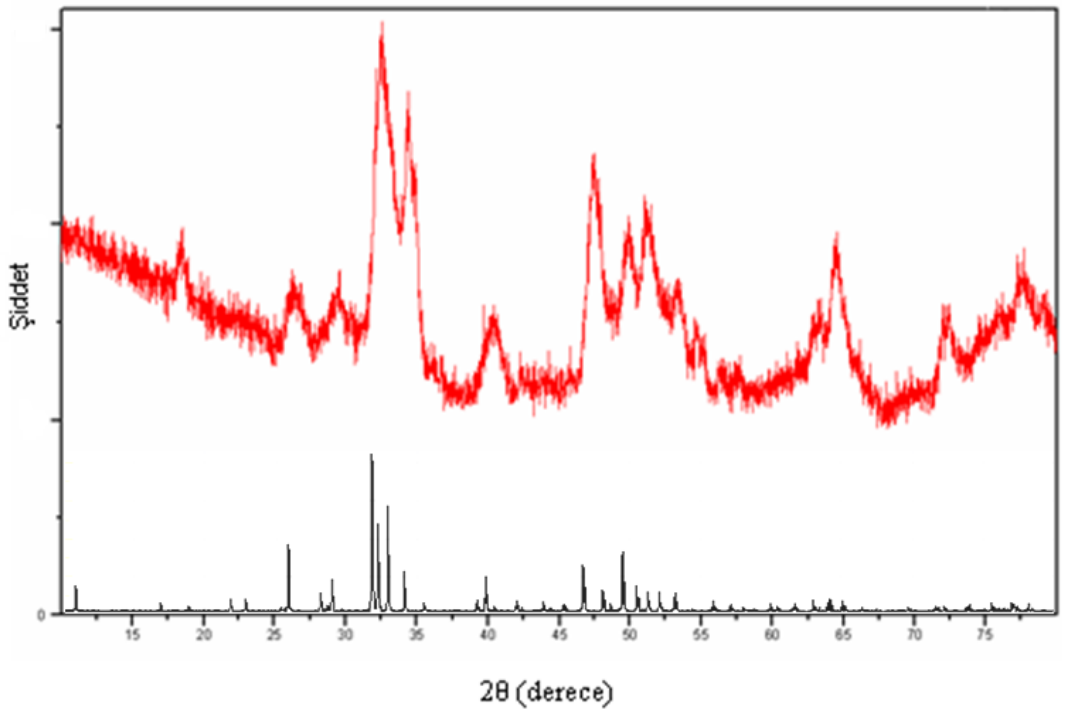
Şekil 5.19 : 130°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi.

150°C sıcaklıkta 500 ppm bor çözeltisinde kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit kullanarak yapılan 2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 14 saatlik mineralizasyon deneylerinin sonuçları Çizelge 5.9'da gösterilmiştir. 150°C sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmaların sonucunda en yüksek bor kazanım verimi % 96,83 ile 14 saatlik çalışmada gerçekleştirilmiştir. 150°C sıcaklıktaki bor kazanımının zaman arttıkça arttığı Çizelge 5.9'da görülmektedir.

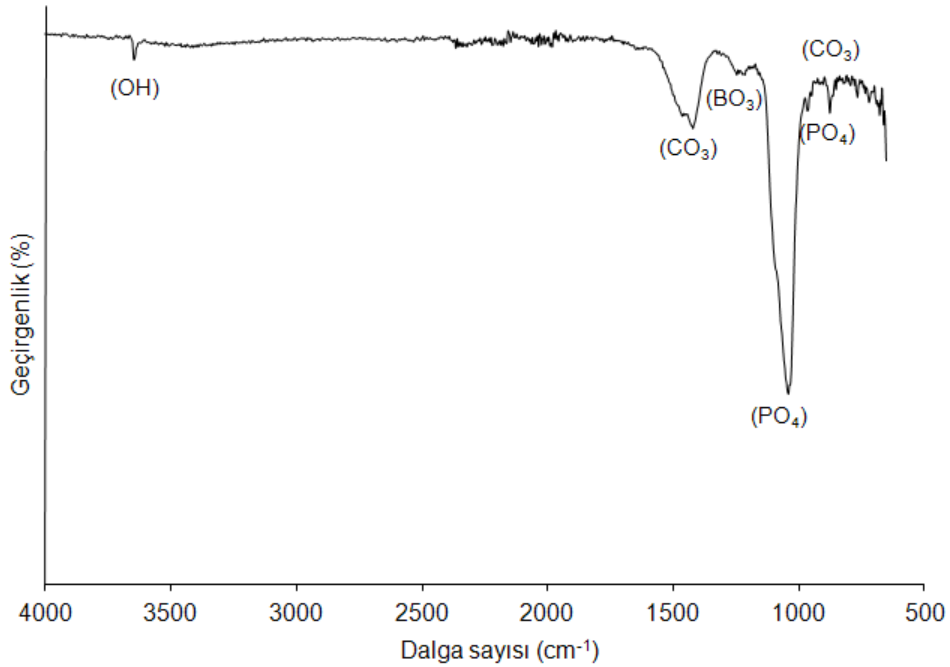
Çizelge 5.9 : 150°C'de ortofosforik asit kullanılarak yapılan deneyler.

T(°C)	t (saat)	C_e (ppm)	(% verim)	pH_{ilk}	pH_{son}
150	2	31,93	93,61	12,92	12,98
150	4	28,56	94,29	12,94	12,96
150	6	20,94	95,81	12,98	12,86
150	8	19,87	96,03	12,86	13,07
150	10	18,29	96,34	12,91	12,96
150	12	17,31	96,54	12,93	12,99
150	14	15,87	96,83	12,89	12,98

150°C'de yapılan 14 saatlik deneyin XRD analizi, Hughes ve arkadaşları tarafından yapılan hidoksiapatit çalışmasının XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.20'de verilmiştir [65]. Analiz sonucunda XRD deseni incelendiğinde numunede, $CaHPO_4$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ve B_6H_{10} bileşiklerinin varlığı gözlemlenmiştir.



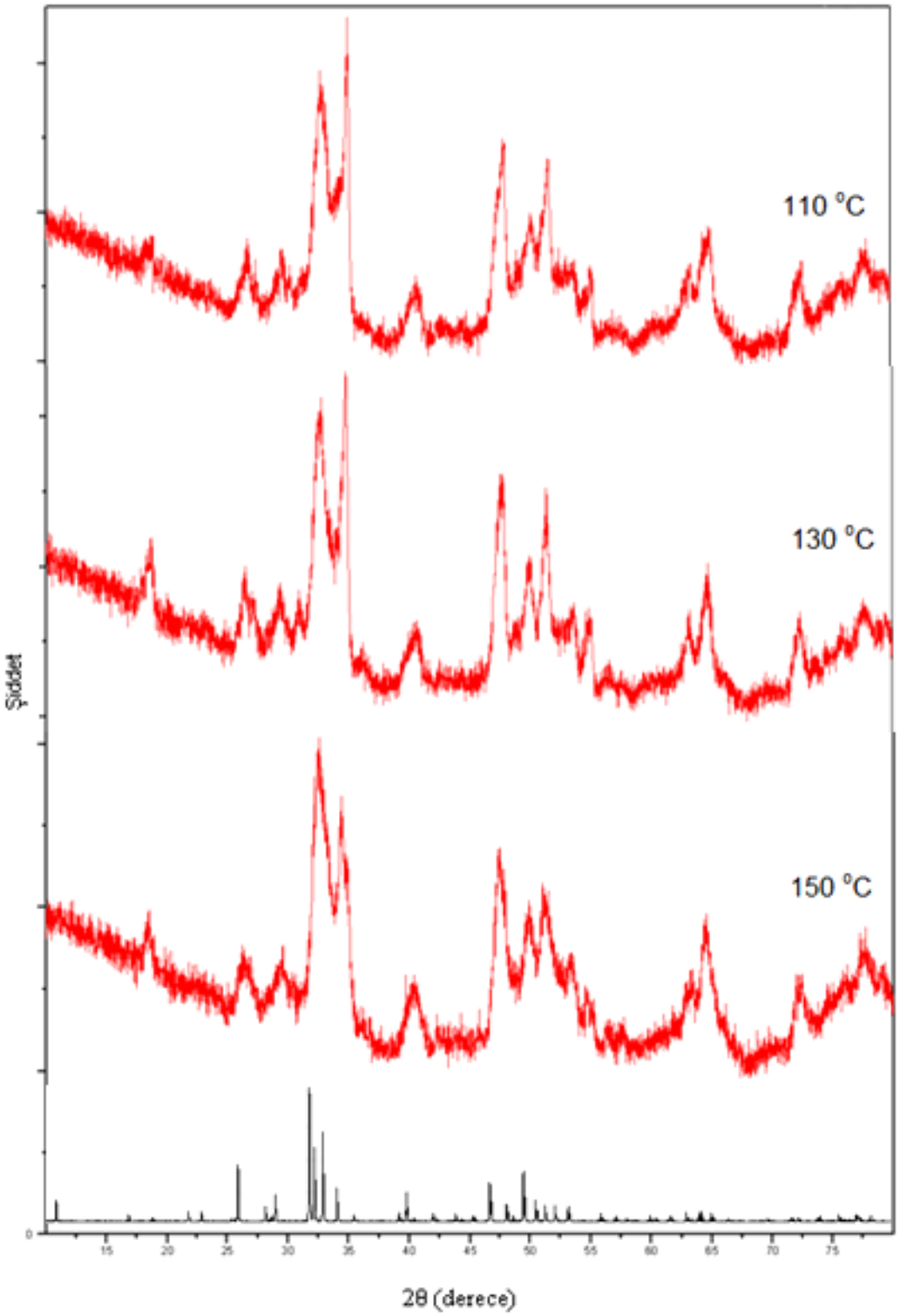
Şekil 5.20 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin XRD deseni.



Şekil 5.21 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi.

