



Orijinal Araştırma / Original Research

ÖN ZENGİNLEŞTİRME SONRASINDA OKSALİK ASİT KULLANIMI İLE CAM KUMU TESİSİ YAN ÜRÜNÜNDEN DÜŞÜK DEMİR İÇERİKLİ MİKRONİZE KUVARS ÜRETİMİ

PRODUCTION OF MICRONIZED QUARTZ WITH LOW IRON CONTENT USING PRE-CONCENTRATION FOLLOWED BY OXALIC ACID LEACHING FROM BY-PRODUCT OF GLASS SAND PLANT

Mustafa Özer^{a,*}, Bekir Başkurt^{a,**}, Fırat Burat^{a,***}, Hüseyin Baştürkcü^{a,****}

^a İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 21 Eylül / September 2017

Kabul Tarihi / Accepted : 16 Şubat / February 2018

Anahtar Sözcükler:

Cam kumu,
yan ürün,
oksalik asit,
çözündürme,
çözündürme kinetiği,
demir uzaklaştırma.

Keywords:

Glass sand,
by-product,
oxalic acid,
leaching,
leaching kinetics,
iron removal.

ÖZ

Cam kumu zenginleştirme tesislerinden elde edilen -100 µm boyutundaki yan ürünün bileşimindeki safsızlıkların uzaklaştırılması ile yüksek katma değerli mikronize kuvars üretimi mümkün olabilmektedir. Bu çalışmada, böyle bir üründen yüksek kaliteli silika konsantresi üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla uygulanan kil uzaklaştırma işlemi ile düşük alümina içerikli ön konsantre %0,12 Fe₂O₃ demir içeriği ile elde edilmiştir. Elde edilen bu ön konsantre üzerinde gerçekleştirilen oksalik asit ile çözündürme deneyleri sonucunda; %99,16 SiO₂; %0,04 Fe₂O₃; %0,53 Al₂O₃ kimyasal içeriğine sahip bir silika konsantresi üretilmiştir. Ayrıca, demirin oksalik asit ortamında çözündürülmesinde sıcaklık-süre ilişkisi temel alınarak yapılan kinetik çalışma ile demir çözünmesinin kimyasal kontrollü bir reaksiyonla gerçekleştiği belirlenmiştir.

ABSTRACT

High-value-added micronized quartz production can be possible by removing the impurities of -100 micron by-product composition which is obtained from glass sand enrichment plants. In this study, it was aimed to produce high quality silica concentrate from such a product. For this purpose, low alumina content pre-concentrate was obtained with 0.12% Fe₂O₃ iron content using clay separation process. As a result of acidic leaching experiments with oxalic acid which was performed on this pre-concentrate, a silica concentrate was produced with 99.16% SiO₂, 0.04% Fe₂O₃, and 0.53% Al₂O₃ contents. In addition, according to the kinetic study based on the temperature-time relationship, it was determined that the dissolution of iron in oxalic acid medium occurred by a chemical controlled reaction.

* Sorumlu yazar: ozermust@itu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-2642-6782>

** baskurtbekir@gmail.com • <https://orcid.org/0000-0003-1715-8667>

*** buratf@itu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-7051-0063>

**** basturkc@itu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-7301-9317>

GİRİŞ

Cam üretiminde ana hammadde olarak kullanılan silika (SiO_2), masif kuvars, kuvarsit, kumtaşı ve kuvars kumu cevherleri olarak yer kabuğunda yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Çok geniş bir yelpazede birçok endüstri için (Cam, elektronik, metalürji, yapı, seramik vb.) hammadde kaynağı olan bu cevherlerin fiziksel, mineralojik ve kimyasal özellikleri kullanımında belirleyici unsurlardır. Özellikle kuvarsit, kum taşı ve kuvars kumu cevherlerinin bileşiminde bulundukları safsızlıklardan (kil, demir, titan, feldspat, mika vb.) arındırılması teknolojik bir zorunluluktur. Bu sebepten dolayı, bu cevherlerin en uygun standartlara getirilmesi için cevher hazırlama ve zenginleştirme prosesleri kullanılmaktadır (Platias vd., 2014).

