

FARKLI ORGANİK ASİTLERİN KAOLEN CEVHERİNDEN DEMİRİN UZAKLAŞTIRILMASINDAKİ ETKİLERİ

Effects of Different Organic Acids in Iron Removal from Kaolin Ore

Geliş (received) 29 Aralık (December) 2009; Kabul (accepted) 08 Şubat (February) 2010

Ayşenur TUNCUK(*)
Selçuk ÇİFTLİK(**)
Ali Namık GÜNEŞ(***)
İsmail HANDIRI(****)
Hasan ÇİFTÇİ(*****)
Ata AKÇİL(*****)

ÖZET

Kaolenlerin 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) etkinliğinin düşük olması, kimyasal demir uzaklaştırma yöntemlerinin önemini artırmaktadır. Bu çalışmada organik asitler kullanılarak, ÇİMSA A.Ş.'den alınan kaolen numunesinde safsızlık olarak bulunan demirin uzaklaştırılması araştırılmıştır. Farklı organik asitlerin performansı, sıcaklık, katı/sıvı oranı, liç süresi ve reaktif derişimi gibi parametrelerin demir uzaklaştırma verimine etkisi Yates deneysel düzen tekniğine göre yapılmış olup, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi işlemleri için ANOVA-Yates analizi uygulanmıştır. Belirlenen optimum şartlarda (katı/sıvı oranı: %10, oksalik asit derişimi: 40 g/L, sıcaklık: 90°C, liç süresi: 120 dk) oksalik asit liçinde Fe₂O₃ giderim verimi %34,45 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Kaolen, Safılaştırma, Organik asit, Liç, Demir uzaklaştırma.

ABSTRACT

To reduce the iron content of kaolin to the desired levels, a variety of industrial physical and chemical processes are employed in practice. Though the physical methods (classical magnetic separation, new and more expensive super conductive magnetic separation in particular) are extensively used, generally low efficiency of these methods has led to the search for alternative chemical methods for the removal of iron, which have gained importance recently. In this study, the chemical removal of the iron impurity present in kaolin supplied by ÇİMSA Inc. was investigated by using organic acids. The effect of parameters including the type of organic acids, temperature, pulp density, leaching time and reagent concentration on the extent of iron removal were investigated applying factorial design ANOVA-Yates test technique for the statistical analysis of the results. Under optimum condition (10% pulp ratio, 40 g/L of oxalic acid concentration, 90°C temperature and 120 minutes of leaching (reaction) time), the removal of Fe₂O₃ was obtained as 34.45% for oxalic acid leaching.

Keywords: Kaolin, Purification, Organic acid, Leaching, Iron removal.

(*) Okutman, S.D.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ISPARTA
(**) Maden Müh. S.D.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ISPARTA
(***) Dr., S.D.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ISPARTA
(****) Maden Müh. S.D.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ISPARTA
(*****) Yrd. Doç. Dr., S.D.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ISPARTA
(*****) Doç. Dr., S.D.Ü. Müh. Mim. Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ISPARTA, ata@mmf.sdu.edu.tr

1. GİRİŞ

Endüstriyel minerallerden demirin uzaklaştırılması için en uygun yöntemin belirlenmesi, mineralojik özelliklere ve cevherdeki demir dağılımına dayanmaktadır. Kaolenin endüstriyel olarak önemini belirleyen en önemli etkenlerden birisi demir içeriğidir. Genel olarak birçok hammaddede demirin bulunması zararlıdır. Çünkü, şeffaflığını, beyazlığını ve optik fiberlerin geçirimsizliğini bozar (Vegliò vd, 1998). Demir oksitler, kaolen içeriğindeki demir konsantrasyonuna bağlı olarak kaolene kahverengi-sarı renk vererek beyazlık indeksini düşürürler (Cameselle vd, 1995). Kil bünyesinde oksit ya da hidroksit olarak bulunan demir içeriği; aşındırma yöntemleri, manyetik ayırma veya fizikokimyasal yöntem gibi fiziksel ayırma yöntemleri ya da demir bileşiklerini uygun reaktiflerle çözerek uzaklaştırılmasını amaçlayan kimyasal yöntemler ile azaltılabilmektedir. Son zamanlarda, mikroorganizmaların kaolenlerin doğal zenginleşme süreçlerinde önemli rol oynadıkları görülmektedir. Bu tekniklerle ürünlerin beyazlık dereceleri artırılabilir (Taxiarchou vd, 1997; Shelobolina vd, 2002; Calderon vd, 2005; Akçıl ve Tuncuk, 2006). Örneğin, tipik bir kaolen safsızlaştırma işlemi kırma, öğütme, yıkama ve boyuta göre sınıflandırma aşamalarını içerir. Bu basamaklar fiziksel olarak bağlanmış safsızlıkları ve suda çözünmeyen 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 ile diğer safsızlıkların bulunmasına bağlıdır ve genellikle düşüktür. 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 kaolen üretmek için liç gibi çeşitli asit çözeltilerinin kullanıldığı kimyasal yöntemler uygulanmaktadır (Loritsch ve James, 1991).

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde kaolenin saflaştırılması için kimyasal yöntemlerin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir.

Kaolen bünyesinde %1,08 oranında bulunan Fe_2O_3 'ün sülfürik asit ve sükröz ilavesi ile %98'i uzaklaştırılmıştır (Vegliò vd, 1993). Sülfürik asit çözeltisindeki oksalik ve askorbik asitleri kullanarak %0,84 demir içeren kaolendeki demir %43-45 oranında uzaklaştırılmıştır ve demir uzaklaştırma prosesini etkileyen oksalik asit, askorbik asit ve sıcaklığın etkisi, ana faktörler olarak belirlenmiştir (Vegliò vd, 1996). Kaolende yüksek miktarda bulunan demir oksitler sitrik, glukonik ve oksalik asit kullanılarak uzaklaştırılmış ve oksalik asit liçi ile %80 beyazlık indeksi değerine ulaşılmıştır (Cameselle vd, 1997). Endüstriyel açıdan önemli olan kaolenin, demir uzaklaştırma prosesinde tiyoüre kullanılarak beyazlatılması için tiyoüre'nin etkisi sülfürik asit konsantrasyonu, sıcaklık ve zaman gibi diğer faktörlerle birlikte incelenmiş ve %68 demir çözünme verimi elde edilmiştir (Vegliò, 1997). Karıştırmalı bir reaktör kullanılarak oksalik ve sülfürik asit ile endüstriyel minerallerden demirin uzaklaştırılması için liç işlemi uygulanmış ve oksalik asidin demir çözünmesi üzerindeki pozitif etkisi açıkça gözlenmiş, deneyler sonucunda demirin %35-45'i uzaklaştırılmıştır (Vegliò vd, 1998). Güney Hindistan orijinli demir içeren kaolenin asetik, formik, sitrik, askorbik, süksinik, tartarik ve oksalik asit gibi organik asitler liçi ve elde edilen ürünün parlaklığı incelenmiştir. Oksalik asit, kuvvetli bir asit olması, demir ile kararlı bir kompleks oluşturması ve indirgeyici özelliği sebebiyle hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda en iyi sonuçları vermiş ve %80'in üzerinde parlaklığa ulaşılmıştır. Böylece, parlaklık ve reolojik özelliklerin iyileştirilmesi ile bölgedeki kaolenlerin kil, kağıt kaplama ve dolgu uygulamaları için uygun hale getirilebileceği belirtilmiştir (Ambikadevi ve Lalithambika, 2000). Hindistan'ın kuzeydoğusunda üretilen kaolenler FTIR, XRD, DTA ve kimyasal analiz metotları ile tanımlanmış, safsızlık olarak bulunan demir sitrik, malonik, oksalik ve oksalik+EDTA çözeltileri ile uzaklaştırılmış ve liç işleminde en etkili organik asidin oksalik asit olduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığında, 0,2M ve 0,4M oksalik asit çözeltisi ile yapılan liç testlerindeki parlaklık sırasıyla %85 ve %87 olarak bulunmuştur. Böylece, liç testleri sonrasındaki kil, seramik hammaddesi ve kağıt dolgu maddesi olarak kullanılabilir (Saikia vd, 2003). Başlangıçta %4'ün üzerinde demir içeren ve beyazlık indeksi %70 olarak belirlenen kil örneğinden, oksalik asit ile yapılan liç deneyleri sonrasında, demirin %45'i uzaklaştırılmış ve beyazlık indeksi %80 olarak

