

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KUVARS CEVHERİNİN  
KİMYASAL YÖNTEMLERLE SAFLAŞTIRILMASI**

**Ayşenur TUNCUK**

**Danışman  
Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL**

**DOKTORA TEZİ  
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ISPARTA - 2012**

© 2012 [Ayşenur TUNCUK]

## TEZ ONAYI

Ayşenur TUNCUK tarafından hazırlanan "Kuars Cevherinin Kimyasal Yöntemlerle Saflaştırılması"adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**

**Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL**  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ**  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Jüri Üyesi**

**Doç. Dr. Hacı DEVECİ**  
Karadeniz Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. Hasan ÇİFTÇİ**  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÖNEN**  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Enstitü Müdürü**

**Prof. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN** .....

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Ayşenur TUNCUK**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiii
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Motivasyon ve Amaç .....	1
1.2. Kapsam .....	3
1.3. Kuvars ve Kullanım Alanları .....	6
1.4. Mineralojik Özellikler .....	9
1.5. Beyazlık İndeksi .....	10
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	11
2.1. Kuvars Saflaştırma Yöntemleri .....	11
2.1.1. Fiziksel yöntemler .....	11
2.1.2. Kimyasal yöntemler .....	13
2.1.3. Biyolojik yöntemler .....	22
2.2. Demir Oksitlerin Kimyasal Çözünmesi .....	23
2.2.1. Organik asitler .....	23
2.2.2. Hidrojen peroksit .....	25
2.2.3. Karbonhidratlar .....	26
2.2.4. Şelat ajanları .....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	29
3.1. Kuvars Cevheri .....	29
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları (1. faz çalışması) .....	30
3.3. Analitik ölçümler .....	30
3.3.1. Metal analizleri .....	30
3.3.2. Beyazlık indeksi testi .....	31
3.3.3. pH ölçümü .....	32
3.4. Boyut Küçültme ve Tane Boyutuna Göre Ön Zenginleştirme Çalışmaları (2. faz çalışması) .....	32
3.4.1. Boyut küçültme .....	32
3.4.2. Tane boyutuna göre ön zenginleştirme .....	34
3.5. Kimyasal Liç Testleri (3. faz çalışması) .....	34
3.6. Ekonomik Modelleme Çalışmaları (4. faz çalışması) .....	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	47
4.1. Cevher Karakterizasyonu .....	47
4.2. Kuvars Cevherinin Tane Boyutuna Göre Sınıflandırılarak Ön Zenginleştirilmesi .....	50
4.3. Kuvars Cevherinin Kimyasal Liç Yöntemiyle Saflaştırılması .....	54
4.3.1. Ön liç testleri .....	54
4.3.2. Ana kimyasal liç testleri ve ANOVA analizi .....	63
4.3.3. İki aşamalı kimyasal liç testleri .....	97
4.4. Teknik ve Ekonomik Analiz .....	99
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR .....	106
KAYNAKLAR .....	116

EKLER.....	123
EK A. ANOVA analizleri .....	124
EK B. Minitab 14 istatistiksel yazılımından hesaplanan regresyon katsayıları .	133
ÖZGEÇMİŞ .....	138

## ÖZET

Doktora Tezi

### KUVARS CEVHERİNİN KİMYASAL YÖNTEMLERLE SAFLAŞTIRILMASI

Ayşenur TUNCUK

Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ata U. AKÇİL

Kuvarın kimyasal yöntemlerle saflaştırılması, özellikle cam, elektronik, deterjan, seramik, boya, refrakter ve metalürji sanayileri için son derece önemlidir. Kuvarın endüstriyel işlemlerde kullanılabilmesi için demir içeriğinin %0,01-0,1 aralığında olması gerekmektedir. Ülkemizdeki kuvars rezervleri hem kalite hem de miktar açısından yetersiz olduğundan optik cam ve elektronik sanayinde etkin olarak kullanılamamaktadır. Kuvarın demir içeriğini istenilen sınır değerlere azaltmak için çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerin, endüstriyel ölçekte, uygulandığı bilinmektedir. Yaygın olarak uygulanmasına rağmen fiziksel yöntemlerin (klasik manyetik ayırma, yeni ve daha pahalı olan süper iletken manyetik ayırma ve flotasyon gibi) etkinliğinin düşük olması, kimyasal demir uzaklaştırma yöntemlerinin önemini artırmaktadır. Organik ve inorganik asitlerin kullanıldığı kimyasal yöntemlerle, kuvars cevherlerindeki en önemli safsızlık olan demiri büyük ölçüde uzaklaştırmak mümkündür.

Bu tez çalışmasının amacı liç yöntemi ile kuvars cevherinde safsızlık olarak bulunan demirin uzaklaştırılmasıdır. Bu kapsamda planlanan doktora tez çalışması 4 ana fazda gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın birinci fazında kimyasal ve mineralojik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Buna göre kuvars cevherinde safsızlık olarak bulunan demirin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısında bulunduğu ve cevherdeki içeriğinin 310 ppm olduğu belirlenmiştir. İkinci fazda ise tane boyutuna göre ön zenginleştirme çalışmaları yürütülmüş ve kuvars cevherinin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği 88 ppm'e düşürülmüştür. Kimyasal liç testlerinin gerçekleştirildiği üçüncü faz çalışmalarında, farklı asitlerin performansı ve katı/sıvı oranı, sıcaklık, liç süresi ve reaktif derişimi gibi parametrelerin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimine etkisi tam faktöriyel deney tasarımı yöntemine göre belirlenmiş, elde edilen sonuçlar ANOVA (varyans analizi) yöntemi ile değerlendirilmiş ve ampirik modeller oluşturulmuştur. İndirgeyici reaktif olarak oksalik asit, sitrik asit, hidrojen peroksit ve glikoz; asit olarak ise sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit, perklorik asit ve nitrilotriasetik asit ile çalışılmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, sülfürik asit liçinde indirgeyici reaktiflerin kullanıldığı testlerde yüksek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri elde edilmiştir. Özellikle oksalik asit ve hidrojen peroksit ilavesiyle sülfürik asit liç testleri sonunda %98,9 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ve 1 ppm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli kuvars ürünü elde edilmiştir. Düşük Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri elde edilen diğer liç testlerinde etkin faktörler dikkate alınarak, liç verimini arttırmak amacıyla iki aşamalı liç testleri yapılmıştır.

İlk olarak perklorik asit liçi ve sonrasında glikoz ilavesiyle sülfürik asit liçi sonunda %91,9 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ve 7,1 ppm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli kuvars ürünü elde edilmiştir. Dördüncü fazda ekonomik modelleme çalışmaları kapsamında tesis simülasyonu oluşturulmuştur. Simülasyon ile tasarlanan kuvars saflaştırma tesisinin ekonomik olarak uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** ANOVA, asit, demir uzaklaştırma, ekonomik analiz, indirgeyici reaktif, kuvars, liç, saflaştırma, tam faktöriyel deney tasarımı.

**2012, 139 sayfa**



## **ABSTRACT**

### **Ph.D. Thesis**

## **PURIFICATION OF QUARTZ ORE BY CHEMICAL METHODS**

**Ayşenur TUNCUK**

**Süleyman Demirel University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Department of Mining Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. Ata U. AKÇİL**

Purification of quartz with chemical processes is extremely important for many industries including glass, electronic, detergent, ceramics, paint, refractory and metallurgy. The iron content of quartz is required to be in the range of 0.01-0.1% for its industrial use. Quartz reserves in Turkey have not been exploited effectively in the glass and electronical industries mainly due to the limitations in the quality and quantity of these resources. There appears to be different physical and chemical methods available in industrial scale for the beneficiation of quartz to reduce its iron content down to the desired levels. Although the physical methods including conventional magnetic separation, new and more expensive super conductive magnetic separation and flotation are commonly employed, the chemical methods have been gaining importance particularly due to the low efficiency of physical methods for iron removal. Iron as the most significant impurity present in quartz ores can be substantially removed by aqueous chemical processes using organic and inorganic acids.

The purpose of this thesis was to investigate the removal of iron as impurity from quartz ores by chemical leaching method. The thesis work was developed in four major phases. First phase of the study involved chemical and mineralogical characterization studies. Accordingly, it was determined that iron content of the quartz ore sample was determined to be 310 ppm in the form of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . In the second phase, pre-enrichment studies based on particle size were conducted and the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content of the quartz ore was decreased to 88 ppm. In the third phase of the studies chemical leaching tests were performed to evaluate the performances of different acids and effects of the parameters including pulp density, temperature, leaching duration and reagent concentration on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  removal using full factorial design method. The results were evaluated by ANOVA (analysis of variance) method and empirical regression models were established. Oxalic acid, citric acid, hydrogen peroxide and glucose were used as reducing agents and sulphuric acid, hydrochloric acid, phosphoric acid, perchloric acid and nitilotriacetic acid were used as inorganic acids. Higher  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  removals were obtained in the tests when reducing agents in sulphuric acid leaching were used. A  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  removal of 98,9% and 1 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content quartz product were obtained when sulphuric acid leaching in the presence of oxalic acid and hydrogen peroxide was tested. Based on the results of leaching tests where low  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  removals were obtained, two-step leaching tests were performed to further reduce the iron content. In the first step perchloric acid leaching was carried

out, and then sulphuric acid leaching in the presence of glucose as the reducing agent was used. In these tests Thus, 91,9%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  removal and 7,1 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content quartz product were obtained. In the fourth phase, process simulation was performed within the scope of economical modeling studies. These studies showed that the feasibility of quartz purification process would be economically feasible.

**Keywords:** Acid, ANOVA, economical analysis, full factorial design, iron removal, leaching, purification, quartz, reducing agent.

**2012, 139 pages**

## TEŞEKKÜR

Tez çalışması süresince danışmanlığımı yürüten, her konuda bilgi ve deneyimini paylaşan, fikir ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ata U. AKÇİL'e şükranlarımı sunarım.

Kuvars numunesini sağlayan, akredite olmuş Ar-Ge ve kalite kontrol laboratuvarlarında analizleri gerçekleştiren Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'ye teşekkür ederim. Numunelerin analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Maden Yüksek Mühendisi Yasemin CANDAN'a teşekkür ederim. Ekonomik analiz ve modelleme konusunda bilgisini ve yardımlarını esirgemeyen İtalya, L'Aquila Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Francesco Veglió'ya teşekkür ederim.

Araştırmanın yürütülmesinde destekleri ve yardımları için Mineral-Metal Kazanım ve Geri Dönüşüm (MMRR) Araştırma Grubu üyelerine teşekkür ederim.

1804-D-09 ve 2508-M-10 No'lu Projeler ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Ayşenur TUNCUK  
ISPARTA, 2012

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Fe-H <sub>2</sub> O sistemleri için Eh-pH diyagramı.....	15
Şekil 2.2. Fe-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sistemleri için Eh-pH diyagramı.....	16
Şekil 2.3. Oksalik asit tür diyagramı.....	18
Şekil 2.4. EDTA ve NTA bileşiklerinin kimyasal yapıları.....	27
Şekil 2.5. Metal komplekslerin denge sabiti değerleri.....	27
Şekil 3.1. XRF cihazı ve temel bileşenleri.....	31
Şekil 3.2. Beyazlık test cihazı.....	32
Şekil 3.3. Bilyeli değirmen ve alümina bilyeler.....	33
Şekil 3.4. Titreşimli halkalı değirmen ve tungsten karbit öğütme seti.....	33
Şekil 3.5. Kimyasal liç deney düzeneği.....	39
Şekil 3.6. Numunelerin liç işlemi sonrası filtrasyonu ve kurutulması.....	44
Şekil 4.1. Kuvars cevheri XRD analizi.....	48
Şekil 4.2. Kuvars cevherinin makroskobik incelemesi.....	49
Şekil 4.3. Kuvars cevherinin mikroskobik incelemesi.....	50
Şekil 4.4. Kuvars cevheri tane boyut dağılımı.....	52
Şekil 4.5. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve HCl liçi parametrelerinin liç verimine etkileri.....	56
Şekil 4.6. İndirgeyici reaktiflerin liç verimine etkileri.....	57
Şekil 4.7. Oksalik asit liçi parametrelerinin liç verimine etkileri.....	58
Şekil 4.8. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi parametrelerinin liç verimine etkileri.....	59
Şekil 4.9. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi parametrelerinin liç verimine etkisi....	60
Şekil 4.10. HClO <sub>4</sub> ve H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> liçinde asit derişimlerinin (A) ve H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> liçinde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin (B) liç verimine etkisi.....	60
Şekil 4.11. NTA liçi parametrelerinin liç verimine etkileri.....	61
Şekil 4.12. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler.....	69
Şekil 4.13. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçinde deneysel Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı.....	70
Şekil 4.14. HCl liçi deneylerinden elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler.....	72
Şekil 4.15. HCl liçinde deneysel Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı.....	73
Şekil 4.16. Oksalik asit ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler.....	74
Şekil 4.17. Oksalik asit ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçinde deneysel Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı.....	76
Şekil 4.18. Sitrik asit ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler.....	78
Şekil 4.19. Sitrik asit ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçinde deneysel Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı.....	79
Şekil 4.20. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler.....	81
Şekil 4.21. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçinde deneysel Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı.....	82
Şekil 4.22. Glikoz ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler.....	84
Şekil 4.23. Glikoz ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçinde deneysel Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı.....	85

Şekil 4.24. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi deneylerinden elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler.....	87
Şekil 4.25. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçinde deneysel Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı.....	88
Şekil 4.26. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler .....	89
Şekil 4.27. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> liçinde deneysel Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı .....	90
Şekil 4.28. HClO <sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler .....	92
Şekil 4.29. HClO <sub>4</sub> liçinde deneysel Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı .....	93
Şekil 4.30. NTA liçi deneylerinden elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler .....	94
Şekil 4.31. NTA liçinde deneysel Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı .....	95
Şekil 4.32. Asit liçi testleri sonunda elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri .....	96
Şekil 4.33. İndirgeyici reaktifler ilavesiyle asit liçi testleri sonunda elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri .....	96
Şekil 4.34. Kuvars cevheri ve optimum deney koşullarında elde edilen kuvars ürünü SEM görüntüleri .....	97
Şekil 4.35. SuperPro Designer Programı ile oluşturulan sülfürik asit liçi akım şeması .....	101
Şekil 4.36. SuperPro Designer Programı ile oluşturulan oksalik asit ilavesiyle sülfürik asit liçi akım şeması .....	102
Şekil 5.1. Kuvars cevherinin saflaştırılması için önerilen akım şeması.....	112

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Tez kapsamı .....	4
Çizelge 1.2. Kuvars, kuvarsit ve kuvars kumunun endüstriyel bazda kullanımları .....	7
Çizelge 1.3. Kullanım alanına bağlı olarak kuvarsta istenilen kimyasal özellikler .....	8
Çizelge 2.1. Kuvars cevherinde bulunan kirletici gang mineralleri, özgül ağırlıkları ve manyetik özellikleri .....	13
Çizelge 2.2. Kuvarsin kimyasal yöntemlerle saflaştırılması ile ilgili olarak yapılmış önemli çalışmalar .....	20
Çizelge 2.3. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin birbirleri ile karşılaştırılması .....	23
Çizelge 3.1. Sülfürik asit ve hidroklorik asit liçi deney koşulları .....	35
Çizelge 3.2. Oksalik asit ilavesiyle sülfürik asit liçi ve sitrik asit ilavesiyle sülfürik asit liçi deney koşulları .....	35
Çizelge 3.3. Oksalik asit liçi deney koşulları .....	36
Çizelge 3.4. Hidrojen peroksit ilavesiyle sülfürik asit liçi deney koşulları .....	36
Çizelge 3.5. Glikoz ilavesiyle sülfürik asit liçi deney koşulları .....	37
Çizelge 3.6. Hidrojen peroksit ilavesiyle sitrik asit liçi deney koşulları .....	37
Çizelge 3.7. Fosforik asit liçi deney koşulları .....	37
Çizelge 3.8. Perklorik asit liçi deney koşulları .....	38
Çizelge 3.9. Etilendiamin tetra asetik asit liçi deney koşulları .....	38
Çizelge 3.10. Nitritotriasetik asit liçi deney koşulları .....	38
Çizelge 3.11. Sülfürik asit liçi için 2 <sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları .....	40
Çizelge 3.12. Sülfürik asit / Hidroklorik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri .....	41
Çizelge 3.13. Oksalik asit ilavesiyle sülfürik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri .....	41
Çizelge 3.14. Sitrik asit ilavesiyle sülfürik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri .....	42
Çizelge 3.15. Hidrojen peroksit ilavesiyle sülfürik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri .....	42
Çizelge 3.16. Glikoz ilavesiyle sülfürik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri .....	42
Çizelge 3.17. Hidrojen peroksit ilavesiyle sitrik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri .....	42
Çizelge 3.18. Fosforik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri ...	43
Çizelge 3.19. Perklorik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri ....	43
Çizelge 3.20. Nitritotriasetik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri .....	43
Çizelge 3.21. İki aşamalı kimyasal liç testleri için deney koşulları .....	45
Çizelge 4.1. Kuvars cevherinin kimyasal analiz sonuçları (XRF) .....	47
Çizelge 4.2. Kuvars cevheri beyazlık indeksi değerleri .....	50
Çizelge 4.3. Kuvars cevheri elek fraksiyonları kimyasal analiz sonuçları .....	51
Çizelge 4.4. Kuvars cevherinin öğütme işlemleri sonucu kimyasal analizleri ..	52
Çizelge 4.5. Alümina bilyeli değirmende öğütülen kuvars numunesinin farklı tane boyutlarındaki kimyasal analizleri .....	53

Çizelge 4.6. Tane boyutuna göre zenginleştirme işlemi sonrası kuvars numunesinin kimyasal analizi .....	54
Çizelge 4.7. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi 2 <sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri .....	65
Çizelge 4.8. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi sonunda elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi .....	68
Çizelge 4.9. HCl liçi 2 <sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri .....	71
Çizelge 4.10. Oksalik asit (OA) ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi 2 <sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri .....	74
Çizelge 4.11. Sitrik asit (SA) ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi 2 <sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri .....	77
Çizelge 4.12. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi 2 <sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri .....	80
Çizelge 4.13. Glikoz ilavesiyle H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi 2 <sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri .....	83
Çizelge 4.14. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi 2 <sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri .....	86
Çizelge 4.15. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> liçi 2 <sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri .....	89
Çizelge 4.16. HClO <sub>4</sub> liçi 2 <sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri .....	91
Çizelge 4.17. NTA liçi 2 <sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri .....	94
Çizelge 4.18. İki aşamalı liç testleri ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri.....	98
Çizelge 4.19. Kullanılan kimyasallar ve fiyatları.....	103
Çizelge 4.20. Kimyasal liç aşaması için dizayn edilen reaktörlerin özellikleri ..	103
Çizelge 4.21. Tesis doğrudan sabit sermayesinde dikkate alınan maliyet faktörleri.....	104
Çizelge 4.22. Tesis işletme maliyetlerinde dikkate alınan faktörler .....	104
Çizelge 4.23. Kuvars ürünü ekonomik süreç analizi.....	105
Çizelge 5.1. Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş. bünyesinde üretilen kuvars ürünleri ve özellikleri.....	108
Çizelge 5.2. Deneyler sonucunda optimum deney koşulları, elde edilen maksimum DUV ve beyazlık indeksi değerleri.....	111
Çizelge A.1. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan HCl liçi sonunda elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi .....	124
Çizelge A.2. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + OA liçi sonunda elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi .....	125
Çizelge A.3. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + SA liçi sonunda elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi.....	126
Çizelge A.4. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> liçi sonunda elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi.....	127
Çizelge A.5. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + GL liçi sonunda elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi.....	128

Çizelge A.6. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan SA + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> liçi sonunda elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi.....	129
Çizelge A.7. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> liçi sonunda elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi .....	130
Çizelge A.8. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan HClO <sub>4</sub> liçi sonunda elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi .....	131
Çizelge A.9. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan NTA liçi sonunda elde edilen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi .....	132



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ANOVA	Varyans analizi
DFC	Doğrudan sabit sermaye
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
DUV	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi
EDTA	Etilendiamin tetra asetik asit
GL	Glikoz
HDUV	Hesaplanan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi
K.K	Kızdırma kaybı
K/S	Katı/sıvı oranı
L	Beyazlık indeksi
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
NTA	Nitilotriasetik asit
OA	Oksalik asit
SA	Sitrik asit
XRD	X-ışını difraksiyon
XRF	X-ışını floresans

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Motivasyon ve Amaç

Kuvars; deterjan, seramik, boya, refrakter, metalürji gibi birçok sanayi alanında kullanılmakla birlikte, optik ve elektronik sanayinin en önemli hammaddesidir. Kuvarsın endüstriyel kullanım alanı ve ekonomik potansiyeli büyük ölçüde içerdiği metal oksitlere (demir oksit, titanyum oksit gibi safsızlıklar) bağlıdır. Endüstriyel olarak kullanılabilmesi için kuvars cevherlerinin demir içeriğinin belirli oranlarda (%0,01-0,1) olması gerekmektedir. Bununla beraber, sadece yüksek saflıkta kuvars kristalleri (%99,99 SiO<sub>2</sub> ve <1-10 ppm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) optik ve elektronik sanayi için uygundur. Bu bakımdan, kuvars cevherlerinden fiziksel ve/veya kimyasal/biyolojik yöntemlerle safsızlıkların uzaklaştırılması, öncelikli olarak optik cam ve elektronik sanayi olmak üzere, diğer endüstriyel alanlarda kullanılacak temiz ve nitelikli ürün haline getirilmesi gerekmektedir. Türkiye'deki mevcut tesislerde ancak döküm, seramik ve boya sanayilerinde kullanılacak kalitede kuvars kumları elde edilebilmekte ve ülkemiz kuvars rezervleri, ekonomik potansiyeli yüksek olan cam ve elektronik sanayinde etkin olarak kullanılamamaktadır. Bu bağlamda, ülkemiz kuvars cevherlerinden cam ve elektronik sanayilerinde kullanılacak kalitede daha temiz ve katma değeri yüksek ürün eldesine imkan sağlayacak yeni yöntemlerin araştırılması, geliştirilmesi ve/veya halen uygulanmakta olan yöntemlerin iyileştirilmesi (Ar-Ge/Ür/Ge) ülkemiz kuvars endüstrisinin sürdürülebilir gelişimi açısından büyük öneme sahiptir.

Kuvarsın saflığını arttırmak, demir içeriğini istenilen sınır değerlere azaltmak için çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler endüstriyel olarak uygulanmaktadır. Yaygın olarak uygulanmasına rağmen fiziksel yöntemlerin (klasik manyetik ayırma, yeni ve daha pahalı olan süper iletken manyetik ayırma ve flotasyon gibi) etkinliğinin düşük olması, demir uzaklaştırmada kimyasal yöntemlerinin önemini arttırmaktadır. Kimyasal yöntemlerle, organik ve inorganik asitler kullanılarak, kuvars cevherlerinde en önemli safsızlık olarak bulunan demiri (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak) önemli ölçüde uzaklaştırmak mümkündür.

Bu tez kapsamında, bir kuvars cevherinden özellikle demir gibi safsızlıkların kimyasal yöntemler ile uzaklaştırılarak, yüksek saflıkta ve nitelikli ürün eldesi araştırılmıştır. Bu çalışmalarda, ülkemiz kuvars cevherlerinin daha etkin olarak değerlendirilmesine, ürün kalitesinin ve katma değerinin artırılmasına yönelik olarak, teknolojik ve endüstriyel anlamda uygulanabilir bir hidrometalürjik yöntemin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda yüksek saflıkta ürün elde etme potansiyeli belirlenmiştir.

Literatürde kuvars cevherinin kimyasal yöntemlerle saflaştırılması üzerine genellikle yalnız sülfürik asit ve oksalik asit ile liç testleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, yüksek saflıkta ürün elde edilmesine rağmen yöntemin ekonomik olarak uygulanabilir olup olmadığı değerlendirilmemiştir. Bu tez çalışmasında, literatürde yer alan çalışmalardan farklı olarak, farklı inorganik asitler ve indirgeyici reaktifler ile liç testleri gerçekleştirilmiş ve birbirleri ile kıyaslamaları yapılmıştır. Bununla birlikte, elde edilen verilerle liç verimini arttırmak amacıyla iki aşamalı liç testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tez çalışması kapsamında uygulanan yöntemlerin ekonomik açıdan uygulanabilirliği değerlendirilmiştir.

Bu tez çalışması, kuvars cevherlerinin optik cam ve elektronik sanayinde kullanılabilecek kalitede nitelikli ürün haline getirilmesine ve katma değerinin arttırılmasına olanak sağlaması açısından önemli bir boşluğu dolduracak niteliktedir. Bu bağlamda tez çalışması 4 fazda yürütülmüştür.

- Tez çalışmasının birinci fazının amacı, kuvars cevherini oluşturan minerallerin tanımlanması, safsızlıkların bulunuşu ve dağılımı, kimyasal bileşimi gibi cevherin kimyasal ve mineralojik karakterizasyonunun belirlenmesi hedeflenmiştir.
- Tez çalışmasının ikinci fazı, kimyasal testler öncesinde kuvars cevherinin fiziksel yöntemlerle ön zenginleştirme olasılığının değerlendirilmesi amacıyla tane boyutuna göre sınıflandırmak suretiyle zenginleştirme çalışmaları yürütülmüştür.

- Tez çalışmasının üçüncü fazında ise, inorganik asitler ve indirgeyici reaktifler ile liç testleri gerçekleştirilmiş ve bu reaktiflerin liç verimine etkileri araştırılmıştır. İnorganik asitlerin ve indirgeyici reaktiflerin derişimleri, sıcaklık, katı/sıvı oranı, liç süresi gibi değişken parametrelerin demir uzaklaştırma verimine olan etkileri tam faktöriyel deneysel tasarım yöntemleri ile belirlenmiş ve ANOVA (Analysis of Variance) yöntemleri ile değerlendirilerek yorumlanmıştır. Elde edilen veriler ile parametreler arasındaki ilişkiler belirlenmiş ve liç verimini arttırmak amacıyla iki aşamalı liç testleri gerçekleştirilmiştir.
- Tez çalışmasının dördüncü fazında ise, kuvars cevherinin saflaştırılmasında uygulanan hidrometalürjik yöntemin ekonomik açıdan uygulanabilir olup olmadığını değerlendirmek amacıyla SuperPro Designer programı ile simülasyon oluşturulmuştur. Bunun için en uygun liç şartları göz önüne alınarak genel bir akım şeması dizayn edilmiştir.

Tez çalışması sonucunda, ülkemizdeki kuvarslardan cam ve elektronik endüstrilerinde kullanılmak üzere yüksek kalitede, daha temiz için hidrometalürjik bir yöntem önerilmiştir. Yapılan tez çalışması, bilimsel olmakla birlikte teknoloji geliştirmeye ve direk uygulamaya yöneliktir (Ar-Ge/Ür-Ge) ve tez çalışması sonucu ortaya çıkan akademik bilginin bu amaçla ticarileşmesi sağlanabilir. Bu amaçla oluşturulacak katma değerle, ülkemizde safsızlık yönünden kullanım alanı sınırlı olan kuvars hammaddesinin daha geniş kapsamda ithal edilen bir ürün niteliğinden kurtulması ve ileri teknoloji ürünlerine dönüştürülmesi mümkündür.

## **1.2. Kapsam**

Doktora tez çalışması kapsamında 4 fazda çalışmalar yürütülmüştür ve çalışmaların kapsamı özet halinde Çizelge 1.1’de sunulmuştur.

Çizelge 1.1. Tez kapsamı

Faz No	Araştırma Bulguları ve Tartışma Kısımında İlgili Başlık No	Amaç	Kapsam
1	4.1	Kuvars cevherini oluşturan minerallerin tanımlanması, safsızlıkların bulunuşu ve dağılımı, kimyasal bileşimi gibi cevherin kimyasal ve mineralojik karakterizasyonunun belirlenmesi	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kuvars cevheri içeriğindeki oksitlerin dağılımının XRF ile yapılan analizlerle belirlenmiştir.</li> <li>• XRD ile cevherin mikroskopta optik özellikleri ile tanımlanamayacak kadar küçük olan minerallerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.</li> <li>• Makroskopik ve mikroskopik incelemeler ile kuvars bünyesinde bulunan safsızlıkları içeren mineraller ve bulunuşları tayin edilmiştir.</li> <li>• Beyazlık indeksi testi ile kuvars cevherinin beyazlık (L) değeri belirlenmiştir.</li> </ul>
2	4.2	Kuvars cevherinin boyut küçültme işlemleri ve fiziksel yöntemlerle ön zenginleştirme olasılığının değerlendirilmesi	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 5 cm boyutundaki kuvars cevheri kademeli olarak 8-6 mm boyutuna, ardından merdaneli kırıcı kullanılarak tamamı -4 mm boyutuna kırılmıştır.</li> <li>• Kırılmış kuvars cevherinden alınan temsili numuneler öncelikli olarak elek analizlerine tabi tutulmuş, sınıflandırılan numunelerin kimyasal içeriklerinin belirlenmesi amacıyla kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir.</li> <li>• Kimyasal liç testleri için gerekli malzemenin 500 µm altına öğütülmesi amacıyla kullanılacak değirmen tipinin belirlenmesi için bilyeli (çelik, seramik, alümina) değirmen ve titreşimli halkalı (tungsten karbit) değirmen ile öğütme testleri gerçekleştirilmiştir.</li> <li>• Kırılmış kuvars numunesinin tamamı besleme miktarı, kritik hız ve öğütme süresi hesaplanarak alümina bilyeli değirmen ile 500 µm altına öğütülmüştür.</li> <li>• Alümina bilyeli öğütme sonrası kuvars numunesi elek fraksiyonlarına göre sınıflandırılmış ve kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir.</li> </ul>

Çizelge 1.1. Tez kapsamı (devam)

			<ul style="list-style-type: none"><li>• Öğütülmüş kuvars numunesinde, tane boyutuna göre zenginleştirme yapılarak - 106 µm'den düşük fraksiyonlar ayrılarak ön zenginleştirme işlemi yapılmıştır.</li></ul>
3	4.3	Kuvars cevherinden safsızlıkların uzaklaştırılması için çeşitli inorganik asitler ve indirgeyici reaktifler ile liç edilebilirliğinin test edilmesi. Parametrelerin liç performansı üzerine etkilerinin belirlenmesi. Etkilerin ANOVA yöntemiyle değerlendirilmesi. İki aşamalı liç testlerinin liç verimine etkisinin araştırılması.	<ul style="list-style-type: none"><li>• Liç parametreleri ve çalışma aralıklarının değerlendirilmesi, uygun reaktif sistemlerinin seçimi amacıyla ön liç testleri gerçekleştirilmiştir.</li><li>• Ön liç testlerinden elde edilen verilerle Yates deneysel düzen tekniğine göre parametrelerin uygun çalışma aralıkları belirlenerek kimyasal liç testleri gerçekleştirilmiştir.</li><li>• Farklı faktörlerin (katı/sıvı oranı, reaktif derişimi, sıcaklık, liç süresi) liç performansı üzerine etkileri belirlenmiş ve etkiler ANOVA yöntemiyle değerlendirilmiştir.</li><li>• Etkin değerler dikkate alınarak Minitab 14 İstatistik Yazılımı ile bir model oluşturulmuştur.</li><li>• Elde edilen düşük Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerini arttırmak amacıyla kimyasal liç testlerinden elde edilen sonuçlar ve ANOVA analizlerine göre liç testlerinde etkin olan ana faktörler değerlendirilip iki aşamalı liç testleri gerçekleştirilmiştir.</li></ul>
4	4.4	Elde edilen veriler doğrultusunda kuvars saflaştırma akım şeması oluşturulması ve ekonomik uygulanabilirliğinin araştırılması. Teknik ve ekonomik analiz.	<ul style="list-style-type: none"><li>• Tüm deneysel işlemler ve liç testlerinden elde edilen veriler dikkate alınarak kuvars cevherinin saflaştırılması amacıyla en uygun proses belirlenmiş ve akım şeması oluşturulmuştur.</li><li>• Elde edilen verilerle bir simülasyon programı olan SuperPro Designer programı kullanılarak seçilen prosesin bir tesiste ekonomik uygulanabilirliği araştırılmıştır.</li></ul>

### 1.3. Kuvars ve Kullanım Alanları

Kuvars, genellikle renksiz veya açık beyaz renkli ve ince taneli yapı sergileyen bir mineraldir. Kuvarsın kimyasal formülü  $\text{SiO}_2$  olup, saf halde (teorik olarak) %46,5 Si ve %53,3 O içermektedir. Mohrs ölçeğinde sertliği 7, özgül ağırlığı  $2,65 \text{ g/cm}^3$ , ergime sıcaklığı  $1785^\circ\text{C}$  olan ve yerkabuğunda sık görülen minerallerden biridir. Doğada kuvars içerisinde katı eriyik halinde bulunan başlıca elementler Li, Na, Al, Ti ve Mg'dur. Renkli oluşumlar gaz, sıvı ve katı kapanımlarla oluşmuştur. Bu kapanımlar  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , hidrokarbon, NaCl,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  gibi bazı minerallerdir (DPT, 2001).

Endüstriyel uygulamalarda yüksek saflıktaki kuvars tercih edilmektedir. Kaliteli kuvars bakımından Brezilya Dünya'da en büyük rezerve sahiptir. Bilinen, doğal, çok saf kuvars rezervleri ABD, Namibya, Angola, Madagaskar, Çin ve Hindistan'da bulunmaktadır. Bu tür kuvarslar elektronik sanayinde kullanılacak kadar iyi özelliktedir (DPT, 2001). Ülkemizdeki kuvarsit rezervleri 6,3 milyar ton, kuvars kumu potansiyeli ise 65 milyon ton civarındadır. Türkiye'deki kuvars kumu rezervlerinin  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içerikleri %0,95-0,11 aralığındadır (İpekoğlu, 1999). Türkiye'de Antalya, Zonguldak, Kastamonu, İstanbul, Aydın, Muğla, Adana, Yozgat ve Denizli'de önemli kuvars rezervleri bulunmaktadır (DPT, 2001).

Dünya'da yaygın olarak bulunan kuvars üç farklı yapıda bulunmaktadır;

Kuvars kumu: Kuvarsça zengin magmatik, metamorfik kayaçların ayrışması sonucu oluşan 2 mm'den küçük kuvars tanecikleridir. Kuvars kumları beyaz renklidir; demir oksit içeriyorsa, renkleri pembeden kıvıla veya kahverengiye kadar değişir. Kuvars kumu az miktarda kil, feldspat, demir oksitler ve karbonatlar içerebilir.

Kuvarsit: %75'ten fazla  $\text{SiO}_2$  içeren doğal maddelerdir. Endüstriyel hammadde niteliği taşıması için minimum %90  $\text{SiO}_2$  içermelidir. Kuvarsitin kimyasal bileşimi, kuvars, kumtaşı (kuvarşlı gre) ve kuvars kumu gibi  $\text{SiO}_2$  olup, az miktarda feldspat, mika, manyetit, hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), granat ve rutil ( $\text{TiO}_2$ ) mineralleri ile kil ve/veya kireçtaşı noktacıkları bulunabilir.

Kuvars minerali: SiO<sub>2</sub> bileşiminde olup kristal yapısında gaz ve sıvı kapanımlar, safsızlıklar içerebilir. Yüksek saflıkta kristal kuvars, endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptir (İpekoğlu, 1999; DPT, 2001).

Kuvars, birçok alanda kullanılan en önemli endüstriyel hammaddelerdendir. Kuvars hammaddesinin fiziksel özelliklerinin yanısıra kimyasal bileşimi (özellikle SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği), kullanım alanı açısından büyük öneme sahiptir. Saf olan kuvars kristalleri optik, elektronik sanayinde ve süs taşı olarak kullanılmaktadır. Kimya endüstrisinde, silikon metali ve kroze üretiminde tüketilmektedir. Çok-saf kuvarlar optik, elektronik ve elektrik sanayilerinde tercih edilmektedir. Ayrıca, kuvars öğütülerek cam, deterjan, boya, seramik, zımpara, dolgu ve metalurji sanayilerinde de tüketilmektedir (Çizelge 1.2 ve 1.3). Optik ve elektronik sanayinde kullanılan kuvarın kristal yapıya sahip olması ve %99,99 oranında SiO<sub>2</sub> içermesi istenmektedir (DPT, 2001).

Çizelge 1.2. Kuvars, kuvarsit ve kuvars kumunun endüstriyel bazda kullanımları (İpekoğlu, 1999; DPT, 2001)

Döküm	Döküm sanayinde kalıp kumu; kuvars kumu, bentonit ve sudan oluşur.
Refrakter	Silika, tuğla yapımında ana hammaddedir. %25 oranında kuvars kumu da kuvarsit yerine kullanılabilir.
Metalürji	Cüruf yapıcı olarak kullanılır. Parça halinde ve %90 SiO <sub>2</sub> saflıkta olmalıdır.
İnşaat	Gaz beton yapı elemanları, yapı kumu ve pres tuğla yapımında kullanılır.
Elektronik	Dielektrik ve piezoelektrik özellikleriyle çeşitli devrelerde frekans geçişi ve frekans kontrolü gibi işlevler için kullanılır.
Seramik	Fayans imalinde kullanılan temel hammaddelerin %25'i plastik kil, %22-25'i kaolin, %35-38'i kuvars kumu ve %11'i de beyazlatıcılar ve diğerleridir. Kuvars kumu pişirme esnasında oluşabilecek bozulma ve kırılmaları önlemekte ve malzemeyi beyazlatmaktadır.
Cam	Şişe ve düz cam imalinde kuvars kumu ve kuvarsit kullanılırken kristal cam imalinde kaliteli kristalin özellikteki kuvars kullanılır.
Silikon ve Ferrosilikon	Uygun hammadde; %85-90 SiO <sub>2</sub> içermeli, 0,15mm tane boyunda ve yüzey alanı 20 m <sup>2</sup> /g olmalıdır.



Çizelge 1.3. Kullanım alanına bağlı olarak kuvarsta istenilen kimyasal özellikler (DPT, 2001)

Kullanım Alanı	Bileşimleri	Kullanım Alanı	Bileşimleri
Cam üretimi	SiO <sub>2</sub> : %99 min Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %0,2 maks Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %0,01-0,1	Silika tuğla üretimi	SiO <sub>2</sub> : %95-99 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %0,1-2,8 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %0,3-1,3
Seramik eşya yapımı	SiO <sub>2</sub> : %90-99,4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %0,1-8,0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %0,03-0,5	Gaz beton üretimi	SiO <sub>2</sub> : %75,5 min Yapı kumunda, SiO <sub>2</sub> : %95 min Pres tuğlada, SiO <sub>2</sub> : %80 min
Silikon ve ferrosilikon üretimi	SiO <sub>2</sub> : %96-98 min Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %0,2 maks Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %0,2 maks	Döküm sanayi	SiO <sub>2</sub> : %97-99 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %0,05-1,2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %0,18-1,4
Cüruf yapıcı	SiO <sub>2</sub> : %90 min Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %1,5 maks Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %1,5 maks	Elektronik sanayi	SiO <sub>2</sub> : %99,99

Kuvars cevherleri özellikle demir gibi istenmeyen safsızlıklar içerir. Optik fiber, cam, seramik ve refrakter maddelerin üretimi için kullanılan kuvarsın demir içeriği, optik fiberlerin iletimini bozması, seramik ürünlerin renk kalitesini düşürmesi, refrakter maddelerin erime noktasını düşürmesi nedeniyle zararlıdır (Taxiarchou vd., 1997a).

Cam endüstrisinde hammadde olarak kullanılan kuvars kumları, Fe ve Ti gibi safsızlıklar içerebilir. Bu safsızlıklar kuvars kumunun pazar değerini düşürüp, kullanımını engelleyebilmektedir. Cam üretiminde beyazlık indeksi değeri, bir sınıflama faktörü olup, kullanılan kuvars hammaddesinin demir içeriği, beyazlık indeksi değerini belirleyen en önemli parametredir (Styriakova vd., 2003). Saflaştırılmış kuvars geniş uygulama alanına sahiptir. Düşük demir içeriğine sahip olan kuvarlar (<350 ppm Fe) genel olarak cam üretimi için uygundur (Banza vd., 2006). Fakat, optik ve özel cam uygulamaları için kullanılan kuvarsın demir içeriği 10 ppm'in altında, fiber optik ve elektronik sanayi uygulamaları için ise 1 ppm'in altında olmalıdır.

Kuvarsın endüstriyel olarak önemini belirleyen en önemli etkenlerden birisi, demir içeriğidir. Safsızlık olarak bulunan demiri uzaklaştırmak ve endüstriyel olarak

kullanılabilmesi için gerekli saflıkta kuvars elde etmek amacıyla fiziksel ve kimyasal saflaştırma yöntemleri kullanılmaktadır.

#### 1.4. Mineralojik Özellikler

Kuvars minerali en çok magmatik kayalarda bulunmakla beraber, çökelme yoluyla veya metamorfizmayla da oluşabilir. Magmatik bir kayacın bünyesindeki veya kumtaşı içindeki kuvarslar bir kuvars madeni olarak nitelendirilemez ancak fay ve çatlaklarda damarlar halinde sekonder olarak oluşmuş kuvars kristalleri veya amorf oluşumlar ekonomik değere sahiptir. Kuvars cevherleri, Türkiye'de genellikle fay zonlarında, çatlaklarda, filonlarda ve cevher yataklarında gang minerali olarak bulunmaktadır (DPT, 2001).

Karakterizasyonu istenen mineralin el ve parlak kesit örneklerinde makroskobik ve mikroskobik incelemeler, mineralin renk, parlaklık, sertlik, kristal sistemi, yapı-doku özellikleri ve kimyasal bileşimi hakkında elde edilen verileri kapsamaktadır. Kuvars cevherinde safsızlık olarak bulunan  $Fe_2O_3$  ve  $TiO_2$  minerallerinin karakteristik özellikleri aşağıda verilmektedir (Çağatay, 1979).

Hematit ( $Fe_2O_3$ ): çelik mavisi renkli, metalik parlaklıkta, kiraz kırmızısı çizgili, sertliği 6, özgül ağırlığı  $4,9-5,2 \text{ g/cm}^3$ , trigonal ışığı kısmen geçiren ve güç olmakla birlikte iyi parlayan bir mineraldir.  $Fe_2O_3$  mikroskop ile incelendiğinde parlak açık mavimsi beyaz renkli olduğu, belirgin refleksiyon pleokrizma ve anizotropi yanında ayrıca koyu kırmızı iç yansımaları izlenmektedir.

Rutil ( $TiO_2$ ): kırmızı-kahve renkli, kuvvetli elmas-metalik arasında değişen parlaklıkta, sertliği 6, özgül ağırlığı  $4,2-4,3 \text{ g/cm}^3$ , tetragonal, ışığı iyi geçiren ve iyi parlayan bir mineraldir.  $TiO_2$  mikroskop ile incelendiğinde renginin açık gri, ışığı yansıtması oldukça yüksek, refleksiyon pleokrizma ve anizotropisinin belirgin şekilde izlendiği, renksiz, ışık sarısı, kahverengi, koyu kırmızı-kahverengi gibi değişik iç yansımalar kapsadığı saptanmıştır.

### 1.5. Beyazlık İndeksi (WI)

Mineralin kristal yapısındaki geçiş metallerinin (Fe, Mn, Ti, Cu, Cr, Co, Ni ve V) varlığı, çok az miktarlarda olsa bile, mineral yüzeyindeki renk değişimlerinin temel nedenidir ve bu nedenle bu geçiş metalleri kromofor elementler olarak bilinirler (Sariano vd., 2002).

Beyaz pigmentlerin önemli optik özellikleri parlaklık, beyazlık, sarılık ve 'Lab' renk değeridir. Parlaklık 457 nm dalga boyunda ışığın % yansımalarını ifade etmektedir ve 457 nm ile 570 nm dalga boyundaki yansıma değerleri arasındaki fark ise sarılık olarak verilmektedir. 'L' terimi aydınlık/karanlık yani beyazlık indeksi ölçüsüdür ve 100 (kusursuz beyaz) ile 0 (salt siyah) arasında değişmektedir. Kırmızı/yeşil renk ise 'a' ile ifade edilmekte ve pozitif değer kırmızılığı, negatif değer de yeşilliği göstermektedir. Aynı şekilde 'b' simgesi ile gösterilen sarı/mavi renk dağılımında da pozitif değer sarılığı, negatif değer de maviliği göstermektedir. Parlaklık ve 'Lab' renk bileşenleri değerleri demir içeren minerallerden etkilenmektedirler. Demir parlaklık ve L değerini azaltırken, demir minerale sarı renk verdiği için b değerini arttırmaktadır (Chandrasekhar ve Ramaswamy, 2006).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Kuvars Saflaştırma Yöntemleri

Cevherin içeriği ve cevherin mineralojik özellikleri, endüstriyel minerallerin saflaştırılmasında uygun yöntemin belirlenmesi açısından önemlidir. Endüstriyel minerallerin demir içeriği; aşındırma yöntemleri, manyetik ayırma veya flotasyon gibi fiziksel ayırma yöntemleri ya da demir bileşiklerini uygun reaktifler ile çözerek uzaklaştırılmasını amaçlayan hidrometalurjik yöntemler ile azaltılabilir (Akçıl ve Tuncuk, 2006; Akçıl vd., 2007).

