

Kolemanit Cevherinden Oksalik Asit Liçi ile Borik Asit Eldesi *Production of Boric Acid From Colemanite Ore by Oxalic Acid Leaching*

Volkan Arslan^{1*}, Oktay Bayat²

¹ M.T.A.Genel Müdürlüğü, Orta Anadolu II. Bölge Müdürlüğü, Selçuklu, Konya

² Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Balcalı, Adana

* Sorumlu Yazar: volkanarslan76@hotmail.com

Özet

Bu çalışmada, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Emet-Kütahya kolemanit tesisinden temin edilen kolemanit numunelerine Yates deneysel düzen tekniğine göre oksalik asit ile kimyasal asit liç deneysel çalışmaları, kimyasal analiz ve değerlendirme işlemleri yapılmıştır. Bu deneysel çalışma sonucunda; Emet kolemanit cevherinin (%28,05 B₂O₃) oksalik asit ile yapılan kimyasal liç işleminde (d₁₀₀ = 0,075 mm; %5 katı (ağırlıkça); 50 g/L oksalik asit; 80±2 °C liç sıcaklığı; 90 dk liç süresi) B₂O₃ in çözeltiye alma verimi %97,89'dur.

Anahtar kelimeler: Bor-oksit, Kimyasal Liç, Kolemanit, Oksalik Asit .

Abstract

In this study, Chemical leaching with oxalic acid, chemical analyzing and evaluation treatment on colemanite samples, were provided by Eti Mine Works General Directorate Emet-Kütahya colemanite factory, were completed using Yates sampling technique. Using optimum conditions (d₁₀₀ = 0.075 mm; 5% solids (by weight); 50 g/L oxalic acid; 80±2°C leaching temperature; 90 minutes leaching time) for Emet colemanite sample (28.05% B₂O₃) on chemical leaching with oxalic acid experiments, the calculated boric acid extraction efficiency from colemanite ore was approximately 97.89% under the optimum conditions.

Key words: Boron-oxide, Chemical Leaching, Colemanite, Oxalic Acid.

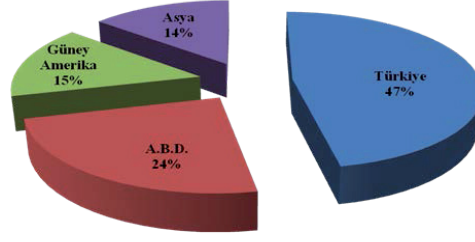
1. Giriş

Dünya bor rezervinin yaklaşık %65'i Türkiye'de bulunmaktadır (Tablo 1). Bor minerali oksophilik yapıya sahiptir ve tabiatta boratlar halinde (oksitleri halinde) oluşur. Stratejik ve endüstriyel öneme sahip nadir elementlerden biridir. Dünya bor cevheri ve bileşikleri üretiminde ilk sırayı Türkiye ve ABD almaktadır. Dünyadaki bor üretiminin bölgelere göre dağılımı Şekil 1'de verilmiştir (Etimaden, 2013). Dış piyasada önemli üstünlükleri olan bor ve türevleri deterjan endüstrisinde, nükleer reaktörlerde, roket makinelerinde, zirai amaçlarda, yangın söndürücülerde, seramik ve cam endüstrilerinde, ısı direnç üretiminde, polimer ve tekstil sanayinde ve benzeri sahalarda sıklıkla kullanılmaktadır (Davies ve ark., 1991).

Tablo 1. B₂O₃ bazında dünya bor rezervleri (Etimaden, 2013)

Ülke Adı	Toplam Rezerv (10 ³ ton)	Toplam Rezervdeki Pay (%)
Türkiye	955.300	72.8
Rusya	100.000	7.6
A.B.D.	80.000	6.1
Çin	47.000	3.6
Şili	41.000	3.2
Sırbistan	24.000	1.7
Peru	22.000	1.7
Bolivya	19.000	1.4
Kazakistan	15.000	1.2
Arjantin	9.000	0.7
Toplam	1.199.700	100.0

