T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOLEMANİT YAPISININ BORİK ASİT ÜRETİM SÜREÇLERİNE VE NİHAİ ÜRÜN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Ayşegül ÖZSOY

DANIŞMAN
Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Ayşegül ÖZSOY tarafından, **Doç.Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI** danışmanlığında hazırlanan **"Kolemanit Yapısının Borik Asit Üretim Süreçlerine ve Nihai Ürün Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **05/04/2023** tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	Sonuç
DANIŞMAN	**Doç.Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI** **İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa** **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**		**Kabul** **Ret**
ÜYE	**Prof.Dr. Hüseyin DELİGÖZ** **İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa** **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**		**Kabul** **Ret**
ÜYE	**Doç.Dr. Neslihan ALEMDAR YAYLA** **Marmara Üniversitesi** **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**		**Kabul** **Ret**

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında ilgisini, yardım ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Fikir ve önerileriyle çalışmama yön verip deneysel çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen Kimya Yüksek Mühendisi Sayın Ali DOĞAN'a, sürecin başından sonuna mesleki tecrübesinden yararlanmama fırsat veren ve önerileriyle çalışmama destek olan Kimya Mühendisi Sayın Selim ORHAN'a, laboratuvar çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Eti Maden İşletmeleri Emet Bor İşletme Müdürlüğü çalışanlarına, mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Desteğini her koşulda hissettiğim ve bir ömür hissedeceğim nişanlım Süleyman SERDAROĞLU'na, hayatım boyunca daima yanımda olan annem, babam ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

Nisan 2023 Ayşegül ÖZSOY

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **x**
ÖZET ..... **xii**
ABSTRACT ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. BOR VE ÖZELLİKLERİ 3
2.2. BOR TARİHÇESİ 4
2.3. BAŞLICA BOR MİNERALLERİ ve REZERVLERİ 5
2.4. TİCARİ BOR BİLEŞİKLERİ 14
2.5. KOLEMANİT ve ÖZELLİKLERİ 17
2.6. BORİK ASİT 19
2.6.1. Özellikleri 19
2.6.2. Kullanım Alanları 21
2.6.2.1. Cam 21
2.6.2.2. Seramik 21
2.6.2.3. Tarım 21
2.6.2.4. Deterjan 21
2.6.2.5. Alev Geciktirici 21
2.6.2.6 Tıp 21
2.6.2.7 Diğer Sektörler 22
2.6.3. Borik Asit Üretim Yöntemleri 22
2.6.3.1. Kolemanitten Borik Asit Üretimi 22
2.6.3.2. Tinkalden Borik Asit Üretimi 27
2.6.3.3. Piroliz Yöntemi ile Borik Asit Üretimi 32
2.6.3.4. Gölet Sularından Ekstraksiyon Yöntemi ile Borik Asit Üretimi 33
3. MALZEME VE YÖNTEM **35**
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 35
3.2. BORİK ASİDİN SENTEZLENMESİ 35

3.3. KULLANILAN CİHAZLAR VE METOTLAR 38
3.3.1. Hammaddelerin Hazırlanması 38
3.3.2. Deney Düzeneği 39
3.3.3. Kolemanit Tane Boyutu Analizi 41
3.3.4. Termal Analiz 41
3.3.5. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) Analizi 42
3.3.6. Kolemanitte % B_2O_3 Tayini 42
3.3.7. Tartım ve Nem Tayini 43
3.3.8. Elek Analizi 43
3.3.9. Borik Asitte % H_2SO_4 Tayini 44
3.3.10. Borik Asitte % B_2O_3 Tayini 44
3.3.11. Borik Asitte SO_4^{2-} Tayini 46
3.3.12. Borik Asit Şlamında % B_2O_3 Tayini 46
4. BULGULAR 48
4.1. Kolemanitin Hazırlanması 48
4.2. Kolemanit Tane Boyutu Analizi Sonuçları 49
4.3. TGA Analizi Sonuçları 50
4.4. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) Analizi Sonuçları 53
4.5. Farklı Kolemanitlerin Reaksiyon Süreçlerinin İncelenmesi 54
4.6. Borik Asit Şlamı ile İlgili Değerlendirmeler 60
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 61
KAYNAKLAR 63

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Bor tüketiminin son kullanım alanlarına göre dağılımı [14]. 17

Şekil 2.2: Kolemanit. 17

Şekil 2.3: Kolemanitin yapısı [20]. 18

Şekil 2.4: Borik asit kristali. 19

Şekil 2.5: Kolemanitten borik asit üretimi proses akım şeması. 25

Şekil 2.6: Borik asit üretim tesisi. 26

Şekil 2.7: Tinkalden borik asit üretimi proses akım şeması [31]. 31

Şekil 2.8: 2-kloro-4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-6-metilol-fenol yapı formülü. 34

Şekil 3.1: Laboratuvarda uygulanan borik asit üretimi akım şeması. 36

Şekil 3.2: a) Çeneli kırıcı, b) Merdaneli kırıcı, c) Halkalı öğütücü. 38

Şekil 3.3: Deney düzeneği. 39

Şekil 3.4: Vakum pompası, Nuçe erleni ve Buhner hunisi. 40

Şekil 3.5: pH metre. 40

Şekil 3.6: Tane boyutu analiz cihazı. 41

Şekil 3.7: X-Işını Floresans Spektrometresi. 42

Şekil 3.8: a) Hassas terazi, b) Analitik terazi, c) Nem tayin cihazı. 43

Şekil 3.9: Hassas elek. 44

Şekil 3.10: Titrasyon düzeneği. 45

Şekil 3.11: Türbidimetre. 46

Şekil 4.1: a) Sırasıyla 25-100 mm kolemanit, çeneli kırıcı, merdaneli kırıcı ve halkalı öğütücüden geçirilmiş kolemanit. b) Sırasıyla Espey-1,2; Hisarcık-1,2,3 numuneleri. 48

Şekil 4.2: Kolemanit numunelerinin tane boyutu dağılım grafikleri. 50

Şekil 4.3: Espey kolemanit numunelerinin TG/DTA analizi ile elde edilen termal bozunma eğrileri. 51

Şekil 4.4: Hisarcık kolemanit numunelerinin TG/DTA analizi ile elde edilen termal bozunma eğrileri. 52

Şekil 4.5: 0-1 saat arası H_3BO_3 konsantrasyon değişimi. 54

Şekil 4.6: 1-3 saat arası H_3BO_3 konsantrasyon değişimi. 56

Şekil 4.7: H_2SO_4 konsantrasyonunun zamanla değişimi (g/L). 58

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Bor elementinin fiziksel özellikleri. 3

Tablo 2.2: Kristal suyu içeren borat mineralleri (DPT, 2001). 6

Tablo 2.3: Bileşik borat mineralleri (DPT, 2001). 6

Tablo 2.4: Susuz borat mineralleri (DPT, 2001). 7

Tablo 2.5: Borosilikat mineralleri (DPT, 2001). 7

Tablo 2.6: Boroflorit mineralleri (DPT, 2001). 7

Tablo 2.7: Turmalin grubu mineraller (DPT, 2001). 8

Tablo 2.8: Dünya bor rezervleri [14]. 10

Tablo 2.9: Türkiye'deki bor rezervleri ve bölgelere dağılımı (Eti Maden, 2021). 11

Tablo 2.10: Ticari öneme sahip bor mineralleri. 14

Tablo 2.11: Rafine bor ürünleri (Eti Maden, 2022). 15

Tablo 2.12: Borik asitin fiziksel özellikleri [23]. 20

Tablo 2.13: Borik asitin sudaki çözünürlüğü [24]. 20

Tablo 3.1: Tepkime süresince H_3BO_3 eldesi miktarları (g/L) 37

Tablo 4.1: Kolemanit numunelerinin kimyasal analiz sonuçları. 53

Tablo 4.2: Origin Pro 8.5 borik asit-süre doğrusal denklemlerinin özellikleri. 55

Tablo 4.3: 1-3 saat arası borik asit-süre doğrusal denklemlerinin özellikleri 57

Tablo 4.4: 1-3 saat arası H_2SO_4-süre doğrusal denklemlerinin özellikleri. 58

Tablo 4.5: Reaksiyon sırasında ortamın pH değişimi 59

Tablo 4.6: H_3BO_3 karakterizasyon değerleri. 59

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
˚C	: derece Celsius
Atm	: Atmosfer basıncı birimi
dk	: Dakika
g	: gram
Al_2O_3	: Alüminyum Oksit
As	: Arsenik
B_2O_3	: Boroksit
cm	: Santimetre
$CaCO_3$	: Kalsiyum Karbonat
CaO	: Kalsiyum Oksit
$CaSO_4$	: Kalsiyum Sülfat
$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	: Kolemanit
Fe_2O_3	: Demir (III) Oksit
H_2SO_4	: Sülfürik Asit
H_2O	: Su
H_3BO_3	: Borik Asit
J	: Joule
K	: Kelvin
kJ	: Kilojoule
K_2O	: Potasyum Oksit
L	: Litre
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
µ	: Mikron

Mg	: Magnezyum
MgO	: Magnezyum Oksit
Na_2O	: Sodyum Oksit
N	: Normalite
Pa	: Pascal
ppm	: milyonda bir
rpm	: dakikada devir
SiO_2	: Silisyum Dioksit
SO_4	: Sülfat
SrO	: Stronsiyum Oksit
Ø	: Çap

Kısaltmalar	**Açıklama**
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
BOREN	: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
XRF	: X-Işını Floresans Spektrometresi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DTB	: Draft-Tube Baffle
DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
NTE	: Nadir Toprak Elementleri
NTO	: Nadir Toprak Oksitleri
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOLEMANİT YAPISININ BORİK ASİT ÜRETİM SÜREÇLERİNE VE NİHAİ ÜRÜN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Ayşegül ÖZSOY

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI

Dünya bor rezervinin yaklaşık % 40'ını oluşturan Espey-Hisarcık bölgesindeki maden ocaklarından çıkarılan kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) cevheri, Kütahya'nın Emet ilçesinde işlenerek rafine ürünlerin üretimi gerçekleştirilmektedir. Emet Bor İşletme Müdürlüğünde bulunan üretim tesislerinde borik asit üretimi yapılmakta, ürünün yurt içi ve özellikle yurt dışına satışları yapılarak dünyanın borik asit ihtiyacının karşılanmasına hizmet edilmektedir.

Emet bölgesinde Espey ve Hisarcık olmak üzere iki ocak bulunmaktadır. Bu ocaklardan açık ocak işletmeciliğiyle çıkarılan kolemanit cevheri, cevherdeki bor kaynağı olan bor trioksit (B_2O_3) içeriğinin yükseltilmesi için fiziksel işlemlerden geçirilerek cevherin yüzeyindeki safsızlığının azaltılması sağlanmaktadır. Değirmende kırma, öğütme işlemleri sonucu kolemanitin tane boyutu 150 μ ve altına getirilmekte ve kolemanit değirmenden tesislere beslenmektedir. Borik asit üretiminde mevcut sistemde, tesislere verilen kolemanitin ocak çıkış noktasının bir önemi bulunmamakta, proses standart bir şekilde sürdürülmektedir.

Bu çalışmada, borik asit hammaddesi olan kolemanitin yapısının farklılaşmasının üretim süreci ve üretilen borik asitin özellikleri üzerine etkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu amaçla, farklı zamanlarda Espey ve Hisarcık ocaklarından alınan üçer numuneden laboratuvar ortamında borik asit üretilmiş, süreçte ve sonrasında farklılık gösteren analiz değerleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Kolemanitin tane boyutu, XRF, TG/DTA analizleri yapılmış; reaksiyonlar sonucu oluşan borik asitin nem, tane boyutu, H_2SO_4, B_2O_3 ve SO_4^{2-} içeriği enstrümental analizler ile belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda kolemanitten borik asit üretiminde verimi etkileyen en önemli faktörün kolemanitin B_2O_3 içeriği olduğu tespit edilmiştir. Borik asitteki sülfatın kristallenme işleminden sonra iyi yıkama ile maden yapısı fark etmeksizin giderilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Nisan 2023, 83 sayfa.

Anahtar kelimeler: Borik Asit Üretimi, Kolemanit, Bor Rezervleri, Bor Trioksit, TG Analizi.

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF COLEMANITE STRUCTURE ON BORIC ACID PRODUCTION PROCESS AND END PRODUCT PROPERTIES

Ayşegül ÖZSOY

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI

The colemanite ore ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), which constitutes approximately 40 % of the world's boron reserves, is extracted from the mines in the Espey-Hisarcık region and processed in the Emet district of Kütahya to produce refined products. Boric acid is produced in the production facilities located in the Emet Boron Works, and the product is sold in the country and especially abroad to meet the world's boric acid needs.

There are two quarries in the Emet Region, Espey and Hisarcık. Colemanite ore that extracted from these quarries by open pit operation is subjected to physical processes to increase the boron trioxide (B_2O_3) content, which is the source of boron in the ore. By physical processes, it is ensured that the impurity on the surface of the ore is reduced. After crushing and grinding processes in the mill, the grain size of colemanite is reduced to 150 µ and below, colemanite is fed from the mill to the plants. In the current system of boric acid production, the quarry exit point of the colemanite fed to the facilities is not taken into account, and the process is carried out in a standard way.

In this study, it is aimed to reveal the effect of the differentiation of the structure of colemanite, which is the raw material of boric acid, on the production process and the properties of the produced boric acid. For this purpose, boric acid was produced in laboratory from three samples taken from Espey and Hisarcık quarries at different times, and analysis values that differed during and after the process were tried to be determined. Grain size, TG/DTA and XRF analyzes were made in colemanite; moisture, grain size, H_2SO_4, B_2O_3 and SO_4^{2-} content of boric acid formed as a result of the reactions were determined by instrumental analysis.

As a result of the study, it was determined that the most important factor affecting the yield in boric acid production from colemanite was the B_2O_3 content of the colemanite. It has been concluded that the sulphate in boric acid can be removed with good washing after crystallization, regardless of the mineral structure.

April 2023, 83 pages.

Keywords: Boric Acid Production, Colemanite, Boron Reserves, Boron Trioxide, TG Analysis.

1. GİRİŞ

Türkiye, 940 milyon ton rezervi ile dünya bor rezervinin yaklaşık % 73'ünü elinde bulundurmaktadır. Bilindiği üzere bor elementi bağ kurmaya elverişliliği nedeniyle doğada serbest halde bulunmamakta, oksijenli bileşikleri halinde bulunmaktadır. Dolayısıyla bor minerallerinin değeri bor trioksit (B_2O_3) içeriğinin miktarıyla ölçülmektedir.

Yeryüzünde bor kaynağı olarak birçok mineral bulunmaktadır. Bu minerallerden Türkiye'de bulunan özellikle kolemanit, tinkal ve üleksitin tamamı Batı Anadolu bölgesindeki Emet, Kırka, Bigadiç ve Kestelek yataklarından çıkarılmaktadır. Bor cevherlerinin B_2O_3 içeriğinin yüksek olması, kolay işlenebilirlik sağlaması noktasında endüstriyel açıdan önem arz etmektedir. İşlenerek gerek konsantre cevher gerekse rafine ürün haline getirilen bor kaynakları, Türkiye'ye katma değer sağlamaktadır.

Ülkemizde bor cevherinden boraks pentahidrat, susuz boraks, çinko borat, camsı ve amorf bor oksit, borik asit rafine ürünleri elde edilmektedir. Savunma sanayisi, elektrik-elektronik, demir-çelik gibi alanlarda kullanımıyla ön planda olan bor karbür, bor nitrür ve ferrobor gibi ileri teknoloji uç ürünlerin üretimi için ise tesis tamamlama çalışmaları devam etmektedir.

Kullanım alanlarına bağlı olarak nihai ürünlere bakıldığında, ürün içeriğinin en fazla % 20'lik kısmını oluşturduğu, bor ürünlerinin proseslerde ana bileşen olmadığı görülmektedir. Birçok sektörde kullanılan bor ürünleri, kullanıldığı nihai malzemenin genellikle sağlamlık ve dayanıklılığını artırıcı etkiye sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir. 2021 yılı verilerine bakıldığında bor ürünlerinin birincil tüketim alanını yaklaşık % 50'lik bir oranla cam sektöründe, cam elyafı üretiminde duyulan ihtiyacın oluşturduğu görülmektedir. Tüketimde sonraki pay % 17 ve % 15 ile tarım sektörü ve seramik sektörüne aittir. Tarımda bor mineralleri bitkiyi beslemede, istenmeyen bitkilerin gelişimini önlemede; seramikte ise sır ve emaye kaplamalarında sağlamlık artırmada kullanılmaktadır. Bor ürünleri ahşap koruma, temizlik sektörü, tıp, nükleer enerji alanlarında da tercih edilmektedir.

Türkiye'de bor madeninin çıkarılması ve işlenmesi Eti Maden'e bağlı işletmelerde yapılmaktadır. 2021 yılında dünyada fiilen 4,27 milyon ton bor ürünleri üretimi gerçekleştirilmiştir. İşletme Müdürlüklerinde üretilen toplam rafine bor ürünleri miktarı ise

2,53 milyon ton olup % 59 pay ile Türkiye dünyada birinci üretici konumundadır. 2021 yılında üretilen bor ürünlerinin yaklaşık % 4'ü yurt içine satılmış olup satışlar büyük oranda yurt dışına özellikle Asya ülkelerine gerçekleştirilmektedir (Bor Sektör Raporu, 2021).

Borik asit, ülkemizde Emet ve Bandırma'daki İşletme Müdürlükleri tarafından kolemanit mineralinin sülfürik asit ile tepkimesinden üretilmektedir. 2021 yılında toplam 430 bin ton borik asit üretilmiş olup Türkiye rafine bor ürünleri üretiminde % 17'lik önemli bir payı borik asit teşkil etmektedir. Borik asit, bor ürünlerinin genel kullanım alanlarına ek olarak LCD ekran camlarının üretiminde, antiseptik özelliği nedeniyle seyreltik çözeltisi göz solüsyonlarında kullanılmaktadır.

Kolemanitin sülfürik asit ile tepkimesi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir:

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + 2\ H_2SO_4 + 6\ H_2O \longrightarrow 2CaSO_4.2H_2O + 6\ H_3BO_3$$

Reaksiyon sonucu üretilen borik asit satışa hazır hale getirildiğinde düşük sülfat içerikli ve normal sülfat içerikli ürün olarak ayrılmakta, isteklilerin talebi doğrultusunda satışı yapılmaktadır. Düşük sülfat aralığı 12-130 ppm SO_4, normal sülfat aralığı 130-300 ppm'dir.

Bu tez çalışmasında Espey ve Hisarcık ocaklarından farklı zamanlarda alınan üçer kolemanit numunesinden borik asit üretilerek süreçte ve borik asit ürünündeki farklılıkların tespitine çalışılmıştır.

İlk olarak reaksiyonun optimum şartlarının belirlenmesi amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Reaksiyon girdileri kolemanit, asit ve suyun miktarları oluşacak borik asit miktarı baz alınarak teorik olarak hesaplanmış, reaksiyon başlatılmıştır. Ancak reaksiyonun pH aralığı 1,5-1,8 olması gerektiğinden deneyler için bir sülfürik asit miktarı belirlenmiştir. Daha sonra reaksiyon süresinin belirlenmesi için 3 ve 4 saatlik deneyler yapılmış, analizler sonucu iki süre arasında borik asit dönüşümü açısından önemli bir farklılık gözlenmediği için deney süresinin 3 saat tutulmasına karar verilmiştir.

Şartların belirlenmesi ile deneyler yapılmış, süreç incelenerek üretilen borik asitlerin analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. BOR VE ÖZELLİKLERİ

Periyodik tabloda “B” simgesi ile gösterilen, atom numarası 5 olan Bor, IIIA grubunun ilk üyesidir. Bor elementi metal ile ametal arası yarı iletken özelliğe sahiptir. Bor, yüksek kimyasal ilgisi nedeniyle doğada hiçbir zaman elementel halde bulunmaz, başka elementler ile bileşikler halinde bulunur.

Doğada bilinen yaklaşık 230 çeşit bor minerali bulunmaktadır. Oksijenle bağ kurmaya meyilli oluşu nedeniyle doğada çok sayıda bor - oksijen bileşimi bulunmaktadır. ^{10}B ve ^{11}B, bor elementinin en kararlı iki izotopudur. Bu izotopların doğada bulunma oranları sırasıyla % 19,1-20,3 ve % 79,7-80,9'dur.

Borun çeşitli allotropları bulunmaktadır. Amorf yapıdaki bor, elektriksel iletkenliğe sahiptir. Kristalin bor, görünüş açısından elmasa benzemektedir ve sertliği elmasa oldukça yakındır. (Mohs sertliği: elmas:10, kristalize bor:9,5) Kimyasal özellikleri ise elementin morfoloji ve tanecik boyutuna bağlıdır. Boyutu mikron mertebelerinde iken amorf bor kolaylıkla tepkime verirken kristalin bor kolaylıkla tepkimeye girmemektedir [1].

Bor elementinin fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Bor elementinin fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Atomik Kütlesi	10,811
Kaynama Noktası	4002°C
Ergime Noktası	2300°C
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083 cm/cm/°C (0°C)
Buhar Basıncı	0,348 Pa (2.300 °C)
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mol
Buharlaşma Isısı	489,7 kJ/mol
Spesifik Isısı	1,02 J/gK
Yoğunluk	2,34 g/cm^3 (300K)
Molar Hacmi	4,68 cm^3/mol
Fiziksel Durumu	Katı (20°C & 1 atm)
Görünüş	Sarı-kahverengi ametal kristal
Sertlik	Mohs: 9,3

2.2. BOR TARİHÇESİ

Bor yaklaşık 4000 yıldır varlığı bilinen bir elementtir. İlk olarak Tibet'te göllerin sığ kesimlerinden çıkarılan bor, Mezopotamya bölgesine ithal edilmiş ve Babilliler altın elde etme çalışmalarında bor bileşiklerini kullanmışlardır. Bor bileşiklerini Eski Yunanlılar ve Romalıların arenalarda zemin temizliğinde, Mısırlıların mumyalamada, MS 875 yılında Arap hekimlerin ilaç olarak kullandıkları bilinmektedir [2,3].

Avrupa ve Asyanın bor ihtiyacı 13. yüzyılda Marco Polo'nun bor cevherini Tibet'ten Avrupa'ya getirmesinden itibaren 18. yüzyıla kadar Tibet'ten karşılanmıştır [4].