Örneğin bir cam kumu üretim tesisinde, gerek arzu edilen boyut standartını ($-0,5+0,1$ mm) sağlamak gerekse de doğal çimento malzemeleriyle bağlanmış kuvars tanelerinin ve fiziksel olarak bağlanmış safsızlıkların serbest hale getirilmesi amacıyla ilk olarak boyut küçültme (kırama, öğütme) ve boyut göre sınıflandırma işlemleri uygulanmaktadır. Uygun boyut özelliği sağlandıktan sonra, özgül ağırlık farkına göre ve manyetik ayırma ile zenginleştirmeyi kapsayan fiziksel yöntemler veya minerallerin fiziko-kimyasal özellik farklılığına göre zenginleştirilmesini sağlayan flotasyon yöntemi yaygın bir şekilde uygulama alanı bulmaktadır. Ayrıca daha nitelikli cam kumu üretiminde silikatların yapısında bulunan safsızlıkların asit ve alkali çözeltilerle çözündürülmesi esasına dayanan kimyasal zenginleştirme de alternatif bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Genel olarak cam kumu üretimi yapan bir tesisten, uygun kimyasal bileşime sahip $-0,5+0,1$ mm boyut aralığında bir konsantr ile artık ve $-0,1$ mm boyutunda bir yan ürün elde edilmektedir. Yaklaşık olarak zenginleştirme tesisine beslenen ham cevherin %20-25 (cevherin kırılma ve öğünebilme özelliklerine bağlı olarak değişir) miktarını oluşturan bu yan ürün çoğunlukla ince boyutlu silikatlar, kil ve diğer safsızlıkları (Fe, Ti, Cr vb.) içerebilmektedir.

Yüksek SiO_2 içeriği ve boyutundan dolayı bu ürün bazı endüstrilerde (yapı sanayii, gaz beton üretimi ve seramik sanayii vb.) kullanılabilir olmasına karşın çok yüksek katma değere sahip olamamaktadır. Çünkü, çoğu zaman tesisin bulunduğu coğrafyaya bağlı olarak bu ürünün nakliye masrafları satış fiyatlarını oldukça yüksek seviyelere çekmekte ve ekonomik cazibesini azaltmaktadır. Böyle bir durumun oluşması, orta-

ya çıkan bu ürünün düzenli depolanmasını gerekli kılmaktadır. Bu da tesisteki depolama alanı gereksinimini ve depolama masraflarını arttırmakta, işletmeye ilave bir maliyet olarak geri dönmektedir. Ayrıca bölgedeki çevresel hassasiyeti de etkilemektedir. Gerçekleştirilecek sürdürülebilir bir üretim için, oluşan bu yan ürünlerin değerlendirilerek katma değerinin yükseltilmesi gereklidir.

Cam kumu zenginleştirme tesislerinde ortaya çıkan bu yan ürünün küçük boyutlarda olması ve bileşimindeki yüksek silika oranı, kuvarsın mikronize ürün olarak farklı endüstrilerde (boya, seramik vb.) kullanımını mümkün kılmakta, ancak katma değerinin artırılması için bir takım zenginleştirme yöntemlerinin uygulanmasını gerektirmektedir. Bu yöntemlerin seçimi ürünün yapısında bulunan istenmeyen safsızlıkların miktarı ve bulunuş şekli ile yakından ilgilidir. Uzaklaştırılması gerekli olan bu safsızlıklardan en önemlisi kil mineralleri olup, sahip oldukları çok küçük tane boyutlarından dolayı (1-10 mikron) uygulanacak bir boyuta göre sınıflandırma işlemi ile kolayca uzaklaştırılabilecektir. Ayrıca, cam sanayii dâhil olmak üzere hemen hemen her sektörde silika kaynağı hammaddelerin pazarını belirleyen en önemli faktörlerden biri bileşimindeki demirli bileşikler olup, uzaklaştırılması gerekmektedir (Haus vd. 2012). Kabul edilebilir ölçüde beyazlığa (%90 ISO) ulaşmak için demir içeriği %0,1'in altına indirilmek istenmektedir (Lee vd., 2007). Daha nitelikli ve özel ürünler elde edilmesi (özel kristal cam, optik fiber, elektronik sanayii hammadesi vb.) için bu değerlerin daha düşük değerlerde (1-300 g/t değerleri arasında) olması arzu edilmektedir. (Platias vd., 2014; Akçıl vd., 2007).

Genel olarak, kullanıldığı alanda renk yapıcı bir safsızlık olan demirli bileşikler cam ürünler için saydamlığı azaltırken, optik fiberlerde iletim özelliğini azaltmaktadır. Ayrıca, demir varlığı silikon karbit, sodyum silikat, silikon metal gibi saf silis ürünlerinin kalitesini düşürmektedir (Veglio vd., 1998).

