

Silis Kumunun Liç Yöntemi ile Saflaştırılmasında Organik ve İnorganik Asitlerin Verimliliğinin Araştırılması

Hasan HACİFAZLIOĞLU¹, Mert TERZİ¹, Tuğba Deniz TOMBAL¹, İlgin KURŞUN^{1*}

¹İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 34320 Avcılar İstanbul

(Alınış Tarihi: 2 Şubat 2016, Kabul Tarihi: 28 Haziran 2016 Yayımlanma Tarihi: 28 Haziran 2016)

ÖZET

Bu çalışmada İstanbul Şile bölgesi silis kumlarının çevre dostu zayıf organik asitlerle saflaştırılması hedeflenmiştir. Organik asitlerden sitrik asit, tartarik asit ve oksalik asit kullanılarak söz konusu cevherin SiO₂ oranı artırılmış, Fe₂O₃ ve TiO₂ içerikleri azaltılmıştır. Ayrıca, organik asitlerin verimliliğinin karşılaştırılabilmesi için HF, HCl ve H₂SO₄ gibi inorganik asitlerle de deneyler ayrıca yürütülmüştür. En yüksek saflığı sağlayan organik asit tipi oksalik asit olup, bu asitle cevher numunesinin SiO₂ içeriğini %81.65'den %90.42'ye yükseltmiştir. Fe₂O₃ içeriği %0.54'den %0.35'e, TiO₂ içeriği ise %1.15'den %0.75'e kadar düşürülmüştür. İnorganik asitlerle Fe₂O₃ gideriminin, organik asitlerle Fe₂O₃ gideriminden hemen hemen iki kat daha fazla olduğu görülmekle beraber, organik ve inorganik asitlerle TiO₂ gideriminde birbirlerine benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silis Kumunu; Demir Giderimi; Titanyum Giderimi; Organik Asit

Investigation of Efficiency of Organic and Inorganic Acids in Silica Sand Purification with Leaching Method

ABSTRACT

In this study, purification of the silica sand taken from Istanbul Sile region with ecology friendly weak organic acids aimed. SiO₂ content of the sample has increased; Fe₂O₃ and TiO₂ contents decreased with the use of organic acids namely citric acid, tartaric acid and oxalic acid. Furthermore, to compare the efficiency of organic acids, experiments with inorganic acids such as H₂SO₄, HF and HCl were also carried out. Oxalic acid was provided the highest purity among the organic acids investigated in the context of this study as it enhanced SiO₂ content of the sample from 81.65% to 90.42%. Fe₂O₃ and TiO₂ contents of samples were reduced to 0.35% from 0.54% and 0.75% from 1.15% respectively. While removal of Fe₂O₃ with inorganic acids appears to be almost twofold compared to organic acids; similar results were obtained in terms of TiO₂ removal with both organic and inorganic acids alike.

Keywords: Silica Sand; Iron Removal; Titanium Removal; Organic Acids

1. Giriş

Silis kumu ya da bir diğer adıyla kuvars kumunun ana elementi olan silisyum (Si), yeryüzünde en çok bulunan elementlerden biridir. Diyamanyetik (manyetik olmayan) özelliğe sahip olan bu elementin atom numarası 14, yoğunluğu 2.33 gr/cm³'dür. Silisyum doğada silikat asidi veya tuzları halinde

* Sorumlu Yazar: ilginkur@istanbul.edu.tr (İ Kurşun)

bulunmaktadır. Silisyum oksit doğada kum formunda, kuvarsit veya kuvars (SiO_2) şeklinde bulunabilmektedir.