Elementel bor eldesinden önce laboratuvar ölçekli borik asit elde edilmiştir. 1702 yılında Wilhelm Homberg, boraks ile demir sülfatı ısıtarak borik asiti elde etmiştir [5]. Borik asite "Homberg tuzu" da denme sebebi bu keşiftir. Elementel bor ise ilk kez 1808 yılında Kimyagerler Gay-Lussac ve Jacques Thénard tarafından borik asitin potasyum ile reaksiyonundan elde edilirken, aynı dönemde İngiliz bilim insanı Sir Humpry Davy tarafından da elektroliz yoluyla elde edilmiştir [6]. Yaklaşık % 50 saflıkta elementel bor üretilen bu çalışmalardan sonra, 1895 yılında Fransız Kimyager Henri Moissan bor oksiti (B_2O_3) magnezyum ile indirgeyerek (Denklem 2.1) yaklaşık % 86 saflıkta bor elementi elde etmiştir. Moissan Prosesi, halen endüstride düşük safiyette elementel bor üretiminin temeli oluşturmaktadır [7].

$$B_2O_3 + 3\,Mg \rightleftharpoons 2\,B + 3\,MgO \qquad (2.1)$$

Genel adı metalotermik redüksiyon olan üretim yönteminde, en fazla tercih edilen indirgeyici ajan Mg metali olduğu için bu yöntem magnezotermik redüksiyon olarak da bilinmektedir.

1909 yılında Amerikalı Kimyager Weintraub [8], bor triklorür (BCl_3)'ü bir elektrik ark fırınında termal bozundurarak % 99 saflık oranında elementel bor elde etmiştir. Gaz fazındaki bileşiklerin kullanılmasıyla yapılan bu redüksiyon yönteminde, bor triklorür, içerisinden H_2 gazı geçirilen tüp reaktöre beslenmiş ve karışım elektrik ark fırınına gönderilerek elementel bor elde edilmiştir (Denklem 2.2).

$$2\,BCl_3 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,B + 6\,HC1 \qquad (2.2)$$

Mekanokimyasal yöntem, bir diğer elementel bor elde etme yöntemidir. Bu yöntem ile yüksek saflıkta elementel bor eldesini, Harold ve diğ. (1955) gerçekleştirmiştir. Yöntemde, Mg ve bor oksit magnezotermik redüksiyon gerçekleştirmek üzere bilyalı değirmende öğütülerek hidroklorik asit (HCI) ilave edilmiş, süzme sonrası yüzdürme işlemi gerçekleştirilerek atıklar ortamdan uzaklaştırılmıştır. Süzme ve kurutma işlemi sonrası yüksek Mg içerikli amorf bor elde edilmiş; amorf bor, 800 °C'de ergimiş bor oksit ile liçe tabi tutulmuş, bu işlemi su liçi takip etmiştir. Süzülen karışıma ikinci kez HCI ilavesi sonrası yapılan fiziksel işlemler ile % 95-96 saflıkta elementel bor üretimi gerçekleştirilmiştir [9].

Elementel bor eldesinde diğer bir yöntem, ergimiş tuzun elektroliziyle bor üretimidir. Bu yöntemde, bor tuzlarının belirli sıcaklıklarda ergitilmesiyle oluşturulan ergimiş tuz banyosuna elektroliz işlemi uygulanması sonucu, metal ya da karbon katot malzemesinde elementel bor toplanmaktadır. 1950 yılında Cooper, elektroliz yöntemiyle potasyum klorür (KCI) ve potasyum fluoborat (KBF_4) karışımını kullanarak yaklaşık % 99,5 saflıkta elementel bor elde etmiştir [10]. Genel reaksiyon denklemi Denklem 2.3'te verilmiştir.

$$4\ KBF_4 + 2\ KCI \longrightarrow 4\ B + 6\ KF + 5\ F_2 + CI_2 \qquad (2.3)$$

Bir diğer çalışmasında Cooper (1961), KBF_4 ve B_2O_3 tozlarını grafit pota içinde 500-1000 °C aralığında ergiterek elektroliz işlemini gerçekleştirmiş ve tuz derişimini sabit tutmak için de banyoya belirli periyotlarda eksik madde ilavesi yapmıştır. Elektroliz sonrası demir katotta % 98 saflıkta elementel bor eldesi gerçekleşmiştir [11].

2.3. BAŞLICA BOR MİNERALLERİ ve REZERVLERİ

Oksijene olan yüksek ilgisi nedeniyle bor elementi yeryüzünde mineraller halinde bulunmaktadır. İçeriklerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) bulunduran doğal minerallere genel olarak boratlar denilmektedir [12]. Bir borat türü olan sassolit ($B(OH)_3$), borik asitin doğal ortamda bulunan organik formudur. Doğada birçok formda bulunan diğer bor mineralleri, türlerine göre Tablo 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 ve 2.7'de yer almaktadır [13].

Tablo 2.2: Kristal suyu içeren borat mineralleri (DPT, 2001).

Mineral	Kimyasal Formülü	Mineral	Kimyasal Formülü
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7.4H_2O$
Tinkal (Boraks)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	Lagonit	$Fe_{23}B_{24}O_3.3H_2O$
Aksinit	$(Ca, Mn, Fe)_3Al_2BO_3Si_4O_{12}OH$	Larderellit	$(NH_4)_2B_{10}O_{16}.4H_2O$
Ammonioborit	$(NH_4)_3B_{15}O_{20}.4H_2O$	Meyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$
Datolit	$CaBSiO_4(OH)$	Nobleit	$CaB_6O_{10}.4H_2O$
Eakwrit	$Na_4B_{10}O_{17}.7H_2O$	Pandermit (Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$
Florovit	$CaB_2O_4.4H_2O$	Pinnoit	$MgB_2O_4.3H_2O$
Ginorit	$Ca_2B_{14}O_{23}.8H_2O$	Predorazhenskit	$Mg_3B_{10}O_{18}.4½H_2O$
Gowerit	$CaB_6O_{10}.5H_2O$	Probertit (Kramerit)	$NaCaB_5O_9.5H_2O$
Havlit	$Ca_4B_{10}Si_2O_{23}.5H_2O$	Sborgit	$NaB_5O_8.5H_2O$
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	Tercit	$Ca_4B_{10}O_{19}.20H_2O$
İnderborit	$MgCaB_6O_{11}.11H_2O$	Terujit	$Ca_4MgAs_2B_{12}O_{28}.20H_2O$
İnderit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$
İnyoit	$Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$	Tünelit	$SrB_6O_{10}.4H_2O$
Kalnit	$Ca_4As_2B_2O_{12}.4H_2O$	Veatçit	$(Sr, Ca)B_6O_{10}.2H_2O$
Kaliborit (Paternoit)	$KMg_2B_{12}O_{21}.9H_2O$	P-Veatçit	$(Sr, Ca)B_6O_{10}.2H_20$

Tablo 2.3: Bileşik borat mineralleri (DPT, 2001).

Mineral	Kimyasal Formülü
Bandilit	$CuB(OH)4Cl$
Borasit, (Stassfürtit)	$Mg_3B_7O_{13}Cl$
Fluoborit	$Mg_3(BO_3)$
Hamberjit	$Be_2(OH, F)BO_3$
Hilgardit	$Ca_2BO_8(OH)4Cl$
Jeremejevit	$Al_6B_5O_{15}(OH)_3$
Lüneburjit	$Mg_3(PO_4)_2B_2O_3$
Reedmergnerit	$NaBSi_2O_8$
Roveit	$Ca_2Mn_2^{2+}((OH)_4(B_4O_7)(OH)_2)$
Seamanit	$Mn_3^{2+}(OH)B(OH)_4(PO_4)$
Stillwellit	$(Ce, La)_3(B_3O_6)Si_3O_9$
Sulfoborit	$Mg_3SO_4B_2O_4(OH)_2.H_2O$
Suseksit	$MnBO_3H$
Szaybelit (Aşarit)	$(Mg,Mn)BO_3H$
Teepleit	$Na_2B(OH)4Cl$
Viserit	$Mn_4B_2O_5(OH, Cl)_4$

Tablo 2.4: Susuz borat mineralleri (DPT, 2001).

Mineral	Kimyasal Formülü
Hulsit	$(Fe_2^+, Mg_2^+, Fe_3^+, Sn_4^+)_3BO_5$
Jeremejevit	$Al_6B_5O_{15}(OH)_3$
Kotoit	$Mg_3B_2O_8$
Ludwigit	$(Mg, Fe_2^+)_2Fe_2^+BO_5$
Magnezioludwigit	$Mg_2FeO_2BO_3$
Nordenskioldinit	$CaSnB_2O_6$
Paigeit (Vonsenit)	$(Fe_2^+, Mg)_2Fe_3^+BO_5$
Pinakiolit	$(Mg,Mn^{2+})_2Mn^{3+}(BO_3)O_2$
Rodozoit	$CsB_{12}Be_4Al_4O_{28}$
Varvikit	$(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$

Tablo 2.5: Borosilikat mineralleri (DPT, 2001).

Mineral	Kimyasal Formülü
Aksinit	$(Ca, Mn, Fe, Mg)_3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$
Bakerit	$Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH).3H2O$
Danburit	$CaB_2Si_2O_8$
Datolit	CaBSiO4OH
Dumortierit	$Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$
Grandidierit	$(Mg, Fe)Al_3BSiO_9$
Homilit	$(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$
Howlit	$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$
Hyalotekit	$(Pb, C, Ba)_4BSi_6O_{17}(OH,F)$
Kapelenit	$(Ba, Ca, Ce, Na)_3(V, Ce, La)_6(BO_3)_6Si_3O_9$
Kornerupinit	$Mg_3Al_6(Sr, Al, B)_5O_{21}(OH)$
Manondonit	$LiAl_4(AlBSi_2O_{10})(OH)_8$
Melanoserit (Karioserit)	$Ce_4CaBSiO_{12}(OH)$
Safirinit	$Mg_3, 5Al_9Si, 5O_2$
Searlesit	$NaBSi_2O_6H_2O$
Serendibit	$Ca_4(Mg, Fe, Al)_6(Al, Fe)_9(Si, Al)_63O_4$

Tablo 2.6: Boroflorit mineralleri (DPT, 2001).

Mineral	Kimyasal Formülü
Avagadrit	$(K, Cs)BF_4$
Ferruksit	$NaBF_4$

Tablo 2.7: Turmalin grubu mineraller (DPT, 2001).

Mineral	Kimyasal Formülü
Tritom	$(Ce, La, YTh_5(Si, B))_3\ (O, OH, F)_{13}$
İdokreyz (Vezüvyanit)	$Ca_{10}Mg_2Al_4(Si_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$

Dünyada ticari bor rezervleri Türkiye, Rusya, ABD ve Güney Amerika olmak üzere dört bölgede yoğunluk göstermektedir. Bunlar;

ABD'nin Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan "Mojave Çölü",

Güney Amerika'da yer alan "And Kemeri",

Türkiye'nin de yer aldığı "Güney-Orta Asya Orojenik Kemeri" ve

Doğu Rusya'dır.

Türkiye dışında diğer bor rezervlerinin bulunduğu bor yataklarının dağılımı şu şekildedir:

Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika: Açık ocak yöntemi ile işletilen yatakta rezerv, 2021 yılı sonu itibariyle B_2O_3 bazında 15 milyon ton olup B_2O_3 bazında 488 bin ton üretim yapılmıştır.

Searles Lake Yatağı, Kaliforniya: Tinkal ve üleksit formundaki yatak, çözelti madenciliğiyle işletilmektedir.

Fort Cady Kalsiyum Bor Yatağı, Mojave Çölü, Kaliforniya: Mevcutta üretim yapılmayan sahada kolemanit minerali bulunmaktadır. Kolemanitin düşük tenörü ve fazla derinde bulunması nedeniyle çıkarılıp işletilmesi zordur, maliyeti yüksektir. Havzanın 340 ppm Li_2O ve % 6,5 B_2O_3 içerikli 120,4 milyon ton kaynak içerdiği tahmin edilmektedir.

Death Valley Bor Yatakları / Billie Mine: Mevcutta üretim yapılmayan yatakta kolemanit, üleksit ve howlit ($Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$) mineralleri bulunmaktadır.

Sırbistan: 2004'te Jadar Bor Havzası tespit edilmiştir. Toplam görünür + muhtemel lityum rezervi 17 milyon tondur. Li_2O içeriği % 1,8 ve B_2O_3 içeriği % 13,1'dir. Yatakta kolemanit ve jadar minerallerinin ($LiNaSiB_3O_7(OH)$) varlığı bilinmektedir. 2020 yılı sonu itibariyle Jadar yatağının bor kaynağı B_2O_3 bazında 20 milyon tondur.

Sırbistan'da yer alan Jarandol havzasının Piskanja yatağında yapılan araştırmalar sonucu yatakta kolemanit, üleksit ve howlit minerallerinin bulunduğu belirlenmiştir. Yapılan arama çalışmaları sonucunda, 7,8 milyon ton görünür ve 3,4 milyon ton muhtemel rezerv olduğu bildirilmiştir.

Güney Amerika Bor Yatakları: Yatakların B_2O_3 içeriği oldukça düşüktür. Mineraller geniş alanlara küçük rezervler halinde yayılmış olup rezervler üleksit minerali şeklindedir.

Tincalayu, Arjantin: Üretim, Tincalayu, Sijes ve Porvenir bölgesinde bulunan mineraller ile yapılmaktadır. Ana proses merkezi Campo Quijano bölgesinde yer almaktadır. Tincalayu yatağı, yaklaşık % 13,8 B_2O_3 içerikli 6,8 milyon ton kaynağa sahiptir. Porvenir bölgesinde B_2O_3 içeriği % 20,4 olan 2,3 milyon ton kaynak olduğu tahmin edilmektedir.

Salar de Olaroz, Arjantin: Deniz seviyesinden 3900 m yüksekteki bölgede bulunan yatakta lityum, bor ve potasyum kaynakları mevcuttur. 1752 milyon m^3 tuzlu su bulunan havzanın 690 mg/L lityum, 5.730 mg/L potasyum ve 1050 mg/L bor bulundurduğu tahmin edilmektedir.

Salar de Surire Bor Cevheri Yatağı, Şili: Arica'da 1,5 milyon ton civarında üleksit rezervi bulunan yatağın olduğu bölgede borik asit üretim tesisi bulunmaktadır.

Salar de Uyuni, Bolivya: Deniz seviyesinden 3650 metre yüksekteki suyu çekilen tuz gölü tabanında 9,5 milyon ton üleksit minerali bulunmaktadır.

Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili: İki yatak, 7 milyon ton üleksit minerali barındırmaktadır.

Meksika: Kuzey Meksika'da ulusal bir firma tarafından yapılan çalışma sonrası Cajon'da % 10,6 bor içerikli 11,6 milyon ton kaynak olduğu tespit edilmiştir.

Asya Bor Yatakları: Bor rezervleri, magnezyum borat, tinkal ve borosilikattan oluşmaktadır.

Çin'de 100'den fazla borat yatağı bulunmaktadır. Liaoning eyaletinin kuzeydoğusu ve Qinghai eyaletinin batısında çoğunlukla sassolit ve tinkal formunda bulunan bileşikler, ülke rezervinin % 80'inden fazlasını oluşturmaktadır. Çin'in bor kaynakları ortalama % 8 B_2O_3 içerdiğinden düşük kalitededir.

Kazakistan'ın Satimola bölgesinde potasyum ve borat kaynakları olduğu keşfedilmiştir. 2014 yılında yapılan çalışmalar, B_2O_3 bazında 600 milyon ton % 6,95 B_2O_3 tenörlü borat varlığı tespit edilmiştir.

Rusya Bor Yatakları: Dalnegorsk yatağı Rusya'nın en önemli datolit bor yatağıdır. Yatağın B_2O_3 içeriği yaklaşık % 9-10, toplam rezerv miktarı yaklaşık 230 milyon ton civarındadır [14].

Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Tablo 2.8'de yer almaktadır.

Tablo 2.8: Dünya bor rezervleri [14].

Ülkeler	**Toplam Rezerv (Bin Ton B_2O_3)**	**Dağılım (%)**
Türkiye	939.782	73,3
Rusya	100.000	7,8
ABD	80.000	6,2
Şili	41.000	3,2
Çin	36.000	2,8
Peru	22.000	1,7
Sırbistan	21.000	1,6
Bolivya	19.000	1,5
Kazakistan	15.000	1,2
Arjantin	9.000	0,7
Toplam	**1.282.782**	**100**

Türkiye'nin sahip olduğu madenler içerisinde dünya rezervinin % 73'üne sahip olması sebebiyle bor cevherleri, rezervi, tenörce zengin oluşu, işletme avantajı gibi birçok açıdan ülkenin dünyada söz sahibi olabileceği en önemli madendir. Türkiye bor ürünleri ihracatında dünyada lider konumundadır [15].

Türkiye'nin bor yatakları Emet, Kırka, Bigadiç ve Kestelek'te bulunmaktadır. Türkiye'de rezerv olarak en fazla bulunan bor mineralleri kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) ve tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)'dir. Kolemanit yatakları Emet, Bigadiç ve Kestelek'te; tinkal yatakları Kırka'da bulunmaktadır. Rezerv miktarları mineral bazında Tablo 2.9'da yer almaktadır.

Tablo 2.9: Türkiye'deki bor rezervleri ve bölgelere dağılımı (Eti Maden, 2021).

Havza Adı	Miktar (Ton)	Dağılım (%)
Emet, Kütahya	1.803.491.939	55,8
Kırka, Eskişehir	811.468.299	25,1
Bigadiç, Balıkesir	614.649.966	19,0
Kestelek, Bursa	5.254.923	0,2
Toplam	**3.234.865.127**	**100**

Ülkemizde bor madenlerinin bütün faaliyetlerini gerçekleştirme görevi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne verilmiştir.

Eti Maden bünyesinde Kırka Bor İşletme Müdürlüğü, Emet Bor İşletme Müdürlüğü, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü, Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü ve Beylikova Florit, Barit ve Nadir Toprak Elementleri İşletme Müdürlüğü olmak üzere 5 adet işletme müdürlüğü bulunmaktadır. İşletmeler, rafine bor ürünleri (boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, zirai bor, çinko borat, bor oksit, kalsine tinkal, susuz boraks) üreterek iç ve dış piyasalara satış yapmaktadır [16].

Eti Maden bünyesindeki İşletme Müdürlüklerinden aşağıda bahsedilmiştir.

Kırka Bor İşletme Müdürlüğü: Eskişehir'in Kırka ilçesinde 1970 yılında Kırka Sodyum Tuzu Şantiye Şefliği olarak kurulan ve 1998 yılındaki yapılandırmalar ile Kırka Bor İşletme Müdürlüğü adını alan tesis; bor ve bor ürünleri başta olmak üzere madencilik, kimya, metalurji ve lojistik alanlarında faaliyet göstermektedir. Dünyanın en büyük tinkal rezervine sahip Kırka-Sarıkaya formasyonu, dünya rezervlerinin % 18'ini, Türkiye bor rezervlerinin ise % 25'ini oluşturmaktadır.

Açık ocak yöntemiyle elde edilen tinkal; İşletme Müdürlüğünde boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, kalsine tinkal ve Etimatik bor temizlik ürününe dönüştürülerek kullanıma hazır hale getirilmektedir.

İşletme Müdürlüğünde 2021 yılında 1,2 milyon ton civarında rafine bor üretimi gerçekleştirilmiştir.

Emet Bor İşletme Müdürlüğü: Kütahya'nın Emet ve Hisarcık ilçelerinde bor cevheri, 1956 yılında Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğünde (MTA) görevli Jeolog Dr. Gawlik'in yaptığı araştırmalarla tespit edilmiştir. Bölgenin bor sahaları 1958 yılında Etibank'a verildiğinde

Espey'de özel şirketler tarafından yer altı işletmeciliği yapılmakta iken, Hisarcık sahasında Etibank bünyesinde kurulan Kolemanit İşletmesinde açık ocak işletmeciliği şeklinde üretim yapılmıştır. 1979 yılında Espey'de bulunan sahalar Emet Kolemanit İşletmesine devredilmiştir. 1990 yılında bölgedeki ocakların tamamı açık ocağa çevrilerek bor üretimine devam edilmiştir.

1998 yılında devletin maden politikası çerçevesinde, ülkenin maden ve sanayi hammaddeleri kaynaklarını değerlendirmek ve ekonomiye kazandırmak amaçlarına yönelik Eti Holding A.Ş. kurulmuştur. Emet Kolemanit İşletmesi, Eti Holding'e bağlı ortaklıklardan biri olan Eti Bor A.Ş. kapsamında Emet Bor İşletme Müdürlüğü ismini almıştır. İşletme Müdürlüğü, 2004'ten bu yana Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne bağlı şekilde faaliyetlerini sürdürmektedir.

İşletmede Hisarcık ve Espey açık ocaklarından kolemanit cevheri çıkarılmaktadır. Dünyanın en büyük kolemanit rezervleri Hisarcık-Espey formasyonudur. Rezervler dünya bor rezervinin % 40'ını, Türkiye bor rezervinin ise % 55'ini oluşturmaktadır. Bu ocaklardan çıkarılan kolemanit cevheri, fiziksel olarak zenginleştirilmek üzere konsantratör tesislerine beslenmektedir. Konsantratörlerdeki işlemlerle B_2O_3 bakımından zenginleştirilen kolemanit, "konsantre kolemanit" adını almaktadır. Daha sonra değirmenlerde istenilen boyutlara getirilerek öğütülmüş ürün elde edilmektedir. Sonrasında ise borik asite dönüştürülmek üzere borik asit üretim tesislerine gönderilerek kimyasal ve fiziki işlemlerden geçirilmekte, ham bor ile başlayan üretim süreci sonucunda rafine bor ürünü oluşumu gerçekleştirilmektedir.

İşletme Müdürlüğünde, 2005 yılında devreye alınan 1. Borik Asit Tesisi, 2011 yılında devreye alınan 2. Borik Asit Tesisi ve 2015 yılında üretime başlayan, özel spektli ürünlerin üretildiği Çok Amaçlı Borik Asit Tesisi bulunmaktadır.