Bor minerallerinden biri de kolemanittir ve kimyasal formülü 2CaO.3B₂O₃.5H₂O'dur. Hidrate haldeki kalsiyum boratın bir şeklidir. Monoklinik kristal yapıya ve bol miktarda kil mineraline sahiptir. Özellikle borik asit üretiminde kullanılır. Borik asit, bor bileşiklerinin üretilmesinde çok sık kullanılır. Bor fosfatlar, bor esterler, bor karbitler, organik bor tuzları ve floroboratlarda başlangıç materyali olarak kullanılmaktadır. Birçok ürünlerde kullanılan B₂O₃'ünde kaynağı borik asittir (Temur ve ark., 2000). Bor konsantresi üretimi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne ait Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek işletmelerinde gerçekleştirilmektedir. Bu tesislerde konsantre bor üretimi yıkama işlemi sonunda dağıtma ve sınıflandırma sonucunda killi malzemenin uzaklaştırması esasına dayanmaktadır. Bor ürünleri tesisleri ise Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne ait Kırka Bor ürünleri tesisinde Boraks Pentahidrat, Boraks Dekahidrat, Susuz Boraks, Bandırma Bor ürünleri tesisinde Boraks Pentahidrat, Boraks Dekahidrat, Borik asit ve Sodyum Perborat üretimi şeklindedir (Erkal ve Girgin, 1992; Aytekin, 1995; Güyagüler, 2001; Sertkaya, 2007; Akçıl ve ark., 2009). Bor ürünleri içinde en önemlilerinde biri olarak bilinen borik asit pek çok bor ürününün sentezinde ana çıkış maddelerinden biridir. Cam ve seramik endüstrisinde büyük oranda kullanılan borik asit diğer bor ürünlerinin hazırlanması, temizlik maddeleri üretiminde, gıda sektöründe, kozmetik sanayi, nükleer teknoloji, tekstil, metal endüstrisi ve tarımda geniş kullanım alanı bulmaktadır (Rosenfelder, 1978; Polat, 1987).



Şekil 1. Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı (Etimaden, 2013)

Borik asit üretimi doğada bulunan herhangi bir bor cevherinin mineral asitlerden biri ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Ancak, kullanılan asidin türüne göre değişik yan ürünler oluşmaktadır. Günümüzde kolemanitten borik asit üretiminde daha çok sülfürik asit kullanılmaktadır. Ham maddeden gelen çözünebilir safsızlıklar ve sülfürik asit fazlalığı üretimin en önemli kademesi olan kristalizasyonu etkilemektedir (Çakaloz, 1971; Çakaloz, 1973). Bazı araştırmacılar kolemanitten borik asit üretiminde hidroklorik asit, sülfürik asit, oksalik asit, sitrik asit gibi asitler kullanarak çeşitli çalışmalar yapmışlar ve verimli sonuçlar elde etmişlerdir (Ata ve ark., 2000; Temur ve ark., 2000; Küçük ve ark., 2002; Çavuş ve Kuşlu, 2005; Gür, 2007; Tunç ve ark., 2007; Bayat ve ark., 2011). Üretimde karşılaşılan problemler göz önüne alındığında safsızlık kontrolü için en etkin yöntemin, reaksiyonun cevherdeki yan minerallere etki etmeyecek ortamda yürütülmesi olduğu açıkça ortaya çıkar. Bu koşul cevherin, yan mineralleri etkilemeyecek kadar zayıf ancak borik asitten daha kuvvetli asitlerle reaksiyonu ile sağlanabilir. Bu temel fikre en uygun asitler asetik asit, propionik asit, oksalik asit gibi organik asitlerdir (Bay, 2002; Bulutçu ve ark., 2008; Çelikoyan ve Bulutçu, 2010).

1.1. Faktöriyel Deney Tasarımı

Gün geçtikçe ekonomik olarak artan araştırma ve geliştirme giderlerini en düşük seviyede tutmak ve zamandan tasarruf etmek için en az deney yapma prensibine dayanan birçok istatistiksel deney tasarım yöntemleri geliştirilmiştir. Genel yöntemlerin yanı sıra faktöriyel deney tasarımı (Yates tekniği) mühendislikte kullanılan özel yöntemlerin başında yer alır.

