

KUARSIN SAFLAŞTIRILMASINDA KULLANILAN KİMYASAL YÖNTEMLERİN İNCELENMESİ

An Overview of Chemical Methods Used in the Purification of Quartz

Ata AKÇIL(*)
Ayşenur TUNCUK(**)
Hacı DEVECİ(***)

ÖZET

Kuvarın kimyasal yöntemlerle saflaştırılması, (özellikle demir) 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 kuvar rezervleri hem kalite hem de miktar açısından yetersiz olduğundan 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, kuvar cevherlerindeki en önemli safsızlık olan demiri büyük ölçüde uzaklaştırmak mümkündür. Bu amaçla, oksalik asit en önemli reaktiflerden biri olarak görülmektedir. Bu makalede, kuvarın endüstrideki kullanım alanları, ürün nitelikleri ve kuvarın saflaştırılmasında uygulanan kimyasal yöntemler (özellikle oksalik asit sistemleri) incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Kuvar, Saflaştırma, Demir Uzaklaştırma, Liç, Organik ve İnorganik Asitler

ABSTRACT

Purification of quartz (iron in particular) 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. Turkish quartz reserves have not been exploited effectively in the glass and electrical industries mainly due to the limitations in the quality and quantity of these resources. There appears to be different physical and chemical methods in industrial scale available 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. In this respect, oxalic acid appears to be one of the most significant leaching reagents for the removal of iron. In this article, the industrial use of quartz, area specific requirements for product quality and chemical methods (with particular reference to oxalic acid systems) used in the purification of quartz are critically reviewed.

Keywords: Quartz, Purification, Iron Removal, Leaching, Acid

* Doç. Dr., Süleyman Demirel Üniversitesi, Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, ISPARTA, ata@mmf.sdu.edu.tr

** Süleyman Demirel Üniversitesi, Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, ISPARTA

*** Doç. Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi, Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, TRABZON

1.GİRİŞ

Kuvars genellikle renksiz veya açık beyaz renkli ve ince taneli yapı sergileyen bir mineraldir. Kuvarsın kimyasal formülü SiO_2 olup, saf halde %46,5 Si ve %53,3 O içermektedir. Mohs skalasında sertliği 7, özgül ağırlığı 2,65, ergime sıcaklığı 1785°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, katı kapanımlarla oluşmuştur. Bu kapanımlar CO_2 , H_2O , hidrokarbon, NaCl, CaCO_3 , TiO_2 , $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ gibi bazı minerallerdir (İpekoğlu, 1999).

Endüstriyel uygulamalarda yüksek saflıktaki kuvars tercih edilir. 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 kuvarlar elektronik sanayinde kullanılacak kadar iyi vasıftadır (DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001). Ülkemizdeki kuvarsit rezervleri 6,3 milyar ton, kuvars kumu potansiyeli ise 65 milyon ton civarındadır. Türkiye'deki kuvars kumu rezervlerinin Fe_2O_3 içerikleri %0,95-0,11 aralığındadır (İpekoğlu, 1999). Türkiye'de Antalya, Zonguldak, Kastamonu, İstanbul, Aydın, Muğla, Adana, Yozgat ve Denizli'de kuvars rezervleri bulunmaktadır.

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

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

Kuvarsit: %75'ten fazla SiO_2 içeren doğal maddelerdir. Endüstriyel hammadde niteliği taşıması için minimum %90 SiO_2 içermelidir. Kuvarsitin kimyasal bileşimi, kuvars, kumtaşı (kuvarslı gre) ve kuvars kumu gibi SiO_2 olup, az miktarda feldispat, mika, manyetit, hematit, granat ve rutil mineralleri ile kil ve/veya kireçtaşı noktacıları bulunabilir.

Kuvars minerali: SiO_2 bileşiminde olup kristal yapısında gaz ve sıvı kapanımlar, safsızlıklar içerebilir. Yüksek saflıktaki kristal kuvars endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptir (DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001; İpekoğlu, 1999).

Kuvars birçok alanda kullanılan en önemli endüstriyel hammaddelerdendir. Kuvars hammaddesinin fiziksel özelliklerinin yansırı kimyasal bileşimi (özellikle SiO_2 , Fe_2O_3 ve Al_2O_3 içeriği) kullanım alanı açısından büyük öneme sahiptir. Saf olan kuvars kristalleri optik ve 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 metalürji sanayilerinde de tüketilmektedir (Çizelge 1 ve 2). Optik ve elektronik sanayinde kullanılan kuvarsın kristal yapıya sahip olması ve % 99,99 oranında SiO_2 içermesi istenmektedir (DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

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 uygulamaları için ise 1 ppm'in altında olmalıdır.