belirlenmiştir (Calderon vd, 2005). Kil ve silika hammaddelerinde bulunan demir oksitlerin çözünme özellikleri incelenmiş ve oksalat liç çözeltisi ile 90°C'nin üzerinde, pH 2,5-3,0 aralığındaki sabit pH değerlerinde, artan oksalik asit konsantrasyonu ile çözünme hızının arttığı belirlenmiştir (Lee vd, 2006).

Liç işlemleri, kaolen ve kuvars gibi cam, kağıt ve seramik endüstrileri için önemli olan minerallerden ve diğer endüstriyel hammaddelerden demirin uzaklaştırılmasında büyük öneme sahiptir (Vegliö vd, 1994). Asidik indirgeme liçi en iyi bilinen ve en yaygın kullanılan kimyasal yöntemlerden biridir. Sodyum ditiyonat ile yapılan klasik asit liçi ile temizlenen kaolenler, yüksek kalitede olmayan seramik, cam eşya ve kağıt üretimlerinde kullanılan hammaddelere uygulanır. Kükürt dioksit ve klasik mineral asit liçine (H_2SO_4 ya da HCl) dayanan diğer teknikler de kullanılmaktadır; fakat bu teknikler pahalı ve çevresel açıdan zararlıdır. Bu yüzden, organik asit liçi gibi daha etkili ve çevresel açıdan daha zararsız alternatif teknolojik yöntemler geliştirilmiştir (Vegliö vd, 1998).

Bu çalışma kapsamında, fiziksel yöntemlerle sınırlı ölçüde değerlendirilebilen kaolen cevherlerinden demir içeriği düşük, yüksek saflıkta bir ürün eldesi için bir liç yönteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kaolenin saflaştırılmasında en uygun liç yönteminin/reaktif sisteminin geliştirilerek ve ANOVA-Yates deneysel düzen tekniğine göre en uygun liç koşullarının belirlenerek, uygulanan kimyasal liç işleminin demir uzaklaştırma verimine etkisi araştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kaolen Numunesi

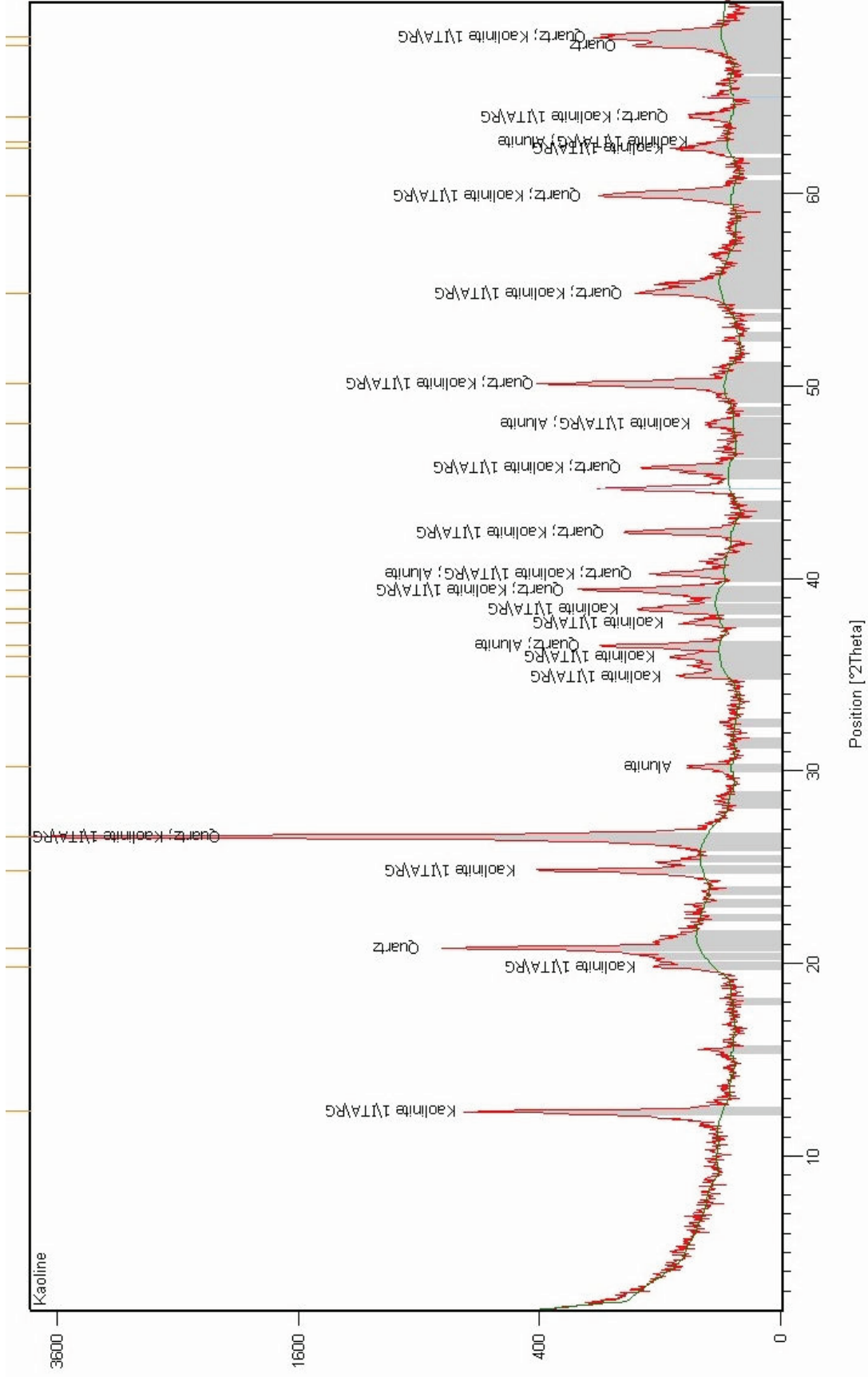
Yaklaşık 50 kg tüvenan kaolen numunesi ÇİMSA A.Ş.'nin Sivas bölgesi kaolen rezervlerinin genel olarak temsil edilebildiği noktalardan temsili ve sistematik olarak alınmıştır.