Dünyanın borik asit taleplerini karşılamaya yönelik, tesislerde yapılan iyileştirmeler ve ekipman kapasiteleri artırımlarının da etkisiyle 2019 yılında 240 bin ton olan yıllık borik asit üretimi, 2021 yılı sonu itibariyle 280 bin tona çıkarılmıştır.

Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü: Balıkesir'in Bandırma ilçesinde 1967 yılında kurulan Müdürlükte, bor madenleri işlenerek yüksek katma değerli, kaliteli ve sürdürülebilir rafine bor ürünlerine dönüştürülmekte; buradan Bandırma Limanı aracılığıyla bor ürünleri, dünya pazarına sunularak Türkiye ve dünya ekonomisinin büyümesine katkıda bulunulmaktadır.

Emet Bor İşletme Müdürlüğü ve Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğüne bağlı ocaklardan çıkarılan kolemanit ve tinkal; Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğünde işlenerek borik asit, öğütülmüş kolemanit, Etibor-48 (boraks pentahidrat), boraks dekahidrat, susuz boraks, Etidot-67, çinko borat, bor oksit (amorf ve camsı) rafine ürünleri elde edilmektedir.

2019 yılında 125 bin ton olan yıllık borik asit üretimi, 2021 yılında 150 bin tona ulaşmıştır**.**

Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü: Balıkesir'in Bigadiç ilçesinde 1976 yılında kurulan Müdürlük, madencilik faaliyetlerine 1976 yılından itibaren başlamış olup üretime geçilmesi 1980 yılında ilk konsantratör tesisin kurulmasıyla gerçekleşmiştir. Tülü, Acep, Simav ve Kestelek olmak üzere 4 açık ocakta kolemanit ve üleksit mineralleri üretimi yapılmaktadır. 1980, 1985 ve 2007 yıllarında devreye alınan konsantratörler ile konsantre kolemanit ve üleksit üreten Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü; 1998, 2007 ve 2012 yıllarında devreye aldığı öğütme tesisleri ile öğütülmüş ürün elde ederek dünyaya bu ürünlerin ihracatını gerçekleştirmektedir (Eti Maden, 2022).

Beylikova Florit, Barit ve Nadir Toprak Elementleri İşletme Müdürlüğü: Eskişehir ili Beylikova ilçesinin güneydoğusunda yer alan cevher sahası, 1959 yılında MTA tarafından bulunmuştur. 1974-1977 arasında bu sahada yapılan çalışmalarda % 0,212 toryum dioksit (ThO_2) tenörlü, 380.000 ton toryum rezervi tespit edilmiştir. Yine MTA tarafından 1981-1984 yılları arasında yürütülen arama çalışmaları sonucunda kompleks cevher (florit, barit, bastnazit (NTE + toryum)) rezervi tespit edilmiştir. Eti Maden tarafından 2011-2017 yılları arasında yapılan sondaj çalışmaları sonrasında; % 1 sınır tenör üzeri ortalama % 1,75 NTO tenörüne sahip toplam 694 milyon ton rezerv tespit edilmiştir.

Beylikova tesisinde yılda 10.000 ton Nadir Toprak Oksitlerinin üretimi yanı sıra 72.000 ton Barit ($BaSO_4$) konsantresi, 70.000 ton Florit (CaF_2) konsantresi ve 250 ton Toryum üretilmesi planlanmaktadır. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne ait Beylikova tesisinde ilk aşamada yıllık 1200 ton tüvenan cevher besleme kapasiteli bir pilot tesis kurulumuna devam edilmektedir.

Barit ve Florit dışında kompleks cevher içerisinde Ceryum (Ce), Lantanyum (La), Neodimyum (Nd), Praseodimyum (Pr) nadir toprak elementleri bulunmaktadır. Kompleks cevherden elde edilecek ürünler; metalurji, cam, seramik, aydınlatma, nükleer ve kimya sektörü olmak üzere birçok sektörde kullanılmaktadır.

2.4. TİCARİ BOR BİLEŞİKLERİ

Sanayide kullanılan bor ürünleri, üretim aşamaları ve prosesleri göz önünde bulundurulduğunda dört grupta sınıflandırılabilir.

Borun; mineralce zengin yataklardan, uygun yöntemler ile çıkarılması sonucunda elde edilmiş olan ve herhangi bir işleme tabi tutulmamış türüne **"ham bor"**,

Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemine tabi tutulan cevherden ekonomik değere sahip olmayan minerallerin (gang mineralleri) uzaklaştırılması ve B_2O_3 içeriğinin yükseltilmesiyle teknolojik olarak yararlı ürün haline getirilmesi sonucu üretilen türüne **"konsantre bor"**,

Çeşitli bor cevherlerinin kimyasal tepkimeleri sonucu, ana mineral dışındaki maddelerin ayrıştırılmasıyla elde edilen türüne **"rafine bor ürünleri"** [17];

Ham bor cevherlerinin çeşitli fiziksel/kimyasal işlemlere uğraması neticesinde ortaya çıkan borik asit ve susuz borik asitten elde edilen, spesifik bir amaç için kullanılan ürünlerine ise **"özel bor ürünleri / uç ürünler"** adı verilmektedir [18].

Ham bor ürünleri çoğunlukla borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat gibi rafine bor ürünlerinin üretim aşamasında girdi olarak kullanılmaktadır. Ticari açıdan değere sahip mineraller Tablo 2.10'da gösterilmektedir.

Tablo 2.10: Ticari öneme sahip bor mineralleri.

Mineral	**Kimyasal Formülü**	**B_2O_3 (%)**	**Bulunduğu Yer**
Tinkal	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,6	Kırka, Emet, Bigadiç ve ABD
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8	Emet, Bigadiç ve ABD
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43	Kırka,Bigadiç, Emet ve Arjantin
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51	Kırka, ABD ve Arjantin
Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49,6	Kestelek, Emet ve ABD
Szaybelit	$MgBO_2.2OH$	41,4	Rusya
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8	Sultançayır ve Bigadiç
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	Almanya
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50,5	Emet

Fiziksel işlemler sonucu konsantre ürün haline getirilen kolemanit, tinkal ve üleksit de ticari açıdan oldukça önemli bor ürünleridir. Kolemanit; seramik ve cam sektöründe kullanıldığı malzemenin kullanım dayanıklılığını maksimum seviyeye çıkarması nedeniyle tercih nedeni olmaktadır. Ayrıca metalurji, cam elyafı, deterjan, gübre, kozmetik sektörlerinde sıkça kullanılmaktadır. Tinkal; cam sektöründe dayanıklılığın artırılmasında, tarım sektöründe tercih edilmektedir. Üleksit; ısı ve ses yalıtımında, seramik cam, gübre endüstrisinde ve borik asit üretiminde kullanılmaktadır (Eti Maden, 2022).

Rafine bor ürünleri, ham bor ürünlerine kıyasla ticari getirisi daha yüksek olan ürünlerdir. 2021 yılında Eti Maden'de 2,53 milyon ton civarında rafine bor ürünü üretilmiştir.

Rafine ürünler, Eti Maden İşletmeleri bünyesinde üretimi yapılan yerler ile Tablo 2.11'de yer almaktadır.

Tablo 2.11: Rafine bor ürünleri (Eti Maden, 2022).

Ürün	**Kimyasal Formülü**	**Üretildiği Yer**
Boraks Pentahidrat	$Na_2B_4O_7.5H_2O$	Kırka, Bandırma
Boraks Dekahidrat	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	Kırka, Bandırma
Susuz Boraks	$Na_2B_4O_7$	Kırka, Bandırma
Sodyum Perborat	$NaBO_3.nH_2O$	Bandırma
Disodyum Oktaborat	$Na_2B_8O_{13}\cdot 4H_2O$	Bandırma
Borik Asit	H_3BO_3	Emet, Bandırma

Boraks pentahidrat; cam sektöründe cam elyafı üretiminde, seramik sektöründe sırlama hammaddesi olarak, tarımda bor içeren gübrelerde bor kaynağı olarak, inşaat sektöründe ısı ve ses yalıtımını sağlamada, antifriz karışımında katkı maddesi olarak, biyokimyada alev geciktirici olarak ve yapıştırıcılarda viskozitenin ayarlanmasında kullanılmaktadır.

Boraks dekahidrat; aynı amaçlarla cam ve seramik sektöründe, tarımda, ayrıca sabun ve deterjan sektöründe anti-bakteriyel özelliğinden dolayı kullanılmaktadır.

Susuz boraks; borosilikat cam imalatında, seramik endüstrisinde sır ve emayelerde, metalurji sektöründe ergitici madde olarak, temizlik sektöründe dezenfeksiyon amaçlı ve su arıtma amaçlı olarak kullanım alanı bulmaktadır.

Sodyum perborat; deterjan sektöründe ağartıcı olarak, ilaç ve kozmetik sanayiinde preparat hazırlamada okside edici madde olarak, antiseptik özelliği nedeniyle dezenfektan olarak kullanılmaktadır.

Disodyum oktaborat; borik asit ile boraksın reaksiyonundan üretilen bileşik, bitkileri besleyerek tarım endüstrisinin verimli alanlara sahip olmasında etkili olmaktadır. Ayrıca ahşap malzemeleri zararlı organizmalardan korumak amacıyla ve böcek ilacı olarak da kullanılmaktadır.

Borik asitin özellikleri ve kullanım alanları ile bilgi bölüm 2.6'da yer almaktadır.

Özel bor ürünleri/Uç ürünler, ham ve rafine bor ürünlerinden elde edilmekte olup üretimleri ileri teknoloji yöntemler gerektirmektedir. Belli başlı uç ürünler arasında elementel bor, bor karbür, bor nitrür ve bor alaşımları sayılabilir.

Elementel bor, günümüzde askeri faaliyetler sırasında aydınlatma amacıyla kullanılmaktadır. *Bor karbür* (B_4C); uç ürünler içinde en çok kullanılan, elmastan sonra yüksek sertlikteki bileşiklerden biridir. Yüksek ergime sıcaklığına ve yüksek nötron absorblama özelliğine sahip olması nedeniyle askeri araçlarda ve nükleer enerjide kullanılmaktadır.

Bor nitrür (BN), hekzagonal ve kübik sistemde kristalleşmektedir. Hekzagonal bor nitrür; oksidasyon direncine ve yüksek ısı dayanımına sahiptir. Toz formundaki ürün, yağlama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kübik bor nitrür ise 1320 °C'ye kadar özelliklerini koruyan elmas sertliğinde bir üründür.

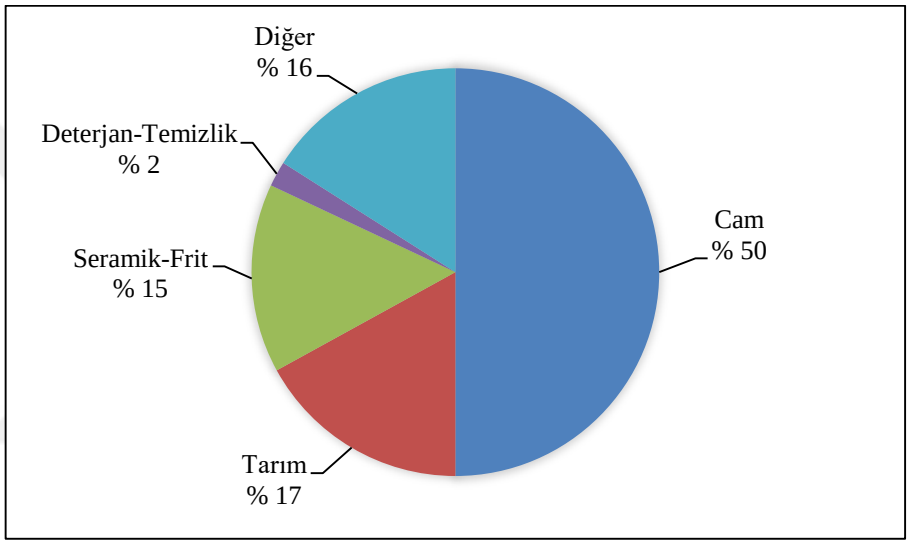
Ferrobor (FeB); alaşımlarda, trafo çekirdeklerinde amorf malzeme olarak kullanılmaktadır [19]. Havacılık ve savunma sanayiinde, elektronik ev aletlerinde ve otomotiv sektörü diğer kullanım alanlarıdır.

Yıllık 1350 ton üretim kapasiteli Bor Karbür Tesisinin ve yıllık 800 ton üretim kapasiteli Ferrobor Üretim Tesisinin yapım çalışmaları, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğünde devam etmektedir.

Bir diğer uç ürün olan çinko borat ($2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$), yaklaşık % 46,8 B_2O_3 içermektedir. Borik asit ve çinko oksitin (ZnO) reaksiyonu ile oluşan çinko boratın Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğünde üretimi yapılmaktadır. Polimer, ahşap, tekstil sektörlerinde

yaygın olarak kullanılan çinko borat, alev geciktirici özelliği olan inorganik bir katkı maddesidir. Yangın geciktirici olarak elektrik-elektronik parçalarda, otomobil/uçak iç aksamlarında, kâğıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Yanma esnasında zehirli duman açığa çıkarmadığından insan sağlığı ve çevre açısından olumsuz etkileri bulunmamaktadır. Çinko borat, polimer sistemlerinde de alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Cam ve seramik sektörü diğer kullanım alanlarındandır (Eti Maden, 2022).

2021 yılında üretilerek satışı yapılan bor ürünlerinin sektörlere göre tüketim dağılımı Şekil 2.1'de yer almaktadır.



Şekil 2.1: Bor tüketiminin son kullanım alanlarına göre dağılımı [14].

2.5. KOLEMANİT ve ÖZELLİKLERİ

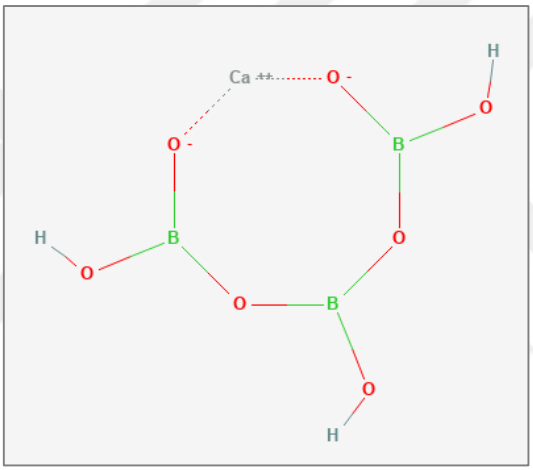


Şekil 2.2: Kolemanit.

Kolemanit (dikalsiyum hekzaborat pentahidrat), boratlar arasında en fazla bulunan cevherdir. Türkiye ‘de Emet, Bigadiç ve Kestelek bölgelerinde, ABD (Kaliforniya, Nevada), Sırbistan ve Meksika’da kolemanit yatakları mevcuttur.

Kimyasal formülü $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ olan kolemanit minerali, monoklinik yapıda kristallenmektedir. Genellikle parlak kristaller şeklinde ve oyuklar içinde bulunmaktadır. Renksiz, yarı şeffaf, beyaz-gri ve yeşilimsi gri renkleri vardır. B_2O_3 içeriği, ağırlık olarak % 50,8; H_2O içeriği % 21,9’dur. Asidik ortamda hızlı çözünen cevherin 25 °C'deki suda çözünürlüğü yaklaşık 0,81 g/L'dir. Mohs sertliği 4-4,5 ve özgül ağırlığı 2,42 g/cm^{3}tür.

Şekil 2.3’te kolemanitin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.3: Kolemanitin yapısı [20].

Emet yataklarında genellikle kolemanitle birlikte değişik yüzdelerde kükürt, sölestin, jips, realgar, orpiment mineralleri bulunmaktadır. Kolemanitin kalitesini düşüren mineraller arsenik (As) içermesi nedeniyle özellikle orpiment (As_2S_3) ve realgar (AsS)dır. Bölgede seyrek de olsa Ca, As ve Sr boratların da varlığı bilinmektedir [21].

Kolemanit, birçok sektörde kullanılmaktadır. Çimento üretiminde % 8 oranında bir kullanım payına sahip olup, çimentonun ana maddesi klinkerin pişirme sıcaklığını düşürmekte ve çimentonun özelliklerini iyileştirmektedir. Borosilikat camlar, tekstil tipi cam elyafı üretimi, tarım, gübre, deterjan sektörleri kolemanitin diğer kullanım alanlarıdır.

Konsantratör tesislerinde kolemanit cevherinin B_2O_3 içeriğinin fiziksel işlemlerle artırılmasıyla konsantre kolemanit elde edilmektedir. Ürünün kırılması ve ardından öğütülmesiyle ortaya çıkan öğütülmüş kolemanit gerek bu şekilde paketlenerek satışa

sunulmakta gerekse rafine bor ürünleri elde etmek amacıyla hammadde olarak kullanılmak üzere hazır hale getirilmektedir.

Kestelek bölgesindeki kolemanit cevheri yataklarından alınan numunelerin görünüş itibariyle iri monoklinal kristaller şeklinde kolemanit görüntüsüne sahip olmasına karşın, yapılan analizlerle $CaCO_3$ bileşiminde olduğu belirlenmiştir. Kolemanit kristallerinin doğal karbondioksitli (CO_2) sularla uzun jeolojik dönemler boyunca teması sonucunda monoklinal dış görünüşü aynı kalırken, bileşimi kolemanitten kalsiyum karbonata dönüşmüştür (Denklem 2.4).

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + 2\ CO_2 + n\ H_2O \rightleftharpoons 2\ CaCO_3 + 6H_3BO_3 + (n-4)\ H_2O \quad (2.4)$$

Gülensoy ve Kocakerim (1978), araştırmaları sonucu ortam değişmedikçe reaksiyonun geriye döndüğünü (tersinir tepkime), reaksiyona sürekli karbondioksitli su girişi olduğu takdirde oluşumun sağ taraf lehine olacağını saptamışlardır. Uygun şartlar sağlandığında CO_2 ve H_2O yardımıyla kalsiyum borat cevherlerinden borik asit üretilebilmesi, bu çalışmanın kolemanitle ilgili bir diğer tespitidir [22].

2.6. BORİK ASİT

2.6.1. Özellikleri



Şekil 2.4: Borik asit kristali.

Kimyasal formülü H_3BO_3 ($B_2O_3.3H_2O$ ya da $B(OH)_3$) olan borik asit, borun zayıf bir asitidir. Borasis asit, hidrojen borat ya da ortoborik asit olarak da bilinmektedir. Borik asit, beyaz kristal ya da toz formundadır. Borik asitin fiziksel özellikleri Tablo 2.12'de verilmiştir.

Tablo 2.12: Borik asitin fiziksel özellikleri [23].

Özellik	Değer
Yoğunluk	1,44 g/cm^3 (20°C)
Molekül Ağırlığı	61,83 g/mol
Erime Noktası	170,9°C
Kaynama Noktası	300°C
Oluşum Isısı	(-1089) kJ/mol
Çözünme Isısı	(+22,2) kJ/mol

Soğuk suda kısmen çözünen borik asitin 100 mL sudaki çözünürlüğü oda sıcaklığında 5,74 g'dır. Çözünürlüğü sıcaklıkla doğru orantılıdır (Tablo 2.13).

Tablo 2.13: Borik asitin sudaki çözünürlüğü [24].

Sıcaklık (°C)	Çözünürlük*(g/100g su)
0	2,59
20	4,94
25	5,74
40	8,73
60	14,90
80	23,70
100	37,90

*: Borik asitin tanecik büyüklüğü, karıştırma hızı gibi çözünmeyi etkileyen unsurlar nedeniyle tablodaki değerler değişiklik gösterebilmektedir.

Borik asitin bazı organik çözücülerdeki çözünürlüğü aşağıda verilmiştir:

20 °C'de metanolde 20,68 g/L,

20 °C'de dietil eterde 0,008 g/L,

25 °C'de etanolde 94,4 g/L'dir [25].

Borik asitin ortoborik asit olarak adlandırılan trihidrat türü, doğada sassolit minerali olarak bulunmakta olup bor oksit ile suyun birleşmesinden oluşur, doğada ılıcalarda bulunur ve parlak beyaz yaprakçıklar şeklinde kristallenmektedir. Borik asitin monohidrat türü ise metaborik asit olarak adlandırılır ve ortoborik asitten daha kararsızdır.

Ortoborik asit, sıcaklığın artırılmasıyla yapısındaki hidrat su moleküllerini kaybederek önce metaborik asite, ardından bor trioksite dönüşmektedir [26].

$$\underset{\text{ortoborik asit}}{2\,H_3BO_3} \xrightarrow{-2H_2O} \underset{\text{metaborik asit}}{2HBO_2} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{bor trioksit}}{B_2O_3}$$

2.6.2. Kullanım Alanları

2.6.2.1. Cam

Borik asit özel tip camların üretiminde kullanılmaktadır. Cam üretiminde, camsı yapının kristalleşmesini önler. Isı, kimyevi maddeler, fiziksel darbelere karşı camın dayanımını artırmaktadır. Borik asit, tekstil endüstrisinde cam elyafı üretiminde de kullanılmaktadır.

2.6.2.2. Seramik

Borik asit, seramiklerde bağlayıcı görmekte olup ilave edildiğinde, seramiğin sıvı hale geçişi ve yapışması daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Seramik malzemelerin mekanik etkilere olan direncini güçlendirmektedir. Sır ve emaye kaplamalarında sağlamlığı artırmak için kullanılmaktadır.

2.6.2.3. Tarım

Bor bitkilerin verimi, çiçeklenmesi, tohum gelişimi için öneme sahiptir. Borik asit, bor içeriği olarak fakir topraklarda tek başına ya da gübrelerle birlikte kullanılmaktadır. Bor gübresi olarak bilinen disodyum oktaborat tetrahidratın ($Na_2B_8O_{13}\cdot 4H_2O$) üretiminde ve istenmeyen bitkilerin temizlenmesinde etkin tarım ilacı yapımında kullanılmaktadır.

2.6.2.4. Deterjan

Borik asit, yüzey etkin maddelere su yumuşatma ve anti-bakteriyel özelliğinden dolayı ilave edilmektedir. Ayrıca yıkama süresi ve sıcaklığını düşürmede de etkili olmaktadır. Sıvı çamaşır deterjanlarında enzim stabilizörü olarak rol almaktadır.