Camın ana maddesi olan silis kumu, kuvarşça zengin magmatik, metamorfik kayaların ayrışması sonucu oluşan 2 mm'den küçük kuvars tanecikleridir. Renksiz veya açık beyaz renklidir ve demir oksit içeriyorsa, renkleri pembeden kızıla veya kahverengine kadar değişir. Silis kumunda az miktarda bulunan ve istenmeyen safsızlıkları (imprüteleri) oluşturan maddeler kil, silt, feldspat, karbonatlı bileşikler, demir ve titanyum oksitlerdir. Bu bakımdan silis kumları çoğu zaman kullanım amacına göre; gerek fiziksel gerekse kimyasal açıdan istenen özelliklere getirilebilmeleri için çeşitli cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulurlar. Silis kumları içeriğindeki safsızlıklara ve tane boyutuna bağlı olarak; cam, çimento, deterjan, plastik, seramik, elektronik, boya, döküm ve metalürji sanayilerinde kullanılabilir. Örneğin; Türkiye'de cam sanayisinde kullanılan silis kumlarında Fe_2O_3 içeriği üretilecek camın kalitesine bağlı olarak %0.01 ile %0.10 arasında değişmekte iken, döküm sanayisinde Fe_2O_3 oranı %0.6'ya kadar çıkabilmektedir [1].

Silis kumunun endüstriyel olarak farklı sektörlerdeki kullanımını ve pazarını belirleyen en önemli kısıtlayıcı faktör demir ve titan içeriğidir. Bu bakımdan düz cam ve züccaciye sanayisinde hammadde olarak kullanılan silis kumları düşük oranlarda demir ve titan gibi safsızlıklar içerebilir. Silis kumundaki demir içeriği belirli bir miktardan fazla olduğu zaman cam üretim sırasında Fe^{++} iyonları cama mavimsi, Fe^{+++} iyonları ise sarımsı yeşil renk vermektedir [2, 3]. Cam üretiminde beyazlık indeksi değeri bir sınıflama faktörü olup kullanılan kuvars hammaddesinin demir içeriği beyazlık indeksi değerini belirleyen en önemli parametredir [4]. Saflaştırılmış kuvars geniş uygulama alanına sahiptir. Düşük demir içeriğine sahip olan kuvarşlar (<350 ppm Fe) genel olarak cam üretimi için uygundur [5]. Fakat optik ve özel cam uygulamaları ve elektronik sanayisinde kullanılan kuvarşın demir içeriği 10 ppm'in altında, fiber optik uygulamalarında ise 1 ppm (%0.0001)'in altında olmalıdır [6].

Silis kumları içerisinde safsızlık olarak bulunan kil ve demirli bileşikler uzaklaştırmak için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bir bölümü fiziksel ayırma esasına dayanırken diğer bir bölümü fizikokimyasal, kimyasal ve biyolojik yöntemlere dayanmaktadır. Literatürde bilenen en önemli fiziksel zenginleştirme yöntemleri dağıtma ve sınıflandırma, gravite esaslı ayırma, manyetik ve elektrostatik ayırma yöntemleridir. Köpük flotasyonu fizikokimyasal bir yöntem olup, çeşitli toplayıcı ve köpürtücü reaktifler ile fiziksel olarak ayırım gerçekleştirilmektedir. Kimyasal yöntemlerde, organik ve inorganik asitler kullanılarak liç (özütleme) yapılmakta ve demirli bileşikler çözeltiye alınarak ayırım gerçekleştirilmektedir. Biyolojik yöntemlerde ise bazı bakteri ve mantar türü (*Aspergillus niger*) mikroorganizmalar kullanılmakta ve bu canlıların oluşturduğu organik asitlerle demirli bileşikler ya da ağır mineraller çözeltiye alınmaktadır.

Silis kumundan emprütelerin giderilmesinde en yaygın kullanılan organik asitler oksalik asit, sitrik asit ve askorbik asittir. İnorganik asitler ise hidroflik, hidroklorik, sülfürik ve perklorik asittir. İnorganik asitlerin en önemli avantajı organik asitlere kıyasla düşük maliyetli olmasıdır [7]. 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 gerektirmektedir. Birçok neden organik asit kullanımını daha uygun kılmaktadır. Bu nedenlerden en önemlileri şunlardır [6]:

Organik asitlerden özellikle oksalik ve sitrik asit ile demir çözünme hızı ve verimi, inorganik asitlerle karşılaştırıldığında önemli derecede daha yüksektir.