Birden fazla değişkenin aynı anda, olabilecek en az sayıda deneyle değerlendirilebilmesi için günümüzde geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bu tasarım aynı zamanda daha önceki deneylerde elde edilen bilgilerin yeni deney serileri tasarımında kullanılmasını da sağlar. 2n faktöriyel tasarımın kullanılmasında diğer bir önemli nedende Yates tekniği olarak adlandırılan kısa bir hesaplama yönteminin bu tasarıma uygulanabilmesidir. Faktöriyel deney tasarımının avantajlarını aşağıdaki gibi özetleyebiliriz;

- Yates tekniği sayesinde işlemler oldukça basite indirgenmiştir.
- İstenilen sonuca en az sayıda deneyle ulaşılır.
- Elde edilen sonuçlar olabilecek en yüksek hassasiyettedir.
- Çok boyutlu bir tasarımdır ve parametrelerin değişmesinden doğacak etki önceden tahmin edilebilir.
- Deneysel hata deney sırasında tespit edilebilir.
- Daha karmaşık modeller gerektiğinde önceden bulunmuş deney sonuçları sonraki deney sonuçlarıyla birleştirilebilir.
- Deney içindeki her bir test kümelerine ayrılabilir. Bu sayede deney sonuçlarının değerlendirilmesindeki hata yapma olasılığı azaltılmış olur (Özensoy, 1982; Milton ve ark., 1995).

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Malzeme

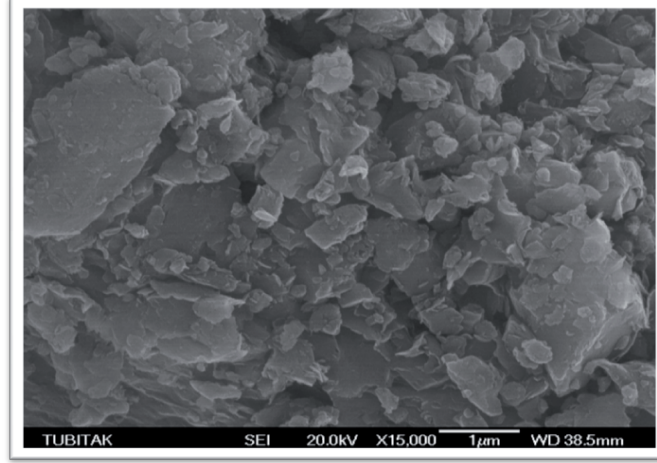
Bu çalışma kapsamında kullanılacak olan kolemanit numunesi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Emet İşletme tesisinden temin edilmiştir. Kolemanit numunesinden yaklaşık 50 kg alınarak Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiş ve konileme-dörtleme yöntemi ile yaklaşık 10 kg'a indirilmiştir. Numunenin tamamı -2 mm olacak şekilde çeneli kırıcıdan geçirildikten sonra seramik bilyeli değirmende öğütülerek tamamı -75 µm'ye indirilmiştir.