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

Çizelge 1. Kuvars, kuvarsit ve kuvars kumunun endüstriyel bazda kullanımları (İpekoğlu, 1999)

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 ₂ 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 ₂ içermeli, 0,15mm tane boyunda ve yüzey alanı 20 m ² /g olmalıdır.

Çizelge 2. Kullanım alanına bağlı olarak kuvarsta istenilen kimyasal özellikler (DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001)

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

ve endüstriyel olarak kullanılabilmesi için gerekli saflıkta kuvars elde etmek için fiziksel ve kimyasal saflaştırma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu makalede, kuvarstaki demirin uzaklaştırılmasında

özellikle son yıllarda yüksek saflıkta kuvars üretiminde önem kazanan kimyasal saflaştırma yöntemlerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KUVARSI SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Cevherdeki demir dağılımı ve cevherin mineralojik özellikleri, endüstriyel minerallerin saflaştırılmasında uygun yöntemin belirlenmesi açısından önemlidir. Endüstriyel minerallerin 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 (Akçıl ve Tuncuk, 2006).

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;

- 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 SiO_2 kafesi içindeki Si^{+4} yerine geçen Al^{+3} , Fe^{+3} gibi iyonlar şeklindedir (Loritsch ve James, 1991).

Ocaklardan üretilen kuvarstan kullanım alanlarına uygun şekilde, çeşitli fiziksel ve kimyasal saflaştırma yöntemleri uygulanarak, SiO_2 içeriği yüksek safsızlıklardan büyük ölçüde arındırılmış kaliteli kuvars üretilmektedir.

2.1. Fiziksel Yöntemler

Kuvarstan farklı türdeki safsızlıkları uzaklaştırmak için çeşitli fiziksel yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, tipik bir kuvars safsızlaştırma işlemi kırma, öğütme, yıkama ve boyuta göre sınıflandırma aşamalarını içerir. Bu basamaklar fiziksel olarak bağlanmış safsızlıkları ve suda çözünebilir 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 bulunuşuna 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 kuvars üretmek için liç gibi çeşitli asit çözeltilerinin kullanıldığı kimyasal yöntemler uygulanmaktadır (Loritsch ve James, 1991).

2.2. Kimyasal Yöntemler

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 (Ubalini 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).

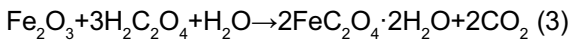
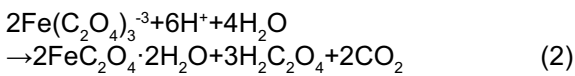
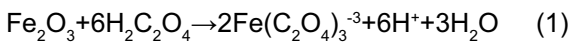
Kimyasal yöntemler, minerallerin organik ve inorganik asitlerle liç edilmesini kapsamaktadır (Panias vd., 1996). En yaygın olarak kullanılan organik asitler oksalik, sitrik, askorbik asit ve inorganik asitler hidroflorik, hidroklorik, sülfürik ve perklorik asittir. İnorganik asitlerin en önemli avantajı 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 gerektirmektedir. Birçok neden organik asit kullanımını daha uygun kılmaktadır. Bunlardan en önemlileri şunlardır:

- Organik asitlerle (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 (çözünürlüğünü artırır) ve geniş bir pH aralığında liç işleminin gerçekleştirilmesine olanak sağlar.

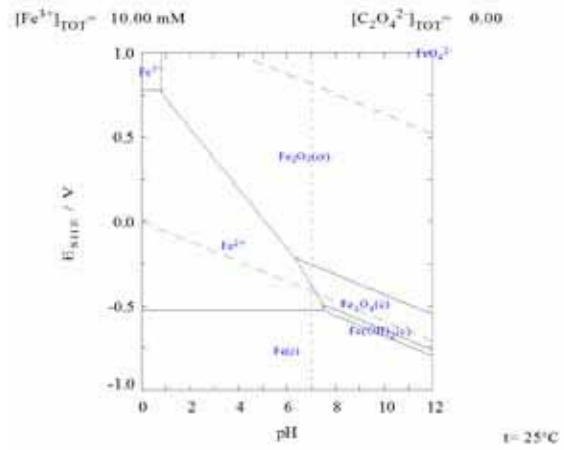
Şekil 1 ve 2'de sırasıyla Fe-H₂O ve Fe-H₂O-H₂C₂O₄ sistemleri için Eh-pH diyagramları sunulmuştur (Medusa, 2004). Buna göre, Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ gibi demir oksitlerin çözünmesi için asidik ve indirgen koşulların sağlanması gerekir (Şekil 1). Ancak, ortama oksalik asit ilave edildiğinde demir oksitler, geniş bir Eh-pH aralığında kararlı olan Fe-okzalit kompleksi şeklinde çözünecektir (Şekil 2).