2.6.2.5. Alev Geciktirici

Yanma sebebi materyallerin tutuşma sıcaklığını azaltmada çinko borat gibi alev geciktiriciler kullanılmaktadır. Borat bazlı alev geciktiricilerin temel formu olan borik asit, ahşap kompozit levhalarda alev geciktirici özelliği nedeniyle kullanılmaktadır. Ahşap kompozit malzemelerde, deniz ve havacılık boyalarında disodyum oktaborat tetrahidratla birlikte alev geciktirici malzeme olarak kullanımı mevcuttur.

2.6.2.6 Tıp

Borik asit antiseptik özellikte olup seyreltik borik asit çözeltileri, anti-bakteriyel ajan olarak göz yıkama solüsyonlarında kullanılmaktadır. Dış kulak iltihabı tedavisinde de çözelti formunda kullanılmaktadır.

2.6.2.7 Diğer Sektörler

Borik asit, ahşap yüzeylerde çürümeye karşı koruyucu ajan olarak kullanılmakta olup jel ve çözelti formunda uygulamaları mevcuttur.

Sanayide metal kaplamalarda aşınmayı önleyici madde olarak kullanılmaktadır. Yabancı bitkilerin gelişimini engelleyen herbisitlerin üretimi ve yapay gübre üretiminde kullanılır.

Borik asitten; çelik, döküm, neodyum-demir-bor mıknatısların üretiminde kullanılan ferrobor üretilmektedir. Ayrıca temizlik ürünlerinde beyazlık artırmada ve yükseltgeyici olarak kullanılan sodyum perborat ($NaBO_2.H_2O_2$) da borik asitten üretilmektedir.

Metalurjide çeliğin ergitme sıcaklığını etkileyerek, enerji tüketimini azaltmakta, dayanıklılığını artırmaktadır.

Nükleer santrallerde nötronların fisyon hızını düşürmek için nötron tutumu amacıyla kullanılmaktadır. Reaktör soğutucusuna daha fazla borik asit fazlasının eklenmesi ve reaktörde dolaşımının sağlanmasıyla nötronların fisyona uğrama ihtimalini düşürmekte ve etkili bir şekilde reaktörde fisyon hızını kontrol etmektedir.

Ateş tuğlalarına ve harçlara ısı veya korozyona karşı direnç oluşturduğu için eklenmektedir. LCD ekranların, yanmaya dayanıklı kıyafetlerin üretiminde etkin rol oynamaktadır [24].

2.6.3. Borik Asit Üretim Yöntemleri

Dünya çapında üretilen borik asitin en yaygın üretim yöntemi bir borat mineralinin asitle tepkimesi olup dünyada ilk uygulanışı 1702 yılında W. Homberg tarafından olmuştur. Bilinen diğer yöntemler ise piroliz ve borik asitli sulardan ekstraksiyon yöntemidir.

2.6.3.1. Kolemanitten Borik Asit Üretimi

Kolemanitten borik asit üretimi, mineralin kuvvetli asitlerle reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmektedir. Genel olarak gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir.

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 4\ HX + 6\ H_2O \rightarrow\ 6\ H_3BO_3 + 2\ CaX_2 \qquad (2.5)$$

Literatürde veya endüstriyel üretimde kullanılan asitlere örnek olarak sülfürik asit, propiyonik asit, asetik asit verilebilir. İlgili asitlerle kolemanit arasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [27,28,29].

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + 2\ H_2SO_4 + 6\ H_2O \rightarrow 2\ CaSO_4.2H_2O + 6\ H_3BO_3 \quad (2.6)$$

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 4\ CH_3COOH + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Ca(CH_3COO)_2 + 6\ H_3BO_3 \quad (2.7)$$

$$Ca_2B_6O.5H_2O + 4\ CH_3CH_2COOH + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Ca(CH_3CH_2COO)_2 + 6\ H_3BO_3 \quad (2.8)$$

Endüstriyel üretimde borik asit eldesi, kolemanit cevheri esaslıdır. Borik asitin ticari üretimi Denklem (2.6)'da verilen reaksiyon ile Eti Maden İşletmelerinde gerçekleştirilmektedir. Üretim süreci reaksiyon, filtrasyon, kristalizasyon ve kurutma işlemleri olarak dört aşamadan ibaret olup üretim proses diyagramı Şekil 2.5'te gösterilmektedir.

Öncelikle değirmende kırıcı ve öğütücüler vasıtasıyla tane boyutu 150 µ ve altına getirilen kolemanit, silosuna alınmaktadır. Asit tankına da yaklaşık % 93 saflıktaki sülfürik asit alınmakta ve alım sürekli olmaktadır. Reaksiyon denklemindeki H_2O yerine, proses döngüsü içerisinde oluşan genellikle filtre yıkama suları kullanılmaktadır. Bu sular yaklaşık 70-80 g/L borik asit içerdiği için zayıf çözelti olarak adlandırılmakta, zayıf çözelti tanklarından reaksiyon aşamasına beslenmektedir.

Reaksiyon aşamasında, sülfürik asit, öncelikle statik mikserde zayıf çözelti ile karıştırılmakta, sonrasında öğütülmüş kolemanitle birlikte ilk reaktöre alınmaktadır. Zayıf çözelti-asit karışımı, öğütülmüş kolemanit ile bu reaktörde reaksiyona girmektedir. Reaksiyona belirli bir sıcaklıkta verilen zayıf çözeltinin sıcaklığı yanı sıra reaksiyonun ekzotermik oluşu (sülfürik asitin seyrelme ısısı) proseste istenen sıcaklık aralığı olan 85-88 °C'leri sağlamaktadır. Reaksiyonda % 90 oranında dönüşüm ilk bir saatte tamamlanmakta olup tam dönüşüm yaklaşık 3,5 saatlik bir zaman dilimi gerektirdiği için oluşan karışımın, reaktör taşkanları vasıtasıyla kesiksiz sistemle dört reaktörden geçmesi ile gerekli süre sağlanmaktadır. Reaksiyonun gerçekleştiği ideal pH aralığı 1,5-1,8'dir.

Reaksiyon sonrası elde edilen karışım, filtrasyon için vakum belt filtrelere beslenmektedir.

Filtrasyon aşamasının başlangıcında, reaksiyon sonucu oluşan karışımın iyi bir şekilde süzülmesini sağlamak için karışımın flokulant çözeltisi ile birleşmesi sağlanmaktadır. Flokulant çözeltisi, jips çamurunu ($CaSO_4.2H_2O$) çöktürerek fazların birbirinden büyük ölçüde ayrılmasını sağlaması açısından oldukça önemlidir.

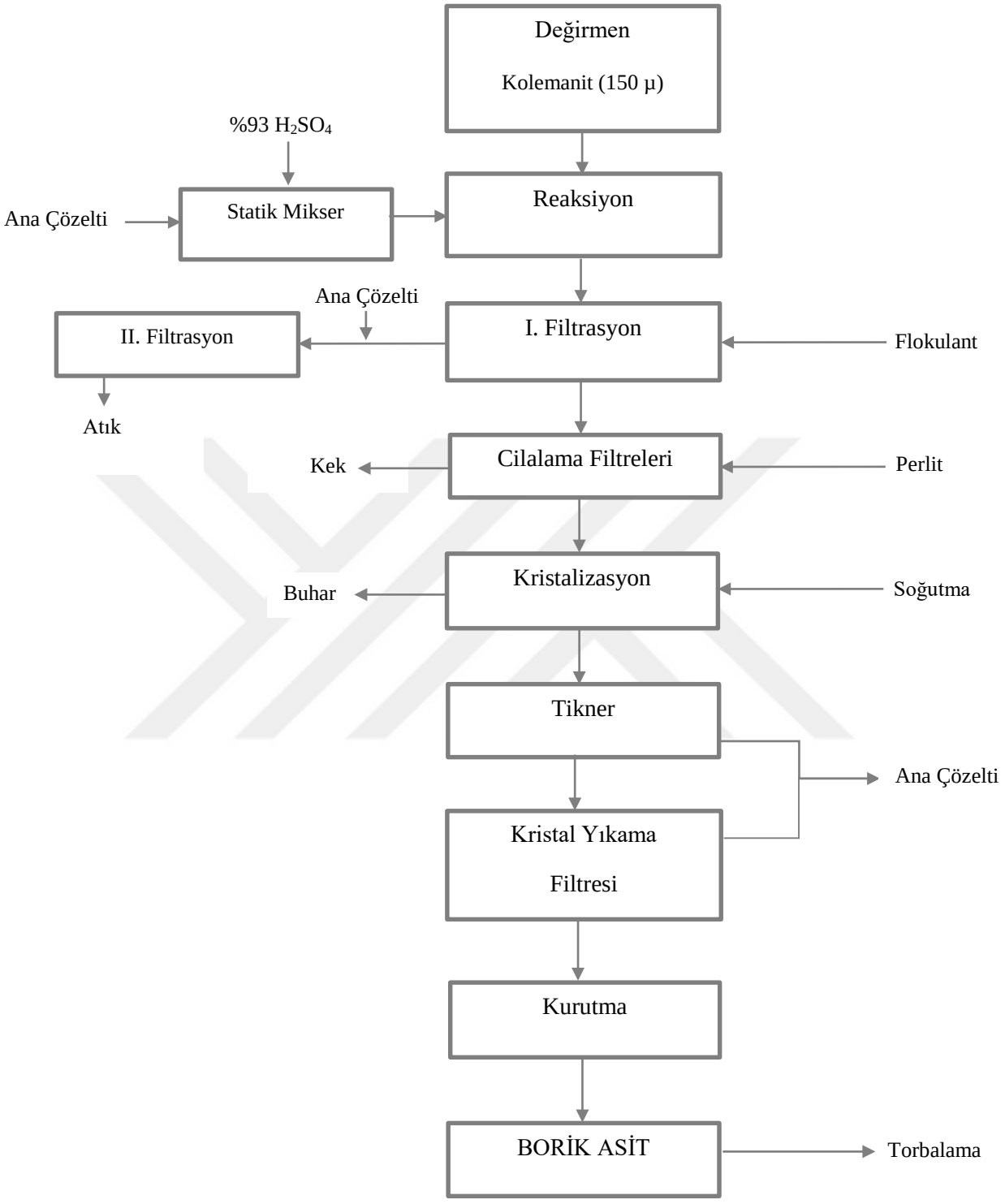
Süzme işlemi iki kademede gerçekleşmektedir. İlk kademede karışım vakum belt filtrelere beslenmekte, filtre bezinin üstünde kalan jips bir reaktörde sulandırılarak ikinci kademedeki vakum belt filtrelerde yeniden süzülmektedir. Burada, bez üstündeki jips atık barajına gönderilmekte, vakumla alınan çözelti ise zayıf çözelti tankına beslenmektedir. İlk kademeden çıkan süzüntü kuvvetli borik asit çözeltisidir ve borik asit üretim aşaması buradan devam etmektedir.

Kuvvetli çözelti tankına alındıktan sonra cilalama filtrelerine gönderilen çözelti, içerisindeki askıda katı maddeleri filtrede bırakarak safsızlıklarından arındırılmaktadır. Cilalama filtrelerinde filtre bezi yüzeylerinden öncelikle daha kaliteli bir süzme gerçekleşmesi için hazırlanmış perlit süspansiyonu geçirilmekte, kuvvetli çözeltinin cilalama filtrelerine beslenmesi daha sonra gerçekleştirilmektedir.

Kuvvetli çözelti filtrasyon işleminden sonra kristalizatörlere beslenmektedir.

Kristalizasyon aşamasında filtrasyondan çıkan yaklaşık 88 °C'deki borik asit çözeltisi, seri bağlı üç adet DTB (Draft-Tube Baffle) tipi kristalizatörden geçirilerek sıcaklığı kademeli olarak sırasıyla 70, 55 ve 35 °C'lere düşürülmektedir. Kristallenme işlemi sonrasında, kristallerin yoğunluk kazanması için tiknere gönderilen borik asit, tikner altından alınarak kristal yıkama filtresine gönderilmektedir. Burada borik asit kristallerinin yüzeyinde bulunan serbest sülfatın uzaklaşması için yıkama işlemi yapılmaktadır. Bu işlem sayesinde nihai ürünün sülfatı 100-300 ppm aralığında olmaktadır. Yıkanan kristaller reaktöre alındıktan sonra yumuşak su ile sulandırılmasının ardından santrifüjlere beslenmektedir. Santrifüjlerden çıkışında borik asitin nem içeriği % 6-8 civarındadır. Nemli ürün bantlar aracılığıyla kurutma ünitesine taşınmaktadır.

Prosesin son aşaması olan kurutmada akışkan yataklı kurutucular kullanılmaktadır. Sıcak hava ile kurutulan borik asitin kurutucu çıkışındaki nemi % 0,03-0,04 aralığına inmektedir. Ürünün buradan eleklere taşınarak elenmesinin ardından kristal ve toz borik asit olarak silolara ayrılması sağlanmaktadır. Borik asit, silo çıkışlarında 25,50 ve 1000 kg olarak paketlenmektedir.



Şekil 2.5: Kolemanitten borik asit üretimi proses akım şeması.

Türkiye'de kolemanit yatakları Batı Anadolu bölgesinde yer almakta olup bu yataklar volkanik aktivite ile acı ve tatlı su ortamında meydana gelmişlerdir [30]. Kolemanit cevherinin içerdiği ana ve eser elementler yatağın litolojisine ve mineralojik yapısına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Cevher içinde bulunan bor trioksit (B_2O_3) dışındaki boratlar ve de safsızlıklar, kolemanitten sülfürik asit ile borik asit üretiminde hem istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına hem de ürün kalitesinin düşmesine neden olmaktadır.

Kolemanitten borik asit üretiminde karşılaşılan problemlerin başında reaksiyonda kullanılan sülfürik asitin,
(i) Kalsiyum iyonları ile reaksiyon esnasında düşük çözünürlüğe sahip kalsiyum sülfat dihidrat oluşturması,
(ii) Cevherdeki kil ile reaksiyona girerek düşük çözünürlüğe sahip silis jellerini oluşturması,
(iii) diğer minerallerle de reaksiyona girerek yüksek çözünürlüğe sahip Mg, Fe, Al, Na, K esaslı sülfatların oluşması gelmektedir.

Çözünen sülfat safsızlıklarının borik asitten uzaklaştırılması mümkün olmayıp, kristallerin kirlenmesine neden olmaktadır. Bu durum borik asit ile gerçekleştirilecek reaksiyonlarda istenmeyen reaksiyon koşullarının oluşması, yan ürünlerin elde edilmesi ve verimin düşmesi gibi problemlere yol açmaktadır. Düşük çözünürlüklü sülfat bileşikleri ise borik asit ile birlikte kristallenerek safsızlığa sebep olmaktadır.



Şekil 2.6: Borik asit üretim tesisi.

Tez çalışmamızda borik asit üretiminde kullanılan kolemanit cevherinin kimyasal yapısındaki farklılığın, sülfürik asit ile gerçekleşen reaksiyonun kinetiği ve ürün profili üzerine etkisi ortaya konulmaya çalışılmıştır. Farklı/aynı ocaktan alınan 6 adet kolemanit cevheri ile gerçekleştirilen borik asit üretiminde kimyasal yapı-kinetik ve verim ilişkisi kurulmaya çalışılmıştır.

2.6.3.2. Tinkalden Borik Asit Üretimi

Tinkal (boraks) minerali ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), Eskişehir'in Kırka ilçesinden çıkarılmaktadır. Renksiz ve saydam göründüğü gibi, içerdiği safsızlıklar nedeniyle farklı renklerde de bulunabilir. Mohs sertliği 2-2,5; özgül ağırlığı 1,7 g/cm^3 tür. B_2O_3 içeriği % 36,5'tir. Sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla doğru orantılıdır. Tinkal, bulunduğu sahalarda genellikle kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birliktedir. Tinkalkonit, tinkalin suyunu kaybederek bozunması ürünüdür.

Ocaktan çıkarıldığında ortalama % 20-29 B_2O_3 içeren cevher konsantratörde kırma, mekanik dağıtma, boyuta göre sınıflandırma ve gang minerallerin uzaklaştırılması işlemlerine tabi tutularak B_2O_3 içeriği % 32 civarına yükseltilmekte ve konsantre tinkal üretilmektedir. Tüvenan tinkal ise cevherin başlangıçtaki, herhangi bir zenginleştirme işlemine tabi tutulmamış halidir [31].

Borik asit eldesinde tinkalden başlanarak farklı birçok yöntem uygulanmaktadır. Konsantre tinkalin nitrik veya klorik asit ile çözülmesiyle borik asit eldesinin sağlandığı yöntemde ortam asitliğinin fazla olması, ekipmanların ömrünü kısalttığı için prosesin maliyetini artırmaktadır [32].

Diğer bir yöntem, konsantre tinkalin sulu çözeltisinin elektrolizi ile borik asit üretilmesidir. Yöntemde konsantre tinkal su ile karıştırılarak 80-90 °C aralığında ısıtılarak çözülmektedir. Tinkalin içerdiği kil uygun bir flokulant aracılığıyla çöktürülmekte ve oluşan berrak çözelti ince bir filtreden geçirilerek elektrolizin sürekliliği için bir ara depoya beslenmektedir. Çözünmeyenleri içeren kısım önce basınçlı filtreden geçirilip ardından ince filtreden süzülerek oluşan süzüntü ara depoya beslenmektedir. İyon değiştirici membranların körlenmesini önlemek için bir çözelti hazırlanmakta ve bu çözelti, iyon değiştirici reçinelerden geçirilerek +2 ve üstü değerlikli katyon kirliliklerinin tutulması sonrası anot bölmesine beslenmektedir. Katot bölmesine su veya seyreltik sodyum hidroksit (NaOH) beslenmesiyle yapılan elektroliz sonucu anot bölmesinde oluşan borik asit 30-35 °C'ye soğutularak kristallendirilmekte,

ardından santrifüjden geçirilerek kristaller ayrılmakta, halen nem içeren borik asitin akışkan yataklı kurutucu vasıtasıyla kurutulmasıyla borik asit üretimi tamamlanmaktadır. Oluşan sodyum hidroksit çalışma şartlarına göre olduğu gibi depolanabilmekte ya da buharlaştırıcı ile bileşiğin derişimi artırılabilmektedir. Elektrolizin gaz ürünleri hidrojen ve oksijen ise doğrudan atmosfere verilmektedir [33]. Ancak uygulama büyük bir enerji sarfiyatı gerektirdiği için bu yöntem ekonomik değildir.

Bahsedilen yöntemlerin uygulanabilirlikleri değerlendirildiğinde, tinkalden borik asit eldesinde sülfürik asit kullanılması tercih edilmektedir.

Tinkal ve sülfürik asitin reaksiyonuyla borik asit üretilmesi Denklem (2.9)'da gösterilmektedir.

$$Na_2B_4O_7.10H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 4\,H_3BO_3 + 5\,H_2O \qquad (2.9)$$

Sülfürik asit kullanılarak yapılan bir çalışmada borik asitle birlikte alkali metal tuzu oluşturulmaktadır. Üretim, aşırı doygunluğu kontrol etmeye dayanmakta ve borik asit ısıtmayla elde edilmektedir. Proseste, tinkal eritilerek çökeltme ile sodyum sülfat ve borik asit elde edilmektedir. Tinkal, ana çözeltiyle (proses sürekliliği ile oluşan, borik asit ve sülfat içeren çözelti) bir tanka alınmakta ve 54 °C'ye ısıtılmaktadır. Oluşan çözelti bir tiknerde cevher fraksiyonundan ayrıştırılarak berrak çözelti sülfat reaktörüne alınmaktadır. Sonrasında çözelti buhar serpantinleri ile ısıtılarak ortamdaki sodyum oksitin (Na_2O) sodyum sülfata (Na_2SO_4) tam dönüşümü için tanka belirli aralıklarla sülfürik asit ilavesi yapılmaktadır. Böylelikle sodyum sülfat ve borik asit içeren bir çözelti elde edilmektedir. Çözelti yaklaşık 99 °C'ye ısıtılarak sodyum sülfatın çözünürlüğünü aşması ve sodyum sülfatın çökelmesi sağlanmaktadır. Çökelen sodyum sülfat santrifüje gönderildikten sonra yıkanıp kurutularak saf sodyum sülfat elde edilmektedir. Santrifüjden çıkan ve büyük oranda sülfat içeren borik asit çözeltisi ise 40 °C'ye soğutulur. Sıcaklık düşüşüyle borik asitin çözünürlüğü azaldığı için borik asit kristalleri elde edilirken, sülfatın çözünürlüğü sıcaklıkla azaldığından sülfat çözeltide kalmaktadır. Oluşan kristaller santrifüj ile alınmakta, yıkanıp kurutularak borik asit üretimi sağlanmaktadır [34].

Sülfürik asit kullanılarak tinkalden borik asit üretilen diğer bir yöntemde ise borik asit ile sodyum sülfatın ayrışması için sistemin soğutularak öncelikle sodyum sülfat dekahidratın kristallendirilmesine dayanmaktadır. Borik asit eldesinden sonra sodyum sülfatın elde edilmesi için kristallenme işleminin ortam nötr halde iken yapılması gerekmektedir. Bunun için çözeltiye boraks katılması ise ekstra maliyet anlamına gelmektedir [35].

Mergen ve arkadaşları (2001), Kırka Bor İşletme Müdürlüğünden tüvenan tinkal ve Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları Müdürlüğü'nden boraks dekahidrata ilave olarak sistemin kuvvetli ve zayıf çözeltilerini temin etmek suretiyle borik asit üretim çalışması yapmışlardır. Kuvvetli ve zayıf çözeltiler de temin edilerek çalışılmasının nedeni, hali hazırda borik asit üretiminin endüstriyel ölçekte bu çözeltiler üzerinden gerçekleştirilmesi sebebiyledir. Proses akım şeması Şekil (2.7)'de verilen çalışmada, sıcakta sodyum sülfat üretmeye dayalı yöntem tercih edilmiştir.

Reaksiyon süresince gerçekleşen durumlar şu şekildedir:

Tüvenan tinkal ve saf su kullanılarak hazırlanan karışım 98 °C'ye ısıtılmakta, ortam pH'ı 8-9 aralığında iken tinkal çözeltiye geçmektedir. Oluşan katı ve çözelti karışımının filtrasyonla ayrılmasından sonra çözelti soğutulmaktadır.