Kuvars gibi endüstriyel minerallerden demirin uzaklaştırılması için en uygun yöntemin belirlenmesi, cevherin mineralojik özelliklerine, safsızlıkların bulunuş şekline ve dağılımına dayanmaktadır (Taxiarchou vd., 1997a). Kuvars mineralinde bulunan safsızlıklar (Loritsch ve James, 1991);

- Kuvars kristaline kimyasal bağ ile değil, gevşekçe tutunmuş mineraller,
- Kuvars kristalinin yüzeyine fiziksel ya da kimyasal olarak bağlanmış mineral taneleri,
- Kuvars tanelerinin içine kapanmış ya da kuvars kristal bağlarının tümü ile çevrelenmiş mineraller,
- Kuvars kafesinin içinde yer alan iyonlar. Genellikle, üç boyutlu  $\text{SiO}_2$  kafesi içindeki  $\text{Si}^{+4}$  yerine geçen  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  gibi iyonlar şeklindedir.

#### 2.1.1. Fiziksel yöntemler

Kuvarstan farklı türdeki safsızlıkları uzaklaştırmak için çeşitli fiziksel yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilinen en önemli fiziksel zenginleştirme yöntemleri; yıkama-eleme / sınıflandırma, mekanik aşındırma, gravimetrik ayırma, manyetik ve elektrostatik ayırma yöntemleridir. Flotasyon, fizikokimyasal bir yöntem olup çeşitli toplayıcı ve köpürtücü reaktifler ile ayırım gerçekleştirilmektedir.

Örnek bir kuvars saflaştırma işlemi, kırma, öğütme, yıkama ve boyuta göre sınıflandırma aşamalarını içerir. Bu basamaklar fiziksel olarak bağlanmış safsızlıkları

ve suda çözünebilen safsızlıkları ayırır. Daha sonra cevherde bulunan feldispat ve mika gibi mineralleri ayırmak için flotasyon işlemi uygulanır. Manyetik ayırma yöntemi ise garnet ve diğer manyetik (demir içeren mineralleri) safsızlıkları uzaklaştırmak için uygulanır. Flotasyon ve manyetik ayırma gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır; ancak, bu yöntemlerin performansları büyük ölçüde demir ve diğer safsızlıkların bulunmasına bağlıdır ve de genellikle düşüktür.

Özellikle kirletici olarak killerin (alümina silikat) bulunduğu ve demir içeren bileşiklerin çok az olduğu kuvars cevherlerinin zenginleştirilmesinde, yüksek kaliteli kuvars eldesi için, ince boyutlu malzeme dağıtıcı (scrubber) adı verilen yüksek devirli (>1500 dev/dk) karıştırıcı tanklarla mineral yüzeyinden serbest hale getirilir ve sınıflandırma ile kuvarstan uzaklaştırılır (Hacıfazlıoğlu, 2011). Bu yöntemde taneler arası sürtünme ve tane yüzeylerinin aşınmasının sağlanabilmesi için pulp oranının yaklaşık %70-80 arasında olması gerekir. Ancak yüzeye sıkıca yapışmış demiri uzaklaştırmak için bu yöntem etkili değildir. Ultra ses dalgası yöntemi, güçlü ve yüksek frekansta ( $\geq 20$  kHz) ses titreşim dalgasına sahip olduğundan demir yüzeyi terk etmekte ve sıvı fazda dağılmaktadır (Tarasova vd., 2001). Ultra ses dalgası teknolojisinin çözültide bazı kimyasallar (soda, sodyum pirofosfat, oksalik asit) ile birlikte uygulanması, oluşan sinerjik etkilerden dolayı, demir uzaklaştırma oranını arttırmaktadır (Du vd., 2011; Xia vd., 2012). Silika kumunun yüzeyindeki demiri uzaklaştırmak amacıyla yapılan ultrasonik yıkama testlerinde %0,18 olan  $Fe_2O_3$  içeriği %0,11'e düşürülmüştür (Zhao vd., 2007).

Gravite ile zenginleştirme yönteminde ise kuvars içeriğindeki demirli gang minerallerini uzaklaştırmak için sallantılı masa ve spiral ayırıcılar kullanılmaktadır. Kuvars cevherinde bulunan kirletici gang mineralleri, özgül ağırlıkları ve manyetik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir. Gerek kapasite düşüklüğü, gerek kapladığı alan ve gerekse de ayırma hassaslığının düşüklüğü nedeniyle, masaların kullanımı oldukça sınırlıdır. Bu nedenle endüstriyel ölçekte yapılan uygulamalarda  $Fe_2O_3$  içeriği yaklaşık %50 oranında azaltılabilmektedir (Al-Maghrabi, 2004; Hearn ve Sadowski, 2011; Outotec, 2011).

Çizelge 2.1. Kuvars cevherinde bulunan kirletici gang mineralleri, özgül ağırlıkları ve manyetik özellikleri (Yıldız, 2007; Outotec, 2011)

Mineral	Kimyasal Yapı	Özgül Ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )	Manyetik Özellikleri
Kuvars	SiO <sub>2</sub>	2,65	Yok
İlmenit	FeTiO <sub>2</sub>	4,70	Yüksek
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,20	Çok yüksek
Hematit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,26	Yüksek

Genellikle yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılar ile kuvars cevherinde bulunan demir içerikli mineraller, sahip oldukları manyetik duyarlılıktan dolayı kuvars cevherinden uzaklaştırılabilmektedirler. Yapılan uygulamalarda yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcı ile kuvars cevherinin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği yaklaşık %45 oranında uzaklaştırmak mümkündür (Arvidson, 1999; Bateman, 2011; Outotec, 2011).

Kuvars cevherinde, serbestleşme boyutunun çok ince boyutlarda olması nedeniyle kuvarası fiziksel yöntemlerle temizlemek çoğunlukla yeterli olmamaktadır. Ancak fizikokimyasal bir yöntem olan flotasyon yönteminde demirli bileşikler çeşitli toplayıcılar (yağ asitleri, sabunlar, sülfonatlar) ile asidik ortamda (pH 2-3) yüzdürülürken, kuvars bastırılmaktadır (Çilek, 2006).

Bu teknikler çoğunlukla fiziksel olarak bağlanmış safsızlıkları uzaklaştırmak için uygun olup; kimyasal bağlarla bağlanmış ve/veya mineral kafesi içinde yer alan safsızlıkların uzaklaştırılmasında etkili değildir. Bu nedenle, fiziksel yöntemlerin etkin olmadığı durumlarda ve/veya yüksek saflıkta kuvars üretmek için liç gibi çeşitli asit çözeltilerinin kullanıldığı kimyasal yöntemler uygulanmaktadır (Loritsch ve James, 1991).

### 2.1.2. Kimyasal yöntemler

Hidrometalurjik işlemler üç aşamada gerçekleştirilir: i) Liç işlemi ile metalin çözeltilmeye alınması ii) Metal yüklü çözeltilenin katı atık/üründen ayrılması ve iii) istenilen metal ya da bileşiğin çözeltiliden kazanılması. Liç yöntemi katı halde bulunan mineralin çözünerek sıvı ortama geçmesi şeklinde gerçekleşen hidrometalurjik bir yöntemdir. Cevherin çeşit ve yapısına bağlı olarak su, asit, alkali liçi olarak değişik yöntemler uygulanmaktadır. Ayrıca, bu yöntemler uygulanış

şekillerine göre, tank ya da yığın liçi olarak da sınıflandırılabilir. Hidrometalürjik yöntemler cevherlerden baz ve değerli metallerin kazanımı ya da cevher içinde bulunan safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla uygulanabilir.

Kuvars cevherleri, genellikle, az miktarlarda demir oksit, siderit, pirit, turmalin, kil ve mika gibi demirli mineraller içerir. Bu tür mineralleri içeren cevherlerin saflaştırılmasında, fiziksel yöntemlerin uygulanabilirliğinin sınırlı olduğu durumlarda ve özellikle yüksek saflıkta kuvars eldesinde asit liçi gibi kimyasal yöntemler kullanılmaktadır (Ubaladini vd., 1996). Liç işlemleri, kaolen ve kuvars gibi cam, kağıt ve seramik endüstrileri için önemli olan minerallerden ve diğer endüstriyel hammaddelerden demirin uzaklaştırılmasında büyük öneme sahiptir (Vegliò vd., 1994).

Kimyasal yöntemler, minerallerin organik ve inorganik asitlerle liç işlemine tabi tutulmasını kapsamaktadır (Panias vd., 1996). En yaygın olarak kullanılan inorganik asitler hidroklorik, hidroklorik, sülfürik ve perklorik asittir. İnorganik asitlerin en önemli avantajı organik asitlere kıyasla düşük maliyetli olmalarıdır (Taxiarchou vd., 1997b). Ancak, sülfürik ve hidroklorik asit gibi inorganik asitler, ürünün  $SO_4^{-2}$  ve  $Cl^-$  iyonları ile kirlenmesine neden olmakta ve bu durum liç işlemi sonrası ürünün iyi yıkanmasını/temizlenmesini gerektirmektedir. Birçok neden organik asit kullanımını daha uygun kılmaktadır. Bunlardan en önemlileri şunlardır:

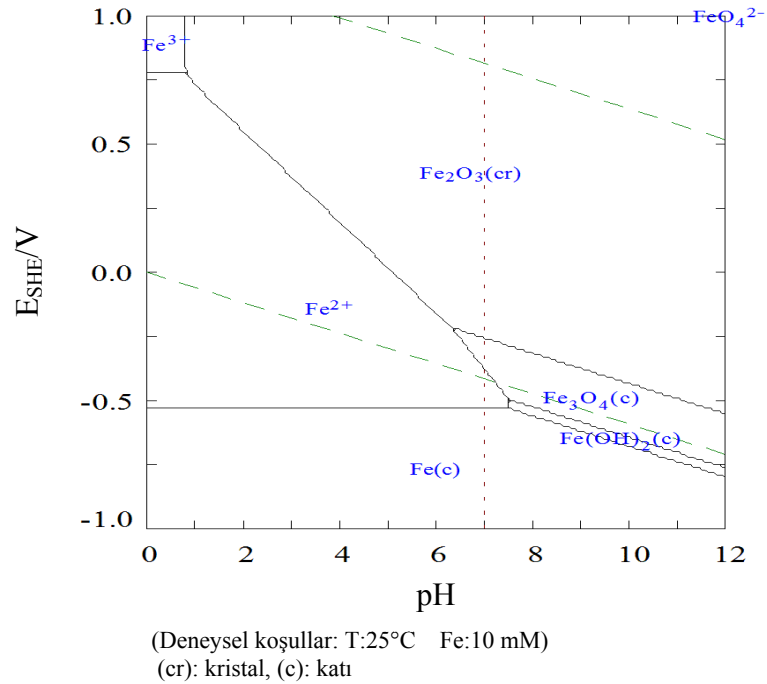
- Organik asitlerle (özellikle oksalik asit ve sitrik asit ile) demir çözünme hızı ve verimi, inorganik asitlerle karşılaştırıldığında daha yüksektir.
- Organik asitler çözünen demir ile kompleks oluşturmak suretiyle demirin çökmesini engeller (çözünürlüğünü artırır) ve geniş bir pH aralığında liç işleminin gerçekleştirilmesine olanak sağlar.

Oksalik, sitrik, askorbik, asetik, fumarik ve tartarik asit, demir ve diğer metal oksitleri çözebilme yetenekleri için kullanılmaktadır. Bu organik asitlerin içinde oksalik, sitrik ve askorbik asit etkin çözücü reaktifi olarak en çok kullanılan diğer inorganik asitlere alternatif, daha ucuz liç reaktifi olan karboksilik asitlerdir (Panias vd., 1996; Ambikadevi ve Lalithambika, 2000).

Asit liçi ile demirin uzaklaştırılmasında oluşabilecek bazı kimyasal reaksiyonlar Reaksiyon 2.1 ve 2.2’de belirtilmiştir.

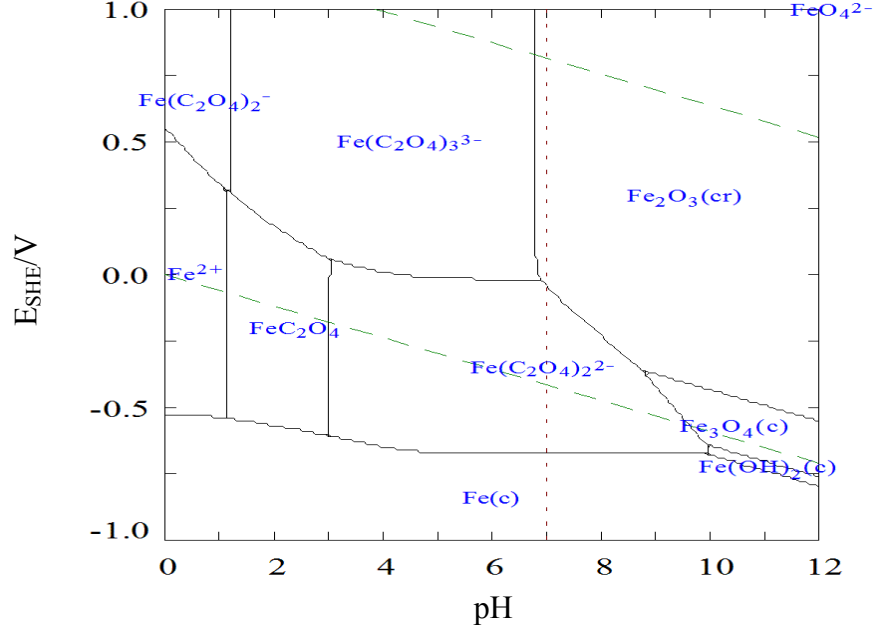


Kuvars cevherinde bulunan demir oksit gibi safsızlıkların asit liçinde çözünme hızının artması ve metallerin çökmesinin engellenmesi için oksalik asit, sitrik asit gibi indirgeyici reaktifler kullanılmaktadır. Şekil 2.1 ve 2.2’de sırasıyla Fe-H<sub>2</sub>O ve Fe-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sistemleri için Eh-pH diyagramları sunulmuştur (Medusa, 2004). Buna göre, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit) ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetit) gibi demir oksitlerin çözünmesi için asidik ve indirgen koşulların sağlanması gerekir (Şekil 2.1). Ancak, ortama oksalik asit ilave edildiğinde demir oksitler, geniş bir Eh-pH aralığında kararlı olan Fe-oksalat kompleksleri şeklinde çözünecektir (Şekil 2.2).



Şekil 2.1. Fe-H<sub>2</sub>O sistemleri için Eh-pH diyagramı (Medusa, 2004)





(Deneysel koşullar: T:25°C, Fe:10 mM, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 200 mM)  
(cr): kristal, (c): katı

Şekil 2.2. Fe-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sistemleri için Eh-pH diyagramı (Medusa, 2004)

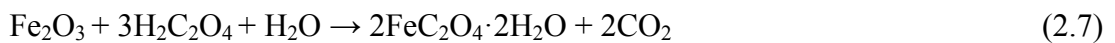
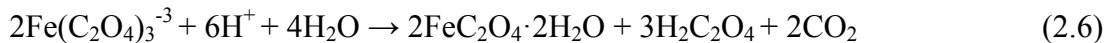
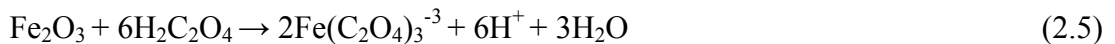
Oksalik asit, diğer organik asitlerle karşılaştırıldığında, yüksek asit etkinliği, iyi bir kompleks oluşturma özelliğine sahip olması ve iyi bir indirgeyici reaktif olması nedeniyle endüstriyel minerallerin temizlenmesinde potansiyel bir liç reaktifidir. Ayrıca, oksalik asit diğer endüstriyel işlemlerden yan ürün olarak ucuza elde edilebilir. Oksalik asit kullanılarak yapılan liç işlemlerinde, çözünen demir atık liç çözeltilisinden demir oksalat olarak çöktürülebilir ve bu çökelekler kalsinasyon ile saf Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e dönüştürülebilir. Benzer şekilde, mineral fazında kalan oksalat, ısı işlem sürecinde (örneğin seramik üretiminde fırınlanma aşamasında), karbondioksit dönüşerek uzaklaşmaktadır (Lee vd., 2006). Ambikadevi ve Lalithambika (2000) tarafından yapılan bir çalışmada seramik hammaddesi olarak kullanılan bir kaolenli kil örneğinden demiri uzaklaştırmak için farklı organik asitlerin (asetik, formik, sitrik, askorbik, saksinik, tartarik ve oksalik asit) performansı değerlendirilmiş ve oksalik asit en uygun liç reaktif olarak belirlenmiştir.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su ile temasa geçince bir miktar çözünecektir (Reaksiyon 2.3). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün çözünürlük çarpımından giderek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün sudaki çözünürlüğü pH'a bağlıdır ve Reaksiyon (2.4) tepkimesine karşılık gelmektedir. Buna göre Fe-H<sub>2</sub>O sisteminde çeşitli yükseltgenme/indirgenme potansiyellerinde demirin bulunuşu ve çözeltilinin

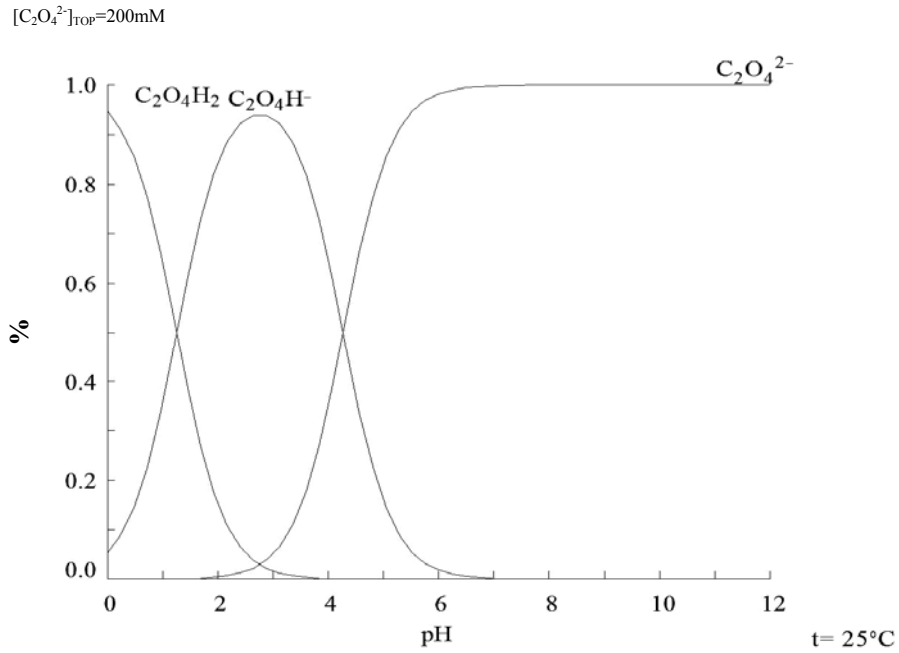
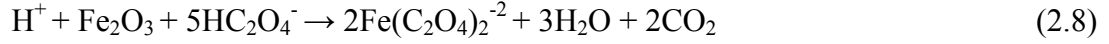
pH değerleri incelenmiştir. Çözeltinin pH'ı düşük olduğunda ve demirin yükseltgenme potansiyeli arttığında, metalik demir ya  $Fe^{+2}$  (ferros) ya da  $Fe^{+3}$  (ferrik) formunda çözünmektedir. Çözeltinin pH'ı arttığında demir ya  $Fe_3O_4$  ya da  $Fe_2O_3$  oluşumu için oksidasyona maruz kalmaktadır. Katı halde bulunan  $Fe(OH)_2$  ve  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe_3O_4$  ya da  $Fe_2O_3$ 'den termodinamik olarak daha az karardır. Bu nedenle sadece  $Fe$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Fe_3O_4$  ve  $Fe_2O_3$  türleri dikkate alınmıştır. Bu türlerin oluşumundaki Gibbs standart serbest enerji değerleri sırasıyla 0, -20,3, -2,5, -242,4 ve +177,1 kcal/mol iken su için bu değer 56,7 kcal/mol'dür. Şekil 2.1'de verilen  $Fe-H_2O$  sistemleri için Eh-pH diyagramına göre çözeltinin asitliği ya da bazlığı asit (sülfürik, hidroklorik ya da nitrik asit gibi) ya da baz (sodyum hidroksit, sodyum karbonat ya da amonyak gibi) kullanılarak kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Çözeltinin yükseltgenme/indirgenme potansiyelini ayarlamak için çeşitli yükseltgenler (oksijen, sodyum klorat, mangan dioksit, potasyum permanganat, sodyum hipoklorit,  $Fe^{+3}$  bileşikleri ve nitrik asit gibi) ve indirgenler (sülfür dioksit, hidrojen gazı, karbon monoksit, karbonhidratlar ve  $Fe^{+2}$  tuzları gibi) kullanılmaktadır (Utine, 1988; Fuerstenau ve Han, 2003).



Demir oksitlerin oksalik asit ile liçi, aşağıdaki tepkimelere göre gerçekleşir (Ubal dini vd., 1996; Vegliò vd., 1998). Buna göre, oksalik asit  $Fe^{+3}$  ile kompleks oluşturabilir (Reaksiyon 2.5) ve/veya demir oksidi indirgeyebilir (Reaksiyon 2.7). Teorik olarak 1 mol  $Fe_2O_3$ 'i indirgemek için 6 mol ve indirgemek için de 3 mol oksalik asit gerekir (Reaksiyon 2.7). Demir-oksalat kompleksi oluşumu yüksek pH'larda (pH 2-3), daha asidik ortamlarda (<pH 1,5) ise demir oksidin indirgenmesi daha baskın olarak gerçekleşir (Vegliò vd., 1998).



Lee vd. (2007),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{FeOOH}$  (demir oksî-hidroksit)'in (demir pası) oksalik asitle liçinde optimum çözümlüme veriminin pH 2,5-3'te gerçekleştiğini bulmuştur. Şekil 2.3'te oksalik asit için tür diyagramı verilmiştir. Bu pH aralığında oksalik asitin baskın olarak  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  formunda bulunması ile ilişkilendirmişler ve liç tepkimesinin elektrokimyasal olarak gerçekleştiğini ( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  oksitlenirken  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün indirgenerek  $\text{Fe}^{+2}$ -oksalat şeklinde çözünmesi) ileri sürmüşlerdir:



Şekil 2.3. Oksalik asit tür diyagramı (Medusa, 2004)

Şekil 2.2'den görüleceği gibi oksalik asit sistemlerinde ortam Eh-pH koşullarına, demir ve oksalik asit derişimine bağılı olarak  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  oluşabilir. Mineral yüzeyinde oluşan  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ , mineralin pasifleşmesine ve bazı araştırmacılar tarafından gözlemlendiği gibi (Lee vd., 2007) demir çözümlüme veriminin düşük olmasına neden olabilir. Buna göre, demirin etkin olarak uzaklaştırabilmesi için  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  oluşumunun Eh-pH koşulları ayarlanmak suretiyle kontrol edilmesi gerekir.

Demir içeren minerallerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri, uygun bir reaktif seçimi (organik ve/veya inorganik asit) ve optimum koşullarının belirlenmesi liç işlemleri için büyük öneme sahiptir (Vegliò vd., 1998; Banza vd., 2006). Vegliò

vd. (1998) tarafından yapılan çalışmada, bir kuvars cevherinden demiri yüksek verimle uzaklaştırmak için tek başına sülfürik asit liçinin etkili olmadığı, oksalik asit ilavesiyle belli ölçüde arttığı (%35-45 Fe) belirtilmiştir. Bu araştırmacılar, demir uzaklaştırma veriminin düşük olmasını, demirin çoğunlukla mikanın içinde bulunmasına bağlamışlardır. Lee vd. (2007) FeOOH'in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ten daha hızlı ve etkin olarak çözündüğünü göstermiştir. Bazı demir minerallerinin hidroklorik asit ve oksalik asit ortamlarında çözünme davranışlarının incelendiği bir çalışmada, götit (FeOOH) gibi demir oksid-hidroksitlerin oksitleyici koşullarda (0,6-0,8 V (Ag/AgCl ref.)) Fe<sup>+3</sup>-oksalat kompleksleri oluşturmak suretiyle çözünebileceğini, hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gibi minerallerin ise sadece indirgenerek çözünebileceğini göstermiştir (Cepria vd., 2003). Bu çalışmalar, kuvarstan demirin uzaklaştırılmasında demirin hangi yapıda bulunduğu önemini ortaya koymaktadır.

Demirin kuvars ve diğer endüstriyel minerallerden organik ve inorganik asitler kullanılarak uzaklaştırılmasında sıcaklık, pH ve reaktif derişiminin etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Çizelge 2.2). Genel olarak, oksalik asit liçinde optimum pH 2,5-3 olarak bulunmuştur (Ubal dini vd., 1996; Taxiarchou vd., 1997a; Lee vd., 2006). Yapılan çalışmalarda sıcaklığın, özellikle demir uzaklaştırma kinetiği açısından önemli olduğu görülmektedir (Ubal dini vd., 1996; Taxiarchou vd., 1997a). Asit derişimi arttıkça demir liç verimi artma eğiliminde olmakla beraber, oksalik asit ortamında asit derişiminin belli bir değerin üzerine çıkması durumunda demir uzaklaştırma veriminin düştüğü bildirilmiştir (Vegliò vd., 1998; Lee vd., 2007). Bunun yanı sıra, düşük miktarda Fe<sup>+2</sup> ilavesinin liç verimine olumlu katkı yaptığı da bulunmuştur (Taxiarchou vd., 1997a).

Çizelge 2.2. Kuvarsın kimyasal yöntemlerle saflaştırılması ile ilgili olarak yapılmış önemli çalışmalar

Cevher	Başlangıç Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> miktarı (ppm)	Liç reaktifi	Çalışılan değişkenler	Kalan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> miktarı (ppm)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzaklaştırma verimi (%)	Kaynak
Kaolen (kaolinit ve kuvars içeren)	8000 ppm (%85 beyazlık indeksi)	HCl/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve sakkaroz şekeri	Asit derişimi, şeker derişimi, sıcaklık, zaman		%95 beyazlık indeksi	Toro vd., 1993
Kuvars ve Kaolen		Sitrik ve oksalik asit karışımı	Asit derişimi, sıcaklık		%37 ve %40	Bonney, 1994
Kuvars kumu	302 ppm	Oksalik asit	Asit derişimi, sıcaklık, pH, akış hızı	163 ppm	%46,1	Ubaladini vd., 1996
Silika kumu	290 ppm	Oksalik asit	Asit derişimi, sıcaklık, pH, Fe <sup>+2</sup> ilavesi	174 ppm	%40	Taxiarchou vd., 1997a
Kuvars	300 ppm	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Oksalik asit	Asit derişimi, sıcaklık, zaman	180 ppm	%35-45	Vegliò vd., 1998
Silika kumu	77 ppm	Oksalik asit	Asit derişimi, sıcaklık, zaman	<10 ppm	%98 -100	Vegliò vd., 1999

Çizelge 2.2. Kuvarsın kimyasal yöntemlerle saflaştırılması ile ilgili olarak yapılmış önemli çalışmalar (devam)

Kuvars kumu	420 ppm	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Asit derişimi, sıcaklık, pH, zaman	84 ppm	%80	Banza vd., 2006
Kuvars kumu	3150 ppm	Oksalik asit	Asit derişimi, sıcaklık, katı/sıvı oranı	94 ppm	%97,02	Arslan ve Bayat, 2009
Silika kumu	600 ppm	Oksalik asit	Asit derişimi, sıcaklık, zaman, karıştırma hızı, ultrases gücü	147,6 ppm	%75,4	Du vd., 2011
Kuvars kumu	481 ppm	Fosforik asit	Asit derişimi, sıcaklık, katı/sıvı oranı, tane boyutu, karıştırma hızı, ultrases gücü	110 ppm	%77,1	Zhang vd., 2012

### 2.1.3. Biyolojik yöntemler

Kimyasal yöntemlerin yanı sıra, özellikle son yıllarda biyolojik yöntemler de önem kazanmıştır. Biyoliç adı verilen bu yöntemler özellikle düşük tenörlü cevherlerden metal ekstraksiyonunda ve cevher zenginleştirme işlemlerinde uygulanabilen, genellikle düşük işletme maliyetli ve çevre dostu bir teknolojidir. Bu yöntemler, bazı heterotrofik mikroorganizmaların uygun ortamlarda bazı organik asitleri (oksalik, sitrik, askorbik, asetik asit vb) üretmesi ve üretilen bu organik asitlerin liç reaktifi olarak kullanılması esasına dayanmaktadır. Heterotrofik mikroorganizmalar oksit, silikat, karbonat ve hidroksit minerallerini indirgeyerek veya metal kompleksleri oluşturmak suretiyle çözünmesini sağlamaktadır (Panias vd., 1996; Jain ve Sharma 2004; Styriakova vd., 2010). Birçok bakteri ve mantar türü endüstriyel hammaddelerden demirin uzaklaştırılmasında kullanılabilir (Akçıl ve Tuncuk, 2006). Örneğin, Styriakova vd. (2003) yapmış oldukları çalışmada, *Bacillus cereus*, *Bacillus pumilus* bakterileri kullanarak, bir kuvars kumu örneğinin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğini %0,15'ten %0,09'a düşürmüşlerdir. *Bacillus cereus* ve *Bacillus megaterium* bakteri karışımı ile önce biyoliç, ardından elektromanyetik ayırma ile kuvars kumu örneğindeki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği %0,13'ten %0,02'ye düşürülmüştür (Styriakova vd., 2007).

Kil minerallerinin biyoliçi Fe<sup>+3</sup> indirgeyici bakteriler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kil minerallerindeki Fe<sup>+3</sup> iyonları, karbon döngüsünde demirin bakteriler tarafından indirgenmesinde nihai elektron alıcısı olarak kullanılmaktadır. Fe<sup>+3</sup> iyonlarının indirgemesinde organik ligandların varlığı, kil minerallerinin çözünmesini sağlamaktadır (Maurice vd., 2001). Ayrıca mikrobiyal indirgeme yöntemi, kil minerallerinin yüzey kimyasında ve kuvars parçacıklarından demir minerallerinin serbest hale geçmesinde oldukça etkilidir (Xie ve Walther, 1992; Styriakova vd., 2012).

Kuvarsın saflaştırılması amacıyla uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin birbirleri ile karşılaştırılması Çizelge 2.3'te verilmektedir.

Çizelge 2.3. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin birbirleri ile karşılaştırılması (Guimares vd., 1987; de Mesquita vd., 1996; Vegliò vd., 1996; Vegliò,1998; Tarasova vd., 2001; Styriakova vd., 2006; Styriakova, 2007'den uyarlanarak)

	Verimlilik	Maliyet	Çevreye duyarlılık	Uygulanabilirlik
Fiziksel yöntemler				
Kimyasal yöntemler				
Biyolojik yöntemler				

## 2.2. Demir Oksitlerin Kimyasal Çözünmesi

Demir oksitlerin kimyasal yöntemlerle çözünmesi, uzun süredir doğal ve sentetik karışımların analizlerinde incelenmiştir (Blesa vd., 1994; Cornell ve Schwertmann, 1996). Demir oksitlerin saf sudaki çözünürlüğü son derece düşüktür (Schwertmann, 1991) ancak kuvvetli asitler, indirgeyici ve kompleksleştirici reaktifler ile demir oksitlerin çözünürlüğü arttırabilir (Alvarez vd., 2006).

Cevherdeki  $Fe_2O_3$  gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için her zaman asit liçi tek başına yeterli gelmemektedir.  $Fe^{+2}$ 'nin çözünürlüğünün  $Fe^{+3}$ 'ten daha yüksek olduğu düşünülerek, asit liçi işlemlerinde oksalik asit, sitrik asit, glikoz, hidrojen peroksit gibi farklı indirgeyici reaktifler kullanılabilir. Oksalat, sitrat gibi organik anyonlar yüzeye tutunarak  $Fe^{+3} - O$  bağınyı zayıflatırlar ve böylece indirgeyici çözünme artar (Schwertmann, 1991).

### 2.2.1. Organik asitler

Demir oksitlerin organik asitlerle çözünmesinde gerçekleşen reaksiyon mekanizması; çözeltilerdeki organik ligandların demir oksit yüzeyine adsorplanması, çözünme, otokatalitik süreçte oluşan indirgeyici çözünme şeklinde üç basamakta açıklanmıştır. Bu mekanizma, çözünme prosesinde protonların katılımını göstermektedir (Panias vd., 1996). Asidik oksalat çözeltilerinde sıcaklık ve çözelti pH'ı  $Fe_2O_3$ 'in çözünmesinde etkili parametrelerdir (Taxiarchou vd., 1997a). pH 1,6-3,2'de  $Fe^{+2}$ -



oksalat ürün tabakasının oluşumu oksalik asit çözeltisindeki  $Fe_2O_3$ 'ün çözünmesini engelleyebilmektedir (Lee vd., 2007; Salmimies vd., 2012).

Yapılan çalışmalarda  $Fe_2O_3$ 'ün çözünme hızının liç sıcaklığı arttıkça arttığı, karıştırma hızı değişiminin ise liç işlemlerinde etkin olmadığı görülmektedir (Mandal ve Banerjee, 2004; Salmimies vd., 2012).

Sulu çözelti sistemlerindeki  $Fe^{+3}$ 'ün çözünmesinde ve  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+2}$  arasındaki dengenin kurulmasında pH, organik bileşikler, güneş ışığının yoğunluğu ve dalga boyu gibi bir çok çevresel faktör etkilidir (Voelker vd., 1997; Song vd., 2005). Yaygın organik ligandlar; format, asetat, sitrat ve oksalattır (Graedel vd., 1986; Zuo ve Holgne, 1992) ve bunun yanında oksalat en etkin ligand olarak bulunmuştur ve önemli ölçüde demirin çözünmesini etkilemektedir. pH ~ 2,5'da  $Fe^{+3}$ 'ün çözündüğü ve oksalat iyonlarına adsorpsiyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir (Xu ve Gao, 2008). Birçok araştırmacı demir oksitlerin çözünmesinde oksalik asiti kullanmıştır (Segal ve Sellers, 1984; Cornell ve Schindler, 1987; Jepson, 1988; Panias vd., 1996; Veglio vd., 1998; Lee vd., 2007).

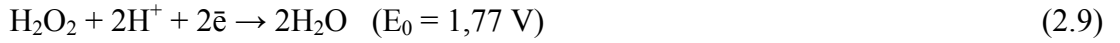
Demir oksitin oksalik asit liçi ile çözünmesi, ferrik oksalat ( $Fe(C_2O_4)_3^{-3}$ ) ve otokatalizör görevi yapan ferros oksalat ( $Fe(C_2O_4)_2^{-2}$ ) baskın türleri arasındaki yük transfer mekanizmasını içeren bir foto-elektrokimyasal indirgeme prosesi ile gerçekleşmektedir (Blesa vd., 1987; Taxiarchou vd., 1997b).  $Fe_2O_3$ 'ün çözünmesi  $Fe_3O_4$ ,  $\alpha$ - $FeOOH$  (götit) ve  $Fe(OH)_3$ 'ün çözünmesinden daha yavaştır. Çözelti pH'ı liç sistemindeki çeşitli oksalat iyonlarının dağılımını kontrol etmektedir. pH 1,5'in altında oksalik asit  $H_2C_2O_4$  olarak bulunurken, pH 2,5-3,0 aralığında baskın tür  $HC_2O_4^-$  iyonudur. Demir oksit çözünmesi için en uygun pH aralığı 2,5-3,0 olarak belirlenmiştir. pH değeri 4'ün üzerinde ise baskın tür  $C_2O_4^{2-}$  iyonudur (Şekil 2.3).  $Fe^{+3}$ -oksalat ve  $Fe^{+2}$ -oksalat türleşmesi pH ve toplam oksalat konsantrasyonu ile kontrol edilmektedir (Panias vd., 1996; Lee vd., 2007). Çözeltideki pH > 2,5 ve oksalat konsantrasyonunun 0,1M'dan daha yüksek olduğu durumlarda  $Fe^{+3}$  kompleks iyonu  $Fe(C_2O_4)_3^{-3}$  şeklinde,  $Fe^{+2}$  kompleks iyonu ise  $Fe(C_2O_4)_2^{-2}$  şeklinde en baskın türlerdir (Lee vd., 2006).

Demir oksitin oksalat çözeltisinde çözünmesi; kimyasal çözünme ile Fe<sup>+3</sup>-oksalat oluşumu ve eğer indirgeyici çözünme daha baskın ise ana ürün olarak Fe<sup>+2</sup>-oksalat oluşumu şeklinde gerçekleşmektedir. Bu durumda gerçekleşen indirgeyici mekanizma iki yarı hücrede meydana gelen oksalatın karbonik asit ya da karbon dioksit oluşturmak üzere yükseltgenmesi ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in Fe<sup>+2</sup>-oksalat oluşturmak üzere indirgenmesi olarak redoks tepkimesi şeklindedir (Reaksiyon 2.8).

Redoks tepkimesi liç işleminde hidrojen iyonları, oksalat ve demir oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parçacıkları) türlerinin dahil olduğunu göstermektedir. Optimum pH (2,5-3,0), sıcaklık, oksalat konsantrasyonu ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in tane boyutu, reaksiyon kinetiğini belirlemektedir (Lee vd., 2006).

### 2.2.2. Hidrojen peroksit

Hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), hem yükseltgeyici hem de indirgeyici reaktif olarak kullanılmaktadır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> güçlü bir yükseltgen ve çevresel açıdan güvenli bir reaktiftir. Hidrojen peroksitin asidik çözeltilerde Reaksiyon 2.9'a göre indirgenir;



Hidrojen peroksit aynı zamanda Reaksiyon 2.10'daki yükseltgenme tepkimesine göre indirgeyici reaktif olarak davranmaktadır.

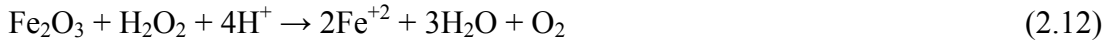


Toplam tepkime ise Reaksiyon 2.11'de verilmektedir.



Hidrojen peroksitin bozunması ile çözeltide gerçekleşen elektron transferi vasıtasıyla oksijen mineral yüzeyinden adsorplanmaktadır. 1,77 V potansiyel değeri metalleri oksitleyebilmesi için yeterlidir (Aydoğan, 2006; Aydoğan vd., 2007).

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in, indirgeyici reaktif olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in kullanıldığı asidik çözeltilerdeki kimyasal çözünmesi Reaksiyon 2.12'de verilmektedir.



### 2.2.3. Karbonhidratlar

Aynı zamanda asidik çözeltilerde indirgeyici reaktif olarak glikoz, sükroz, laktoz gibi karbonhidratlar da kullanılmaktadır. Glikozun indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı durumlarda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in kimyasal çözünmesi Reaksiyon 2.13'te verilmektedir.

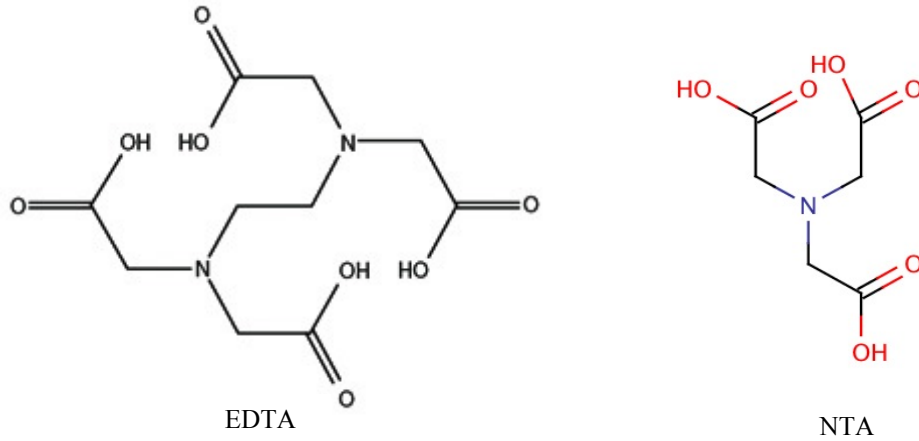


Genellikle MnO<sub>2</sub> içeren cevherlerden/atıklardan mangan kazanımı amacıyla yapılan asit liçi işlemlerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (El Hazek vd., 2006; Ghafarizadeh vd., 2011; Nayl vd., 2011) ve glikoz (Trifoni vd., 2001; Ghafarizadeh vd., 2011) indirgeyici reaktif olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında cevherde/atıkta bulunan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in de Fe<sup>+2</sup> şeklinde çözünerek çözeltilere geçtiği ve geri kazanımının mümkün olduğu görülmüştür.

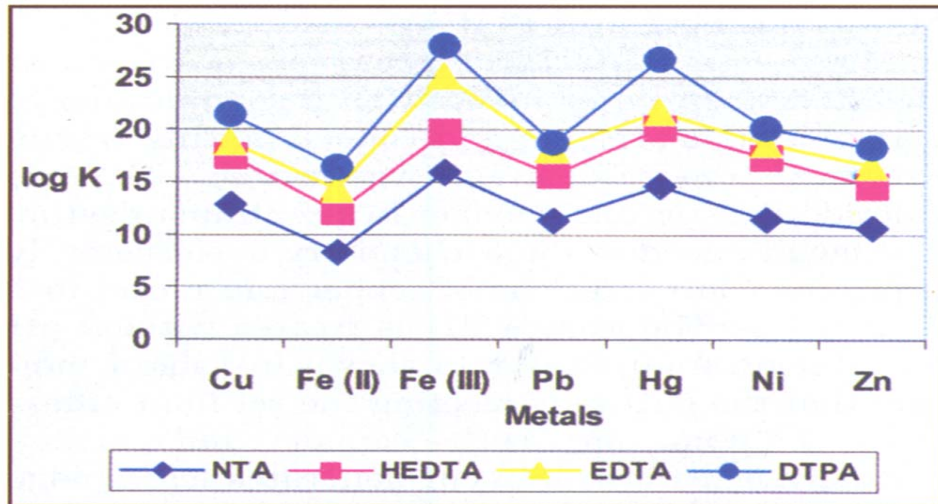
### 2.2.4. Şelat ajanları

Şelat ajanları endüstriyel uygulamalarda, genellikle topraktaki ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla, geniş alanda kullanılmaktadır. Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> gibi metal iyonları ile koordinasyon bileşikleri oluşturabilen nitrilotriasetik asit (NTA) ve etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) endüstriyel uygulamalarda en çok kullanılan şelat ajanlarıdır (Şekil 2.4). Yüksek şelatlama özelliği/kapasitesi nedeniyle EDTA'nın ekonomik olarak uygulanabilirliğinden önce tekrar kullanımı için bir proses geliştirilmelidir. Ayrıca EDTA kullanımı ile ilgili bilim dünyasında sağlık ve güvenlik endişeleri de bulunmaktadır (Peters ve Shem, 1992; Reed vd., 1996; Peters, 1999). Topraktaki demiri uzaklaştırmak için kullanılan çeşitli şelat ajanlarının etkinlikleri sırasıyla; EDTA ~ Oksalat > NTA ~ Sitrat > Sitranoks > Glukonat > H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ~ NH<sub>4</sub>-Asetat ~ H<sub>2</sub>O şeklindedir. NTA da oldukça etkili bir şelat ajanıdır, ancak, kanserojen madde olduğundan topraktaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında

kullanımı önerilmemektedir (Peters, 1999). Şelatlanmış metal kompleksleri geniş bir pH aralığında oluşan, çözünürlüğü yüksek ve son derece kararlı bileşiklerdir. Bazı metal şelatların kararlılığı Şekil 2.5'te verilmiştir. LogK değeri ne kadar yüksekse metal şelat o kadar kararlıdır, bağı kırmak ve metali uzaklaştırmak o kadar zorlaşmaktadır.



Şekil 2.4. EDTA ve NTA bileşiklerinin kimyasal yapıları



Şekil 2.5. Metal komplekslerin denge sabiti değerleri (Amer, 2004; Akzo Nobel Chemicals, 2007)

Etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) kağıt üretimi, elektro kaplama ve fotoğraflama gibi endüstriyel proseslerde ve Ca, Pb, Zn ve Fe(III) gibi metaller için güçlü kompleksleştirici ajan olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Demir oksitler, geniş yüzey alanları, yeraltı su kaynaklarındaki bolluğu, çözünme sırasında oluşan

$Fe^{+3}$ EDTA'nın yüksek kararlılığı nedeniyle özel bir öneme sahiptir. Oksalat ya da EDTA ligandları, Al ve Fe-ligand komplekslerinin oluşumu ile alüminyum ve demir oksitlerin çözünmesini hızlandırabilmektedir. Tüm doğal sistemlerde EDTA gibi güçlü ligandlar her zaman metallerle kompleks oluşturmaktadırlar (Furrer ve Stumm, 1986; Borggaard, 1991; Nowack ve Sigg, 1997).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması 4 fazda yürütülmüştür, öncelikle kullanılan kuvars numunesi için karakterizasyon çalışmaları ve genel analitik ölçümler açıklanmış, her bir faz aşamasında uygulanan deneysel yöntem ise ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

#### 3.1. Kuvars Cevheri

Tez kapsamında kullanılan kuvars cevheri Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş. (Çine, Aydın)'den temin edilmiştir. Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş. feldspat ve kuvars ile ilgili madencilik faaliyetlerinde bulunan, öğütülmüş ve sınıflandırılmış kuvars satışında Türkiye'nin en büyük üreticisi konumundadır. Dünya pazarında önemli bir yere sahip olan şirket, Türkiye seramik hammaddesi pazarının yaklaşık %65'ine, cam sanayinin yaklaşık %70'ine ve kompoze taş sektörünün yaklaşık %90'ına hizmet vermekte olan bir şirkettir (Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş., 2012).