Bu cevher numunesi ilk aşamada 8-6 mm, daha sonra ikinci kademe kırma işlemine tabi tutularak %100'ü -4 mm olacak şekilde çeneli kırıcıda kırılmıştır. Öğütme öncesi etüvde bekletilmiş ve nemi uzaklaştırılmıştır. Konileme-dörtleme vb. numune azaltma yöntemleriyle ana

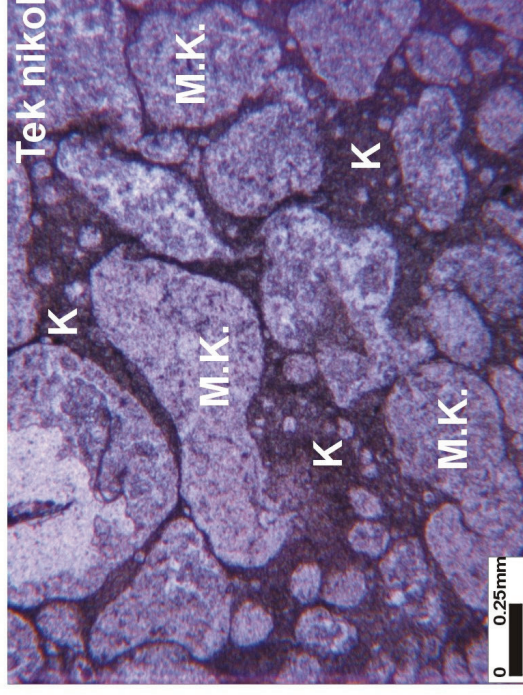
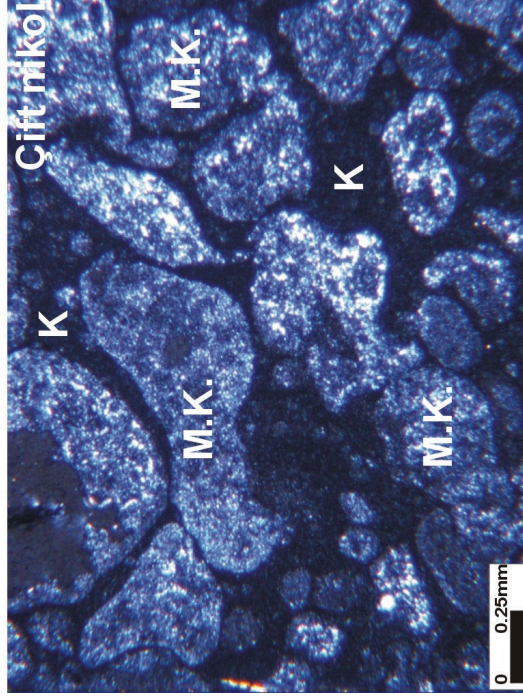
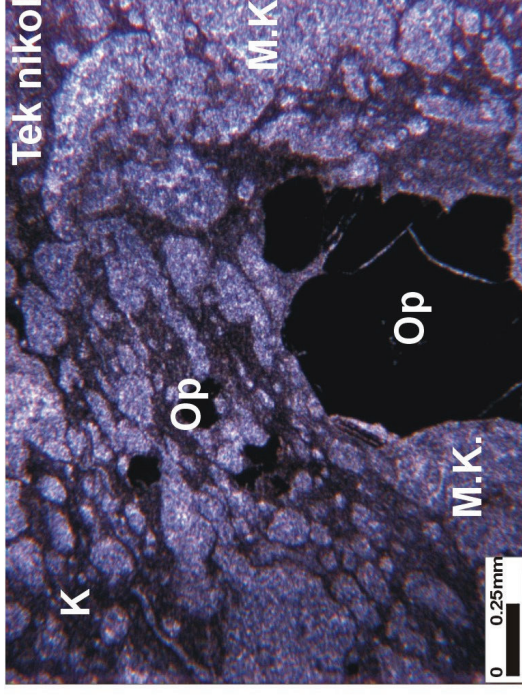
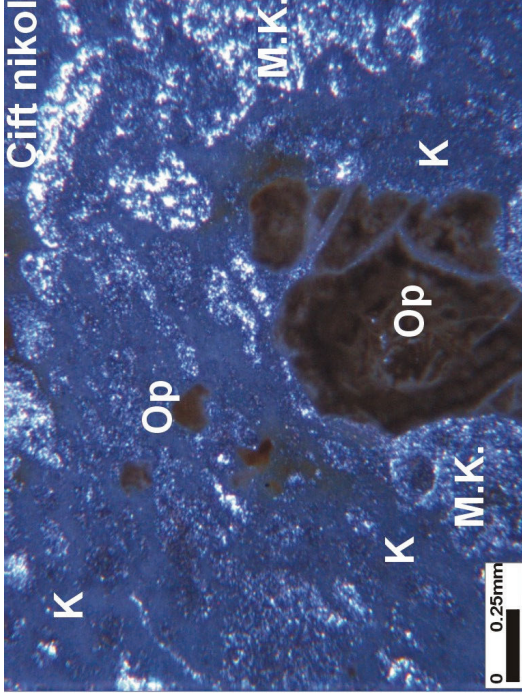
kütleyi temsil edecek şekilde cevher numunesi 20 kg'a indirilmiştir. Daha sonra liç testlerinde kullanılacak olan kaolen numunesi alümina bilyeli değirmende -500 µm boyutuna öğütülmüş ve liç testlerine uygun hale getirilmiştir.

Kaolen numunesinin XRD (Philips X'Pert PRO MPD) analizinde kaolinit, quartz ve alunit mineralleri belirlenmiştir (Şekil 1). Numunenin mineralojik incelemesi ve petrografik tanımlamaları ince kesit (mikroskobik) ve el örneğindeki (makroskobik) gözlemlerine dayanılarak yapılmıştır. Mineralojik bileşim, doku ve rengi ile ilgili makroskobik gözlemler kayacın altere ve taze kırılma yüzeylerinde ve mikroskobik gözlemler ise 2x1,5 cm ebadındaki kayaç diliminden elde edilen ince kesitlerde yapılmıştır. Makroskobik incelemelere göre; kaolen örneği çok küçük (mikro kristalin) kuvars kristallerinin bir araya gelmesinden oluşan kum boyutunda tanelerin birbirine değimsiz olarak bir kil matrisi içerisinde dağıldığı killi kumlu bir kayaçtır. Kayaç taze kırılma yüzeylerinde açık gri renkli iken, alterasyon yüzeylerinde içerdiği demirin oksitlenmesine bağlı pas rengi sunar. Kayacın kesilme yüzeylerinde ise mikro kristalin kuvars yığılımlarından oluşan taneler beyaz ve killer gri renklere gözlenir. Kayacın kırık ve çatlakları boyunca dolaşan sular çözdükleri demirin bir kısmını buralarda çöktürmüşlerdir. Ayrıca bazı seviyelerde kayacın yüksek oranda kil içeriğine bağlı olarak bünyesine aldığı sular opak mineralleri (hematit, magnetit ve ilmenit olabilir) okside etmiş ve kayacın rengini hafif beje değiştirmiştir. Mikroskobik incelemelere göre; ilgili kayaç örneğinde mikro kristalin kuvarsların kum boyutunda yuvarlak topaklaşmalar şeklinde bulunduğu ve bunların kilden (kaolen) oluşan bir matrisi içerisinde birbirine değimsiz olarak dağıldığı gözlemlenmiştir. Kaolen örneğinde Fe ve Ti kirliliğinin sebebi bunları içeren ilmenit, hematit, magnetit ve rutil mineralleri olabilir. Rutil haricindeki diğer mineraller ince kesitlerinde genellikle opak olarak gözlemlenirler. Kırmızı renkleri ile kolayca tanınan rutilere bu kayaç örneğinde rastlanılmamıştır (Şekil 2).