Organik asitler çözünen demir ile kompleks oluşturmak suretiyle demirin çökmesini engeller ve geniş bir pH aralığında liç işleminin gerçekleştirilmesine olanak sağlar.

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 çözeltisinden demir oksalat olarak çöktürülebilir ve bu çökelekler kalsinasyon ile saf hematite

dönüştürülebilir. Benzer şekilde, mineral fazında kalan okzalit, ısıtma işlem sürecinde (örneğin seramik üretiminde fırınlanma aşamasında), karbondioksit'e dönüşerek uzaklaşmaktadır [6, 8].

Bu çalışmada, İstanbul Şile bölgesinden getirilen silis kumu numunesi önce organik asitlerle daha sonra inorganik asitlerle liç yapılarak, silis kumu saflaştırmadaki verimlilikleri karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

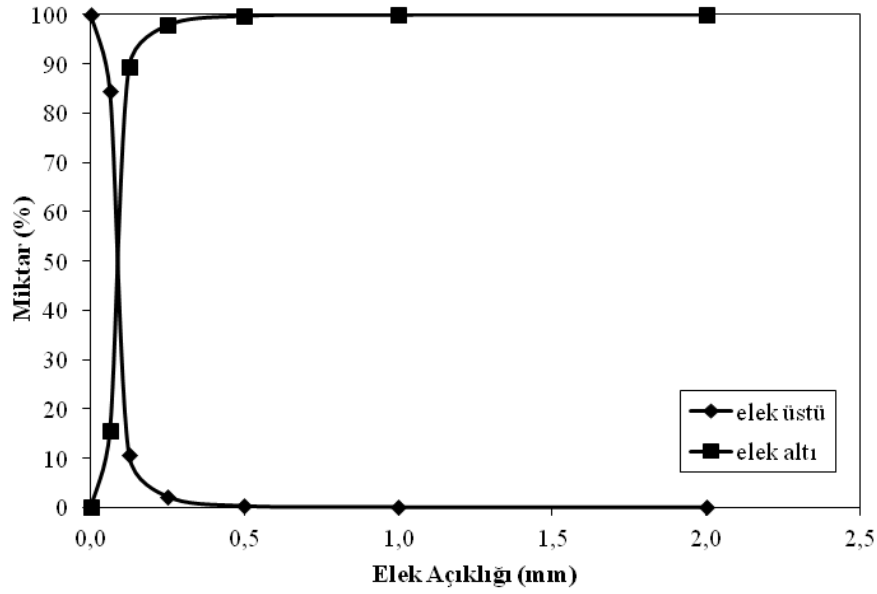
Deneylerde kullanılan silis kumu numunesi, İstanbul Şile Bölgesinde faaliyet gösteren bir özel madencilik şirketine ait silis kumu zenginleştirme tesisinden alınmıştır. Söz konusu tesiste, tüvenan silis kumu önce pervaneli yıkayıcıdan (scrubber) geçirilmekte, daha sonra hidrosiklon ve hidrosizer ile boyutlandırılarak zenginleştirme tesisine girmektedir.

Deneylerde kullanılan silis kumu zenginleştirme öncesinde alınmış ve şlamı uzaklaştırılmış olan numunedir. Numune söz konusu tesisten alınarak kapalı kaplarla İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama laboratuvarına getirilmiştir. Numunenin kuru bazda kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de, yaş elek analizinden elde edilen elek altı ve elek üstü eğrileri ise Şekil 1'de gösterilmiştir. Elek altı ve elek üstü dağılım eğrilerinden numunenin d_{50} ve d_{80} boyutları sırasıyla 0.08 mm ve 0.12 mm olarak saptanmıştır. Tane boyut dağılımı sonuçları deneylere esas silis kumunun sodyum silikat üretimi için gerekli spesifikasyonları karşıladığını, ayrıca verimli bir liç işlemi için boyut küçültmeye gerek olmadığını göstermiştir.