Muğla ili Karpuzlu-Milas bölgesinde işletilmekte olan kuvars cevheri yatağının rezervi 8 milyon tonun üzerinde olup, bu çalışmada kullanılan örneklerin  $Fe_2O_3$  içeriği ortalama 310 ppm'dir (detaylı analizler Tablo 4.1'de verilmektedir). Bu tez çalışmasında, kuvars cevheri ile tanımlayıcı detaylı mineralojik, fiziksel ve kimyasal analizler sonrası yapılan teorik değerlendirmeler ışığında, fiziksel ön zenginleştirme ve kimyasal liç testleri gerçekleştirilerek elde edilen veriler değerlendirilmiştir.

Kuvars işletmesinden alınan numuneler,

- Mineralojik inceleme amacı ile alınan el numuneleri (tane boyutu yaklaşık 5 cm),
- Makroskobik incelemeler için ayrılan el numuneleri (tane boyutu yaklaşık 5 cm),
- Karakterizasyon çalışmaları için ayrılan numuneler,
- Liç testlerinin gerçekleştirilmesi için gerekli olan numuneler olarak sınıflandırılmıştır.

### **3.2. Karakterizasyon Çalışmaları (1. faz çalışması)**

Tez kapsamında yapılan karakterizasyon çalışmaları ve analitik ölçümlerle ilgili metotlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Kuvars cevherinin kimyasal karakterizasyonunda, X-ışını floresans (XRF, Spectro Xepos) yöntemi kullanılmış ve analizler Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'ye ait akredite olmuş (ISO 9001:2000 sertifikalı) Ar-Ge ve Kalite Kontrol Laboratuvarlarında yapılmıştır. Numunelerin içeriğindeki tüm metal oksitlerin dağılımı tam kimyasal analiz ile elde edilmiştir.

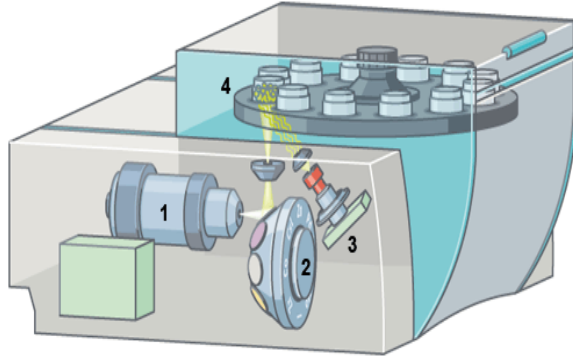
X-ışını difraksiyon (XRD, Panalytical Axios) analizleri Kanada, ACME Laboratuvarlarında yapılmıştır. XRD analizi, mikroskopta optik özellikleri ile tanımlanamayacak kadar küçük boyutta olan minerallerin tanımlanabilmeleri için uygulanmaktadır. Aynı zamanda, kuvars cevherinin mineralojik yapısını belirlemek amacıyla optik/cevher mikroskobu ile makroskobik ve mikroskobik incelemeler yapılmıştır. Ayrıca MTA ve Şişecam Ar-Ge laboratuvarlarından alınan mineralojik analiz raporları ile karşılaştırılarak kuvars bünyesinde bulunan safsızlıkları içeren mineraller tayin edilmiştir.

### **3.3. Analitik ölçümler**

#### **3.3.1. Metal analizleri**

Her bir aşamada yapılan metal analizleri XRF cihazı ile Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'ye ait akredite olmuş (ISO 9001:2000 sertifikalı) Ar-Ge ve kalite kontrol laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Tüm kimyasal analizler için kurutulmuş numuneden kareyaj yöntemiyle yaklaşık 10 g numune alınmıştır. Alınan numune Retsch marka RM200 model agat havanda basıncı 3,5 bar'a indirilerek, 5 dakika öğütülmüştür. Kuvars numunesi kimyasal analizi için, karışım miktarı 9,6 g olacak şekilde kuvars numunesinden 8 g, bağlayıcıdan (micropulver C, micropowder C binder XRF pellets) 1,6 g tartılmıştır. Tartılan karışım agat havanda 3,5 bar basınçta 3 dakika karıştırılmıştır. Karışım Nannetti marka pres makinesinde yükseklik 13, basınç 35 bar olacak şekilde preslemiştir. Kimyasal analiz için hazır olan numune

XRF cihazında analiz edilerek, metal oksitlerin dağılımı tam kimyasal analiz sonuçları ile elde edilmiştir. XRF cihazı ve temel bileşenleri Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



1. X-ışını tüpü
2. 8 polarizasyona kadar hedef değiştirici ve ikincil hedefler
3. Tarama sistemi
4. Numuneler için örnek tablası

Şekil 3.1. XRF cihazı ve temel bileşenleri

### 3.3.2. Beyazlık indeksi testi

Numunelere ait beyazlık indeksi değerleri PTA Elrepho marka, 450 TS model beyazlık test cihazı (Şekil 3.2) ile Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.’ye ait akredite olmuş (ISO 9001:2000 sertifikalı) Ar-Ge ve kalite kontrol laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Kuvars numunesi metal kalıba dökülerek yüzeyi düzgün olacak şekilde bir cam parçası ile sıkıştırılıp ve cihaza yerleştirilmiş ve yaklaşık üç saniyede analiz tamamlanmıştır. Beyazlık indeksi yorumlanırken “L” değeri dikkate alınmaktadır. L değeri ne kadar büyük ise bu değer malzemenin beyazlığını simgelemektedir. Beyazlığın 100’e yaklaşması istenen bir durumdur, tersi durum ise malzemenin siyahlığını/kirliliğini nitelemektedir.





Şekil 3.2. Beyazlık test cihazı

### 3.3.3. pH ölçümü

Tüm pH ölçümleri Thermo marka Orion 420A+ model pH/mV/ORP metre ile yapılmıştır.

## 3.4. Boyut Küçültme ve Tane Boyutuna Göre Ön Zenginleştirme Çalışmaları (2. faz çalışması)

### 3.4.1. Boyut küçültme

Kuvars cevherine ait boyut küçültme işlemleri 4 aşamada gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada, Muğla (Karpuzlu-Milas) bölgesinde Baraj ocağına ait kuvars numunesinin liç işlemlerine hazır hale getirilmesi için yaklaşık 5 cm boyutundaki kuvars cevheri öncelikle çeneli kırıcı (Fritsch marka) ile kademeli olarak -8 mm boyutuna kırılmıştır. Ardından merdaneli kırıcı (laboratuar tip, Ünal Mühendislik) kullanılarak numunenin tamamı -4 mm boyutuna kırılmıştır.

İkinci aşamada, kırılmış kuvars cevherinden alınan temsili numuneler öncelikli olarak elek analizlerine tabi tutulmuştur. Retsch marka elekler ile belirli boyutlarda

(4000 – 3150 – 2000 – 1000 – 500 – 425 – 300 – 212 – 106 – 75 – 63 – 45  $\mu\text{m}$ ) sınıflandırılan numunelerin tam kimyasal analizleri yapılmıştır. Kuru eleme sonrasında hazırlanan -500  $\mu\text{m}$  boyutlu numunenin tane boyutu analizi Malvern marka, Mastersizer 2000 ile yapılmıştır.

Kuars cevheri liç deneylerinin yapılabilmesi için gerekli olan malzemenin %100'ünün -500  $\mu\text{m}$  altında öğütülmüş olarak kullanılması amacıyla, üçüncü aşamada, bilyeli (çelik, seramik, alümina) değirmen (laboratuvar tip, Ünal Mühendislik) (Şekil 3.3) ve titreşimli halkalı (tungsten karbit öğütme seti ile) değirmen (Fritsch marka, Pulverisette 9 model) (Şekil 3.4) tiplerinde öğütme deneyleri yapılarak, liç testlerinde özellikle  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  uzaklaştırılması amacıyla cevherin kimyasal yapısına kirlilik açısından en az  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  etkisi gösteren değirmen tipi tespit edilmiştir.



Şekil 3.3. Bilyeli değirmen ve alümina bilyeler



Şekil 3.4. Titreşimli halkalı değirmen ve tungsten karbit öğütme seti

Dördüncü aşamada ise kuvars numunesinin öğütülmesi için uygun görülen alümina bilyeli değirmen ile kuvars numunesi -500  $\mu\text{m}$  boyutunda öğütülerek liç işlemlerine hazır hale getirilmiştir.

### 3.4.2. Tane boyutuna göre ön zenginleştirme

Öğütme sonrası elek fraksiyonlarına göre kimyasal analizleri elde edilen her bir boyuttaki kuvars numunesinin özellikle  $Fe_2O_3$  içerikleri incelenerek, liç işlemleri öncesi tüm kuvars numunesindeki yüksek  $Fe_2O_3$  içeren alt fraksiyonlar Retsch marka elekler ile ayrılmış ve tane boyutuna göre zenginleştirme yapılmıştır.

### 3.5. Kimyasal Liç Testleri (3. faz çalışması)

Tezin 3. faz aşamasında farklı reaktiflerle (çözücüler ve indirgeyiciler) kuvars cevherinin liç işlemi ile saflaştırılması test edilmiştir. Deneyler üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalar aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

**1. Aşama:** Liç testlerinin ilk aşamasında ön-veri elde edilmesi, liç parametreleri ve çalışma aralıklarının değerlendirilmesi, uygun reaktif sistemlerinin seçimi amacıyla ön hazırlık testleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal ön hazırlık testleri, liç deneylerinin kapsamını belirlemeye yönelik olarak tasarlanmıştır. Bu çalışmaların, liç işlemine etki eden parametreler için uygun aralıkların belirlenmesi ve analitik yöntemlerin test edilmesine olanak sağlamıştır. Ön liç testlerinde inorganik asitler (sülfürik asit, hidroklorik asit, perklorik asit, fosforik asit), organik asitler (oksalik asit, sitrik asit), hidrojen peroksit, glikoz gibi indirgeyici reaktifler,  $Ca^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  gibi metal iyonları ile koordinasyon bileşikleri oluşturabilen şelat ajanı olan nitrilotriasetik asit (NTA) ve etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) reaktifleri kullanılmıştır. Ön liç testleri parametreleri ve çalışma aralıkları Çizelge 3.1-3.10'da verilmektedir. Ön liç testleri sonunda elde edilen analiz sonuçları değerlendirilerek, reaktiflerin etkileri ve ana liç testleri için Yates deneysel düzen tekniğine göre uygun çalışma aralıkları belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Sülfürik asit ve hidroklorik asit liçi deney koşulları

Test No	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HCl Derişimi (M)	Katı/Sıvı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
1	0,5	10	80	120
2	<b>1,0*</b>	10	80	120
3	2,0	10	80	120
4	3,0	10	80	120
5	1,0	5	80	120
6	1,0	<b>10*</b>	80	120
7	1,0	20	80	120
8	1,0	10	70	120
9	1,0	10	<b>80*</b>	120
10	1,0	10	90	120
11	1,0	10	80	60
12	1,0	10	80	<b>120*</b>
13	1,0	10	80	180

(\*): parametre aralıkları değiştiğinde sabit tutulan değerler

Çizelge 3.2. Oksalik asit ilavesiyle sülfürik asit liçi ve sitrik asit ilavesiyle sülfürik asit liçi deney koşulları

Test No	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Derişimi (M)	Oksalik/sitrik asit Derişimi (g/L)	Katı/Sıvı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)
1	0,5	10	10	80
2	<b>1,0*</b>	10	10	80
3	2,0	10	10	80
4	3,0	10	10	80
5	1,0	5	10	80
6	1,0	<b>10*</b>	10	80
7	1,0	15	10	80
8	1,0	10	5	80
9	1,0	10	<b>10*</b>	80
10	1,0	10	20	80
11	1,0	10	10	70
12	1,0	10	10	<b>80*</b>
13	1,0	10	10	90

Liç süresi 120 dk (sabit)

Çizelge 3.3. Oksalik asit liçi deney koşulları

Test No	Oksalik asit Derişimi (g/L)	Katı/Sıvı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
1	10	10	80	120
2	20	10	80	120
3	<b>40*</b>	10	80	120
4	80	10	80	120
5	40	5	80	120
6	40	<b>10*</b>	80	120
7	40	20	80	120
8	40	10	70	120
9	40	10	<b>80*</b>	120
10	40	10	90	120
11	40	10	80	60
12	40	10	80	<b>120*</b>
13	40	10	80	180

pH: 2.5 (sabit)

Çizelge 3.4. Hidrojen peroksit ilavesiyle sülfürik asit liçi deney koşulları

Test No	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Derişimi (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişimi (M)	Katı/Sıvı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)
1	0,5	0,5	10	80
2	<b>1,0*</b>	0,5	10	80
3	2,0	0,5	10	80
4	3,0	0,5	10	80
5	1,0	0,25	10	80
6	1,0	<b>0,5*</b>	10	80
7	1,0	1,0	10	80
8	1,0	2,0	10	80
9	1,0	0,5	5	80
10	1,0	0,5	<b>10*</b>	80
11	1,0	0,5	20	80
12	1,0	0,5	10	70
13	1,0	0,5	10	<b>80*</b>
14	1,0	0,5	10	90

Liç süresi 120 dk (sabit)

Çizelge 3.5. Glikoz ilavesiyle sülfürik asit liçi deney koşulları

Test No	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Derişimi (M)	Glikoz Derişimi (g/L)	Katı/Sıvı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)
1	0,5	5	10	80
2	1,0*	5	10	80
3	2,0	5	10	80
4	1,0	1	10	80
5	1,0	2	10	80
6	1,0	5*	10	80
7	1,0	10	10	80
8	1,0	20	10	80
9	1,0	5	5	80
10	1,0	5	10*	80
11	1,0	5	20	80
12	1,0	5	10	70
13	1,0	5	10	80*
14	1,0	5	10	90

Liç süresi 120 dk (sabit)

Çizelge 3.6. Hidrojen peroksit ilavesiyle sitrik asit liçi deney koşulları

Test No	Sitrik Asit Derişimi (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişimi (%hacim)
1	0,05	1
2	0,1	1
3	<b>0,5*</b>	1
4	1,0	1
5	0,5	0,5
6	0,5	<b>1*</b>
7	0,5	2

katı/sıvı oranı: %10, sıcaklık: 80°C, süre: 120 dk (sabit)

Çizelge 3.7. Fosforik asit liçi deney koşulları

Test No	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Derişimi (%hacim)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişimi (%hacim)
1	5	-
2	<b>10*</b>	-
3	15	-
4	10	-*
5	10	5
6	10	10

katı/sıvı oranı: %10, sıcaklık: 80°C, süre: 120 dk (sabit)

Çizelge 3.8. Perklorik asit liçi deney koşulları

Test No	HClO <sub>4</sub> Derişimi (%hacim)
1	5
2	10
3	15
4	20

katı/sıvı oranı: %10, sıcaklık: 80°C, süre: 120 dk (sabit)

Çizelge 3.9. Etilendiamin tetra asetik asit liçi deney koşulları

Test No	EDTA Derişimi (M)	pH
1	0,01	5
2	0,1	5
3	<b>0,25*</b>	5
4	0,5	5
5	0,25	3
6	0,25	4
7	0,25	<b>5*</b>
8	0,25	6

katı/sıvı oranı: %10, sıcaklık: 80°C, süre: 120 dk (sabit)

Çizelge 3.10. Nitritotriasetik asit liçi deney koşulları

Test No	NTA Derişimi (M)	Katı/Sıvı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH
1	0,05	10	80	120	4
2	0,1	10	80	120	4
3	0,2	10	80	120	4
4	<b>0,5*</b>	10	80	120	4
5	1,0	10	80	120	4
6	2,0	10	80	120	4
7	0,5	5	80	120	4
8	0,5	<b>10*</b>	80	120	4
9	0,5	20	80	120	4
10	0,5	10	70	120	4
11	0,5	10	<b>80*</b>	120	4
12	0,5	10	90	120	4
13	0,5	10	80	60	4
14	0,5	10	80	<b>120*</b>	4
15	0,5	10	80	180	4
16	0,2	10	80	120	3
17	0,2	10	80	120	3,5
18	0,2	10	80	120	<b>4*</b>
19	0,2	10	80	120	4,5

Liç testleri 600 ml'lik cam kapaklı reaktörlerde (buharlaştırma kaybını önlemek amaçlı) 300 ml çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Reaktif derişimi, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve liç süresi parametreleri irdelenmiştir. Deney numuneleri ısıtıcıli manyetik karıştırıcı (Velp marka, Arec model) ve dijital overhead karıştırıcı (teflon kaplı pervaneli uç) (Heidolph marka, RZR 2021 model) kullanılarak 200 dev/dk karıştırma hızında karıştırılmıştır. Liç işlemleri sonunda numuneler filtre kağıdında süzölüp sıcak su ile yıkandıktan sonra etüvde 24 saat 105°C'de kurutulmuş ve numunelerin kimyasal içerikleri XRF cihazı ile belirlenmiştir.

**2. Aşama:** Bu aşamada kuvars cevherinin saflaştırılması amacıyla, elde edilen ön test sonuçları değerlendirilerek kimyasal liç testleri yapılmıştır. Kimyasal liç deney düzeneği Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Ön liç testlerinde elde edilen sonuçlara göre özellikle Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> giderim verimlerinin değişken parametreler ile değişimleri incelenerek, Yates deneysel düzen tekniği ile gerçekleştirilen kimyasal liç testlerinde kullanılan değişken parametrelerin değer aralıkları belirlenmiştir. Buna göre, 2<sup>n</sup> tam faktöriyel deney tasarımı ile 4 farklı faktör dikkate alınmış ve Yates deneysel düzen tekniği kullanılarak kimyasal liç testleri oluşturulmuştur. Çizelge 3.11'de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi için gerçekleştirilen deneysel plan verilmektedir. Çizelge 3.11'de görölen işlemler Yates deneysel düzen tekniğine göre isimlendirilmiştir.



Şekil 3.5. Kimyasal liç deney düzeneği



Çizelge 3.11. Sülfürik asit liçi için 2<sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları

Test no	İşlem Kombinasyonları	A (katı/sıvı oranı)	B (derişim)	C (sıcaklık)	D (liç süresi)	A (%)	B (M)	C (°C)	D (dk)
1	(1)	-	-	-	-	10	0,5	70	120
2	a	+	-	-	-	20	0,5	70	120
3	b	-	+	-	-	10	1,0	70	120
4	ab	+	+	-	-	20	1,0	70	120
5	c	-	-	+	-	10	0,5	90	120
6	ac	+	-	+	-	20	0,5	90	120
7	bc	-	+	+	-	10	1,0	90	120
8	abc	+	+	+	-	20	1,0	90	120
9	d	-	-	-	+	10	0,5	70	180
10	ad	+	-	-	+	20	0,5	70	180
11	bd	-	+	-	+	10	1,0	70	180
12	abd	+	+	-	+	20	1,0	70	180
13	cd	-	-	+	+	10	0,5	90	180
14	acd	+	-	+	+	20	0,5	90	180
15	bcd	-	+	+	+	10	1,0	90	180
16	abcd	+	+	+	+	20	1,0	90	180
17	Merkez Nokta	0	0	0	0	15	0,75	80	150
18	Merkez Nokta	0	0	0	0	15	0,75	80	150
19	Merkez Nokta	0	0	0	0	15	0,75	80	150

Üç adet merkez nokta deneyleri ise (Test no 17, 18 ve 19) deneysel hataların değerlendirilmesinin ve model yeterliliğinin test edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir (Montgomery, 1991). Tüm kimyasal liç testleri için test edilen faktörler ve seviyeleri Çizelge 3.12-3.20’de gösterilmiştir. Deneysel çalışmalarda göz önüne alınan faktörler katı/sıvı oranı, asit ve indirgeyici reaktif derişimi, sıcaklık ve liç süresidir. Seviyeler ANOVA (Analysis of Variance, Varyans Analizi) ile geniş bir yansımaya yüzey alanı hesaplamak üzere belirtilen oranlarda seçilmiştir (Montgomery, 1991). Tüm deneysel çalışmalar Yates deneysel düzen tekniği ile tam faktöriyel deney tasarımı çalışması esasına göre yürütülmüş ve sonuçlar ANOVA yöntemiyle değerlendirilmiştir. Ana etkiyi ve girişimleri belirlemek üzere çeşitli faktörlerin çalışıldığı durumlarda tam faktöriyel dizayn çalışmalarına uygulanan ANOVA yöntemi, etkili, gerçek bir değerlendirme yöntemidir. ANOVA testi ile, deneysel verilerle ilgili daha kısa zamanda, daha net yorumlar yapılabilmektedir.

Çizelge 3.12. Sülfürik asit / Hidroklorik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	10	15	20
B	Derişim (M)	0,5	0,75	1,0
C	Sıcaklık (°C)	70	80	90
D	Liç süresi (dk)	120	150	180

Çizelge 3.13. Oksalik asit ilavesiyle sülfürik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	10	15	20
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişimi (M)	0,5	1,25	2,0
C	Oksalik asit derişimi (g/L)	2	6	10
D	Sıcaklık (°C)	70	80	90

Liç süresi: 120 dk (sabit)

Çizelge 3.14. Sitrik asit ilavesiyle sülfürik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	10	15	20
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişimi (M)	0,5	0,75	1,0
C	Sitrik asit derişimi (g/L)	5	10	15
D	Sıcaklık (°C)	70	80	90

Liç süresi: 120 dk (sabit)

Çizelge 3.15. Hidrojen peroksit ilavesiyle sülfürik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	5	7,5	10
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişimi (M)	1	2	3
C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi (M)	0,5	0,75	1
D	Sıcaklık (°C)	70	80	90

Liç süresi: 120 dk (sabit)

Çizelge 3.16. Glikoz ilavesiyle sülfürik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	10	15	20
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişimi (M)	1	1,5	2
C	Glikoz derişimi (g/L)	5	12,5	20
D	Sıcaklık (°C)	70	80	90

Liç süresi: 120 dk (sabit)

Çizelge 3.17. Hidrojen peroksit ilavesiyle sitrik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	10	15	20
B	Sitrik asit derişimi (M)	0,5	1	1,5
C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi (% hacim)	0,5	0,75	1
D	Sıcaklık (°C)	70	80	90

Liç süresi: 120 dk (sabit)

Çizelge 3.18. Fosforik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	10	15	20
B	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> derişimi (M)	1,5	2	2,5
C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi (% hacim)	0	5	10
D	Sıcaklık (°C)	70	80	90

Liç süresi: 120 dk (sabit)

Çizelge 3.19. Perklorik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	10	15	20
B	HClO <sub>4</sub> derişimi (M)	0,5	1,25	2,0
C	Sıcaklık (°C)	70	80	90
D	Liç süresi (dk)	60	90	120

Çizelge 3.20. Nitritotriasetik asit liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	5	7,5	10
B	NTA derişimi (M)	0,1	0,3	0,5
C	pH	3,5	4	4,5
D	Sıcaklık (°C)	70	80	90

Liç süresi: 120 dk (sabit)

Çok sayıda kontrol edilmesi gereken değişken parametrelerin olduğu deneysel süreçlerde, bazı matematiksel modellerin kullanımı gerekmektedir. Bu tür modeller tüm parametreleri içermek yerine sadece anlamlı parametrelerin etkisini incelemek üzere geliştirilmiştir. Bunun için, deneysel sonuçların istatistiksel analizlerinin ANOVA kullanılarak gerçekleştirilmesi uygun olmaktadır. Sonraki aşamada hesaplamaya dayalı yöntem, kontrol edilen her faktörün tüm hesaplanan sonuçlara bağlı katkısının değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu tez çalışması kapsamında matematiksel modelin geliştirilmesinde sadece anlamlı parametreler kullanılmıştır. Verilerin değerlendirilmesiyle elde edilen modeller, Yates deneysel düzen tekniğine dayanarak Minitab 14 İstatistik Programı ile çoklu lineer regresyon metodu kullanılarak oluşturulmuştur.

Kimyasal liç testlerinde her bir test için çözeltiler deneysel planda belirlenen miktarda analitik saflıkta kimyasallar kullanılarak ve kuvars numunesi eklenerek yürütülmüştür. Her bir test sonunda kuvars numuneleri filtre kağıdında süzülüp distile su (Nüve marka, NS103 model saf su cihazı kullanılarak) ile yıkandıktan sonra etüvde (DHG, 9140A) 24 saat 105°C’de kurutulmuş (Şekil 3.6) ve numunelerin kimyasal içerikleri XRF cihazı ile belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Numunelerin liç işlemi sonrası filtrasyonu ve kurutulması

Tüm deneyler için, stok çözeltisi olarak %95-98’lik sülfürik asit çözeltisi (Merck), %37’lik hidroklorik asit çözeltisi (Merck), %70-72’lik perklorik asit çözeltisi (Merck), %85’lik fosforik asit çözeltisi (Merck) ve yüksek saflıkta (>%99) toz formda nitrilotriasetik asit (Merck) kullanılmıştır. İndirgeyici reaktif olarak yüksek saflıkta (>%99), oksalik asit (Merck), sitrik asit (Merck), glikoz (Merck) ve %30’luk hidrojen peroksit (J.T.Baker) kullanılmıştır. Stok çözeltiler ve seyreltmeler için distile su kullanılmıştır.

**3. Aşama:** Bu aşamada 2. Aşama sonunda belirlenen etkin ana faktörler dikkate alınarak ve liç koşulları düzenlenerek, iki aşamalı liç deneyleri yapılmıştır. İlk aşamada, kimyasal liç testleri ve ANOVA analizi sonuçlarına göre, sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit ve perklorik asit liçi için liç koşulları belirlenmiş ve liç testleri gerçekleştirilmiştir. Liç testleri sonunda kuvars numuneleri filtre kağıdında süzülüp distile su ile yıkandıktan sonra ikinci aşamaya hazır hale getirilmiştir. İkinci aşamada ise indirgeyici reaktiflerin de etkili olduğu liç koşulları belirlenmiş ve liç testleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel koşullar ile ilgili detaylar Çizelge 3.21’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.21. İki aşamalı kimyasal liç testleri için deney koşulları

Test no I	1. Aşama (I)			
Deney koşulları	%10 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk			
	2. Aşama (A)	2. Aşama (B)	2. Aşama (C)	2. Aşama (D)
Deney koşulları	%10 K/S, 0,5M SA, %1 hacim H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L SA, 90°C, 120 dk	%10 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L GL, 90°C, 120 dk	%5 K/S, 0,1M NTA, pH 3,5, 90°C, 120 dk
Test no II	1. Aşama (II)			
Deney koşulları	%20 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90°C, 180 dk			
	2. Aşama (A)	2. Aşama (B)	2. Aşama (C)	2. Aşama (D)
Deney koşulları	%20 K/S, 1,5M SA, %1 hacim H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L SA, 90°C, 120 dk	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L GL, 90°C, 120 dk	%5 K/S, 0,1M NTA, pH 3,5, 90°C, 120 dk
Test no III	1. Aşama (III)			
Deney koşulları	%20 K/S, 1M HCl, 90°C, 120 dk			
	2. Aşama (A)	2. Aşama (B)	2. Aşama (C)	2. Aşama (D)
Deney koşulları	%20 K/S, 1,5M SA, %1 hacim H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L SA, 90°C, 120 dk	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L GL, 90°C, 120 dk	%5 K/S, 0,1M NTA, pH 3,5, 90°C, 120 dk
Test no IV	1. Aşama (IV)			
Deney koşulları	%20 K/S, 2,5M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk			
	2. Aşama (A)	2. Aşama (B)	2. Aşama (C)	2. Aşama (D)
Deney koşulları	%20 K/S, 1,5M SA, %1 hacim H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L SA, 90°C, 120 dk	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L GL, 90°C, 120 dk	%5 K/S, 0,1M NTA, pH 3,5, 90°C, 120 dk
Test no V	1. Aşama (V)			
Deney koşulları	%10 K/S, 2M HClO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk			
	2. Aşama (A)	2. Aşama (B)	2. Aşama (C)	2. Aşama (D)
Deney koşulları	%10 K/S, 0,5M SA, %1 hacim H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L SA, 90°C, 120 dk	%10 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L GL, 90°C, 120 dk	%5 K/S, 0,1M NTA, pH 3,5, 90°C, 120 dk

K/S: katı/sıvı oranı; SA: sitrik asit; GL: glikoz

### 3.6. Ekonomik Modelleme Çalışmaları (4. faz çalışması)

Kimyasal liç testlerinin gerçekleştirilmesinde uygulanan faktöriyel tasarım yöntemi, genellikle üretim süreci veriminin ve ürün kalitesinin artırılması, ürün girdilerinin ürün üzerindeki etkilerinin belirlenmesi ile ilgili bir istatistik yaklaşım olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, liç testlerinden elde edilen verilerin ekonomik

modelleme çalışmalarında kullanılmasının uygun olduğu görülmektedir. Bu amaçla ekonomik modelleme çalışmaları kapsamında tezin 4. fazında, yazılımı Intelligen Inc. tarafından yapılan SuperPro Designer Version 2.71 Programı kullanılmıştır. Program ile tesis simülasyonu oluşturularak tesis için gerekli üniteler, bu ünitelerin çalışma koşulları, ünitelerde gerçekleşen reaksiyonlar, gerekli kimyasallar belirlenerek sisteme girilmiş ve tesis akım şeması, maliyetler, masraflar, elde edilen ürün miktarı ve ekonomik olarak değeri belirlenmiştir.

3. faz deneylerinden elde edilen veriler dikkate alınarak belirlenen proses koşulları, kesikli (batch) tesis işletme modu seçilerek programa uygulanmıştır. Tesiste kullanılan kimyasallar, gerçekleşen tepkimeler programa girilmiş, tesis giriş ve çıkış bağlantıları yapılmış ve akım şeması oluşturulmuştur. Programdan çıktı olarak alınan veriler araştırma bulguları kısmında verilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Tez kapsamında dört fazda gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen bulgular dört ana bölüm altında toplanmış ve detaylı olarak tartışılmıştır.

### 4.1. Cevher Karakterizasyonu

Tez çalışmasının birinci fazının ana amacı, kuvars cevherini oluşturan minerallerin tanımlanması, safsızlıkların bulunuşu ve dağılımı, kimyasal bileşimi gibi cevherin kimyasal ve mineralojik bileşiminin belirlenmesidir. Bu amaçla XRF, XRD, makroskopik ve mikroskopik analizler yapılmış, beyazlık indeksi belirlenmiştir.

XRF analizinden elde edilen sonuçlara (Çizelge 4.1) göre kuvars cevherinin  $Fe_2O_3$  içeriği 310 ppm,  $TiO_2$  içeriği ise 140 ppm olarak belirlenmiştir.

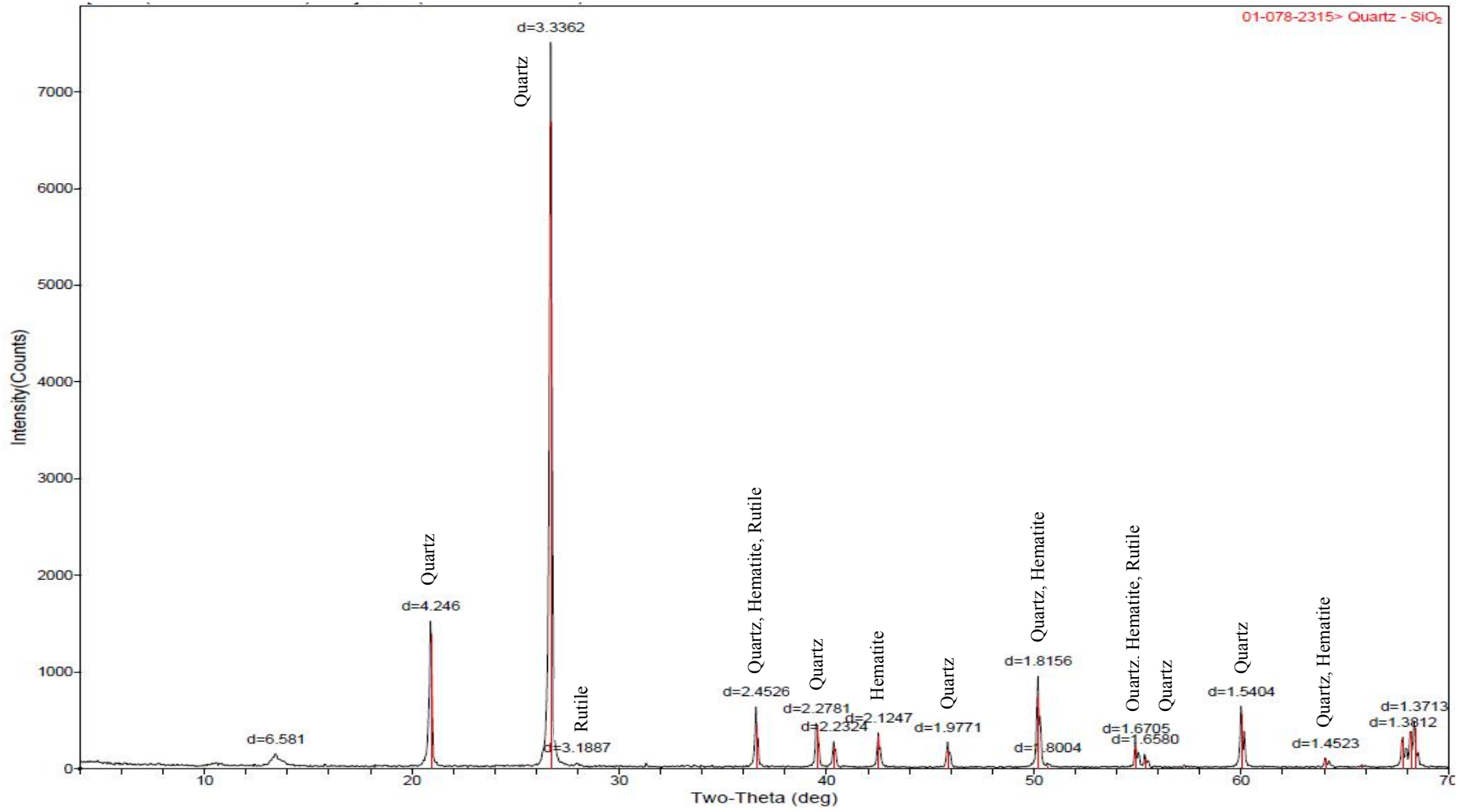
Çizelge 4.1. Kuvars cevherinin kimyasal analiz sonuçları (XRF)

Bileşim	%
$SiO_2$	99,21
$Al_2O_3$	0,39
$Fe_2O_3$	0,031
$TiO_2$	0,014
CaO	0,06
MgO	0,07
$Na_2O$	0,07
$K_2O$	0,02
K.K <sup>a</sup>	0,15
Toplam	100,015

<sup>a</sup> Kızdırma kaybı

XRD analizlerinde kuvars cevherinde kuvars, hematit ve rutil mineralleri belirlenmiştir (Şekil 4.1).  $d:4,246\text{Å}$ ,  $3,3362\text{Å}$  ve  $1,8156\text{Å}$  değerlerinde tespit edilen pikler kuvars minerali ( $SiO_2$ ) karakteristik pikleri olarak görülmektedir, numune kısmen saf kuvars olarak nitelenmiştir. Tespit edilen minerallerin kimyasal analiz sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir.





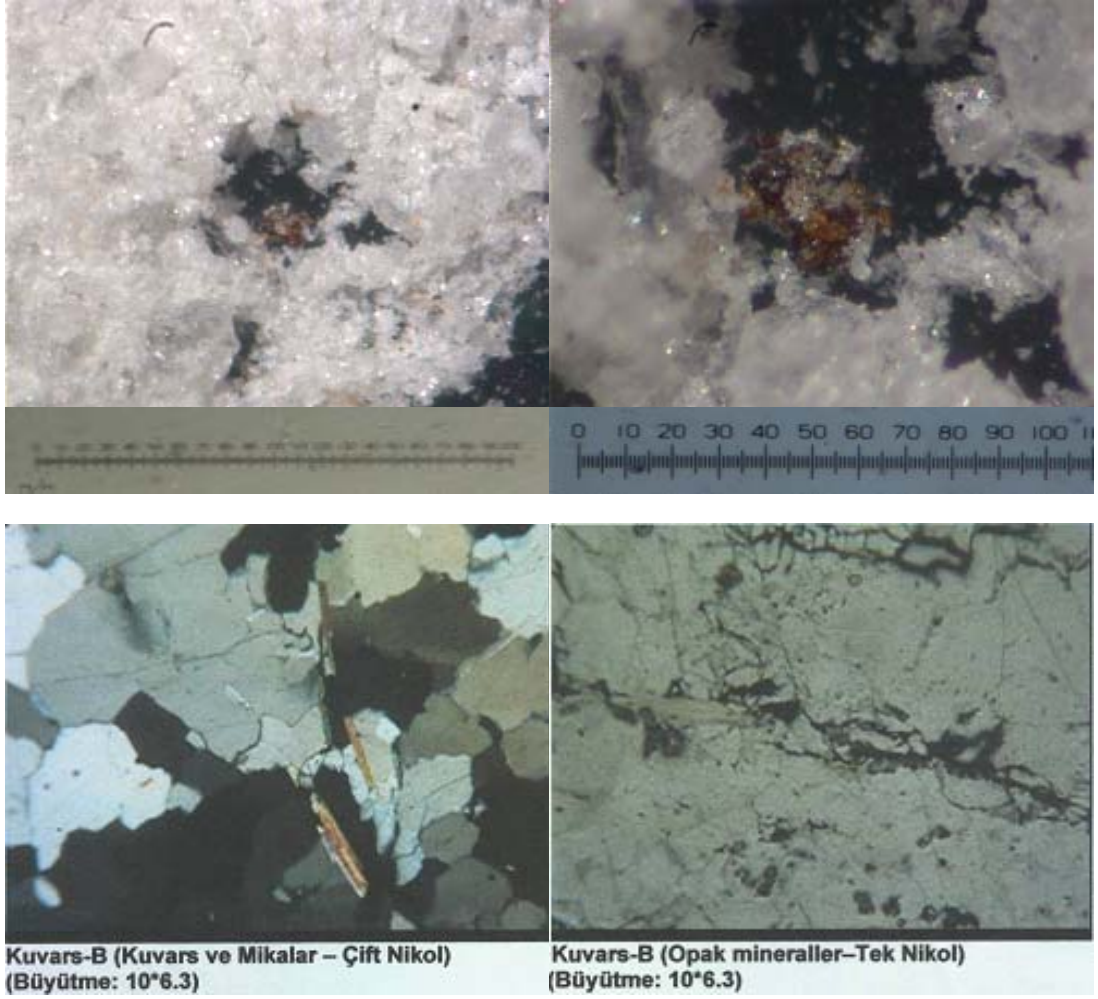
Şekil 4.1. Kuvars cevheri XRD analizi

MTA, Şişecam ve SDÜ Jeoloji Mühendisliği laboratuvarlarında yapılan makroskobik ve mikroskobik incelemeler sonucunda elde edilen analiz raporları değerlendirilmiştir. Makroskobik incelemelerde cevher örneğinde kuvarsın yanı sıra mika şistler ve albit mineralleri gözlenmiştir. Kayaç, taze kırılma yüzeylerinde açık gri renkli iken, alterasyon yüzeylerinde içerdiği demirin oksitlenmesine bağlı pas rengine sahiptir. Kayacın kesilme yüzeylerinde ise mikro kristalin kuvars yığılımlarından oluşan taneler beyaz, killer ise gri renklerde gözlenmiştir. Kayacın kırık ve çatlakları boyunca dolaşan sulardan çözünmüş demirin bir kısmı buralarda çökelmiştir. Ayrıca bazı seviyelerde kayacın yüksek oranda kil içeriğine bağlı olarak bünyesine aldığı sular opak minerallerin (hematit, magnetit ve ilmenit olabilir) oksitlenmesine neden olmuş ve kayacın rengini hafif beje değiştirmiştir. Mikroskobik incelemelerde ise; kuvars örneğinde granoblastik dokunun varlığını tespit edilmiştir. Granoblastik doku, metamorfizma sonucu oluşan bir dokudur. Mikalar ise metamorfik diferansiyasyona bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Granoblastik doku mikanın varlığını kuvvetlendirmiştir.

Yapılan makroskobik ve mikroskobik incelemeler değerlendirildiğinde, kuvars örneğinde  $Fe_2O_3$  taşıyıcı mineraller olarak hematit (kuvarsların üzerinde sıvamalar ve kuvars çatlaklarının arasını doldurmuş şekilde) ve mikanın (çoğunlukla muskovit, biyotit ve az miktarda flogopit minerali olarak) bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.2-4.3). Çift nikol ince kesit örneği görüntüsünde çift optik eksenli mineral olan mika gözlenirken, tek nikol ince kesit örneği görüntüsünde ise opak mineral olan hematit ve tek optik eksenli mineraller (silis mineralleri) gözlenmiştir.



Şekil 4.2. Kuvars cevherinin makroskobik incelemesi



Şekil 4.3. Kuvars cevherinin mikroskobik incelemesi

Kuvars cevherinin beyazlık “L” değeri beyazlık indeksi testi ile 82,18 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Kuvars cevheri beyazlık indeksi değerleri

L	a	b	$\frac{\text{Beyazlık}}{W}$	T	$\frac{\text{Parlaklık}}{R457}$	$\frac{\text{Sarılık}}{YI}$
82,18	2,67	13,16	36,36	-10,93	48,24	28,98

#### 4.2. Kuvars Cevherinin Tane Boyutuna Göre Sınıflandırılarak Ön Zenginleştirilmesi

Tezin ikinci faz çalışmaları öncesinde, kuvars cevherinin ön zenginleştirme ve kimyasal liç çalışmalarına hazır hale getirilmesi amacıyla, boyut küçültme işlemleri 4

aşamada gerçekleştirilmiştir. Ardından kimyasal liç çalışmaları öncesinde tane boyutuna göre ön zenginleştirme yapılmıştır.

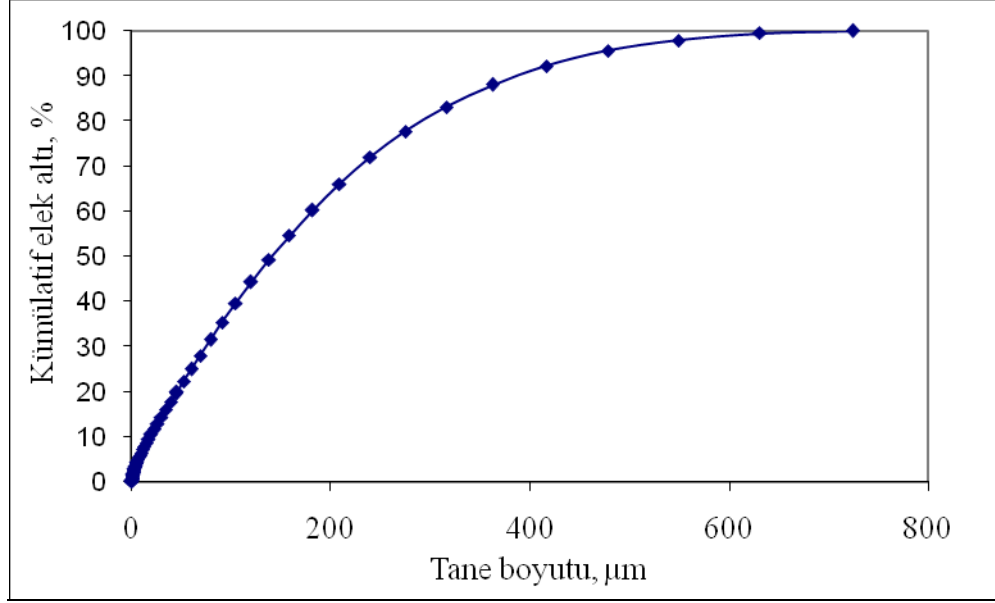
İlk aşamada, yaklaşık 5 cm boyutundaki kuvars cevheri kademeli olarak -8 mm boyutuna, ardından merdaneli kırıcı kullanılarak tamamı -4 mm boyutuna kırılmıştır.