Boraks dekahidrat ile başlanan üretim sürecinde ise öncelikle boraks dekahidrat ve su karışımı hazırlanmaktadır. Çözme işlemi sırasında boraks 98 °C'de çözeltiye geçmektedir. Boraks dekahidrat saf olduğu için filtrasyona ihtiyaç duyulmamaktadır.

Kuvvetli ve zayıf çözeltiler ile yapılan deneylerde, çözeltiler reaktör içerisinde 98 °C'ye ısıtılmaktadır. Ardından çözeltilerin içerisinde bulunan ince taneli killerin uzaklaştırılması için süzme işlemi uygulanmaktadır.

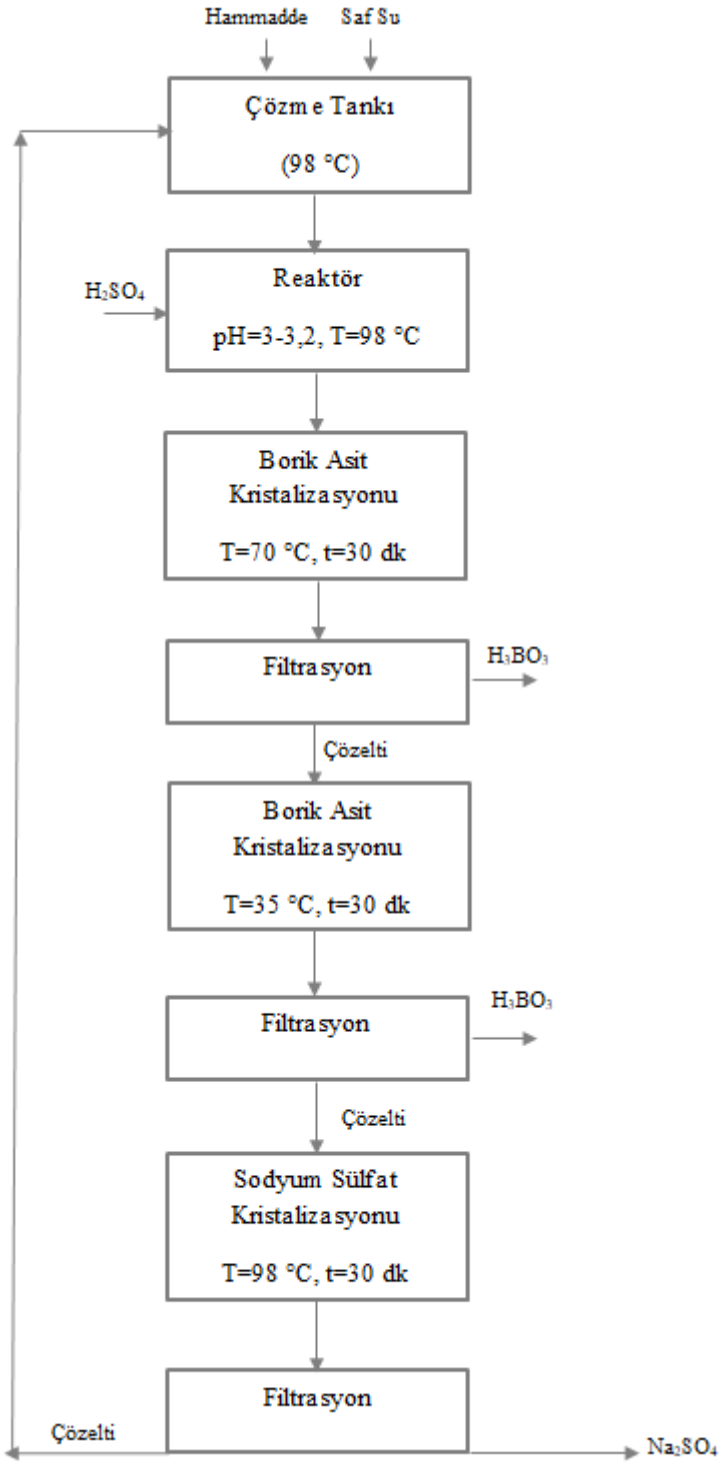
Çözeltiler hazırlandıktan sonra pH metre ve sıcaklık probu ile pH ve sıcaklık takibinin yapıldığı ceketli bir reaktöre alınmaktadır. Burada sülfürik asit ile asitlendirilen numuneler, reaksiyon oluşumunun tamamlanması amacıyla karıştırıcı ile sürekli karıştırılmaktadır. Ortam pH değerleri 3-3,2 aralığına düşürülmekte ve borik asit oluşumuyla reaksiyon tamamlanmaktadır.

Bir sonraki aşama olan kristallenmede çözeltinin sıcaklığı 98 °C'den 70 °C sıcaklığa düşürülmekte, çözelti 30 dakika boyunca karıştırmakta ve elde edilen borik asit kristalleri süzülerek çözeltiden ayrılmaktadır. Süzme sonucu kalan çözelti reaktöre geri boşaltılarak çözeltinin sıcaklığı 70 °C'den 35 °C'ye indirilerek ve 30 dakika boyunca karıştırılarak ikinci bir borik asit kristali elde edilmekte, yine süzülerek ayrılmaktadır.

Üçüncü aşamada, üretilen borik asit kristalleri, safsızlıkların giderilebilmesi için rafinasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Bunun için 15°C sıcaklıktaki saf su kullanılarak borik asit kristallerinin yüzeyindeki safsızlıkların giderilmesi amacıyla püskürtme yöntemi

uygulanmaktadır. İkinci bir rafinasyon yöntemi olarak, borik asit kristalleri saf su ile karıştırılarak 98 °C'ye ısıtılmakta, tekrar 35°C'de kristallendirilmektedir.

Son aşamada, elde edilen borik asit kristalleri yaklaşık 50 °C'de 4-5 saat süresince etüvde kurutulmaktadır.



Şekil 2.7: Tinkalden borik asit üretimi proses akım şeması [31].

Çalışma sonucunda boraks dekahidrat kullanılarak yapılan reaksiyonun tüvenan tinkalle başlanan reaksiyona göre daha verimli gerçekleştiği görülmektedir. Sebebi olarak, tüvenan tinkal ile yapılan deneyde, çözeltiye tinkalin alınmasıyla oluşan katı atığın uzaklaştırılması amacıyla yapılan süzme sırasında safsızlıkların yüzeyi tıkaması sonucu B_2O_3 kayıplarına yol açması gösterilmektedir. Boraks dekahidrat hali hazırda saf bir malzeme olduğundan B_2O_3 kaybı yaşanmamaktadır. Tüvenan tinkal kullanılarak yapılan çalışmada süzülerek ayrılan katı atığın B_2O_3 içeriği % 14-20 civarında oldukça yüksek olup bunun nedeni, süzme esnasında çözeltideki B_2O_3'ün kristallenerek katı atığın içerisinde kalmasıdır. Çalışmada yapılan bir diğer çıkarım ise rafinasyon işlemi için yapılan püskürtme yönteminin tekrardan çözme-kristallendirme yöntemine göre dezavantajlı oluşudur. Püskürtme yönteminde borik asit kristallerinin çözünerek yapısının bozulmakta ve tane boyutunun küçülmekte olduğu görülmektedir. Çözme yönteminde ise daha uniform bir tane boyutu yakalanmaktadır [31].

Kolemanitten ve tinkalden borik asit üretim yöntemleri kıyaslandığında reaksiyon denklemlerine bakılarak, tinkalden borik asit üretiminin stokiyometrik olarak sülfürik asit tüketimi açısından daha avantajlı olduğu söylenebilmektedir. Ayrıca tinkal ile yapılan reaksiyondaki yan ürün sodyum sülfatın ticari bir getirisi de bulunmaktadır. Kolemanit ile yapılan üretimde borik asitle birlikte oluşan kalsiyum sülfat içerikli jips için böyle bir durum söz konusu olmadığından jipsin sistemin dışına çıkarılması zorunludur. Ancak tinkal prosesinde borik asit üretimi sırasında sodyum sülfatın sistemden uzaklaştırılması, iyi çözünürlüğü nedeniyle güçleşmekte, safsızlık problemi ortaya çıkmaktadır. Kolemanitin atığı olan kalsiyum sülfatın sistemden ayrılması ise düşük çözünürlüğü nedeniyle oldukça kolay gerçekleşmektedir. Bu durum dikkate alınarak Türkiye'de mevcutta borik asit üretimi kolemanit minerali ile gerçekleştirilmektedir [36].

2.6.3.3. Piroliz Yöntemi ile Borik Asit Üretimi

Borik asit, kolemanit ve üleksit gibi metal boratların pirolizi ile kazanılabilmektedir. Borik asit ve borik asitin dehidrasyon ürünü olan bor trioksitin üretimi için geliştirilen bu yöntemde ham ya da konsantre borat cevherleri kullanılarak basit ve doğrudan bir süblimasyon işlemi gerçekleştirilmektedir.

Boratın herhangi bir asit ilavesi olmadan ısı uygulanarak ayrıştırılması sağlanmaktadır. Borat suyla nemlendirilir ve daha sonra yaklaşık 150-1100 °C arasındaki sıcaklıklarda hızlı ısıtmaya tabi tutulur. Sıcaklığın üst aralığında az miktarda asidik oksit eklenmesiyle işlem hızlandırılabilmektedir. Bunun için titanyum oksit (TiO), alüminyum oksit (Al_2O_3), demir oksit (Fe_2O_3) ve özellikle silika (SiO_2) kullanımı uygundur.

Yapılan çalışmada bir toz kolemanit, su ile nemlendirilerek yaklaşık 540 °C'deki fırına gönderilmiş ve fırından hızla çıkan dumanın bir metal plaka üzerinde yoğuşması sağlanmıştır. Oluşan kondens borik asit ve bor trioksittir. Zamanla azalan duman çıkışı fırına verilen karışıma su ya da buhar eklenmesiyle artmakta, böylelikle borik asit ve bor trioksite dönüşüm daha verimli olmaktadır [37].

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + x\ H_2O \xrightarrow{1S1} 2\ Ca(OH)_2 + 3(B_2O_3.3H_2O) + (x\text{-}6)\ H_2O \qquad (2.10)$$

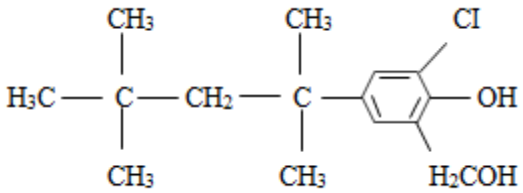
Elde edilmiş bor trioksit, su varlığında kolaylıkla borik asite dönüşmektedir.

2.6.3.4. Gölet Sularından Ekstraksiyon Yöntemi ile Borik Asit Üretimi

Oluşumları itibariyle dünyada bor minerallerinin Amerika'daki Searles Lake havzasında olduğu gibi göl sularında da bulunabildiği bilinmektedir. Bu ve benzeri kaynaklardan borik asit elde edilebilmesi için öncelikle bor mineralinin elde edilmesi gerekir. Borik asit, bu havzalardan, suyun uzaklaştırılması ve diğer işlemlerle mineralin elde edilmesi yöntemi sonrası üretilmektedir [38].

Ekstraksiyon yöntemi ile bor bileşikleri, suda çözünmeyen ancak bor bileşikleriyle kuvvetli kompleksler oluşturan uygun çözücülerle ortamdan alınabilmektedir. Ekstraksiyon için kullanılan kimyasalların kararlı ve seçken olmaları, sudaki çözünürlüklerinin çok düşük olması önemlidir.

Yöntemde kullanılan kimyasallardan biri olan 2-kloro-4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-6-metilol-fenol (diğer adlandırılışı: 4-izo-oktil-6-kloro-saligenin)'ün yapı formülü Şekil 2.8'de gösterilmektedir [39].



Şekil 2.8: 2-kloro-4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-6-metilol-fenol yapı formülü.

Çözücünün kerozen ile oluşturduğu çözelti, borlu gölet suyu ile karıştırılarak elde edilen organik faz H_2SO_4 ile ekstrakte edilmektedir. Elde edilen su ekstraktında borik asit, sodyum sülfat ve potasyum sülfat bulunmaktadır. Sodyum ve potasyum sülfatlar kristalleşerek ortamdan ayrılmasıyla kalan sulu çözelti 35 °C'ye soğutularak borik asit kristalleri elde edilmektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Yapılan deneylerde kullanılan toplamda altı adet kolemanit numunesi Espey ve Hisarcık konsantratörlerinden, 25-100 mm tane boyutu aralığındaki kolemanit yığınından farklı zaman dilimlerinde temin edilmiştir.

Deneylerin tamamında May Asit firmasından temin edilen % 95 derişimli teknik sülfürik asit kullanılmıştır.

Flokulant (non-iyonik poliakrilamid), Abacı Grup'tan temin edilmiş olup % 0,2'lik çözeltisi hazırlanmıştır.

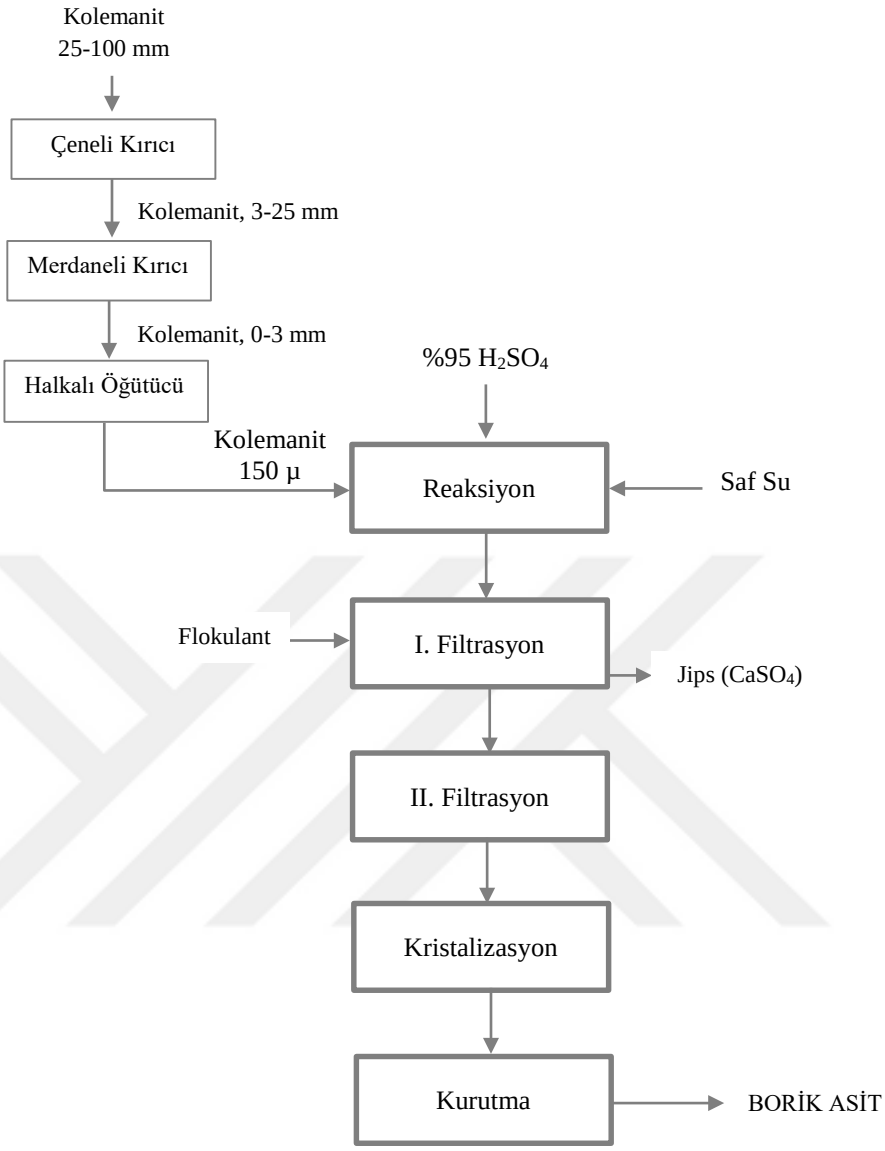
Titrimetrik analizlerde kullanılan mannitol ($C_6H_{14}O_6$) Shandong Tianli firmasından temin edilmiştir. Fenolftalein, metil red, metil oranj indikatörleri ve sodyum hidroksit (NaOH) Merck firmasından temin edilmiştir.

SO_4^{2-} analizinde sülfatı çöktürmek için kullanılan baryum klorür ($BaCI_2$), B_2O_3 analizlerinde pH ayarlamak için kullanılan hidrojen klorür (HCI) bileşikleri de Merck firmasından tedarik edilmiştir.

3.2. BORİK ASİDİN SENTEZLENMESİ

Borik asit sentezinde tez konusu olan çalışmaların öncesinde reaksiyon şartlarına karar verilmesi için ön deneyler yapılmıştır.

Deneylerde uygulanan proses akım şemasına (Şekil 3.1)'de yer verilmektedir.



Şekil 3.1: Laboratuvarda uygulanan borik asit üretimi akım şeması.

Besleme Miktarları;

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + 2\ H_2SO_4 + 6\ H_2O \longrightarrow 2\ CaSO_4.2H_2O + 6\ H_3BO_3$$

1 mol kolemanit 2 mol sülfürik asit

Proses denkliğinden yola çıkılarak yapılan hesaplamalar sonucu reaksiyon hammaddelerinin yaklaşık değerleri 240 g kolemanit, 62 mL sülfürik asit ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Su miktarı için ise, borik asit üretim tesisinde güncelde tüketilen su miktarına bağlı olarak kolemanit tüketimi ile arasındaki kat farkı gözetilerek alınmasına karar verilmiştir.

Reaksiyon Süresi;

Tepkime için uygun sürenin belirlenmesi amacıyla Espey-1 ve Hisarcık-1 numuneleri ile 4 saatlik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Espey-1 numunesinde reaksiyonun 3. saatinde borik asit eldesi 165,22 g/L, 4. saatinde 181,47 g/L olarak analiz edilmiş olup aradaki fark yaklaşık 16 g/L'dir. Hisarcık-1 numunesinde ise reaksiyonun 3. saatinde borik asit eldesi 157,67 g/L, 4. saatinde 164,47 g/L'dir.

Gerçekleştirilen tepkimelerde zamanla borik asit eldeleri g/L cinsinden Tablo 3.1'de yer almaktadır.

Tablo 3.1: Tepkime süresince H_3BO_3 eldesi miktarları (g/L).

SÜRE	Espey-1	Hisarcık-1
1. saat	150,25	145,48
2. saat	155,19	152,10
3. saat	165,22	157,67
4. saat	181,47	164,47

Tepkimede ilk 1 saatlik süreçte borik asitin % 90 civarında çözeltiye geçtiği bilinmektedir. Tepkimenin sonraki saatleri jipsin olgunlaşması ve iyi bir süzme sağlanması için önemlidir. Bununla ilgili olarak yapılan başka bir denemede 3 ve 4 saatlik tepkimeler gerçekleştirilerek süzme süreleri dikkate alınmıştır. Espey-1 ve Hisarcık-1 kolemanitleri ile başlanan deneylerde 3 saatlik tepkime sonrası süzme işlemi yaklaşık 11 saniyede, 4 saatlik tepkime sonunda süzme işlemi 10 saniyede gerçekleşmiştir.

Isıtma ve karıştırmalı reaksiyon düzeneği içerisinde 2 litrelik behere ilk olarak su ve sülfürik asit alınarak karışmaları sağlanmış, 88 °C sıcaklığa ulaşıldığında kolemanit ilavesiyle reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon boyunca karıştırıcı devri 350 rpm'de tutulmuştur. Reaksiyonun gerçekleştirildiği 3 saatin sonunda karışıma % 0,2'lik 10 mL flokulant çözeltisi eklenmiş, 500 rpm'de 2 dakika boyunca karıştırma işlemine devam edilmiş, katı fazın birleşerek flok meydana getirip çökmesi sağlanmıştır.

Daha saf borik asit kristalleri elde edilebilmesi için filtrasyon işlemi iki kademede gerçekleştirilmektedir. Birinci kademede, borik asit - kalsiyum sülfat karışımı vakum pompası yardımıyla süzülmüştür (Şekil 3.4). Süzme esnasında Buhner hunisinde kalan jips ($CaSO_4.2H_2O$) ayrılarak borik asit süzüntüye geçmiştir. Bu süreçte sıcaklığı 75-78 °C civarına düşen borik asit çözeltisi, yapılacak olan ikinci süzme işleminden verim alınabilmesi için

manyetik ısıtıcı ile tepkime sıcaklığına (88 °C) ısıtılmış, II. filtrasyona hazırlanmıştır. Çözelti ikinci kademede aynı filtrasyon düzeneği ile, Buhner hunisi üzerine adi süzgeç kâğıdı konulduktan sonra süzülmüştür.

Süzme sonucu yaklaşık 78 °C sıcaklığı bulunan borik asit çözeltisinin sıcaklığının 35°C'ye düşürülmesi ile kristalizasyon işlemi sona erdirilmiştir. Ortaya çıkan karışım adi süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldükten sonra 500 mL soğuk saf su kullanılarak borik asit kristalleri yıkanmıştır. Yıkanıp süzülen borik asit kristalleri oda sıcaklığında 12 saat kurutulmuştur.

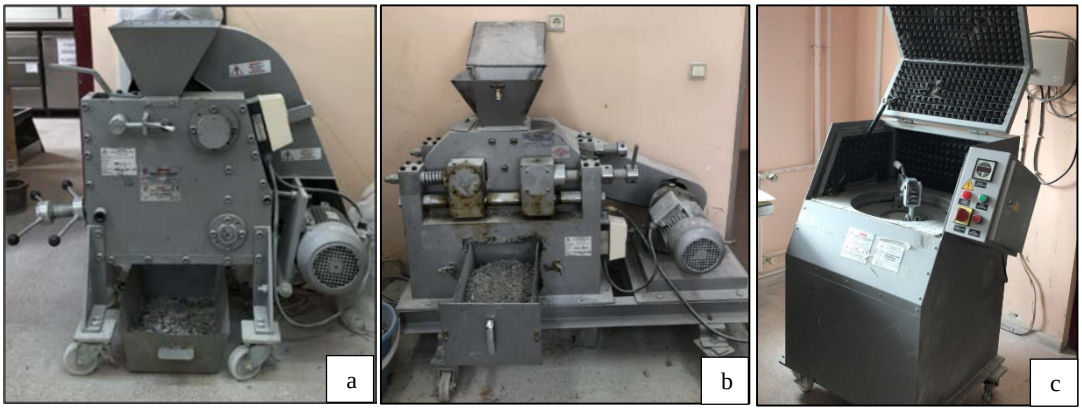
Reaksiyonun başlangıcında ve saatlik olarak tartım ve pH kontrolleri yapılmıştır.