Kimyasal zenginleştirme kapsamında, farklı asitler kullanılarak çözündürme (liç) işlemi yapılmaktadır. Literatürde, inorganik ve organik asitlerin kullanıldığı pek çok çalışma mevcuttur. İnorganik asitlerden sülfürik ve hidroklorik asitler denenmiş, fakat maliyet, ürünün sülfat ve klor iyonlarının kirlenmesi ve liç sonrası elde edilecek çözelti için çevresel kaygılar duyulması sebebiyle, çalışmaların büyük bir kısmı organik asitler üzerine yoğunlaşmıştır. Organik asit kullanımında demir çözünme hızı ve verimi daha yüksek olup, geniş bir pH aralığında çalışma imkanı sağlamaktadır.

Organik asitlerden asetik, formik, sitrik, askorbik asitler denenmesine rağmen, demir oksitlerin liçinde en verimli sonuçlar oksalik asit ile elde edilmiştir (Lee vd., 2007; Akçıl vd., 2007; Du vd., 2011). Literatürde, demirin kuvars kumundan oksalik asit liçi ile uzaklaştırılmasına yönelik bazı çalışmalar bulunmaktadır. Yaklaşık %0,03 Fe₂O₃ içerikli farklı kuvars kumlarının saflaştırılmasında; asit konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve liç süresinin etkilerini inceleyen Ubaldini vd. (1996), Taxiarchou vd. (1997) ve Veglio vd. (1999), sırasıyla %46, %40 ve %99 Fe uzaklaştırma verimlerine ulaşmışlardır. Ayrıca, Bayat vd. (2004) oksalik asit kullanarak 80°C sıcaklıkta ve 90 dk. süre sonunda Fe içeriğini %0,1'den %0,01'e düşürmüştür.

Oksalik asidin liç aşamasında etkin bir reaktif olmasının yanısıra, işlem gören malzemenin kirlenmesi açısından da risk oluşturmaması, avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, oksalik asit kullanılarak çözüldürülen demirin, demir oksalat formunda çöktürüldükten sonra kalsinasyon işlemi ile saf hematite dönüştürülmesi olanağı bulunmaktadır (Taxiarchou vd., 1997).

Uzaklaştırılması istenen demirin cevher içindeki mineralojik bileşimi, asidik ortamlarda çözünme davranışını etkilediğinden, büyük bir öneme sahiptir. Hematit yavaş çözünürken, götit ve lepidokrosit gibi demir hidroksit ve oksihidroksit bileşikler daha hızlı çözünmektedirler. Çözünme işlemi pH kontrolünde gerçekleştiğinden, manyetit ve götitin oksalik asit liçinde en yüksek çözünme verimine pH 2,5-3,0 aralığında ulaşılmaktadır (Lee vd., 2007). Bu pH bölgesinin dışında ise çözünme verimlerinde ciddi bir düşüşün gözlemlendiği belirtilmiştir (Cornell and Schindler, 1987; Panias vd., 1996). Oksalik asit konsantrasyonunun fazlalığında ise özellikle killi malzemelerde, demirin çözünmesi olumsuz etkilenmektedir.

pH'nın 1,2'nin altında olduğu koşullarda oksalik asit H₂C₂O₄ formunda bulunurken, pH 2,5-3,0 aralığında HC₂O₄⁻ formunda bulunmaktadır. pH 4'ün üzerindeki değerlerde ise C₂O₄⁻² bileşiği gözlenmektedir. Fe (III) oksalat ve Fe (II) oksalat oluşumu da çözüldükteki oksalik konsantrasyonuna ve pH değerine bağlıdır (Panias vd., 1996). Liç esnasında en uygun pH değeri seçilerek demir oksalat çökmesinin önüne geçilmektedir.

Oksalik asit çözüldükte demir oksitlerin çözünmesi reaksiyonu 1 nolu eşitlikteki gibi gerçekleşmektedir:



Çözünme işlemi üzerindeki en önemli belirleyici etkenler; oksalik asit konsantrasyonu ve optimum pH ile birlikte demir oksit bileşiğinin mineralojisi olmaktadır.

Bu çalışma kapsamında; mevcut cam kumu zenginleştirme tesislerinden elde edilen ince boyutlu ve yüksek silis içerikli yan ürünün bileşimindeki safsızlıkların (kil ve demirli bileşikler) uzaklaştırılarak, daha yüksek kalitede kuvars eldesi amaçlanmıştır. Bu şekilde üretilen yüksek saflıktaki silika konsantrasyonu hem ekonomik anlamda yararlar sağlayacak hem de bu tür düşük katma değeri olan yan ürünlerin depolama sorununu ortadan kaldırarak ortaya çıkabilecek çevresel riskleri en aza indirecektir.