DeneySEL çalışmalarında kullanılan kolemanit örneğine TÜBİTAK-MAM Araştırma Merkezinde SHIMADZU XRD-6000 cihazı ile Cu X-Işını tüpü ($\lambda=1.5405$ Angstrom) kullanılarak yapılan analiz sonucuna göre kolemanit numunesinin mineralojik bileşiminin çoğunlukla (başlıca kristal fazları olarak) kolemanit ($\text{Ca}_0.2\text{B}_6\text{O}_{11.5}\text{H}_2\text{O}$), kalsit (CaCO_3) ve montmorillonit ($((\text{Ca}_{0.2}\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{24}\text{H}_2\text{O})$) den oluştuğu saptanmıştır. Aynı numuneye yine TÜBİTAK-MAM Araştırma Merkezinde Philips PW-2404 model dalga boyu dağılımlı X-Işını Floresan Spektrometre cihazı ile yapılan yarı kantitatif element analizi sonucunda elde edilen kimyasal analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Daha sonra yine TÜBİTAK-MAM Araştırma Merkezinde numunenin Malvern Mastersizer-X cihazı ile tane boyutu dağılımı tespit edilmiş ve numunenin %90'ının 42,14 µm'nin altında olduğu tespit edilmiştir. Deney numunesinin yine TÜBİTAK-MAM Araştırma Merkezinde SEM (JEOL/JSM-6335 F/INCA-EDS; taramalı elektron mikroskobu) ile çekilen fotoğrafları Şekil 2'de verilmiştir. Son olarak, TÜBİTAK-MAM Araştırma Merkezinde TS 2074'e göre yapılan bor-oksit analizinde deney numunesinin B₂O₃ oranı ise %28,06 olarak belirlenmiştir. Aynı numunelerin kontrol amacı ile Emet İşletmesi kimya laboratuvarlarında yaptırılan bor-oksit analizi de yukarıdaki değere yakındır ($\pm\%1$ hassasiyet).

Tablo 2. Emet kolemanit numunesinin (tüvanan cevher) kimyasal analizi

Bileşik	%
Al ₂ O ₃	6,91
As ₂ O ₃	0,79
CaO	32,48
Fe ₂ O ₃	3,41
K ₂ O	4,56
MgO	12,31
SO ₃	1,59
SiO ₂	32,95
SrO	1,61
TiO ₂	0,40
PbO	1,74



Şekil 2. Emet kolemanit cevherinin SEM fotoğrafı

2.2. Yöntem

Kimyasal liç deneyleri 250 ml'lik erlenmayerlerde 100 ml çalışma hacminde yapılmıştır. Deney numuneleri manyetik karıştırıcı kullanılarak 150 dev/dak. karıştırma hızında karıştırılmıştır. Her deney için belirlenen katı-sıvı oranı (%5, %10 ve %15), oksalik asit derişimi (10 g/L; 15 g/L ve 20 g/L), liç süresi (60 dak., 90 dak. ve 120 dak.) ve ortam sıcaklığı (30°C, 55°C ve 80°C) şartlarında liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Liç deneyleri sonucunda çözelti filtre edilip kalıntı etüvde 105°C'de kurutulduktan sonra %B₂O₃ analizleri aşağıdaki Eşitlik 1'e göre yapılmıştır.

$$\%B_2O_3 = (F \times S \times 0,017405 \times 100) / T \quad (1)$$

F: 0,5 N NaOH faktörü

S: NaOH sarfiyatı (ml)

T: Numune miktarı (gr)

Emet kolemanit numunelerine iki tekrarlı yapılan kimyasal liç deneylerinde Yates deneysel düzen tekniği takip edilmiş ve Çizelge 3 aşağıdaki sıralamaya göre oluşturulmuştur;

- 1. Kolon; 2⁴ faktöriyel deney tasarımına göre Yates sıralaması (4 parametrenin liç işlemine etkisi araştırılmıştır).
- 2. Kolon; Yates sıralamasına göre oluşturulan liç deneyleri %B₂O₃ sonuçlarıdır.
- 3. Kolon; 2. Kolondaki sonuçlar sırasıyla çiftlere ayrılır. Yukarıdan aşağıya doğru bu çiftler toplanarak üst yarı kolona, alt değer üst değerden çıkarılarak diğer yarı kolona yerleştirilir. Deneyler 4 değişkene (parametre) göre yapıldığı için bu işlem 4 kez aynı şekilde 4, 5 ve 6. Kolonlar için tekrarlanır.
- 7. Kolon; 6. Kolondaki (Toplam Etki) her bir değer karesinin deney sayısına bölünmesi ile elde edilir.
- 8. Kolon serbestlik derecesidir.
- 9. Kolon F (hesap) kolonudur. 7. Kolonun 8. Kolon ile standart hatanın (S₂) çarpımına oranıdır.
- 10. Kolon F (çizelge) kolonudur. F (1, 16, 0.05) için F-istatistiğinin değeri çizelgeden bulunur.
- 11. Kolon sonucu oluşturan karar kolonudur. F-istatistiksel değere göre etkin olup olmadığı belirlenir.
- 12, 13 14 ve 15. Kolonlar (f) fonksiyonundaki kodlanmış değerlerdir.
- 16. Kolon modelden elde edilen Y değerleridir (Özensoy, 1982; Milton ve ark., 1995; Arslan, 2008).