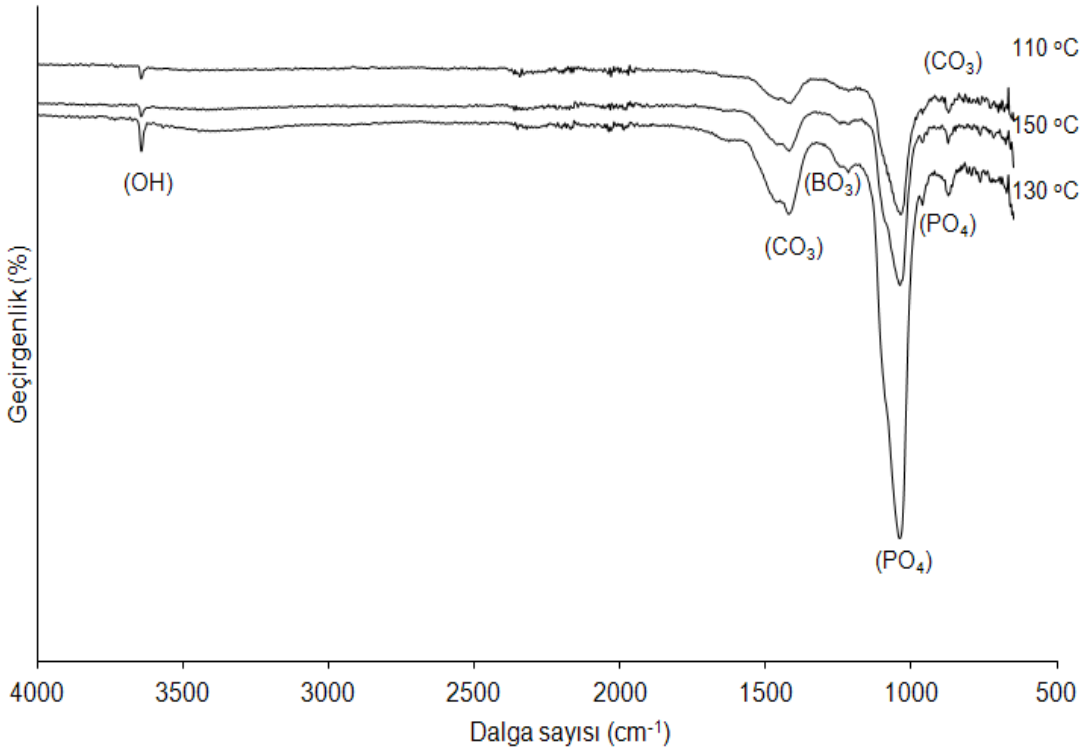
150°C sıcaklıkta yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi Şekil 5.21'de gösterilmiştir. 3645 cm^{-1} dalga boyunda (OH^-) gerilme titreşimi, literatürde 3641 cm^{-1} dalga boyu olarak verilmiştir [66]. 1420 cm^{-1} ve 875 cm^{-1} dalga boylarında (CO_3) pikleri görülmüştür [58,59]. 1213 cm^{-1} dalga boyunda (BO_3) asimetrik gerilmesi ve 964

cm^{-1} dalga boyunda (PO_4) simetrik gerilmesi gözlemlenmiştir [55,63]. 1040 cm^{-1} olarak verilen hidroksiapatitin karakteristik piki (PO_4) asimetrik gerilmesi ise 1040 cm^{-1} dalga boyu olarak gerçekleşmiştir [68].



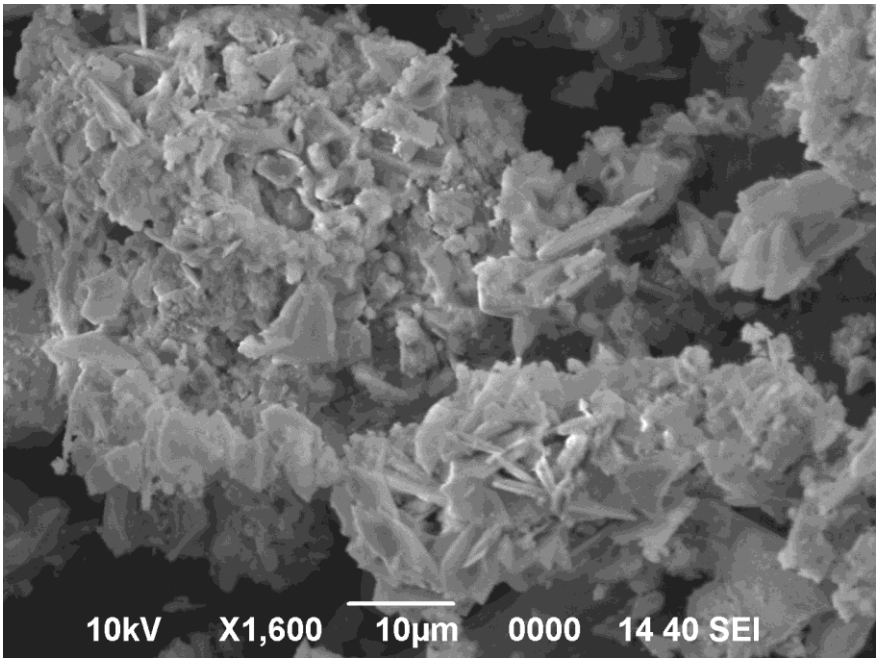
Şekil 5.22 : 110°C, 130°C ve 150°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneylerin XRD desenleri.

Kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile 110°C, 130°C ve 150°C sıcaklıkta yapılan 14 saatlik deneysel çalışmaların XDR desenleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.22'de gösterilmiştir. XRD analizi sonucunda, 3 sıcaklıkta da oluşan ürünler $CaHPO_4$ ve $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ bileşikleri olup, 110°C ve 150°C sıcaklıklardaki çalışmalarda B_6H_{10} bileşiği tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça bor kazanımının da artmasının yanında, Şekil 5.22'de gösterilen XRD deseni incelendiği zaman hidroksiapatitin 32° 2θ açısındaki XRD karakteristik pikinin sıcaklık artışı ile baskın hale geldiği gözlenmiştir. XRD deseninde 35° 2θ açısındaki bileşenlerin $CaHPO_4$ ve $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ olduğu gözlemlenmiş ve 35° 2θ açısındaki pik zayıflarken 32° 2θ açısındaki pikin belirginleşmesi $CaHPO_4$ bileşiğinin $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ bileşiğine dönüştüğünü göstermiştir. Yapılan literatür incelemesinde, kalsiyum hidroksitin ortofosforik asit ile bor çözeltisi varlığında gerçekleştirdiği reaksiyonda, $Ca(OH)_2$ ile $B(OH)_4^-$ anyonunun reaksiyonu ile kalsiyum borat bileşiğinin oluştuğu ve bu esnada oluşan $CaHPO_4.H_2O$ bileşiğinin kalsiyum boratın hidrotermal dehidrasyon işlemi esnasında $CaHPO_4$ bileşiğine dönüştüğü gözlemlenmiştir. Oluşan $CaHPO_4$ bileşiğinin apatit bileşiğine dönüşerek kalsiyum borat bileşiğinin yüzeyinde ince film tabakası oluşturarak kalsiyum borat bileşiğinin çözünmesini engellediği ifade edilmiştir [33,34] .

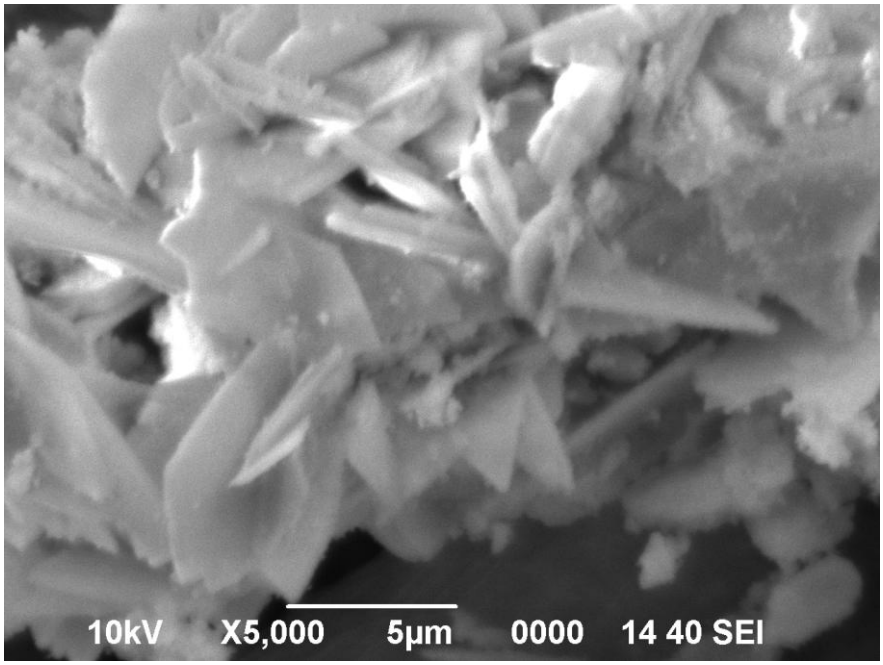


Şekil 5.23 : 110°C , 130°C ve 150°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneylerin FTIR analizi.

110°C, 130°C ve 150°C sıcaklıkta kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneysel çalışmaların FTIR analizleri Şekil 5.23'te verilmiştir. Her üç sıcaklıkta da hidroksiapatitin karakteristik piki olan (PO_4) asimetrik gerilmesi net bir şekilde gözlemlenmiştir. 110°C'deki deneysel çalışma sonucunda gözlenen 960 cm^{-1} dalga boyundaki (PO_4) simetrik gerilmesi hariç, üç deney sonucunda da elde edilen numunelerde aynı fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir.



Şekil 5.24 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin 1600 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.



Şekil 5.25 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit ile yapılan 14 saatlik deneyin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

Ortofosforik asit ve kalsiyum hidroksit ile yapılan 150°C ve 14 saatlik deneysel çalışmanın sonucunda elde edilen numunenin SEM görüntüleri Şekil 5.24'te 1600 kat ve Şekil 5.25'de ise 5000 kat büyütülmüş olarak gösterilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde plaka oluşumunun tamamlandığı gözlemlenmiştir. Oluşan plakaların üzerinin, kristalitesi yüksek iğne yapılı hidroksiapatit filizleri ile kaplandığı gözlemlenmiştir.