Kaolen numunesinin tam kimyasal analizi akredite olmuş (ISO 9001:2000 sertifikalı) Acme Analytical Laboratories Ltd. (Kanada) laboratuvarına yaptırılmıştır. Tam kimyasal analizlerde metal oksitlerin kimyasal analizleri XRF (Spectro Xepos) cihazı ile gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Kaolinen numunesinin XRD analiz sonuçları.



K: Kaolen, M.K.: Mikrokristalin kuvars, Op.: Opak mineraller

Şekil 2. Kaolen numunesinin mikroskobik incelemesi.

Çizelge 1. Tüvenan Kaolen Numunesinin Kimyasal Analizi

| Bileşik | % | Element | ppm |
|--------------------------------|-------|---------|------|
| SiO ₂ | 81,88 | Ba | 1801 |
| Al ₂ O ₃ | 10,95 | Ni | 282 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,07 | Sr | 1579 |
| MgO ₃ | 0,02 | Zr | 159 |
| CaO | 0,21 | Y | 9 |
| Na ₂ O | 0,04 | Nb | 10 |
| K ₂ O | 0,08 | Sc | 10 |
| TiO ₂ | 0,94 | | |
| P ₂ O ₅ | 0,19 | | |
| MnO | <0,01 | | |
| Cr ₂ O ₃ | 0,008 | | |
| Kızdırma Kaybı | 5,1 | | |
| Toplam Karbon | 0,07 | | |
| Toplam Sülfür | 0,11 | | |
| Toplam | 99,96 | | |

ÇİMSA A.Ş.'ye gönderilen kaolen numunesine ait beyazlık indeksi (Y değeri) 59,6 olarak belirlenmiştir.

2.2. Yöntem

Kimyasal liç deneyleri 600 ml'lik cam kapaklı beherlerde 300 ml çalışma hacminde yapılmıştır. Kaolen numunesinin kimyasal liç deneylerinde 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı ile 4 değişken (asit derişimi, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve liç süresi) kullanılarak Yates deneysel düzen tekniği ile kimyasal liç yapılmış ve ANOVA (Analysis of the Variance) analizine göre irdelenmiştir. Deney numuneleri Velp marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve Heidolph marka RZR 2021 model Dijital Overhead teflon uçlu karıştırıcı kullanılarak 200 dev/dak. karıştırma hızında karıştırılmış ve liç işlemleri sonunda numuneler filtre kağıdında süzülüp gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra ICP-OES (Perkin Elmer DV2100) cihazında Fe içerikleri belirlenmiştir.

Kimyasal liç deneyleri sırasında karıştırma hızı sabit tutulmuştur. Yates tekniğine göre incelenen değişken parametreler için seçilen aralıklar Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Değişken Parametrelerin Değer Aralıkları

| Parametre | Deney kodu | Düşük değer | Orta değer | Yüksek değer |
|---------------------|------------|-------------|------------|--------------|
| Katı/sıvı oranı (%) | A | 5 | 7,5 | 10 |
| Asit derişimi (g/L) | B | 40 | 60 | 80 |
| Sıcaklık (°C) | C | 80 | 85 | 90 |
| Liç süresi (dakika) | D | 120 | 150 | 180 |

2.3. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi ve ANOVA Analizi

Yates deneysel düzen tekniğine göre elde edilen deney sonuçları ANOVA Varyans analizi ile birleştirilerek her bir değerlendirme için fonksiyonlar bulunmuştur. 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 (Montgomery, 1991).

Yates deneysel düzen tekniğine göre yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar ANOVA varyans analizi ile birleştirilerek her bir organik asit liçi için birer tablo halinde düzenlenmiştir (Çizelge 3-6). Yates deney düzeneği oluşturulurken hesaplama işlemlerinde aşağıdaki sıralama izlenmiştir;

1. Kolon 2⁴ faktöriyel deney tasarımına göre Yates sıralamasıdır (4 parametrenin liç işlemine etkisi araştırılmıştır).
2. Kolon Yates sıralamasına göre yapılan liç deneylerinin sonuçlarıdır.
3. Kolon; 2. Kolondaki sonuçlar sırasıyla çiftlere ayrılır. Yukarıdan aşağıya doğru bu çiftler toplanarak üst yarı kolona, alt değer üst değerden çıkarılarak diğer yarı kolona yerleştirilir. Deneyler 4 değişkene göre yapıldığı için bu işlem 4 kez aynı şekilde 4.,5. ve 6. Kolonlar için tekrarlanır.
7. Kolon 6. Kolondaki (Toplam Etki) her bir değer in karesinin deney sayısına bölünmesi ile elde edilir.
8. Kolon serbestlik derecesidir.
9. Kolon F-hesap kolonudur. 7. Kolonun 8. Kolon ile standart hatanın (S²) çarpımına oranıdır (7/8*S²).

g) 10. Kolon F-tablo kolonudur. F (1, 16, 0,05) için F-istatistiğinin değeri tablodan bulunur.

i) 12, 13, 14 ve 15. Kolonlar (f) fonksiyonundaki kodlanmış değerlerdir.

h) 11. Kolon sonucu oluşturan karar kolonudur. F-hesap değerinin F-tablo değerine göre etkin olup olmadığı belirlenir.

j) 16. Kolon oluşturulan modelden elde edilen Y değerleridir (Özensoy, 1982; Milton ve Arnold, 1995; Arslan, 2008).

Çizelge-3. Oksalik Asit Liçi Deney Sonuçları ve ANOVA Analizi

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|-----------------|---|------------------|------------------|------------------|----------|------------------------|-----|-----------------------------------|-----------------------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|---|
| Yates düzeni | Deney sonuçları (% Fe ₂ O ₃) | 3. kolon E.D1 | 4. kolon E.D2 | 5. kolon E.D3 | T.E.D | [T.E] ² /16 | S.D | F(Hesap) (718*S ²) | F(Tablo) 1;16;0,05 | Karar | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Y(Hesap) (% Fe ₂ O ₃) |
| 1 | 0,05926 | 0,11078 | 0,22318 | 0,43636 | 0,87384 | | | | | | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| a | 0,05152 | 0,11240 | 0,21318 | 0,43748 | -0,07788 | 0,00037908 | 1 | 1276,37 | 4,49 | E | 1 | -1 | -1 | -1 | 0,050543 |
| b | 0,05884 | 0,10704 | 0,22327 | -0,04046 | 0,00424 | 0,00000112 | 1 | 3,78 | 4,49 | ED | -1 | 1 | -1 | -1 | 0,057303 |
| ab | 0,05356 | 0,10614 | 0,21421 | -0,03742 | 0,00520 | 0,00000169 | 1 | 5,69 | 4,49 | E | 1 | 1 | -1 | -1 | 0,052557 |
| c | 0,06115 | 0,10888 | -0,01302 | 0,00072 | -0,01906 | 0,00002271 | 1 | 76,45 | 4,49 | E | -1 | -1 | 1 | -1 | 0,062291 |
| ac | 0,04589 | 0,11439 | -0,02744 | 0,00352 | -0,01610 | 0,00001620 | 1 | 54,55 | 4,49 | E | 1 | -1 | 1 | -1 | 0,047569 |
| bc | 0,05916 | 0,10810 | -0,01787 | 0,00554 | -0,01002 | 0,00000628 | 1 | 21,13 | 4,49 | E | -1 | 1 | 1 | -1 | 0,060277 |
| abc | 0,04698 | 0,10611 | -0,01955 | -0,00034 | -0,00198 | 0,00000025 | 1 | 0,82 | 4,49 | ED | 1 | 1 | 1 | -1 | 0,048323 |
| d | 0,05919 | -0,00774 | 0,00162 | -0,01000 | 0,00112 | 0,00000008 | 1 | 0,26 | 4,49 | ED | -1 | -1 | -1 | 1 | 0,058293 |
| ad | 0,04969 | -0,00528 | -0,00090 | -0,00906 | 0,00304 | 0,00000058 | 1 | 1,94 | 4,49 | ED | 1 | -1 | -1 | 1 | 0,049063 |
| bd | 0,06138 | -0,01526 | 0,00551 | -0,01442 | 0,00280 | 0,00000049 | 1 | 1,65 | 4,49 | ED | -1 | 1 | -1 | 1 | 0,060251 |
| abd | 0,05301 | -0,01218 | -0,00199 | -0,00168 | -0,00588 | 0,00000216 | 1 | 7,28 | 4,49 | E | 1 | 1 | -1 | 1 | 0,050853 |
| cd | 0,05857 | -0,00950 | 0,00246 | -0,00252 | 0,00094 | 0,00000006 | 1 | 0,19 | 4,49 | ED | -1 | -1 | 1 | 1 | 0,060587 |
| acd | 0,04953 | -0,00837 | 0,00308 | -0,00750 | 0,01274 | 0,00001014 | 1 | 34,16 | 4,49 | E | 1 | -1 | 1 | 1 | 0,050517 |
| bcd | 0,05831 | -0,00904 | 0,00113 | 0,00062 | -0,00498 | 0,00000155 | 1 | 5,22 | 4,49 | E | -1 | 1 | 1 | 1 | 0,058797 |
| abcd | 0,04780 | -0,01051 | -0,00147 | -0,00260 | -0,00322 | 0,00000065 | 1 | 2,18 | 4,49 | ED | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,048559 |
| ort. | 0,05462 | | | | | | | | | | | | | | |