3.3. KULLANILAN CİHAZLAR VE METOTLAR

3.3.1. Hammaddelerin Hazırlanması

25-100 mm boyutlarındaki altı kolemanit numunesinin; 3-25 mm tane boyutuna getirilmesi için Ünal Mühendislik 100×100 mm çene giriş açıklıklı laboratuvar tipi çeneli kırıcı, 3-25 mm kolemanitin 0-3 mm tane boyutuna getirilmesi için Ünal Mühendislik Ø 250*150 mm laboratuvar tipi merdaneli kırıcı, 0-3 mm kolemanitin tane boyutunun mikron düzeyine indirilmesi için Ünal Mühendislik halkalı öğütücü kullanılmıştır.

Kullanılan cihazlar Şekil 3.2'de yer almaktadır.



Şekil 3.2: a) Çeneli kırıcı, b) Merdaneli kırıcı, c) Halkalı öğütücü.

3.3.2. Deney Düzeneği

2 litrelik cam beher, cam elyafı ve izolasyon malzemeleri ile kaplanarak yalıtılmış bir reaktör oluşturulmuştur. IKA marka C-MAG HS 7 model ısıtmalı ve seramik ısıtıcı plakalı manyetik karıştırıcı ile reaksiyon sıcaklığı sağlanırken ETS-D5 temas termometresi ile reaksiyon sıcaklığı anlık olarak takip edilmiştir. 100-2500 rpm karıştırma hızı aralıklı Weightlab Instruments WF-OD20 model mekanik karıştırıcı reaksiyon süresince 350 rpm'de kullanılmıştır.

Deney düzeneği Şekil 3.3'te yer almaktadır.



Şekil 3.3: Deney düzeneği.

KNF marka N026 serisi diyaframlı vakum pompası ile kurulan filtrasyon düzeneği (Şekil 3.4) kullanılarak süzme işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Vakum pompası, Nuçe erleni ve Buhner hunisi.

Saatlik pH kontrolleri için WTW Profiline marka pH 3310 model elektrotlu portatif pH metre kullanılmıştır.



Şekil 3.5: pH metre.

3.3.3. Kolemanit Tane Boyutu Analizi

Kolemanit numunelerinin tane boyutu dağılımı, Malvern Mastersizer 3000 lazer kırınımlı partikül boyut analiz cihazı ile belirlenmiştir.



Şekil 3.6: Tane boyutu analiz cihazı.

3.3.4. Termal Analiz

Termal analiz yönteminde su kaybı, organik madde ayrılması gibi malzeme içerisinde meydana gelen ağırlık değişimleri termogravimetrik analiz (TGA) ile yapılmaktadır.

Termogravimetrik analiz yönteminde numune belirli bir hızda ısıtılarak sürekli olarak değişen ağırlığı kaydedilmektedir. Kütle değişiminin sıcaklığa karşı çizilen eğrisi, maddenin bileşimi ve termal kararlığı hakkında bilgi verir. Kütlenin ve kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termal bozunma eğrisi olarak adlandırılmaktadır.

Sıcaklık değişimi sonucu kütle kaybı, maddenin yapısında bozulma, yükseltgenme reaksiyonları gibi kimyasal değişimler ve buharlaşma, süblimleşme gibi fiziksel değişimlerden kaynaklanmaktadır [40].

Bu çalışmada Seiko Exstar 6000 TG/DTA 6300 marka cihaz ile sabit azot gazı akımı altında 10 °C/dakika ısıtma hızında ve 0-560 °C sıcaklık aralıklarında kolemanit numunelerinin TGA analizleri yapılmıştır.

3.3.5. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) Analizi

Rigaku marka NEX-CG model, enerji dağılımlı X-ışını floresans spektrometresi kullanılarak öğütülmüş kolemanit numunelerinin kütlece SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO, SrO, SO_4, Na_2O, K_2O yüzdeleri ve As (ppm) her numuneden iki tekrar ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.7: X-Işını Floresans Spektrometresi.

3.3.6. Kolemanitte % B_2O_3 Tayini

Kolemanit numunelerinin tenörünü bulmak için şu yöntem izlenmiştir:

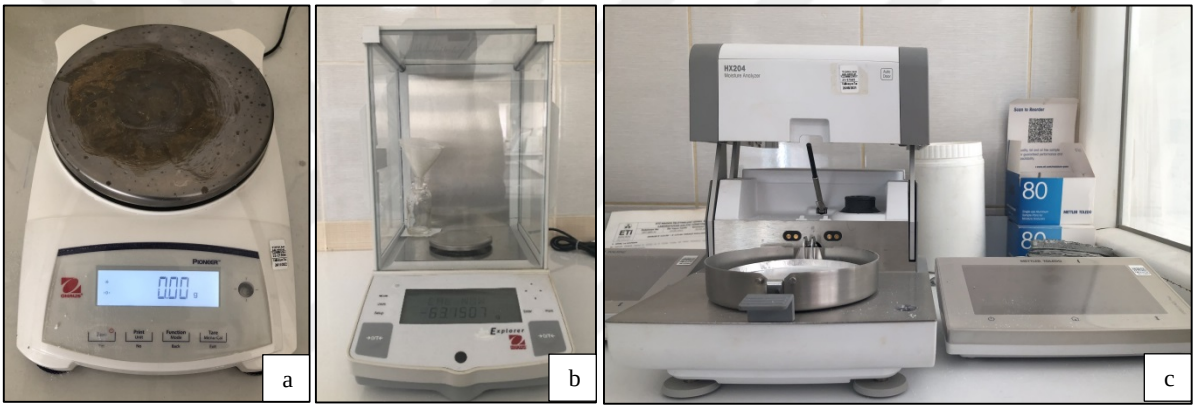
Yaklaşık 0,5 g kolemanit numunesi behere alınarak üzerine 5 mL derişik HCI çözeltisi ve 100 mL sıcak saf su eklenmiştir. 10 dakika boyunca 300 °C'de ısıtıcı tabla üzerinde kaynamaya bırakılmış çözeltiye daha sonra metil red indikatörü ilave edilmiştir. Seyreltik NaOH ve HCI çözeltileri ile pH 5,5-6 olacak şekilde pH metre yardımıyla ayarı yapıldıktan sonra çözelti 10-15 dakika 95 °C'de ısıtılmıştır. Çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdı ile erlene süzüldükten sonra süzgeç kâğıdı 4-5 kez sıcak su ile yıkanmış, çözeltinin toplam hacmi 200 mL'ye ulaşmıştır. Metil red ilave edildiğinde kırmızı olan çözelti rengi bu işlemler sonucu sarıya döndüğü için HCI ile asitlendirilerek kırmızı rengin görülmesiyle çözelti oda sıcaklığına soğutulmuştur. pH metre ile kontrol edilerek çözelti nötr olacak şekilde ikinci kez pH ayarı yapıldıktan sonra fenolftalein ve 10 gram mannitol eklenen çözelti 0,5 N NaOH ile soğan kabuğu rengine dek titre edilmiş, NaOH sarfiyatı kaydedilmiştir [29].

$$\text{Bor trioksit (\%), ağırlıkça} = \frac{0{,}017405\text{x}\text{Sarfiyat}\text{x}\text{Faktör}}{\text{Numune tartımı, g}}\text{x}100$$

0,017405: Eşdeğer gram (1 mL 0,5 N NaOH çözeltisinin B_2O_3 eşdeğeri)

3.3.7. Tartım ve Nem Tayini

Tartımlar için Ohaus marka PJX5202 model hassas terazi ile SO_4^{2-}, H_3BO_3, B_2O_3 analizleri için Ohaus Explorer E12140 model analitik terazi; nem tayini için Mettler Toledo marka HX204 model cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.8: a) Hassas terazi, b) Analitik terazi, c) Nem tayin cihazı.

3.3.8. Elek Analizi

Fritsch Analysette-3 vibrasyonlu elek sallayıcı üzerinde Retsch marka +1, 0,50, 0,250 0,125 ve 0,063 mm'den oluşan elek seti ile üretilen borik asit numunelerinin tane boyutuna bakılmıştır.



Şekil 3.9: Hassas elek.

3.3.9. Borik Asitte % H_2SO_4 Tayini

H_2SO_4 tayini reaksiyon sırasında 1., 2., 3. saatlerin sonunda ve flokulant ilavesinden sonra her bir numune için yapılmıştır.

500 mL erlene alınan 10 mL borik asit çözeltisine metil oranj indikatörü ilave edilmiştir. Ortamda sülfürik asit bulunmasından kaynaklanan kırmızı renk gözlemlenmiş, çözelti 0,5 N NaOH ile titre edildikten sonra renginin sarıya dönmesiyle titrasyon sonlandırılarak sarfiyat kaydedilmiştir.

$$\text{Sülfürik asit}, \% = 4{,}904 \text{ x } \frac{\text{Sarfiyat}}{\text{Faktör}}$$

3.3.10. Borik Asitte % B_2O_3 Tayini

Reaksiyonun 1., 2., 3. saatlerinde, flokulant ilavesinden sonra ve elde edilen borik asit kristallerinden her bir numune için B_2O_3 analizi yapılmıştır.

H_2SO_4 tayini için yapılan titrasyon bitirildiğinde sarı renkte olan çözeltiye fenolftalein damlatılıp 15 gram mannitol ilave edilmiştir. Çözelti 0,5 N NaOH ile soğan kabuğu rengine kadar titre edilmiştir. Tekrar mannitol ilave edilip renk değişimi görülmediğinde titrasyon bitirilerek sarfiyat kaydedilmiştir.

$$\text{Bor trioksit}, \% = 3{,}481 \text{ x } \frac{\text{Sarfiyat}}{\text{Faktör}}$$

Borik asit kristallerinden B_2O_3 analizi için; borik asit 0,5-1 gram arası tartılmış, 100 mL soğuk su eklenip ısıtılarak çözünmesi sağlanan çözelti su banyosunda soğutulmuştur. Çözeltiye metil red, fenolftalein ve mannitol ilavesi sonrası 0,5 N NaOH ile titrasyonu yapılmış, sarfiyat alınmıştır [41].

Bor trioksit tayininden, stokiyometrik denklemden yararlanılarak borik asit dönüşümü hesaplanmaktadır:

Bor trioksit molekül ağırlığı: 69,617 g/mol

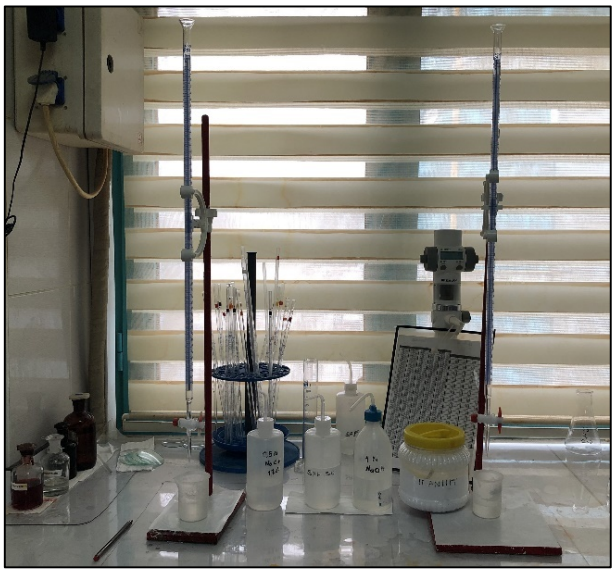
Borik asit molekül ağırlığı: 61,83 g/mol

$$B_2O_3 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ H_3BO_3 \qquad (2.11)$$

1 mol 2 mol

69,617 g 123,66 g

$$\text{Borik asit}, \% = \frac{\text{Bor trioksit}, \%}{0{,}56297}$$



Şekil 3.10: Titrasyon düzeneği.

3.3.11. Borik Asitte SO_4^{2-} Tayini

Sülfat analizlerinde Hach marka TL2300 model tungsten lambalı türbidimetre kullanılmıştır. Cihaz, numunelerin stabilitesini tespit ettikten sonra bulanıklık değerlerini NTU cinsinden kaydetmektedir.



Şekil 3.11: Türbidimetre.

Sülfat analizi için izlenen yöntem şu şekildedir:

20 gram borik asit numunesi 500 mL behere alınıp üzerine 5 mL % 10'luk HCI çözeltisi eklenmiş, 200 mL sıcak su ilavesiyle ısıtıcıya konularak kristallerin çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti beyaz bant süzgeç kağıdı ile süzüldükten sonra kağıt sıcak su ile yıkanmış ve çözelti soğuk su ile 500 mL'ye tamamlanmıştır. Üzerine 0,1 gram $BaCI_2$ çözeltisi ilave edilerek çalkalandıktan sonra türbidimetre cihazının kabı çözelti ile doldurulup cihaza yerleştirilmiştir.

Cihazdan okunan NTU cinsinden bulanıklık değeri kullanılarak aşağıdaki formülden borik asitin ppm cinsinden sülfat değeri belirlenmiştir.

$$\text{Sülfat, ppm} = (\text{NTU değeri x } 0{,}2957 - 0{,}0685) \text{ x } 25$$

3.3.12. Borik Asit Şlamında % B_2O_3 Tayini

Analiz, ilk süzme ile ayrılan jipste süzüntüye geçmeden kalan bor trioksit yüzdesini bulmak için yapılmıştır [29].

Jipsten yaklaşık 20 g alınarak etüvde kurutulmuş, porselen havanda ezilerek toz haline getirilmiştir. Toz numuneden 0,8-1 gram tartılarak 250 mL erlene alınmış üzerine 100 mL sıcak

su ve 5 mL derişik HCI alınmıştır. 10 dakika kaynatılan çözeltiye metil red indikatörü eklenerek Na_2CO_3-$NaHCO_3$ ile ortam nötralleştirilmiştir. Renk sarıya dönüğünde seyreltik HCI ile asitlendirildikten sonra oda sıcaklığına süzülen karışım adi süzgeç kâğıdı ile erlene süzülmüş, kâğıt sıcak suyla 300 mL'ye kadar yıkanmıştır. Renk sarı olduğu için seyreltik HCI ilavesiyle tekrar pembe renk elde edildikten sonra yaklaşık 30 dakika kaynamaya bırakılan karışım titrasyona hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında metil red, fenolftalein ve mannitol ilavesi edilen çözelti 0,5 N NaOH ile titre edilerek sarfiyat kaydedilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Kolemanitin Hazırlanması

Kolemanit numuneleri sırası ile çeneli ve merdaneli kırıcıda kırılmış sonrasında halkalı öğütücü de öğütülmüştür. Nihai kolemanitin tanecik boyutu elek analizi ile belirlenmiş olup, tane boyutlarının 150 mikron altına düşürüldüğü tespit edilmiştir. Kolemanit öğütülmesi ile ilgili görseller Şekil 4.1.a'da verilmiştir.

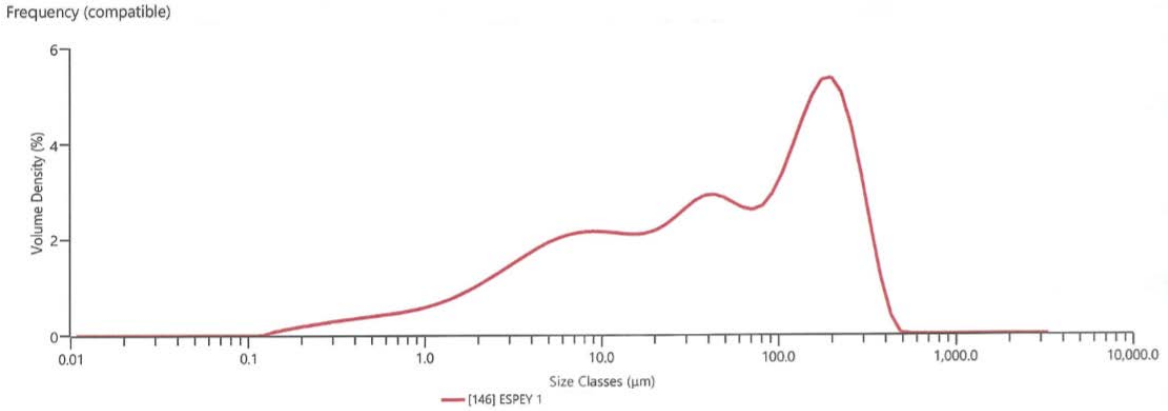


Şekil 4.1: a) Sırasıyla 25-100 mm kolemanit, çeneli kırıcı, merdaneli kırıcı ve halkalı öğütücüden geçirilmiş kolemanit. **b)** Sırasıyla Espey-1,2; Hisarcık-1,2,3 numuneleri**.**

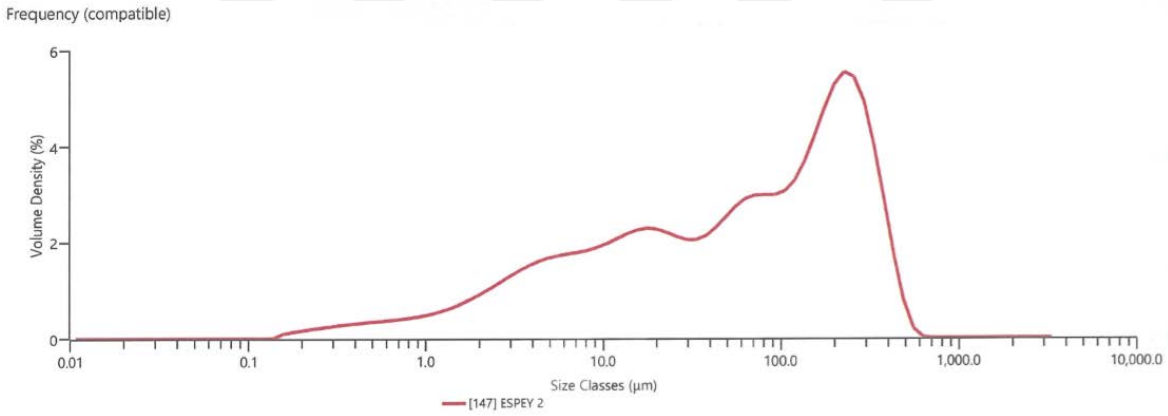
Farklı ocaklardan ve aynı ocağa ait farklı zamanda temin edilen kolemanitlerden 150 mikron altı tane boyutuna sahip örneklerin görselleri Şekil 4.1.b'de verilmiştir. Görüldüğü gibi numunelerin bazılarında renk farklanmaktadır. Ocaklardaki cevherlerin içeriğine bağlı olarak bu farklılık görülebildiği gibi aynı ocaktaki farklı formasyonlarda da değişimin olabildiği görülmektedir. Hisarcık 3 numunesinde görülen sarı renk yapısında diğer numunelere göre daha fazla kil bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum kimyasal analiz sonucu Hisarcık 3'ün en düşük % B_2O_3 oranına sahip olması ile de desteklenmektedir.

4.2. Kolemanit Tane Boyutu Analizi Sonuçları

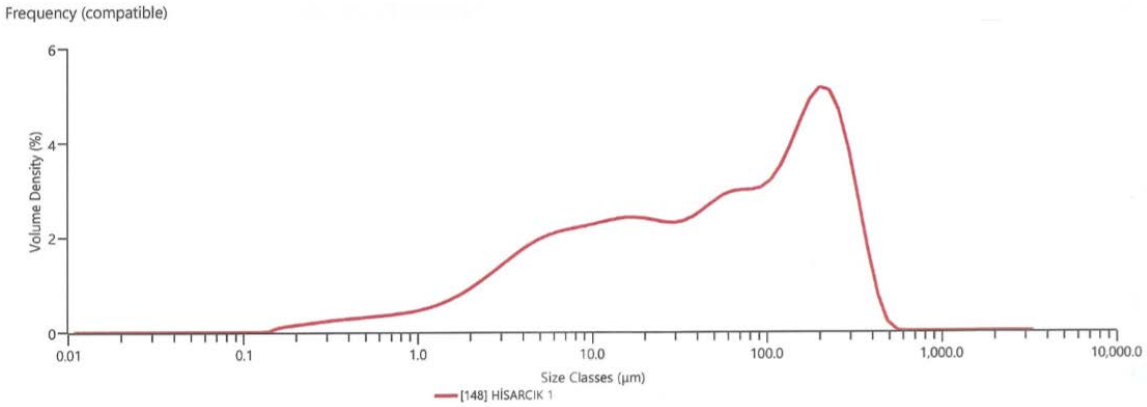
Her bir kolemanit örneğinin tane boyut dağılımını görebilmek için partikül boyutu analizi yapılmıştır (Şekil 4.2). Kolemanit taneciklerinin 10 nm-500 µm arasında değiştiği, hacimsel olarak ortalama 200 µm partikül boyutuna sahip taneciklerin yüksek oranda oldukları görülmektedir.