5.3 Kalsiyum Hidroksit ve Dipotasyum Hidrojen Fosfat ile Yapılan Deneyler

$Ca(OH)_2$ ve H_3PO_4 ile bor kazanımı incelendikten sonra farklı fosfat kaynağı ile bor kazanımını gözlemlemek için dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4) kullanılarak deneysel çalışmalara devam edilmiştir. Deneyler, borik asitten hazırlanışı Bölüm 4.1.3'de ifade edilen 500 ppm bor çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bor çözeltisinden çöktürme deneyleri için 60 mL, mineralizasyon deneyleri için ise 12 mL kullanılarak yapılmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda sentezlenen katı faza XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılarak elde edilen ürünün yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

5.3.1 Çöktürme yöntemi ile yapılan deneyler

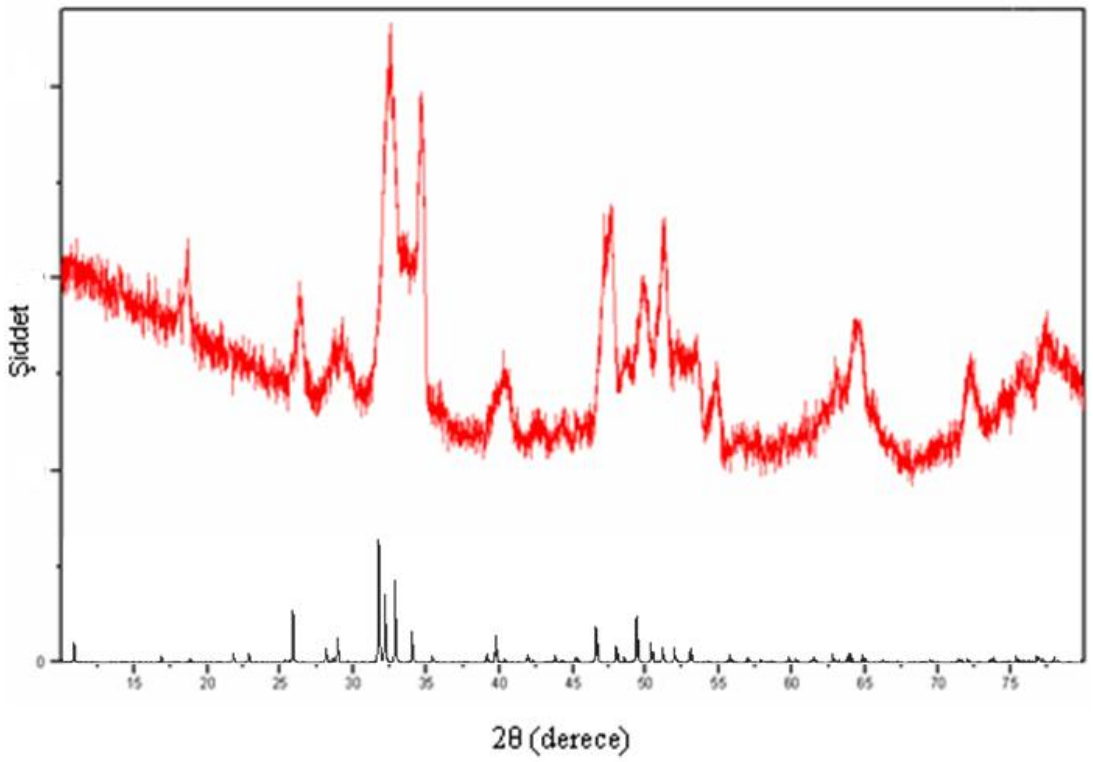
Çöktürme deneyleri için 6,00 g $Ca(OH)_2$ ile 5,33 g dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4) kullanılarak 90°C sıcaklıkta 2, 6, 10, 12 ve 24 saat sürelerinde deneyler yapılmıştır. Dipotasyum hidrojen fosfat ile 90°C'de gerçekleştilen deneylerin sonucu Çizelge 5.10'da gösterilmiştir. 90°C'de gerçekleştilen deneylerde en yüksek bor kazanım verimi % 90,70 olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.10 : 90°C'de dipotasyum hidrojen fosfat kullanılarak yapılan deneyler.

T(°C)	t (saat)	C_e (ppm)	(% verim)	pH_{ilk}	pH_{son}
90	2	113,07	77,39	13,94	13,96
90	6	46,52	90,70	13,83	13,93
90	10	73,57	85,29	13,94	13,96
90	12	86,55	82,69	13,92	13,78
90	24	80,90	83,82	13,98	13,88

90°C sıcalıkta 12 saatlik deneysel çalışmanın XRD deseni Hughes ve arkadaşları tarafından yapılan hidoksiapatit çalışmasının XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak

Şekil 5.26'da verilmiştir [65]. Analiz sonucunda XRD deseni incelendiğinde numunede $CaHPO_4$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ve B_6H_{10} yapılarının olduğu görülmüştür.

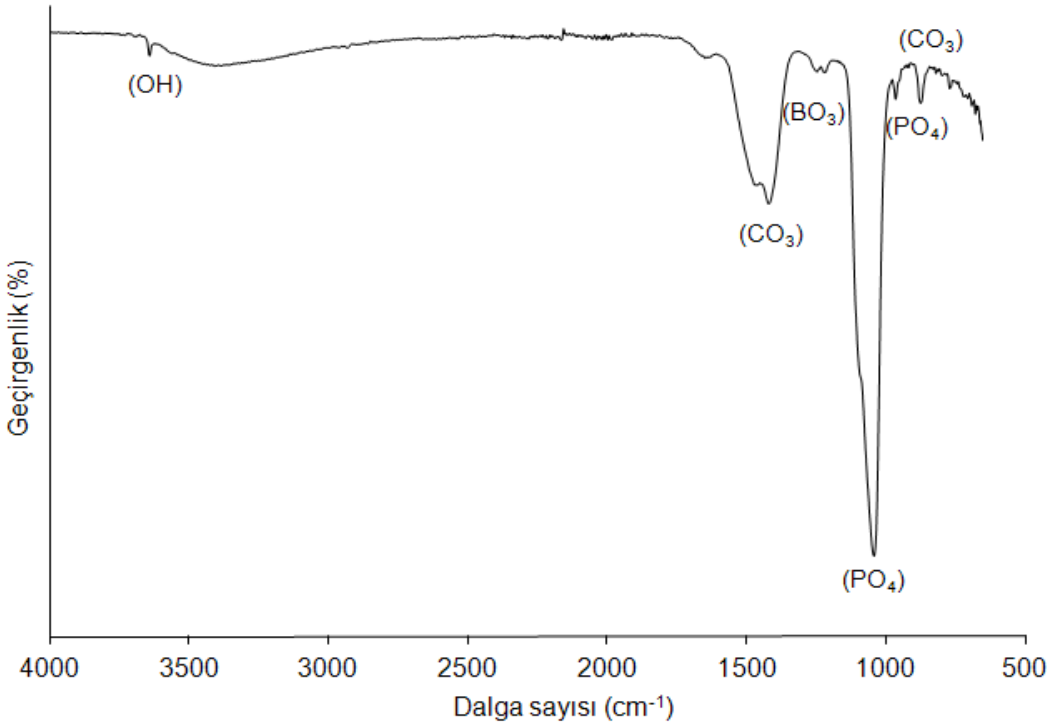


Şekil 5.26 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve dipotasyum hidrojen fosfat ile yapılan 12 saatlik deneyin XRD deseni.

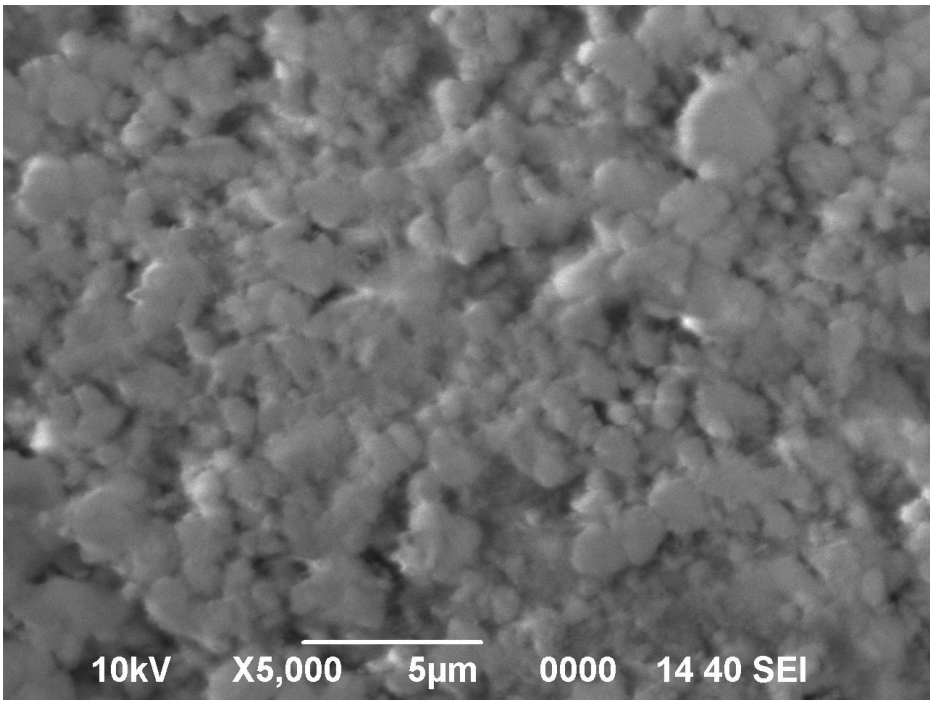
90°C sıcaklıkta yapılan 12 saatlik deneysel çalışmanın FTIR analizi Şekil 5.27'de gösterilmiştir. Şekil 5.27'den 3643 cm^{-1} dalga boyunda (OH^-) gerilme titreşimi ve 1220 cm^{-1} dalga boyunda (BO_3) asimetrik gerilmesi tespit edilmiştir [55]. 1419 cm^{-1} ve 873 cm^{-1} dalga boylarında (CO_3) pikleri gözlemlenmiştir [63,71]. Dipotasyum hidrojen fosfat kullanılarak hidroksiapatit eldesini inceleyen Wang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada 1032 cm^{-1} ile 1042 cm^{-1} dalga boyları olarak verilen hidroksiapatitin karakteristik piki olan (PO_4) asimetrik gerilmesi 1040 cm^{-1} dalga boyunda ve 961 cm^{-1} dalga boyunda görüldüğü ifade edilen (PO_4) simetrik gerilmesi de 963 cm^{-1} dalga boyunda gerçekleşmiştir [72].

Kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 90°C sıcaklığında 12 saat süreli deneyin SEM görüntüsü Şekil 5.28'de gösterilmiştir. SEM görüntüsünden deney sonucu elde edilen ürünün yapısında plaka oluşumundan söz etmenin mümkün olmadığı görülmüştür. Li ve arkadaşlarının 2007 yılında yapmış oldukları borosilikat cam ve dipotasyum hidrojen fosfat kullanarak hidroksiapatit eldesini inceledikleri çalışmada, dipotasyum hidrojen fosfat çözeltisindeki PO_4^{3-} iyonlarının borosilikat

camın çözünmesi sonucu açığa çıkan Ca^{2+} iyonları ile reaksiyona girerek cam yüzeyinde hidroksiapatit tabakası oluşturdukları açıklanmıştır. Ayrıca elde edilen hidroksiapatitin poroz bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir [73].