İkinci aşamada, kırılmış kuvars cevherinden alınan temsili numuneler öncelikli olarak elek analizlerine tabi tutulmuş, 4000 - 3150 - 2000 - 1000 - 500 - 425 - 300 - 212 - 106 - 75 - 63 - 45 µm elek serileri kullanılarak sınıflandırılmıştır. Sınıflandırılan numunelerin kimyasal içerikleri belirlenmiştir (Çizelge 4.3). Elek fraksiyonlarına göre elde edilen analiz sonuçları incelendiğinde özellikle ince fraksiyonlarda (-106 µm) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> içeriğinin arttığı görülmektedir. Öğütme testleri sonrasında bu durum tekrar değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.3. Kuvars cevheri elek fraksiyonları kimyasal analiz sonuçları

Tane boyutu (µm)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	K.K
Kuvars cevheri	99,21	0,39	0,031	0,014	0,06	0,07	0,07	0,02	0,15
-3150+2000	99,29	0,23	0,028	0,029	0,03	0,09	0,12	0,03	0,15
-2000+1000	99,49	0,18	0,014	0,007	0,04	0,03	0,09	0,01	0,15
-1000+500	99,55	0,15	0,018	0,008	0,02	0,03	0,05	0,01	0,15
-500+425	99,63	0,06	0,013	0,006	0,02	0,04	0,07	0,01	0,15
-425+300	99,62	0,09	0,016	0,007	0,02	0,03	0,05	0,01	0,15
-300+212	99,63	0,08	0,019	0,003	0,02	0,03	0,06	0,01	0,15
-212+106	99,62	0,10	0,011	0,008	0,03	0,02	0,05	0,01	0,15
-106+75	99,19	0,36	0,025	0,012	0,04	0,06	0,15	0,02	0,15
-75+63	97,85	1,11	0,044	0,016	0,10	0,17	0,51	0,06	0,15
-63+45	96,90	1,64	0,070	0,024	0,26	0,19	0,69	0,07	0,15
-45	94,86	2,73	0,221	0,094	0,68	0,35	0,80	0,11	0,15

Kuru eleme sonrasında hazırlanan -500 µm boyutlu kuvars cevherinin tane boyut analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre numunenin tane boyutu dağılım grafiği Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Kuvars cevheri tane boyut dağılımı

Üçüncü aşamada kimyasal liç testleri için gerekli malzemenin 500 µm altına öğütülmesi amacıyla kullanılacak değirmen tipinin belirlenmesi için bilyeli (çelik, seramik, alümina) değirmen ve titreşimli halkalı (tungsten karbit) değirmen ile öğütme testleri gerçekleştirilmiştir. Her bir değirmen tipi ile kuvars cevheri tane boyutu 500 µm altına öğütülerek kimyasal içerikleri öğütme öncesi cevherin kimyasal içerikleri ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.4). Elde edilen verilere göre cevherin bünyesine en az Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği geçen değirmen tipinin alümina bilyeli değirmen olduğu belirlenmiş ve kuvars cevherinin öğütme işlemleri bu değirmende gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.4. Kuvars cevherinin öğütme işlemleri sonucu kimyasal analizleri

Açıklama	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	K.K	Öğütme Süresi (dk)
Öğütme Öncesi Cevher	99,21	0,39	0,031	0,014	0,06	0,07	0,07	0,02	0,15	
Çelik Bilyeli Değirmen	98,92	0,45	0,130	0,020	0,05	0,07	0,19	0,03	0,15	7
Seramik Bilyeli Değirmen	98,94	0,53	0,048	0,022	0,05	0,07	0,15	0,03	0,15	40
Alümina Bilyeli Değirmen	98,92	0,52	0,035	0,017	0,05	0,07	0,21	0,03	0,15	15
Titreşimli Halkalı Değirmen	98,82	0,55	0,041	0,021	0,05	0,10	0,23	0,03	0,15	

Dördüncü aşamada ise kırılmış kuvars numunesinin tamamı besleme miktarı, kritik hız ve öğütme süresi hesaplanarak alümina bilyeli değirmen ile 500 µm altına öğütülmüş ve kimyasal liç testlerine hazır hale getirilmiştir. Kimyasal liç işlemleri öncesi kuvars cevherinin kimyasal içerikleri, alümina bilyeli öğütme sonrası elde edilen değerler optimum olarak kabul edilmiştir. Buna göre kuvars cevheri kimyasal liç işlemleri öncesi 350 ppm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve 170 ppm TiO<sub>2</sub> içermektedir.

Kırılmış kuvars numunesinin elek fraksiyonlarına ait kimyasal analizlerinde (Çizelge 4.3) gözlenen alt fraksiyonlardaki yüksek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> içerikleri nedeniyle alümina bilyeli öğütme işlemi sonrası kuvars numunesi 500 - 425 - 300 - 212 - 106 - 75 - 63 - 45 µm elek serileri kullanılarak sınıflandırılmış ve her bir fraksiyonun kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Alümina bilyeli değirmende öğütülen kuvars numunesinin farklı tane boyutlarındaki kimyasal analizleri

Tane boyutu (µm)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	K.K
-500+425	99,63	0,06	0,013	0,006	0,02	0,04	0,07	0,01	0,15
-425+300	99,56	0,09	0,008	0,001	0,02	0,05	0,12	0,01	0,15
-300+212	99,58	0,09	0,011	0,001	0,02	0,04	0,11	0,001	0,15
-212+106	99,44	0,18	0,013	0,01	0,03	0,08	0,09	0,01	0,15
-106+75	98,86	0,55	0,024	0,01	0,05	0,11	0,21	0,03	0,15
-75+63	98,48	0,74	0,043	0,01	0,09	0,15	0,28	0,05	0,15
-63+45	98,16	0,94	0,049	0,02	0,09	0,16	0,37	0,05	0,15
-45	96,12	1,97	0,122	0,23	0,41	0,31	0,52	0,17	0,15

Alümina bilyeli öğütme sonrası elek fraksiyonlarına göre sınıflandırılan kuvars numunelerinin kimyasal analizlerindeki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri incelendiğinde, -106 µm'den itibaren yüksek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği görülmüştür. Bu durumda, öğütülmüş kuvars numunesinde, tane boyutuna göre zenginleştirme yapılarak -106 µm'den itibaren alt fraksiyonlar ayrılmıştır ve kimyasal liç testlerinde -500+106 µm boyut aralığındaki numunenin kullanılması amacıyla ön zenginleştirme işlemi yapılmıştır. Böylece başlangıçta öğütülmüş kuvars numunesindeki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği 350 ppm ve TiO<sub>2</sub> içeriği 170 ppm iken, tane boyutuna göre ön zenginleştirme işlemi ile Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği 88 ppm'e, TiO<sub>2</sub> içeriği de 71 ppm'e düşürülmüştür. Elde edilen -500+106 µm ve -106 µm kuvars numunelerinin kimyasal analizi Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Tane boyutuna göre zenginleştirme işlemi sonrası kuvars numunesinin kimyasal analizi

Tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	K.K
-500+106	99,60	0,0553	0,0088	0,0071	0,017	0,034	0,14	0,015	0,15
-106	97,91	1,05	0,0595	0,0675	0,16	0,183	0,35	0,075	0,15

### 4.3. Kuvars Cevherinin Kimyasal Liç Yöntemiyle Saflaştırılması

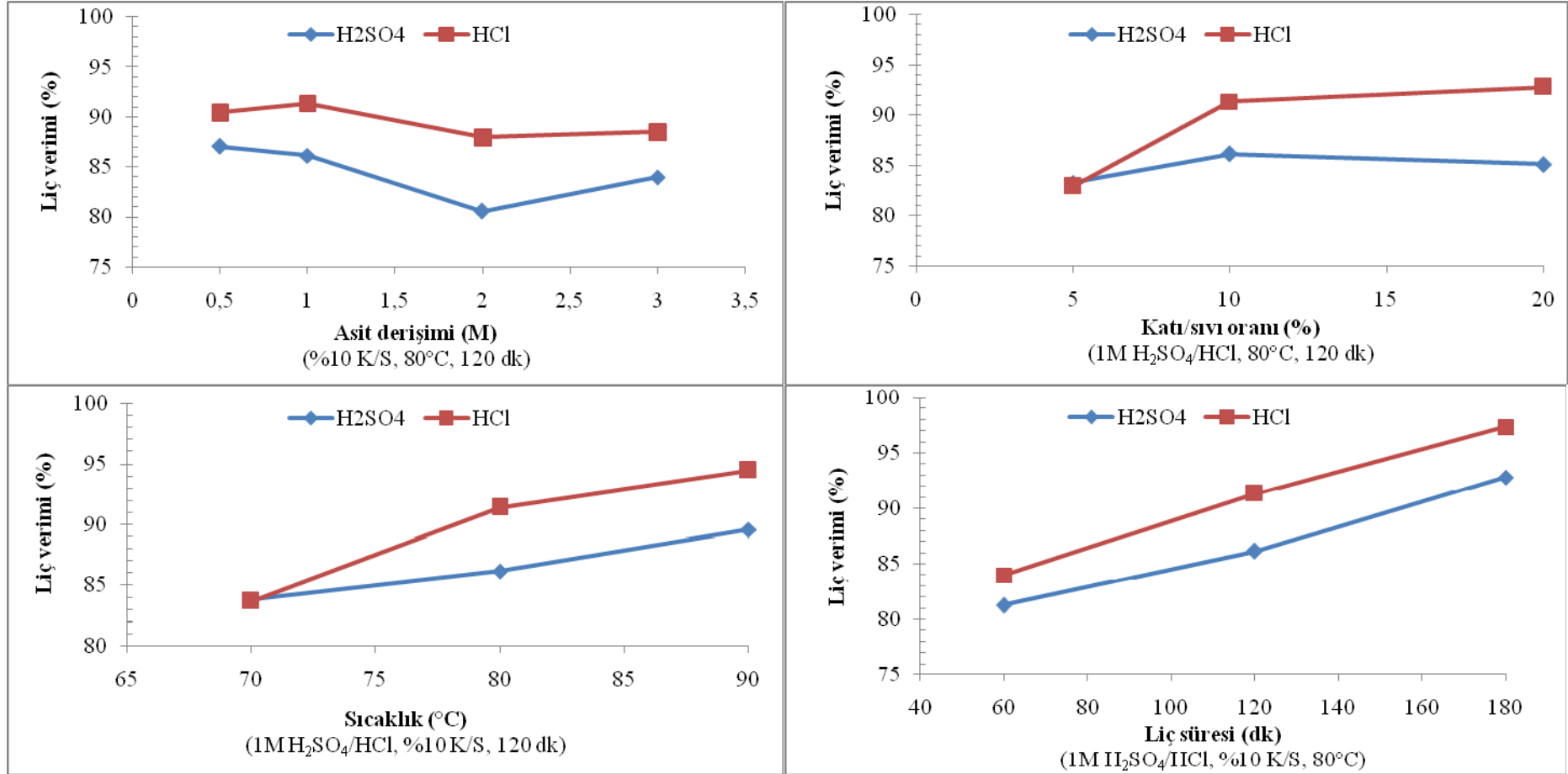
Tez çalışmasının üçüncü fazının ana amacı kuvars cevherinden safsızlıkların uzaklaştırılması için çeşitli inorganik asitler ve indirgeyici reaktifler ile liç edilebilirliğinin test edilmesidir. Bu amaçla yürütülen çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada liç parametreleri ve çalışma aralıklarının değerlendirilmesi, uygun reaktif sistemlerinin seçimi amacıyla ön liç testleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ön liç testlerinden elde edilen verilerle Yates deneysel düzen tekniğine göre parametrelerin uygun çalışma aralıkları belirlenerek kimyasal liç testleri gerçekleştirilmiştir. Farklı faktörlerin (katı/sıvı oranı, reaktif derişimi, sıcaklık, liç süresi) liç performansı üzerine etkileri belirlenmiş ve etkiler ANOVA yöntemiyle değerlendirilmiştir. Son aşamada ise iki aşamalı liç testleri gerçekleştirilmiştir. Belirtilen aşamalarda elde edilen bulgular tezin bu kısmında detaylı olarak verilmiştir.

#### 4.3.1. Ön liç testleri

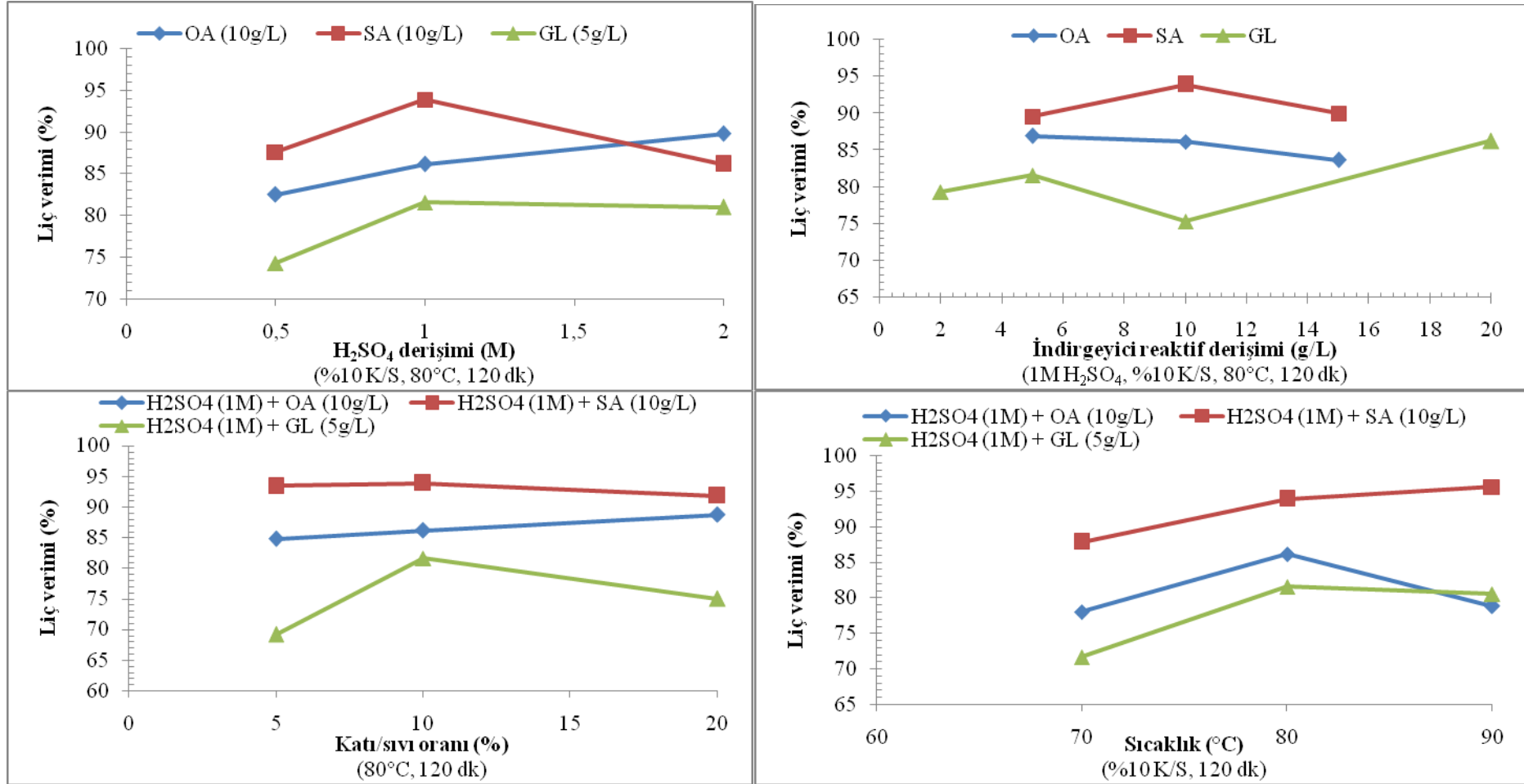
Ön liç testleri, kimyasal liç koşulları olarak farklı asit etkinliklerini test etmek üzere -500+106  $\mu\text{m}$  boyutunda hazırlanan kuvars cevheri ile gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, asidik ortamdaki farklı indirgeyici reaktifler (oksalik asit, sitrik asit, hidrojen peroksit) de test edilmiştir. Şekil 4.5-4.11 farklı asit ve indirgeyici reaktif türlerinin, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve liç süresi parametrelerinin liç verimlerine olan etkilerini göstermektedir. Liç testlerinde sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hidroklorik asit (HCl), oksalik asit (OA), sitrik asit (SA), fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), perklorik asit (HClO<sub>4</sub>), nitriлотriasetik asit (NTA) ve etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) kullanılmıştır. Ayrıca H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde indirgeyici reaktif olarak oksalik asit, sitrik asit, glikoz (GL) ve

hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ )'in de liç verimlerine etkileri karşılaştırılmıştır. Liç verimleri, kuvars cevheri içeriğindeki  $Fe_2O_3$  miktarındaki azalma dikkate alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler değerlendirilerek, ikinci aşamada kimyasal liç testlerinde  $2^n$  tam faktöriyel deney tasarımı ile Yates deneysel düzen tekniğine göre faktörler ve çalışma aralıkları belirlenmiştir.

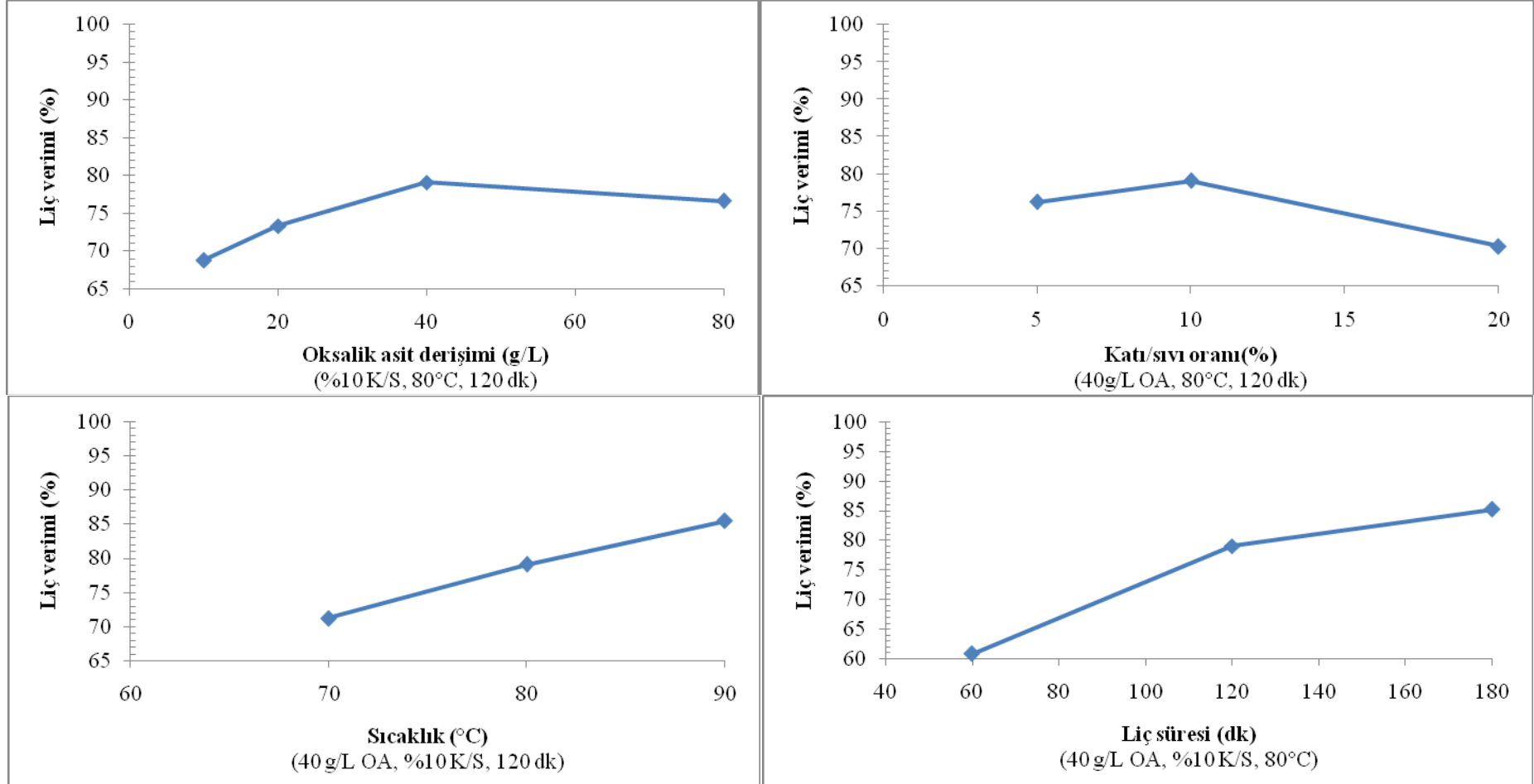




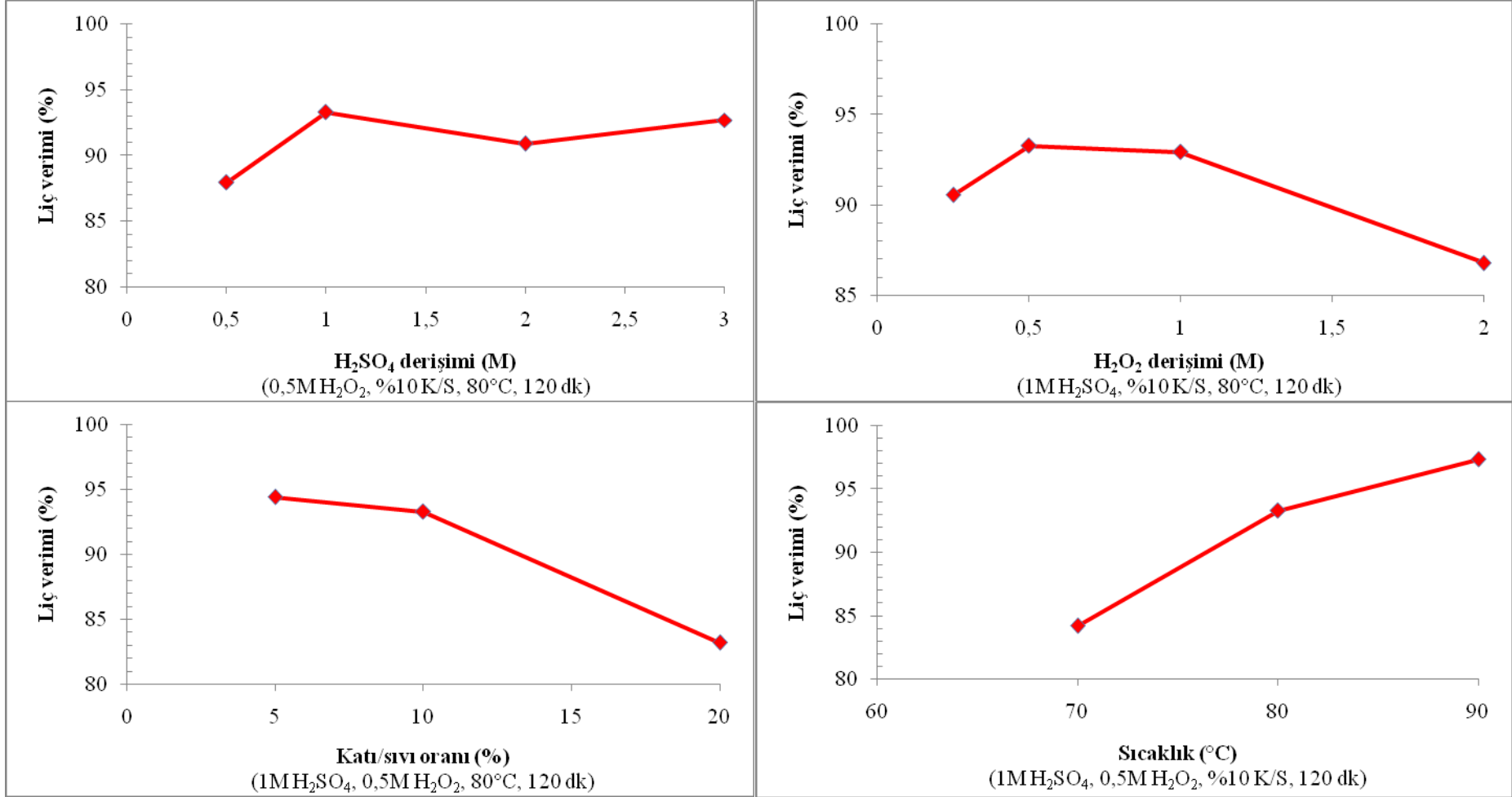
Şekil 4.5. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl liçi parametrelerinin liç verimine etkileri



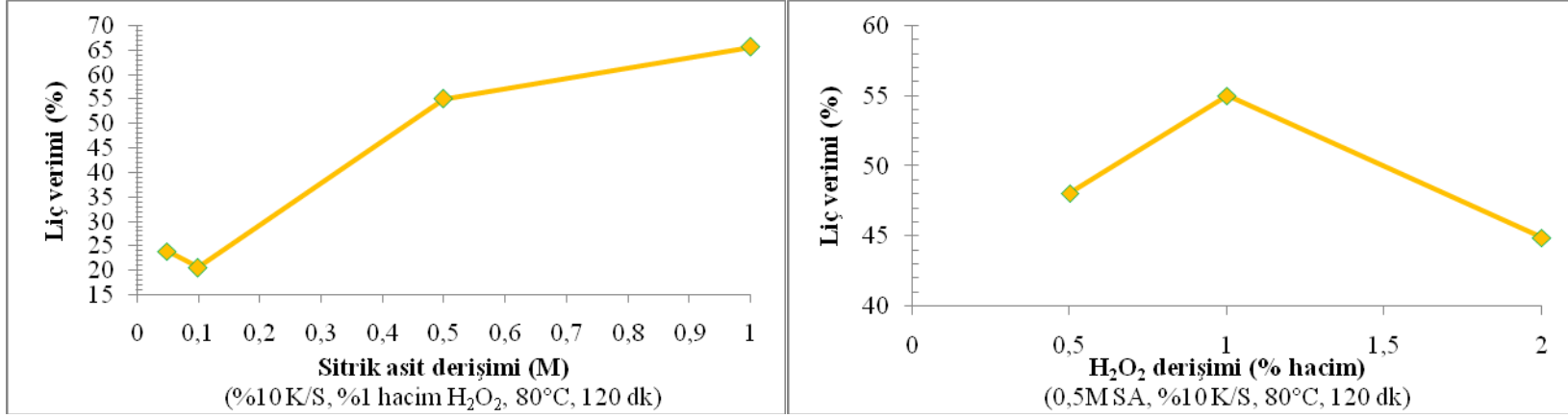
Şekil 4.6. İndirgeyici reaktiflerin liç verimine etkileri



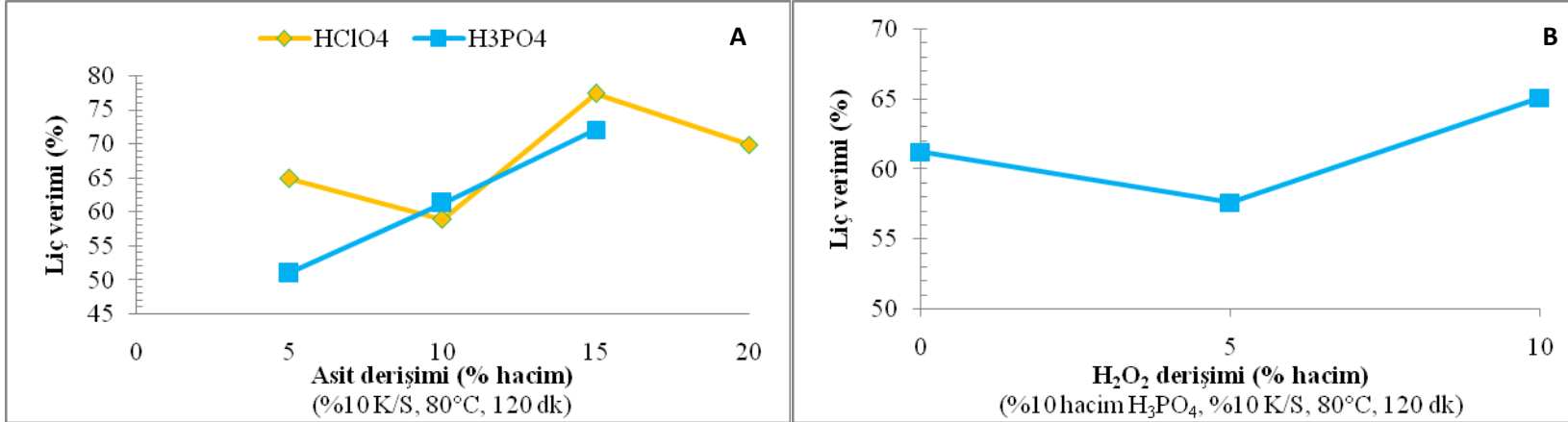
Şekil 4.7. Oksalik asit liçi parametrelerinin liç verimine etkileri



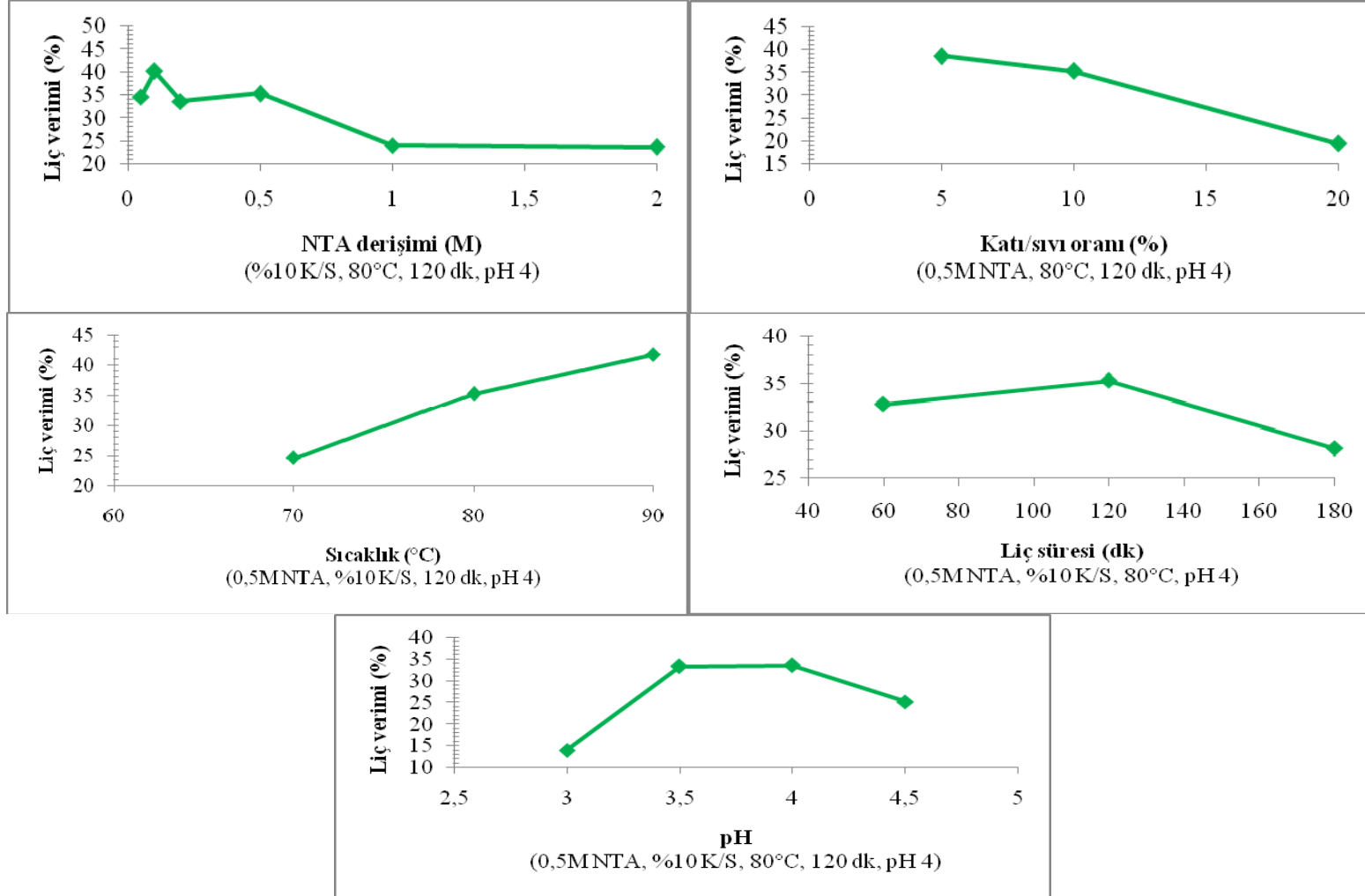
Şekil 4.8.  $H_2O_2$  ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi parametrelerinin liçi verimine etkileri



Şekil 4.9. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi parametrelerinin liç verimine etkisi



Şekil 4.10. HClO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liçinde asit derişimlerinin (A) ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liçinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin (B) liç verimine etkisi



Şekil 4.11. NTA liçi parametrelerinin liç verimine etkileri

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl liçi deneylerinde asit derişimi, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve liç süresi parametrelerinin liç verimine etkileri incelenmiştir. Buna göre, 0,5 ve 1M asit derişimlerinde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma amacıyla daha yüksek verimler elde edilirken, en yüksek liç veriminin %10 katı/sıvı oranında elde edildiği, her iki asit tipinde de sıcaklık ve liç süresi arttıkça liç verimlerinin de arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.5).

İndirgeyici reaktif olarak oksalik asit, sitrik asit ve glikozun kullanıldığı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneylerinde bu reaktiflerin liç verimine etkileri incelenmiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi verileri ile oksalik asidin liç verimine etkisi karşılaştırıldığında, 1 M ve 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisine 10 g/L oksalik asit eklendiğinde liç veriminin yaklaşık %80'den %90'a yükseldiği görölmektedir. Benzer durum sitrik asidin indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı testlerde de görölmektedir; özellikle 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisine 10 g/L sitrik asit ilavesiyle liç verimi yaklaşık %94'e çıkmıştır. Glikozun indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı testlerdeki liç verimleri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi ile kıyaslandığında dikkate değer artışlar görölmemektedir. 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisine 20 g/L glikoz eklendiğinde liç veriminde artış olduğu saptanmıştır, ancak elde edilen liç verimi (%86,3), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi (deney koşulları; 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %10 K/S, 80°C, 120 dk) liç verimi (%86,1) ile yaklaşık aynıdır. Bu durum kimyasal liç testlerinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve glikoz derişimleri belirlenirken dikkate alınmıştır. Diğer deneysel koşullar incelendiğinde, katı/sıvı oranının %5'den %10'a yükseldiği deneylerde liç verimlerinde artış gözlenmiştir. Benzer olarak sıcaklığın artmasıyla da liç verimleri paralel olarak artmaktadır (Şekil 4.6).

Oksalik asit liçi deneylerinde 40 g/L oksalik asit derişiminde en yüksek liç verimi elde edilirken bu değer 80 g/L'ye arttırıldığında liç veriminin düştüğü görölmektedir. Mineral yüzeyindeki FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oluşumu, mineralin pasifleşmesine ve demir çözünme veriminin düşük olmasına neden olabilmektedir (Şekil 2.2). Sıcaklık ve liç süresi parametrelerindeki değişimler incelendiğinde, sıcaklık ve liç süresi artışı ile liç veriminin de arttığı görölmektedir (Şekil 4.7). Ancak oksalik asit liç verimleri, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl liçi, oksalik asit, sitrik asit ve glikozun indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneyleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.6-4.7) liç verimlerinin (maksimum %85,5) kısmen daha düşük olduğu saptanmıştır. Bu nedenle, tam faktöriyel deney tasarımında oksalik asit liçi testleri yer almamıştır.

Asidik çözeltilerde kullanılan  $H_2O_2$  indirgeyici özellik göstermektedir. Bu nedenle 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde kullanılan 0,5 M  $H_2O_2$  liç verimini %86,1'den %93,3'e yükseltmektedir. Aynı deney koşullarında (%10 K/S, 1 M  $H_2SO_4$ , 90°C, 120 dk) yapılan testlerde  $H_2SO_4$  liçi liç verimi %89,6 iken, 0,5 M  $H_2O_2$  eklendiğinde liç verimi %97,4'e yükselmektedir (Şekil 4.8). Bu durum asidik çözeltilerde indirgeyici reaktif olarak kullanılan  $H_2O_2$ 'in etkin bir reaktif olduğunu göstermektedir. Sitrik asit çözeltisinde  $H_2O_2$ 'in indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı liç deneylerinde en yüksek liç verimi, 1 M sitrik asit, %1 hacim  $H_2O_2$ , %10 K/S, 80°C, 120 dk deney koşullarında, %65,68 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.9).

$H_2SO_4$  ve HCl reaktiflerine alternatif olarak kullanılabilen  $HClO_4$  ve  $H_3PO_4$  reaktiflerinin de liç verimine etkileri incelenmiştir. Bu asitler ile  $H_2SO_4$  ve HCl liçi deneylerinde elde edilen liç verimleri kadar yüksek değerler elde edilememiştir. Aynı koşullarda (%15 hacim asit derişimi, %10 K/S, 80°C, 120 dk) gerçekleştirilen  $HClO_4$  ve  $H_3PO_4$  liçi deneyleri ile sırasıyla %77,4 ve %72,1 liç verimi elde edilmiştir.  $H_3PO_4$  liçi deneylerinde liç verimini arttırmak amacıyla indirgeyici reaktif olarak  $H_2O_2$  ilavesi yapılmış, liç verimi %61,3'ten %65,1'e yükselmiştir (Şekil 4.10). Elde edilen bu veriler, ikinci aşamada yapılan kimyasal liç testleri için deney koşulları belirlenirken dikkate alınmıştır.

$Ca^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  gibi metal iyonları ile koordinasyon bileşikleri oluşturduğu bilinen NTA ve EDTA reaktiflerinin liç verimine etkileri incelendiğinde, NTA'nın kullanıldığı liç deneylerinde en fazla %41,8 liç verimi elde edilirken (Şekil 4.11), EDTA ile düşük liç verimleri (%37) elde edildiğinden ve EDTA etkin bir reaktif olarak kullanılmadığından tam faktöriyel deney tasarımında yer almamaktadır.

#### **4.3.2. Ana kimyasal liç testleri ve ANOVA analizi**

Ön liç testlerinden elde edilen verilerle, Yates deneysel düzen tekniğine göre oluşturulan kimyasal liç testlerinin parametreleri ve çalışma aralıkları belirlenmiştir. Buna göre inorganik asitler ( $H_2SO_4$ , HCl,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$ ), organik asit (sitrik asit),  $H_2SO_4$  ile indirgeyici reaktifler (oksalik asit, sitrik asit, glikoz ve hidrojen peroksit) ve  $Fe^{+3}$  iyonu ile koordinasyon bileşikleri oluşturabilen NTA kullanılarak kimyasal liç testleri gerçekleştirilmiştir.



Deneyleerde birden fazla faktör bulunduğundan faktöriyel deney tasarımı yönteminden faydalanılmıştır. Yöntem, faktörlerin bir arada değiştiği, birbirlerinden etkilendiği ve bu değişimlerin ayrı ayrı ortaya konduğu bir tasarımıdır. Faktöriyel tasarımı ile, her bir faktör seviyesinin tüm mümkün kombinasyonları deneye katılmıştır (Olds vd., 2003; Uslu, 2007).

Kimyasal liç testlerinde 2<sup>n</sup> tam faktöriyel deney tasarımı ile 4 farklı faktör dikkate alınmış, elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri ile parametreler arasındaki ilişkiler ANOVA analizi ile değerlendirilmiş ve Minitab 14 İstatistik Programı ile model oluşturulmuştur.

Deney sonuçlarının Yates deneysel düzen tekniği kullanılarak yapılan analizlerinde ana etkiler ve girişimler de göz önünde bulundurulmuş ve deney sonuçlarıyla, etkin parametreler (>%95 önem) arasında doğrusal bir ilişki olduğu varsayılarak etkin değerlere bağlı bir model oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modele göre hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri Minitab 14 İstatistik Yazılımı kullanarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar ile hesaplanan veriler arasındaki tutarlılık regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) ile değerlendirilmiştir. Bu aşamada gerçekleştirilen her bir grup deneysel işlem, öncelikle ayrı ayrı değerlendirilmiş, sonrasında genel değerlendirme yapılmıştır.

- **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi**

Çizelge 4.6 tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşulları ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi işlemleri sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimini (DUV) göstermektedir. TiO<sub>2</sub> uzaklaştırma verimi değerleri, DUV ile kıyaslandığında çok düşük olduğundan çizelgelerde yer almamıştır. Son aşamada tüm kimyasal liç testlerinden elde edilen TiO<sub>2</sub> uzaklaştırma verimleri ile genel bir değerlendirme yapılmıştır. Testler Yates metodu ile uyumlu olarak numaralandırılmıştır. Çizelge 4.7'de (a) faktörü, katı/sıvı oranının yüksek seviyede, diğer faktörlerin düşük seviyede kullanıldığını; (cd) faktörü, sıcaklık ve liç süresi değerlerinin yüksek, katı/sıvı oranı ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin düşük seviyede olduğunu belirtmektedir. Faktörlerde görülen (+) ve (-) işaretler de sırasıyla faktörlerin yüksek ve düşük

seviyede kullanıldığını göstermektedir. (0) ile gösterilen işlemler, orta nokta (orta seviye) deneylerini temsil etmektedir.

Çizelge 4.7. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi 2<sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri

Test no	İşlem	A (K/S)	B (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	C (sıcaklık)	D (süre)	A (%)	B (M)	C (°C)	D (dk)	DUV <sup>a</sup> (%)
1	(1)	-	-	-	-	10	0,5	70	120	61,3
2	a	+	-	-	-	20	0,5	70	120	68,8
3	b	-	+	-	-	10	1,0	70	120	67,6
4	ab	+	+	-	-	20	1,0	70	120	70,1
5	c	-	-	+	-	10	0,5	90	120	79,6
6	ac	+	-	+	-	20	0,5	90	120	66,9
7	bc	-	+	+	-	10	1,0	90	120	86,6
8	abc	+	+	+	-	20	1,0	90	120	85,1
9	d	-	-	-	+	10	0,5	70	180	68,0
10	ad	+	-	-	+	20	0,5	70	180	78,8
11	bd	-	+	-	+	10	1,0	70	180	78,4
12	abd	+	+	-	+	20	1,0	70	180	74,8
13	cd	-	-	+	+	10	0,5	90	180	82,6
14	acd	+	-	+	+	20	0,5	90	180	84,9
15	bcd	-	+	+	+	10	1,0	90	180	78,4
16	abcd	+	+	+	+	20	1,0	90	180	82,6
17	0	0	0	0	0	15	0,75	80	150	80,7
18	0	0	0	0	0	15	0,75	80	150	82,3
19	0	0	0	0	0	15	0,75	80	150	78,6

<sup>a</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi verilerine göre; en yüksek DUV %10 K/S oranı, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminde, 90°C’de, 120 dk liç süresi sonunda %86,6 olarak (bc testinde) elde edilmiştir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi sonunda elde edilen kuvars ürününün beyazlık değeri 90,6 olarak belirlenmiştir.

Yates deney düzeneği oluşturulurken hesaplama işlemlerinde aşağıdaki sıralama izlenmiştir. Ana etkiyi ve girişimleri belirlemek üzere çeşitli faktörlerin çalışıldığı durumlarda tam faktöriyel dizayn çalışmalarına uygulanan ANOVA yöntemi, etkili, gerçek bir değerlendirme yöntemidir (Özensoy, 1982; Montgomery, 1991; Milton ve Arnold, 1995).

- a) 1. kolon 2<sup>4</sup> faktöriyel deney tasarımına göre Yates sıralamasıdır (4 parametrenin liç işlemine etkisi araştırılmıştır). Bu tez çalışmasında a: katı/sıvı oranı, b: asit derişimi, c: sıcaklık, d: liç süresini; indirgeyici reaktif kullanıldığı durumlarda

ise a: katı/sıvı oranı, b: asit derişimi, c: indirgeyici reaktif derişimi, d: sıcaklığı belirtmektedir.

- b) 2. kolon Yates sıralamasına göre yapılan liç deneyleri sonunda elde edilen  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimlerini göstermektedir.
- c) 3, 4, 5 ve 6. kolonlar Yates metoduna göre yapılan hesaplamaları göstermektedir. 3. kolonda 2. kolondaki sonuçlar sırasıyla çiftlere ayrılmış, yukarıdan aşağıya doğru bu çiftler toplanarak üst yarı kolona, alt değer üst değerden çıkarılarak diğer yarı kolona yerleştirilmiştir. Deneyler 4 parametre ile yapıldığı için bu işlem aynı şekilde 4, 5 ve 6. kolonlar için tekrarlanmıştır. 6. kolonun ilk değeri, 16 test sonucu elde edilen toplam deneysel liç verimine eşit olmalıdır, bu durum Yates metodunun doğru uygulandığını göstermektedir.
- d) 7. kolon Yates metoduna göre etkileri göstermektedir.
- e) 8. kolon, etki değerinin hesaplanmasını göstermektedir. Yates metoduna göre etki değeri 6. kolonun  $2^{n-1}$ 'e bölümü ile hesaplanmaktadır.
- f) 9. kolon, 6. kolonun karesinin  $2^n$ 'e bölümü ile elde edilmiştir.
- g) 10. kolon F (hesap) kolonudur. 9. kolonun standart hataya ( $S^2$ ) bölümünden bulunmuştur. Deneysel koşulların orta değerlerinde gerçekleştirilen merkez nokta deneyleri (Test no 17, 18, 19) dikkate alınarak standart hata ( $S^2$ ) değeri hesaplanmıştır.
- h) 11. kolon önem kolonunu göstermektedir. Önem kolonu F olasılık dağılımından hesaplanmıştır. Önem testlerinde  $> \%95$  güven aralığı değerleri dikkate alınmıştır.
- i) 12. kolon, model denklemine göre hesaplanan  $Fe_2O_3$  ve  $TiO_2$  uzaklaştırma verimlerini göstermektedir.

ANOVA analizinde, 10. kolonda F (hesap) değerinin hesaplanması amacıyla deneysel hataların (standart hata;  $S^2$ ) bulunması gerekmektedir. Deneysel hatalar için her deney setinde 3 adet tekrarlı merkez nokta deneyleri (Çizelge 4.7, Test 17-18-19) yürütülmüştür. Merkez nokta deneyleri deneysel koşulların orta değerlerinde gerçekleştirilmiştir (%15 K/S oranı, 0,75M  $H_2SO_4$  derişimi, 80°C, 150 dk). Çizelge 4.7'de gösterilen merkez nokta deney sonuçları dikkate alınarak  $Fe_2O_3$  için standart hata değeri 3,3 olarak hesaplanmıştır.