Ayrıca yapılan mineralojik analizler sonucunda kuvas kumundaki Fe_2O_3 ve TiO_2 içeriklerinin hematit, ilmenit, manyetit ve rutil minerallerinden kaynaklandığı saptanmıştır.

Çizelge 1. Numunenin kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	İçerik (%)
SiO_2	81.65
Al_2O_3	15.67
TiO_2	1.15
Fe_2O_3	0.54
K_2O	0.37
ZrO_2	0.17
CaO	0.12
MgO	0.07
Cr_2O_3	0.07
P_2O_5	0.07
SO_3	0.05
BaO	0.05
Na_2O	0.04



Şekil 1. Numunenin elek altı ve elek üstü dağılım eğrileri

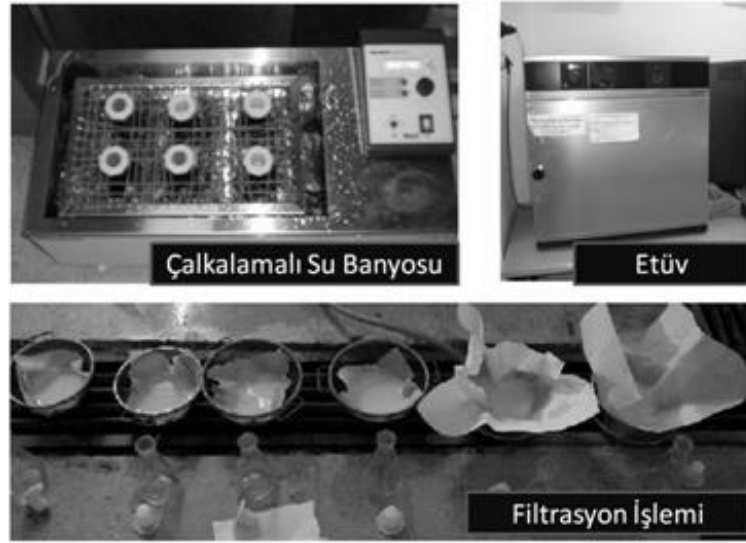
2.2. Metot

Silis kumundan Fe_2O_3 ve TiO_2 giderilmesinde organik ve inorganik asitler kullanılmıştır. Kullanılan organik asitler; sitrik asit, tartarik asit ve oksalik asittir. İnorganik asitler ise sülfürik asit, hidroflorik asit ve hidroklorik asittir.

Silis kumu yukarıda isimleri zikredilen organik ve inorganik asitler ayrı ayrı kullanılarak, ortalama bir liç sıcaklığında ($40^\circ C$) ve 2 saat süre ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç deneyleri Şekil 2'de verilen çalkalamalı su banyosunda 250 cc'lik erlenler içerisinde yapılmıştır. Çalkalamalı su banyosunun çalkalama hızı 250 rpm olarak seçilmiştir. Ürün filtre edilip su ve reaktiften arındırıldıktan sonra etüvde kurutulmuş ve Fe_2O_3 ve TiO_2 içerikleri ICP yöntemi ile analiz edilmiştir. Ürünün Fe_2O_3 ve TiO_2 değerleri bulunmuştur. Fe_2O_3 ve TiO_2 giderim verimlerinin hesaplanması için aşağıda verilen 1 ve 2 numaralı eşitliklerden faydalanılmıştır.