E.D1: Etki derecesi-1, E.D2: Etki derecesi-2, E.D3: Etki derecesi-3, T.E.D: Toplam etki derecesi, S.D: Serbestlik derecesi,

E: Etkin, ED: Etkin değil

a: katı/sıvı oranı (%), b: asit derişimi (g/L), c: sıcaklık (°C), d: liç süresi (dakika)

Çizelge 4. Sitrik Asit Liçi Deney Sonuçları ve ANOVA Analizi

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|-----------------|---|----------|----------|----------|----------------|-----------------------|------|-----------------------------------|-----------------------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|--|
| Yates düzeni | Deney sonuçları (% Fe ₂ O ₃) | 3. kolon | 4. kolon | 5. kolon | Toplam etki | [TE] ² /16 | S.D. | F(Hesap) (7/8*S ²) | F(Tablo) 1;16;0,05 | Karar | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Y(Hesap) (% Fe ₂ O ₃) |
| 1 | 0,06615 | 0,12839 | 0,25531 | 0,50252 | 0,99847 | | | | | | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| a | 0,06224 | 0,12691 | 0,24721 | 0,49595 | -0,04099 | 0,00010502 | 1 | 84018,76 | 4,49 | E | 1 | -1 | -1 | -1 | 0,065939 |
| b | 0,06569 | 0,12397 | 0,25267 | -0,01925 | -0,00550 | 0,00000189 | 1 | 1512,38 | 4,49 | E | -1 | 1 | -1 | -1 | 0,069389 |
| ab | 0,06122 | 0,12324 | 0,24329 | -0,02174 | -0,00161 | 0,00000016 | 1 | 129,63 | 4,49 | E | 1 | 1 | -1 | -1 | 0,064901 |
| c | 0,06448 | 0,12712 | -0,00839 | -0,00221 | -0,01748 | 0,00001909 | 1 | 15273,08 | 4,49 | E | -1 | -1 | 1 | -1 | 0,068175 |
| ac | 0,05949 | 0,12555 | -0,01087 | -0,00329 | -0,00601 | 0,00000226 | 1 | 1808,76 | 4,49 | E | 1 | -1 | 1 | -1 | 0,063175 |
| bc | 0,06456 | 0,12250 | -0,00910 | -0,00146 | 0,00060 | 0,00000002 | 1 | 18,21 | 4,49 | E | -1 | 1 | 1 | -1 | 0,068241 |
| abc | 0,05868 | 0,12078 | -0,01264 | -0,00015 | -0,00013 | 0,00000000 | 1 | 0,83 | 4,49 | ED | 1 | 1 | 1 | -1 | 0,062377 |
| d | 0,06579 | -0,00391 | -0,00148 | -0,00810 | -0,00656 | 0,00000269 | 1 | 2154,11 | 4,49 | E | -1 | -1 | -1 | 1 | 0,062091 |
| ad | 0,06133 | -0,00447 | -0,00073 | -0,00938 | -0,00249 | 0,00000039 | 1 | 310,27 | 4,49 | E | 1 | -1 | -1 | 1 | 0,057647 |
| bd | 0,06510 | -0,00498 | -0,00157 | -0,00248 | -0,00108 | 0,00000007 | 1 | 58,13 | 4,49 | E | -1 | 1 | -1 | 1 | 0,061413 |
| abd | 0,06045 | -0,00588 | -0,00172 | -0,00353 | 0,00130 | 0,00000011 | 1 | 84,67 | 4,49 | E | 1 | 1 | -1 | 1 | 0,056753 |
| cd | 0,06442 | -0,00446 | -0,00056 | 0,00075 | -0,00128 | 0,00000010 | 1 | 82,45 | 4,49 | E | -1 | -1 | 1 | 1 | 0,060735 |
| acd | 0,05809 | -0,00464 | -0,00090 | -0,00015 | -0,00106 | 0,00000007 | 1 | 55,69 | 4,49 | E | 1 | -1 | 1 | 1 | 0,054387 |
| bcd | 0,06354 | -0,00633 | -0,00018 | -0,00033 | -0,00090 | 0,00000005 | 1 | 40,58 | 4,49 | E | -1 | 1 | 1 | 1 | 0,059849 |
| abcd | 0,05724 | -0,00631 | 0,00003 | 0,00021 | 0,00054 | 0,00000002 | 1 | 14,61 | 4,49 | E | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,053557 |
| ortalama | 0,06240 | | | | | | | | | | | | | | |

E.D1: Etki derecesi-1, E.D2: Etki derecesi-2, E.D3: Etki derecesi-3, T.E.D: Toplam etki derecesi, S.D: Serbestlik derecesi, E: Etkin, ED: Etkin değil

a: katı/sıvı oranı (%), b: asit derişimi (g/L), c: sıcaklık (°C), d: liç süresi (dakika)