Yates deneysel düzen tekniğine göre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine göre elde edilen deney sonuçları ANOVA yöntemi ile birleştirilerek H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi için tablo halinde düzenlenmiştir (izelge 4.8). Diğer kimyasal liç testlerinden elde edilen deney sonuçları ile ilgili detaylar izelge A.1-A.9’da verilmiştir.

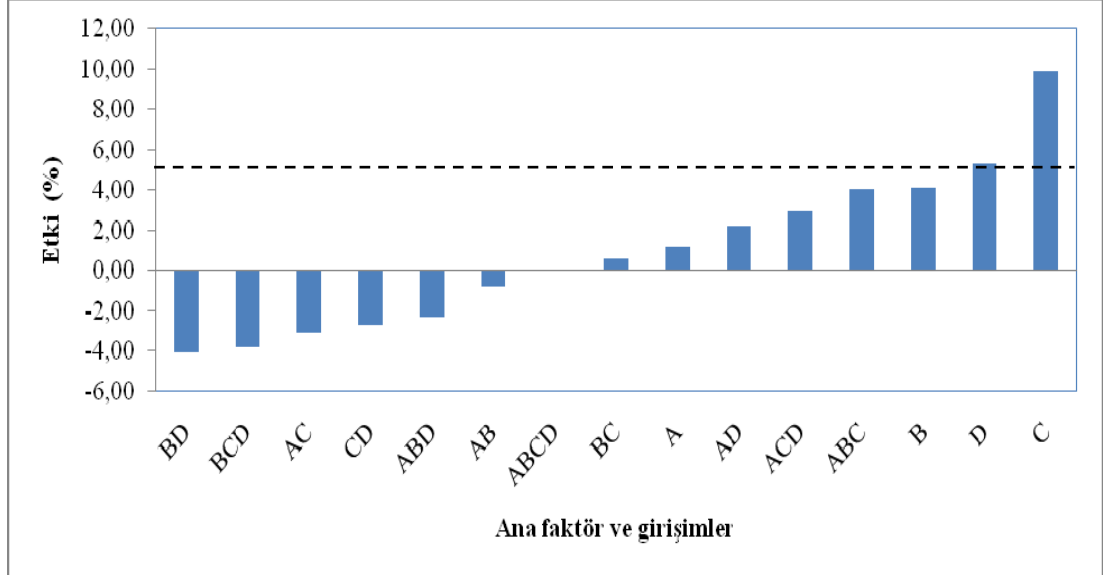
Cizelge 4.8. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV <sup>a</sup> (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 <sup>4-1</sup>	(6 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (9)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	HDUV <sup>b</sup> (%)
-	61,3	130,0	267,7	585,9	1214,3	-					61,7
a	68,8	137,7	318,2	628,4	9,5	A	1,19	5,7	1,7	72%	68,9
b	67,6	146,5	299,9	-4,1	32,9	B	4,12	67,8	20,5	98%	71,8
ab	70,1	171,7	328,5	13,6	-6,4	AB	-0,80	2,5	0,8	55%	70,8
c	79,6	146,7	10,0	32,9	79,1	C	9,89	391,1	118,1	100%	76,6
ac	66,9	153,2	-14,1	0,0	-24,8	AC	-3,10	38,4	11,6	96%	69,4
bc	86,6	167,5	7,2	6,1	4,5	BC	0,57	1,3	0,4	42%	82,9
abc	85,1	161,0	6,5	-12,5	32,5	ABC	4,06	66,0	19,9	98%	83,9
d	68,0	7,5	7,7	50,5	42,5	D	5,31	112,9	34,1	99%	68,9
ad	78,8	2,5	25,2	28,6	17,7	AD	2,22	19,7	5,9	91%	76,1
bd	78,4	-12,6	6,5	-24,1	-32,9	BD	-4,12	67,8	20,5	98%	75,2
abd	74,8	-1,5	-6,5	-0,7	-18,7	ABD	-2,33	21,8	6,6	92%	74,2
cd	82,6	10,8	-5,0	17,5	-21,8	CD	-2,73	29,8	9,0	94%	88,2
acd	84,9	-3,6	11,1	-13,0	23,4	ACD	2,93	34,3	10,4	95%	81,0
bcd	78,4	2,3	-14,4	16,1	-30,5	BCD	-3,81	58,0	17,5	98%	81,9
abcd	82,6	4,2	1,9	16,4	0,2	ABCD	0,03	0,0	0,0	2%	82,9

<sup>a</sup> deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

<sup>b</sup> hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

Çizelge 4.8’de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi analiz sonuçları ile yapılan hesaplamalarla elde edilen etki değerleri ve DUV’ni etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



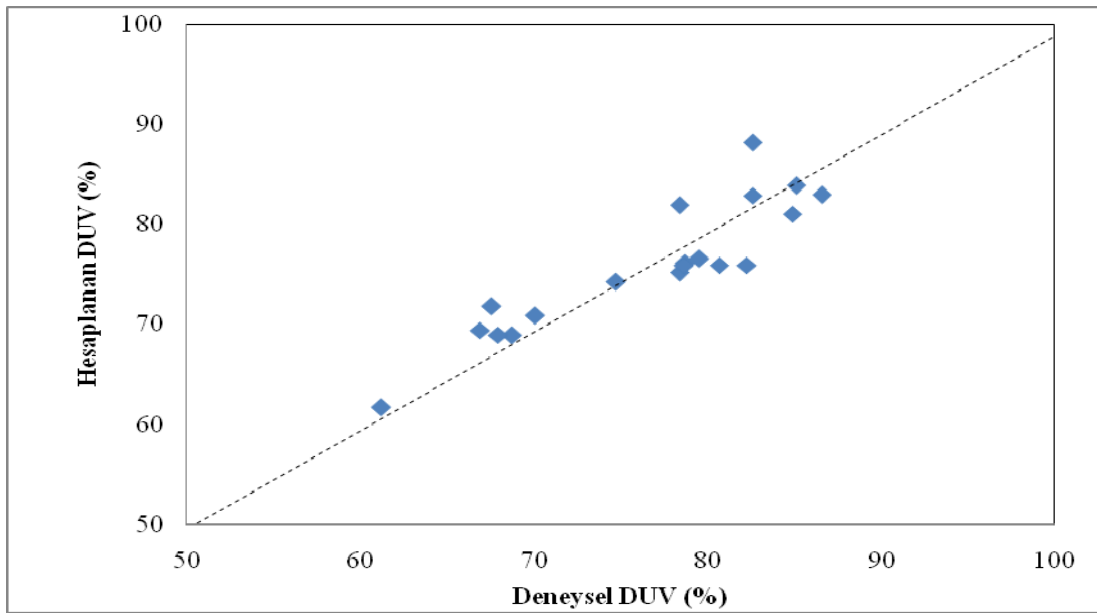
Şekil 4.12. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Test edilen deneysel koşullarda DUV üzerinde K/S oranı (A) ana etkisinin düşük olduğu görülmüştür. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin (B) DUV üzerinde pozitif etki yaptığı görülmüştür, tüm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimlerinde yüksek verim elde edilmiştir. Sıcaklık (C) ve liç süresi (D) ana etkilerinin DUV üzerinde pozitif etkili olduğu görülmektedir, yüksek sıcaklık değerlerinde yüksek verimler elde edilmekte ve liç süresiyle orantılı şekilde DUV de artmaktadır. < %±5 etki değerine sahip olan faktörler önemli derecede etkin değildir.

F olasılık dağılımından elde edilen önem düzeyi değerlerine göre deneylerde etkin olan parametreler belirlenmiş ve ana faktör ve girişimler dikkate alınarak Minitab 14 İstatistik Yazılımı ile bir model oluşturulmuştur. Minitab 14 istatistiksel yazılımından hesaplanan regresyon katsayıları Ek B’de verilmiştir. Oluşturulan modele göre elde edilen ampirik denklem (Denklem 4.1) ile liç verimleri tahmin edilmiş, deney sonuçları ile tahmin edilen veriler arasındaki tutarlılık dağılım diyagramı ile gösterilmiş ve regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) ile değerlendirilmiştir.

$$Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 75,894 + 2,059X_2 + 4,944X_3 + 2,656X_4 - 1,549X_1X_3 + 2,031X_1X_2X_3 - 2,059X_2X_4 - 1,904X_2X_3X_4 \quad (R^2:0,76) \quad (4.1)$$

Yukarıdaki ampirik denklemlerde belirlenen önem düzeyinden (<%95 güven aralığı) düşük faktörler ve girişimler dikkate alınmamıştır. Denklem 4.1’de belirtilen X1, X2, X3 ve X4 değişkenleri, test edilen dört faktörü temsil eden kodlanmış boyutsuz faktörlerdir. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri ile yukarıdaki model denklemleri göz önüne alınarak hesaplanmış olan verimler Şekil 4.13’te dağılım diyagramı halinde gösterilmiştir.



Şekil 4.13. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı

Şekil 4.13’te DUV dağılım grafiğinde deneysel sonuçlar ile regresyon modellerinden hesaplanan değerlerin birbiriyle kısmen orantılı olduğu görülmektedir. Regresyon katsayıları (R<sup>2</sup>) modelin uygunluğunu test etmek amacıyla değerlendirildiğinde test edilen liç şartlarında liç etkinliğinin tahmin edilmesi kısmen mümkün olduğu görülmektedir.

- **HCl liçi**

Çizelge 4.9 tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşulları ile HCl liçi işlemleri sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerini

göstermektedir. HCl ile yapılan kimyasal liç deneyleri sonucunda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerini etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Çizelge A.1’de verilen etki değerleri dikkate alınarak Şekil 4.14’te gösterilmiştir.

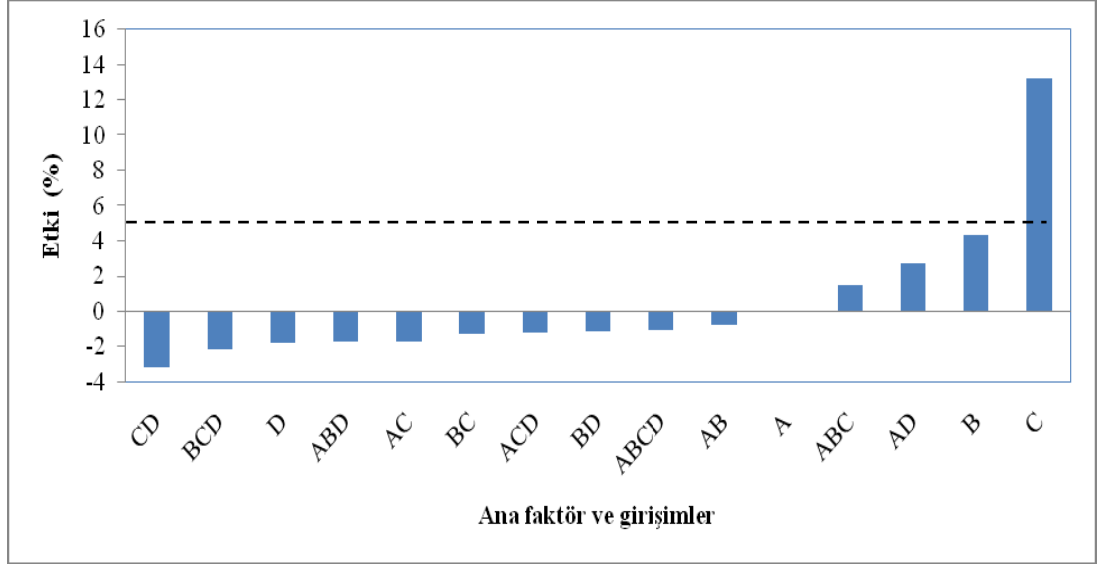
Çizelge 4.9. HCl liçi 2<sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri

Test no	İşlem	A (K/S)	B (HCl)	C (sıcaklık)	D (süre)	A (%)	B (M)	C (°C)	D (dk)	DUV <sup>a</sup> (%)
1	(1)	-	-	-	-	10	0,5	70	120	64,8
2	a	+	-	-	-	20	0,5	70	120	64,1
3	b	-	+	-	-	10	1,0	70	120	70,9
4	ab	+	+	-	-	20	1,0	70	120	67,2
5	c	-	-	+	-	10	0,5	90	120	83,4
6	ac	+	-	+	-	20	0,5	90	120	76,7
7	bc	-	+	+	-	10	1,0	90	120	86,1
8	abc	+	+	+	-	20	1,0	90	120	86,5
9	d	-	-	-	+	10	0,5	70	180	60,6
10	ad	+	-	-	+	20	0,5	70	180	69,1
11	bd	-	+	-	+	10	1,0	70	180	70,1
12	abd	+	+	-	+	20	1,0	70	180	72,8
13	cd	-	-	+	+	10	0,5	90	180	77,4
14	acd	+	-	+	+	20	0,5	90	180	79,3
15	bcd	-	+	+	+	10	1,0	90	180	79,2
16	abcd	+	+	+	+	20	1,0	90	180	76,9
17	0	0	0	0	0	15	0,75	80	150	77,3
18	0	0	0	0	0	15	0,75	80	150	72,8
19	0	0	0	0	0	15	0,75	80	150	74,3

<sup>a</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

HCl liçi verilerine göre; en yüksek DUV %20 K/S oranı, 1M HCl derişiminde, 90°C’de, 120 dk liç süresi sonunda %86,5 olarak (abc testinde) elde edilmiştir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen HCl liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 90,5 olarak belirlenmiştir.





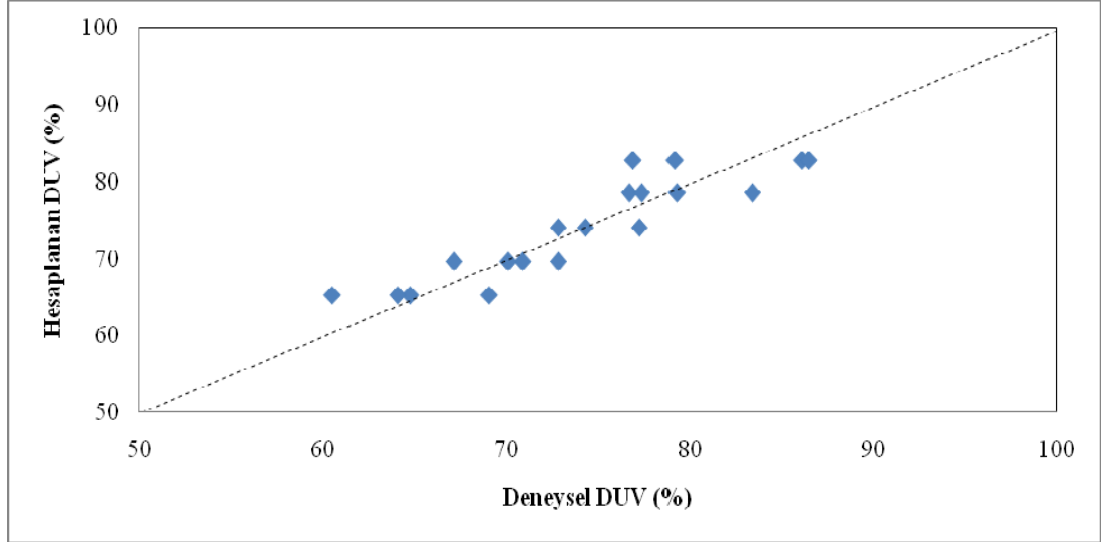
Şekil 4.14. HCl liçi deneylerinden elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

HCl liçi deneylerinden elde edilen verilere göre DUV değerlerine etki eden ana faktörler incelendiğinde HCl derişimi (B) ve sıcaklık (C) ana faktörlerinin liç verimi üzerinde pozitif etkisinin olduğu görülmüştür. Bu durumda, tesisteki uygulamalarda yüksek seviyede kullanılacak HCl derişimi ve sıcaklık değerlerinde yüksek verimler elde edilebilecektir. K/S oranı (A) ana faktörünün DUV üzerinde hemen hemen hiçbir etkisi gözlenmemiştir. Bu sebeple Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma amacıyla gerçekleştirilecek uygulamalarda K/S oranı yüksek seviyede kullanılabilir. Liç süresi (D) faktörü ise ana faktör olarak etkin bulunmamıştır.

HCl liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklemler aşağıda verilmiştir (Denklem 4.2).

$$Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 74,069 + 2,144X_2 + 6,619X_3 \quad (R^2:0,78) \quad (4.2)$$

Deneyisel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15. HCl liçinde deneysel  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimi ile hesaplanan  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma veriminin dağılımı

Şekil 4.15'te DUV dağılım grafiklerinde deneysel sonuçlar ile regresyon modellerinden hesaplanan değerlerin dağılım grafiğinden elde edilen regresyon katsayılarının ( $R^2$ ),  $H_2SO_4$  liçi regresyon katsayıları ( $R^2$ ) değerleriyle benzer olduğu görülmektedir. Her iki deney koşulları parametre aralıkları düzenlenip etkin değerler daha iyi belirlenerek, daha iyi bir dağılım elde edilebilir.

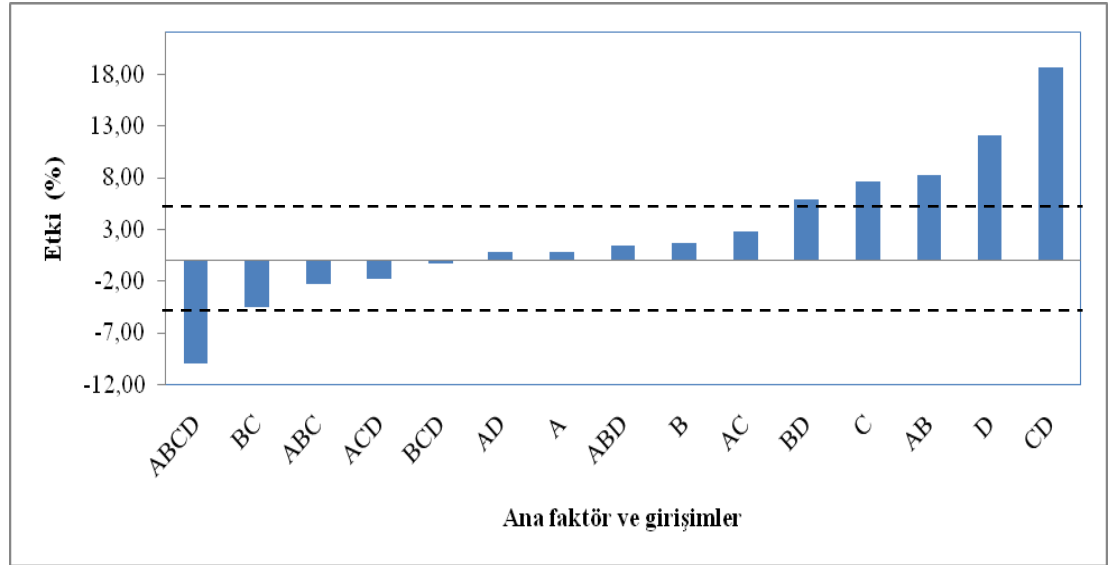
- **Oksalik asit ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi**

Çizelge 4.10'da tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşulları ile oksalik asit ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi işlemleri sonunda elde edilen DUV gösterilmektedir. Kimyasal liç deneyleri sonucunda DUV'ini etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Çizelge A.2'de verilen etki değerleri dikkate alınarak Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. Oksalik asit (OA) ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi 2<sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri

Test no	İşlem	A (K/S)	B (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	C (OA)	D (sıcaklık)	A (%)	B (M)	C (g/L)	D (°C)	DUV <sup>a</sup> (%)
1	(1)	-	-	-	-	10	0,5	2	70	79,7
2	a	+	-	-	-	20	0,5	2	70	76,0
3	b	-	+	-	-	10	2,0	2	70	80,6
4	ab	+	+	-	-	20	2,0	2	70	75,1
5	c	-	-	+	-	10	0,5	10	70	76,0
6	ac	+	-	+	-	20	0,5	10	70	66,1
7	bc	-	+	+	-	10	2,0	10	70	53,1
8	abc	+	+	+	-	20	2,0	10	70	72,3
9	d	-	-	-	+	10	0,5	2	90	75,9
10	ad	+	-	-	+	20	0,5	2	90	54,4
11	bd	-	+	-	+	10	2,0	2	90	66,0
12	abd	+	+	-	+	20	2,0	2	90	88,8
13	cd	-	-	+	+	10	0,5	10	90	93,6
14	acd	+	-	+	+	20	0,5	10	90	98,9
15	bcd	-	+	+	+	10	2,0	10	90	98,9
16	abcd	+	+	+	+	20	2,0	10	90	98,9
17	0	0	0	0	0	15	1,25	6	80	87,7
18	0	0	0	0	0	15	1,25	6	80	88,1
19	0	0	0	0	0	15	1,25	6	80	90,8

<sup>a</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi  
(Liç süresi: 120 dk)



Şekil 4.16. Oksalik asit ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Şekil 4.16'da Yates metodu kullanarak ana faktörler ve girişimlerin etkileri oluşturulmuştur. K/S oranı (A) ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi (B) ana etkilerinin DUV için önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Oksalik asit derişimi (C) ve sıcaklık (D)

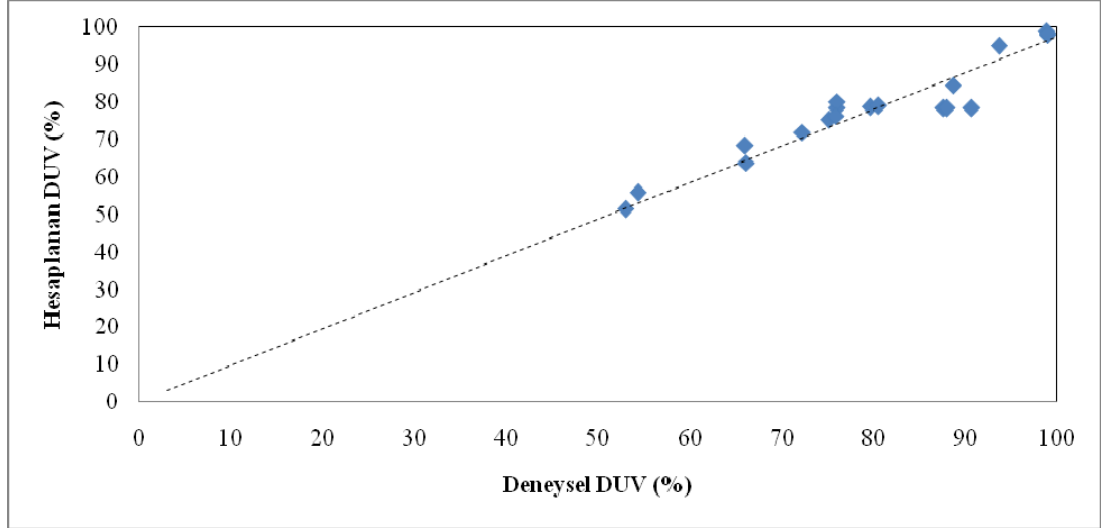
ana etkilerinin ise DUV üzerinde pozitif etkisi bulunmaktadır. İndirgeyici reaktif olarak oksalik asit kullanılmasıyla  $Fe^{+3}$ 'ün  $Fe^{+2}$ 'ye indirgenerek  $Fe_2O_3$ 'ün çözünmesi sağlanmaktadır ve oksalik asit derişiminin DUV üzerinde önemli ölçüde pozitif etki yaptığı gözlenmiştir. Test edilen tüm oksalik asit derişimlerinde yüksek DUV elde edilmiştir. Ancak oksalik asit ile birlikte  $H_2SO_4$  derişiminin birlikte girişim etkisi incelendiğinde negatif yönde olduğu görülmüştür. Bu durum daha önce yapılan çalışmalarda da belirtildiği gibi, asit derişimi arttıkça demir liç verimi artma eğiliminde olmakla beraber, oksalik asit ortamında asit derişiminin belli bir değerin üzerine çıkması durumunda demir uzaklaştırma veriminin düşmesi ile açıklanmaktadır (Vegliò vd., 1998; Lee vd., 2007). DUV üzerinde en önemli girişim etkilerinin CD (pozitif), AB (pozitif) ve ABCD (negatif) olduğu görülmüştür. Oksalik asit ve sıcaklık ana etkilerinin girişim etkisinin (CD) de yüksek ve pozitif olduğu gözlenmiştir. K/S oranı (A) ve  $H_2SO_4$  derişimi (B) ana faktörlerinin etkileri gözlenmezken girişim etkisinin pozitif olduğu görülmüştür. Yüksek K/S oranı ve yüksek  $H_2SO_4$  derişimi, DUV üzerinde önemli ölçüde etkilidir.

Oksalik asit ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi verilerine göre; en yüksek DUV acd, bcd ve abcd testlerinde (Çizelge 4.11, Test no 14, 15, 16) %98,9 olarak elde edilmiştir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen oksalik asit ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 90,6 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar oksalik asitin, indirgeyici reaktif olarak etkin bir şekilde liç verimini arttırmak amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

Oksalik asit ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Denklem 4.3).

$$Y_{Fe_2O_3} = 78,394 + 3,831X_3 + 6,031X_4 + 4,144X_1X_2 + 1,046X_1X_3 - 2,244X_2X_3 + 2,906X_2X_4 + 9,319X_3X_4 - 5,031X_1X_2X_3X_4 \quad (R^2:0,89) \quad (4.3)$$

Regresyon eşitlikleri ve katsayıları ( $R^2$ ) modelin uygunluğunu test etmek amacıyla değerlendirilmiştir. Deneysel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Oksalik asit ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçinde deneysel  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimi ile hesaplanan  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma veriminin dağılımı

Şekil 4.17’de DUV ile yapılan dağılım grafiğinde deneysel sonuçlar ile hesaplanan değerlerin birbiriyle orantılı olduğu görülmektedir. Denklem (4.3)’ten elde edilen model liç etkinliğini tahmin etmek için uygundur.

- **Sitrik asit ile  $H_2SO_4$  liçi**

İndirgeyici reaktif olarak oksalik aside alternatif olarak kullanılan sitrik asit ile  $H_2SO_4$  liçi deney koşulları ve elde edilen DUV Çizelge 4.11’de gösterilmiştir. Tüm liç testlerinde liç süresi 120 dk olarak sabit tutulmuştur.

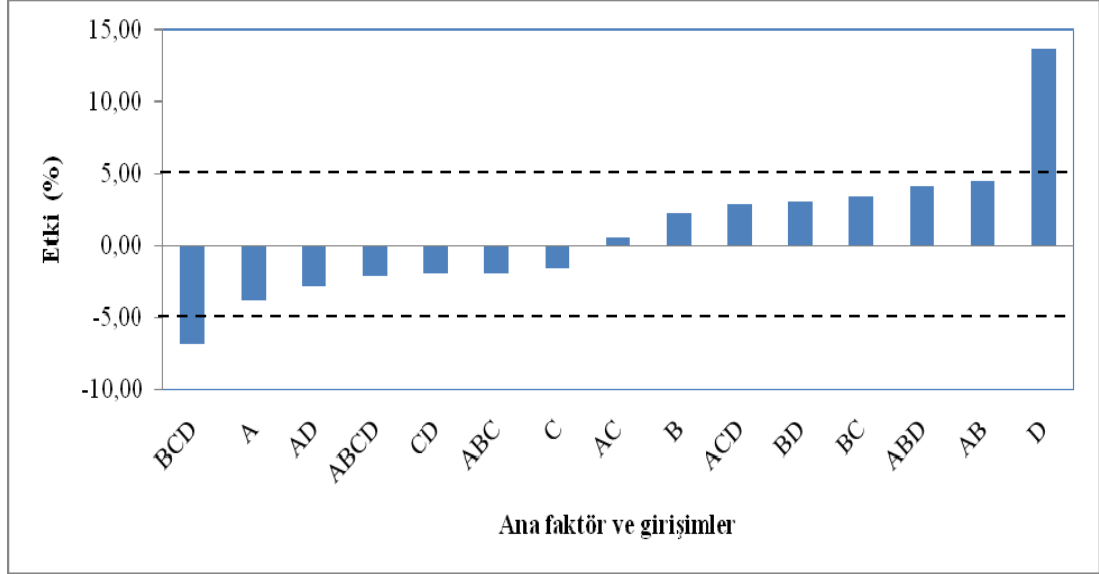
Çizelge 4.11. Sitrik asit (SA) ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi 2<sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri

Test no	İşlem	A (K/S)	B (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	C (SA)	D (sıcaklık)	A (%)	B (M)	C (g/L)	D (°C)	DUV <sup>a</sup> (%)
1	(1)	-	-	-	-	10	0,5	5	70	80,1
2	a	+	-	-	-	20	0,5	5	70	81,4
3	b	-	+	-	-	10	1,0	5	70	68,9
4	ab	+	+	-	-	20	1,0	5	70	70,3
5	c	-	-	+	-	10	0,5	15	70	72,7
6	ac	+	-	+	-	20	0,5	15	70	68,9
7	bc	-	+	+	-	10	1,0	15	70	81,7
8	abc	+	+	+	-	20	1,0	15	70	79,0
9	d	-	-	-	+	10	0,5	5	90	98,0
10	ad	+	-	-	+	20	0,5	5	90	75,1
11	bd	-	+	-	+	10	1,0	5	90	94,0
12	abd	+	+	-	+	20	1,0	5	90	96,6
13	cd	-	-	+	+	10	0,5	15	90	90,3
14	acd	+	-	+	+	20	0,5	15	90	82,4
15	bcd	-	+	+	+	10	2,0	15	90	87,7
16	abcd	+	+	+	+	20	2,0	15	90	88,8
17	0	0	0	0	0	15	0,75	10	80	84,4
18	0	0	0	0	0	15	0,75	10	80	82,2
19	0	0	0	0	0	15	0,75	10	80	81,0

<sup>a</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi  
(Liç süresi: 120 dk)

%10 K/S oranında, 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminde, sitrik asidin 5 g/L oranında eklendiği deneysel koşullarda 90°C sıcaklıkta, 120 dk liç süresi sonunda (Test no 9), %98 DUV elde edilmiştir. Sitrik asidin indirgeyici reaktif olarak kullanılması DUV'ni arttırmaktadır. Bu sonuçlar, sitrik asidin de oksalik asit yerine etkili bir şekilde kullanılabilceğini göstermektedir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen sitrik asit ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 87,8 olarak belirlenmiştir.

Sitrik asit ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneyleri sonucunda DUV'ni etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Çizelge A.3'te verilen etki değerleri dikkate alınarak Şekil 4.18'de gösterilmiştir.

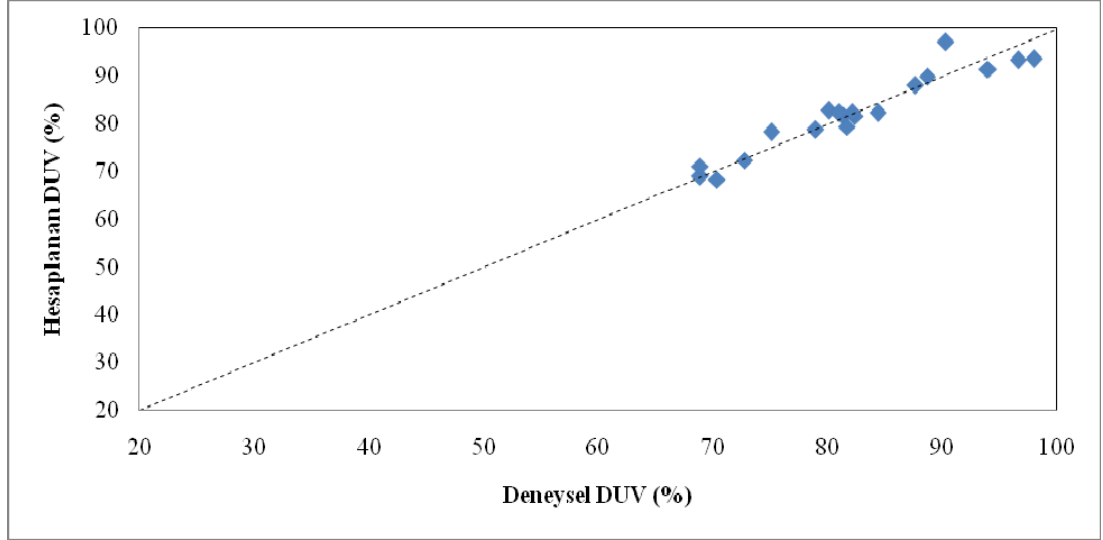


Şekil 4.18. Sitrik asit ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Oksalik asit indirgeyici reaktifine alternatif olarak kullanılan sitrik asit ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen sonuçlara göre K/S oranı (A) ve sıcaklık (D) ana faktörlerinin DUV'nde etkin olduğu gözlenmiştir. Özellikle yüksek sıcaklık değerlerinde yüksek DUV elde edilmektedir. Özellikle yüksek sıcaklık değerlerinde yüksek DUV elde edilmektedir. Sitrik asit derişimi (C) ana faktörünün etkin olmadığı ancak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi ile sitrik asit derişiminin (BC) birlikte girişim etkisinin pozitif yönde olduğu görülmektedir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi ile sitrik asit derişiminin (BC) birlikte girişim etkisinin sitrik asitin Fe<sup>+3</sup>'ün Fe<sup>+2</sup>'ye indirgenmesine olumlu etki yapması sebebiyle, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi ana faktör etkisinden daha etkin olduğu düşünülmektedir. Yüksek sitrik asit ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimlerinin birlikte kullanıldığı durumlarda yüksek DUV elde edilmektedir.

Sitrik asit ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Denklem 4.4). Deneysel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.19'da gösterilmiştir.

$$Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 82,244 - 1,931X_1 + 6,869X_4 + 2,231X_1X_2 - 1,456X_1X_4 + 1,731X_2X_3 + 1,531X_2X_4 + 2,081X_1X_2X_4 - 3,444X_2X_3X_4 \quad (R^2:0,91) \quad (4.4)$$



Şekil 4.19. Sitrik asit ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçinde deneysel  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimi ile hesaplanan  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma veriminin dağılımı

Şekil 4.19’da deneysel ve hesaplanan DUV arasında iyi bir dağılım gözlenmiştir. Bu dağılım grafiği modelin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu, indirgeyici reaktif olarak sitrik asidin kullanıldığı  $H_2SO_4$  ile yapılan liç deneylerinde başarılı bir şekilde uygulanabileceğini göstermektedir.

- **$H_2O_2$  ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi**

İndirgeyici reaktif olarak kullanılan  $H_2O_2$  ile  $H_2SO_4$  liçi deney koşulları ve elde edilen DUV Çizelge 4.12’de gösterilmiştir. Tüm liç testlerinde liç süresi 120 dk olarak sabit tutulmuştur.



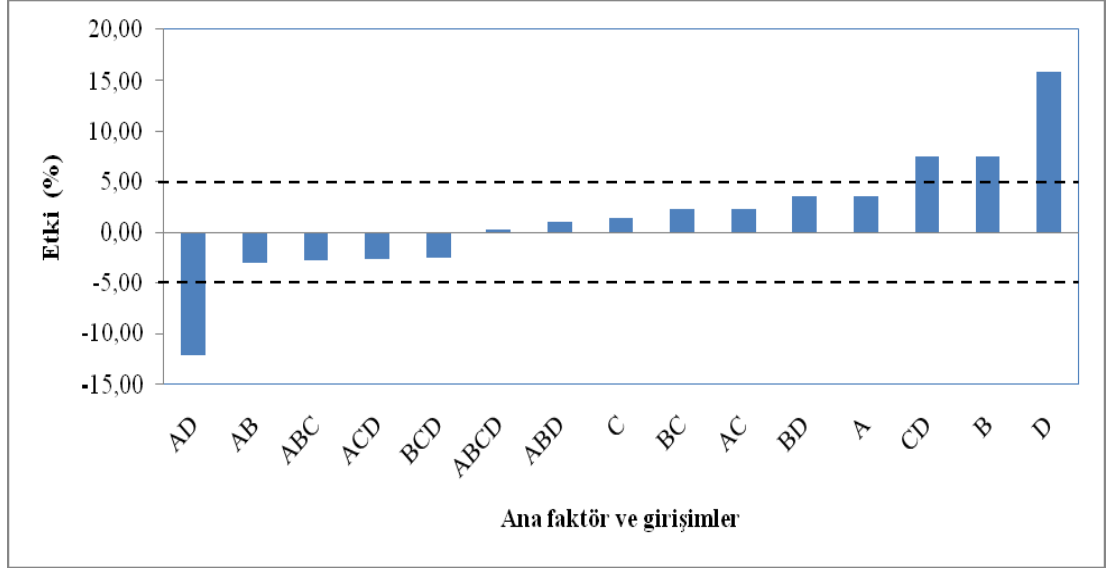
Çizelge 4.12. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi 2<sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri

Test no	İşlem	A (K/S)	B (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	C (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	D (sıcaklık)	A (%)	B (M)	C (M)	D (°C)	DUV <sup>a</sup> (%)
1	(1)	-	-	-	-	5	1	0,5	70	64,1
2	a	+	-	-	-	10	1	0,5	70	75,7
3	b	-	+	-	-	5	3	0,5	70	64,2
4	ab	+	+	-	-	10	3	0,5	70	74,1
5	c	-	-	+	-	5	1	1,0	70	45,2
6	ac	+	-	+	-	10	1	1,0	70	73,0
7	bc	-	+	+	-	5	3	1,0	70	61,0
8	abc	+	+	+	-	10	3	1,0	70	74,5
9	d	-	-	-	+	5	1	0,5	90	76,6
10	ad	+	-	-	+	10	1	0,5	90	68,0
11	bd	-	+	-	+	5	3	0,5	90	87,5
12	abd	+	+	-	+	10	3	0,5	90	79,7
13	cd	-	-	+	+	5	1	1,0	90	83,6
14	acd	+	-	+	+	10	1	1,0	90	79,2
15	bcd	-	+	+	+	5	3	1,0	90	98,9
16	abcd	+	+	+	+	10	3	1,0	90	85,3
17	0	0	0	0	0	7,5	2	0,75	80	92,0
18	0	0	0	0	0	7,5	2	0,75	80	94,3
19	0	0	0	0	0	7,5	2	0,75	80	95,5

<sup>a</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi  
(Liç süresi: 120 dk)

%5 K/S oranında, 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1,0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde, 90°C sıcaklıkta, 120 dk liç süresi sonunda (Test no 15), %98,9 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in indirgeyici reaktif olarak kullanılması ile yüksek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri elde edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de oksalik ve sitrik asit gibi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde etkin bir reaktif olarak kullanılabilir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 93 olarak belirlenmiştir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneyleri sonucunda DUV'ni etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Çizelge A.4'te verilen etki değerleri dikkate alınarak Şekil 4.20'de gösterilmiştir.

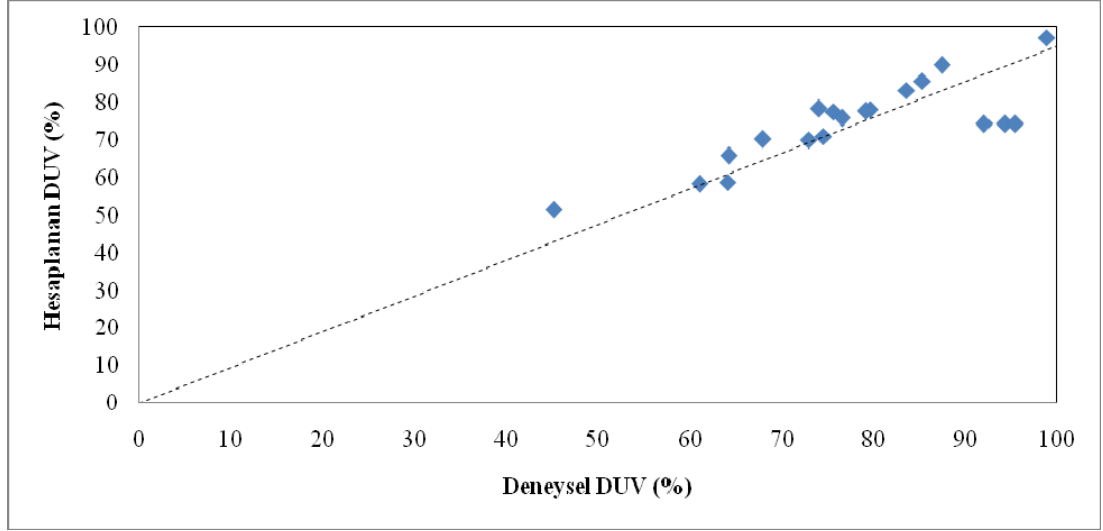


Şekil 4.20. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

K/S oranı (A), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi (B) ve sıcaklık (D) ana faktörlerinin DUV üzerinde pozitif yönde etkili olduğu gözlenmiş ancak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi (C) ana faktör etkisinin olmadığı saptanmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ile sıcaklığın birlikte (CD) girişim etkisinin pozitif yönde etkili olduğu görülmüştür, bu durumda yüksek sıcaklık değerlerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in indirgeyici etkisiyle Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözünmesi gerçekleşmektedir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Denklem 4.5). Deneysel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.21'de gösterilmiştir.

$$Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 74,413 + 1,775X_1 + 3,738X_2 + 7,937X_4 - 1,525X_1X_2 - 6,075X_1X_4 + 1,763X_2X_4 + 3,725X_3X_4 \quad (R^2: 0,53) \quad (4.5)$$



Şekil 4.21.  $H_2O_2$  ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçinde deneysel  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimi ile hesaplanan  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma veriminin dağılımı

Şekil 4.21’de deneysel ve hesaplanan DUV arasındaki dağılımın indirgeyici reaktif olarak oksalik ve sitrik asidin kullanıldığı  $H_2SO_4$  liçi deneylerinden elde edilen dağılımlar kadar uyumlu olmadığı görülmektedir.

- **Glikoz ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi**

Çizelge 4.13 tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşulları ile glikoz ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi işlemleri sonunda elde edilen DUV’ni göstermektedir.

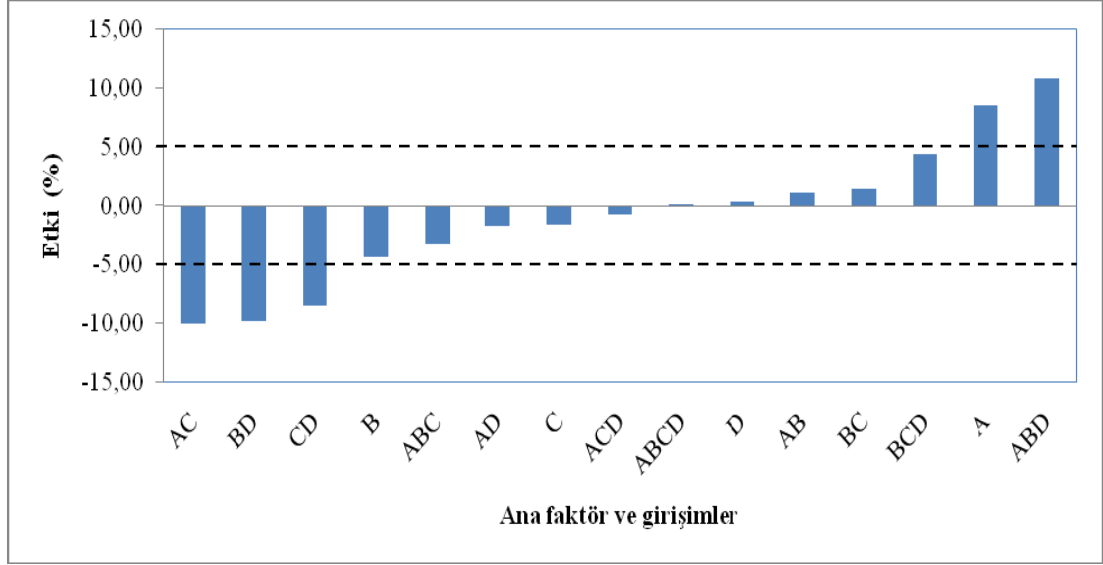
Çizelge 4.13. Glikoz ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi 2<sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri

Test no	İşlem	A (K/S)	B (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	C (GL)	D (sıcaklık)	A (%)	B (M)	C (g/L)	D (°C)	DUV <sup>a</sup> (%)
1	(1)	-	-	-	-	10	1	5	70	59,0
2	a	+	-	-	-	20	1	5	70	85,0
3	b	-	+	-	-	10	2	5	70	73,9
4	ab	+	+	-	-	20	2	5	70	87,2
5	c	-	-	+	-	10	1	20	70	74,9
6	ac	+	-	+	-	20	1	20	70	89,0
7	bc	-	+	+	-	10	2	20	70	90,6
8	abc	+	+	+	-	20	2	20	70	78,4
9	d	-	-	-	+	10	1	5	90	94,0
10	ad	+	-	-	+	20	1	5	90	96,5
11	bd	-	+	-	+	10	2	5	90	58,9
12	abd	+	+	-	+	20	2	5	90	91,6
13	cd	-	-	+	+	10	1	20	90	85,6
14	acd	+	-	+	+	20	1	20	90	73,0
15	bcd	-	+	+	+	10	2	20	90	68,4
16	abcd	+	+	+	+	20	2	20	90	73,1
17	0	0	0	0	0	15	1,5	12,5	80	86,0
18	0	0	0	0	0	15	1,5	12,5	80	86,5
19	0	0	0	0	0	15	1,5	12,5	80	85,1

<sup>a</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi  
(Liç süresi: 120 dk)

%20 K/S oranında, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve glikozun 5 g/L oranında eklendiği durumda, 90°C sıcaklıkta, 120 dk liç süresi sonunda (Test no 10), %96,5 DUV elde edilmiştir. Glikozun indirgeyici reaktif olarak kullanılması ile yüksek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri elde edilmiştir. Glikoz da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oksalik ve sitrik asit gibi indirgeyici reaktiflerde olduğu gibi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde etkin bir reaktif olarak kullanılabilir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen glikoz ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 90,9 olarak belirlenmiştir.