$$Giderimi (\%) = \frac{[Beslenende Fe_2O_3 (\%) - Üründe Fe_2O_3 (\%)]}{Beslenende Fe_2O_3 (\%)} * 100 \quad (1)$$

$$Giderimi (\%) = \frac{[Beslenende TiO_2 (\%) - Üründe TiO_2 (\%)]}{Beslenende TiO_2 (\%)} * 100 \quad (2)$$

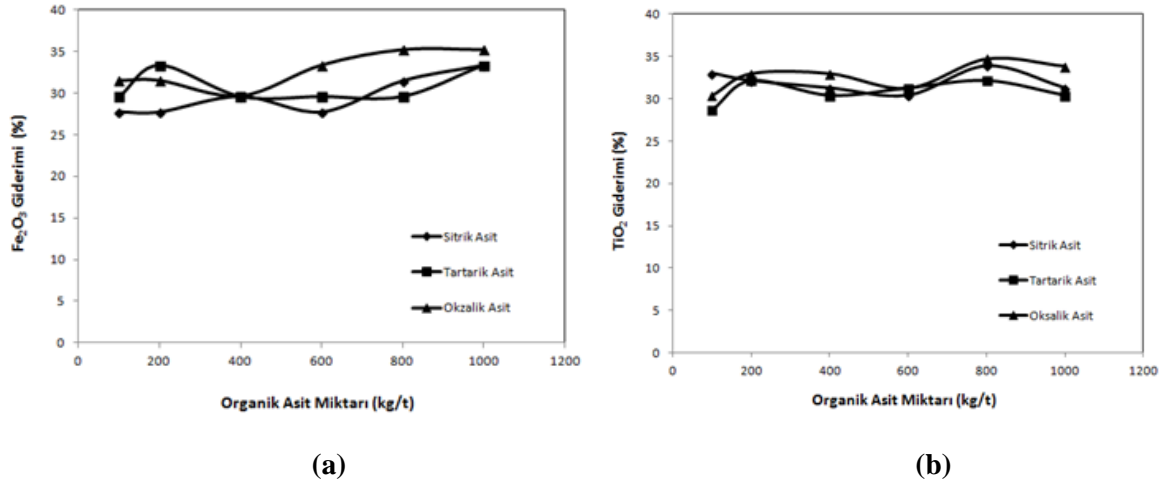


Şekil 2. Deneylerde kullanılan çalkalamalı su banyosu ve diğer ekipmanlar

3. Bulgular

3.1. Organik Asitlerin Fe_2O_3 ve TiO_2 Giderimine Etkisi

Silis kumundan Fe_2O_3 ve TiO_2 giderimi için farklı organik asitlerle (sitrik asit, tartarik asit ve oksalik asit), farklı asit miktarlarında (100, 200, 400, 600, 800 ve 1000 kg/t), $40^\circ C$ ' sıcaklıkta ve 2 saat süresince deney yapılmıştır. Elde edilen ürün filtre edilerek kurutulmuş ve analiz edilmiştir. Fe_2O_3 ve TiO_2 içeriği ve giderimi açısından deney sonuçları Şekil 3'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



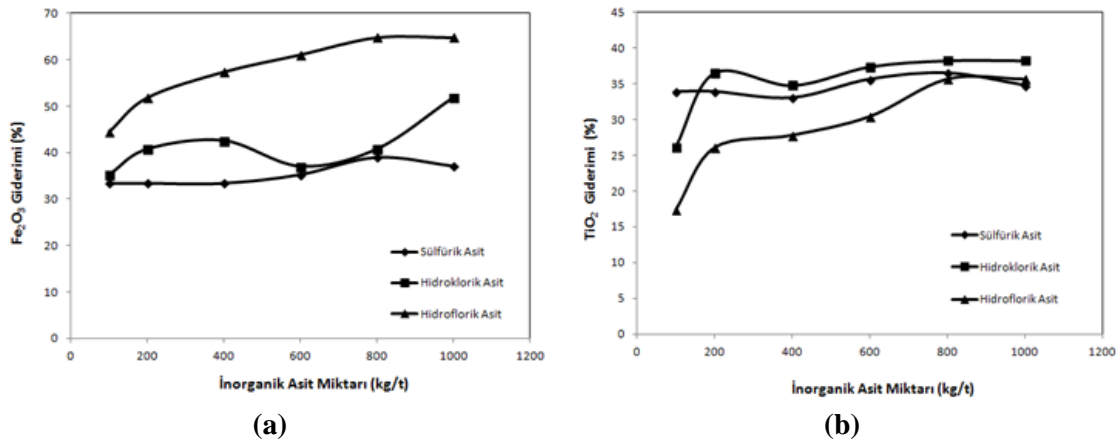
Şekil 3. Farklı tipteki organik asitlerin (a) Fe_2O_3 (b) TiO_2 giderimine etkisi