Gelişigüzel sıralama ve Yates deneysel düzen tekniğine göre elde edilen deney sonuçları ANOVA Varyans analizi ile birleştirilerek her bir değerlendirme için fonksiyonlar bulunmuştur. Deneysel hataların (S^2) hesaplanması için merkez noktası tekrarlı yöntemle başvurulmuş ve Yates tekniğine göre yapılan deney verilerinin orta değerlerinde 5 adet deney tekrarlanmıştır. Yates tekniğinde modelin tespit edilmesi Yates tekniği ve ANOVA Varyans analizinin birleştirilmesi ile $f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ fonksiyonu hesaplama yoluyla bulunur. ANOVA uygulanmasının amacı kararları ve modeli basitleştirmesidir (Özensoy, 1982). Bu yöntemde X değerleri eşitlik 2'ye göre hesaplanmıştır.

$$X = \frac{(a - b)}{(c - b)}$$

- a : Değişkenin (parametre) sınanma değeri
b : Değişkenin (parametre) standart değeri
c : Düşük veya yüksek değer

3. Deney Sonuçları

Yates düzenlemesine göre yapılan deneylerde temel etki ve iç etkileşimler göz önünde bulundurulur ve etkili sonuçlara bağlı olarak bir model oluşturulur. Deney ortalaması ve deneysel hatanın (S_2) bulunmasında deney şartlarındaki orta değerler dikkate alınmış ve bu değerler eşitlik 3 ve 4'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Deney Ortalaması } (n_{\text{ort}}) = (n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5) / 5 \quad (3)$$

$$S^2 = [(n_1 - n_{\text{ort}})^2 + (n_2 - n_{\text{ort}})^2 + (n_3 - n_{\text{ort}})^2 + (n_4 - n_{\text{ort}})^2 + (n_5 - n_{\text{ort}})^2] / (n-1) \quad (4)$$

Buna göre;

$$\begin{aligned} \text{Deney ortalaması} &= (26,399 + 23,166 + 24,456 + 24,146 + 21,452) / 5 = \%23,924 \text{ B}_2\text{O}_3 \\ S^2 &= [(26,399 - 23,924)^2 + (23,166 - 23,924)^2 + (24,456 - 23,924)^2 + (24,146 - 23,924)^2 + (21,452 - 23,924)^2] / 4 = 3,286 \end{aligned}$$

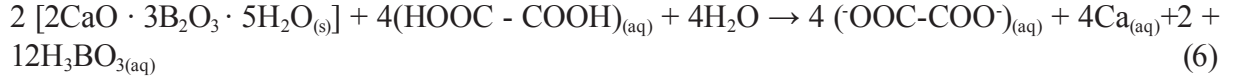
Bu sonuçlara bağlı olarak oluşturulan bu modele göre olması gereken deney sonuçları (Y) hesaplanır.

$$Y = 16,947 + 5,383X_1 - 3,146X_2 + 1,916X_1X_2 - 1,245X_2X_3 + 1,092X_2X_4 \quad (5)$$

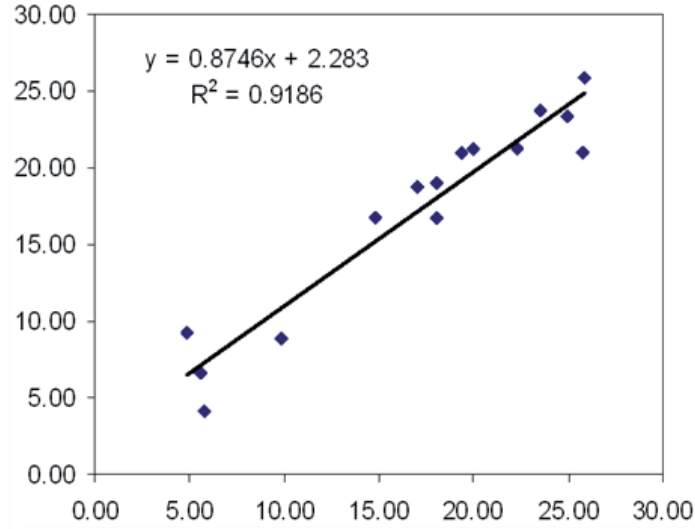
Burada;