Glikoz ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneyleri sonucunda DUV'ni etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Çizelge A.5'te verilen etki değerleri dikkate alınarak Şekil 4.22'de gösterilmiştir.

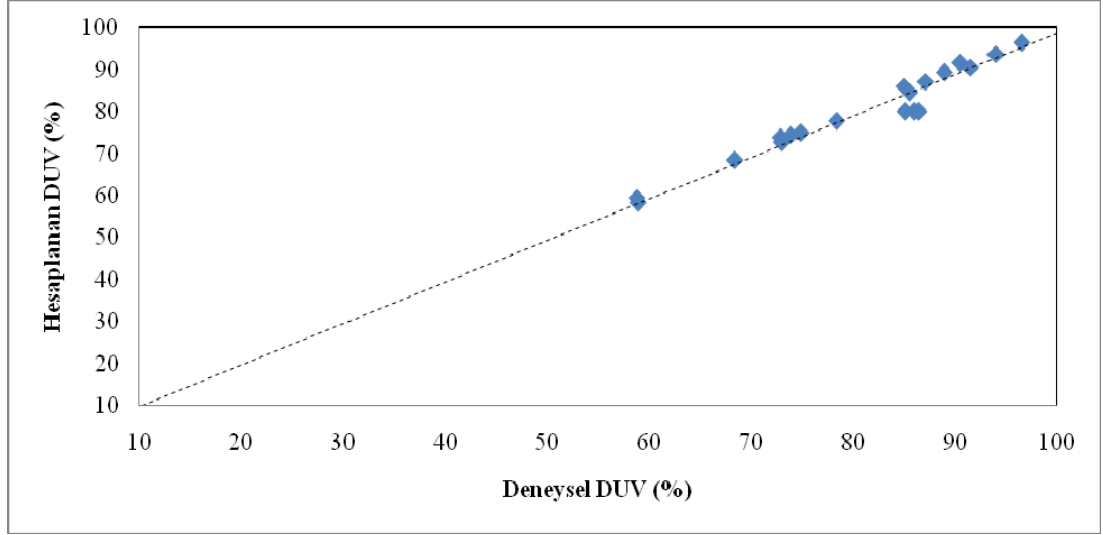


Şekil 4.22. Glikoz ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Glikozun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı deneylerde, K/S oranı (A) ana faktörünün DUV üzerinde etkin olduğu görülmüştür. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi (B) ve glikoz derişimi (C) ana faktörlerinin DUV üzerinde etkinliğinin <%5 olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık (D) ana faktörü de glikoz ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneylerinde önemli derecede etkin bir parametre değildir, tesiste uygulandığında düşük seviye sıcaklık değerlerinde de yüksek verimler elde edilebilir. K/S oranı ile glikoz derişimi (AC), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi ile sıcaklık (BD) ve glikoz derişimi ile sıcaklık (CD) birlikte girişim etkilerinin DUV üzerine negatif yönde etkin olduğu görülmektedir.

Glikoz ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Denklem 4.8). Deneysel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.23'te gösterilmiştir.

$$Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 79,944 + 4,281X_1 - 2,181X_2 - 0,819X_3 - 5,031X_1X_3 - 0,869X_1X_4 + 0,681X_2X_3 - 4,956X_2X_4 - 4,294X_3X_4 - 1,656X_1X_2X_3 + 5,406X_1X_2X_4 + 2,181X_2X_3X_4 \quad (R^2:0,95) \quad (4.6)$$



Şekil 4.23. Glikoz ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçinde deneysel  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimi ile hesaplanan  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma veriminin dağılımı

Şekil 4.23'te deneysel ve hesaplanan DUV arasında iyi bir dağılım gözlenmiştir. Bu dağılım grafiği modelin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu, indirgeyici reaktif olarak glikozun kullanıldığı  $H_2SO_4$  ile yapılan liç deneylerinde başarılı bir şekilde uygulanabileceğini göstermektedir.

- **$H_2O_2$  ilavesiyle sitrik asit liçi**

Çizelge 4.14 tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşulları ile  $H_2O_2$  ilavesiyle sitrik asit liçi işlemleri sonunda elde edilen DUV'ni göstermektedir.

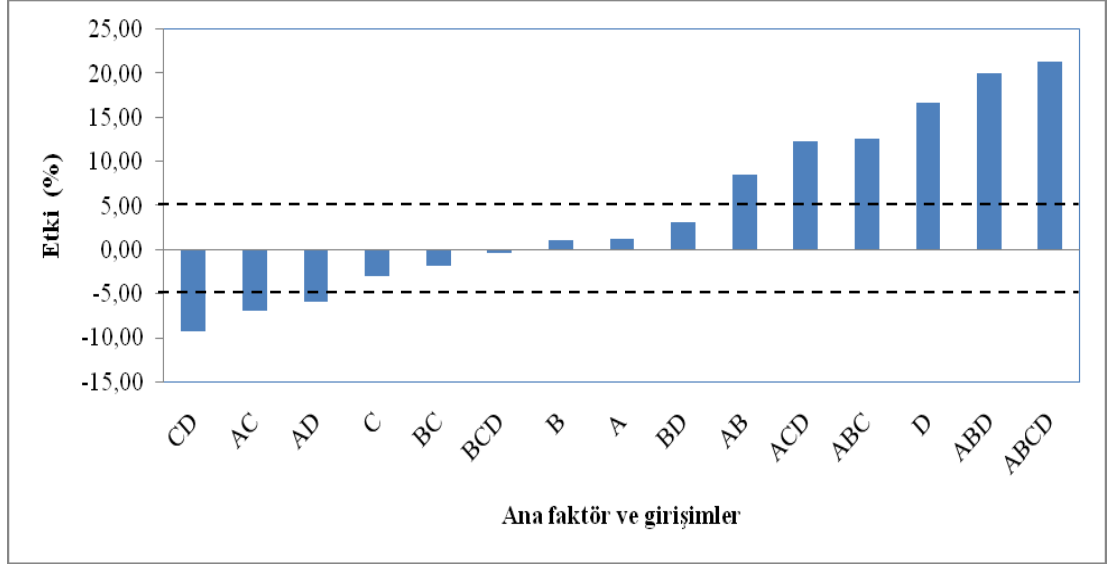
Çizelge 4.14. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi 2<sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri

Test no	İşlem	A (K/S)	B (SA)	C (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	D (sıcaklık)	A (%)	B (M)	C (% hac)	D (°C)	DUV <sup>a</sup> (%)
1	(1)	-	-	-	-	10	0,5	0,5	70	4,4
2	a	+	-	-	-	20	0,5	0,5	70	33,6
3	b	-	+	-	-	10	1,5	0,5	70	6,7
4	ab	+	+	-	-	20	1,5	0,5	70	30,3
5	c	-	-	+	-	10	0,5	1	70	22,6
6	ac	+	-	+	-	20	0,5	1	70	30,8
7	bc	-	+	+	-	10	1,5	1	70	39,7
8	abc	+	+	+	-	20	1,5	1	70	7,0
9	d	-	-	-	+	10	0,5	0,5	90	44,0
10	ad	+	-	-	+	20	0,5	0,5	90	39,3
11	bd	-	+	-	+	10	1,5	0,5	90	55,8
12	abd	+	+	-	+	20	1,5	0,5	90	40,3
13	cd	-	-	+	+	10	0,5	1	90	62,4
14	acd	+	-	+	+	20	0,5	1	90	0,6
15	bcd	-	+	+	+	10	1,5	1	90	1,7
16	abcd	+	+	+	+	20	1,5	1	90	65,0
17	0	0	0	0	0	15	1	0,75	80	55,9
18	0	0	0	0	0	15	1	0,75	80	55,0
19	0	0	0	0	0	15	1	0,75	80	49,8

<sup>a</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi  
(Liç süresi: 120 dk)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi deneylerinde en yüksek DUV %65 olarak “abcd” testi (%20 K/S oranı, 1,5 M sitrik asit, %1 hacim H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 90°C, 120 dk) ile (Test no 16) elde edilmiştir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 83,8 olarak belirlenmiştir.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yerine organik bir asit olan sitrik asit kullanılarak yüksek verim elde edilmeye çalışılmıştır ancak elde edilen veriler H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi verileriyle (Çizelge 4.13) kıyaslandığında DUV'nin daha düşük olduğu görülmektedir. Deneysel sonuçlar ANOVA yöntemiyle değerlendirilip Çizelge A.6'daki etkin değerler dikkate alınarak ana faktör ve girişim etkileri Şekil 4.24'te gösterilmiştir.



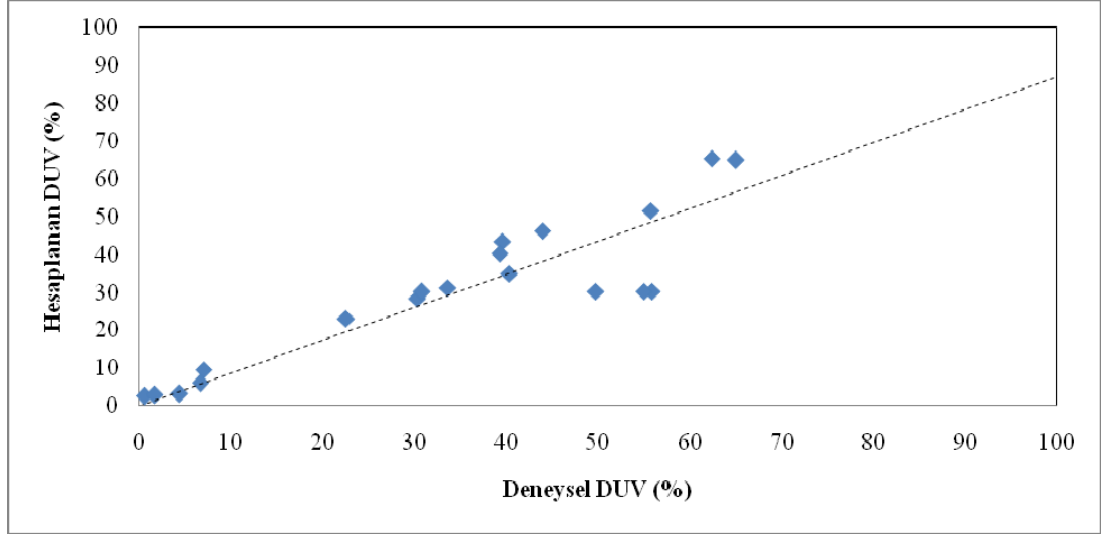
Şekil 4.24. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi deneylerinden elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi deneylerinde sıcaklık (D) ana faktörünün DUV üzerinde etkin olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklık değerlerinde yüksek liç verimleri elde edilmiştir. Diğer ana faktörlerin liç verimi üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir. Tüm faktörlerin birbirleri ile girişim etkisinin (ABCD) yüksek ve etkin olmasının nedeni olarak sıcaklık ana faktörünün diğer faktörler üzerinde baskın olması söylenebilir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Denklem 4.7). Deneysel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.25'te gösterilmiştir.

$$Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 30,263 + 8,375X_4 + 4,238X_1X_2 - 3,475X_1X_3 - 2,937X_1X_4 - 4,675X_3X_4 + 6,287X_1X_2X_3 + 10,050X_1X_2X_4 + 6,188X_1X_3X_4 + 10,700X_1X_2X_3X_4 \quad (R^2:0,82) \quad (4.7)$$





Şekil 4.25.  $H_2O_2$  ilavesiyle sitrik asit liçinde deneysel  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimi ile hesaplanan  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma veriminin dağılımı

Şekil 4.25'te  $H_2O_2$  ilavesiyle sitrik asit liçinde deneysel ve hesaplanan DUV arasındaki dağılımın indirgeyici reaktif olarak  $H_2O_2$ 'in kullanıldığı  $H_2SO_4$  liçi deneylerinden elde edilen dağılım ile kıyaslandığında, daha uyumlu olduğu görülmektedir.

- **$H_3PO_4$  liçi**

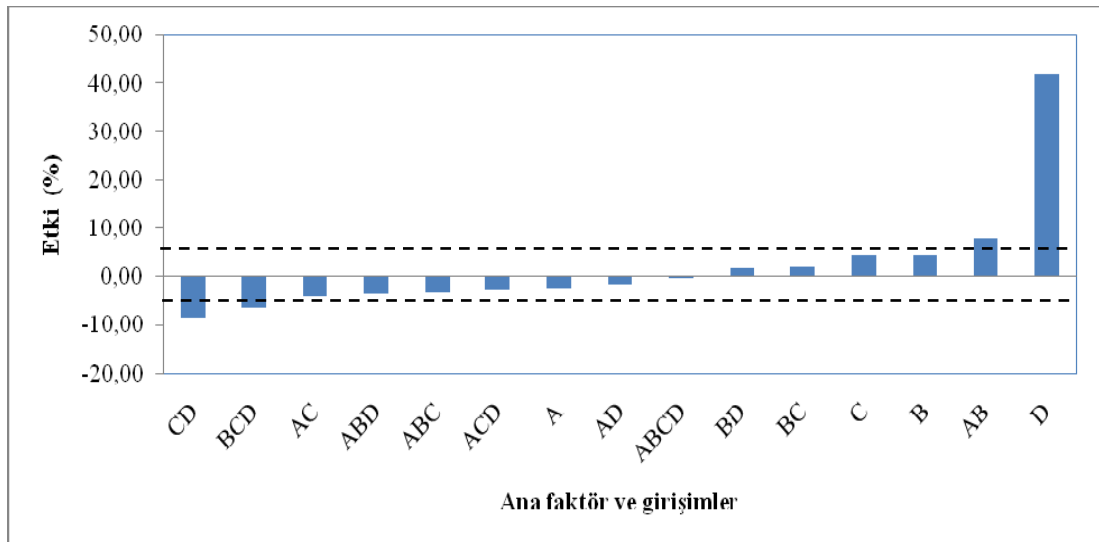
Tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşullar ile  $H_3PO_4$  liçi işlemleri sonunda elde edilen DUV Çizelge 4.15'de gösterilmiştir.  $H_3PO_4$  liçi verilerine göre; en yüksek DUV %20 K/S oranı, 2,5 M  $H_3PO_4$  derişiminde,  $90^\circ C$ 'de, 120 dk liç süresi sonunda %82,4 olarak (abd testinde) elde edilmiştir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen  $H_3PO_4$  liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 87,9 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.15.  $H_3PO_4$  liçi  $2^4$  tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimleri

Test no	İşlem	A (K/S)	B ( $H_3PO_4$ )	C ( $H_2O_2$ )	D (sıcaklık)	A (%)	B (M)	C (% hac)	D ( $^{\circ}C$ )	DUV <sup>a</sup> (%)
1	(1)	-	-	-	-	10	1,5	0	70	31,0
2	a	+	-	-	-	20	1,5	0	70	16,8
3	b	-	+	-	-	10	2,5	0	70	10,8
4	ab	+	+	-	-	20	2,5	0	70	25,9
5	c	-	-	+	-	10	1,5	10	70	33,4
6	ac	+	-	+	-	20	1,5	10	70	23,2
7	bc	-	+	+	-	10	2,5	10	70	36,8
8	abc	+	+	+	-	20	2,5	10	70	43,1
9	d	-	-	-	+	10	1,5	0	90	68,3
10	ad	+	-	-	+	20	1,5	0	90	64,0
11	bd	-	+	-	+	10	2,5	0	90	71,5
12	abd	+	+	-	+	20	2,5	0	90	82,4
13	cd	-	-	+	+	10	1,5	10	90	72,4
14	acd	+	-	+	+	20	1,5	10	90	61,1
15	bcd	-	+	+	+	10	2,5	10	90	73,6
16	abcd	+	+	+	+	20	2,5	10	90	63,3
17	0	0	0	0	0	15	2	5	80	66,1
18	0	0	0	0	0	15	2	5	80	71,8
19	0	0	0	0	0	15	2	5	80	73,3

<sup>a</sup>  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimi  
(Liç süresi: 120 dk)

Çizelge A.7'deki etkin değerler dikkate alınarak ana faktör ve girişim etkileri Şekil 4.26'da gösterilmiştir.

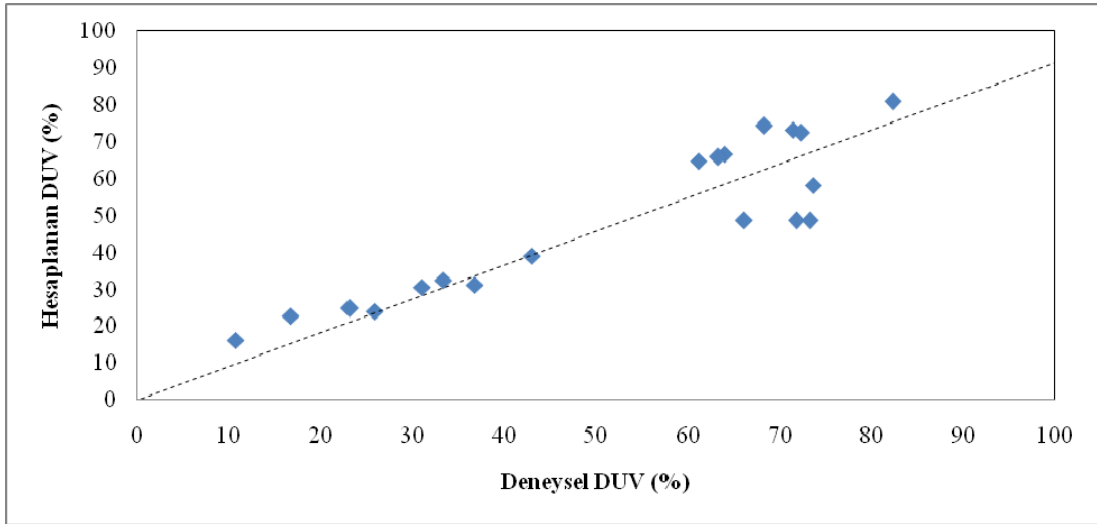


Şekil 4.26.  $H_3PO_4$  liçi deneylerinden elde edilen  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Şekil 4.26'daki etkin değerler incelendiğinde, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen DUV'nde önemli derecede etkin ana faktörün sıcaklık (D) olduğu, diğer ana faktörlerin liç veriminde önemli bir etkin değere sahip olmadığı görülmektedir. K/S oranı (A) ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> derişimi (B) faktörlerinin birlikte girişim etkisi (AB) pozitiftir. Bu durum, yüksek K/S oranı ile birlikte yüksek asit derişimi kullanıldığı durumların liç verimi üzerinde pozitif etkisinin olduğunu göstermektedir.

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Denklem 4.8). Deneysel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.27'de gösterilmiştir.

$$Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 48,600 + 20,975X_1 + 3,875X_1X_2 - 4,238X_3X_4 - 3,287X_2X_3X_4 \quad (R^2:0,81) \quad (4.8)$$



Şekil 4.27. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liçinde deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı

Şekil 4.27'de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liçinde deneysel ve hesaplanan DUV arasındaki dağılımın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl liçi deneylerinden elde edilen dağılımlarla karşılaştırıldığında daha uyumlu olduğu görülmüştür. Etkin parametreler değerlendirilerek, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl gibi yaygın olarak kullanılan inorganik asitlere alternatif olarak tesis uygulamalarında H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liçi ile yüksek DUV elde edilebilir.

- **HClO<sub>4</sub> liçi**

Tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşullar ile HClO<sub>4</sub> liçi işlemleri sonunda elde edilen DUV Çizelge 4.16’da gösterilmiştir.

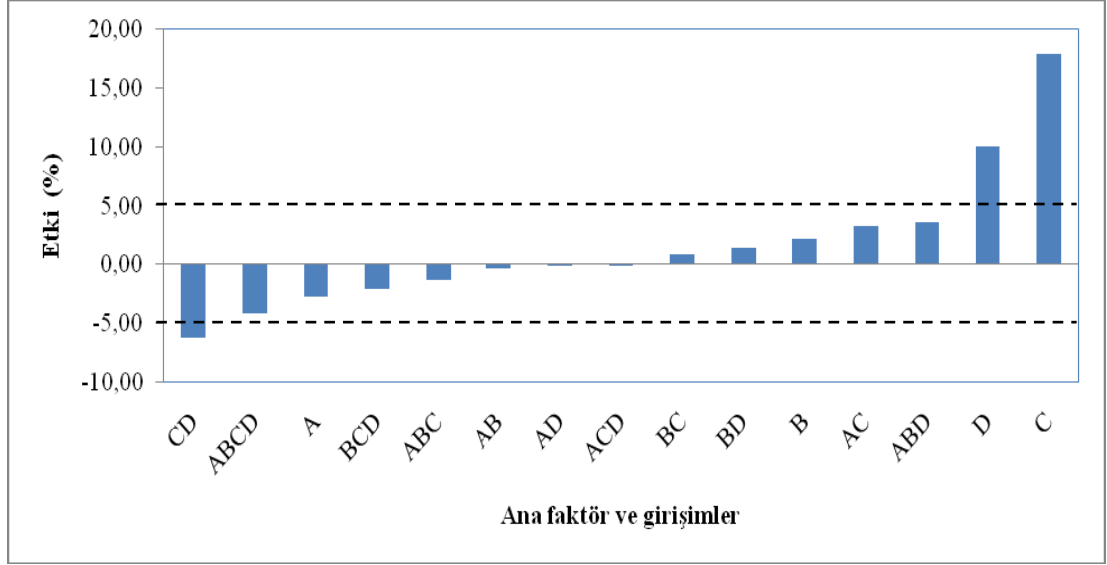
Çizelge 4.16. HClO<sub>4</sub> liçi 2<sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri

Test no	İşlem	A (K/S)	B (HClO <sub>4</sub> )	C (sıcaklık)	D (süre)	A (%)	B (M)	C (°C)	D (dk)	DUV <sup>a</sup> (%)
1	(1)	-	-	-	-	10	0,5	70	60	41,3
2	a	+	-	-	-	20	0,5	70	60	42,2
3	b	-	+	-	-	10	2,0	70	60	45,9
4	ab	+	+	-	-	20	2,0	70	60	33,2
5	c	-	-	+	-	10	0,5	90	60	62,0
6	ac	+	-	+	-	20	0,5	90	60	63,8
7	bc	-	+	+	-	10	2,0	90	60	66,9
8	abc	+	+	+	-	20	2,0	90	60	66,5
9	d	-	-	-	+	10	0,5	70	120	61,9
10	ad	+	-	-	+	20	0,5	70	120	46,9
11	bd	-	+	-	+	10	2,0	70	120	58,0
12	abd	+	+	-	+	20	2,0	70	120	60,8
13	cd	-	-	+	+	10	0,5	90	120	66,1
14	acd	+	-	+	+	20	0,5	90	120	68,8
15	bcd	-	+	+	+	10	2,0	90	120	70,7
16	abcd	+	+	+	+	20	2,0	90	120	68,6
17	0	0	0	0	0	15	1,25	80	90	66,1
18	0	0	0	0	0	15	1,25	80	90	65,2
19	0	0	0	0	0	15	1,25	80	90	62,8

<sup>a</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

HClO<sub>4</sub> liçi verilerine göre; en yüksek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi %10 K/S oranı, 2 M HClO<sub>4</sub> derişiminde, 90°C’de, 120 dk liç süresi sonunda %70,7 olarak (bcd testinde) elde edilmiştir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen HClO<sub>4</sub> liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 87,7 olarak belirlenmiştir.

Çizelge A.8’deki etkin değerler dikkate alınarak ana faktör ve girişim etkileri Şekil 4.28’de gösterilmiştir.

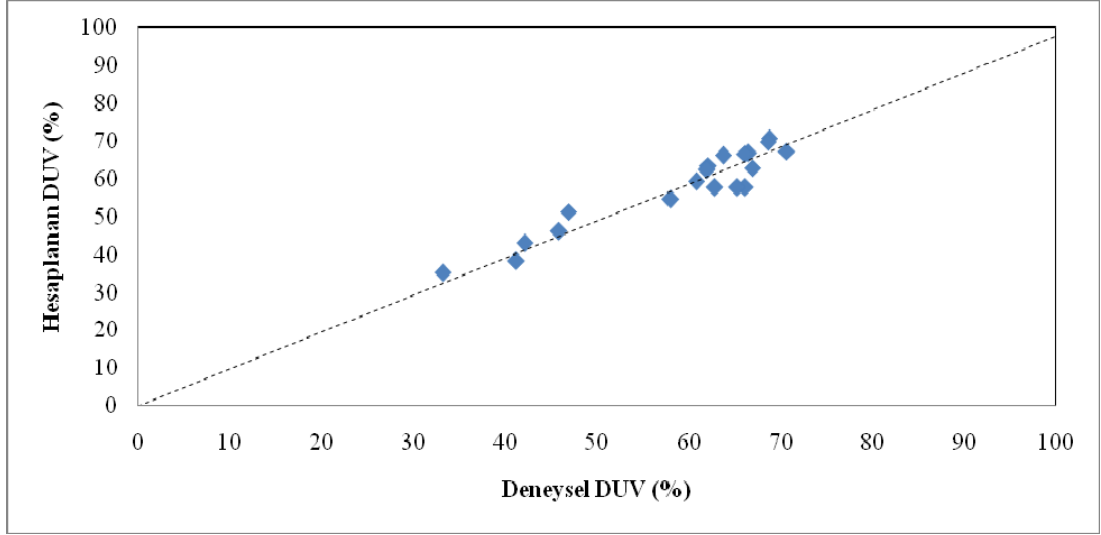


Şekil 4.28. HClO<sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

HClO<sub>4</sub> liçi deneylerinde sıcaklık (C) ve liç süresi (D) ana faktörlerinin DUV üzerinde önemli derecede pozitif yönde etkili olduğu görülmektedir. K/S oranı ve asit derişimi ana faktörleri etkin olmadığı halde liç süresi ile birlikte girişim etkileri (ABD) pozitif yönde etkilidir. Aynı şekilde K/S oranının sıcaklık ile birlikte girişim etkisi (AC) de pozitif yönde etkilidir. Elde edilen veriler incelendiğinde HClO<sub>4</sub> derişiminin (B) DUV üzerinde etkin olmadığı görülmektedir, liç verimini arttırmak ya da bu işlemi tesisteki uygulamalarda değerlendirmek için diğer ana faktörler dikkate alınmalıdır.

HClO<sub>4</sub> liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Denklem 4.9). Deneysel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.29'da gösterilmiştir.

$$Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 57,725 + 8,950X_3 + 5,00X_4 + 1,625X_1X_3 - 3,125X_3X_4 + 1,800X_1X_2X_4 - 2,125X_1X_2X_3X_4 \quad (R^2:0,90) \quad (4.9)$$



Şekil 4.29. HClO<sub>4</sub> liçinde deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı

Şekil 4.29’da HClO<sub>4</sub> liçinde deneysel ve hesaplanan DUV arasındaki dağılımın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen dağılımlarla karşılaştırıldığında daha uyumlu olduğu görülmüştür. Ampirik eşitlikler, test edilen liç koşullarında liç etkinliğinin tahmin edilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir.

- **NTA liçi**

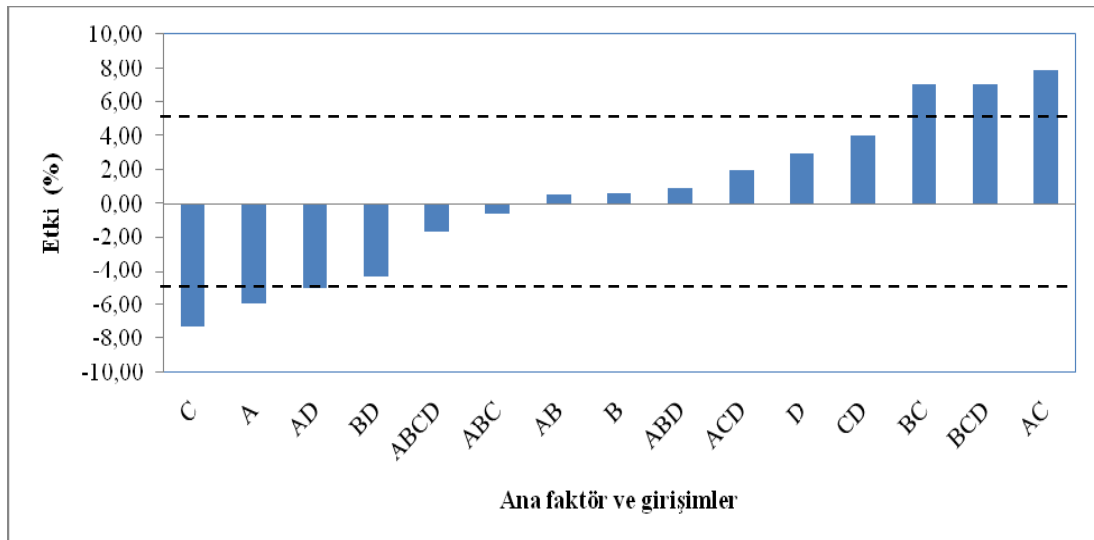
Tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşullar ile NTA liçi işlemleri sonunda elde edilen DUV Çizelge 4.17’de gösterilmiştir. NTA liçi verilerine göre; en yüksek DUV %5 K/S oranı, 0,1 M NTA derişiminde, pH 3,5, 90°C’de, 120 dk liç süresi sonunda %50,1 olarak (d testinde) elde edilmiştir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen NTA liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 84,2 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.17. NTA liçi 2<sup>4</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri

Test no	İşlem	A (K/S)	B (NTA)	C (pH)	D (sıcaklık)	A (%)	B (M)	C	D (°C)	DUV <sup>a</sup> (%)
1	(1)	-	-	-	-	5	0,1	3,5	70	30,2
2	a	+	-	-	-	10	0,1	3,5	70	24,9
3	b	-	+	-	-	5	0,5	3,5	70	36,6
4	ab	+	+	-	-	10	0,5	3,5	70	28,4
5	c	-	-	+	-	5	0,1	4,5	70	14,1
6	ac	+	-	+	-	10	0,1	4,5	70	18,4
7	bc	-	+	+	-	5	0,5	4,5	70	18,3
8	abc	+	+	+	-	10	0,5	4,5	70	24,0
9	d	-	-	-	+	5	0,1	3,5	90	50,1
10	ad	+	-	-	+	10	0,1	3,5	90	25,6
11	bd	-	+	-	+	5	0,5	3,5	90	28,4
12	abd	+	+	-	+	10	0,5	3,5	90	11,4
13	cd	-	-	+	+	5	0,1	4,5	90	20,5
14	acd	+	-	+	+	10	0,1	4,5	90	20,2
15	bcd	-	+	+	+	5	0,5	4,5	90	31,7
16	abcd	+	+	+	+	10	0,5	4,5	90	29,8
17	0	0	0	0	0	7,5	0,3	4	80	34,5
18	0	0	0	0	0	7,5	0,3	4	80	32,3
19	0	0	0	0	0	7,5	0,3	4	80	35,6

<sup>a</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi  
(Liç süresi: 120 dk)

Çizelge A.9'daki etkin değerler dikkate alınarak ana faktör ve girişim etkileri Şekil 4.30'da gösterilmiştir.

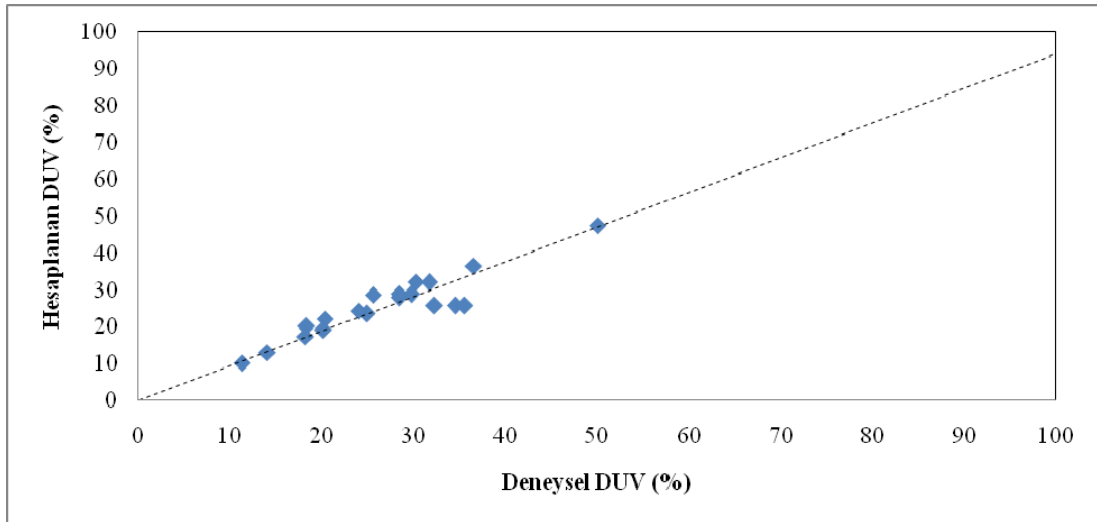


Şekil 4.30. NTA liçi deneylerinden elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

NTA liçi deney sonuçlarına göre K/S oranı (A) ve pH (C) ana faktörleri DUV üzerinde negatif etkin, sıcaklık (D) ana faktörü ise pozitif etkin durumda iken NTA derişimi (B) ise liç verimi üzerinde etkin bir faktör değildir. K/S oranı etkinliğinin sıcaklık ana faktörü etkinliğinden daha baskın olması nedeniyle bu iki faktörün birlikte girişim etkileri (AD) negatif yönde etkin görülmektedir.

NTA liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Denklem 4.10). Deneysel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.31’de gösterilmiştir.

$$Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 25,788 - 2,950X_1 - 3,662X_3 + 1,425X_4 + 3,935X_1X_3 - 2,512X_1X_4 + 3,537X_2X_3 - 2,175X_2X_4 + 2X_3X_4 + 3,550X_2X_3X_4 \quad (R^2:0,85) \quad (4.10)$$



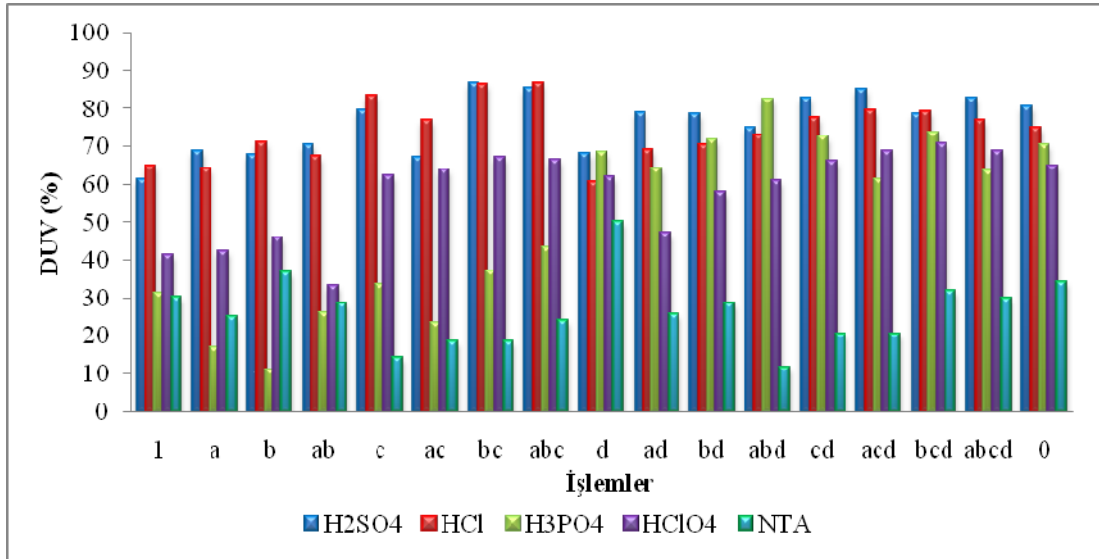
Şekil 4.31. NTA liçinde deneysel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  uzaklaştırma verimi ile hesaplanan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  uzaklaştırma veriminin dağılımı

Şekil 4.31’de DUV ile yapılan dağılım grafiklerinde deneysel sonuçlar ile hesaplanan değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

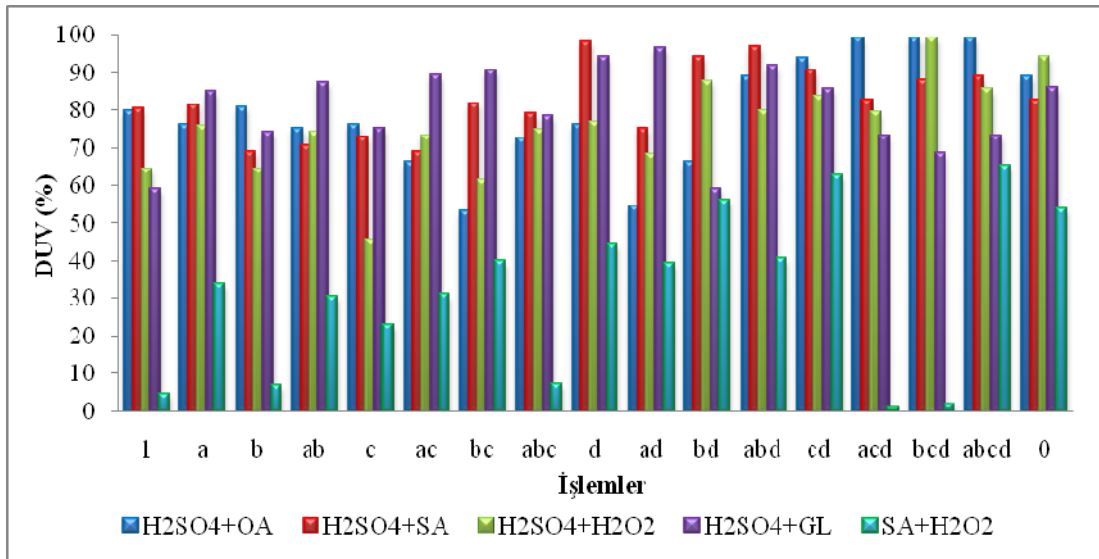
Gerçekleştirilen tüm kimyasal liç testlerinin birbirleriyle karşılaştırılması ve deneysel koşullara bağlı olarak elde edilen DUV’nin gösterilmesi amacıyla,  $2^4$  tam faktöriyel deney tasarımına göre yapılan testler sonucunda Şekil 4.32’de asit liçi verileri, Şekil 4.33’te ise indirgeyici reaktifler ilavesiyle asit liçi verileri karşılaştırılmalı olarak



gösterilmiştir. 3 tekrarlı merkez nokta testlerinin yapıldığı deney verilerinin ortalama değerleri ise “0” işlem kodu ile gösterilmiştir.

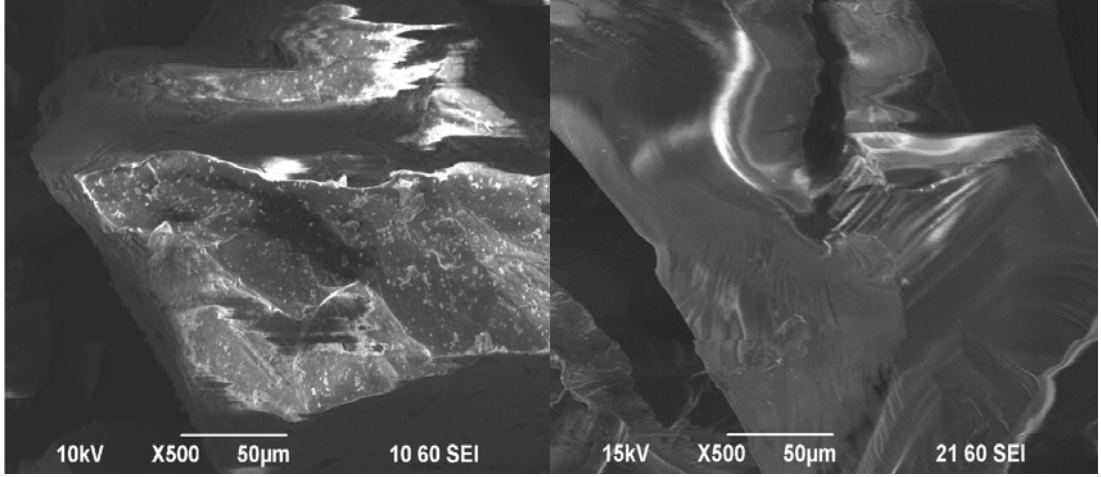


Şekil 4.32. Asit liçi testleri sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri



Şekil 4.33. İndirgeyici reaktifler ilavesiyle asit liçi testleri sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri

Liç deneyleri sonucunda, kuvars cevheri ve optimum deney koşullarında elde edilen kuvars ürünü SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.34). Mineralojik analiz sonuçlarına göre cevherin yapısında çatlaklarda ve sıvama şeklinde bulunan safsızlıkların önemli ölçüde kuvars kristal yapısından uzaklaştırıldığı görülmektedir.



Şekil 4.34. Kuvars cevheri ve optimum deney koşullarında elde edilen kuvars ürünü SEM görüntüleri

### 4.3.3. İki aşamalı kimyasal liç testleri

Kimyasal liç testleri sonunda, kuvars ürününde  $Fe_2O_3$  içeriği 1 ppm'e düşürülmüş ve %98,9  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. Bazı grup testlerde elde edilen daha düşük  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimlerini arttırmak amacıyla kimyasal liç testlerinden elde edilen sonuçlar ve ANOVA analizlerine göre liç testlerinde etkin olan ana faktörler değerlendirilip iki aşamalı liç testleri gerçekleştirilmiştir.

İlk aşama liç testleri inorganik asitler ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$ ) ile gerçekleştirilmiş, ikinci aşamada ise  $H_2O_2$  ilavesiyle sitrik asit, sitrik asit ilavesiyle  $H_2SO_4$ , glikoz ilavesiyle  $H_2SO_4$  ve NTA liçi deneyleri yapılmıştır. İki aşamalı liç testleri ve elde edilen DUV Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. İki aşamalı liç testleri ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri

Test no	1. Aşama deney koşulları	2. Aşama deney koşulları	DUV (%)
A1	%10 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90°C, 180 dk	%10 K/S, 0,5M SA, %0,5 hacim H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90°C, 120 dk	76,7
A2	%10 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90°C, 180 dk	%10 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L SA, 90°C, 120 dk	81,3
A3	%10 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90°C, 180 dk	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L GL, 70°C, 120 dk	83,0
A4	%10 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90°C, 180 dk	%5 K/S, 0,1M NTA, pH 3,5, 90°C, 120 dk	70,5
B1	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M SA, %0,5 hacim H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90°C, 120 dk	59,4
B2	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L SA, 90°C, 120 dk	70,5
B3	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L GL, 70°C, 120 dk	59,4
B4	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	%5 K/S, 0,1M NTA, pH 3,5, 90°C, 120 dk	68,5
C1	%10 K/S, 1M HCl, 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M SA, %0,5 hacim H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90°C, 120 dk	72,4
C2	%10 K/S, 1M HCl, 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L SA, 90°C, 120 dk	74,3
C3	%10 K/S, 1M HCl, 90°C, 120 dk	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L GL, 70°C, 120 dk	69,0
C4	%10 K/S, 1M HCl, 90°C, 120 dk	%5 K/S, 0,1M NTA, pH 3,5, 90°C, 120 dk	60,0
D1	%10 K/S, 1,5M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M SA, %0,5 hacim H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90°C, 120 dk	81,4
D2	%10 K/S, 1,5M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L SA, 90°C, 120 dk	84,5
D3	%10 K/S, 1,5M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L GL, 70°C, 120 dk	57,8
D4	%10 K/S, 1,5M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	%5 K/S, 0,1M NTA, pH 3,5, 90°C, 120 dk	57,5
E1	%10 K/S, 0,5M HClO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M SA, hac. %0,5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90°C, 120 dk	75,5
E2	%10 K/S, 0,5M HClO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	%10 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L SA, 90°C, 120 dk	91,6
E3	%10 K/S, 0,5M HClO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L GL, 70°C, 120 dk	91,9
E4	%10 K/S, 0,5M HClO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	%5 K/S, 0,1M NTA, pH 3,5, 90°C, 120 dk	54,2

İki aşamalı liç deneylerinin sonuçları tek aşamada gerçekleştirilen liç deneyleri sonuçları ile karşılaştırılarak incelendiğinde, A, B ve C grubu liç deneylerinde yüksek DUV elde edilemediği görülmüştür.