Fe_2O_3 giderimi için en iyi sonuçlar oksalik asitle elde edilmiştir. Tartarik asit ve sitrik asit Fe_2O_3 gideriminde hemen hemen benzer sonuçlar vermiştir. 800 kg/t oksalik asit miktarı ile $40^\circ C$ 'de yapılan 2 saatlik liş işlemi sonunda Fe_2O_3 giderimi %35.19 bulunmuş ve silis kumu içerisindeki Fe_2O_3 değeri %0,4'den %0.35'e düşmüştür.

TiO₂ giderimi için en iyi sonuçlar yine oksalik asitle elde edilmiştir. Ancak tartarik asit ve sitrik asit de TiO₂ gideriminde oldukça etkilidir. 800 kg/t oksalik asit miktarı ile 40°C’de yapılan 2 saatlik liç işlemi sonunda TiO₂ giderimi %34.78 bulunmuş ve silis kumu içerisindeki TiO₂ değeri %1.15’den %0.75’e düşmüştür. Organik asit liçi deneylerinde asit miktarının artırılmasının Fe₂O₃ ve TiO₂ giderim verimleri üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Fe₂O₃ ve TiO₂ giderim verimlerin belirli bir seviyenin üzerine çıkamamasının muhtemel sebebinin ise kullanılan asit miktarının yeterli olmamasından ziyade, organik asitlerin genel olarak inorganik asitlere göre düşük asitlik sabitlerine sahip zayıf asitler olması ile açıklanabilmektedir.

3.2. İnorganik Asitlerin Fe₂O₃ ve TiO₂ Giderimine Etkisi

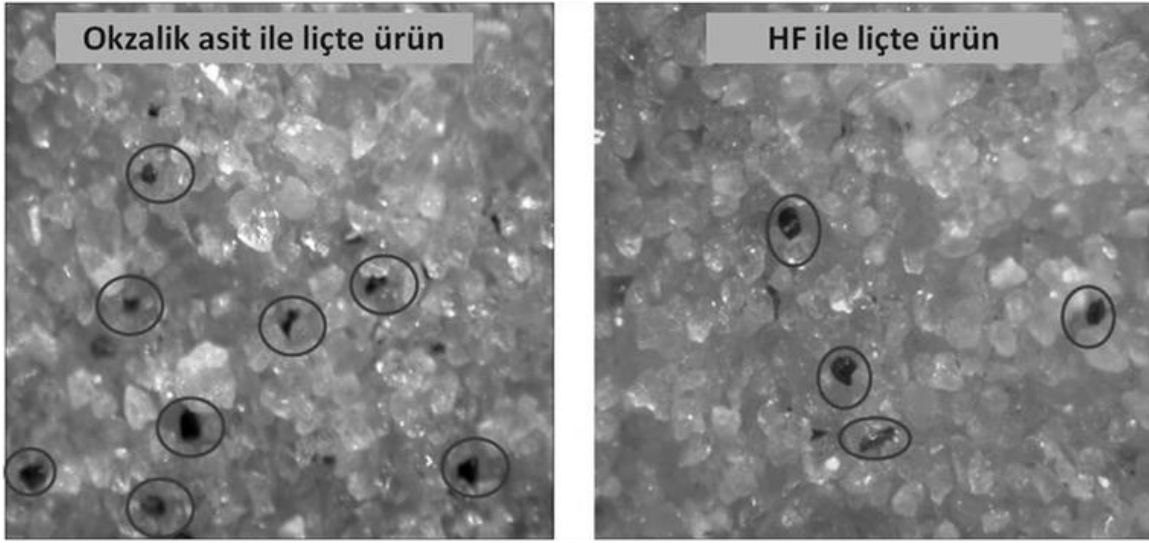
Silis kumundan Fe₂O₃ ve TiO₂ giderimi için farklı inorganik asitlerle (sülfürik asit, hidroflorik asit ve hidroklorik asit), farklı asit miktarlarında (100, 200, 400, 600, 800 ve 1000 kg/t), 40°C’ sıcaklıkta ve 2 saat süresince deney yapılmıştır. Elde edilen ürün filtre edilerek kurutulmuş ve analiz edilmiştir. Fe₂O₃ ve TiO₂ içeriği ve giderimi açısından deney sonuçları Şekil 4’de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4. Farklı tipteki inorganik asitlerin (a) Fe₂O₃ (b) TiO₂ giderimine etkisi