- X_1 : Katı-sıvı oranı (%)
 X_2 : Oksalik asit derişimi (g/L)
 X_3 : Sıcaklık (°C)
 X_4 : Liç süresi (dak.)'dır.

Emet kolemanit numunesi için Tablo 3'de verilen deney sonuçları ile modele (eşitlik 5) göre hesaplanan deney sonuçları (Y) arasındaki ilişki Şekil 3'de gösterilmiş ve aralarında $Y = 0,8746X + 2,283$ bağıntısı bulunmuştur. Veriler arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) ise **0,9186** olarak hesaplanmıştır. Kolemanitin oksalik asit liçinde genel olarak aşağıda verilen reaksiyonla çözünme işlemi gerçekleşmektedir.



Emet kolemanit numunesinin Yates deneysel düzen ile yapılan oksalik asit liçi deneyleri sonrasında kimyasal liç çalışma parametrelerinin optimizasyonu için oksalik asit derişimi değişken olarak alınıp kinetik kimyasal liç testleri (tane iriliği, $d_{100} = 75 \mu\text{m}$; katı-sıvı oranı, %5 katı (ağırlıkça); asit konsantrasyonu, 20-150 g/L oksalik asit; sıcaklık, 80°C ve liç süresi, 10-180 dak.) yapılmıştır (Tablo 4).



Şekil 3. Emet kolemaniti kimyasal liç deneyi sonuçları ve hesaplanan değerler arasında ilişki

Tablo 3. Emet kolemanit numunesi için kimyasal liç deney sonuçları ve ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Yates Düzeni	Deney Sonuçları	3. Kolon	4. Kolon	5. Kolon	Toplam Etki	[TE] ² /16	S.D.	F(Hesap) 7/(8*S ²)	F(çizelge) 1,16,0.05	Karar	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y Hesap
1	15,722	40,619	68,427	135,134	271,12		1								
a	24,897	27,808	66,707	135,983	86,128	463,63	1	141,093	4,49	E	1	-1	-1	-1	23,407
b	5,583	43,900	73,553	45,009	-50,339	158,38	1	48,198	4,49	E	-1	1	-1	-1	6,655
ab	22,252	22,807	62,43	41,119	30,656	58,74	1	17,876	4,49	E	1	1	-1	-1	21,253
c	18,024	37,974	25,844	-33,904	-12,843	10,31	1	3,138	4,49	ED	-1	-1	1	-1	18,963
ac	25,876	35,579	19,165	-16,435	-1,238	0,09	1	0,027	4,49	ED	1	-1	1	-1	25,897
bc	5,747	38,235	17,839	10,955	-19,927	24,82	1	7,553	4,49	E	-1	1	1	-1	4,165
abc	17,06	24,195	23,84	19,701	-12,042	9,06	1	2,757	4,49	ED	1	1	1	-1	18,763
d	17,991	9,175	-12,81	-1,72	0,849	0,05	1	0,015	4,49	ED	-1	-1	-1	1	16,779
ad	19,983	16,669	-21,09	-11,123	-3,89	0,95	1	0,289	4,49	ED	1	-1	-1	1	21,223
bd	9,866	7,852	-2,395	-6,679	17,469	19,07	1	5,803	4,49	E	-1	1	-1	1	8,839
abd	25,713	11,313	-14,04	5,441	8,746	4,78	1	1,454	4,49	ED	1	1	-1	1	20,947
cd	14,759	1,992	7,494	-8,282	-9,403	5,53	1	1,683	4,49	ED	-1	-1	1	1	16,779
acd	23,476	15,847	3,461	-11,645	12,12	9,18	1	2,794	4,49	ED	1	-1	1	1	23,713

a: Katı oranı (%), b: Oksalik asit (g/L), c: Sıcaklık (oC), d: Liç süresi (dk), S.D.: Serbestlilik derecesi