1. MALZEME VE YÖNTEM

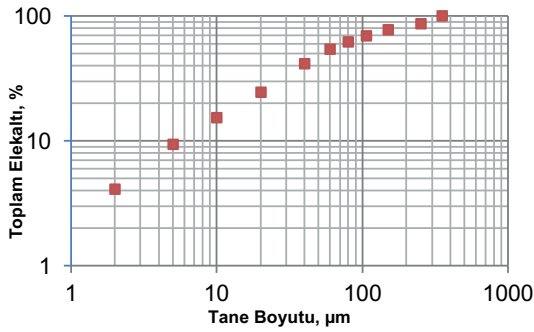
1.1. Malzeme

Cam kumu konsantrasyonu üretimi amacıyla faaliyet gösteren ve boyut küçültme, boyuta göre sınıflandırma ve sonrasında uygulanan kuru manyetik ayırma işlemlerini barındıran, Camış Madencilik A.Ş.'ye ait Karabük ilindeki kuvarsit zenginleştirme tesisinden elde edilen yan ürün deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Bu yan ürün yüksek silika içeriğinin yanı sıra, bileşimde kil ve demirli bileşikler safsızlık olarak bulundurmaktadır. Numunenin kimyasal analizleri Siemens SRS 300 X-Ray Floresans Spectrophotometer marka XRF (X-ray fluorescence) cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Numunenin kimyasal özellikleri

Bileşim	İçerik, %
SiO ₂	95,80
Al ₂ O ₃	2,30
Fe ₂ O ₃	0,32
TiO ₂	0,31
CaO	0,03
MgO	0,10
Na ₂ O	0,02
K ₂ O	0,47
Kızdırma Kaybı	0,65

Gerçekleştirilen kimyasal analiz sonucunda, malzemenin %95,8 SiO₂ içeriğinin yanı sıra, yapısındaki kilin varlığından dolayı %2,3 Al₂O₃ içerdiği, renk yapıcı minerallerden kaynaklı olarak %0,32 Fe₂O₃ ve %0,31 TiO₂ bulunduğu ortaya çıkmıştır. Küçük boyutlu bir silika konsantresinin farklı sektörlerde kullanımını belirleyen önemli bir unsur da sahip olduğu boyut özelliği olmaktadır. Bu sebepten dolayı, bu ürünün boyut dağılımının tespit edilmesi için Malvern marka boyut ölçüm cihazı ile deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. Numunenin tane boyut dağılımı

Yapılan boyut ölçümleri sonucunda zenginleştirme deneylerinde kullanılacak numunenin d₈₀ boyutunun yaklaşık 170 mikron, d₅₀ boyutunun ise 50 mikron civarında olduğu tespit edilmiştir. Mikronize kuvars ürünlerinin satışlarında boyut önemli bir faktör olmakla birlikte belirli bir boyut dağılımına sahip olması gerekmektedir. Ekonomik anlamda mikronize kuvarsa olan talep ve satış fiyatı, boyutun küçülmesi ile artmaktadır. Fakat bu çalışma kapsamında, cam kumu tesisinden elde edilen yan ürün orijinal boyutu ile zenginleştirme deneylerinde kullanılmıştır.

1.2. Yöntem

Deneysel çalışmalarda öncelikle, yan ürünün bileşimindeki kil minerallerinin uzaklaştırılması amacıyla özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme yapan Multi Gravite Ayırıcısı (MGS) kullanılmıştır. Santrüfuj kuvvetinin etkisinden yararlanarak kil uzaklaştırmanın hedeflendiği MGS deneylerinde pülpde katı oranı %15, besleme miktarı ise 2 L/dk olarak seçilmiştir. Kil uzaklaştırma deneyleri sonrasında elde edilen silikat konsantresinin içerisindeki demirli bileşiklerin uzaklaştırılması

amacıyla da oksalik asit liçi deneyleri yapılmıştır. Bu kapsamda; a) liç süresine bağlı olarak oksalik asit konsantrasyonunun etkisi, b) sürenin ve sıcaklığın demir çözünme verimi üzerindeki etkisi ve liç kinetiği incelenmiştir. Liç deneylerinde katı/sıvı oranı 1/4 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Karıştırma liçi deneyleri, 0,5 L silindirik cam reaksiyon hücrelerinde, anlık sıcaklık ölçümlerinin yapıldığı manyetik karıştırıcılarda 500 dev/dk dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. Liç çözeltileri oksalik asit (C₂H₂O₄.2H₂O) kullanılarak hazırlanmıştır. Çözündürme deneyleri sonunda çözeltide yapılan kimyasal analizler AAS (atomik absorpsiyon spektroskopisi) ile yapılmıştır. Sonuçların karşılaştırılması amacıyla da ayrıca liç keklerinin Siemens SRS 300 X-Ray Floresans Spectrophotometer marka XRF (X-ray fluorescence) cihazı ile analizleri yapılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE TARTIŞMA

2.1. MGS ile Kil Uzaklaştırma Deneyleri

Kimyasal bir zenginleştirme işlemi ile düşük demir içerikli bir silika konsantresi üretiminde, birincil olarak yan ürünün bileşimindeki kil minerallerin uzaklaştırılması önemli bir adımdır. Bu amaçla deneysel çalışmalara esas olan yan ürün üzerinde Multi Gravite Ayırıcısı (MGS) ile zenginleştirme deneyi gerçekleştirilmiştir.