Şekil 5.27 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve dipotasyum hidrojen fosfat ile yapılan 12 saatlik deneyin FTIR analizi.



Şekil 5.28 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve dipotasyum hidrojen fosfat ile yapılan 12 saatlik deneyin SEM görüntüsü.

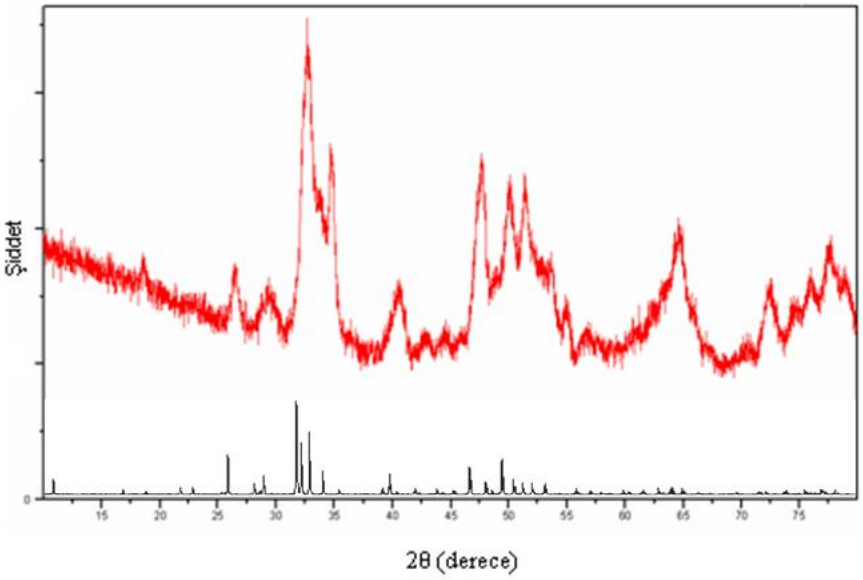
5.3.2 Mineralizasyon yöntemi ile yapılan deneyler

Mineralizasyon deneyleri için 1,20 g $Ca(OH)_2$ ile 1,07 g dipotasyum hidrojen fosfat kullanılarak 150°C'de 2, 6, 10 ve 14 saat sürelerinde deneyler yapılmıştır. Dipotasyum hidrojen fosfat ile 150°C'de gerçekleştilen mineralizasyon deneylerin sonucu Çizelge 5.11'de verilmiştir. 150°C'de gerçekleştilen deneylerde en yüksek bor kazanımı 14 saatlik deneyde oluşmuş ve deney sonucunda en yüksek bor kazanım verimi % 80,03 olarak gerçekleşmiştir. 150°C sıcaklıktaki bor kazanımının zaman arttıkça arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.11 : 150°C'de dipotasyum hidrojen fosfat kullanılarak yapılan deneyler.

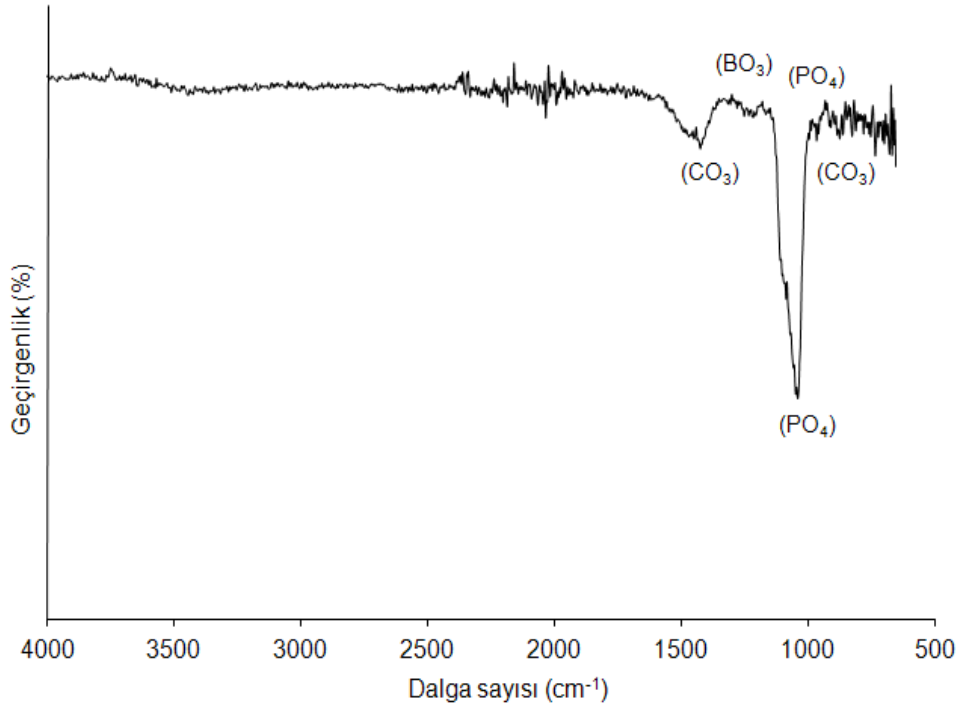
T(°C)	t (saat)	C_e (ppm)	(% verim)	pH_{ilk}	pH_{son}
150	2	246,52	50,70	13,91	13,91
150	6	147,54	70,49	13,95	13,98
150	10	180,78	63,84	13,97	13,74
150	14	99,87	80,03	13,80	13,71

150°C sıcaklıkta 14 saatlik deneysel çalışmanın XRD deseni, Hughes ve arkadaşları tarafından yapılan hidoksiapatit çalışmasının XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.29'da verilmiştir [65]. Analiz sonucunda XRD deseni incelendiğinde numunede, $CaHPO_4$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ve B_6H_{10} bileşiklerinin varlığı tespit edilmiştir. Oluşan ürünler 90°C sıcaklıktaki 12 saatlik çöktürme deneyi ile aynı olsa da 32° 2θ açısındaki hidroksiapatit karakteristik pikinin mineralizasyon deneyinde daha kuvvetli olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.29 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve dipotasyum hidrojen fosfat ile yapılan 14 saatlik deneyin XRD deseni.

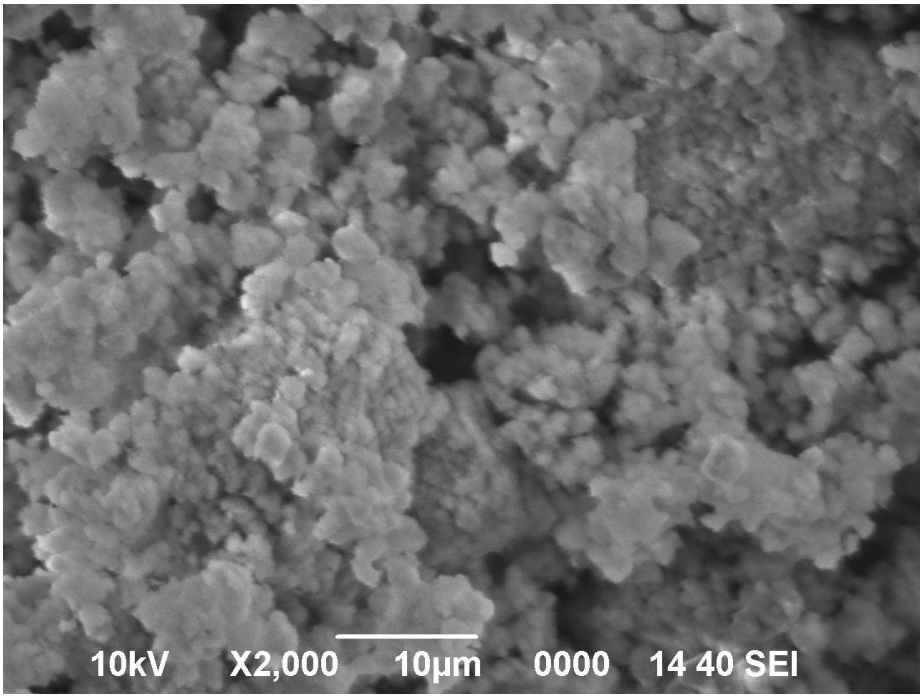
150°C'de yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi Şekil 5.30'da gösterilmiştir. 1422 cm^{-1} ve 872 cm^{-1} dalga boylarında (CO_3) pikleri görülmüştür [74]. 1228 cm^{-1} ve 1208 cm^{-1} dalga boyları arasında oluşan (BO_3) asimetrik gerilmesi 1213 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenmiştir [55]. 961 cm^{-1} dalga boyunda (PO_4) simetrik gerilmesi ve 1037 cm^{-1} dalga boyunda hidroksiapatitin karakteristik piki olan (PO_4) asimetrik gerilmesi gerçekleşmiştir [75]. 90°C'deki 12 saatlik dipotasyum hidrojen fosfat deneyinin FTIR analizi ile karşılaştırıldığında 150°C sıcaklıktaki FTIR spektrasında (OH) fonksiyonel grubuna ait bağın olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.30 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve dipotasyum hidrojen fosfat ile yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi.

Dipotasyum hidrojen fosfat ve kalsiyum hidroksitin 150°C'de 14 saatlik deneysel çalışmanın sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü Şekil 5.31'de 2000 kat büyütülmüş olarak gösterilmiştir. Plaka oluşumunun yeni yeni ortaya çıkmaya başlamış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca 90°C sıcaklıktaki 12 saatlik çöktürme deneyi ile 150°C sıcaklıktaki mineralizasyon deneyi sonuçları karşılaştırıldığında, 150°C'deki kristal yapının daha düzenli olduğu görülmektedir. Han ve Day tarafından gerçekleştirilen ve sodyum kalsiyum borat camların hidroksiapatit oluşumunu inceleyen çalışmada, fosfat kaynağı olarak dipotasyum hidrojen fosfat kullanılmış ve dipotasyum hidrojen fosfat çözeltisinde çözünen sodyum kalsiyum borat camların küresel yapıda oldukları açıklanmıştır. Hidroksiapatitin, küresel

yapıdaki sodyum kalsiyum borat camların dış yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon sonucu ince bir kabuk şeklinde sentezlendiği ifade edilmiştir. Bununla birlikte reaksiyon sonucu elde edilen hidroksiapatitin tanecik yapısının reaksiyon sıcaklığının değişimi ile kontrol edilebileceği ve sıcaklığın artışı ile yapının daha yoğun hale geldiği tespit edilmiştir [76].



Şekil 5.31 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve dipotasyum hidrojen fosfat ile yapılan 14 saatlik deneyin SEM görüntüsü.

5.4 Kalsiyum Hidroksit ve Diamonyum Hidrojen Fosfat ile Yapılan Deneyler

Kalsiyum hidroksitin ilk önce ortofosforik asit ardından dipotasyum hidrojen fosfat ile reaksiyon gerçekleştirilerek sulu çözeltilerden bor kazanımı incelendikten sonra yeni bir fosfat kaynağı ile çalışmalar genişletilmiştir. Deneyler borik asitten hazırlanışı Bölüm 4.1.3'de ifade edilen 500 ppm bor çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bor çözeltisinden çöktürme deneyleri için 60 mL, mineralizasyon deneyleri için ise 12 mL kullanılarak yapılmıştır.

XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılarak deneyler sonucunda elde edilen ürünün yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

5.4.1 Çöktürme yöntemi ile yapılan deneyler

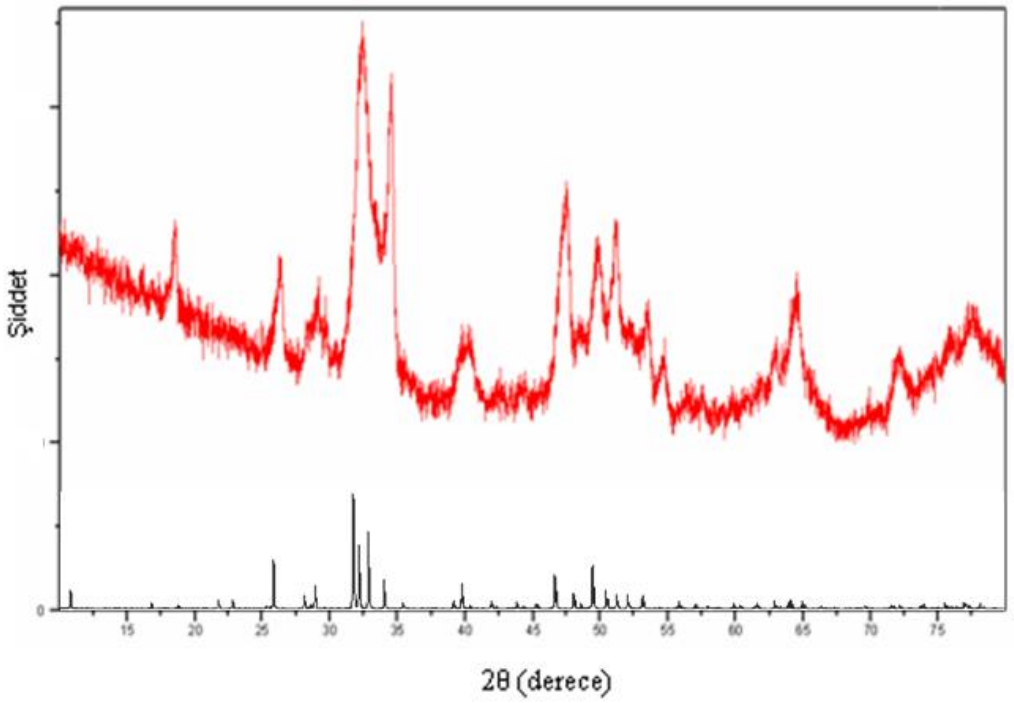
Çöktürme deneyleri için 6,00 g $Ca(OH)_2$ ile 4,04 g diamonyum hidrojen fosfat ($(NH_4)_2HPO_4$) 60 mL 500 ppm bor çözeltisinde reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon

90°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat sürelerinde gerçekleşmiştir. Diamonyum hidrojen fosfat ile 90°C'de gerçekleştirilen çöktürme deneylerinin bor analizi sonuçları Çizelge 5.12'de verilmiştir. 90°C'de gerçekleştirilen deneylerde en yüksek bor kazanımı 24 saatlik deneyde oluşmuş ve en yüksek bor kazanım veriminin % 84,37 olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.12 : 90°C'de diamonyum hidrojen fosfat kullanılarak yapılan deneyler.

T(°C)	t (saat)	C_e (ppm)	(% verim)	pH_{ilk}	pH_{son}
90	6	85,47	82,91	9,82	12,68
90	12	99,54	80,09	9,63	12,71
90	24	78,14	84,37	9,75	12,58

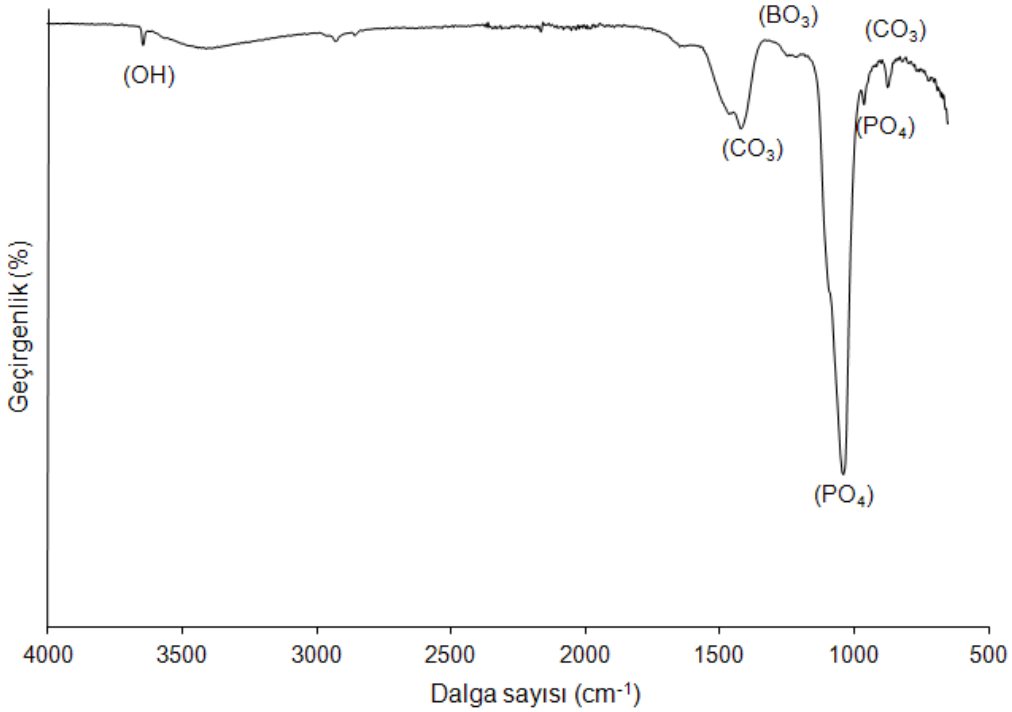
90°C sıcaklıkta 12 saatlik deneysel çalışmanın XRD deseni, Hughes ve arkadaşları tarafından yapılan hidoksiapatit çalışmasının XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.32'de verilmiştir [65]. Analiz sonucunda XRD deseni incelendiğinde oluşan ürünlerin $CaHPO_4$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ve B_6H_{10} bileşikleri olduğu gözlemlenmiştir.



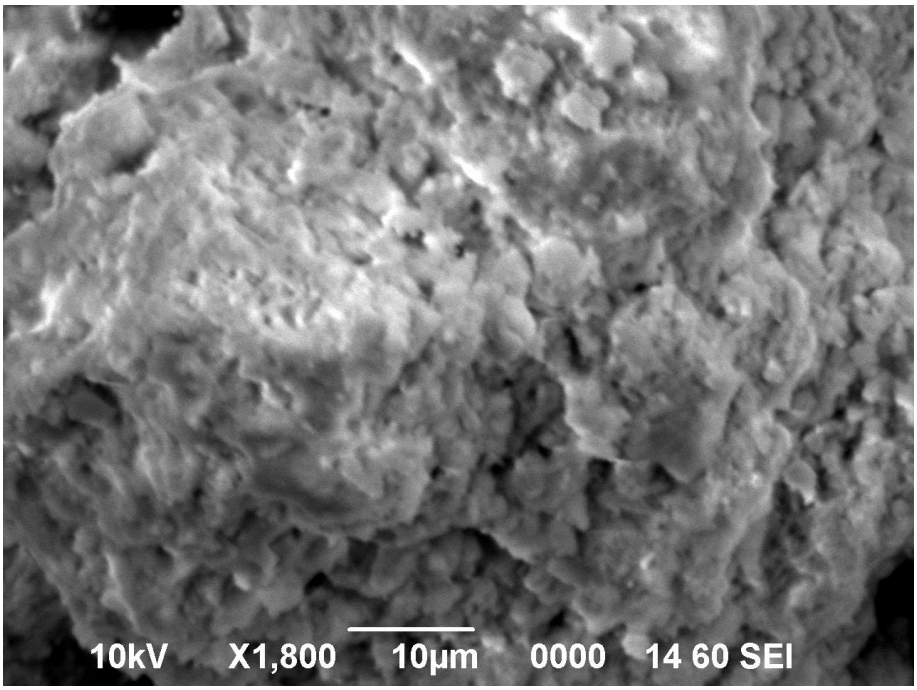
Şekil 5.32 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 12 saatlik deneyin XRD deseni.

90°C sıcaklıkta 12 saatlik deneyin FTIR analizi Şekil 5.33'de gösterilmiştir. 3644 cm^{-1} dalga boyundaki (OH^-) gerilme titreşiminin, Salas ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 3642 cm^{-1} dalga boyunda gözlendiği bildirilmiştir [77]. 1420 cm^{-1} ve 874 cm^{-1} dalga boylarında oluşan (CO_3) pikleri literatürde 1420 cm^{-1} ve 870 cm^{-1} olarak

verilmiştir [74]. 1228 cm^{-1} ve 1208 cm^{-1} dalga boyları arasında oluşan (BO_3) asimetrik gerilmesi 1213 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenmiştir [55]. 1040 cm^{-1} dalga boyundaki pik (PO_4) asimetrik gerilmesi ve 962 cm^{-1} dalga boyunda ise (PO_4) simetrik gerilmesi olarak gerçekleşmiştir [78].



Şekil 5.33 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 12 saatlik deneyin FTIR analizi.



Şekil 5.34 : 90°C'de kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 12 saatlik deneyin SEM görüntüsü.

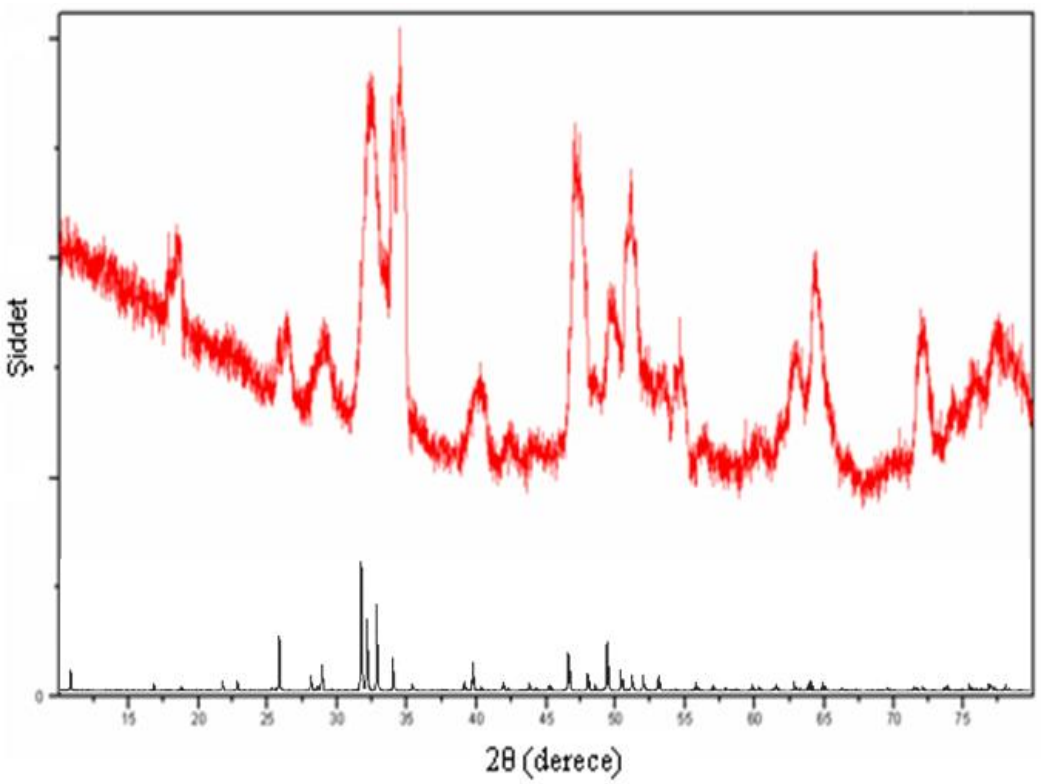
Kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile 90°C'de 12 saatlik deneysel çalışmanın sonucu olarak elde edilen numunenin SEM görüntüsü Şekil 5.34'te 1800 kat büyütülmüş olarak gösterilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde elde edilen numunenin düşük kristaliteye sahip amorf bir yapı olduğu gözlenmiştir. Swain ve Sarkar tarafından yapılan çalışmada fosfat kaynağı olarak diamonyum hidrojen fosfat kullanılmış, çöktürme yöntemiyle sentezlenen hidroksiapatit yüksek sıcaklıklarda ısıl işlemler ile daha stabil bir yapıya dönüştürülerek elde edilen toz numunenin kristal yapısının küresel olabileceği açıklanmıştır [79].

5.4.2 Mineralizasyon yöntemi ile yapılan deney

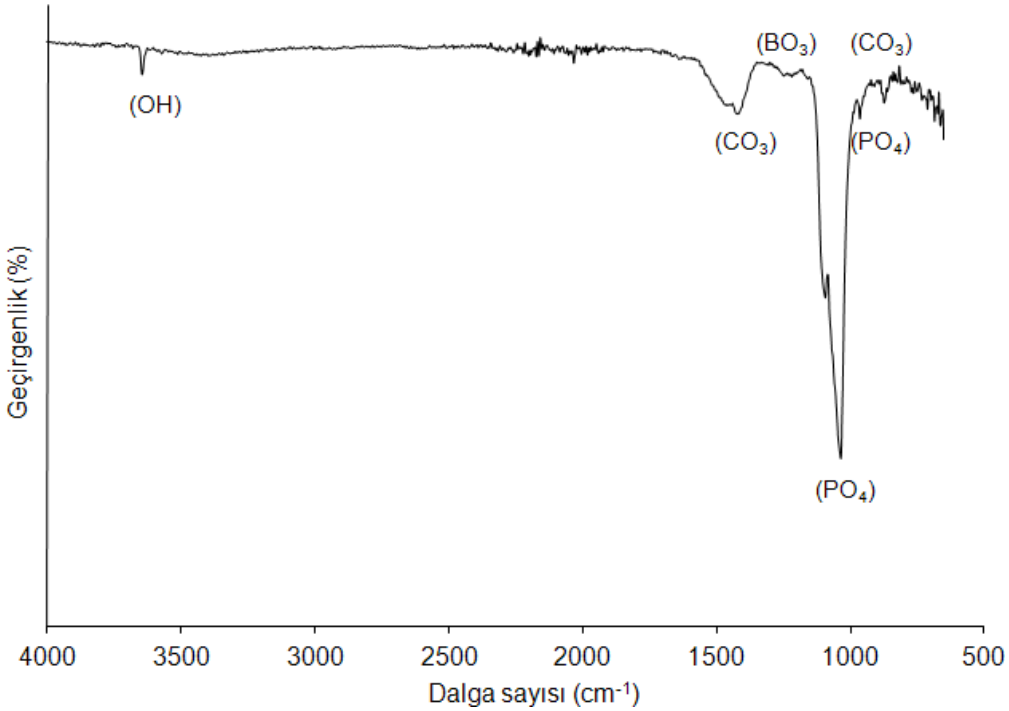
Kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan mineralizasyon deneylerinde; 1,20 $Ca(OH)_2$ ile 0,81 g diamonyum hidrojen fosfat 12 mL'lik Morey otoklavında 500 ppm bor çözeltisi ortamında reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon 150°C sıcaklıkta 14 saat süresinde gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda elde edilen sıvı faz Bölüm 4.1.4.1'de açıklanan bor tayini ile analiz edilmiş, ancak çözeltideki bor miktarı tespit edilememiştir. Elde edilen katı faz etüvde 90°C sıcaklıkta 12 saat kurutulmuştur. Elde edilen ürünün yapısının belirlenmesi için XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır.

150°C sıcaklıkta ve 14 saat boyunca gerçekleştirilen diamonyum hidrojen fosfat deneyinin XRD analizi, Hughes ve arkadaşları tarafından yapılan hidroksiapatit çalışmasının XRD deseni ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.35'te verilmiştir [65]. Analiz sonucunda XRD deseni incelendiğinde numunede, $CaHPO_4$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ve B_6H_{10} bileşiklerinin varlığı tespit edilmiştir.

150°C sıcaklıkta yapılan 14 saatlik diamonyum hidrojen fosfat deneyinin FTIR analizi Şekil 5.36'da verilmiştir. 3644 cm^{-1} dalga boyundaki (OH^-) gerilme titreşimi var olduğu görülmüştür [77]. 1416 cm^{-1} ve 873 cm^{-1} dalga boylarında oluşan (CO_3) pikleri literatürde 1412 cm^{-1} ve 873 cm^{-1} olarak verilmiştir [80,81]. 1228 cm^{-1} ve 1208 cm^{-1} dalga boyları arasında oluşan (BO_3) asimetrik gerilmesi 1217 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenmiştir [55]. 963 cm^{-1} dalga boyunda (PO_4) simetrik gerilmesi ve 1040 cm^{-1} dalga boyunda görülen hidroksiapatitin karakteristik piki (PO_4) asimetrik gerilmesi, Li ile Wang'ın kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat kullanarak hidroksiapatit eldesi çalışmasında sırasıyla 962 cm^{-1} ve 1042 cm^{-1} dalga boyları olarak verilmiştir [80].



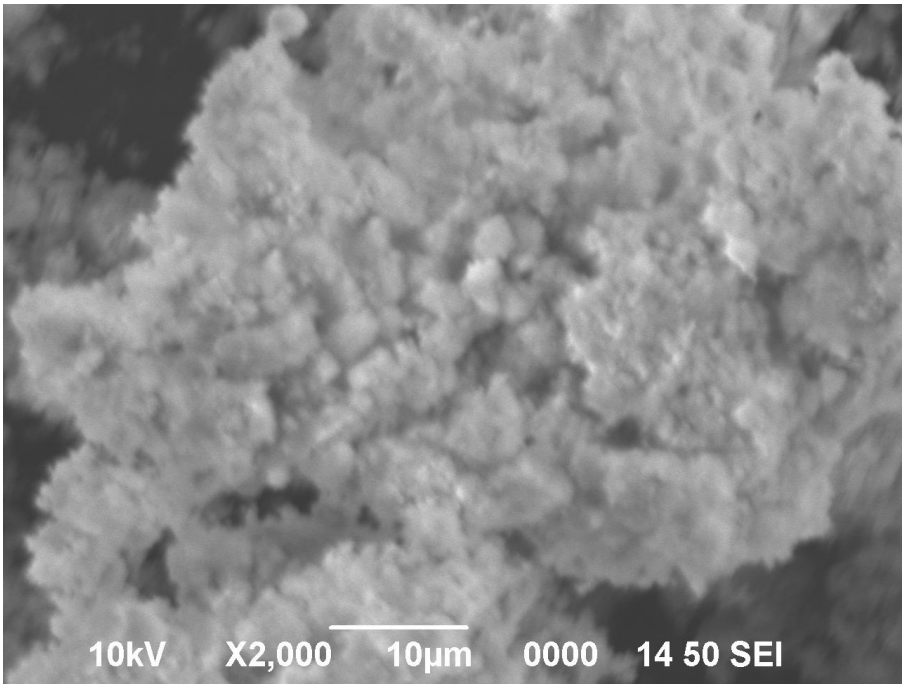
Şekil 5.35 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 14 saatlik deneyin XRD deseni.



Şekil 5.36 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 14 saatlik deneyin FTIR analizi.

Diamonyum hidrojen fosfat ve kalsiyum hidroksit ile 150°C'de 14 saatlik deneysel çalışmanın sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü Şekil 5.37'te 2000 kat büyütülmüş olarak gösterilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde elde edilen

numunenin düşük kristaliteye sahip amorf bir yapı olduğu gözlenmiştir. Sassoni ve arkadaşlarının, diamonyum hidrojen fosfat kullanarak hidroksiapatit eldesi için mineralizasyon yöntemi ile 300°C'de 2 gün süreli yapmış oldukları çalışmanın SEM analizi sonucunda kalsiyum fosfat fazlarının, gözeneklerin yüzeyinde ve tane sınırlarında oluştuğunu ifade etmişlerdir [82].



Şekil 5.37 : 150°C'de kalsiyum hidroksit ve diamonyum hidrojen fosfat ile yapılan 14 saatlik deneyin SEM görüntüsü.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kalsiyum hidroksitin ortofosforik asit, dipotasyum hidrojen fosfat ve diamonyum hidrojen fosfat ile farklı sıcaklık ve sürelerde iki farklı bor kazanım yöntemi ile yapılan sulu çözeltilerden bor kazanımında, en iyi bor kazanımının ortofosforik asit ile yapılan çalışmalar sonucunda olduğu görülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda sulu çözeltiden bor kazanımının yanında hidroksiapatitinde oluştuğu görülmüştür.

Çöktürme ve mineralizasyon yöntemlerinin uygulandığı deneysel çalışmalarda üç farklı fosfat kaynağıyla en fazla bor kazanımının olduğu deney, 150°C sıcaklıkta 14 saat sürede yapılan kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit kullanılan mineralizasyon deneyinde gözlemlenmiştir. Bu deneyde bor kazanım verimi % 96,83 olarak gerçekleşmiştir.

Bor kazanımı açısından; fosfat kaynağı olarak ortofosforik asit kullanıldığı zaman mineralizasyon yönteminin etkili olduğu, dipotasyum hidrojen fosfat kullanıldığında ise çöktürme yönteminin daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

XRD analizi değerlendirildiğinde, düşük sıcaklıkta yapılan çalışmalarda hidroksiapatit oluşumunun yanında monetitin ($CaHPO_4$) baskın bir şekilde oluştuğu görülmüştür. Ayrıca ortofosforik asit ile yapılan 90°C sıcaklıktaki 2 saat süreli çöktürme deneyinde bir kalsiyum borat bileşiği olan $CaB_3O_3(OH)_5.2(H_2O)$ yapısının elde edildiği tespit edilmiştir. Kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit kullanılarak gerçekleştirilen 130°C sıcaklıktaki 14 saat süreli mineralizasyon deneyi hariç fosfat kaynağı kullanılan mineralizasyon deneylerinin tamamında B_6H_{10} bileşiğinin elde edildiği görülmüştür.

Deneysel çalışmalardan sonucunda elde edilen katı numunelerin FTIR analizleri incelendiğinde fosfat kaynağı kullanılan deneylerde apatitik yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. Hidroksiapatitin (PO_4) fonksiyonel grubuna ait karakteristik piki olan (PO_4) asimetrik gerilme titreşimi baskın bir şekilde görülmüş ve 1034 cm^{-1} ile 1047 cm^{-1} dalga boyları arasında oldukları tespit edilmiştir.

SEM görüntüleri ışığında mineralizasyon yöntemi ile elde edilen ürünlerinin kristal yapısının daha düzenli olduğu ve ortofosforik asit ile yüksek kalitede hidroksiapatit elde edildiği görülmüştür.

Özellikle çöktürme deneyleri sonucu elde edilen hidroksiapatit için ısıl işlem uygulanabileceği ve ısıl işlem sonrası sinterlenerek kristalitesinin artırılabileceği öngörülmektedir.

Hidroksiapatittin kristalitesini artırmak için alkol veya amin grubu gibi katkı maddelerini kullanma ve özellikle kimyasal çöktürme yöntemi ile hidroksiapatit sentezinde uygulanan yaşlandırma işlemi araştırılabilir.

Çalışmalar sonucu elde edilen hidroksiapatittin insan vücuduna uyumluluğu ve gösterdiği tepkimeleri incelemek amacıyla yapay vücut sıvısında deneyler yapılması önerilmiştir. Ayrıca in vivo ve in vitro çalışmalar da yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

[1] **Çalık, A.** 2002. Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri. *Mühendis ve Makine Dergisi.* **508**, 36-41, Ankara, Türkiye.

[2] **DPT,** 2008. Dokuzuncu Kalkınma Planı Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor-Soda Külü-Krom Kimyasalları Çalşıma Grubu Raporu, Ankara, Türkiye.

[3] **Kılıç, A. M., Özen Kılıç, Ö. ve Andaç, İ.,** 2009. Türkiye Bor Madenciliği, Dünya Bor Piyasasındaki Durumu ve Ekonomik Açıdan Önemi, *IV. Uluslararası Bor Sempozyumu,* Eskişehir, Türkiye.

[4] **WHO**, 2009**.** Boron in drinking water — background document for development of WHO guidelines for drinking water quality, Geneva, İtalya.

[5] **Kar, Y., Şen, N. and Demirbaş, A.,** 2006. Boron Minerals in Turkey, Their Application Areas and Importance for the Country's Economy, *Minerals&Energy*, **20**, 3-4, 2-10.

[6] **WHO,** 2008. Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition Incorporating The First And Second Addenda Volume 1 Recommendations, Geneva, İtalya.

[7] **Buluttekin, M. B.,** 2008. Bor Madeni Ekonomisi: Türkiye'nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri. *2. Ulusal İktisat Kongresi,* 20-22 Şubat, İzmir, Türkiye.

[8] **DPT,** 1995. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Ankara, Türkiye.

[9] **Uslu, T.,** 2009. Potential Use of Boron for Energy Production and Storage Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, **31** (7), 610–618.

[10] **ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü,** 2009. 2009–2013 Stratejik Plan, Ankara, Türkiye.

[11] **ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü,** 2010. Bor Sektör Raporu**,** Ankara, Türkiye.

[12] **Uslu, T.,** 2007. Bor Madeninin Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması, TMMOB Türkiye VI. Enerji Sempozyumu-Küresel Enerji Politikaları Ve Türkiye Gerçeği, 22-24 Ekim, Ankara, Türkiye.

[13] **DPT,** 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt II(Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu, Ankara, Türkiye.

[14] **Kusachi, I., Takechi, Y., Henmi, C. And Kobayashi, S**., 1998. Parasibirskite, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan, *Mineralogical Magazine*, Vol. **62** (4), 521-525.

[15] **Takahashi, R., Kusachi, I. and Mıura, H.,** 2010. Crystal structure of parasibirskite ($CaHBO_3$) and polymorphism in sibirskite and parasibirskite, journal of Mineralogical and Petrological Sciences, Vol. **105**, 70-73.

[16] **Rio Tinto**, 2010. 2009 Annual Report, Londra, İngiltere.

[17] **Arslan, F., Arslan, C. and Çelik, M. S.,** 1999. Arsenic removal through the decrepitation of colemanite ores, *Powder Technology*, Vol.**103**, 260-264.

[18] **ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü,** 2010. Faaliyet Raporu , Ankara, Türkiye.

[19] **ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü,** 2011. Product Catalogue**,** Ankara, Türkiye.

[20] **Poslu, K., ve Arslan, İ., H.,** 1995. Dünya Bor Mineralleri ve Bileşikleri Üretiminde Türkiye'nin Yeri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye.

[21] **Garrett, D**., 1998. *Borates : Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use*, San Diego Academic Pres.

[22] **Demir, C.,** 2006. Bor minerallerinin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye.

[23] **Gülşen, G.,** 2009. Güç tutuşur kumaş üretiminde bor bileşiklerinin kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi,* Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye.

[24] **Özmen, L.,** 2008. Uluslar arası ilişkiler teorilerinde güç kavramı ve teknolojik güç içerisinde bor madeninin stratejik önemi, *Yüksek Lisans Tezi,* Beykent Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

[25] **Uygan, D. ve Çetin, Ö.,** 2004. Bor'un Tarımsal ve Çevresel Etkileri: Seydisuyu Su Toplama Havzası, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 527-540, Eskişehir, Türkiye.

[26] **Uçkun, Z.,** 2006. Bor maruziyetinin insanlar üzerindeki genotoksik etkilerinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi,* Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

[27] **Okur, R.,** 2008. Hatay bölgesinde yetişen çeşitli sebze ve meyvelerdeki bor seviyelerinin belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, Türkiye.

[28] **Demir, B., S.,** 2005. Borun insan ve bitki için önemi ve bazı üzüm çeşitlerinde bor tayini, *Yüksek Lisans Tezi,* Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.

[29] **Bentli., T., Özdemir, O., Çelik, M. S. ve Ediz, N.,** 2002. Bor atıkları ve değerlendirilme stratejileri, *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, 250-258, Kütahya, Türkiye.

[30] **Kalafatoğlu, İ. E., Özdemir, S. S., İşbilir, F., Örs, S. N., Yılmaz, A. ve Koral, M.,** 2000. Bor, sülfat ve arsenik içeren atık suların arıtımı ve bor bileşiklerinin geri kazanımı, Türk Patent Enstitüsü, No: TR 1999 01637 A1 tarih: 21.11.2000.

[31] **Byrappa, K. and Yoshimura, M.,** 2001. Handbook of Hydrothermal Technology, *William Andrew Publishing*, London, İngiltere.

[32] **Suchanek, W. L., Lencka, M. M. and Riman R. E.,** 2004. Aqueous systems at elevated temperatures and pressures: physical chemistry in water, steam and hydrothermal solutions, p. 717–744, Eds. Palmer, D. A., Ferna´ndez-Prini, R. and Harvey A. H., Elsevier Ltd., Amsterdam.

[33] **Itakura, T., Sasai, R. and Itoh, H.,** 2005. Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization, *Water Research,* **39**, 2543-2548.

[34] **Tsai, H. C. and Lo, S. L.,** 2011. Boron removal and recovery from concentrated wastewater using a microwave hydrothermal method, *Journal of Hazardous Materials,* **186,** 1431-1437.

[35] **EPA,** 2000. Wastemater technology fact sheet chemical precipitation, EPA 832-F-00-018, Washington, USA.

[36] **Cengeloglu, Y., Tor, A., Arslan, G., Ersoz, M. ve Gezgin, S.,** 2007. Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud, *Journal of Hazardous Materials,* **142,** 412-417.

[37] **Yılmaz, A. E., Boncukoglu, R., Yılmaz, M. T. ve Kocakerim, M. M.,** 2005. Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor, *Journal of Hazardous Materials,* **B117,** 221-226.

[38] **Dydo, P., Turek, M., Ciba, J., Trojanowska, J. and Kluczka, J.,** 2005. Boron removal from landfill leachate by means of nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination,* **185,** 131-137.

[39] **Glueckstern, P. and Priel, M.,** 2007. Boron removal in brackish water desalination systems, *Desalination,* **205,** 178-184.

[40] **Oren, Y., Linder, C., Daltrophe, N., Mirsky, Y., Skorka, J. and Kedem, O.,** 2006. Boron removal from desalinated seawater and brackish water by improved electrodialysis, *Desalination,* **199,** 52-54.

[41] **Yazicigil, Z. and Oztekin, Y.,** 2006. Boron removal by electrodialysis with anion exchange membranes, *Desalination,* **190,** 71-78.

[42] **Park, J.,** 2008. *Bioceramics: properties, characterizations, and applications,* **Ch. 9,** 183-203, Springer Science Business Media, New York, USA.

[43] **Murugan, R., and Ramakrishna, S.,** 2005. Development of nanocomposites for bone grafting, *Composites Sciences and Technology,* **65,** 2385-2406.

[44] **Chenglin, C., Jingchuan, Z., Zhongda, Y. and Shidong, W.,** 1999. Hydroxyapatite–Ti functionally graded biomaterial fabricated by powder metallurgy, *Materials Sciences and Engineering,* **A271,** 95-100.

[45] **Gu, Y. W., Loh, N. H., Khor, K. A., Tor, S. B. and Cheang, P.,** 2002. Spark plasma sintering of hydroxyapatite powders, *Biomaterials,* **23,** 37-43.

[46] **Cömert, I.,** 2005. Biyomalzemelerin gelişimine toz metalurjisinin etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

[47] **Nemodruk, A. A., Karalova, Z. K. and Kondor, R. T.,** 1969. *Analytical Chemistry of Boron*, Ann Arbor- Humphrey Science Publishers, London, 267.

[48] **Braman, R. S.,** 1968. Boron Determination, in *Encyclopedıa of Industrial Chemical Analysis*, Volume 7, pages 384-423.Eds: F. D. Snell and Hilton, John Wiley & Sons, Inc., New York.

[49] **Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. and Crouch, S. R.,** 2004. Fundemantals of analytical chemistry, Thomson Learning, CA.

[50] **Remy, P., Muhr, H., Plasari, E. and Ouerdiane, I. ,** 2005. Removal of boron from wastewater by precipitation of a sparingly soluble salt, *Environmental Progress,* **24, 1,** 105-110.

[51] **Zhao**, **G., Zhang, L. , Wang, J., Li, J., Qian, Q., Pan, X. and Gu, Y.**, 2011. Synthesis of thorn-like $Ca_2B_2O_5{\cdot}H_2O$ by hydrothermal method, *Bull. Mater. Sci.,* **34, 6,** 1197-1199.

[52] **Irawan, C., Kuo, Y. and Liu, J. C.**, 2011. Treatment of boron-containing optoelectronic wastewater by precipitation process, *Desalination*, **280,** 146-151.

[53] **Sargin, Y., Kizilyalli, M., Telli, C. and Güler, H.**, 1997. A new method for the solid-state synthesis of tetracalcium phosphate, a dental cement: X-Ray powder diffraction and IR studies, *Journal of the European Ceramic Society,* **17,** 963-970.

[54] **Liu, J. , Ye, X., Wang, H., Zhu, M., Wang, B. and Yan, H.**, 2003. The influence of pH and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method, *Ceramics International,* **29,** 629-633.

[55] **Ternane, R., Cohen - Adad, M. Th., Panczer, G., Goutaudier, C., Kbir - Ariguib, N., Trabelsi-Ayedi, M., Florian, P. and Massiot, D.**, 2002. Introduction of boron in hydroxyapatite: synthesis and structural characterization, *Journal of Alloys and Compounds,* **333,** 62-71.

[56] **Liu, Z. H., Zuo, C. and Li, S.**, 2004. Synthesis and thermochemistry of $2CaO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$, *Thermochimica Acta,* **424,** 59-62.

[57] **Dickens, B., Bowen, J. S. and Brown, W. E.**, 1971. A refinement of the crystal structure of $CaHPO_4$ (synthetic monetite), *Acta Crystallogr,* **B 28,** 797-806.

[58] **Guo, X. and Xiao, P.**, 2006. Effects of solvents on properties of nanocrystalline hydroxyapatite produced from hydrothermal process, *Journal of the European Ceramic Society,* **26,** 3383-3391.

[59] **Neira, I. S. ,Kolen'ko, Y. V., Lebedev, O. I., Tendeloo, G. V., Gupta, H. S., Guitian, F. and Yoshimura, M.**, 2009. An effective morphology

control of hydroxyapatite crystals via hydrothermal synthesis, *Crystal Growth & Design*, **9,** 466-474.

[60] **Ternane, R. , Boulon, G. , Guyot, Y. , Cohen-Adad, M. T. , Trabelsi-Ayedi, M. and Kbir-Ariguib, N.** , 2003. Crystal growth, structural and spectroscopic characterization of undoped and Yb^{3+}-doped oxyboroapatite fibers, *Optical Materials*, **22,** 117-128.

[61] **Bernard, L., Freche, M., Lacout, J. L. and Biscans, B.**, 2000. Modeling of the dissolution of calcium hydroxyde in the preparation of hydroxyapatite by neutralization, *Chemical Engineering Science*, **55,** 5683-5692.

[62] **Prakash, K. H. , Kumar, R., Ooi, C. P., Cheang, P. and Khor, K. A.**, 2006. Apparent solubility of hydroxyapatite in aqueous medium and its influence on the morphology of nanocrystallites with precipitation temperature, *Langmuir*, **22,** 11002-11008.

[63] **Manafi, S., Rahimipour, M. R., Yazdani, B., Sadrnezhaad, S. K. and Amin, M. H.**, 2008. Hydrothermal synthesis of aligned hydroxyapatite nanorods with ultra-high crystallinity, *IJE Transactions B: Applications*, **21, 2,** 109-116.

[64] **Chen, F. , Wang, Z. C. and Lin C. J.**, 2002. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite chitosan nano-composite for use in biomedical materials, *Materials Letters*, **57,** 858-861.

[65] **Hughes, J. M., Cameron, M. and Crowley, K. D.**, 1989. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatite, *American Mineralogist*, **74,** 870-876.

[66] **Gündoğmaz, G. ve Güler, H.**, 2008. Kolemanit ve diamonyum fosfatın farklı yüksek sıcaklıklarda oluşturduğu ürünlerin yapılarının karakterizasyonu, *BAÜ FBE Dergisi*, **10, 1,** 3-18.

[67] **Lazic, S., Zec, S., Miljevic, N. and Milonjic, S.**, 2001. The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipateted from calcium hydroxide and phosphoric acid, *Thermochimica Acta*, **374,** 13-22.

[68] **Han, J. K., Song, H. Y., Saito, F. And Lee, B. T.,** 2006. Synthesis of high purity nano-sized hydroxyapatite powder by microwave-hydrothermal method, *Materials Chemistry and Pyysics*, **99,** 235-239.

[69] **Koutsopoulos, S.,** 2002. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods, *Journal of Biomedical Materials Research*, **62, 4,** 600-612.

[70] **Baykal, A. ve Kızılyalı, M.,** 2003. Bor ihtitiva eden apatit yapıların sentezi ve karakterizasyonu, *BAÜ FBE Dergisi*, **5, 1,** 153-160.

[71] **Huang, W., Day, D. E., Kittiratanapiboon, K. and Rahaman, M. N.**, 2006. Kinetics and mechanisms of the conversion of silicate (45S5), borate, and borosilicate glasses to hydroxyapatite in dilute phosphate solutions, *J Mater Sci: Mater Med*, **17,** 583-596.

[72] **Wang, Y., Zhang, S., Wei, K., Zhao, N., Chen, J. and Wang, X.,** 2006. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanopowders using cationic surfactant as a template, *Materials Letters,* **60,** 1484-1487.

[73] **Li, Y., Rahaman, M. N., Fu, Q., Bal, B. S., Yao, A. and Day, D. E.,** 2007. Conversion of bioactive borosilicate glass to multilayered hydroxyapatite in dilute phosphate solution, *J. Am. Ceram. Soc.,* **90, 12,** 3804-3810.

[74] **Suchanek, W. L., Shuk, P., Byrapp, K., Riman, R. E., TenHuisen, K. S. and Janas, V. F.,** 2002. Mechanochemical–hydrothermal synthesis of carbonated apatite powders at room temperature, *Biomaterials,* **23,** 699-710.

[75] **Padmanabhan, S. K., Balakrishnan, A., Chu, M. C., Lee, Y. J., Kim, T. N. and Cho, S. J.,** 2009. Sol–gel synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods, *Particuology,* **7,** 466-470.

[76] **Han, X. and Day, D. E.,** 2007. Reaction of sodium calcium borate glasses to form hydroxyapatite, *J Mater Sci: Mater Med,* **18,** 1837-1847.

[77] **Salas, J., Benzo, Z. and González, G.,** 2004. Synthesis of hydroxyapatite by mechanochemical transformation, *Rev. LatinAm. Metal. Mater.,* **24, 1,** 12-16.

[78] **Arsad, M. S. M., Lee, P. M. and Hung, L. K.,** 2011. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles and β-TCP particles, *2nd International Conference on Biotechnology and Food Science*, **7,** 184-188, Singapore.

[79] **Swain, S. K. and Sarkar, D.,** 2011. A comparative study: Hydroxyapatite spherical nanopowders and elongated nanorods, Ceramics International, **37,** 2927-2930.

[80] **Li, Z. and Wang, P.,** 2005. Preparation of nanosized hydroxyapatite particles at low temperatures, *Journal of Materials Science,* **40,** 6589-6591.

[81] **González, G., Sagarzazu, A. and Villalba, R.,** 2006. Mechanochemical transformation of mixtures of $Ca(OH)_2$ and $(NH_4)_2HPO_4$ or P_2O_5, *Materials Research Bulletin*, **41,** 1902-1916.

[82] **Sassoni, E., Naidu, S. and Scherer, G. W.,** 2011. The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate Stones, *Journal of Cultural Heritage*, **12, 4,** 346-355.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Yusuf YAĞMUR
Doğum Yeri ve Tarihi: Amasya – 01.05.1981
Adres : Esenler / İSTANBUL
E-Posta : yusufyagmur@gmail.com
Lisans : İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği (2007)