Ancak tek aşamada gerçekleştirilen  $H_3PO_4$  ve  $H_2O_2$  ilavesiyle sitrik asit deneylerinde sırasıyla %68,3 ve %44 DUV elde edilirken, bu reaktiflerle iki aşamalı liç uygulandığında (Test no D1) DUV %81,4'e yükselmiştir. Aynı şekilde, tek aşamada gerçekleştirilen  $HClO_4$  ve  $H_2O_2$  ilavesiyle sitrik asit deneylerinde sırasıyla %66,1 ve %44 DUV elde edilirken, bu reaktiflerle iki aşamalı liç uygulandığında (Test no E1) DUV %75,5'e yükselmiştir. İki aşamalı liç testlerinde elde edilen en yüksek verim ise ( $HClO_4$  ve glikoz ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi deneylerinden elde edilen DUV sırasıyla %66,1 ve %85 iken), ilk aşamada  $HClO_4$  ve ikinci aşamada glikoz ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi deneyleri (Test no E3) sonunda %91,9 olarak gösterilmiştir.

#### **4.4. Teknik ve Ekonomik Analiz**

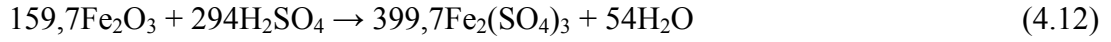
Deney tasarımı teknikleri istatistiksel bir yaklaşım olmakla birlikte, tüm araştırma ve geliştirme faaliyetlerinde kullanılabilen, kaliteyi arttıran, kaynakları verimli kullanarak maliyetleri düşüren, sonuçların güvenilirliğini sağlamlaştıran, tüm diğer kalite tekniklerini destekleyen ve tamamlayan tekniklerdir (Mcshane, 1992). Bu nedenle teknik ve ekonomik analiz işlemleri öncesinde tam faktöriyel deney tasarımı yöntemi ile liç testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerle bir simülasyon programı olan SuperPro Designer programı kullanılarak seçilen prosesin bir tesiste ekonomik uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Liç deneylerinden elde edilen sonuçlara göre tesiste uygulanabilecek en uygun iki proses seçilerek bir tesis işletim simülasyonu oluşturulmuştur. İşletme ve piyasa koşulları dikkate alınarak oluşturulan akım şeması ile teknik ve ekonomik analiz değerlendirilmesi yapılmıştır.

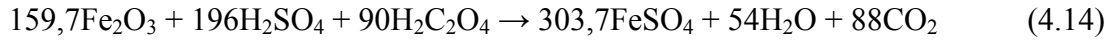
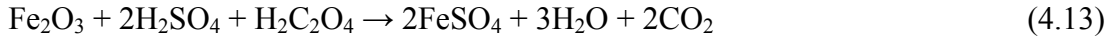
Kuvars cevherinin saflaştırılması amacıyla seçilen ilk prosese göre planlanan işlemler 4 aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalar kırma, öğütme, tane boyutuna göre zenginleştirme ve kimyasal liç olarak belirlenmiş ve bir proses akım şeması oluşturulmuştur. İkinci proste ise kimyasal liç aşaması indirgeyici reaktif ilavesiyle planlanmış olarak akım şemasında yer almaktadır. Tesis kesikli (batch) işletme dizayn edilmiştir.

Asidik liç aşamasında gerçekleşen kimyasal tepkimeler ve kütle denklıkları aşağıda gösterilmiştir.

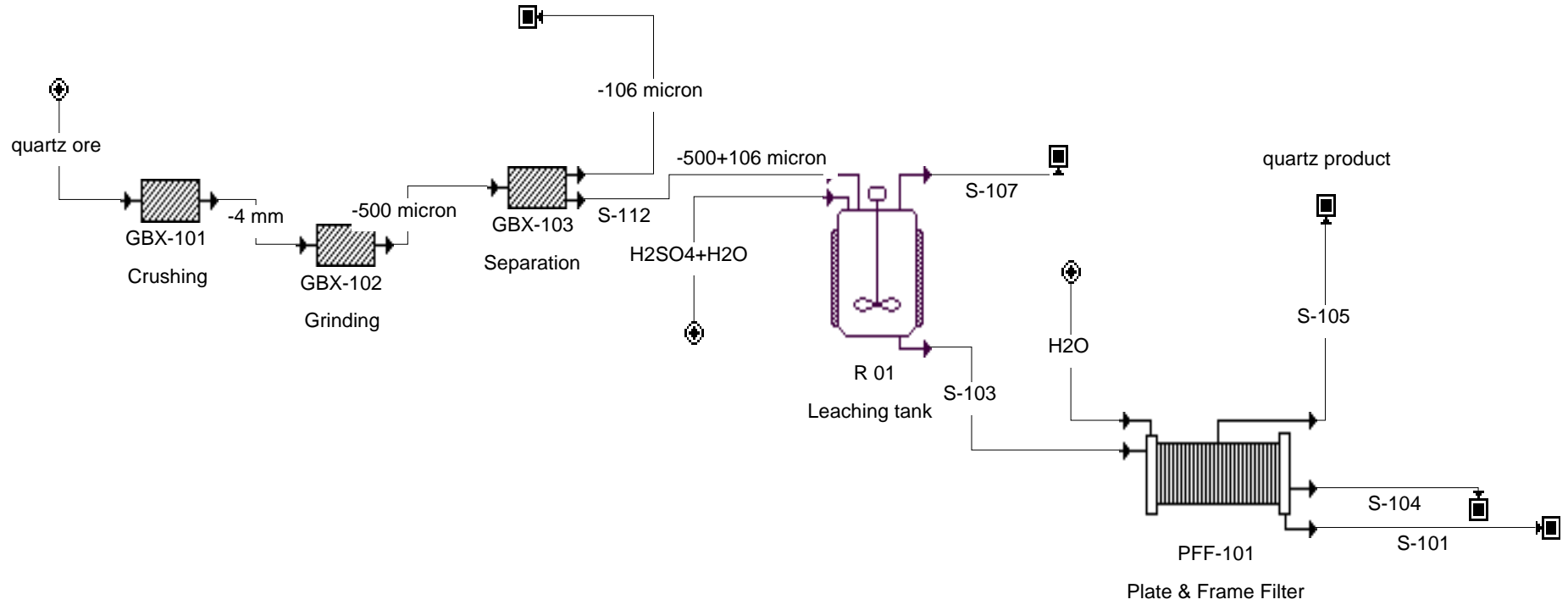
Sülfürik asit liçi;



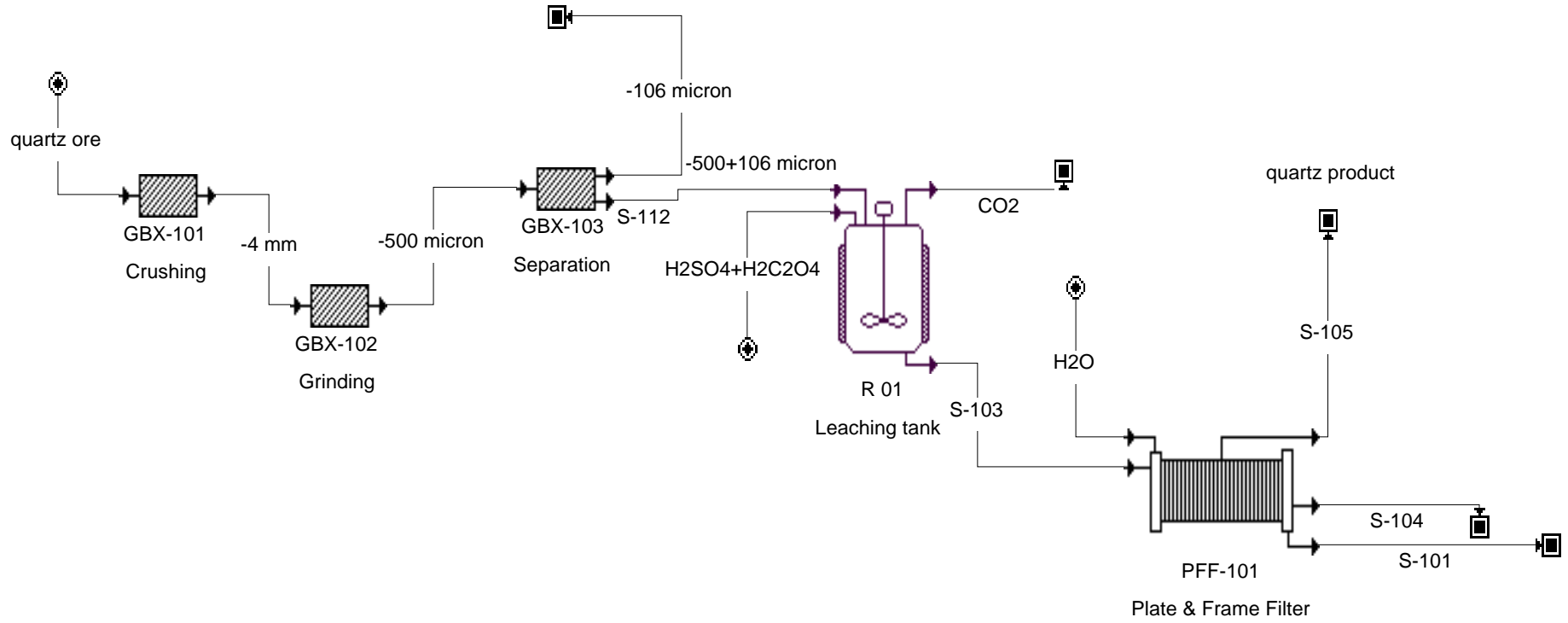
Oksalik asit ilavesiyle sülfürik asit liçi;



İlk olarak kuvars cevheri kırma, öğütme, eleme (tane boyutuna göre zenginleştirme) gibi ön işlemlere tabi tutulmuştur. Ön işlemler sonucu elde edilen kuvars numunesine kimyasal liç işlemleri uygulanmıştır. Liç aşamasında çeşitli asitler yardımıyla  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'in çözeltiliye geçmesi sağlanmaktadır. Filtre üzerinde kalan saflaştırılmış kuvars, nihai ürün olarak değerlendirilmektedir. SuperPro Designer Programı ile oluşturulan kuvarsın saflaştırılmasına yönelik proses simülasyonları Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da gösterilmiştir.



Şekil 4.35. SuperPro Designer Programı ile oluşturulan sülfürik asit liçi akım şeması



Şekil 4.36. SuperPro Designer Programı ile oluşturulan oksalik asit ilavesiyle sülfürik asit liçi akım şeması

Kullanılan endüstriyel saflıktaki kimyasalların özellikleri ve fiyatları Çizelge 4.19’da gösterilmektedir. SuperPro Designer Programı’nda tüm birim fiyatları US\$ olarak girilmektedir. Bu nedenle tez çalışmasının bu aşamasında tüm maliyetler ve gelirler US\$ cinsinden verilmiştir.

Çizelge 4.19. Kullanılan kimyasallar ve fiyatları

Kimyasallar	Özellikleri	Fiyatı
Sülfürik asit	%98 saflıkta, endüstriyel kullanım için, 1000 litrelik tanklarda, renksiz, korozif sıvı	0,30 US\$/L
Oksalik asit	%99,6 saflıkta, 25 kg’lık torbalarda, beyaz kristal toz	0,60 US\$/kg

Ekonomik analiz kısmında oluşturulan ilk akım şemasında, kimyasal liç aşamasında sülfürik asit, alternatif olarak planlanan ikinci akım şemasında ise indirgeyici reaktif olarak oksalik asit, inorganik asit olarak sülfürik asit kullanılmıştır. Bu kimyasallar genel olarak yüksek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri sağladıkları ve diğer kimyasallara göre daha ekonomik oldukları için seçilmiştir. İnorganik asit olarak hidroklorik asit ile ve indirgeyici reaktif olarak da hidrojen peroksit ile etkili Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri elde edilmesine rağmen, oksalik asit ve sülfürik asit alternatiflerine göre çok daha ekonomik olmaları sebebiyle tercih edilmişlerdir. Kimyasal liç aşamasında kullanılmak üzere her iki proses için dizayn edilen reaktörlerin özellikleri Çizelge 4.20’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.20. Kimyasal liç aşaması için dizayn edilen reaktörlerin özellikleri

Özellikler	1. Proses	2. Proses
Sıvı/Toplam hacim	0,90	0,80
Yükseklik/Çap	2,50	2,50
Karıştırma gücü	0,50 kW/m <sup>3</sup>	0,50 kW/m <sup>3</sup>
Tank sıcaklığı	90°C	90°C
Bekleme süresi	3 sa	3 sa
Maksimum hacim	50 m <sup>3</sup>	50 m <sup>3</sup>
İşletme basıncı	1,01 bar	1,01 bar
Yükseklik	3,52 m	3,00 m
Çap	1,41 m	1,20 m
Toplam hacim	5,50 m <sup>3</sup>	3,38 m <sup>3</sup>
Güç	2,5 kW	1,4 kW
Isıtma	152349 kcal/sa	80296,2 kcal/sa
Soğutma	0	0



Tesis maliyet analizinde yer alan maliyetler, sabit sermaye maliyeti ve işletme maliyeti olmak üzere iki kısımda toplanmıştır. SuperPro Designer programında dikkate alınan sabit sermaye ve işletme maliyet faktörleri sırasıyla Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.21. Tesis doğrudan sabit sermayesinde dikkate alınan maliyet faktörleri

<b>Satın alma faktörleri</b>	
Listelenmeyen ekipmanlar	0,20
Boru tesisatı	0,20
Enstrümantasyon	0,20
İzolasyon	0,03
Elektrik ekipmanları	0,10
Binalar	0,30
Çevre düzenlemesi	0,15
Yardımcı tesisler	0,40
<b>Doğrudan sabit sermaye maliyeti faktörleri</b>	
Mühendislik	0,25
İnşaat	0,35
<b>Toplam tesis maliyet faktörleri</b>	
Yüklenici fiyatı	0,05
Beklenmeyen durumlar	0,10

Çizelge 4.22. Tesis işletme maliyetlerinde dikkate alınan faktörler

<b>Laboratuvar maliyet faktörleri</b>	
Sosyal sigorta, yan ödeme	0,05
Denetleme	0,20
İşletme malzemeleri	0,10
Laboratuvar	0,15
Laboratuvar çalışan ücreti	5 US\$/saat
<b>Doğrudan sabit sermaye maliyeti faktörleri</b>	
Sigorta	0,01
Vergiler	0,02
Tesis masrafları	0,05
Yönetim, genel giderler	0,60
<b>Elektrik maliyetleri</b>	
Genel yükleme	0,05
Listelenmeyen ekipmanlar için elektrik enerjisi	0,14 US\$/kWh

<sup>b</sup> Laboratuvar çalışan ücreti, günde 8 saat, 20 iş günü çalışan bir laborantın aylık yaklaşık 1500 TL kazandığı varsayılarak belirlenmiş ve TL fiyatları 09.11.2012 tarihli Merkez Bankası döviz kuru dikkate alınarak (1 US\$=1,79 TL) hesaplanmıştır.

Tesisin maliyet analizinin oluşturulması için yatırım maliyet faktörlerinden satın alma maliyet faktörleri (ekipman, boru tesisatı, alet, yalıtım, elektrik tesisatı, tesis

yapıları, arsa genişletme, yardımcı tesisat giderleri), doğrudan sabit sermaye faktörleri, DFC, (mühendislik, inşaat) ile toplam maliyet faktörleri (müteahhit ücreti, olasılık) ve üretim maliyet faktörlerinden işçi ve çalışma faktörleri (işçi sigortası, denetim, üretim kaynakları, laboratuvar giderleri), DFC faktörleri (sigorta, bölgesel vergiler, fabrika giderleri) gibi çeşitli faktörler değerleri tahmini olarak ayarlanmıştır. Daha sonra simülasyonda görülen akımların tesis giriş ve çıkışlarına göre sınıflandırılmaları ile ayarları yapılmıştır. Son olarak projeye etki eden ekonomik faktörlerin zaman faktörleri (analiz yılı, inşaatın başlama yılı, inşaat periyodu, proje başlangıç periyodu, enflasyon), DFC harcamaları, başlangıç ve onay giderleri, amortisman ve kar çeşitliliği değerleri ile telif hakkı ödemeleri ve satış masrafları, borçlar, üretim seviyesi ve çalışılan anapara gibi değerler ayarlanmıştır. Bu ayarlamalar sonucunda elde edilen kuvars ürünü için ekonomik süreç analizi özet çizelgeleri elde edilmiştir. Ekonomik analizde, proje inşasına 2012 yılında başlandığı ve inşaatın 24 ay sürdüğü düşünülmüştür. Proje ömrü 10 yıl alınmıştır. Enflasyon oranı ise %5 olarak seçilmiştir. Kuvars ürünü satış değerleri baz alınarak hesaplanan veriler ve ekonomik süreç analizi özet çizelgesi Çizelge 4.23'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.23. Kuvars ürünü ekonomik süreç analizi

<b>Toplam yatırım (bin dolar)</b>	<b>1. proses</b>	<b>2. proses</b>
Satın alma maliyeti	125	125
Doğrudan maliyet	362	362
Dolaylı maliyet	218	218
Toplam tesis maliyeti	580	580
Doğrudan sabit sermaye maliyeti	667	667
Çalışma maliyeti	47	43
Başlama maliyeti	33	33
Toplam yatırım	747	743
<b>Yıllık işletme maliyetleri (bin dolar/yıl)</b>		
Sabit	96	96
Değişken	1528	1491
Yıpranma	106	106
Toplam yıllık işletme maliyeti	1730	1693
<b>Proje göstergeleri</b>		
Proje ömrü	10 yıl	10 yıl
Yatırım geri ödeme yüzdesi	23,03	32,57
Geri ödeme zamanı	4.34 yıl	3,07 yıl
Toplam gelirler (bin dolar/yıl)	1862	1965
Birim üretim maliyeti	1,86 US\$/kg	1,72 US\$/kg

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Amerika ve AB ülkelerinde üretilen kuvarsın %40-45'i cam sektöründe tüketilmektedir. Fakat Türkiye'de kuvars kumu rezervleri hem kalite hem de miktar açısından yeterli olmadığı için cam sanayinin ihtiyacı olarak kuvars kumu ithal edilmektedir. Türkiye'de kaliteli cam (optik, fiber optik, kristal) sanayi için demir içeriği düşük olan kuvars üretilmemektedir. Türkiye'deki mevcut tesislerden sadece döküm, seramik ve boya kuvarsları elde edilebilmektedir. Bu durum, kuvarsın cam sanayinde kullanılabilmesi için gerekli fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlamamasından kaynaklanmaktadır.

Kuvars kullanan sektörlerde meydana gelen son teknolojik gelişmeler bu hammaddenin mühendislik özelliklerini oldukça dar sınırlar içerisine sokmuş ve kalitede sürekliliği ön plana çıkarmıştır. Pazara sunulan kuvarsın ilgili sektörlerin ihtiyaç duyduğu standartlara getirilmesi teknolojik bir zorunluluktur. Böylece, Türkiye'de demir içeren kuvarstan, cam ve elektronik sanayilerinde kullanılabilen kalitede daha temiz ürünler üretilerek, kuvars teknolojisi geliştirilebilir ve ithalatın azaltılması sağlanabilir.

Yüksek kaliteli ve demir içeriği düşük ürün elde edilmesinde hidrometalurjik yöntemlerin endüstriyel ölçekte kullanımı son yıllarda yaygınlaşmaktadır. Bunun temel nedenleri, fiziksel yöntemlerle istenilen yüksek kalitede ürün elde edilememesi ve daha pahalı olmalarına rağmen hidrometalurjik yöntemlerin yüksek saflıkta ürün elde edilmesine olanak sağlayarak cevherin ekonomik değerini önemli ölçüde artırmasıdır. Nispeten daha pahalı olmalarına rağmen organik asitler (özellikle oksalik asit) liç performanslarının daha yüksek olması, ürün kalitesini etkilememeleri ve çevresel açıdan daha uygun olmaları gibi nedenlerden dolayı tercih edilmektedir. Oksalik asit ortamında demir, geniş bir Eh-pH aralığında kararlı oksalat kompleksleri şeklinde çözünmektedir. Demir bulunuş şekli (demir içeren mineraller) pH, sıcaklık, reaktif derişimi demir uzaklaştırma hızı ve verimini etkileyen önemli liç etkenleridir.

Tez çalışması kapsamında kuvars numunesinin temin edildiği Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş., Türkiye'de sektörünün en güçlü firmaları arasında yer almakta ve 40 yılı aşkın süredir özellikle cam ve seramik sektörlerine hizmet vermektedir.

Şirket, feldspat ve kuvars kaynağı olarak Türkiye'nin bilinen ve işletilen en önemli bölgesi olan ve zengin maden yataklarıyla tanınan Aydın-Çine'de bulunmaktadır. Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş. bünyesinde elde edilen kuvars, cam sektöründe (düz cam, sofraya eşyası ve kristal üretimi) seramik sektöründe, duvar ve yer karolarında, sırt, sıhhi tesisat, porselen ve süs eşyalarının üretiminde, kompozit taş, boya, emaye, filtrasyon, silikon kablo ve ilgili diğer pek çok sektöre de hizmet vermektedir. Özellikle cam sektörünün kullanımına uygun üretilen kuvars, beyaz görünüş renkleri, metal ve metal oksit safsızlığı (düşük demir oksit içerikleri; 80-130 ppm  $Fe_2O_3$ ) ve uygun tane dağılımları ile kullanıcılar için avantaj sağlamaktadır. Çizelge 5.1'de Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş. bünyesinde üretilen kuvars ürünleri ve özellikleri verilmektedir.

Çizelge 5.1. Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş. bünyesinde üretilen kuvars ürünleri ve özellikleri (Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş., 2012)

<b>Kuvars ürünleri</b>	<b>Sektör</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>K.K</b>
Stonetun	Kompozit taş	99,34	0,29	0,020	0,01	0,02	0,14	0,03	0,15
Ceratun	Seramik, porselen, sırlama, granit-seramik	99,31	0,25	0,030	0,03	0,03	0,16	0,03	0,16
Porcelatun	Porselen	99,32	0,25	0,030	0,03	0,03	0,15	0,03	0,16
Coattun	Boya	99,27	0,20	0,025	-	-	0,25	-	0,25
Alternatun	Kablo, plastik, elektrot, inşaat, filtrasyon	99,33	0,29	0,014	0,03	0,02	0,15	0,02	0,16
Glasstun	Cam	99,11	0,35	0,013	0,03	0,02	0,30	0,02	0,16
		99,26	0,29	0,008	0,03	0,02	0,22	0,02	0,15

Tez çalışması kapsamında, ülkemizde demir içeren kuvars cevherlerinden yüksek kaliteli ve pazar değeri yüksek ürünlerin elde edilmesi için potansiyel hidrometalurjik yöntemler geliştirilmiş ve bu yöntemler teknik ve ekonomik açıdan değerlendirilmiştir. Kimyasal liç testleri kapsamında gerçekleştirilen deneysel işlemlerin planlanmasında Tam faktöriyel deney tasarımından faydalanılmıştır. Tam faktöriyel deney tasarımı; faktörlerin karşılıklı etkileşimlerinin bağımlı değişkene olan etkisinin bulunarak sistem üzerinde ekonomik yönden değerlendirme yapma olanağı sağlaması yönünden çok boyutlu ve avantajlı bir tasarım yöntemidir. Bu yöntem ile proseslerin maliyetlerinin azaltılması, kalitenin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi sağlanabilmektedir. Bu sayede elde edilen verilerle SuperPro Designer programı kullanılarak proses simülasyonu yapılmış, proses teknik ve ekonomik açıdan değerlendirilmiştir.

Bu tez çalışmasında Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilen, 310 ppm  $Fe_2O_3$  ve 140 ppm  $TiO_2$  içeriğine sahip kuvars cevheri ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kuvars cevheri kırma, öğütme gibi cevher hazırlama işlemlerinden geçirildikten sonra, tane boyutuna göre zenginleştirme ve ön liç testleri ön işlemlerinden geçirilerek, kuvarsın saflaştırılması amacıyla hazırlanan kuvars numunesine kimyasal liç testleri uygulanmıştır. Kimyasal liç testleri  $2^4$  tam faktöriyel deney tasarımına göre 4 değişken parametre kullanılarak oluşturulmuştur. Her bir faktörün ana ve girişim etkileri ANOVA ile değerlendirilmiş ve test edilen koşullarda Minitab 14 İstatistik Programı ile ampirik modeller oluşturulmuştur.

Kimyasal liç testleri öncesinde ön zenginleştirme işlemi olarak tane boyutuna göre zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiş,  $-500+106 \mu m$  boyutunda elde edilen kuvars cevherinin  $Fe_2O_3$  içeriği 88 ppm'e,  $TiO_2$  içeriği de 71 ppm'e düşürülmüştür. Ön liç testleri verileri değerlendirilerek, kimyasal liç testleri faktörleri ve faktörlerin düşük (-1) ve yüksek (1) seviyeleri belirlenmiştir. ANOVA sonuçları,  $H_2SO_4$  ve HCl liçi sonuçlarının benzer özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Her iki liç testinde de %86,5 DUV elde edilmiş ve özellikle asit derişimi (B) ve sıcaklık (C) ana faktörleri pozitif yönde etkin parametreler olarak belirlenmiştir.

$H_2SO_4$  liçi testlerinde indirgeyici reaktif olarak oksalik asit, sitrik asit, hidrojen peroksit ve glikoz ilave edildiği durumlarda maksimum  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma

verimlerine ulaşıldığı görülmektedir. Özellikle oksalik asit ve hidrojen peroksit ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi testleri sonucunda elde edilen kuvars ürününde 1 ppm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine ulaşılmış ve %98,9 DUV tespit edilmiştir. Sitrik asit ve glikoz ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi testleri sonucunda da Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri sırasıyla 1,8 ppm ve 3,1 ppm olarak belirlenmiştir. ANOVA sonuçlarına göre oluşturulan modeller incelendiğinde, özellikle oksalik asit, sitrik asit ve glikoz ilavesiyle yapılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi verilerinden elde edilen modellerin liç etkinliğini tahmin etmek için uygun olduğu görülmektedir. Tam ölçekli uygulamalarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde liç verimini arttırmak amacıyla indirgeyici reaktiflerin kullanımı önerilebilir. ANOVA sonuçlarına göre ana faktörlerin etkinliği incelendiğinde oksalik asit, sitrik asit ve hidrojen peroksitin indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı durumlarda sıcaklık (C) ana faktörünün pozitif yönde etkin olduğu görülmektedir. Oksalik asit ve sitrik asitin indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı durumlarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin (B) liç verimi üzerinde etkin olmadığı görülmektedir. Bu durum, proses uygulamalarında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in çevreye zararlı etkisini azaltarak organik asitlerin kullanımının arttırılmasını sağlayabileceği gibi özellikle oksalik asitin kullanıldığı durumlarda oksalik asit derişiminin (C) pozitif etkisi göz önünde bulundurulduğunda çevreye dost bir proses önerilebilir.

İndirgeyici reaktif olarak hidrojen peroksitin kullanıldığı sitrik asit liçi testleri de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e alternatif olarak gerçekleştirilmiştir. Diğer liç testleri ile benzer olarak, sıcaklık (D) ana faktörü pozitif yönde etkindir. Ancak elde edilen kuvars ürününde 30,8 ppm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine ulaşılmış ve %65 DUV tespit edilmiştir.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl reaktiflerine alternatif olarak H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve HClO<sub>4</sub> reaktifleri kullanılarak liç testleri gerçekleştirilmiş ve ANOVA sonuçları değerlendirilerek etkin faktörler belirlenmiştir. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve HClO<sub>4</sub> liçi testleri sonucunda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri sırasıyla 15,5 ppm ve 25,8 ppm olarak belirlenmiş ve %82,4 ve %70,7 DUV tespit edilmiştir. Sıcaklık (D) ana faktörünün önemli derecede etkin olduğu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liçi testlerinden oluşturulan modelin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl liçi modellerine göre daha uyumlu olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta diğer etkin parametreler de dikkate alınarak H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl reaktiflerine alternatif olarak kullanılması önerilebilir.

Fe<sup>3+</sup> iyonu ile koordinasyon bileşikleri oluşturduğu bilinen nitrilotiasetik asit (NTA) reaktifinin de liç verimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla gerçekleştirilen liç

testleri sonucunda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği 43,9 ppm olarak belirlenmiş ve %50,1 DUV elde edilmiştir. Düşük DUV nedeniyle, diğer reaktiflerle karşılaştırıldığında NTA'nın etkili bir reaktif olmadığı görülmektedir.

Düşük Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerini arttırmak amacıyla kimyasal liç testlerinden elde edilen sonuçlar ve ANOVA analizlerine göre liç testlerinde etkin olan ana faktörler değerlendirilip iki aşamalı liç testleri gerçekleştirilmiştir. İki aşamalı liç testlerinde en yüksek DUV (HClO<sub>4</sub> ve glikoz ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen DUV sırasıyla %66,1 ve %85 iken), ilk aşamada HClO<sub>4</sub> ve ikinci aşamada glikoz ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneyleri sonunda %91,9 olarak elde edilmiş, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği 7,1 ppm olarak belirlenmiştir.

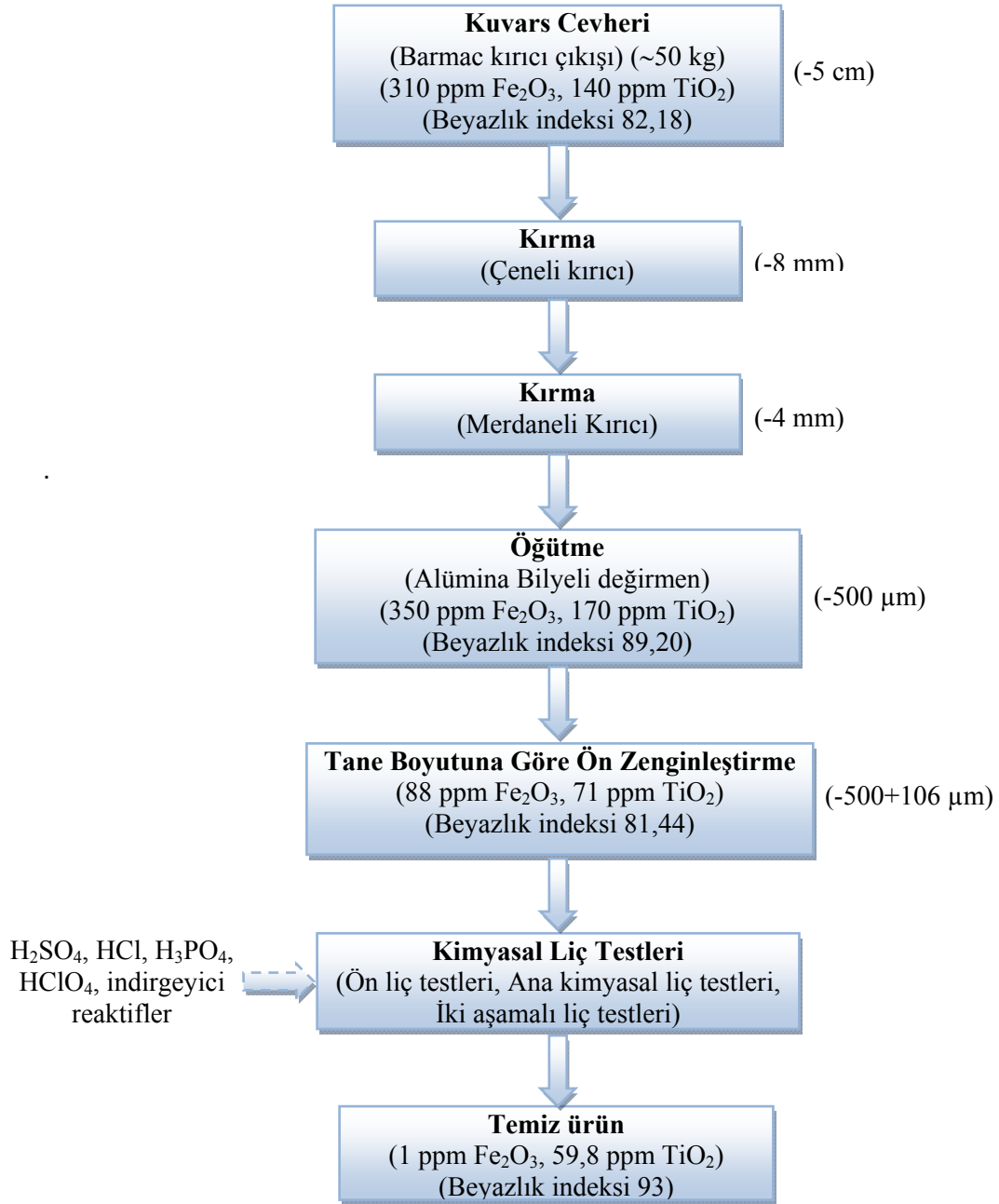
Deneysel sonucunda elde edilen maksimum DUV ve beyazlık indeksi değerleri ile bu deneylerdeki optimum deney koşulları Çizelge 5.2'de verilmektedir. Deneysel sonuçlar ve ANOVA sonuçları doğrultusunda kuvars cevherinin saflaştırılmasının ve elde edilen kuvars ürününün pazar değeri yüksek ve kaliteli ürün olarak elde edilmesinin hidrometalurjik bir süreç olan liç yöntemi ile mümkün olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Çizelge 5.2. Deneysel sonucunda optimum deney koşulları, elde edilen maksimum DUV ve beyazlık indeksi değerleri

Asit Liçi	Optimum deney koşulları	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	DUV (%)	Beyazlık indeksi (L değeri)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%10 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	11,8	86,6	90,6
HCl	%20 K/S, 1M HCl, 90°C, 120 dk	11,9	86,5	90,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + OA	%20 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10g/L OA, 90°C, 120 dk	1	98,9	90,6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + SA	%10 K/S, 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5g/L SA, 90°C, 120 dk	1,8	98,0	87,8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + GL	%20 K/S, 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5g/L GL, 90°C, 120 dk	3,1	96,5	90,9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	%5 K/S, 3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90°C, 120 dk	1	98,9	93,0
SA + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	%20 K/S, 1,5M SA, %1 hacim H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90°C, 120 dk	30,8	65,0	83,8
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%20 K/S, 2,5M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	15,5	82,4	87,9
HClO <sub>4</sub>	%10 K/S, 2M HClO <sub>4</sub> , 90°C, 120 dk	25,8	70,7	87,7
NTA	%5 K/S, 0,1M NTA, pH 3,5, 90°C, 120 dk	43,9	50,1	84,2



Şekil 5.1’de kuvars cevherinin saflaştırılması amacıyla yapılan çalışmalar sonucu geliştirilen akım şeması verilmektedir.



Şekil 5.1. Kuvars cevherinin saflaştırılması için önerilen akım şeması

Kuars cevherinin temin edildiği Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş. minimum 80 ppm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli ürün ihraç etmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ürün kalitesi artırılarak, yüksek saflıkta ve katma değeri yüksek ürün eldesi sağlanmıştır. Ülkemizde daha yüksek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriklerine sahip kuvars yatakları bulunduğu ve özellikle elektronik sektörü için çok daha düşük Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine (1-10

ppm) sahip kuvars talep edildiği de göz önüne alınırsa, yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler ışığında özel tesisler kurularak kuvarsın optik cam ve elektronik sektörlerinde kullanımı arttırılabilir. Bu amaçla tam ölçekli uygulamalarda kuvars saflaştırma işleminin ekonomik uygulanabilirliğini değerlendirmek için SuperPro Designer simülasyon programı kullanılmıştır.

Tez çalışması kapsamında bütün süreçler ve işletme koşulları göz önünde bulundurularak kuvarsın saflaştırılması için teknik ve ekonomik veriler doğrultusunda bir saflaştırma süreci geliştirilmiş ve ekonomik uygulanabilirliği belirlenmiştir. Elde edilen temel sonuçlar şunlardır;

- Dört aşamalı bir saflaştırma prosesi geliştirilmiştir. Bu prosesin SuperPro Designer programında bilgisayar ortamına aktarılması ile simulasyon şeması oluşturulmuş ve yapılan ekonomik süreç analizleri sonucunda kuvarsın saflaştırılması için önerilen prosesin ekonomik ve teknik olarak mümkün bir süreç olduğu ortaya çıkarılmıştır.
- Yapılan simülasyonda kuvars saflaştırma prosesinde; diğer kimyasallara göre ekonomik olmaları ve aynı zamanda  $Fe_2O_3$  uzaklaştırmada etkili olmaları sebebiyle asidik liç aşamasında  $H_2SO_4$  ve indirgeyici reaktif olarak oksalik asit kullanıldığı varsayılmıştır.
- Simülasyon ile tasarlanan, proje ömrü 10 yıl olarak öngörülen 1. ve 2. kuvars saflaştırma tesislerinin sırasıyla yaklaşık 4 ve 3 yılda yatırım maliyetini karşılayacağı belirlenmiştir. Tesise yatırılan her 100 US\$ için 1. proste yılda 23,03 US\$, 2. proste ise yılda 32,57 US\$ kazanabilmenin mümkün olduğu görülmektedir.
- 1. ve 2. proses birbirleri ile karşılaştırıldığında, oksalik asit ilavesiyle sülfürik asit liçi uygulanan 2. prosesin ekonomik getirisinin daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca yapılan deneysel çalışmalarda indirgeyici reaktif olarak kullanılan oksalik asidin DUV üzerindeki pozitif etkisinden dolayı daha yüksek verimler elde edilmiştir. Organik asit olan oksalik asidin kullanımı ile tesiste kullanılan sülfürik

asit miktarı azaltılmış, daha yüksek verim elde edilen ve çevre dostu bir proses tasarlanmıştır.

- Filtre üzerinde kalan saflaştırılmış kuvars nihai ürün olarak değerlendirilirken, aynı zamanda çözeltiliye geçen Fe metali  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ya da NaOH kullanılarak çöktürülüp geri kazanılabilir.

Sonuç olarak, saflaştırılmış kuvarsın kullanım alanlarının son yıllardaki güncel uygulamalarda etkin hammadde olduğu bilinmektedir. Özellikle cam (kap, düz cam, fibercam izolasyon, fibercam tekstil), aşındırıcı, seramik (sıhhi tesisat aksesuarları, seramik çini kaplaması, yemek takımı, elektrik porselen) ve gelişmiş seramik (Si-karbit ve Si-nitrit, dolgu malzemesi, osilatör) üretimlerinde kırılmış kuvars ve kuvars kumu kullanılmaktadır. Yüksek saflıktaki kuvars (<100 ppm toplam safsızlık) yüksek termal kararlılığa sahip dolgu maddesi gerektiren endüstriyel uygulamalarda, refraktörlerin üretiminde, yarıiletken çiplerin kaplanmasında, yüksek performanslı aydınlatmalarda (otomobil ön farları, projektör lambaları, halojen lamba), özel seramiklerin ve aynaların üretiminde kullanılmaktadır. Ultra yüksek saflıktaki kuvars (<10 ppm toplam safsızlık) ise yarıiletken çipler ve güneş pillerinin yapımında kullanılmaktadır (Glover vd., 2012). Cam üretiminde  $\text{SiO}_2$  yanında kuvarsın bileşiminde bulunan alkali oksitler ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) de cama dayanıklılık ve sağlamlık kazandırmaktadırlar (Unimin, 2012). Silikon, ince film prosesleri için önemli bir hammadde olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda fotovoltaik ve düz panel ekranı (LCD/TFT monitörler, HD televizyon ekranı) endüstrilerinde Si kullanımı için hızla büyüyen bir talep vardır. Düz panel ekranlarındaki  $\text{SiO}_2$  tabakası yayılım engeli işlevi nedeniyle son derece popülerdir (Weigert, 2007).

Tez çalışması kapsamında kullanılan kuvars cevheri fiziksel ve kimyasal zenginleştirme işlemlerinden geçirildikten sonra, saflaştırılmış kuvars ürünü elde edilmiştir. Elde edilen en iyi ürünün  $\text{SiO}_2$  içeriği %99,84, toplam safsızlığı ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{TiO}_2$  içeriği) ise 71 ppm olarak belirlenmiştir. Kimyasal liç testlerinden sonra elde edilen optimum koşullar değerlendirilerek, kimyasal liç işleminin tam ölçekli tesiste uygulanabilirliğini belirlemek üzere tesis simülasyonu oluşturulmuş ve prosesin ekonomik olarak uygulanabileceği görülmüştür.

Ayrıca;

- Laboratuvar ölçekte yapılan testlerin pilot ölçekte (100L -1m<sup>3</sup> reaktörlerde) uygulanması,
- Laboratuvar ve pilot ölçekli testlerin kıyaslanması,
- Teknik ve ekonomik analizlerin Laboratuvar-Pilot ölçek doğrulaması,
- Asit-su geri kazanım sistemlerinin geliştirilmesi,
- Sürdürülebilirlik çalışmaları ve çevresel yönetimin ticari uygulamasının pilot testlerde yapılabilirliği üzerine çalışmalar gerçekleştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- Akçıl, A., Tuncuk, A., 2006. Kaolenlerin Safsızlaştırılmasında Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerin İncelenmesi. Kil Bilimi ve Teknolojisi, 2, 59-69.
- Akçıl, A., Tuncuk, A., Deveci, H., 2007. Kuvarın Saflaştırılmasında Kullanılan Kimyasal Yöntemlerin İncelenmesi. Madencilik, 46 (4), 3-10.
- Akzo Nobel Chemicals, 2007. Product Brochure on Chelates. Erişim Tarihi: 10.11.2012. [http://www.akzonobel.com/dissolvinegl/system/images/AkzoNobel\\_Dissolvine\\_Product%20Guide%2009-2010\\_tcm80-42055.pdf](http://www.akzonobel.com/dissolvinegl/system/images/AkzoNobel_Dissolvine_Product%20Guide%2009-2010_tcm80-42055.pdf)
- Al-Maghrabi, M.N.H., 2004. Improvement of Low-Grade Silica Sand Deposits in Jeddah Area. Engineering Science, 15 (2), 113-128.
- Alvarez, M., Rueda, E.H., Sileo, E.E., 2006. Structural Characterization and Chemical Reactivity of Synthetic Mn-goethites and Hematites. Chemical Geology, 231, 288-299.
- Ambikadevi, V.R., Lalithambika, M., 2000. Effect of Organic Acids on Ferric Iron Removal from Iron-stained Kaolinite. Applied Clay Science, 16, 133-145.
- Amer, S.I., 2004. Simplified Removal of Chelated Metals. Metal Finishing, 102 (4), 1-5.
- Arslan, V., Bayat, O., 2009. Iron Removal from Turkish Quartz Sand by Chemical Leaching and Bioleaching. Minerals and Metallurgical Processing, 26 (1), 35-40.
- Arvidson, B.R., 1999. Advances in Rare-Earth Magnetic Drum Separators for Heavy Mineral Sands Processing. Heavy Minerals, South African Institute of Mining and Metallurgy, 121-124.
- Aydoğan, S., 2006. Dissolution Kinetics of Sphalerite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid Medium. Chemical Engineering Journal, 123, 65-70.
- Aydoğan, S., Aras, A., Uçar, G., Erdemoğlu, M., 2007. Dissolution Kinetics of Galena in Acetic Acid Solutions with Hydrogen Peroxide. Hydrometallurgy 89, 189-195.
- Banza, A.N., Quindt, J., Gock, E., 2006. Improvement of the Quartz Sand Processing at Hohenbocka. International Journal of Mineral Processing, 79, 76-82.
- Bateman, 2011. Industrial Minerals. Erişim Tarihi: 22.10.2012. [http://www.bateman.com/com\\_industrial\\_minerals.php](http://www.bateman.com/com_industrial_minerals.php)
- Blesa, M.A., Marinovich, H.A., Baumgartner, E.C., Maroto, A.J.G., 1987. Mechanism of Dissolution of Magnetite by Oxalic Acid-Ferrous Ion Solutions. Inorganic Chemistry, 26 (22), 3713-3717.

- Blesa, M.A., Morando, P., Regazzoni, A.E., 1994. Chemical Dissolution of Metal Oxides. CRC Press, 401p, Boca Raton, USA.
- Bonney, C.F., 1994. Removal of Iron from Kaolin and Quartz: Dissolution with Organic Acids. Hydrometallurgy '94, Cambridge, United Kingdom, 313-323.
- Borggaard, O.K., 1991. Effects of Phosphate on Iron Oxide Dissolution in EDTA and Oxalate. Clays and Clay Minerals, 39, 324-328.
- Burkin, A.R., 1988. Hidrometalürjik Süreçlerin Kimyası. Çev. Utine, M.T. TMMOB Maden Müh. Odası Yayını, 168s, Ankara.
- Cepriá, G., Usón, A., Pérez-Arantegui, J., Castillo, J. R., 2003. Identification of Iron(III) Oxides and Hydroxy-oxides by Voltammetry of Immobilised Microparticles. Analytica Chimica Acta, 477, 157-168.
- Chandrasekhar, S., Ramaswamy, S., 2006. Iron Minerals and Their Influence on the Optical Properties of Two Indian Kaolins. Applied Clay Science, 33, 269-277.
- Cornell, R.M., Schindler, P.W., 1987. Photochemical Dissolution of Goethite in Acid/Oxalate Solutions. Clays and Clay Minerals, 35 (5), 347-352.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 1996. The Iron Oxides. Structure, Properties, Reaction, Occurrence and Uses. VCH, 573 p, Weinheim, Germany.
- Çağatay, A., 1979. Maden Mikroskopisi. Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları, 72s, Ankara.
- Çilek, C.E., 2006. Mineral Flotasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi Yayın No: 59, 158s, Isparta.
- deMesquita, L.M.S., Rodrigues, T., Gomes, S.S., 1996. Bleaching of Brazilian Kaolins using Organic Acids and Fermented Medium. Minerals Engineering, 9, 965-971.
- Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Toprak Sanayii Hammaddeleri III (Kuvars kumu, Kuvarsit, Kuvars) Çalışma Grubu Raporu, 37s.
- Du, F., Li, J., Li, X., Zhang, Z., 2011. Improvement of Iron Removal from Silica Sand using Ultrasound-assisted Oxalic Acid. Ultrasonics Sonochemistry, 18, 389-393.
- El Hazek, M.N., Lasheen, T.A., Helal A.S., 2006. Reductive Leaching of Manganese from Low Grade Sinai Ore in HCl using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as Reductant. Hydrometallurgy, 84, 187-191.

- Fuerstenau, M.C., Han, K.N., 2003. Principles of Mineral Processing. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc. (SME), 573p, USA.
- Furrer, G., Stumm, W., 1986. The Coordination Chemistry of Weathering: I. Dissolution Kinetics of  $Al_2O_3$  and BeO. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1847-1860.
- Ghafarizadeh, B., Rashchi, F., Vahidi, E., 2011. Recovery of Manganese from Electric Arc Furnace Dust of Ferromanganese Production Units by Reductive Leaching. *Minerals Engineering*, 24, 174-176.
- Glover, A.S., Rogers, W.Z., Barton, J.E., 2012. Granitic Pegmatites: Storehouses of Industrial Minerals. *Elements*, 8, 269-273.
- Graedel, T.E., Mandich, M.L., Weschler, C.J.J., 1986. Kinetic Model Studies of Atmospheric Droplet Chemistry. Homogeneous Transition Metal Chemistry in Raindrop. *Journal of Geophysical Research*, 91, 5205-5221.
- Guimares, S.J.F., De Olivera, N., De Salles, F.L., 1987. Purification of Registro Kaolin by Magnetic Separation. *Mining and Metallurgy*, 51 (485), 13-17.
- Hacıfazlıoğlu, H., 2011. Silis Kumunun Zenginleştirilmesinde Kullanılan Yöntemler ve Flotasyon ile Manyetik Ayırma Yöntemlerinin Demir Giderimi Bakımından Karşılaştırılması. *Madencilik*, 50 (3), 35-48.
- Hearn, S., Sadowski, J., 2011. Advances in the Application of Spiral Concentrations for Production of Glass Sand. *Qutotec Technology Technical Papers*, 1-9.
- İpekoğlu, B., 1999. Kuvars, Kuvarsit, Kuvars Kumu. İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, Türkiye Endüstriyel Mineraller Envanteri, 102-106, İstanbul.
- Jain, N., Sharma, D.K., 2004. Biohydrometallurgy for Nonsulfidic Minerals, A Review. *Geomicrobiology Journal*, 21, 135-144.
- Jepson, W.B., 1988. Structural Iron in Kaolinites and in Associated Ancillary Minerals. In: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (Eds.), *Iron in Soils and Clay Minerals*. NATO ASI Ser, 217. D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 467-536.
- Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş., 2012. Erişim Tarihi: 01.02.2012. <http://www.kaltun.com/k.htm>
- Lee, S.O., Tran, T., Park, Y.Y., Kim, S.J., Kim, M.J., 2006. Study on the Kinetics of Iron Oxide Leaching by Oxalic Acid. *International Journal of Mineral Processing*, 80, 144-152.
- Lee, S.O., Tran, T., Jung B.H., Kim, S.J., Kim, M.J., 2007. Dissolution of Iron Oxide Using Oxalic Acid. *Hydrometallurgy*, 87, 91-99.

- Loritsch, K.B., James, R.D., 1991. Purified Quartz and Process for Purifying Quartz. United States Patent, Patent Number : 4,983,370.
- Mandal, S.K., Banerjee, P.C., 2004. Iron Leaching from China Clay with Oxalic Acid: Effect of Different Physico-chemical Parameters. International Journal of Mineral Processing, 74, 263-270.
- Maurice, P.A., Vierkorn, M.A., Hersman, L.E., Fulghum, J.E., Ferryman, A., 2001. Enhancement of Kaolinite Dissolution by an Aerobic Pseudomonas mendocina Bacterium. Geomicrobiology Journal, 18, 21-35.
- Meshane, J., 1992. An Introduction to neural nets. Hewlett Packard Journal, 43 (1), 62-65.
- Medusa, 2004. Software for Chemical Equilibrium Diagrams. Version 18, Royal Institute of Technology, Sweden.
- Milton, J., Arnold, J., 1995. Introduction to probability and statistics. McGraw-Hill, 505p, NewYork.
- Montgomery, D.C., 1991. Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons, 649p, NewYork.
- Nayl, A.A., Ismail, I.M., Aly H.F., 2011. Recovery of Pure  $MnSO_4 \cdot H_2O$  by Reductive Leaching of Manganese from Pyrolusite Ore by Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide. International Journal of Mineral Processing, 100, 116-123.
- Nowack, B., Sigg, L., 1997. Dissolution of Fe(III) (hydr) Oxides by Metal-EDTA Complexes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (5), 951-963.
- Outotec, 2011. Physical Separation. Erişim Tarihi: 12.09.2011. [http://www.outotec.com/pages/Page\\_38117.aspx?epslanguage=EN](http://www.outotec.com/pages/Page_38117.aspx?epslanguage=EN)
- Özensoy, E., 1982. Teknolojik ve bilimsel araştırmalarda modern deney tasarımcılığı ve optimizasyon yöntemleri. M.T.A. Enstitüsü Yayınları, 24, 118s, Ankara.
- Panias, D., Taxiarchou, M., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., 1996. Thermodynamic Analysis of the Reactions of Iron Oxides: Dissolution in Oxalic Acid. Canadian Metallurgical Quarterly, 35, 363-373.
- Peters, R.W., Shem, L., 1992. Use of Chelating Agents for Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil. American Chemical Society, 509, 70-84.
- Peters, R.W., 1999. Chelant Extraction of Heavy Metals from Contaminated Soils. Journal of Hazardous Materials, 66, 151-210.
- Reed, B.E., Carriere, P.C., Moore, R., 1991. Flushing of a Pb II. Contaminated Soil using HCl, EDTA and  $CaCl_2$ , Journal of Environmental Engineering, 122 (1), 48-50.



- Salmimies, R., Mannila, M., Kallas, J., Häkkinen, A., 2012. Acidic Dissolution of Hematite: Kinetic and Thermodynamic Investigations with Oxalic Acid. *International Journal of Mineral Processing*, 10 (111), 121-125.
- Schwertmann, U., 1991. Solubility and Dissolution of Iron Oxides. *Plant and Soil*, 130, 1-25.
- Segal, M.G., Sellers, R.M., 1984. Redox Reactions at Solid-Liquid Interfaces. In Sykes, A.G. (Ed.), *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms* (97-129). Academic Press, 384p, London.
- Song, G., Cao, C-N., Chen, S-H., 2005. A Study on Transition of Iron from Active into Passive State. *Corrosion Science*, 47 (2), 323-339.
- Soriano, M., Sanchez-Maran, M., Melgosa, M., Gamiz, E., Delgado, R., 2002. Influence of Chemical and Mineralogical Composition on Color for Commercial Talcs. *Color Research and Application*, 27 (6), 430-440.
- Styriakova, I., Styriak, I., Kraus, I., Hradil, D., Grygar T., Bezdicka, P., 2003. Biodestruction and Deferritization of Quartz Sands by Bacillus Species. *Minerals Engineering*, 16, 709-713.
- Styriakova, I., Styriak, I., Malachovsky, P., Lovas, M., 2006. Biological, Chemical and Electromagnetic Treatment of Three Types of Feldspar Raw Materials. *Minerals Engineering*, 19, 348-354.
- Styriakova, I., Styriak, I., Malachovsky, P., Vecera, Z., Kolousek, D., 2007. Bacterial Clay Release and Iron Dissolution During the Quality Improvement of Quartz Sands. *Hydrometallurgy*, 89, 99-103.
- Styriakova, I., Jablonovska, K., Mockovciakova, A., Bekeniyova, A., Styriak, I., Kraus, I., Osacky, M., Lovas, M., 2010. Dissolution of Iron from Quartz Sands by Basin Bioleachng under Static in-situ Condition. *Hydrometallurgy*, 104, 443-447.
- Styriakova, I., Mockovciakova A., Styriak I., Kraus I., Uhlik P., Madejova J., Orolinova, Z., 2012. Bioleaching of Clays and Iron Oxide Coatings from Quartz Sands. *Applied Clay Science*, 61, 1-7.
- Tarasova, I.I., Dudene, A.W.L. Pilurzu S., 2001. Glass Sand Processing by Oxalic Acid Leaching and Photocatalytic Effluent Treatment. *Minerals Engineering*, 14 (6), 639-646.
- Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., 1997a. Removal of Iron from Silica Sand by Leaching with Oxalic Acid. *Hydrometallurgy*, 46, 215-227.

- Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., 1997b. Dissolution of Hematite in Acidic Oxalate Solutions. *Hydrometallurgy*, 44, 287-299.
- Toro, L., Marabini, A.M., Paponetti, B., Passariello, B., 1993. Process for Removing Iron from Kaolin, Quartz and Other Mineral Concentrates of Industrial Interest. United States Patent, Patent Number : 5,190,900.
- Trifoni, M., Toro, L., Veglio, F., 2001. Reductive Leaching of Manganiferous Ores by Glucose and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Effect of Alcohols. *Hydrometallurgy*, 59 (1), 1-14.
- Ubal dini, S., Piga, L., Fornari, P., Massidda, R., 1996. Removal of Iron from Quartz Sands: A Study by Column Leaching Using a Complete Factorial Design. *Hydrometallurgy*, 40, 369-379.
- Unimin, 2012. Products and Applications. Erişim Tarihi: 17.11.2012. <http://www.unimin.com/applications.cfm?app=glass>
- Vegliò, F., Recinella, M., Massacci, P., Toro, L., 1994. Scening Tests, in the Study of Iron Oxide Leaching by Sucrose in Sulphuric Acid Solution, Using Statistical Methods. *Hydrometallurgy*, 35, 293-311.
- Vegliò, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P., Marabini, A.M., 1998. Drum Leaching Tests in Iron Removal from Quartz Using Oxalic and Sulphuric Acids. *International Journal of Mineral Processing*, 54, 183-200.
- Vegliò, F., Passariello, B., Abbruzzese, C., 1999. Iron Removal Process for High-Purity Silica Sands Production by Oxalic Acid Leaching. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 4443-4448.
- Voelker, B.M., Morel, F.M.M., Sulzberger, B., 1997. Iron Redox Cycling in Surface Waters: Effect of Humic Substances and Light. *Environmental Science Technology*, 31, 1004-1011.
- Weigert, M., 2007. The Impact of the Silicon Shortage. *Thin Film Materials*, 10, 10-11.
- Xia, G., Lu, M., Su, X., Zhao X.D., 2012. Iron Removal from Kaolin using Thiourea Assisted by Ultrasonic Wave. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 38-42.
- Xie, Z., Walther, J.V., 1992. Incongruent Dissolution and Surface Area of Kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3357-3363.
- Xu, N., Gao, Y., 2008. Characterization of Hematite Dissolution Affected by Oxalate Coating, Kinetics and pH. *Applied Geochemistry*, 23, 783-793.
- Yıldız, N., 2007. Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme. Ertem Basım Yayın, 690s, Ankara.

- Zhang, Z., Li, J., Li, X., Huang, H., Zhou, L., Xiong, T., 2012. High Efficiency Iron Removal from Quartz Sand using Phosphoric Acid. *International Journal of Mineral Processing*, 114, 30-34.
- Zhao, H.L., Wang, D.X., Cai, Y.X., Zhang F.C., 2007. Removal of Iron from Silica Sand by Surface Cleaning using Power Ultrasound. *Minerals Engineering*, 20, 816-818.
- Zuo, Y., Holgne, J., 1992. Formation of Hydrogen Peroxide and Depletion of Oxalic Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron(III)-oxalato Complexes. *Environmental Science Technology*, 26, 1014-1022.

## **EKLER**

**EK A.** ANOVA Analizleri

**EK B.** Minitab 14 İstatiksel Yazılımından Hesaplanan Regresyon Katsayıları

## EK A. ANOVA analizleri

Çizelge A.1. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan HCl liçi sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV <sup>a</sup> (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 <sup>4-1</sup>	(6 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (9)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	HDUV <sup>b</sup> (%)
-	64,8	128,9	266,9	599,7	1185,1	-					65,31
a	64,1	138,1	332,7	585,5	0,1	A	0,01	0,0	0,0	1%	65,31
b	70,9	160,1	272,6	-10,8	34,4	B	4,30	74,1	14,6	97%	69,59
ab	67,2	172,6	312,8	10,9	-6,0	AB	-0,75	2,3	0,4	45%	69,59
c	83,4	129,7	-4,4	21,7	106,0	C	13,25	702,6	138,0	100%	78,54
ac	76,7	143,0	-6,4	12,7	-13,5	AC	-1,69	11,4	2,2	77%	78,54
bc	86,1	156,7	11,3	4,0	-10,6	BC	-1,32	7,0	1,4	67%	82,83
abc	86,5	156,1	-0,3	-10,0	11,7	ABC	1,46	8,6	1,7	71%	82,83
d	60,6	-0,7	9,2	65,8	-14,2	D	-1,78	12,6	2,5	79%	65,31
ad	69,1	-3,8	12,5	40,2	21,7	AD	2,71	29,4	5,8	90%	65,31
bd	70,1	-6,7	13,3	-1,9	-9,0	BD	-1,12	5,0	1,0	61%	69,59
abd	72,8	0,3	-0,6	-11,6	-14,0	ABD	-1,75	12,2	2,4	78%	69,59
cd	77,4	8,5	-3,1	3,3	-25,6	CD	-3,20	40,9	8,0	93%	78,54
acd	79,3	2,7	7,0	-13,9	-9,7	ACD	-1,21	5,8	1,1	64%	78,54
bcd	79,2	1,9	-5,8	10,1	-17,2	BCD	-2,14	18,4	3,6	85%	82,83
abcd	76,9	-2,3	-4,2	1,6	-8,5	ABCD	-1,07	4,5	0,9	59%	82,83

<sup>a</sup> deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

<sup>b</sup> hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

Çizelge A.2. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + OA liçi sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV <sup>a</sup> (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 <sup>4-1</sup>	(6 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (9)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	H <sub>DUV</sub> <sup>b</sup> (%)
-	79,7	155,7	311,4	578,9	1254,3	-					78,7
a	76,0	155,7	267,5	675,4	6,7	A	0,84	2,8	1,0	61%	78,4
b	80,6	142,2	285,1	0,2	12,9	B	1,61	10,4	3,7	85%	79,1
ab	75,1	125,3	390,3	6,5	66,3	AB	8,28	274,3	97,0	100%	75,3
c	76,0	130,3	-9,1	-16,8	61,3	C	7,67	235,0	83,1	100%	80,2
ac	66,1	154,8	9,3	29,7	22,4	AC	2,80	31,3	11,1	96%	63,9
bc	53,1	192,5	1,3	27,3	-36,0	BC	-4,49	80,8	28,6	99%	51,5
abc	72,3	197,8	5,2	39,0	-18,5	ABC	-2,32	21,4	7,6	93%	71,9
d	75,9	-3,6	0,0	-43,9	96,6	D	12,07	582,6	206,0	100%	76,3
ad	54,4	-5,5	-16,8	105,2	6,3	AD	0,78	2,4	0,9	58%	55,9
bd	66,0	-9,9	24,4	18,4	46,6	BD	5,82	135,4	47,9	99%	68,3
abd	88,8	19,2	5,3	4,0	11,7	ABD	1,46	8,6	3,0	82%	84,6
cd	93,6	-21,5	-1,8	-16,8	149,1	CD	18,63	1388,5	491,0	100%	95,0
acd	98,9	22,7	29,1	-19,1	-14,4	ACD	-1,80	13,0	4,6	88%	98,8
bcd	98,9	5,2	44,2	30,9	-2,3	BCD	-0,29	0,3	0,1	25%	98,1
abcd	98,9	0,0	-5,2	-49,4	-80,3	ABCD	-10,04	403,4	142,7	100%	98,4

<sup>a</sup> deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

<sup>b</sup> hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

Çizelge A.3. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SA liçi sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV <sup>a</sup> (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 <sup>4-1</sup>	(6 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (9)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	H <sub>DUV</sub> <sup>b</sup> (%)
-	80,1	161,5	300,7	603,0	1315,8	-					82,7
a	81,4	139,2	302,3	712,8	-31,0	A	-3,88	60,2	20,0	98%	81,5
b	68,9	141,6	363,6	-3,9	18,1	B	2,26	20,4	6,8	92%	69,0
ab	70,3	160,7	349,2	-27,2	35,8	AB	4,47	80,1	26,6	99%	68,3
c	72,7	173,1	2,7	-3,2	-12,8	C	-1,61	10,3	3,4	84%	72,4
ac	68,9	190,6	-6,6	21,3	4,0	AC	0,50	1,0	0,3	39%	71,1
bc	81,7	172,7	-20,2	1,4	27,6	BC	3,45	47,7	15,8	97%	79,3
abc	79,0	176,5	-6,9	34,4	-15,6	ABC	-1,95	15,1	5,0	89%	78,7
d	98,0	1,3	-22,3	1,6	109,9	D	13,74	754,7	250,5	100%	93,6
ad	75,1	1,5	19,1	-14,4	-23,3	AD	-2,91	33,9	11,3	96%	78,2
bd	94,0	-3,9	17,5	-9,3	24,4	BD	3,05	37,3	12,4	96%	91,4
abd	96,6	-2,7	3,8	13,3	33,1	ABD	4,13	68,3	22,7	98%	93,3
cd	90,3	-22,8	0,2	41,4	-16,0	CD	-2,00	16,0	5,3	90%	97,0
acd	82,4	2,6	1,1	-13,8	22,6	ACD	2,83	32,0	10,6	95%	81,6
bcd	87,7	-8,0	25,5	0,9	-55,1	BCD	-6,89	189,8	63,0	100%	88,0
abcd	88,8	1,0	9,0	-16,5	-17,4	ABCD	-2,17	18,9	6,3	91%	89,9

<sup>a</sup> deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

<sup>b</sup> hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

Çizelge A.4. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liçi sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV <sup>a</sup> (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 <sup>4-1</sup>	(6 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (9)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	HDUV <sup>b</sup> (%)
-	64,1	139,8	278,1	531,8	1190,6	-					58,85
a	75,7	138,3	253,8	658,8	28,3	A	3,54	50,0	16,6	97%	77,60
b	64,2	118,2	311,7	62,7	59,9	B	7,49	224,1	74,4	100%	65,85
ab	74,1	135,6	347,0	-34,4	-24,2	AB	-3,03	36,6	12,2	96%	78,50
c	45,2	144,5	21,5	15,9	11,0	C	1,38	7,6	2,5	79%	51,40
ac	73,0	167,2	41,3	44,0	18,3	AC	2,29	20,9	6,9	92%	70,15
bc	61,0	162,8	-16,5	-15,9	17,6	BC	2,20	19,4	6,4	92%	58,40
abc	74,5	184,2	-18,0	-8,3	-22,4	ABC	-2,80	31,3	10,4	95%	71,05
d	76,6	11,6	-1,5	-24,3	126,9	D	15,87	1007,0	334,2	100%	75,90
ad	68,0	9,9	17,4	35,3	-97,2	AD	-12,14	590,0	195,8	100%	70,35
bd	87,5	27,7	22,6	19,8	28,1	BD	3,51	49,2	16,3	97%	89,95
abd	79,7	13,5	21,4	-1,5	7,6	ABD	0,95	3,6	1,2	65%	78,30
cd	83,6	-8,6	-1,7	18,9	59,7	CD	7,46	222,5	73,8	100%	83,35
acd	79,2	-7,8	-14,2	-1,2	-21,3	ACD	-2,66	28,2	9,4	95%	77,80
bcd	98,9	-4,4	0,8	-12,5	-20,1	BCD	-2,51	25,3	8,4	94%	97,40
abcd	85,3	-13,5	-9,1	-9,9	2,6	ABCD	0,33	0,4	0,1	27%	85,75

<sup>a</sup> deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

<sup>b</sup> hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi



Çizelge A.5. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + GL liçi sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV <sup>a</sup> (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 <sup>4-1</sup>	(6 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (9)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	H <sub>DUV</sub> <sup>b</sup> (%)
-	59,0	144,0	305,0	637,8	1278,8	-					58,3
a	85,0	161,0	332,8	640,9	68,5	A	8,57	293,5	608,7	100%	86,1
b	73,9	163,9	340,9	41,3	-34,9	B	-4,36	76,1	157,8	100%	74,3
ab	87,2	169,0	300,0	27,3	8,5	AB	1,07	4,5	9,4	95%	87,2
c	74,9	190,5	39,3	22,2	-13,1	C	-1,63	10,7	22,1	98%	75,0
ac	89,0	150,5	1,9	-57,0	-80,6	AC	-10,07	405,7	841,5	100%	89,3
bc	90,6	158,5	35,2	-39,0	11,0	BC	1,38	7,6	15,8	97%	91,6
abc	78,4	141,5	-8,0	47,5	-26,5	ABC	-3,31	43,8	90,9	100%	77,8
d	94,0	26,0	17,0	27,8	3,1	D	0,38	0,6	1,2	65%	93,7
ad	96,5	13,3	5,1	-40,9	-14,0	AD	-1,75	12,2	25,3	98%	96,4
bd	58,9	14,1	-40,0	-37,4	-79,2	BD	-9,90	392,1	813,3	100%	59,6
abd	91,6	-12,2	-17,0	-43,2	86,5	ABD	10,81	467,4	969,5	100%	90,6
cd	85,6	2,5	-12,7	-11,9	-68,8	CD	-8,59	295,4	612,8	100%	84,5
acd	73,0	32,7	-26,3	23,0	-5,8	ACD	-0,72	2,1	4,4	87%	73,7
bcd	68,4	-12,6	30,2	-13,5	34,9	BCD	4,36	76,1	157,8	100%	68,4
abcd	73,1	4,7	17,3	-13,0	0,6	ABCD	0,07	0,0	0,0	15%	72,7

<sup>a</sup> deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

<sup>b</sup> hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

Çizelge A.6. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan SA+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liçi sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV <sup>a</sup> (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 <sup>4-1</sup>	(6 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (9)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	HDUV <sup>b</sup> (%)
-	4,4	38,1	75,1	175,2	484,3	-					3,21
a	33,6	37,0	100,1	309,1	9,8	A	1,22	6,0	0,5	49%	31,21
b	6,7	53,4	179,4	28,4	8,9	B	1,11	4,9	0,4	45%	6,01
ab	30,3	46,7	129,7	-18,6	68,0	AB	8,49	288,6	26,3	99%	28,41
c	22,6	83,3	52,8	-7,7	-24,8	C	-3,10	38,4	3,5	84%	23,06
ac	30,8	96,1	-24,4	16,6	-55,7	AC	-6,96	193,8	17,7	98%	30,06
bc	39,7	63,0	-20,1	-46,4	-14,8	BC	-1,85	13,6	1,2	65%	43,51
abc	7,0	66,7	1,5	114,3	100,7	ABC	12,59	633,6	57,8	100%	9,61
d	44,0	29,2	-1,0	25,0	133,9	D	16,73	1120,0	102,1	100%	46,26
ad	39,3	23,6	-6,7	-49,8	-47,0	AD	-5,88	138,3	12,6	96%	40,36
bd	55,8	8,2	12,8	-77,3	24,3	BD	3,04	37,0	3,4	84%	51,66
abd	40,3	-32,6	3,8	21,6	160,7	ABD	20,09	1613,7	147,1	100%	34,96
cd	62,4	-4,7	-5,6	-5,7	-74,8	CD	-9,35	349,4	31,9	99%	65,46
acd	0,6	-15,5	-40,8	-9,1	98,9	ACD	12,36	610,9	55,7	100%	2,46
bcd	1,7	-61,8	-10,8	-35,2	-3,4	BCD	-0,43	0,7	0,1	19%	2,91
abcd	65,0	63,3	125,1	135,9	171,1	ABCD	21,39	1830,5	166,9	100%	65,01

<sup>a</sup> deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

<sup>b</sup> hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

Cizelge A.7. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liçi sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV <sup>a</sup> (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 <sup>4-1</sup>	(6 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (9)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	HDUV <sup>b</sup> (%)
-	31,0	47,8	84,5	221,0	777,6	-					30,55
a	16,8	36,7	136,5	556,6	-18,1	A	-2,26	20,4	1,4	68%	22,80
b	10,8	56,6	286,1	-3,1	37,2	B	4,64	86,3	6,0	91%	16,23
ab	25,9	79,9	270,5	-15,0	61,9	AB	7,74	239,7	16,8	97%	23,98
c	33,4	132,3	0,9	12,2	36,3	C	4,53	82,1	5,7	90%	32,45
ac	23,2	153,9	-4,0	25,0	-33,1	AC	-4,13	68,3	4,8	88%	24,70
bc	36,8	133,5	6,6	45,8	16,3	BC	2,03	16,5	1,2	64%	31,28
abc	43,1	136,9	-21,6	16,1	-27,2	ABC	-3,39	46,1	3,2	83%	39,03
d	68,3	-14,2	-11,1	51,9	335,6	D	41,95	7037,9	492,6	100%	74,40
ad	64,0	15,1	23,3	-15,7	-11,9	AD	-1,49	8,9	0,6	51%	66,65
bd	71,5	-10,2	21,6	-4,9	12,8	BD	1,61	10,3	0,7	54%	73,23
abd	82,4	6,3	3,4	-28,2	-29,7	ABD	-3,71	55,0	3,8	86%	80,98
cd	72,4	-4,3	29,3	34,4	-67,6	CD	-8,45	285,7	20,0	98%	72,50
acd	61,1	10,9	16,5	-18,2	-23,3	ACD	-2,91	33,9	2,4	78%	64,75
bcd	73,6	-11,3	15,2	-12,8	-52,6	BCD	-6,58	173,0	12,1	96%	58,18
abcd	63,3	-10,3	0,9	-14,3	-1,5	ABCD	-0,18	0,1	0,0	7%	65,93

<sup>a</sup> deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

<sup>b</sup> hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

Çizelge A.8. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan HClO<sub>4</sub> liçi sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV <sup>a</sup> (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 <sup>4-1</sup>	(6 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (9)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	HDUV <sup>b</sup> (%)
-	41,3	83,4	162,5	421,7	923,5	-					38,35
a	42,2	79,1	259,2	501,8	-22,2	A	-2,77	30,7	10,6	95%	42,95
b	45,9	125,8	227,6	-10,6	17,6	B	2,20	19,4	6,7	92%	46,20
ab	33,2	133,4	274,2	-11,6	-2,6	AB	-0,33	0,4	0,1	27%	35,10
c	62,0	108,9	-11,8	3,3	143,3	C	17,91	1283,3	443,0	100%	63,50
ac	63,8	118,8	1,3	14,3	25,8	AC	3,22	41,6	14,4	97%	66,10
bc	66,9	134,9	-12,2	-15,8	6,5	BC	0,81	2,6	0,9	59%	62,85
abc	66,5	139,3	0,6	13,2	-11,0	ABC	-1,38	7,6	2,6	80%	66,75
d	61,9	0,9	-4,3	96,7	80,1	D	10,01	401,1	138,5	100%	62,45
ad	46,9	-12,7	7,6	46,6	-1,0	AD	-0,13	0,1	0,0	11%	51,35
bd	58,0	1,7	9,9	13,1	11,0	BD	1,38	7,6	2,6	80%	54,60
abd	60,8	-0,5	4,4	12,7	29,0	ABD	3,62	52,5	18,1	98%	59,20
cd	66,1	-15,0	-13,6	11,9	-50,1	CD	-6,26	157,0	54,2	99%	66,60
acd	68,8	2,8	-2,2	-5,5	-0,3	ACD	-0,04	0,0	0,0	4%	70,50
bcd	70,7	2,6	17,8	11,5	-17,4	BCD	-2,17	18,9	6,5	92%	67,25
abcd	68,6	-2,0	-4,7	-22,5	-34,0	ABCD	-4,25	72,2	24,9	98%	69,85

<sup>a</sup> deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

<sup>b</sup> hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

Çizelge A.9. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan NTA liçi sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV <sup>a</sup> (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 <sup>4-1</sup>	(6 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (9)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	HDUV <sup>b</sup> (%)
-	30,2	55,1	120,1	194,9	412,5	-					32,20
a	24,9	65,0	74,8	217,6	-47,3	A	-5,91	139,7	49,1	99%	23,47
b	36,6	32,5	115,5	-3,5	4,5	B	0,57	1,3	0,5	45%	36,58
ab	28,4	42,3	102,2	-43,8	4,3	AB	0,54	1,2	0,4	43%	27,85
c	14,1	75,7	-13,5	19,7	-58,6	C	-7,33	214,9	75,5	100%	13,05
ac	18,4	39,8	10,0	-15,1	63,0	AC	7,87	247,7	87,1	100%	20,03
bc	18,3	40,7	-41,6	-1,5	56,6	BC	7,07	200,2	70,3	100%	17,38
abc	24,0	61,5	-2,2	5,8	-5,0	ABC	-0,63	1,6	0,5	49%	24,35
d	50,1	-5,3	9,9	-45,3	22,7	D	2,84	32,3	11,3	96%	47,52
ad	25,6	-8,2	9,8	-13,3	-40,2	AD	-5,03	101,1	35,5	99%	28,75
bd	28,4	4,3	-35,9	23,5	-34,8	BD	-4,35	75,6	26,6	99%	29,00
abd	11,4	5,7	20,8	39,4	7,3	ABD	0,91	3,3	1,2	64%	10,23
cd	20,5	-24,5	-2,8	-0,1	32,0	CD	4,01	64,2	22,6	98%	22,18
acd	20,2	-17,0	1,4	56,7	15,9	ACD	1,99	15,8	5,6	90%	19,10
bcd	31,7	-0,2	7,5	4,2	56,8	BCD	7,10	201,8	70,9	100%	32,00
abcd	29,8	-1,9	-1,7	-9,2	-13,4	ABCD	-1,68	11,2	3,9	86%	28,93

<sup>a</sup> deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

<sup>b</sup> hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

## EK B. Minitab 14 İstatiksel Yazılımından Hesaplanan Regresyon Katsayıları

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanan regresyon katsayıları (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		75,894	0,4549	166,83	0,000
A	1,193	0,596	0,4549	1,31	0,320
B	4,117	2,059	0,4549	4,53	0,046
C	9,887	4,944	0,4549	10,87	0,008
D	5,312	2,656	0,4549	5,84	0,028
A*B	-0,798	-0,399	0,4549	-0,88	0,473
A*C	-3,097	-1,549	0,4549	-3,40	0,077
A*D	2,218	1,109	0,4549	2,44	0,135
B*C	0,568	0,284	0,4549	0,62	0,596
B*D	-4,118	-2,059	0,4549	-4,53	0,046
C*D	-2,728	-1,364	0,4549	-3,00	0,096
A*B*C	4,063	2,031	0,4549	4,47	0,047
A*B*D	-2,332	-1,166	0,4549	-2,56	0,124
A*C*D	2,928	1,464	0,4549	3,22	0,085
B*C*D	-3,807	-1,904	0,4549	-4,18	0,053
A*B*C*D	0,028	0,014	0,4549	0,03	0,979
Ct Pt		4,636	1,1448	4,05	0,056

S = 1,81964 R-Sq = 99,32% R-Sq(adj) = 93,91%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanan regresyon katsayıları (HCl liçi)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		74,069	0,5728	129,31	0,000
A	0,012	0,006	0,5728	0,01	0,992
B	4,288	2,144	0,5728	3,74	0,065
C	13,237	6,619	0,5728	11,55	0,007
D	-1,787	-0,894	0,5728	-1,56	0,259
A*B	-0,737	-0,369	0,5728	-0,64	0,586
A*C	-1,687	-0,844	0,5728	-1,47	0,279
A*D	2,687	1,344	0,5728	2,35	0,144
B*C	-1,313	-0,656	0,5728	-1,15	0,371
B*D	-1,137	-0,569	0,5728	-0,99	0,425
C*D	-3,187	-1,594	0,5728	-2,78	0,109
A*B*C	1,463	0,731	0,5728	1,28	0,330
A*B*D	-1,762	-0,881	0,5728	-1,54	0,264
A*C*D	-1,213	-0,606	0,5728	-1,06	0,401
B*C*D	-2,137	-1,069	0,5728	-1,87	0,203
A*B*C*D	-1,063	-0,531	0,5728	-0,93	0,452
Ct Pt		0,731	1,4416	0,51	0,662

S = 2,29129 R-Sq = 98,89% R-Sq(adj) = 89,99%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanan regresyon katsayıları (Oksalik asit ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		78,394	0,4216	185,96	0,000
A	0,837	0,419	0,4216	0,99	0,425
B	1,638	0,819	0,4216	1,94	0,192
C	7,663	3,831	0,4216	9,09	0,012
D	12,063	6,031	0,4216	14,31	0,005
A*B	8,288	4,144	0,4216	9,83	0,010
A*C	2,813	1,406	0,4216	3,34	0,079
A*D	0,813	0,406	0,4216	0,96	0,437
B*C	-4,487	-2,244	0,4216	-5,32	0,034
B*D	5,812	2,906	0,4216	6,89	0,020
C*D	18,638	9,319	0,4216	22,11	0,002
A*B*C	-2,338	-1,169	0,4216	-2,77	0,109
A*B*D	1,462	0,731	0,4216	1,73	0,225
A*C*D	-1,812	-0,906	0,4216	-2,15	0,165
B*C*D	-0,313	-0,156	0,4216	-0,37	0,746
A*B*C*D	-10,063	-5,031	0,4216	-11,93	0,007
Ct Pt		10,473	1,0609	9,87	0,010

S = 1,68622    R-Sq = 99,84%    R-Sq(adj) = 98,53%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanan regresyon katsayıları (Sitrik asit ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		82,244	0,4311	190,78	0,000
A	-3,862	-1,931	0,4311	-4,48	0,046
B	2,262	1,131	0,4311	2,62	0,120
C	-1,612	-0,806	0,4311	-1,87	0,202
D	13,737	6,869	0,4311	15,93	0,004
A*B	4,462	2,231	0,4311	5,18	0,035
A*C	0,538	0,269	0,4311	0,62	0,597
A*D	-2,912	-1,456	0,4311	-3,38	0,078
B*C	3,463	1,731	0,4311	4,02	0,057
B*D	3,062	1,531	0,4311	3,55	0,071
C*D	-2,012	-1,006	0,4311	-2,33	0,145
A*B*C	-1,938	-0,969	0,4311	-2,25	0,154
A*B*D	4,163	2,081	0,4311	4,83	0,040
A*C*D	2,838	1,419	0,4311	3,29	0,081
B*C*D	-6,888	-3,444	0,4311	-7,99	0,015
A*B*C*D	-2,188	-1,094	0,4311	-2,54	0,127
Ct Pt		0,290	1,0849	0,27	0,815

S = 1,72434    R-Sq = 99,57%    R-Sq(adj) = 96,16%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanan regresyon katsayıları (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		74,413	0,4446	167,35	0,000
A	3,550	1,775	0,4446	3,99	0,057
B	7,475	3,738	0,4446	8,41	0,014
C	1,350	0,675	0,4446	1,52	0,268
D	15,875	7,937	0,4446	17,85	0,003
A*B	-3,050	-1,525	0,4446	-3,43	0,076
A*C	2,275	1,138	0,4446	2,56	0,125
A*D	-12,150	-6,075	0,4446	-13,66	0,005
B*C	2,200	1,100	0,4446	2,47	0,132
B*D	3,525	1,763	0,4446	3,96	0,058
C*D	7,450	3,725	0,4446	8,38	0,014
A*B*C	-2,825	-1,412	0,4446	-3,18	0,086
A*B*D	0,950	0,475	0,4446	1,07	0,397
A*C*D	-2,675	-1,338	0,4446	-3,01	0,095
B*C*D	-2,500	-1,250	0,4446	-2,81	0,107
A*B*C*D	0,325	0,162	0,4446	0,37	0,750
Ct Pt		19,521	1,1190	17,44	0,003

S = 1,77858    R-Sq = 99,81%    R-Sq(adj) = 98,27%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanan regresyon katsayıları (Glikoz ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		79,944	0,1774	450,73	0,000
A	8,562	4,281	0,1774	24,14	0,002
B	-4,363	-2,181	0,1774	-12,30	0,007
C	-1,637	-0,819	0,1774	-4,62	0,044
D	0,387	0,194	0,1774	1,09	0,389
A*B	1,063	0,531	0,1774	3,00	0,096
A*C	-10,062	-5,031	0,1774	-28,37	0,001
A*D	-1,738	-0,869	0,1774	-4,90	0,039
B*C	1,362	0,681	0,1774	3,84	0,062
B*D	-9,912	-4,956	0,1774	-27,94	0,001
C*D	-8,588	-4,294	0,1774	-24,21	0,002
A*B*C	-3,312	-1,656	0,1774	-9,34	0,011
A*B*D	10,812	5,406	0,1774	30,48	0,001
A*C*D	-0,713	-0,356	0,1774	-2,01	0,182
B*C*D	4,363	2,181	0,1774	12,30	0,007
A*B*C*D	0,087	0,044	0,1774	0,25	0,828
Ct Pt		5,923	0,4464	13,27	0,006

S = 0,709460    R-Sq = 99,95%    R-Sq(adj) = 99,58%



Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanan regresyon katsayıları (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		30,263	0,8232	36,76	0,001
A	1,200	0,600	0,8232	0,73	0,542
B	1,100	0,550	0,8232	0,67	0,573
C	-3,075	-1,537	0,8232	-1,87	0,203
D	16,750	8,375	0,8232	10,17	0,010
A*B	8,475	4,238	0,8232	5,15	0,036
A*C	-6,950	-3,475	0,8232	-4,22	0,052
A*D	-5,875	-2,937	0,8232	-3,57	0,070
B*C	-1,850	-0,925	0,8232	-1,12	0,378
B*D	3,025	1,512	0,8232	1,84	0,208
C*D	-9,350	-4,675	0,8232	-5,68	0,030
A*B*C	12,575	6,287	0,8232	7,64	0,017
A*B*D	20,100	10,050	0,8232	12,21	0,007
A*C*D	12,375	6,188	0,8232	7,52	0,017
B*C*D	-0,425	-0,212	0,8232	-0,26	0,820
A*B*C*D	21,400	10,700	0,8232	13,00	0,006
Ct Pt		23,304	2,0718	11,25	0,008

S = 3,29292 R-Sq = 99,74% R-Sq(adj) = 97,64%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanan regresyon katsayıları (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liçi)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		48,600	0,9497	51,18	0,000
A	-2,250	-1,125	0,9497	-1,18	0,358
B	4,650	2,325	0,9497	2,45	0,134
C	4,525	2,262	0,9497	2,38	0,140
D	41,950	20,975	0,9497	22,09	0,002
A*B	7,750	3,875	0,9497	4,08	0,055
A*C	-4,125	-2,063	0,9497	-2,17	0,162
A*D	-1,500	-0,750	0,9497	-0,79	0,512
B*C	2,025	1,013	0,9497	1,07	0,398
B*D	1,600	0,800	0,9497	0,84	0,488
C*D	-8,475	-4,238	0,9497	-4,46	0,047
A*B*C	-3,375	-1,688	0,9497	-1,78	0,218
A*B*D	-3,700	-1,850	0,9497	-1,95	0,191
A*C*D	-2,925	-1,463	0,9497	-1,54	0,263
B*C*D	-6,575	-3,287	0,9497	-3,46	0,074
A*B*C*D	-0,175	-0,088	0,9497	-0,09	0,935
Ct Pt		21,800	2,3900	9,12	0,012

S = 3,79868 R-Sq = 99,69% R-Sq(adj) = 97,24%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanan regresyon katsayıları (HClO<sub>4</sub> liçi)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		57,725	0,4265	135,36	0,000
A	-2,750	-1,375	0,4265	-3,22	0,084
B	2,200	1,100	0,4265	2,58	0,123
C	17,900	8,950	0,4265	20,99	0,002
D	10,000	5,000	0,4265	11,72	0,007
A*B	-0,350	-0,175	0,4265	-0,41	0,721
A*C	3,250	1,625	0,4265	3,81	0,062
A*D	-0,150	-0,075	0,4265	-0,18	0,877
B*C	0,800	0,400	0,4265	0,94	0,447
B*D	1,400	0,700	0,4265	1,64	0,242
C*D	-6,250	-3,125	0,4265	-7,33	0,018
A*B*C	-1,400	-0,700	0,4265	-1,64	0,242
A*B*D	3,600	1,800	0,4265	4,22	0,052
A*C*D	-0,050	-0,025	0,4265	-0,06	0,959
B*C*D	-2,200	-1,100	0,4265	-2,58	0,123
A*B*C*D	-4,250	-2,125	0,4265	-4,98	0,038
Ct Pt		6,975	1,0733	6,50	0,023

S = 1,70587    R-Sq = 99,74%    R-Sq(adj) = 97,64%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanan regresyon katsayıları (NTA liçi)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		25,788	0,4201	61,39	0,000
A	-5,900	-2,950	0,4201	-7,02	0,020
B	0,575	0,288	0,4201	0,68	0,564
C	-7,325	-3,662	0,4201	-8,72	0,013
D	2,850	1,425	0,4201	3,39	0,077
A*B	0,550	0,275	0,4201	0,65	0,580
A*C	7,850	3,925	0,4201	9,34	0,011
A*D	-5,025	-2,512	0,4201	-5,98	0,027
B*C	7,075	3,537	0,4201	8,42	0,014
B*D	-4,350	-2,175	0,4201	-5,18	0,035
C*D	4,000	2,000	0,4201	4,76	0,041
A*B*C	-0,600	-0,300	0,4201	-0,71	0,549
A*B*D	0,925	0,462	0,4201	1,10	0,386
A*C*D	1,975	0,988	0,4201	2,35	0,143
B*C*D	7,100	3,550	0,4201	8,45	0,014
A*B*C*D	-1,675	-0,838	0,4201	-1,99	0,184
Ct Pt		8,346	1,0572	7,89	0,016

S = 1,68028    R-Sq = 99,62%    R-Sq(adj) = 96,59%

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşenur TUNCUK  
Doğum Yeri ve Yılı : Isparta, 1980  
Medeni Hali : Evli  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : aysenurtuncuk@sdu.edu.tr

### Eğitim Durumu

Lise : Isparta Anadolu Lisesi, 1998  
Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya, 2003  
Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, 2006

### Mesleki Deneyim

SDÜ Mühendislik Fakültesi, 2006-..... (halen)

### Yayınları

- Tuncuk, A., Ciftci, H., Akcil, A., Ognyanova, A., Veglio, F., 2010. Experimental design and process analysis for acidic leaching of metal-rich glass wastes. Waste Management and Research, 28, 445-454.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H., 2012. Aqueous Metal Recovery Techniques from E-Scrap: Hydrometallurgy in Recycling. Minerals Engineering, 25 (1), 28-37.
- Akçıl, A., Tuncuk, A., 2006. Kaolenlerin Safsızlaştırılmasında Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerin İncelenmesi. Kil Bilimi ve Teknolojisi, 2, 59-69.
- Akçıl, A., Tuncuk, A., Deveci, H., 2007. Kuvarsın Saflaştırılmasında Kullanılan Kimyasal Yöntemlerin İncelenmesi. Madencilik, 46 (4), 3-10.
- Akçıl, A., Tuncuk, A., Deveci, H., 2009. Borik Asit Üretiminde Amonyum Tuzları, İnorganik ve Organik Asit Liç Sistemlerinin İncelenmesi. Madencilik, 48 (1), 3-16.

- Tuncuk, A., Çiftlik, S., Güneş, A.N., Handırı, İ., Çiftçi, H., Akcil, A., 2010. Farklı Organik Asitlerin Kaolen Cevherinden Demirin Uzaklaştırılmasındaki Etkileri. Madencilik, 49 (2), 3-16.
- Erüst, C., Tuncuk, A., Akcil, A., 2012. İkincil kaynaklardan metal geri kazanımında çevresel bir yaklaşım: Biyoliç (An Environmental Approach in Metal Recovery from Secondary Resources: Bioleaching). Recycling Industry, 61, 72-78.
- Şahin, M., Erüst, C., Tuncuk, A., Akcil, A., 2012. E-Waste in Urban Mining/Günümüz Kentsel Madenciliğinde E-Atıklar. Standard Ekonomik ve Teknik Dergi, 605, 65-69.
- Okudan, M.D., Akcil, A., Tuncuk, A., 2012. Petrokimya Atıklarından Metallerin Geri Kazanımı. Çevre Bilim ve Teknoloji (ÇBT), TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, basımda.
- Kukrer, T., Tuncuk, A., Karakaya, E., Vegliò, F., Beolchini, F., Akcil, A., Kitis, M., 2007. Recovery of Lithium from Portable Li-ion Spent Batteries: A Review. VI. International Congress Valorisation and Recycling of Industrial Waste. 27-29 June 2007, Italy.
- Ciftci, H., Handiri, I., Tuncuk, A., Akcil, A., 2010. Effects of Leaching Parameters on Boric Acid Production from Colemanite in Acetic Acid Solutions. XIIth International Mineral Processing Symposium, 6-8 October 2010, Nevşehir, Turkey, 599-607.
- Ciftci, H., Handiri, I., Tuncuk, A., Akcil, A., 2011. Determination of the Optimum Conditions for the Leaching of Colemanite in Ammonium Chloride Solutions. SGEM 2011, 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, 20-25 June 2011, Bulgaria, 1117-1124.