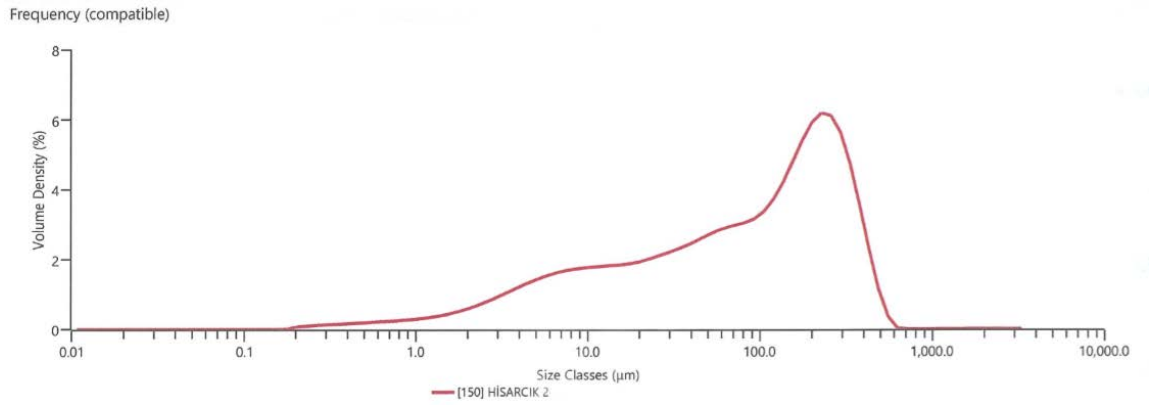
(a) Espey-1



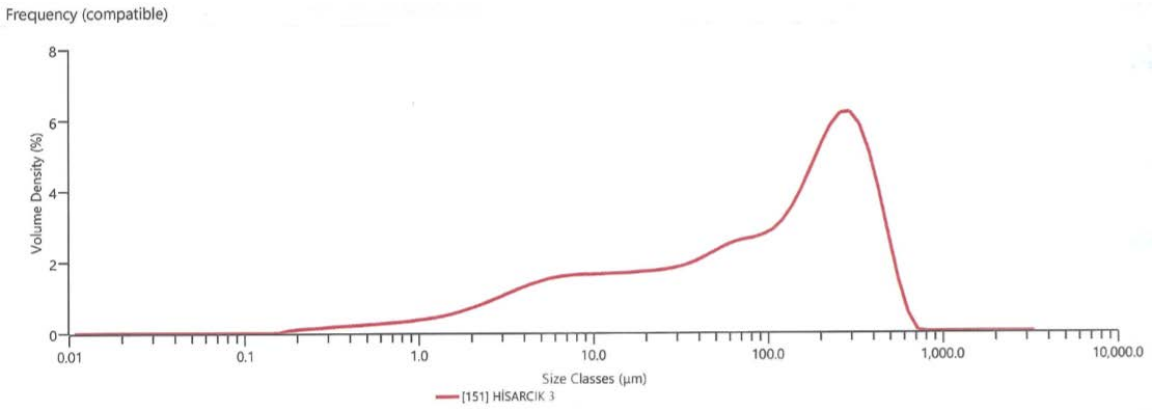
(b) Espey-2



(c) Hisarcık-1



(d) Hisarcık-2



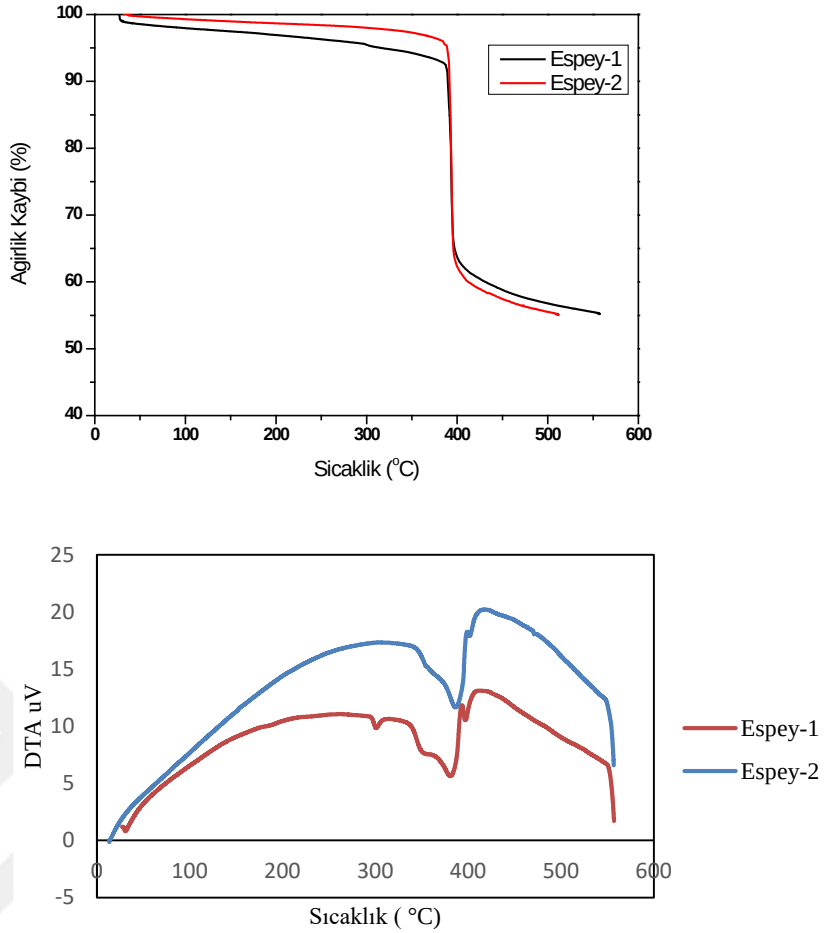
(e) Hisarcık-3

Şekil 4.2: Kolemanit numunelerinin tane boyutu dağılım grafikleri.

4.3. TGA Analizi Sonuçları

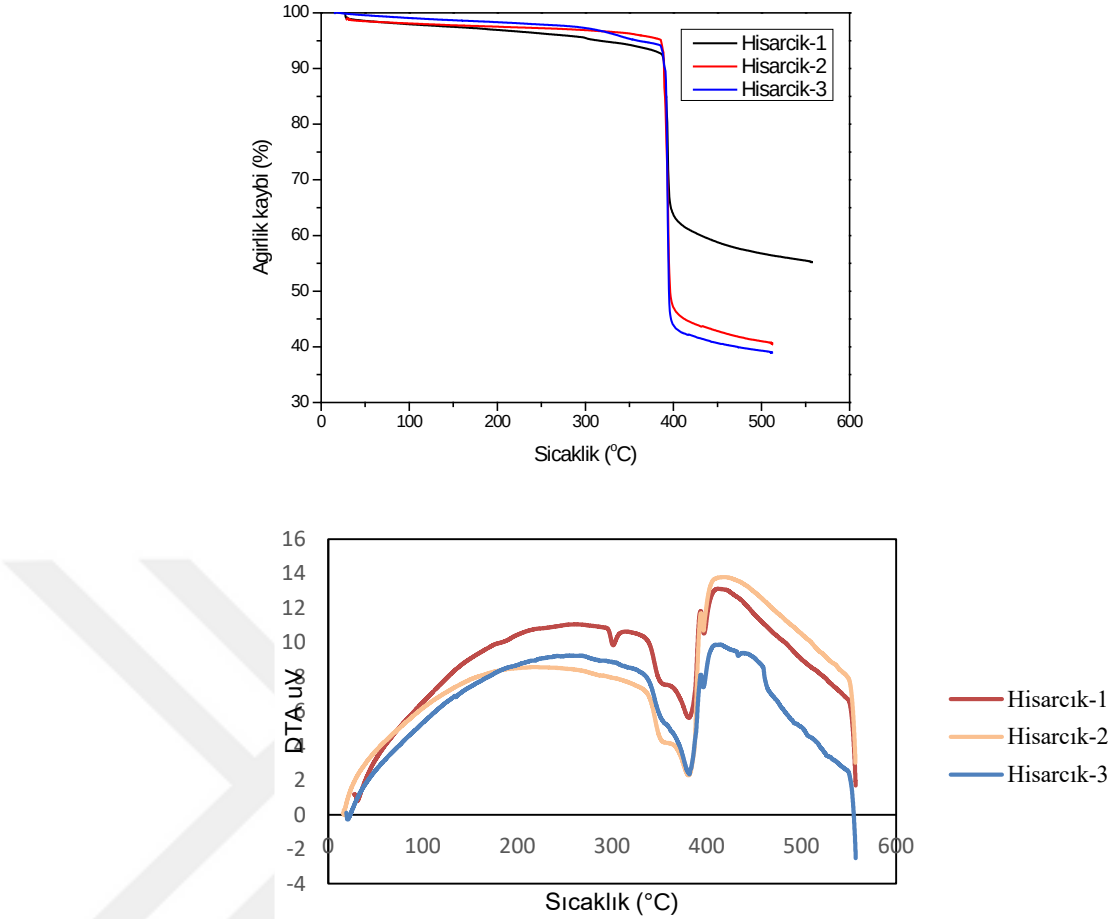
Kolemanitin ısıl işlem karşısındaki davranışlarını belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri yapılmıştır. Kolemanitin maksimum termal bozunmasının 550 °C'ye kadar gerçekleştiği bilinmektedir [42]. 0-560 °C sıcaklık aralıklarında ve 10 °C/dakika ısıtma hızında azot gazı gönderilerek kolemanit numunelerinin TGA analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda meydana gelen termal bozunma eğrileri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Kolemanitin ısıl bozunma reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir. Kolematin kimyasal yapısına bağlı olarak OH grupları ve su kaybına bağlı teorik ağırlık kaybı % 34 olarak hesaplanmaktadır [43].

$$2CaB_3O_4(OH)_3.2H_2O \rightarrow Ca_2B_6O_{11} + 5\ H_2O \quad (4.1)$$



Şekil 4.3: Espey kolemanit numunelerinin TG/DTA analizi ile elde edilen termal bozunma eğrileri.

Espey kolemanit numunelerinin TGA analizleri (Şekil 4.3) incelendiğinde kolemanitlerin termal bozunması su moleküllerinin uzaklaştırılması ile başladığı görülür. 100°C'de Espey-1 numunesi suyunun % 2'sini, Espey-2 numunesi % 1,9'unu kaybetmeye başlamıştır. OH grupları ve su molekülleri gibi farklı hidrojen türleri şeklinde kolemanit cevherinin bozunması ile belirgin bükülme 385 °C'de başladığı görülmektedir. Bor halkaları ve su moleküllerine bağlı hidrojen bağları 400 °C'ye kadar açılmaya devam etmektedir. Bu aralıktaki kütle kaybı sırasıyla % 37 ve % 38 olup kristal su ve OH gruplarının büyük bir bölümü ayrılmaktadır. Sonuç olarak, kolemanitin bozunması 385-550 °C aralığında gerçekleşmektedir ve bu aralıktaki toplam kütle kaybı sırasıyla % 44 ve % 6'dir. Tüm örneklerde teorik olarak hidroksil ve su molekülünün ayrılması sonucu beklenen ağırlık kaybından (%34) daha yüksek bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Literatürde de benzer sonuçlara rastlanan çalışmalarda bu durum kolemanit yapısının daha fazla su molekülü içermesinden kaynaklanabileceğine atfedilmiştir [43].



Şekil 4.4: Hisarcık kolemanit numunelerinin TG/DTA analizi ile elde edilen termal bozunma eğrileri.

Hisarcık kolemanit numunelerinin TGA analizleri (Şekil 4.4) incelendiğinde 100°C'de Hisarcık-1 numunesi suyunun % 2, Hisarcık-2 numunesi % 3, Hisarcık-3 numunesi % 2'sini kaybetmeye başlamıştır. OH grupları ve su molekülleri gibi farklı hidrojen türleri şeklinde kolemanit cevherinin bozunması ile belirgin bükülme 385 °C'de başladığı görülmektedir. Bor halkaları ve su moleküllerine bağlı hidrojen bağları 400 °C'ye kadar açılmaya devam etmektedir. Bu aralıktaki kütle kaybı sırasıyla % 29,18, % 53,23 ve 45,76 olup suyun büyük bir bölümü ayrılmaktadır. Sonuç olarak, kolemanitin bozunması 385-550 °C aralığında gerçekleşmektedir ve bu aralıktaki toplam kütle kaybı sırasıyla % 37,32, % 59,60 ve % 51,16'dır. Espey numunelerindeki sonuçlara benzer olarak ağırlık kaybı beklenen teorik miktardan daha yüksek çıkmıştır. Bu durumun kolemanit yapısında daha fazla su molekülü içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 550 °C üstündeki sıcaklıklarda $BO_2(OH)$ ve $BO_3(OH)$ bileşikleri kalsiyuma bağlı olarak görülebilmektedir [44].

İki ocak ısıl özellik açısından karşılaştırıldığında Hisarcık numunelerinde daha fazla ağırlık kaybı görülmüştür. Borik asit üretimi esnasında farklı ocaklardan gelen kolemanitlerin yüksek su ve hidroksil grup miktarının göz önünde bulundurulması gerektiği düşünülmektedir.

4.4. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) Analizi Sonuçları

Espey ve Hisarcık ocaklarından temin edilen üçer numunenin X-ışını floresans spektrometresi analizleri her numune için iki kez gerçekleştirilmiş ve ortalama içerikler değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Kaynak farklılığına ve aynı kaynağın farklı numunelerine bağlı olarak içeriklerde kısmen küçük değişimler olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1: Kolemanit numunelerinin kimyasal analiz sonuçları.

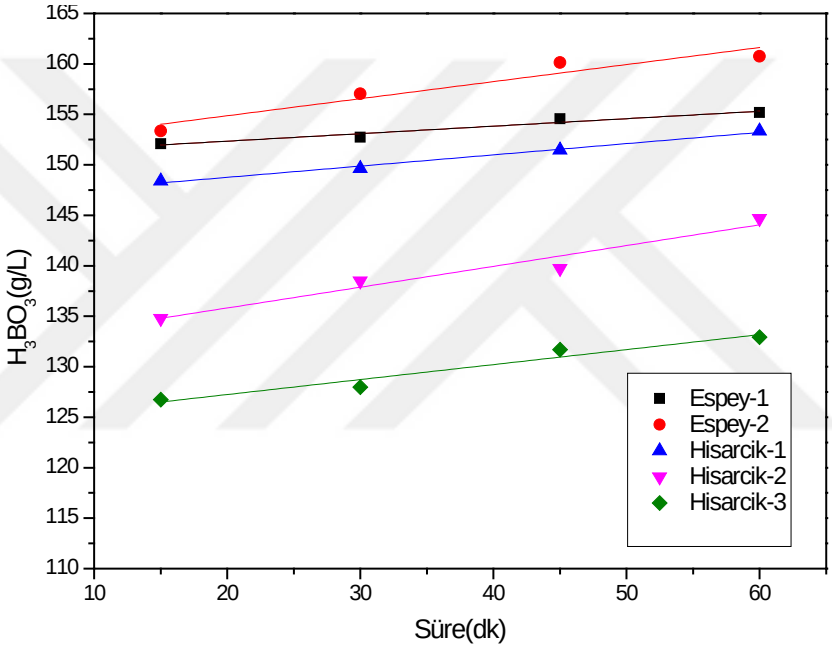
BİLEŞİM	Espey-1	Espey-2	Espey-3	Hisarcık-1	Hisarcık-2	Hisarcık-3
B_2O_3 (%)	47,07	45,19	46,31	45,73	45,56	41,22
SiO_2 (%)	4,03	7,11	3,73	3,57	3	6,53
Fe_2O_3 (%)	0,39	0,57	0,43	0,26	0,23	0,29
Al_2O_3 (%)	1,16	2,25	1,2	0,35	0,27	0,88
CaO (%)	24,55	23,4	24,7	24,55	25,4	22,8
MgO (%)	1,55	2,47	2,07	3,22	2,63	4,12
SrO (%)	2,24	1,69	1,61	1,48	1,34	1,61
SO_4 (%)	0,03	0,08	0,07	0,54	0,52	1,55
As (ppm)	53	80	108	293	186	5530
Na_2O (%)	0,04	0,04	0,03	0,05	0,05	0,06
K_2O (%)	0,26	0,51	0,28	0,26	0,15	0,75

Kolemanitte % B_2O_3 analiz sonuçlarına bakıldığında tüm Espey numunelerinin ve Hisarcık-1, Hisarcık-2 numunelerinin tenörlerinin (% B_2O_3 içeriği) oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu yüzdeler, numuneler tedarik edildiğinde konsantratör tesislerinde kolemanit cevherlerinin oldukça verimli bir şekilde yıkanıp kil gibi safsızlıklarından arındırıldığını göstermektedir. Ayrıca başlangıçta 25-100 mm tane boyutlu kolemanit numunelerinin tercih edilmesinin de tenörlerin yüksek çıkmasında payı büyüktür. 3-25 ve özellikle 0-3 mm tane boyutlu kolemanit cevherlerinde safsızlık fazla olduğundan bu aralıklardaki cevherlerde B_2O_3 yüzdece düşüktür.

Hisarcık-3 numunesinin konsantratörde, önceki tedarik edilen numunelere göre daha az safsızlaştırma işlemine tabi tutulduğu bilinmekteydi. Görüntü itibariyle diğer numunelerden farklı olarak üzerinin killi ve sarı renkte olması bu bilgiyi doğrular nitelikte olup tenörün % 41,22 oluşunu anlaşılır kılmaktadır.

4.5. Farklı Kolemanitlerin Reaksiyon Süreçlerinin İncelenmesi

Farklı ocak ve/veya farklı zamanlarda aynı ocaktan alınan kolemanit numunelerinin kimyasal içeriklerindeki değişikliklerin, borik asit sentezi için gerçekleştirilen sülfürik asit-kolemanit reaksiyonunun kinetiği üzerine etkisinin ortaya konulması amacı ile 5 adet kolemanit numunesi 0-60 dakika reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon koşulları her bir deney için aynı tutulmuş, böylece sadece kolemanitin yapısının reaksiyon kinetiği üzerine etkisi takip edilmiştir. Şekil 4.5 ve Tablo 4.2'de kinetik çalışma sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4.5: 0-1 saat arası H_3BO_3 konsantrasyon değişimi.

Tablo 4.2: Origin Pro 8.5 borik asit-süre doğrusal denklemlerinin özellikleri.

Equation	y = a + b*x				
	Espey-1	Espey-2	Hisarcik-1	Hisarcik-2	Hisarcik-3
Pearson's r	0,97639	0,96242	0,99593	0,97694	0,97613
		Value	Standard Error		
Espey-1	Intercept	150,865	0,47638		
Espey-1	Slope	0,07413	0,0116		
Espey-2	Intercept	151,485	1,38514		
Espey-2	Slope	0,169	0,03372		
Hisarcik-1	Intercept	146,535	0,29253		
Hisarcik-1	Slope	0,11133	0,00712		
Hisarcik-2	Intercept	131,7	1,30815		
Hisarcik-2	Slope	0,20607	0,03184		
Hisarcik-3	Intercept	124,28	0,95857		
Hisarcik-3	Slope	0,14833	0,02333		

Espey 1: C_{H3BO3} = 150,8 + 0,07 x t (% B_2O_3: 47,07)

Espey 2: C_{H3BO3} = 151,5 + 0,17 x t (% B_2O_3: 45,19)

Hisarcık 1: C_{H3BO3} = 146,5 + 0,11 x t (% B_2O_3: 45,73)

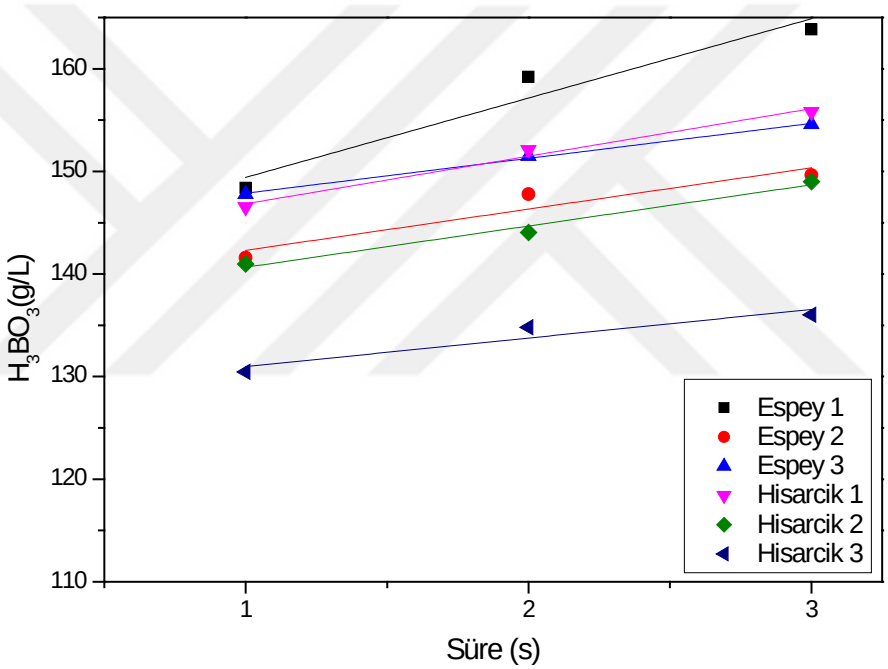
Hisarcık 2: C_{H3BO3} = 131,7 + 0,21 x t (% B_2O_3: 45,56)

Hisarcık 3: C_{H3BO3} = 124,3 + 0,15 x t (% B_2O_3: 41,22)

Her bir deneyde başlangıç kolemanit-sülfürik asit-su miktarı aynı olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. Kolemanit sülfürik asit içerisinde çözünürken oluşan borik asit çözeltide kalırken jips kristallenerek ortamda çökmektedir. Heterojen sistemde gerçekleşen reaksiyon çok hızlı bir şekilde ilerlemekte olup, reaksiyon ilk 3 dakika içerisinde yaklaşık % 90 dönüşüme ulaşmaktadır [45,46]. Kolemanit çözünme ve borik asit oluşum reaksiyonu çok hızlı gerçekleştiği için kolemanit kimyasal yapısının yaklaşık % 90 dönüşüme kadar olan reaksiyon sürecine etkisi ayırt edilememiştir. Ancak yüksek dönüşüme ulaşıldıktan sonra reaksiyonun ilerleyişinde kolemanit yapısının reaksiyonun ilerleyişini bir miktar etkilediği görülmektedir. Yaklaşık % 90 dönüşüm sonrası borik asit konsantrasyonun zamanla doğrusal bir değişim gösterdiği, bu değişimin kullanılan kolemanitin kimyasal bileşimine bağlı olarak değiştiği düşünülmektedir. Kolemanit B_2O_3 içerikleri karşılaştırılarak yapılan değerlendirmede doğrusal bir değişimin olmadığı görülmektedir. Şöyle ki; Espey 1 ve 2 numuneleri karşılaştırıldığında Espey 1 ve 2 sırası ile % 47,07 ve 45,49 B_2O_3 içeriğine sahiptirler. Bu durumda borik asit-süre değişimini veren doğrusal denklemde Espey-2'nin düşük B_2O_3 içeriğine rağmen borik asit

konsantrasyonunun süre ile daha fazla değiştiği (eğim: 0,17) görülmektedir. Hisarcık kolemanitlerinde ise kolemanit B_2O_3 içeriği-süre arasında orantılı bir ilişki kurulamamaktadır. Bu nedenle reaksiyonun yüksek dönüşüme ulaştıktan sonraki konsantrasyon-süre değişiminin kolemanit yapısında yer alan diğer safsızlıklardan etkilendiği söylenebilir.