Çizelge 5. Asetik Asit Liçi Deneş Sonuçları ve ANOVA Analizi

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|--------------|---|----------|----------|----------|-------------|------------|------|--------------------------------|--------------------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|--|
| Yates düzeni | Deneş sonuçları (% Fe ₂ O ₃) | 3. kolon | 4. kolon | 5. kolon | Toplam etki | [TE]/16 | S.D. | F(Hesap) (7/8*S ²) | F(Tablo) 1;16;0,05 | Karar | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Y(Hesap) (% Fe ₂ O ₃) |
| 1 | 0,06829 | 0,13455 | 0,26636 | 0,53135 | 1,05908 | | | | | | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| a | 0,06626 | 0,13181 | 0,26500 | 0,52773 | -0,01973 | 0,00002433 | 1 | 769,855 | 4,49 | E | 1 | -1 | -1 | -1 | 0,066477 |
| b | 0,06731 | 0,13405 | 0,26535 | -0,01017 | -0,01240 | 0,00000961 | 1 | 304,259 | 4,49 | E | -1 | 1 | -1 | -1 | 0,067193 |
| ab | 0,06450 | 0,13095 | 0,26238 | -0,00956 | -0,00394 | 0,00000097 | 1 | 30,689 | 4,49 | E | 1 | 1 | -1 | -1 | 0,064435 |
| c | 0,06814 | 0,13421 | -0,00484 | -0,00584 | -0,00433 | 0,00000117 | 1 | 37,010 | 4,49 | E | -1 | -1 | 1 | -1 | 0,068113 |
| ac | 0,06591 | 0,13114 | -0,00533 | -0,00656 | -0,00159 | 0,00000016 | 1 | 5,028 | 4,49 | E | 1 | -1 | 1 | -1 | 0,065939 |
| bc | 0,06702 | 0,13294 | -0,00422 | -0,00164 | -0,00079 | 0,00000004 | 1 | 1,224 | 4,49 | ED | -1 | 1 | 1 | -1 | 0,067055 |
| abc | 0,06393 | 0,12944 | -0,00533 | -0,00230 | -0,00016 | 0,00000000 | 1 | 0,049 | 4,49 | ED | 1 | 1 | 1 | -1 | 0,063897 |
| d | 0,06788 | -0,00203 | -0,00274 | -0,00136 | -0,00363 | 0,00000082 | 1 | 25,991 | 4,49 | E | -1 | -1 | -1 | 1 | 0,067999 |
| ad | 0,06633 | -0,00281 | -0,00310 | -0,00297 | 0,00061 | 0,00000002 | 1 | 0,737 | 4,49 | ED | 1 | -1 | -1 | 1 | 0,066225 |
| bd | 0,06691 | -0,00223 | -0,00307 | -0,00048 | -0,00072 | 0,00000003 | 1 | 1,028 | 4,49 | ED | -1 | 1 | -1 | 1 | 0,066941 |
| abd | 0,06423 | -0,00310 | -0,00349 | -0,00111 | -0,00066 | 0,00000003 | 1 | 0,855 | 4,49 | ED | 1 | 1 | -1 | 1 | 0,064183 |
| cd | 0,06751 | -0,00155 | -0,00077 | -0,00036 | -0,00161 | 0,00000016 | 1 | 5,137 | 4,49 | E | -1 | -1 | 1 | 1 | 0,067457 |
| acd | 0,06543 | -0,00267 | -0,00087 | -0,00042 | -0,00062 | 0,00000002 | 1 | 0,772 | 4,49 | ED | 1 | -1 | 1 | 1 | 0,065283 |
| bcd | 0,06635 | -0,00208 | -0,00112 | -0,00009 | -0,00006 | 0,00000000 | 1 | 0,007 | 4,49 | ED | -1 | 1 | 1 | 1 | 0,066399 |
| abcd | 0,06309 | -0,00326 | -0,00118 | -0,00006 | 0,00003 | 0,00000000 | 1 | 0,002 | 4,49 | ED | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,063241 |
| ortalama | 0,06619 | | | | | | | | | | | | | | |

E.D.1: Etki derecesi-1, E.D.2: Etki derecesi-2, E.D.3: Etki derecesi-3, T.E.D: Toplam etki derecesi, S.D: Serbestlik derecesi,

E: Etkin, ED: Etkin değil

a: katı/sıvı oranı (%), b: asit derişimi (g/L), c: sıcaklık (°C), d: liç süresi (dakika)

Çizelge 6. Glukonik Asit Liçi Deneş Sonuçları ve ANOVA Analizi

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|--------------|---|----------|----------|----------|-------------|-----------------------|------|--------------------------------|--------------------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|--|
| Yates düşeni | Deneş sonuçları (% Fe ₂ O ₃) | 3. kolon | 4. kolon | 5. kolon | Toplam etki | [TE] ² /16 | S.D. | F(Hesap) (7/8*S ²) | F(Tablo) 1;16;0,05 | Karar | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Y(Hesap) (% Fe ₂ O ₃) |
| 1 | 0,06947 | 0,13857 | 0,27692 | 0,55337 | 1,10701 | | | | | | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| a | 0,06909 | 0,13835 | 0,27645 | 0,55363 | -0,00366 | 0,00000084 | 1 | 478,399 | 4,49 | E | 1 | -1 | -1 | -1 | 0,069042 |
| b | 0,06940 | 0,13840 | 0,27692 | -0,00203 | -0,00082 | 0,00000004 | 1 | 23,845 | 4,49 | E | -1 | 1 | -1 | -1 | 0,06942 |
| ab | 0,06896 | 0,13805 | 0,27671 | -0,00163 | -0,00032 | 0,00000001 | 1 | 3,710 | 4,49 | ED | 1 | 1 | -1 | -1 | 0,068988 |
| c | 0,06944 | 0,13846 | -0,00082 | -0,00056 | -0,00068 | 0,00000003 | 1 | 16,589 | 4,49 | E | -1 | -1 | 1 | -1 | 0,069512 |
| ac | 0,06896 | 0,13846 | -0,00121 | -0,00026 | -0,00061 | 0,00000002 | 1 | 13,491 | 4,49 | E | 1 | -1 | 1 | -1 | 0,068928 |
| bc | 0,06939 | 0,13848 | -0,00070 | -0,00030 | -0,00038 | 0,00000001 | 1 | 5,253 | 4,49 | E | -1 | 1 | 1 | -1 | 0,069362 |
| abc | 0,06866 | 0,13823 | -0,00093 | -0,00002 | -0,00032 | 0,00000001 | 1 | 3,606 | 4,49 | ED | 1 | 1 | 1 | -1 | 0,068778 |
| d | 0,06942 | -0,00038 | -0,00021 | -0,00047 | 0,00026 | 0,00000000 | 1 | 2,424 | 4,49 | ED | -1 | -1 | -1 | 1 | 0,069424 |
| ad | 0,06904 | -0,00044 | -0,00035 | -0,00021 | 0,00039 | 0,00000001 | 1 | 5,507 | 4,49 | E | 1 | -1 | -1 | 1 | 0,069092 |
| bd | 0,06939 | -0,00048 | 0,00000 | -0,00039 | 0,00030 | 0,00000001 | 1 | 3,264 | 4,49 | ED | -1 | 1 | -1 | 1 | 0,06937 |
| abd | 0,06907 | -0,00072 | -0,00025 | -0,00023 | 0,00028 | 0,00000000 | 1 | 2,846 | 4,49 | ED | 1 | 1 | -1 | -1 | 0,069038 |
| cd | 0,06945 | -0,00038 | -0,00006 | -0,00013 | 0,00025 | 0,00000000 | 1 | 2,319 | 4,49 | ED | -1 | -1 | 1 | 1 | 0,069462 |
| acd | 0,06903 | -0,00032 | -0,00024 | -0,00025 | 0,00016 | 0,00000000 | 1 | 0,933 | 4,49 | ED | 1 | -1 | 1 | 1 | 0,068978 |
| bcd | 0,06937 | -0,00042 | 0,00006 | -0,00018 | -0,00012 | 0,00000000 | 1 | 0,474 | 4,49 | ED | -1 | 1 | 1 | 1 | 0,069312 |
| abcd | 0,06886 | -0,00051 | -0,00008 | -0,00014 | 0,00004 | 0,00000000 | 1 | 0,050 | 4,49 | ED | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,068828 |
| ortalama | 0,06919 | | | | | | | | | | | | | | |