Yan ürün bileşiminde, çok küçük tane boyutuna sahip olan (1-10 mikron) kil minerallerin yanı sıra belli oranda çok küçük boyutlarda kuvars taneleri de bulunmaktadır. Bu sebepten dolayı çok ince boyuttaki bu silikatların yerçekimi ve hidrodinamik kuvvetlerden minimum düzeyde etkilenip artık olarak kil ile birlikte hareket etmemesi amacıyla, eğim 0° (yatay) ve yıkama suyu 1 L/dk olarak alınmıştır. Daha temiz bir artık (kil mineralleri) atmak amacıyla ayrıca en yüksek tambur hızında (280 dev/dk) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. %15 pülpde katı oranı ve 2 L/dk pülp besleme hızı ile yürütülen kil uzaklaştırma deneyi sonuçları Çizelge 2'de verilmektedir.

Çizelge 2'den inceleneceği üzere; MGS ile boyuta ve niteliğe göre bir zenginleştirme işleminin gerçekleştiği Al₂O₃ ve SiO₂ içeriklerinden açıkça görülmektedir. Toplam alüminanın %82,9'luk kısmı hafif ürün olarak %17,65 Al₂O₃ içeriği ile elde edilmekle birlikte, toplam silikatların %84,8'i ise ağır üründen %98,99 SiO₂ içeriği ile alınmıştır.

Çizelge 2. MGS ile kil uzaklaştırma deneyi sonuçları

Ürünler	Miktar (%)	İçerik, %				Dağılım, %			
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
Ağır Ürün	81,9	0,51	0,12	98,99	0,26	15,3	31,7	84,9	67,5
Ara Ürün	5,4	0,89	0,35	89,30	0,42	1,8	6,1	5,1	7,2
Hafif Ürün	12,7	17,65	1,51	75,53	0,63	82,9	62,2	10,0	25,3
Toplam	100,0	2,72	0,31	95,49	0,32	100,0	100,0	100,0	100,0

Ayrıca deney sonuçlarından, kil minerallerinin uzaklaşması ile birlikte demirin de büyük oranda uzaklaştığı (%68,3'ü) ve elde edilen silika konsantrisinde Fe içeriğinin %0,12 değerine düştüğü görülmüştür.

2.2. Oksalik Asit Liçi ile Demir Uzaklaştırma Deneyleri

MGS ile kili uzaklaştırılmış, %98,99 SiO₂ ve %0,12 Fe içeriğine sahip silika konsantrisinde demirli bileşiklerin uzaklaştırılarak safa yakın bir ürün elde etmek amacıyla oksalik asit liçi deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla farklı liç sürelerinde oksalik asit konsantrasyonunun demir çözünme verimine etkisi ortaya koyulmuştur. Ayrıca liç süresi ve sıcaklığa bağlı olarak demir çözünmesindeki değişim incelenerek liç kinetiği çıkarılmıştır.

2.2.1. Farklı Liç Sürelerinde Oksalik Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Liç deneyleri aşağıda verilen şartlar altında yürütülmüş ve ilk olarak oksalik asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.

Deney Koşulları

- 1/4 katı/sıvı oranı.
 - 80°C sıcaklık.
 - 500 dev/dk karıştırma hızı.
 - 0,5, 1, 2 ve 4 saat liç süreleri için 0,05 M, 0,1 M, 0,2 M, 0,4 M ve 0,6 M oksalik konsantrasyonları.
- Şekil 2'de verilen sonuçlara göre, demir çözünmesini 3 gruba ayırıp yorumlamak mümkündür. Birinci grup, ilk 1 saati kapsamakta olup, bu süre içerisinde demir çözünme

verimlerinde çok hızlı bir artış gözlenmektedir. İkinci grup, 1-2 saat arasını temsil etmekte ve demir çözünme hızının yavaşladığı anlaşılmaktadır. Son olarak üçüncü grupta ise (2-4 saat), hemen her oksalik asit konsantrasyonu için demir çözünmesinde azalan bir artış olduğu izlenmektedir.