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 okzalit olarak çöktürülebilir ve bu çökelekler kalsinasyon ile saf hematite dönüştürülebilir. Benzer şekilde, mineral fazında kalan okzalit, ısıtma 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 reaktifi olarak belirlenmiştir.

Demir oksitlerin oksalik asit ile liçi, aşağıdaki tepkimelere göre gerçekleşir (Ubalini vd., 1996; Vegliò vd., 1998). Buna göre, oksalik asit Fe(III) ile kompleks oluşturabilir (Bağıntı-1) ve/veya demir oksidi indirgeyebilir (Bağıntı-2). Teorik olarak 1 mol Fe₂O₃'ü çözünebilir almak için 6 mol ve indirgemek için de 3 mol oksalik asit gerekir (Bağıntı-3). Demir-okzalit 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).

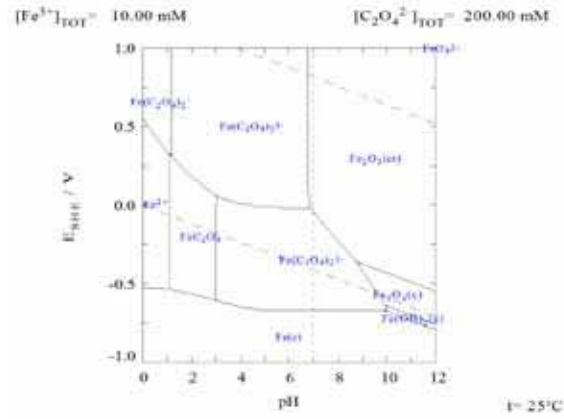


Lee vd. (2007), hematit ve demir oksi-



(Deneyel koşullar: T:25°C Fe: 10 mM), (cr): kristal, (c): katı

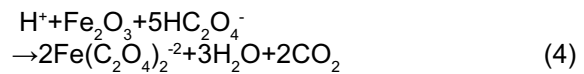
Şekil 1. Fe-H₂O sistemleri için Eh-pH diyagramı (Medusa, 2004)

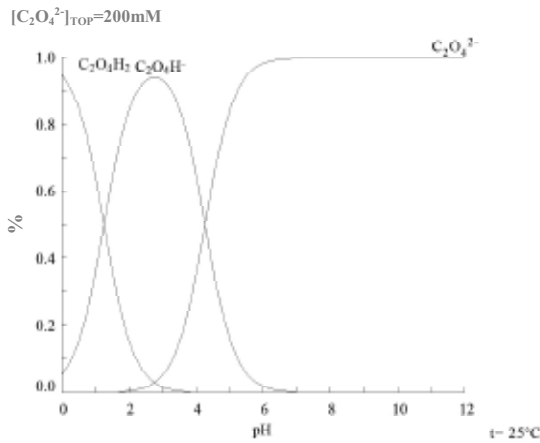


(Deneyel koşullar: T:25°C, Fe:10 mM, C₂O₄⁻²: 200 mM), (cr): kristal, (c): katı

Şekil 2. Fe-H₂O-H₂C₂O₄ sistemleri için Eh-pH diyagramı (Medusa, 2004)

hidroksitin (demir pası) oksalik asitle liçinde optimum çözünme veriminin pH 2,5-3'te gerçekleştiğini bulmuştur. Şekil 3'te oksalik asit için tür diyagramı verilmiştir. Bu pH aralığında oksalik asitin baskın olarak HC₂O₄⁻ formunda bulunması ile ilişkilendirmişler ve liç tepkimesinin elektrokimyasal olarak gerçekleştiğini (HC₂O₄⁻ oksitlenirken Fe₂O₃'ün indirgenerek Fe(II)-okzalit şeklinde çözünmesi) ileri sürmüşlerdir:





Şekil 3. Oksalik asit tür diyagramı (Medusa, 2004)

Şekil 2'den görüleceği gibi oksalik asit sistemlerinde ortam Eh-pH koşullarına, demir ve oksalik asit derişimine bağılı olarak FeC_2O_4 oluşabilir. