

# BORİK ASİT ÜRETİMİNDE AMONYUM TUZLARI, İNORGANİK VE ORGANİK ASİT LIÇ SİSTEMLERİNİN İNCELENMESİ

An Overview of Leaching Systems of Ammonium Salts, Inorganic and Organic Acids in the Production of Boric Acid

Geliş (received) 14 Ağustos (August) 2008; Kabul (accepted) 01 Kasım (November) 2008

Ata AKÇIL(\*)  
Ayşenur TUNCUK(\*\*)  
Hacı DEVECİ(\*\*\*)

## ÖZET

Türkiye yaklaşık 800 milyon ton rezervi ile dünyanın en büyük bor kaynaklarına sahiptir. Kolemanit, üleksit ve tinkal Türkiye'de en fazla çıkartılan bor mineralleridir. Bu mineraller rafine boraks, perborat, boraks dekahidrat ve borik asit gibi çeşitli bor bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak kullanılırlar. Bu bor bileşikleri özellikle cam, seramik ve deterjan sanayileri gibi farklı endüstrilerde kullanılmaktadır. En önemli bor bileşiklerinden biri olan borik asit, hidrometalürjik bir yöntemlerle, genellikle kolemanit cevher ve konsantrelerinin yüksek sıcaklıklarda sülfürik asitle liçi ve yüklü/doymun liç çözeltilerinden borik asitin kristallendirilmesi ile elde edilmektedir. Ancak, özellikle son yıllarda, sülfürik asite alternatif olarak diğer inorganik asitler, organik asitler ve amonyum tuzları borik asit üretimi için geniş bir şekilde araştırılmıştır. Borik asit, bu reaktiflerle bor minerallerinin hidrometalürjik reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Bu makalede, bor bileşiklerinin endüstrideki kullanım alanları, borik asit üretimi, potansiyel reaktif sistemleri ve kimyasal esasları incelenmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Borik asit, Liç, Asit, Amonyum tuzu

## ABSTRACT

Turkey has the largest boron resources in the world with an estimated ore reserve of approximately 800 million tonnes. Colemanite, ulexite and tincal are the most important boron minerals that are mined in Turkey. These minerals are used as the raw materials in the production of various boron compounds such as refined borax, perborate, borax decahydrate and boric acid for use in different industries including glass, ceramic and detergent industries. One of the most significant boron compounds, the boric acid is produced by hydrometallurgical processes, which generally involve the sulphuric leaching of colemanite ores/concentrates at high temperatures followed by the crystallization of boric acid from loaded/saturated solutions at low temperatures. However, in recent years, potential reagent systems (other inorganic acids, organic acids and ammonium salts) have been extensively investigated as an alternative to sulphuric acid treatment for the extraction of boric acid. In this paper, the industrial use of boron compounds, production of boric acid, potential reagent systems and their chemical fundamentals were critically reviewed.

**Keywords:** Boric acid, Leaching, Acid, Ammonium salt

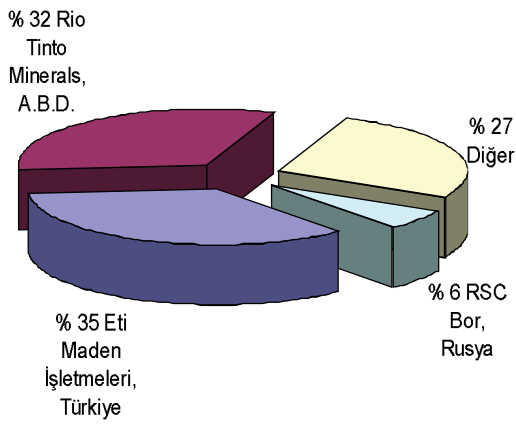
(\*) Doç. Dr., Süleyman Demirel Üniversitesi, Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, ISPARTA, ata@mmf.sdu.edu.tr

(\*\*) Okutman, Süleyman Demirel Üniversitesi, Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, ISPARTA

(\*\*\*) Doç. Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, TRABZON

## 1. GİRİŞ

Bor, ülkemizin sahip olduğu en önemli endüstriyel hammaddedir. Ülkemiz dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 63'üne sahiptir (Çizelge 1). Ülkemiz yaklaşık 800 milyon ton olan bor rezervi ile dünya ham bor ihtiyacının % 95'ini karşılamaktadır. Türkiye, dünya bor ihtiyacını 400 yıl karşılayabilecek bor rezervine sahiptir (Pehlivan, 2003). Dünya bor cevheri ve bileşikleri üretiminde ilk sırayı Türkiye ve Amerika almaktadır. Firmalar bazında dünyadaki bor üretimi Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Dünya bor üretimi (Roskill, 2006).

Çizelge 1. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bazında Dünya Toplam Bor Rezervleri (www.boren.gov.tr)

| Ülke                 | Rezerv Miktarı (10 <sup>3</sup> ton) | % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| Türkiye              | 803 000                              | 63,0                            |
| A.B.D.               | 209 000                              | 16,4                            |
| Rusya                | 136 000                              | 10,7                            |
| Şili                 | 41 000                               | 3,2                             |
| Çin Halk Cumhuriyeti | 36 000                               | 2,8                             |
| Peru                 | 22 000                               | 1,7                             |
| Bolivya              | 19 000                               | 1,5                             |
| Arjantin             | 9 000                                | 0,7                             |
| Toplam               | 1 275 000                            | 100                             |

Kolemanit, üleksit ve tinkal, ülkemiz bor yataklarını oluşturan en önemli bor mineralleridir. Türkiye'deki bor yatakları Eskişehir-Kırka, Bursa-Kestelek, Balıkesir-Bigadiç ve Kütahya-Emet yörelerinde bulunmaktadır. Ülkemizdeki toplam bor rezervinin % 64,4'ünü kolemanit, % 31,8'ini tinkal ve % 3,7'sini üleksit minerali oluşturmaktadır (DPT, 2001).

Bor, doğada 150'ye yakın farklı mineral şeklinde tanımlanmış olsa da ticari önemi olan bor mineralleri tinkal, kolemanit, üleksit olarak sıralanabilir (Harben ve Dickson, 1985). Bor mineralleri içerdikleri bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yüzdesi oranında değer kazanmaktadırlar ve kimyasal bileşimlerine, içerdikleri su oranına, kristal yapılarına göre isimlendirilirler. Çizelge 2'de ticari öneme sahip bor mineralleri verilmektedir.

Çizelge 2. Önemli Bor Mineralleri (Kistler ve Helvacı, 1985)

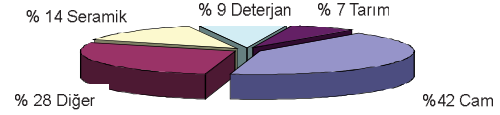
| Mineral         | Kimyasal Formülü  | % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | % H <sub>2</sub> O | Sertliği | Özgül Ağırlığı (g/cm <sup>3</sup> ) | Bulunduğu Yer                  |
|-----------------|---|---------------------------------|--------------------|----------|-------------------------------------|--------------------------------|
| Kolemanit       | 2CaO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O                    | 50,8                            | 21,9               | 4-4,5    | 2,42                                | Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D |
| Üleksit         | Na <sub>2</sub> O.2CaO.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .16H <sub>2</sub> O | 43,0                            | 35,5               | 2,5      | 1,95-2                              | Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin |
| Tinkal (boraks) | Na <sub>2</sub> O.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O      | 36,5                            | 47,2               | 2-2,5    | 1,7                                 | Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D    |

## 2. BOR BİLEŞİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

Halen birçok endüstri dalında yaygın olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin önemi ve kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin yaklaşık olarak % 10'u doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır (Aytekin, 1991).

Eti Maden İşletmeleri tarafından üretilmekte olan ham ve rafine bor ürünlerinin yaklaşık % 92'si ihraç edilmekte, kalan kısmı ise; cam ve cam elyafı, seramik, deterjan, tarım ve kimya sanayilerinde kullanılmaktadır. Bazı alanlarda konsantre bor ürünleri kullanılmakla beraber bor mineralleri, genel olarak, rafine bor bileşiklerine ve özel bor kimyasallarına dönüştürüldükten sonra geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Cam endüstrisinden seramik, sabun ve deterjanlara, gübre ve

tarımsal ilaçlardan aleve dayanıklı malzemelere, yakıt pillerinden nükleer uygulamalara kadar çok farklı sektörlerde 250 çeşit bor ürünleri günümüz teknolojisinde önemli bir yere sahiptir (Sümer, 2004; www.etimaden.gov.tr, 2008).



Şekil 2. Dünya bor kullanımı sektörel dağılımı (www.etimaden.gov.tr, 2008).

Bazı önemli konsantre ve rafine bor bileşiklerinin kullanım alanları Çizelge 3'te verilmektedir.

Çizelge 3. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları (www.etimaden.gov.tr, 2008)

| Ürün                           | Kullanım Alanları  |
|--------------------------------|--|
| Kolemanit                      | Tekstil kalite cam elyafı, bor alaşımları, metalurjik cüruf yapıcı, nükleer atık depolama  |
| Üleksit ve Probertit           | Yalıtım cam elyafı, borosilikat camlar, gübre  |
| Tinkal                         | Rafine borların üretimi (deka-penta), sodyum perborat, susuz boraks, disodyum oktaborat, pentaborat, metaborat   |
| Borik Asit                     | Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer uygulamalar, yangın geciktiriciler, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalistler, cam, cam elyaf, emaye, sır, antiseptikler, kozmetik               |
| Susuz Boraks                   | Gübreler, cam elyaf, cam, metalurjik cüruf yapıcı, emaye- sır, yangın geciktirici, kaynak-lehimcilik   |
| Sodyum Perborat                | Deterjan ve beyazlatıcılar, tekstil, dezenfektan ve diş macunları  |
| Disodyum Metaborat             | Yapıştırıcı, deterjanlar, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil   |
| Sodyum Pentaborat              | Yangın geciktiriciler, gübreler  |
| Rafine Boraks Dekahidrat       | Yapıştırıcılar   |
| Rafine Boraks Pentahidrat      | Çimento, ilaç ve kozmetikleri, korozyon önleyici, böcek ve mantar zehirleri, elektrolitik rafinasyon, gübreler, yangın geciktiriciler, cam, cam elyafı, böcek ve bitki öldürücü, deri ve tekstil |
| Disodyum Oktaborat Tetrahidrat | Yangın söndürücüler, gübreler, tarım ilaçları ve ağaç koruyucular  |

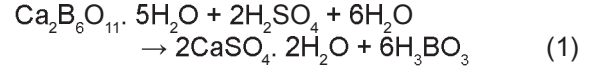
### 3. BORİK ASİT ÜRETİMİ

Borik asit, cevherlerde yer alan kalsiyum, sodyum, magnezyum gibi elementlerin gerekmediği yerlerde bor kaynağı olarak kullanılan ve bütün bor cevherlerinden yaş kimyasal (hidrometalurjik) yöntemlerle elde edilen nihai üründür. Yaklaşık % 43'ünün su olması sebebiyle, susuz gerçekleştirilen üretimlerde bor oksit üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, borik asidin orto, meta gibi formları mevcut olup kararsız bir yapıya sahiptir. Bu yüzden içerdiği sudan arındırılarak yani bor oksit olarak kullanımı tercih edilmektedir (DPT, 2001).

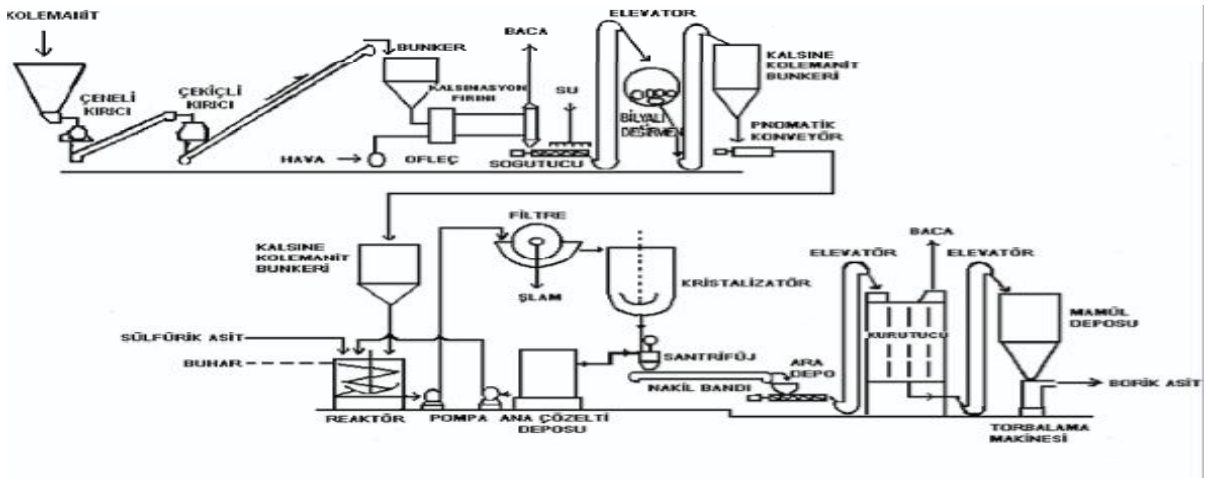
Birçok sanayi alanında kullanılan borik asit (Çizelge 2), ülkemizde üretilen bor bileşiklerinden en önemlisidir. Yaklaşık 100.000 ton borik asit üretim kapasitesine sahip batı Avrupa'daki tesislerde genellikle Türkiye kolemanitleri kullanılmaktadır. Türkiye'de borik asit, Etibank'ın Emet ve Bandırma'daki tesislerinde üretilmektedir (Balkan ve Tolun, 1979; Sertkaya, 2007).

Özellikle, 1998 yılında dünyada borik asit kapasitesinin artması ve borik asidin büyük oranda kolemanit yerine kullanılabilmesi nedeniyle kolemanit fiyatları düşmüş borik asit fiyatları ise yükselmiştir. Bu sebeple, borik asit ve bor oksit üretimi cevher zenginleştirme işlemlerinden çok daha karlı durumdadır (DPT, 2001). Hem sanayi ve tüketici ürünlerinde hem de ileri malzeme üretiminde geniş uygulama alanına sahip bor oksidin özellikleri, bor içeriği ve saflığı, kullanımı açısından son derece önemlidir.

Borik asit, genellikle kolemanit cevher ve/veya konsantrelerinden hidrometalurjik yöntemlerle üretilir. Bu yöntemler esas olarak, kolemanitin sülfürik asit ile liçi (Bağıntı-1) ve yüklü liç çözeltilerinden borik asidin kristalizasyonu adımlarını kapsar.



Şekil 3'te borik asit üretimi yapılan Bandırma borik asit üretim tesisinin genel akım şeması görülmektedir. Kolemanit cevheri önce boyut küçültme işlemine tabi tutulur. Bazı durumlarda kırma işlemi takiben,  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriğini arttırmak ve safsızlıkları (kil ve arsenik mineralleri gibi) uzaklaştırmak için, (Etibor-Emet ve Bandırma tesislerinde olduğu gibi) ön zenginleştirme işlemi uygulanabilir. Cevher, çeneli kırıcılarda 35-50 mm'ye ve sonra çekiçli kırıcıda 10 mm'ye kadar kırılarak, bilyeli değirmende 1 mm'ye kadar öğütülür. Öğütülmüş kolemanit, sürekli çalışan mekanik karıştırıcı reaktörlerde % 92,5'lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'le 95°C'de liç işlemine tabi tutulur. Liç işlemi takiben pulp, filtreden süzülerek, yüklü liç çözeltisi çoğunlukla jipsten oluşan artık katı kısımdan ayrılır. Yüklü liç çözeltisi, kristallendiricide 30°C'ye kadar soğutulur, borik asit kristallendirilir. Borik asit kristalleri santrifüjlenerek, çözeltilen ayrılır. Çözelti liç reaktörlerine tekrar pompalanırken, santrifüjden alınan nemli kristaller kurutucuda kurutulur (Erdoğan, 1991).



Şekil 3. Borik asit üretimi akım şeması (DPT, 2001).

#### 4. BORİK ASİT ÜRETİMİNDE ALTERNATİF, POTANSİYEL LIÇ SİSTEMLERİ

Borik asit üretiminde genellikle düşük maliyetli olması nedeniyle kullanılan sülfürik asit çevresel problemlere neden olduğundan sülfürik asite alternatif ve potansiyel reaktif sistemleri geliştirilmektedir. Çevreye zararlı etkisi az ve yan ürün eldesine ve yüksek verimle borik asit üretimine olanak sağlayabilen reaktif sistemleri önemli bir potansiyele sahip reaktif sistemleri olarak değerlendirilmektedir.

##### 4.1. İnorganik Asitler

İnorganik asitler, özellikle sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), nispeten düşük maliyetlerinden dolayı hidrometalurjik işlemlerde liç reaktifi olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar. Liç reaktifi olarak kullanılan inorganik asitlerin çoğu yüksek bir asiditeye sahip olduğundan pratikte, düşük seçicilik, yüksek korozif etki ve pH kontrolünde güçlükler gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Kolemanit, tinkal ve üleksit gibi bor minerallerinin sülfürik, hidroklorik, nitrik, perklorik ve fosforik asit ile liçi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Zdonovskii ve Imamutdinova, 1963; Temur vd., 2000; Tunç vd., 2001; Erdoğan vd., 2004; Gedikbey vd., 2004; Yeşilyurt, 2004; Yeşilyurt vd., 2005; Abalı vd., 2007; Demirkıran ve Künkül, 2007; Gür, 2007; Taylan vd., 2007).

Bir kalsiyum bor hidrat minerali olan kolemanitin, cevher/konsantrelerinden bor kazanımında (örneğin borik asit üretiminde) sülfürik asit, seçimli etkisinden (Ca, jips formunda liç artığına kaldığından) dolayı özellikle tercih edilir. Ancak, liç artıkları, yıkama işleminin etkinliğine de bağlı olarak önemli oranlarda bor içerir ve bu nedenle de borojips olarak adlandırılır. Yüksek asit konsantrasyonlarında jips oluşumuna bağlı olarak liç işlemi olumsuz yönde etkilenmektedir (Gür, 2007). Ana ürün olan borik asitten yan ürün olarak elde edilen jipsin filtrasyon yolu ile ayrılması gerekir ki bu da pahalı bir işlemdir. Ayrıca, atmosferik koşullarda hava ve su kirliliğine de yol açmaktadır. Borojipsler içerdiği safsızlıklardan ötürü çevresel açıdan potansiyel olarak zararlı atık konumundadırlar (Küçük vd., 2002). Liç reaktifi olarak kullanılan sülfürik asitin en önemli dezavantajları; bor içeriğinden dolayı bu borojipslerin depolanması ile ilgili potansiyel su ve toprak kirliliği sorunları ve nihai borik asit

ürünün sülfat içeriğinin yüksek olmasıdır (Davies vd., 1991; Yeşilyurt vd., 2005). Bundan dolayı, endüstriyel öneme sahip yan ürün eldesi ve reaksiyon kinetiği gibi faktörler göz önüne alınarak diğer inorganik asitler araştırılmıştır. Kolemanitin  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , HCl ve  $HNO_3$  çözeltilerindeki çözünmesi incelendiğinde,  $HNO_3$  çözeltisi ile en yüksek çözünme hızına ulaşılrken,  $H_2SO_4$  çözeltisindeki difüzyon  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  oluşumunu olumsuz etkilediğinden  $H_2SO_4$  çözeltisi en düşük çözünme hızı göstermiştir, ayrıca çözeltideki  $SO_4^{2-}$  iyonlarının derişimi arttıkça çözünme hızı da azalmaktadır (Gür, 2007; Tunç vd., 2007).

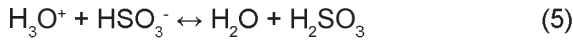
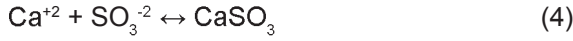
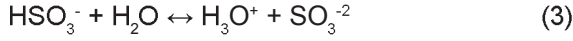
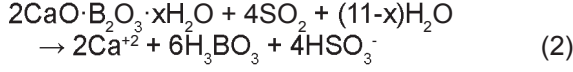
Kolemanit, fosforik asit ile reaksiyona girdiğinde yan ürün olarak monokalsiyum fosfat oluşmaktadır. Monokalsiyum fosfatın yüksek çözünürlüğünden dolayı, liç çözeltisi katyonik iyon değiştirici olan kuvvetli asit çözeltisinden geçirildiğinde  $Ca^{+2}$  iyonları iyon değiştirici reçine üzerindeki  $H^+$  iyonları ile yer değiştirir ve  $H_3PO_4$  üretilebilir ve tekrar kullanılabilir. Fosforik asit borik asit eldesinde liç reaktifi olarak kullanıldığında sınırlı difüzyon özelliği göstermektedir (Yeşilyurt vd., 2005).

Kolemanitin nitrik asit ile reaksiyonundan borik asit üretiminde ise yan ürün olarak endüstriyel öneme sahip kalsiyum nitrat oluşmaktadır (Yeşilyurt, 2004). Çözücü olarak hidroklorik asit kullanılması durumunda ise katı ürün olarak yalnızca borik asit oluşmakta ve filtrasyon yoluyla kolaylıkla ayrılabilir. Filtre keki sıcak su ile yıkanarak borik asit çözeltiye alınmakta ve soğutma yoluyla kristalize edilerek ürün kazanılmaktadır (Girgin, 2004). Ancak, hidroklorik asit kullanıldığında,  $Cl^-$  iyonlarının korozif etkisiyle karşılaşmaktadır. HCl ve  $HNO_3$  gibi inorganik asitler mineral yüzeyinde ürünün film tabakası oluşumuna neden olduklarından, reaksiyon hızını ve seviyesini etkilemektedirler (Imamutdinova, 1963; Imamutdinova ve Birkchura, 1967).

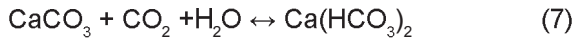
$CO_2$  gazının atmosferdeki emisyonu ve özellikle pirit gibi sülfürlü minerallerin hava ile kavrulması sonucu oluşan  $SO_2$  gazı, önemli derecede hava kirliliğine neden olmaktadır (Kocakerim ve Alkan, 1988). Sulu çözeltilerde  $SO_2$  ve  $CO_2$ , kolemanit gibi bor mineralleri için iyi birer liç olarak değerlendirilebilir (Alkan vd., 1985).

Liç reaktifi olarak sülfürik asitin kullanıldığı endüstrilerde oluşan borojips,  $CaSO_4 \cdot xB_2O_3$ ,

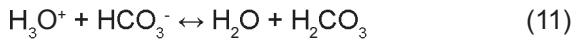
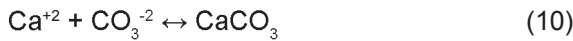
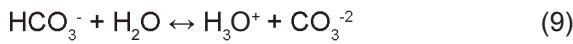
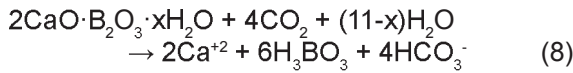
yapısı oluşurken, sulu çözeltideki SO<sub>2</sub> ile liç işlemi yapıldığında kalsiyum sülfat, CaSO<sub>3</sub>, oluşmaktadır. Tipik bir bor mineralinin SO<sub>2</sub> ile çözünme reaksiyonu Bağıntı 2-6'da verilmektedir (Demirbaş vd., 2000).



Bor mineralleri sulu çözeltideki CO<sub>2</sub> ile etkileştirildiğinde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> şeklinde çözünmekte, mineralin yapısındaki CaO ise kısmen katı haldeki CaCO<sub>3</sub>'a dönüşmektedir. Çözeltideki Ca<sup>+2</sup> iyonları Bağıntı-7'ye göre bikarbonat formuna dönüşmektedir (Gülensoy ve Kocakerim, 1977).



Bor minerallerinin sulu çözeltideki CO<sub>2</sub> ile etkileştirildiğinde gerçekleşen çözünme reaksiyonu Bağıntı 8-12'de gösterilmektedir (Alkan vd., 1985).



SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları ile oluşan reaksiyonlar sonucunda kristallenmiş borik asit elde edilirken, kalsiyum Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> şeklinde çözeltide kalmaktadır. Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltide direkt olarak geri dönüştürülebilir veya Ca<sup>+2</sup> iyonları çözeltili kaynatılarak CaSO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O ve CaCO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O şeklinde çöktürüldükten sonra doymuş H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisi olarak kullanılabilir. Kaynama süresince oluşan SO<sub>2</sub> ya da CO<sub>2</sub> gazları proseste tekrar kullanılabilir. Çöken sülfidler ve karbonatlar ise çeşitli endüstrilerinde kullanılabilir.

Bu proses sülfürik ve fosforik asit reaksiyonları ile karşılaştırıldığında; borik asit, yan ürünlerden kolayca ayrılabilir ve fosfat ve kalsiyum gibi iyonlar ile kirlenmemektedir (Kurtbaş vd., 2006).

Yapılan çalışmalarda liç reaktifi olarak SO<sub>2</sub> gazının, CO<sub>2</sub> gazına göre daha etkili olduğu görülmüştür (Demirbaş vd., 2000). Katı/sıvı oranı, tane boyutu, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi parametrelerin incelendiği çalışmalarda, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ekstraksiyon verimine katı/sıvı oranı ve tane boyutu parametrelerinin negatif; sıcaklık ve karıştırma hızı parametrelerinin ise pozitif etki sağladığı görülmektedir.

#### 4.2. Amonyum Tuzları

Liç reaktifi olarak inorganik asitlerin genel olarak en önemli dezavantajlarından biri de, cevherlerin bazik karakterli olması ve gang minerallerinin cinsine ve miktarına da bağlı olarak liç işleminde asit tüketiminin yüksek olmasıdır. Bu yüzden, liç proseslerinde inorganik asitlerden daha az asidik karakterli reaktifler daha cazip olabilmektedir (Demirkıran, 2008a). Cevherlerin liçinde inorganik asitler yerine inorganik amonyum tuzlarının kullanıldığı bazı çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Üleksitin amonyum asetat (Demirkıran, 2008a), amonyum nitrat (Demirkıran, 2008b), amonyum klorür (Tekin vd., 1998; Tekin, 2004; Küçük, 2006), amonyum sülfat (Küçük vd., 2003; Künkül, vd., 2003) ve amonyum karbonat (Künkül ve Demirkıran, 2007) ile liçi irdelenmiştir Tunç vd. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada kolemanitin amonyum sülfat çözeltisindeki liç davranışı araştırılmıştır.

Amonyum tuzları suda çözünebilir, zayıf asidik özelliğe sahip bileşiklerdir. Sulu çözeltilerde kolayca iyonlaşabilirler. Amonyum iyonları çözünme reaksiyonunda gerekli olan protonları sağlarlar. Çözünme reaksiyonu sonunda borik asit, NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>, kalsiyum/sodyum borat ve amonyum borat gibi önemli ürünler ve yan ürün olarak kalsiyum/sodyum tuzları oluşmaktadır. Amonyum tuzları ile borik asit eldesinde hiçbir atık ürün oluşmamaktadır ve elde edilen yan ürünler ticari sülfürik asit prosesinde elde edilen atıktan daha değerlidir, bu yüzden amonyum tuzlarının çevresel açıdan zararlı etkiye sahip değildir (Küçük vd., 2003; Künkül ve Demirkıran, 2007; Demirkıran, 2008b).

### 4.3. Organik Asitler

Organik reaktifler inorganik reaktiflere göre genellikle daha seçicidirler (Demir vd., 2006). Çözünürlüklerinin düşük olmasına rağmen organik asitler yüksek seçiciliğe sahiptirler ve özellikle hafif asidik koşullarda gerçekleştirilebilen liç işlemleri için uygun reaktifler olarak kullanılabilirler. Son yıllarda asetik asit, sitrik asit, glukonik asit ve laktik asit gibi çeşitli organik asitler birçok cevher için potansiyel liç reaktifi olarak araştırılmıştır. Sitrik asit (Çavuş ve Kuşlu, 2005; Kuşlu vd., 2005), asetik asit (Özmetin, vd., 1996; Abalı ve Arga, 2006) ve oksalik asit (Alkan ve Doğan, 2004) çözümlerinde kolemanitin çözünme kinetiği çalışılmıştır. Üleksitin çözünme kinetiği sulu EDTA (Alkan vd., 2000), asetik asit (Tunç vd., 1999; Ekmekyapar vd., 2008) ve oksalik asit (Alkan vd., 2004) çözümleri, tinkalin ise oksalik asit (Abalı vd., 2006) çözeltisi ile incelenmiştir. Asitlik kapasitesi, metal iyonları ile şelat oluşturabilmesi ve doğal organik kimyasal özelliklerinden dolayı çevreye zararları yok denecek kadar azdır ve oluşan yan ürünler kimya, ilaç, boya gibi pek çok endüstride hammadde olarak kullanılabilir (Çavuş ve Kuşlu, 2005; Kuşlu vd., 2005). Yapılan çalışmalarda organik asitlerin borik asit eldesinde kullanılacak uygun reaktifler olduğu görülmektedir.

Yapısında kristal su içeren cevherler ısıtıldıklarında bünyelerindeki suyu kaybederler ve sonuç olarak kalsine edilmiş olurlar. Kolemanit, üleksit ve tinkal cevherleri bu özellikte olduklarından bu cevherlere kalsinasyon işlemi uygulanabilmektedir (Akcil, 1994; Akcil ve Akar, 2001). Kimyasal yöntemler uygulanmadan önce bu cevherler üzerinde yapılacak kalsinasyon ve klasifikasyon deneyleri sonucunda yüksek tenörlü ve verimli konsantreler üretilebilmektedir (Akcil vd., 1993; Badruk vd., 1997). Kalsine edilmiş örneklerle yapılan çalışmalarla çözünme kinetikleri incelenmiş, kalsinasyon sırasında kristal yapıdan suyun uzaklaşması sebebiyle yapının bozulduğu, bu bozulmanın giderek artması sonucu mineralin amorf bir yapıya dönüştüğü sonucuna varılmıştır. Bor minerallerinin kalsinasyon sırasında yaklaşık 200°C'den itibaren sinterleşmeye başlaması nedeniyle 140-160°C'den yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerin çözünme hızının düştüğü görülmüştür (Tekin vd., 1998; Tekin, 2004; Künkül ve Demirkiran, 2007). Yapılan diğer çalışmalarda, ultrasonik su banyosu (Taylan vd.,

2007) ve ultra ses dalgalarının (Sönmez vd., 2004) da çözünme kinetiği üzerinde olumlu etkisi olduğu görülmüştür.

### 4.4. Parametrelerin Etkisi

Bor minerallerinin amonyum tuzları, inorganik ve organik asitlerle çözünme kinetiklerinin incelendiği çalışmalarda; reaktif konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, kalsinasyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Çözünme hızı reaktif konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Düşük konsantrasyonlara nazaran, yüksek konsantrasyonlarda birim hacimdeki reaktant miktarının daha yüksek olması nedeniyle çarpışma sayısı, buna bağlı olarak dönüşüm hızı artmaktadır. Ancak reaktif konsantrasyonunun daha yüksek olduğu durumlarda çözünme hızında azalma görülmektedir. Artan konsantrasyon ile daha fazla borik asit oluşmaktadır, fakat oluşan bu borik asit yeteri hızla bulk çözeltisine difüze olmadığından reaksiyona girmemiş partikül yüzeyinde borik asit filmi oluşmasına yol açmaktadır. Borik asit konsantrasyonunun artması düşük bir difüzyon hızı oluşturmaktadır. Dolayısıyla, ürün tabakası partikül etrafında oluşmaktadır (Kuşlu vd., 2005).

Arrhenius eşitliğinde  $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$  ifadesi gereği reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık üstel olarak değiştiğinden, bu durumda sıcaklığın artması ile çözünme hızının artması beklenen bir sonuçtur. Reaksiyon karışımındaki reaktifin birim miktarının başına çözebileceği bor minerali miktarı arttığı için katı/sıvı oranı arttıkça çözünme hızı azalmaktadır. Reaksiyon süresi arttıkça, çözünme hızı da artmaktadır. Yapılan çalışmalarda karıştırma hızının çözünme hızına etkisi olmadığı belirtilmiştir. 300-500 rpm karıştırma hızı çözünme için yeterli bulunmuştur. Kalsinasyon sırasında kristal yapıdan suyun uzaklaşması sebebiyle yapı bozulmakta, bu bozulmanın giderek artması sonucu mineral amorf bir yapıya dönüşmektedir. 140-160°C'den yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerin çözünme hızı düşmektedir. Bunun nedeni kalsinasyon sırasında yaklaşık 200°C'den itibaren mineralin sinterleşmeye başlamasıdır. Bor minerallerinin çözünme kinetiklerinin incelenmesi ile ilgili literatürden derlenen güncel çalışmalar Çizelge 4'te verilmektedir.

Çizelge 4. Bor Minerallerinin Çözünme Kinetiklerinin İncelenmesi ile İlgili Literatürden Derlenen Bazı Çalışmalar

| Cevher türü | Malzemenin alındığı yer | Besleme tenörü (% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Kullanılan reaktif                              | Parametreler   | Çözünen B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) | Kaynak                     |
|-------------|-------------------------|---|---|--|---|------------------------------|----------------------------|
| Üleksit     | Eskişehir-Kırka         | 42,84   | EDTA  | Asit konsantrasyonu, tane boyutu, çözelti pH, kalsinasyon sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı                               | 35,95                                     | 35,95                        | Alkan vd., 2000            |
| Üleksit     | Eskişehir-Kırka         | 42,44   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | Asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı                                | 100                                       |                              | Tunç vd., 2001             |
| Üleksit     | Balıkesir-Bigadiç       | 35,85   | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon süresi  | 98,36                                     |                              | Küçük vd., 2003            |
| Üleksit     | Balıkesir-Bigadiç       | 35,85   | SO <sub>2</sub>                                 | Katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı                                   | 100                                       |                              | Küçük ve Kocakerim, 2005   |
| Üleksit     | Balıkesir-Bigadiç       | 35,85   | NH <sub>4</sub> Cl                              | NH <sub>4</sub> Cl konsantrasyonu, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, katı/sıvı oranı                 | 98,37                                     |                              | Küçük, 2006                |
| Üleksit     | Eskişehir-Kırka         | 42,08   | HClO <sub>4</sub>                               | Asit konsantrasyonu, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı   |   | 19,12                        | Demirkıran ve Künkül, 2007 |
| Üleksit     | Eskişehir-Kırka         | 42,08   | CH <sub>3</sub> COOH                            | Asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı   |   | 55,80                        | Ekmekyapar vd., 2008       |
| Üleksit     | Eskişehir-Kırka         | 42,08   | NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO             | NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı |   | 55,70                        | Demirkıran, 2008a          |
| Üleksit     | Eskişehir-Kırka         | 42,08   | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>                 | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı     | 95,90                                     | 58,20                        | Demirkıran, 2008b          |



|                 |                 |       |   |  |       |       |                            |
|-----------------|-----------------|-------|---|--|-------|-------|----------------------------|
| Kalsine Üleksit | Eskişehir-Kırka | 42,32 | NH <sub>4</sub> Cl  | Kalsinasyon sıcaklığı, NH <sub>4</sub> Cl konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı  | 100   | 87,00 | Tekin, 2004                |
| Kalsine Üleksit | Eskişehir-Kırka | 42,08 | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>               | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, kalsinasyon sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı |       | 35,30 | Künkül ve Demirkıran, 2007 |
| Kolemanit       | Bandırma        | 42,61 | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub><br>(Sitrik asit) | Asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı  |       | 28,65 | Kuşlu vd., 2005            |
| Kolemanit       | Bandırma        | 42,61 | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub><br>(Sitrik asit) | Asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı (mekanik ve microwave karıştırma)                    | 100   | 28,65 | Çavuş ve Kuşlu, 2005       |
| Kolemanit       | Bandırma        | 50,61 | SO <sub>2</sub> gazı  | Katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı   | >90   | 50,15 | Kurtbaş vd., 2006          |
| Kolemanit       | Bandırma        | 50,80 | CH <sub>3</sub> COOH  | Asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı   | 84,57 |       | Abalı ve Arga 2006         |
| Kolemanit       | Bandırma        | 50,61 | SO <sub>2</sub> gazı  | Tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı   |       | 50,15 | Kurtbaş vd., 2006          |
| Kolemanit       | Bandırma        | 43,14 | CO <sub>2</sub> ve SO <sub>2</sub> gazları                    | Tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı   | 99,90 |       | Ekinci vd., 2007           |
| Kolemanit       | Kütahya-Emet    | 48,33 | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                | Asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı  | 100   | 53,91 | Temur vd., 2000            |

|                |   |                                 |   |   |                  |                           |
|----------------|---|---------------------------------|---|---|------------------|---------------------------|
| Kolemanit      | Kütahya-Emet                                  | 47,27                           | HNO <sub>3</sub>                                | Asit konsantrasyonu, tane boyutu, reaksiyon süresi, karıştırma hızı   | 99,66            | Yeşilyurt, 2004           |
| Kolemanit      | Kütahya-Emet                                  | 43,87                           | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | Tane boyutu, karıştırma hızı  |                  | Erdogdu vd., 2004         |
| Kolemanit      | Kütahya-Emet                                  | 48,33                           | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | Asit konsantrasyonu, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı  | 100              | Alkan ve Doğan, 2004      |
| Kolemanit      | Kütahya-Emet                                  | 44,05                           | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                  | Asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı         | 100              | Yeşilyurt vd., 2005       |
| Kolemanit      | Balıkesir-Bigadiç                             | 50,37                           | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı | ~ 45             | Tunç vd., 2007            |
| Kolemanit      | Bursa-Kestelek                                | 50,75<br>(% 26,95 CaO)          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | Ultrasonik su banyosunun etkisi   | 18               | Taylan vd., 2007          |
| Atık Kolemanit | Kütahya-Emet                                  | 33,01<br>41,69                  | Ultra ses dalgaları                             | Alıkonma süresi, katı yoğunluğu, besleme miktarı, tane boyutu   | 84,93<br>97,01   | Sönmez vd., 2004          |
| Atık Kolemanit | Kütahya-Emet                                  | 6,04                            | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | Asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi                          | 64,08            | Sertkaya, 2007            |
| Tinkal         | Eskişehir-Kırka                               | 34,30                           | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | Asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı                           | 99,00            | Abalı vd., 2006           |
| Atık Tinkal    | Eti Bandırma Boraks ve Asit Üretimi İşletmesi | 17,60 (katı)<br>7,14 g/l (sıvı) | CO <sub>2</sub> ve SO <sub>2</sub> gazları      | Katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi  | 100              | Boncukoğlu vd., 1998      |
| Atık Tinkal    | Eti Bandırma Boraks ve Asit Üretimi İşletmesi | 5,20<br>(% 43,20 CaO)           | SO <sub>2</sub> gazı                            | Katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi  | 90<br>(% 80 CaO) | Boncukoğlu vd., 1999-2003 |
| Bor Atıkları   | Eti Bandırma Boraks ve Asit Üretimi İşletmesi | Ort. 15,66                      | CO <sub>2</sub> ve SO <sub>2</sub> gazları      | Katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı   | >90              | Demirbaş vd., 2000        |

## 5. SONUÇLAR

Ülkemiz, dünya bor rezervinin yaklaşık % 65'ine sahip olmasına rağmen, bor minerallerinin endüstriyel olarak kullanımı sahip olduğumuz rezervlerimizle orantılı değildir. Rezervlerimizle ilgili yapılan araştırmalar ve bilimsel çalışmalar, borun kullanım alanlarının artırılması, borik asit gibi katma değeri daha yüksek rafine bor bileşiklerinin üretilmesi ve bu amaçla yeni, çevresel açıdan uygun yöntem ve teknolojilerin geliştirilmesi, ülkemiz bor endüstrisinin sürdürülebilir gelişimi ve kaynaklarımızın verimli olarak değerlendirilmesi için gerekmektedir.

Borik asit, birçok alanda kullanılan, endüstriyel açıdan en önemli bor bileşiklerinden biridir. Daha çok kolemanit cevher/konsantrelerinden, hidrometalurjik yöntemlerle, yüksek sıcaklıklarda sülfürik asit liçi ve liç işlemini takiben berrak ve yüklü/doygun çözeltilerden kristallendirme yoluyla elde edilir. Ancak, borik asit üretiminde sülfürik asit kullanımının getirdiği işletme ve çevre sorunları nedeniyle, potansiyel olarak uygun, yeni yöntem ve reaktif sistemlerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır. Aynı zamanda bu çalışmalarda, çeşitli endüstrilerde kullanılabilecek yan ürünlerin eldesine olanak sağlayacak yöntem ve reaktifler hedeflenmektedir. Bu bağlamda amonyum tuzları, organik asitler ya da SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları önemli bir potansiyele sahip, verimi yüksek, çevresel açıdan uygun reaktifler olarak görülmektedir. Ancak bu çalışmalar laboratuvar ölçekli çalışmalar olup; daha detaylı ve pilot ölçekli testlerin, teknik ve ekonomik değerlendirmelerin yapılması gerekir.