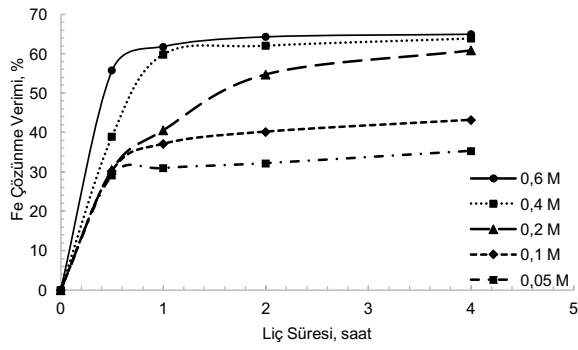
Elde edilen sonuçlardan, 0,4 ve 0,6 M oksalik konsantrasyonlarında 2 saat liç süresinden itibaren demir çözünme işleminin yaklaşık %63 çözünme verimiyle tamamlandığı söylenebilir. Her iki konsantrasyonda ulaşılan değerler birbirine çok yakın olduğundan, 0,4 M oksalik asit konsantrasyonunun en uygun olduğu kabul edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, 0,4 ve 0,6 M oksalik konsantrasyonlarında 2 saat liç süresinden itibaren demir çözünme işleminin yaklaşık %63 çözünme verimiyle tamamlandığı söylenebilir.

2.2.2. Liç süresi ve Sıcaklığa Bağlı Olarak Demir Çözünme Veriminin Değişimi ve Liç Kinetiği

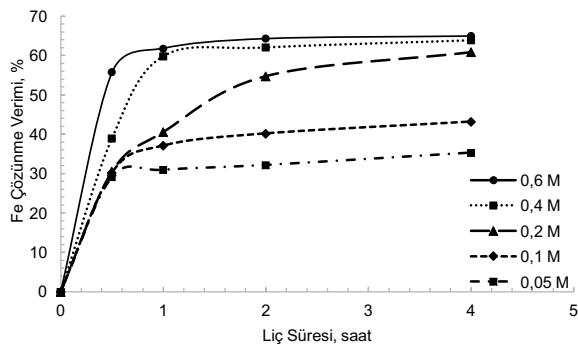
Asitli ortamda metallerin çözünmesine yönelik çeşitli yaklaşım ve modeller bulunmaktadır. Genellikle, küçülen çekirdek modeli önerilmekte olup, bu modele göre liç süresi geçtikçe çekirdek küçülmekte, katı tanecikte bulunan reaksiyona girmemiş ve giren ürünlerden oluşan gözenekli bir tabakanın büyümesi gerçekleşmektedir (Levenspiel, 1999).

Demir çözünme kinetiğini belirlemek amacıyla sıcaklık-süre ilişkisini temel alan bir dizi çözündürme deneyi gerçekleştirilmiştir.

Deneyler 1/4 K/S oranı ve 0,4 M oksalik asit konsantrasyonunda yapılmış olup 15, 30, 60 ve 120 dakika sürelerde 40, 60 ve 80°C sıcaklıklarının ilişkisi incelenmiştir (Şekil 3).



Şekil 2. Oksalik asit konsantrasyonunun demir çözünmesi üzerine etkisi (1/4 K/S oranı, 80°C sıcaklık)



Şekil 3. Demir çözünmesinde sıcaklık-süre ilişkisi (1/4 K/S oranı, 0,4 M oksalik asit)

Şekil 3'te verilen demir çözünme verimlerine göre, sıcaklığın, demir çözünmesi üzerinde hızlandırıcı bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır.

Elde edilen çözünme verimleri, küçülen çekirdek modeli kapsamındaki denklemlere uyarlanmıştır. Denklem (2.1) film tabakası difüzyonu, Denklem (2.2) gözenekli tabaka difüzyonu ve Denklem (2.3) ise kimyasal reaksiyon kontrolündeki yaklaşımları göstermektedir.

$$x = kt \quad (2.1)$$

$$1-3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) = kt \quad (2.2)$$

$$1-(1-x)^{1/3} = kt \quad (2.3)$$

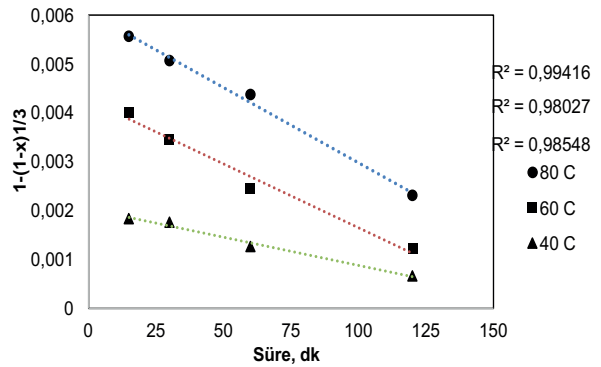
Burada x, çözünen metali; k, hız sabitini; t ise süreyi temsil etmektedir. Hesaplanan hız sabitlerinden hareketle, Arrhenius denklemi uyarınca aktivasyon enerjisi belirlenebilmektedir.

Denklem (2.4)'te E_a , aktivasyon enerjisi; R, ideal gaz sabiti; k_0 ekponensiyel faktör ve T ise sıcaklıktır.

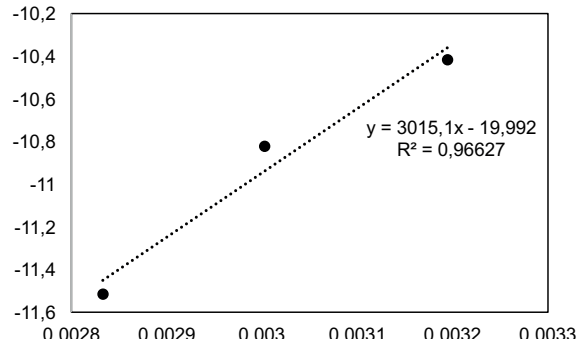
$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (2.4)$$

Yapılan hesaplamalara göre, en yüksek korelasyon katsayıları Denklem (3)'te verilen kimyasal reaksiyon kontrolünde yaklaşık 0,99 olarak belirlenmiştir. Ulaşılan bu değer, modele uygunluk açısından ciddi bir tutarlılık göstermektedir (Şekil 4). Havlik (2008)'e göre, kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleşen çözünmeler büyük ölçüde sıcaklığa bağlı olmaktadır.

Şekil 4'te elde edilen verilere göre, 40-80°C sıcaklıkları arasında demir çözünmesinin kimyasal modele uyduğu görülmüş ve aktivasyon enerjisinin hesaplanması amacıyla Arrhenius grafiği çizilmiştir (Şekil 5). Buradan demir çözünmesi için aktivasyon enerjisi 25,07 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda oksalik asit liçi ile elde edilen kimyasal model



Şekil 5. Oksalik asit ortamında demir çözünmesi için Arrhenius grafiği

SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında, bir cam kumu tesisi yan ürününün ekonomik anlamda katma değerinin artırılması amacıyla zenginleştirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir;

- Deneysel çalışmalarda kullanılan yan ürün %95,8 SiO₂ içeriği yanı sıra, yapısındaki kilin varlığından dolayı %2,3 Al₂O₃ içermektedir. Ayrıca renk yapıcı minerallerden kaynaklı olarak %0,32 Fe₂O₃ ve %0,31 TiO₂ içeriği ile diğer metal safsızlıkları barındırmaktadır.

- Gerçekleştirilen boyut analizi sonucunda numunenin d₈₀ boyutunun yaklaşık olarak 170 mikron, d₅₀ boyutunun ise 50 mikron civarında olduğu tespit edilmiştir.

- MGS ile gerçekleştirilen kil uzaklaştırma deneyinde, boyuta ve niteliğe göre bir zenginleştirme işleminin gerçekleşmektedir. Toplam alüminanın %82,9'luk kısmı hafif ürün olarak %17,65 Al₂O₃ içeriği ile elde edilmiş olup, toplam silikatların %84,8'i ise ağır üründen %98,1 SiO₂ içeriği ile elde edilmiştir. Ayrıca deney sonuçlarından, kil minerallerinin uzaklaşması ile birlikte demirin de büyük oranda uzaklaştığı (%68,3'ü) ve elde edilen silika konsantrisinde Fe içeriğinin %0,12 değerine kadar düştüğü görülmüştür.

MGS ile kili uzaklaştırılmış, %98,99 SiO₂ ve %0,12 Fe içeriğine sahip silika konsantrisinde demirli bileşiklerin uzaklaştırılarak safa yakın bir silika elde etmek amacıyla gerçekleştirilen oksalik asit liçi deneyleri sonucunda; 0,4 M oksalik konsantrasyonu, 1/4 K/S oranı, 80°C sıcaklık ve 2 saat liç süresi şartları altında, demirin yaklaşık %63'ü uzaklaştırabilmiştir. Bu sonuçla, %99,16 SiO₂, %0,04 Fe₂O₃, %0,53 Al₂O₃ ve %0,12 TiO₂ içeren bir silika konsantrisi elde edilmiştir

- Oksalik asit ile liç deneylerinde ayrıca, demir çözünmesi, sıcaklık ve süreye bağlı olarak incelenmiş ve çözünmenin kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiği belirlenmiştir. Arrhenius grafiğinden elde edilen verilerden hareketle de, demir çözünmesi için aktivasyon enerjisi 25,07 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

- Gerçekleştirilen zenginleştirme deneyleri sonunda elde edilen gerek boyut özelliği, gerekse kimyasal bileşimi dolayısıyla (%99,16 SiO₂; %0,04 Fe₂O₃; %0,53 Al₂O₃) mikronize kuvars olarak farklı endüstrilerde (boya, seramik vb.) kullanılabilir özelliktedir. Ayrıca bu ürün daha küçük boyutlara (<0,053 mikron) indirilerek daha yüksek katma değerli ürün olarak satış imkanı bulabilecektir. Bunun yanı sıra kil uzaklaştırma deneyleri sonunda elde edilen ve ağırlıklı olarak kil minerallerinden oluşan MGS artığı %17,65 Al₂O₃ içeriği ile seramik sanayinde kil reçetelerinde kullanılabilir özellikte olup, ekonomik bir değere sahiptir.

Gerçekleştirilen bu çalışma sonunda elde edilen bulgular ile cam kumu zenginleştirme tesisinden elde edilen ince boyutlu yan üründen ilk aşamada Multi Gravite Ayırıcısı ile kil minerallerinin uzaklaştırılması ve elde edilen ön konsantrenin uygulanacak bir oksalik asit liçi ile demirli bileşiklerinden arındırılmış farklı sektörler için uygun nitelikli bir mikronize silika konsantrisinin üretimi mümkün olmaktadır. Bunun yanı sıra, oksalik asit liçi ile çözündürme deneylerinde, çözündürmeye etki eden parametrelerin (katı/sıvı oranı, tane boyutu, oksalik asit konsantrasyonu, sıcaklık, ortam pH değeri ve çözündürme süresi) optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmesi daha nitelikli ürünlerin elde edilmesi açısından önemli katkılar sağlayabilecektir. Ayrıca diğer önemli bir unsur ise, elde edilen liç çözeltisinin tekrar kullanılabilmesine yönelik detaylı "çözelti saflaştırma" çalışmalarının yapılması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

CAMİŞ Madencilik A.Ş.'ne değerli katkılarından dolayı çok teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Akçıl, A., Tuncuk, A., Devenci, H., 2007. Kuvarsın Saflaştırılmasında Kullanılan Kimyasal Yöntemlerin İncelenmesi. Madencilik, 46 (4), 3-10.

Bayat, O., Arslan, V., Vapur, H., 2004. Kuvars Kumu Kristallerinin Oksalik Asit Liçi ile Uzaklaştırılması. 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye.

Cornell, R. M., Shcindler, P. W., 1987. Photochemical Dissolution of Goethite in Acid/Oxalate Solution. Clays Clay Mineral, 35, 347-352.

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.

Haus, R., Prinz, S., Priess, C., 2012. Assessment of High Purity Quartz Resources. J. Götze and R. Möckel (eds.), Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics, Springer Geology, DOI: 10.1007/978-3-642-22161-3_2.

Havlık, T., 2008. Hydrometallurgy-Principles and Applications. Cambridge International Science Publishing Limited in association with Woodhead Publishing Limited.

- 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.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*. Wiley, New York.
- Panias, D., Taxiarchou, M., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., 1996. Mechanisms of Dissolution of Iron Oxides in Aqueous Oxalic Acid Solutions. *Hydrometallurgy*, 42, 257-265.
- Platiasa, S., Vatalisa, K. I., Charalampidesa, G., 2014. Suitability of Quartz Sands for Different Industrial Applications. *Procedia Economics and Finance*, 14, 491 – 498
- Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., 1997. Removal of Iron from Silica Sand by Leaching with Oxalic Acid. *Hydrometallurgy*, 46, 215-227.
- Tülümen, E., 1985. Anadolu Cam Sanayii A.Ş. Hammaddeleri. T.Ş.C.F A.Ş. Araştırma Müdürlüğü Raporu No:178, İstanbul.
- Ubal dini, S., Piga, L., Formari, P., Massidda, R., 1996. Removal of Iron from Quartz Sands: A Study by Coloumn Leaching Using a Complete Factorial Design. *Hydrometallurgy*, 40, 4369-379.
- Veglio, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P., Marabini, A. M., 1998. Drum Leaching Tests in Iron Removal from Quartz Using Oxalic and Sulfuric Acids. *International Journal of Mineral Processing*, 54, 183-200.
- Veglio, 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.