Borik asit üretim prosesinde reaksiyon $CaSO_4$ kristalizasyonu ve dönüşümün en yüksek değere ulaşılması için reaksiyona 3,5 saat devam edilmektedir. Bu nedenle kolemanit yapısının reaksiyon süresinin ilerleyen 1., 2. ve 3. saatlerinde de etkisi olup-olmadığını anlayabilmek için reaksiyonun belirtilen sürelerdeki alınan örneklerle B_2O_3 analizi yapılarak süreçte borik asit eldesi takip edilmiştir.



Şekil 4.6: 1-3 saat arası H_3BO_3 konsantrasyon değişimi.

Tablo 4.3: 1-3 saat arası borik asit-süre doğrusal denklemlerinin özellikleri.

Equation	y = a + b*x					
	Espey-1	Espey-2	Espey-3	Hisarcik-1	Hisarcik-2	Hisarcik-3
Pearson's r	0,97439	0,9551	0,99867	0,99343	0,9912	0,95234
		Value	Standard Error			
Espey-1	Intercept	141,69	3,85391			
Espey-1	Slope	7,73	1,78401			
Espey-2	Intercept	138,29	2,69399			
Espey-2	Slope	4,02	1,24708			
Espey-3	Intercept	144,4667	0,3804			
Espey-3	Slope	3,405	0,17609			
Hisarcik-1	Intercept	142,2133	1,15368			
Hisarcik-1	Slope	4,635	0,53405			
Hisarcik-2	Intercept	136,64	1,15991			
Hisarcik-2	Slope	4,02	0,53694			
Hisarcik-3	Intercept	128,19	1,92695			
Hisarcik-3	Slope	2,785	0,89201			

Espey 1: C_{H3BO3} = 141,7 + 7,73 x t (% B_2O_3: 47,07)

Espey 2: C_{H3BO3} = 138,3 + 4,02 x t (% B_2O_3: 45,19)

Espey 3: C_{H3BO3} = 144,5 + 3,40 x t (% B_2O_3: 46,31)

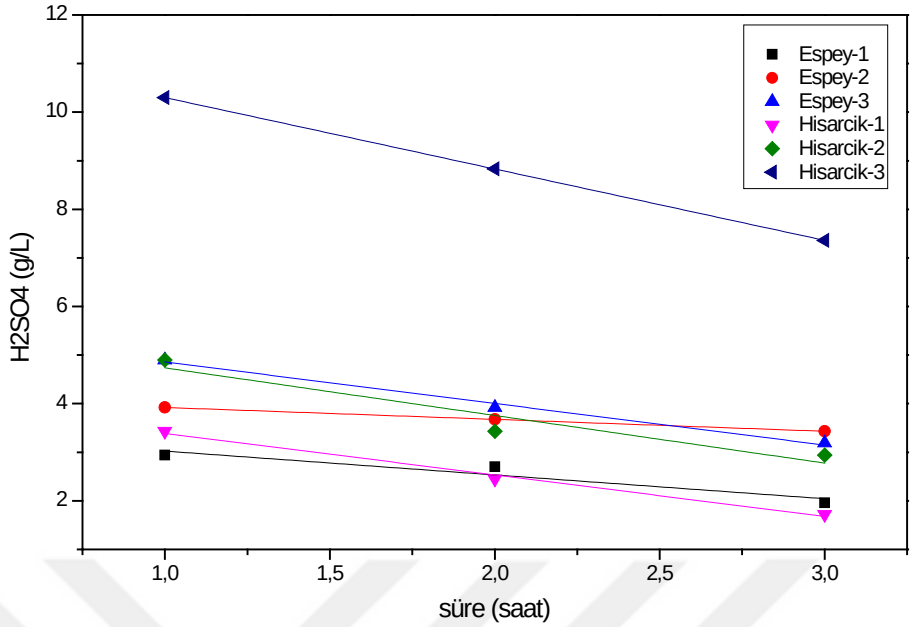
Hisarcık 1: C_{H3BO3} = 142,2 + 4,64 x t (% B_2O_3: 45,73)

Hisarcık 2: C_{H3BO3} = 136,6 + 4,02 x t (% B_2O_3: 45,56)

Hisarcık 3: C_{H3BO3} = 128,2 + 2,8 x t (% B_2O_3: 41,22)

Borik asit-süre ilişkisinin 0-1 saat ve 1-3 saat arasındaki değişimleri karşılaştırıldığında, 1. saatten sonra borik asit konsantrasyon artışının süre değişimine karşı daha hassas olduğu, ancak Espey ocağından temin edilen kolemanit yapısı ile bu değişim arasında doğrusal bir ilişki olmadığı görülmektedir. Hisarcık numunelerinde ise tenörün düşmesiyle birlikte borik asit konsatrasyonunun süreye bağlılığının düştüğü gözlenmiştir.

Sülfürik asit analizi yapılarak reaksiyon ortamında bulunan reaksiyona girmeden kalan sülfürik asit miktarları Şekil 4.7'de, H_2SO_4 konsantrasyonu-süre ilişkisi ile ilgili matematiksel veriler Tablo 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.7: H_2SO_4 konsantrasyonunun zamanla değişimi (g/L).

Tablo 4.4: 1-3 saat arası H_2SO_4-süre doğrusal denklemlerinin özellikleri.

Equation	y = a + b*x					
	Espey-1	**Espey-2**	**Espey-3**	**Hisarcık-1**	**Hisarcık-2**	**Hisarcık-3**
Pearson's r	-0,95925	-0,99993	-0,99646	-0,99646	-0,96077	-1
		Value	Standard Error			
Espey-1	Intercept	3,51333	0,3118			
Espey-1	Slope	-0,49	0,14434			
Espey-2	Intercept	4,16667	0,00624			
Espey-2	Slope	-0,245	0,00289			
Espey-3	Intercept	5,71333	0,1559			
Espey-3	Slope	-0,855	0,07217			
Hisarcik-1	Intercept	4,24333	0,1559			
Hisarcik-1	Slope	-0,855	0,07217			
Hisarcik-2	Intercept	5,71667	0,61114			
Hisarcik-2	Slope	-0,98	0,2829			
Hisarcik-3	Intercept	11,77	2,80E-15			
Hisarcik-3	Slope	-1,47	1,29E-15			

Espey 1: $C_{H2SO4} = 3,51 - 0,49 \times t$ (% B_2O_3: 47,07)

Espey 2: $C_{H2SO4} = 4,17 - 0,25 \times t$ (% B_2O_3: 45,19)

Espey 3: $C_{H2SO4} = 5,71 - 0,86 \times t$ (% B_2O_3: 46,31)

Hisarcık 1: $C_{H2SO4} = 4,24 - 0,86 \times t$ (% B_2O_3: 45,73)

Hisarcık 2: $C_{H2SO4} = 5,71 - 0,98 \times t$ (% B_2O_3: 45,56)

Hisarcık 3: $C_{H2SO4} = 11,77 - 1,47 \times t$ (% B_2O_3: 41,22)

Her deneyde reaksiyonun başlangıcından itibaren yapılan pH kontrolleri sonucu okunan değerler Tablo 4.5'te yer almaktadır. Zamanla ortam pH'ının düştüğü görülmektedir. Borik asitin H_2SO_4'e göre daha zayıf bir asit olması ve H_2SO_4 konsantrasyonun zamanla azalması dolayısıyla ortam pH değeri reaksiyonun ilerleyişi esnasında düşmektedir.

Tablo 4.5: Reaksiyon sırasında ortamın pH değişimi.

SÜRE	Espey-1	Espey-2	Espey-3	Hisarcık-1	Hisarcık-2	Hisarcık-3
Başlangıç	1,40	1,50	1,30	1,40	1,40	1,20
1. saat	1,70	1,70	1,60	1,80	1,70	1,30
2. saat	1,80	1,78	1,70	2,00	1,90	1,40
3. saat	1,85	1,80	1,80	2,10	2,00	1,40

Elde edilen borik asitin ticari satışı öncesi gerçekleştirilen karakterizasyon testleri olan % nem, tane boyutu ve sülfat miktarı analiz sonuçları Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: H_3BO_3 karakterizasyon değerleri.

Analizler	Espey-1	Espey-2	Espey-3	Hisarcık-1	Hisarcık-2	Hisarcık-3
Nem, %	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03
Tane boyutu (+0,25mm),%	65	80	68	74	80	64
Sülfat, ppm	210	220	80	150	170	130

4.6. Borik Asit Şlamı ile İlgili Değerlendirmeler

Borik asit fabrikalarında proses analizleri incelendiğinde ilk süzme işlemi sonucu ayrılan jipsteki B_2O_3 oranının % 8 civarında olduğu görülmektedir. Tez çalışması kapsamında laboratuvarda yapılan deneyler sonucu numunelerden ayrılan jipslerden % B_2O_3 analizi yapıldığında yaklaşık % 25 gibi büyük bir oranda jipste borik asit bulunduğu görülmüştür.

Bu sonuçlar, deneylerin reaksiyon veriminin standart prosese göre oldukça düşük olduğunu göstermektedir. Filtrasyon sırasında prosestekinden farklı olarak deneylerde filtrasyon düzeneğinin açık olmasından kaynaklanan sıcaklık düşüşünün, borik asit kristallerinin süzüntüye geçmeden jipste kalmasına neden olduğu düşünülmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tablo 4.1'de görülen farklı kolemanit numunelerine ait bileşim içerikleri kolemanit kaynağına göre değerlendirilirse; Espey numuneleri kendi arasında değerlendirildiğinde bileşenlerin içeriklerinde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. B_2O_3 içeriğinde yaklaşık % 2'lik bir değişim görülmektedir. Bu değişim miktarı elde edilecek borik asit verimini düşük miktarda etkilemektedir. Borik asitin kalitesini etkileyen en önemli parametrelerden biri borik asit yüzeyinde kalan SO_4^{2-} miktarıdır. Borik asit içerisinde kalan SO_4^{2-} iyonu hem kolemanit mineralinden hem de sentez için ilave edilen sülfürik asitten kaynaklanmaktadır. Espey kolemanit numuneleri kendi aralarında değerlendirildiğinde % 0,03-0,08 aralığında SO_4^{2-} içeriğine sahip oldukları görülmektedir. Bu durumda Espey kolemanitlerindeki SO_4^{2-} içeriğinin nihai ürün olan borik asit içerisinde kalacak SO_4^{2-} miktarında büyük değişimlere sebep olamayacağı görülmektedir. Diğer önemli bir kolemanit içeriği olan As miktarları karşılaştırıldığında ppm mertebesinde olan As içerikleri de 53-108 ppm arasında değişkenlik göstermiştir. Toksik etkiye sahip olan As, üretim esnasında çoğunlukla jips minerali ile ayrılmakta ve eser miktarda borik asitte kalmaktadır. Üretim yan ürünü olarak açığa çıkan jips, atık barajlarında depolanmakta olup atık su filtreden geçirilerek prosese yeniden kazandırılırken katısının ($CaSO_4$) bertarafı ile ilgili bir işlem henüz yapılmamaktadır.

Hisarcık ocağından temin edilen numuneler kendi aralarında karşılaştırıldığında, Hisarcık-1 ve Hisarcık-2 numuneleri benzer bir içerik dağılımı göstermiştir. Hisarcık-3 numunesi ise diğer aynı ocak numunelerine göre bünyesinde CaO hariç bütün element oksitlerini daha fazla barındırmaktadır. B_2O_3 içeriklerinde yaklaşık % 5'lik bir fark göze çarpmaktadır. Aynı ocağın farklı bölgelerinden elde edilen bu numuneler, Hisarcık ocağındaki kolemanitin bölgelere göre Espey'e nazaran daha büyük bir B_2O_3 farklılığının olabileceğini göstermiştir. Benzer şekilde SO_4^{2-} içerikleri karşılaştırıldığında Hisarcık-3 numunesinin diğer iki numuneye göre üç kat fazla SO_4^{2-} içerdiği görülmüştür. Hisarcık numuneleri arasındaki en belirgin farklılıklardan bir diğeri ise As içeriklerinde görülmektedir. Hisarcık-3 numunesi aynı ocağın diğer numunelerine göre en az 19 kat fazla As içermektedir. Bu durumlar Hisarcık kolemanit cevherinin işlenmesinde içerik analizine dikkat edilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Kolemanitin çözünme ve reaksiyon kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalarda, kolemanit çözünme ve borik asit oluşum reaksiyonu çok hızlı gerçekleştiği için kolemanit kimyasal yapısının

reaksiyonun ilk sürecine etkisi ayırt edilememiştir. Ancak yüksek dönüşüme ulaşıldıktan sonra reaksiyonun ilerleyişinde kolemanit yapısının ilerleyişi bir miktar etkilediği görülmektedir. Yüksek dönüşümlere ulaşıldıktan sonra borik asit konsantrasyonu zamanla doğrusal bir değişim göstermekte olup bu değişim, kullanılan kolemanitin kimyasal bileşimi ile bağlantılıdır. Tablo 4.5-4.6'da gösterilen borik asit konsantrasyonu-süre değişimi ile kolemanit yapısında yer alan safsızlıkların miktarları arasında matematiksel bir bağıntı kurulmamakla birlikte genel olarak safsızlıkların reaksiyon ilerleyişini etkilediği söylenebilir.

Sülfürik asit ile reaksiyonda yan ürün olarak yüksek çözünürlüğe sahip ve çöktürülmesi mümkün olmayan $MgSO_4$, Na_2SO_4 ve K_2SO_4 oluşmakta ve borik asit kristallerinin kirlenmesine neden olmaktadır [29]. Kolemanitte bulunan ve çökmeyen safsızlıkların oluşmasına neden olan bileşenler ile reaksiyon ilerleyişi arasında bir bağıntı oluşturmak üzere sonuçlar karşılaştırılmış ve aralarında orantısal bir değişim gözlenmemiştir. Benzer şekilde kolemanitteki diğer safsızlıklar ile reaksiyon ilerleyişinin zamana bağlı değişimi arasında da orantısal bir değişim görülmemiştir.

Reaksiyon kinetiği ile ilgili çalışmalarda borik asit-süre ilişkisinin 0-1 saat ve 1-3 saat arasındaki değişimleri karşılaştırıldığında, 1. saatten sonra borik asit konsantrasyon artışının süre değişimine karşı daha hassas olduğu, ancak Espey ocağından temin edilen kolemanit yapısı ile bu değişim arasında doğrusal bir ilişki olmadığı görülmektedir. Hisarcık numunelerinde ise kolemanit B_2O_3 içeriğinin düşmesiyle birlikte borik asit konsantrasyonunun süreye bağlılığının düştüğü gözlenmiştir.

Genel olarak farklı ocakların bileşim içerikleri karşılaştırıldığında, Espey ocağındaki kolemanitin B_2O_3 içeriğinin Hisarcık ocağına göre daha düşük miktarda değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Hisarcık ocağından çıkarılan kolemanit Espey ocağına göre arsenikçe daha zengindir ve SO_4^{2-} içeriğinin de daha fazla olduğu görülmektedir. Ocak farklılığına bakılmaksızın bütün numunelerin partikül boyutunun geniş bir aralığa yayılmaktadır. Borik asit reaksiyon sürecini kolemanit yapısının yanı sıra partikül boyutu dağılımının da etkileyeceği ve bu parametrelerin ayrıntılı olarak incelenmesi gerektiği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar, borik asitin verimi ve As içeren jipsin bertarafı açısından ocak farklılıklarının göz önünde bulundurulması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

[1]. https://boren.tenmak.gov.tr/tr/bor-elementi.html, *Bor Elementi*, [Ziyaret Tarihi: 6 Eylül 2022].

[2]. Moseman, R. F., 1994, *Chemical Disposition of Boron in Animals and Humans*, Environmental Health Perspect, 102,113-117.

[3]. *Tarihçe,* https://boren.tenmak.gov.tr/tr/calisma-alanlari/tarihce.html [Ziyaret Tarihi: 3 Ekim 2022].

[4]. Sanıgök, Ü., 1987, Anorganik Endüstriyel Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayını, İstanbul.

[5]. Wisniak, J., 2011, Louis-Claude Cadet de Gassicourt. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, *42*(2-3), 1-11.

[6]. Çeçen, D., 1969, Bor Cevherleri ve Bor'un Çağımız ve Gelecekteki Önemi, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, *8*(1), 10-18.

[7]. Habashi F., 1997, Handbook of Extractive Metallurgy, 4, pp. 1985-2026, WILEY-VCH, Germany.

[8]. Weintraub E., 1913, Metalloidal Material, United States Patent, No: 1074672 dated 07.10.1913.

[9]. Harold, M., Sawyer, D. L., & Baier, R. W. (1958). *U.S. Patent No. 2,866,688*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[10]. Pats, U. S. 2,572,248-9 (Oct. 23, 1951). *HS Cooper (to Walter M. Weil)*.

[11]. Cooper, H. S. (1961). *U.S. Patent No. 2,984,605*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[12]. Özkan, Ş. G., Çebi, H., Delice, S., & Doğan, M., 1997, Bor minerallerinin özellikleri ve madenciliği, *2. Endüstriyel Hammadddeler Sempozyumu,* İzmir, 224-228.

[13]. DPT, 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt II, Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

[14]. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, 2022, Bor Sektör Raporu; Ankara, 14-18.

[15]. On Birinci Kalkınma Planı, 2018, Madencilik Politikaları, Özel İhtisas Komisyonu Raporları, Ankara.

[16]. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2022, 2021 Yılı Faaliyet Raporu; Ankara, 8-10.

[17]. Güyagüler, T., 2001, "Türkiye Bor Potansiyeli". *4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Yayınları, İzmir, 18-27.

[18]. Helvacı, C., (2005); "Borates", Encyclopedia of Geology, (Selley R.C., Cocks, L.R.M and Plimer, I.R., eds.), December 2004, Elsevier, vol.3, s.510-522.

[19]. Acarkan, N. 2002, Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları, *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 1(5).

[20]. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Kolemanit#section=Structures, [Ziyaret Tarihi: 28 Kasım 2022].

[21]. Helvacı, C. (1983). Türkiye Borat Yataklarının Minerolojisi. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, *7*(2), 37-54.

[22]. Gülensoy, H., & Kocakerim, M. M. (1978). Kolemanit mineralinin karbondioksitli sulardaki çözünürlüğü ve jeolojik oluşumu hakkındaki araştırmalar. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, *90*, 1-19.

[23]. Tolun, R., 1981, Anorganik Bor Bileşikleri ve Üretim Teknolojisi, MAE Kimya Ünitesi, No:35.

[24]. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Borik Asit, Ürün Teknik Bilgi Formu, 2022.

[25]. Ullmann, F. (1985). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Boron Compounds, Vol. A4; VCH.

[26]. Yünlü, K. (2016). Bor ve Bileşikleri Sentez Yöntemleri, *İnorganik Bor Oksijen Bileşikleri,* BOREN, Ankara.

[27]. Çetin E., Eroğlu İ., (2001). Özkar S., Kinetics of Gypsum Formation and Growth during the Dissolution of Colemanite in Sulfuric Acid, Journal of Crystal Growth, 231, 559.

[28]. Bay K., 2002, Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[29]. Çelikoyan, B.K., 2008, Kolemanitten Propionik Asit Varlığında Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[30]. Helvacı, C. (2004a). Türkiye borat yatakları jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5***,** 4-41.

[31]. Mergen, A., Demirhan, M., BİLEN, M., Çebi, H., & Gündüz, M., 2001, Tinkalden Borik Asit Üretimi, *Türkiye 17. Uluslararası Madencilik Kongresi ve* Sergisi, Ankara, 145-152.

[32]. Balkan, A., Sayın I., Kalafatoğlu E., B. Kayası N., Karakale B. & Tolun R. 1979. Tinkal Konsantresinden Sodyum Nitrat ve Borik Asit Üretimi Prosesi. *Tübitak Ön Raporu*.

[33]. Tolun, R., Emir, B. D., Kalafatoğlu, E., Kocakuşak, E., & Yalaz, N., 1981, Tinkal Konsantresinden Elektroliz Yöntemiyle Sodyum Hidroksit ve Borik Asit Üretimi. *Tübitak Raporu*.

[34]. Taylor, D. S., 1953, *U.S. Patent No. 2,637,626*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[35]. Tolun, R., & Emir, B. D., 1974, Tinkal Konsantresinden Sülfürik Asit ile Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, *Tübitak Literatür Araştırması ve Ön Hazırlık Raporu,* Kocaeli.

[36]. Civelekoğlu, H., Tolun, R., Bulutcu, N., 1987, İnorganik Teknolojiler 1, *İTÜ Yayınevi,* İstanbul.

[37]. Harman, C. G. (1959), *U.S. Patent No. 2,898,192*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[38]. Helvacı, C., 2015, Bor Yataklarının Mineral ve Kimyası Yönünden Genel Değerlendirilmesi ve Gelecek Öngörüsü, *Madencilik ve Yer Bilimleri Dergisi*, (47) 66-78.

[39]. Garrett D.E., 1963, US Patent, 3111383.

[40]. Büker, G., 2006, Bazı Türk linyitlerinin ve Polistirenle Karışımlarının; Termal Parçalanma ve Yanma Kinetiklerinin Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[41]. Snell, F.D., Hilton, C.L.,1968, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 7, John Wiley&Sons Inc., New York.

[42]. Kızılca, M., 2015, Kolemanitten Yüksek Basınçlı Reaktörde Trimetil Borat Üretimi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

[43]. Frost, R.L., Xi, Y., Scholz, R., Ruan X., Fernandes Lima, R.M., 2016, Thermal analysis and infrared emission spectroscopy of the borate mineral colemanite ($CaB_3O_4(OH)_3.H_2O$), Journal of Thermal Analytic Calorimetry, 124:131-135

[44]. Frost, R.L., Xi, Y., Scholz, R., Belotti, F.M., Filho M.C., 2013, Infrared and Raman Spectroscopic Characterization of The Borate Mineral Colemanite – $CaB_3O_4(OH)_3.H_2O$ – implications for the molecular structure. Journal of Molecular Structure. 1037, 23–28.

[45]. Bilal, C., 2003, Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[46]. Bulutcu, A.N., Gürbüz, H., Taylan, N., (2007). Effects of ultrasound on the reaction step of boric acid production process from colemanite, Ultrasonics Sonochemistry 14, 633–638.