Dünya bor tüketiminin çoğunluğunu oluşturan rafine borların (boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, v.b.) üretiminde standart kalite ve yeterli kapasiteyi yakalayabilmek için gerekli çalışmalar yapılmalı, analitik laboratuvarlar yanında pilot çapta kimyasal proses denemelerine cevap verecek şekilde proses laboratuvarları kurulmalı ve AR-GE/ÜR-GE amaçlı üniversitelerle işbirliği yapılarak bor kimyasallarının üretimine önem verilmelidir. Ayrıca, bor üretim faaliyetleri sonucu oluşan bor atıklarının sanayide kullanılması için bilimsel araştırmalar yapılarak gerekli teşvikler sağlanmalıdır.

## TEŞEKKÜR

Makalenin sorumlu yazarı (Ata Akçil), Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünün kuruluşunda ve kurumsallaşmasında en önde yer alan, Yurt Madencilik Geliştirme Vakfı, Cevher Hazırlama Derneğinin kurulmasına yaptığı katkılar, ülkemizde Cevher Hazırlama eğitiminin ayrı bir disiplin içinde yer alması için aramızdan ayrıldığı son güne kadar çalışan Prof.Dr. Yavuz Aytekin'i vefatının (8 Mart 1993) 15. yılında rahmetle anmaktadır. Prof. Dr. Yavuz Aytekin, özellikle bir danışman ve yol gösterici olarak ülkemizde akademik disiplin ve Cevher Hazırlama bilim kimliğinin gelişmesine yaptığı katkılar, Bakır ve Bor cevherlerinin zenginleştirilmesinde bıraktığı sayısız eser, proje, ve yetiştirdiği nitelikli akademisyenler ve mühendislerle gerçekleştirdiği emek yoğun çalışmaları daima hafızalarda kalacaktır.

## KAYNAKLAR

Abalı, Y., Arga, A., 2006; "Kolemanitin asetik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonu", C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 89-97.

Abalı, Y., Bayca, S.U., Mistincik E., 2006; "Kinetics of oxalic acid leaching of tincal", Chemical Engineering Journal, **123**, 25-30.

Abalı, Y., Bayca, S.U., Güler, A.E., 2007; "The dissolution kinetics of tincal in phosphoric acid solutions", International Journal of Chemical Reactor Engineering, **4**, A115.

Akçil, A., Aytekin, Y., Yamık, A., 1993; "Beneficiation of Etibank-Bigadiç Balıkesir Turkey colemanite ore by calcination-classification method", 2<sup>nd</sup> International Symposium on Energy, Ecology and Economy, Baku, 105-111.

Akçil, A., 1994; "Production technology and beneficiation of ulexite ores by calcination – classification method", Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.

Akçil, A., Akar, A., 2001; "Application of the dry process on concentration of boron ores", 17<sup>th</sup> International Mining Congress and Exhibition of Turkey, Ankara, 775-778.

- Alkan, M., Kocakerim, M.M., Çolak, S., 1985; "Dissolution kinetics of colemanite in water saturated by CO<sub>2</sub>", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **35A**, 382.
- Alkan, M., Çiftçi, C., Ayaz, F., Doğan, M., 2000; "Dissolution kinetics of ulexite in aqueous EDTA solutions", *Can. Metall. Quart.*, **39**, 433-440.
- Alkan, M., Doğan, M., 2004; "Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions", *Chem. Eng. Process.*, **43**, 867-872.
- Alkan, M., Doğan, M., Namlı, H., 2004; "Dissolution kinetics and mechanism of ulexite in oxalic acid solutions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1591-1598.
- Aytekin, Y., 1991; "Türkiye'de ve dünyada bor ve bor teknolojisi uygulamalarının araştırılması", Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Badruk, M., Yamık, A., Akcil, A., 1997; "Tinkal cevherlerinden elde edilen konsantre ve artığın kompaktlaştırılması ve konsantrenin çözeltimesi", Türkiye 15. Madencilik Kongresi, Ankara, 395-398.
- Balkan, A., Tolun, R. 1979; "Kolemanitten borik asit üretiminde jips oluşumundaki etkenler", TÜBİTAK.
- Boncukoğlu, R., Kocakerim, M.M., Alkan, M., 1998; "Borax production from borax slime, an industrial waste", *Water, Air, and Soil Pollution*, **104**, 103-112.
- Boncukoğlu, R., Kocakerim, M.M., Erşahan, H., 1999; "Upgrading of the reactor waste obtained during borax production from tincal", *Minerals Engineering*, **12**, 1275-1280.
- Boncukoğlu, R., Kocakerim, M.M., Kocadağıstan, E., Yılmaz, M.T., 2003; "Recovery of boron of the sieve reject in the production of borax. Resources", *Conservation and Recycling*, **37**, 147-157.
- Çavuş, F., Kuşlu, S., 2005; "Dissolution Kinetics of Colemanite in Citric Acid Solutions Assisted by Mechanical Agitation and Microwaves", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8164-8170.
- Davies, T.W., Çolak, S., Hooper, R.M., 1991. Boric acid production by the calcination and leaching of powdered colemanite. *Powder Technology*, **65**, 433-440.
- Demir, F., Laçın, O., Dönmez, B., 2006; "Leaching kinetics of calcined magnesite in citric acid solutions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1307-1311.
- Demirbaş, A., Yüksek, H., Çakmak, İ., Küçük, M.M., Cengiz, M., Alkan, M., 2000; "Recovery of boric acid from boronic wastes by leaching with water, carbon dioxide- or sulfur dioxide-saturated water and leaching kinetics", *Resources, Conservation and Recycling*, **28**, 135-146.
- Demirkıran, N., Künkül, A., 2007; "Dissolution kinetics of ulexite in perchloric acid solutions", *International Journal of Mineral Processing*, **83**, 76-80.
- Demirkıran, N., 2008a; "A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions", *Chemical Engineering Journal*, In Press.
- Demirkıran, N., 2008b; "Dissolution kinetics of ulexite in ammonium nitrate solutions", *Hydrometallurgy*, **141**, 180-186.
- Ekinci, Z., Şayan, E., Beşe, A.V., Ata, O.N., 2007; "Optimization and modeling of boric acid extraction from colemanite in water saturated with carbon dioxide and sulphur dioxide gases", *International Journal of Mineral Processing*, **82**, 187-194.
- Ekmekyapar, A., Demirkıran, N., Künkül, A., 2008; "Dissolution kinetics of ulexite in acetic acid solutions", *Chemical Engineering Search and Design*, In Press.
- Erdoğan, Y., 1991; "Doktora Ders Notları", KTÜ Fen Edebiyat Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Trabzon.
- Erdoğan, A., Çakal, G.Ö., Eroğlu, I., 2004; "The effect of Stirring Rate on Dissolution of Colemanite and Particle Size of Gypsum Crystals during the Boric Acid Production in a Batch Reactor", 2.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir-Türkiye, 319-325.
- Gedikbey, T., Şarda, D., Birlik, E., 2004; "Kolemanit ve Pandemit Minerallerinden Borik

Asit Üretimi", 2.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir-Türkiye, 285-290.