Tablo 4. Emet kolemanit numunesi kimyasal liç optimizasyon deney sonuçları (tane iriliği, $d_{100} = 75 \mu\text{m}$; katı-sıvı oranı, %5 katı (ağırlıkça); sıcaklık, 80°C)

Parametre Liç süresi (dak.)	Oksalik asit derişimi (g/L)	B ₂ O ₃ 'ün Çözeltiye Alınma Verimi (%)
10	20	85,65
20		85,63
30		85,89
60		86,11
90		86,00
120		85,96
180		85,28
10	50	93,01
20		92,99
30		93,13
60		95,95
90		97,89
120		96,72
180		96,99
10	100	93,92
20		94,08
30		94,12
60		94,29
90		94,35
120		94,48
180		94,51
10	150	95,97
20		96,43
30		96,42
60		96,59
90		96,84
120		97,12
180		97,33

4. Sonuçlar ve Tartışma

Yapılan kimyasal liç ve optimizasyon deneyleri sonucunda Emet kolemanit cevheri (tüvenan) için kimyasal liç optimal çalışma parametreleri belirlenmiş ve aşağıda verilmiştir;

Tane iriliği (d_{100})	: $75 \mu\text{m}$
Katı-sıvı oranı	: %5 katı (ağırlıkça)
Asit konsantrasyonu	: 50 g/L oksalik asit
Sıcaklık	: $80 \pm 2^\circ\text{C}$
Liç süresi	: 90 dak.
Besleme malı (tüvenan)	: %28,05 B ₂ O ₃
Artık	: %0,79 B ₂ O ₃

Yukarıda belirtilen optimal çalışma parametrelerinde 3 tekrarlı kontrol amaçlı kimyasal liç deneyleri yapılmış ve B₂O₃'ün çözeltiye alınma verimi **%97,89** olarak belirlenmiştir. Bu çalışma ile Emet

borik asit üretim tesisinde kimyasal liç işlemleri için kullanılan sülfürik asidin (H_2SO_4) yerine oksalik asidin kullanılabilirliği araştırılmış ve elde edilen sonuçlara göre oksalik asit veriminin de oldukça iyi olduğu görülmüştür. Borik asit üretim tesisinde 1 ton kolemanit cevherinin kimyasal liçi için $0,25 m^3$ sülfürik asit kullanıldığı dikkate alındığında bu kimyasal liç işleminin yarattığı çevresel etkiler ve sülfürik asidin pahalı oluşu nedeniyle bir çeşit organik asit olan oksalik asidin proseste kullanılmasıyla hem çevresel zararlar minimize edilmiş olacak hem de ekonomik olarak daha verimli bir liç işlemi gerçekleştirilebilecektir.

Ayrıca bu çalışmada elde edilen veriler dikkate alınarak bir başka çalışma yapılarak liç işleminde kullanılan oksalik asidin biyoteknolojik yollarla temini araştırılmış ve *Aspergillus niger* mantarı ile oksalik asit üretilerek liç işlemlerinde bu çözelti kullanılmış ve borik asit üretiminin daha ekonomik olması sağlanmıştır.

Teşekkür

Yazarlar bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde finansal destek sağlayan Ulusal Bor Araştırma Enstitüsüne (BOREN), Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP)'ne ve deney numunelerinin temininde kolaylık gösteren EtiBor A.Ş. Emet-Kütahya Bor İşletme Müdürlüğü'ne teşekkür ederler.

Kaynaklar

Akçıl A., Tuncuk A., Deveci H., 2009. Borik asit üretiminde amonyum tuzları, inorganik ve organik asit liç sistemlerinin incelenmesi. Madencilik Dergisi. 48(1), 3-16.