Fe₂O₃ giderimi için en iyi sonuçlar hidroflorik asitle elde edilmiştir. 800 kg/t hidroflorik asit miktarı ile 40°C’de yapılan 2 saatlik liç işlemi sonunda Fe₂O₃ giderimi %64.81 bulunmuş ve silis kumu içerisindeki Fe₂O₃ değeri %0.54’den %0.19’a düşmüştür. En düşük Fe₂O₃ giderimi sülfürik asitle elde edilmiştir.

TiO₂ giderimi için en iyi sonuçlar hidroklorik asitle elde edilmiştir. 800 kg/t hidroklorik asit miktarı ile 40°C’de yapılan 2 saatlik liç işlemi sonunda TiO₂ giderimi %38.26 bulunmuş ve silis kumu içerisindeki TiO₂ değeri %1.15’den %0.71’e düşmüştür. TiO₂ gideriminde en düşük verim hidroflorik asitle elde edilmiştir.



Şekil 5. Okzalik asit ve HF ile liç sonucunda elde edilen ürünlerin görüntüleri

Şekil 5’de okzalik asit ve hidroflorik asit ile liç sonucunda elde edilen ürünlerin mikroskop görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden de görülebileceği gibi, zayıf bir organik asit olan okzalik asit Fe ve Ti içeren empüritelere yeterince çözememiştir. Bu bakımdan ürünlerin Fe_2O_3 ve TiO_2 içerikleri yüksek bulunmuştur.

4. Sonuç

Literatür verilerine bakıldığında, silis kumlarının zenginleştirilmesi için çok çeşitli yöntemler geliştirildiği ve kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışmada, liç yöntemi ile silis kumundan Fe_2O_3 ve TiO_2 ’nin en yüksek verimle giderilebilmesi için en uygun organik ve inorganik asit tipleri araştırılmıştır. Liç deneylerinde organik asit olarak farklı miktarlarda tartarik asit, sitrik asit ve okzalik asit kullanılmıştır. Ayrıca bu asitlerin verimliliklerinin karşılaştırılabilmesi için inorganik asitlerle (sülfürik asit, hidroklorik asit ve hidroflorik asit) de deneyler yürütülmüştür. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlara göre;