E.D.1: Etki dereçesi-1, E.D.2: Etki dereçesi-2, E.D.3: Etki dereçesi-3, T.E.D: Toplam etki dereçesi, S.D: Serbestlik dereçesi,

E: Etkin, ED: Etkin değil

a: katı/sıvı oranı (%), b: asit derişimi (g/L), c: sıcaklık (°C), d: liç süresi (dakika)

Etkin değerler dikkate alınarak Yates düzenlemesine göre yapılan deneyler sonucunda oluşturulan modele göre olması gereken deney sonuçları (Y) hesaplanır. Bu çalışmada ANOVA analizi kaolen numunesindeki Fe_2O_3 giderim verimlerine göre hesaplanmıştır. Tablo 16-19'da verilen etkin değerler baz alınarak kaolenin oksalik asit liçi için Bağıntı 1, sitrik asit liçi için Bağıntı 2, asetik asit liçi için Bağıntı 3 ve glukonik asit liçi için Bağıntı 4 belirlenmiştir (MINITAB 15, 2009).

$$Y = 0,054615 - 0,004867X_1 + 0,000325X_1X_2 + 0,001006X_1X_3 - 0,000626X_2X_3 - 0,000367X_1X_2X_4 + 0,000796X_1X_3X_4 - 0,000311X_2X_3X_4 \quad (1)$$

$$Y = 0,062404 - 0,002562X_1 - 0,000344X_2 - 0,001092X_3 - 0,0041X_4 - 0,000101X_1X_2 - 0,000376X_1X_3 - 0,000156X_1X_4 + 0,000038X_2X_3 - 0,000067X_2X_4 - 0,00008X_3X_4 + 0,000081X_1X_2X_4 + 0,000034X_1X_2X_3X_4 \quad (2)$$

$$Y = 0,066193 - 0,001233X_1 - 0,000775X_2 - 0,00027X_3 - 0,000227X_4 - 0,000246X_1X_2 - 0,0001X_1X_3 - 0,000101X_3X_4 \quad (3)$$

$$Y = 0,069188 - 0,000229X_1 - 0,000051X_2 - 0,000043X_3 - 0,000038X_1X_3 - 0,000024X_2X_3 + 0,000025X_1X_4 \quad (4)$$

Deney ortalaması (n_{ort}) ve deneysel hatanın (S^2) bulunmasında Tablo 15'deki orta değerler baz alınmış ve bu değerler Bağıntı 5'e göre hesaplanmıştır.

$$n_{ort} = (n_1 + n_2 + n_3) / 3$$

$$S^2 = [(n_1 - n_{ort})^2 + (n_2 - n_{ort})^2 + (n_3 - n_{ort})^2] / (n - 1) \quad (5)$$

Kaolen numunesi için orta değerlerde yapılan deneylerde (4 farklı organik asit ile) % Fe_2O_3 değerleri aşağıdaki gibi bulunmuştur. Bu değerlere göre her bir asit ile yapılan deneyler için deney ortalaması (n_{ort}) ve deneysel hata (S^2) belirlenmiştir.

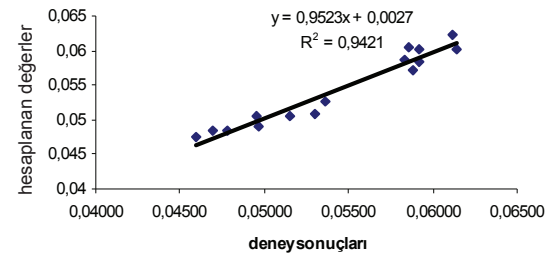
- Oksalik asit liçi için;
 n_1 : 0,04881 ; n_2 : 0,04772 ; n_3 : 0,05041
 n_{ort} : $(n_1 + n_2 + n_3) / 3$; n_{ort} : 0,05041
 S^2 : $2,97 \times 10^{-7}$

- Sitrik asit liçi için;
 n_1 : 0,06249 ; n_2 : 0,06252 ; n_3 : 0,06245
 n_{ort} : $(n_1 + n_2 + n_3) / 3$; n_{ort} : 0,06249
 S^2 : $1,25 \times 10^{-9}$

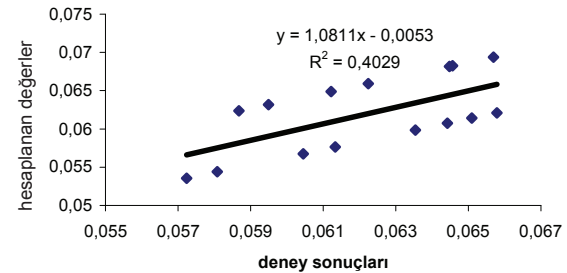
- Asetik asit liçi için;
 n_1 : 0,06612 ; n_2 : 0,06620 ; n_3 : 0,06646
 n_{ort} : $(n_1 + n_2 + n_3) / 3$; n_{ort} : 0,06626
 S^2 : $3,16 \times 10^{-8}$

- Glukonik asit liçi için;
 n_1 : 0,06929 ; n_2 : 0,06931 ; n_3 : 0,06923
 n_{ort} : $(n_1 + n_2 + n_3) / 3$; n_{ort} : 0,06928
 S^2 : $1,75 \times 10^{-9}$

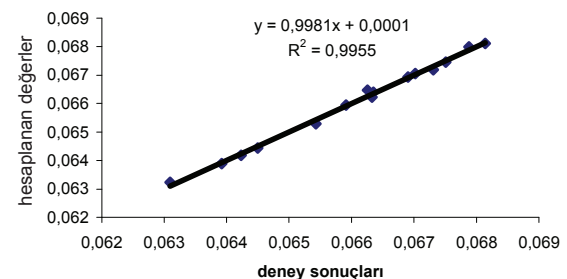
Çizelge 3-6'daki deney sonuçları ve hesaplanan Y değerleri arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla Şekil 3-6 çizilmiş ve aralarındaki bağıntı formülü ve korelasyon katsayısı (R^2) belirlenmiştir.



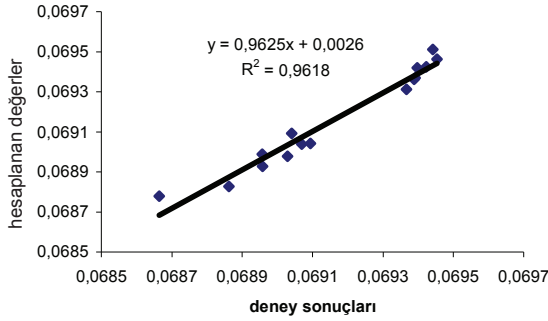
Şekil 3. Kaolenin oksalik asit liçi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki.



Şekil 4. Kaolenin sitrik asit liçi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki.



Şekil 5. Kaolenin asetik asit liçi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki.



Şekil 6. Kaolenin glukonik asit liçi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki.

Kaolen numunesine oksalik asit, sitrik asit, asetik asit ve glukonik asit kullanılarak yapılan kimyasal liç deneyleri sonucunda Çizelge 7'deki en uygun kimyasal liç şartları elde edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre; oksalik, sitrik, asetik ve glukonik asit için tespit edilen Fe_2O_3 giderim verimleri ve beyazlık indeksleri (Y değeri) de Çizelge 7'de gösterilmiştir. Yapılan analizler sonucunda en yüksek Fe_2O_3 giderim verimi oksalik asit liçinde elde edilmiştir.