Arslan, V., 2008. Biyoliç yöntemiyle endüstriyel hammaddelerden safsızlıkların uzaklaştırılmasının araştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Doktora Tezi, 179 s (yayınlanmamış).

Ata O.N., Çolak S., Çopur M., Çelik C., 2000. Determination of the optimum conditions for boric acid extraction with carbon dioxide gas in aqueous media from colemanite containing arsenic. Industrial & Engineering Chemistry Research. 39, 488-493.

Aytekin, V., 1995. Maden mühendisliğine giriş. DEÜ, Mühendislik Fakültesi Yayınları. No: 167, İzmir.

Bay K., 2002. Kolemanitten zayıf asitlerle borik asit üretimi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Yüksek Lisans Tezi, 53s (yayınlanmamış).

Bayat O., Arslan V., Bayat, B., 2011. Use of *Aspergillus niger* in the bioleaching of colemanite for the production of boric acid. Electronic Journal of Biotechnology. 14(3), 1-10.

Bulutcu A.N., Ertekin C.O., Celikoyan M.B., 2008. Impurity control in the production of boric acid from colemanite in the presence of propionic acid. Chemical Engineering and Processing. 47(12), 2270-2274.

Çakaloz T., 1971. İndirgen atmosferde kalsinasyon metoduyla kolemanitlerden arseniğin giderilmesi. Tübitak Projesi. Proje No. MAG-158, Ankara.

Çakaloz T., 1973. Kolemanit cevherinden arsenik ayrılması pilot tesiste çalışmalar. Tübitak Projesi. Proje No. MAG-1/158, Ankara.

Çavuş F., Kuşlu S., 2005. Dissolution kinetics of colemanite in citric acid solutions assisted by mechanical agitation and microwaves. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 44, 8164-8170.

Çelikoyan B.K., Bulutçu A.N., 2010. Kolemanitten yeni bir yöntemle borik asit üretim prosesi nin geliştirilmesi. *İTÜ Mühendislik Dergisi*. 9(2), 15-26.

Davies T.W., Çolak S., Hooper R.M., 1991. Boric acid production by the calcinations and leaching of powdered colemanite. *Powder Technology*. 65(3), 433-440.

Erkal, F., Girgin İ., 1992. Etibank-Emet kolemanit işletmesi kaba atıklarının konsantre üretimi amacıyla değerlendirilmesi. 4. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu. 599-608.
Etimaden, 2013. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Yıllık Faaliyet Raporu. 70 s.

Gür A., 2007. Dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 24(4), 588-591.

Güyağüler, T., 2001. Türkiye bor potansiyeli. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. 18-27.

Küçük O., Kocakerim M.M., Yartaşı A., Çopur M., 2002. Dissolution of Kestelek's colemanite containing clay minerals in water saturated with sulfur dioxide. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 41, 2853-2857.

Milton J.S., Arnold J.C., 1995. Introduction to probability and statistics principles and applications for engineering and the computing sciences. *Factorial Experiments*. 14, 604-655.

Özensoy E., 1982. Teknolojik ve bilimsel araştırmalarda modern deney tasarımcılığı ve optimizasyon yöntemleri. MTA Yayınları Eğitim Serisi. 24, 26-35.

Polat M., 1987. Türkiye’de ve dünyada bor ve bor teknolojisinin uygulamalarının araştırılması. İzmir.

Rosenfelder W.J., 1978. The industrial uses of boron chemicals. *Chemistry and Industry*. 413-416.

Sertkaya G., 2007. Kolemanit atıklardan biyoliç yöntemiyle borik asit eldesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Yüksek Lisans Tezi, 74 s (yayınlanmamış).

Temur H., Yartaşı A., Çopur M., Kocakerim M.M., 2000. The kinetics of dissolution of colemanite in H₃BO₃ solution, *Industrial Engineering Chemical Resource*. 39, 4114–4119.

Tunç M., Kocakerim M.M., Küçük O., Aluz M., 2007. Dissolution of colemanite in (NH₄)₂SO₄ solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 24(1), 55-59.