Fe_2O_3 giderimi bakımından en iyi sonucu veren organik asit tipi oksalik asittir. En uygun oksalik asit miktarı olan 800 kg/t asit ilavesinin kullanıldığı ve 40 °C sıcaklık, 2 saat süre koşullarında yapılan liç deneyi sonucunda elde edilen ürünün Fe_2O_3 içeriği %0.35 olmuş, Fe_2O_3 giderim verimi ise %35.19 olarak bulunmuştur. Çalışma kapsamında incelenen inorganik asitler arasında Fe_2O_3 giderimi bakımından en iyi sonuç ise hidroflorik asit ile elde edilmiştir. Optimum sonuçların elde edildiği 800 kg/t HF miktarı, 40 °C sıcaklık ve 2 saat liç süresi koşullarında yapılan liç deneyi sonucunda elde edilen ürünün Fe_2O_3 içeriği ve Fe_2O_3 giderim verimi sırasıyla %0.19 ve %64.81 olarak bulunmuştur.

Fe_2O_3 giderimi gibi TiO_2 giderimi bakımından da en iyi sonucu veren organik asit tipi yine okzalik asit olmuştur. Fe_2O_3 giderimi açısından en iyi sonuçların elde edildiği koşullar TiO_2 giderimi açısından da değişiklik göstermemiş; 800 kg/t okzalik asit miktarı, 40 °C sıcaklık ve 2 saat liç süresi koşullarında elde edilen ürünün TiO_2 içeriği %0.75’e indirilmiş, TiO_2 giderim verimi ise %34.78 olarak hesaplanmıştır. İnorganik asitler açısından ise TiO_2 giderimi bakımından en iyi sonucu veren inorganik asit tipi ise hidroklorik asit olmuştur. En iyi sonuçların elde edildiği 800 kg/t HCl miktarı, 40 °C sıcaklık ve 2 saat liç süresi şartlarında yapılan liç deneyi sonucunda elde edilen ürünün TiO_2 içeriği %0.71 olmuş ve TiO_2 %38.26 verimle silis kumu bünyesinden uzaklaştırılmıştır.

Organik ve inorganik asitlerle TiO₂ gideriminde birbirlerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak inorganik asitlerle Fe₂O₃ gideriminin, organik asitlerle Fe₂O₃ gideriminden hemen hemen iki kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Bu bakımdan, organik asitlerle liç sonrasında elde edilen ürünün Fe₂O₃ içeriğinin daha da düşürülebilmesi için bir manyetik ayırıcıdan geçirilmesi gerekmektedir.

Kaynaklar

- [1] DPT. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri III (Kuvars kumu, Kuvarsit, Kuvars) Çalışma Grubu Raporu. Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 2001.
- [2] Tülümen E. Anadolu Cam sanayi AŞ. Hammaddeleri T.Ş.C.F. A.Ş. Araştırma Müdürlüğü Raporu No: 178, İstanbul, 1985.
- [3] Bayat O, Arslan V, Vapur H, Uçurum M. Kuvars Kumu Kirleticilerinin Oksalik Asit Liçi ile Uzaklaştırılması. 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. İzmir, Türkiye; 2004
- [4] Styriakova I, Styriak I, Kraus I, Hradil D, Grygar T, Bezdicka P. Biodestruction and Deferritization of Quartz Sands by Bacillus Species. Minerals Engineering, 2003;16, 709-713,.
- [5] Banza AN, Quindt J, Gock E. Improvement of the Quartz Sand Processing at Hohenbocka. International Journal of Mineral Processing, 2006;79, 76-82.
- [6] Akçıl A, Tuncuk A, Deveci H. Kuvarsın Saflaştırılmasında Kullanılan Kimyasal Yöntemlerin İncelenmesi. Madencilik, 2007;46 (4) 3-10.
- [7] Taxiarchou M, Pnias D, Douni I, Paspaliaris I, Kontopoulos A. Dissolution of Hematite in Acidic Oxalate Solutions. Hydrometallurgy, 1997;44, 287-299.
- [8] Lee SO., Tran T, Park YY, Kim SJ, Kim MJ. Study on the Kinetics of Iron Oxide Leaching by Oxalic Acid. International Journal of Mineral Processing, 2006;80, 144-152.