Girgin, T., Ayabak, M., 2004; "Kolemanitin HCl-H<sub>2</sub>O, HCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O ve HCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Çözücü Ortamlarındaki Davranımı", 2.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir-Türkiye, 259-265.

Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1977; "Solubility of ulexite in CO<sub>2</sub>-containing water", Bulletin of the Mineral Research and Exploration Institute of Turkey, 36-47.

Gür, A., 2007; "Dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions", Korean J. Chem. Eng., **24**, 588-591.

Harben, P.W., Dickson, E.M., 1985; "Borates: Economic geology and production", J. M. Barker and S. J. Lefond, Eds., AIME, New York, 4.

Imamutdinova, V.M., 1963; "Mechanism of solution of native borates in HCl solutions", Zh. Prikl. Khim., **37**, 1095-1099.

Imamutdinova, V.M., Birkchura, A.K., 1967; "Kinetics of dissolution of borates in HNO<sub>3</sub> solutions", Zh. Prikl. Khim., **40**, 1616-1618.

Kistler, R.B., Helvacı, C., 1985; "Boron and Borates", Industrial Minerals and Rocks, 171-186.

King, R.B., Mcbroom, R.B., 1992; "Encyclopedia of Inorganic Chemistry" vol. 1, John Wiley & Sons, New York.

Kocakerim, M.M., Alkan, M., 1988; "Dissolution of ulexite in SO<sub>2</sub>-saturated water", Hydrometallurgy, **19**, 385.

Kurtbaş, A., Kocakerim, M.M., Küçük, Ö., Yartaşı, A., 2006; "Dissolution of colemanite in aqueous solutions saturated with both sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) gas and boric acid", Ind. Eng. Chem. Res., **45**, 1857-1862.

Kuşlu, S., Çavuş, F., Okur, H., 2005; "Kolemanitin sitrik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin klasik ve mikrodalga deney sistemleriyle incelenmesi", II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 674-682.

Küçük, O., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A., Çopur,

M., 2002; "Dissolution of Kestelek's colemanite containing clay minerals in water saturated with sulphur dioxide", Ind. Eng. Chem. Res., **41**, 2853.

Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., Çopur, M., Yartaşı, A., 2003; "Uleksitin (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde çözündürülmesinin optimizasyonu", BAÜ Fen Bil. Enst. Derg., 111-120.

Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., 2005; "Optimization of dissolution of ulexite in water saturated with sulphur dioxide", Chemical Engineering and Processing, **44**, 1005-1011.

Küçük, Ö., 2006; "Application of Taguchi method in the optimization of dissolution of ulexite in NH<sub>4</sub>Cl solutions", Korean J. Chem. Eng., **23**, 21-27.

Künkül, A., Demirkıran, N., Baysar, A., 2003; "Dissolution kinetics of ulexite in ammonium sulfate solutions", Ind. Eng. Chem. Res., **42**, 982-986.

Künkül, A., Demirkıran, N., 2007; "Dissolution kinetics of calcined ulexite in ammonium carbonate solutions", Korean J. Chem. Eng., **24**, 947-952.

Özmetin, C., Kocakerim, M.M., Yapıcı S., Yartaşı, A., 1996; "A Semi Empirical Kinetic Model for Dissolution of Colemanite in Aqueous CH<sub>3</sub>COOH Solution", Ind. Eng. Chem. Res., **35**, 2335-2359.

Pehlivan, Y., 2003; "Bor, Toryum, Neptunyum Gerçeği ve Türkiye'deki Enerji Sorununa Kısa Bir Bakış", Aydınlanma 1923.

Roskill, 2006; "The Economics of Boron", 11th Edition, Londra.

Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001; "Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Kimya Sanayii Hammaddeleri II, Bor tuzları, Trona, Kata Tuzu, Sodyum Sülfat, Stronsiyum Çalışma Grubu Raporu", Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 8-65.

Sertkaya, G., 2007; "Kolemanit atıklardan biyoliç yöntemiyle borik asit eldesi", Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.

Sönmez, E., Koca, S., Özdağ, H., İpek H., 2004; "Beneficiation of colemanite concentrates from fine wastes by using ultrasound waves", Minerals Engineering, **17**, 359-361.

Sümer, G., 2004; "Bor Bileşikleri", II. Uluslar arası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye, 153-164.

Taylan, N., Gürbüz, H., Bulutçu, A.N., 2007; "Effects of ultrasound on the reaction step of boric acid production process from colemanite", Ultrasonics Sonochemistry **14**, 633-638.

Tekin, G., Onganer, Y., Alkan, M., 1998; "Dissolution kinetics of ulexite in ammonium chloride solution", Can. Metall. Quart., **37**, 91-97.

Tekin, G., 2004; "Kalsine Uleksit'in amonyum klorür çözeltileri içinde çözünürleştirilmesi kinetiği", BAÜ Fen Bil. Enst. Derg., 100-114.

Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M., Kocakerim, M.M., 2000; "The Kinetics of Dissolution of Colemanite in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solutions", Ind. Eng. Chem. Res., **39**, 4114-4119.

Tunç, M., Kocakerim, M.M., Gür, A., Yartaşı, A., 1999; "A Semi Emprical Kinetic Model for Dissolution of Ulexite in Aqueous Acetic Acid Solutions", Energy, Education, Science and Technology, **3**, 1-10.

Tunç, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M., Yartaşı, A., 2001; "The dissolution kinetics of ulexite in sulphuric acid solutions", Chem. Bichem. Eng., **15**, 175-180.

Tunç, M., Kocakerim, M.M., Küçük, Ö., Aluz, M., 2007; "Dissolution of colemanite in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions", Korean J. Chem. Eng., **24**, 55-59.

[www.boren.gov.tr](http://www.boren.gov.tr), 2008

[www.etimaden.gov.tr](http://www.etimaden.gov.tr), 2008

Yeşilyurt, M., 2004; "Determination of the optimum conditions for the boric acid extraction from colemanite ore in HNO<sub>3</sub> solutions", Chemical Engineering and Processing, **43**, 1189-1194.

Yeşilyurt, M., Çolak, S., Çalban, T., Genel, Y., 2005; "Determination of the Optimum Conditions for the Dissolution of Colemanite in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Solutions", Ind. Eng. Chem. Res., **44**, 3761-3765.

Zdonovskii, A.B., Imamutdinova V.M., 1963; "Kinetics of solution of native borates in HCl solutions", Zh. Prikl. Khim., **36**, 1675-1980.