Çizelge 7. Oksalik Asit (OA), Sitrik Asit (SA), Asetik Asit (AA) ve Glukonik Asit (GA) Liçi İçin En Uygun Kimyasal Liç Şartları ve Elde Edilen En Yüksek Fe_2O_3 Giderim Verimleri

| | k/s oranı (%) | Asit derişimi (g/L) | Sıcaklık (°C) | Liç süresi (dakika) | Fe_2O_3 giderim verimi (%) | Beyazlık İndeksi (Y değeri) |
|---------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------|
| OA liçi | 10 | 40 | 90 | 120 | 34,45 | 66,67 |
| SA liçi | 10 | 80 | 90 | 180 | 18,23 | 61,54 |
| AA liçi | 10 | 80 | 90 | 180 | 9,87 | 61,63 |
| GA liçi | 10 | 80 | 90 | 120 | 1,91 | 62,11 |

3. SONUÇLAR

Dört farklı organik asit ile yapılan liç testleri sonucunda ANOVA analizleri incelendiğinde, sitrik asidin Yates deneysel düzen tekniği ve ANOVA analizleri sonucu elde edilen modele uyum sağlamadığı görülmüştür. Asetik asit ve glukonik asit ile yapılan liç testlerindeki sonuçlar ise elde edilen modele uygundur ancak düşük Fe_2O_3 giderim verimleri elde edilmiştir.

Karıştırma liçi deneyleri sonucunda Yates deneysel düzen tekniği ve ANOVA analizlerine bakıldığında, kaolenin saflaştırılması için en uygun asidin oksalik asit olduğu tespit edilmiş ve en uygun deney koşulları; katı/sıvı oranı %10, asit derişimi 40 g/L, sıcaklık 90°C ve liç süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. Yates-ANOVA analizi sonrasında tespit edilen optimum koşullarda oksalik asit kullanılarak yapılan kimyasal liç deneyleri sonucunda kaolen numunesindeki Fe_2O_3 miktarı %0,04589'a düşürülerek %34,45 Fe_2O_3 giderim verimi elde edilmiştir. Diğer yandan oksalik asit liçi testleri sonrasında Fe_2O_3 miktarının düşürülmesine bağlı olarak, kaolen numunesinin beyazlık indeksinin de 59,6'dan 66,67'ye yükseldiği görülmektedir.

Kimyasal liç yöntemi ekonomik olarak irdelenecek olursa kimyasal liç deneylerinde kullanılan oksalik asidin tonu yaklaşık 500-600\$ olduğu göz önüne alındığında kimyasal liç yönteminin flotasyon ile zenginleştirme yöntemine göre çok daha ekonomik olduğu görülmektedir.

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 ucuzca elde edilebilir. Oksalik asit kullanılarak yapılan liç işlemlerinde, çözünen demir atık liç çözeltilisinden demir oksalat olarak çöktürülebilir ve bu çökelekler kalsinasyon ile saf hematite dönüştürülebilir. Benzer şekilde, mineral fazında kalan oksalat, ısıtma işlem sürecinde (örneğin seramik üretiminde fırınlanma aşamasında), karbondioksit dönüşerek uzaklaşmaktadır (Lee vd, 2006).

Ülkemizde Balıkesir yöresinde daha yüksek Fe_2O_3 içeriklerine (>%2) sahip kaolen yatakları bulunduğu göz önüne alınırsa, yapılan deneyler

sonunda elde edilen veriler ışığında özel tesisler kurularak sahip olduğumuz kaolenlerin istenilen özelliklere göre işlenmesiyle, kağıt ve seramik sektörlerinde kullanımı artırılabilir.

TEŞEKKÜR

Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a (108M180 no'lu proje) teşekkür ederiz. Ayrıca cevherlerin temininde yardımları ve destekleri için ÇİMSA A.Ş. yetkililerine, deneysel çalışmalarında teknik desteklerinden dolayı SDÜ Jeotermal Enerji, Yeraltısuyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi personeline ve mineralojik analizlerdeki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Şemsettin Caran'a, deneysel çalışmalardaki yardımları için Müh. Mustafa Şahin ve Müh. Didem Doğan'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Akçıl, A. ve Tuncuk, A., 2006; "Kaolenlerin Safsızlaştırılmasında Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerin İncelenmesi", Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi, **1**, 59-69.

Ambikadevi, VR. ve Lalithambika, M., 2000; "Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite", Applied Clay Science, **16**, 133-145.

Arslan, V.İ., 2008; "Biyoliç Yöntemiyle Endüstriyel Hammaddelerden Safsızlıkların Uzaklaştırılmasının Araştırılması", (Doktora Tezi), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Calderon, G.D.T., Rodriguez, J.I., Ortiz-Mendez, U. ve Torres-Martinez, L.M., 2005; "Iron Leaching of a Mexican Clay of Industrial Interest by Oxalic Acid", Journal of Materials Online, **1**, 1-8.

Cameselle, C., Nunez, M.J., Lema, J.M. ve Pais, J., 1995; "Leaching of Iron from Kaolins by a Spent Fermentation Liquor-influence of Temperature, pH, Agitation and Citric Acid Concentration", Journal of Industrial Microbiology, **14**, 288-292.

Cameselle, C., Nunez, MJ. ve Lema, JM., 1997; "Leaching of kaolin iron-oxides with organic acids", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **70**, 349-354.

Lee, S.O., Tran, T., Park, Y.Y., Kim, S.J. ve Kim,

M.J., 2006; "Study on the Kinetics of Iron Oxide Leaching by Oxalic Acid", International Journal of Mineral Processing, **80**, 144-152.

Loritsch, K.B. ve James, R.D., 1991; "Purified Quartz and Process for Purifying Quartz", United States Patent, Patent Number : 4,983,370.

Milton, J.S. ve Arnold, J.C., 1995; "Introduction to Probability and Statistics Principles and Applications for Engineering and The Computing Sciences", Factorial Experiments, **14**, 604-655.

MINITAB 15, 2009; Statistical Software.

Montgomery, D.C., 1991; "Design and Analysis of Experiments", 3rd ed., Wiley, New York.

Özensoy, E., 1982; "Teknolojik ve Bilimsel Araştırmalarda Modern Deney Tasarımcılığı ve Optimizasyon Yöntemleri", M.T.A. Enstitüsü Yayınları Eğitim Serisi, **24**, 26-35.

Saikia, NJ., Bharali, DJ., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, RL., Saikia, PC. ve Borthakur, PC., 2003; "Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India", Applied Clay Science, **24**, 93-103.

Shelobolina, E., Pickering, S.M. ve Kogel, J.E., 2002; "The Role of Bacterial Alteration in Whitening and Iron Removal from Georgia's Commercial Kaolin Clays", SME Annual Meeting, Phoenix, Arizona.

Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I. ve Kontopoulos, A., 1997; "Removal of Iron from Silica Sand by Leaching with Oxalic Acid", Hydrometallurgy, **46**, 215-227.

Vegliò, F., Pagliarini, A. ve Toro, L., 1993; "Factorial experiments for the development of a kaolin bleaching process", International Journal of Mineral Processing, **39**, 87-99.

Vegliò, F., Recinella, M., Massacci, P. ve Toro, L., 1994; "Screening 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., Toro, L. ve Marabini, AM., 1996; "Development of a bleaching process for a kaolin of industrial interest by

oxalic, ascorbic, and sulfuric acids: Preliminary study using statistical methods of experimental design”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 1680-1687.

Vegliò, F., 1997; “Factorial experiments in the development of a kaolin bleaching process using thiourea in sulphuric acid solutions”, *Hydrometallurgy*, **45**, 181-197.

Vegliò, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P. ve 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.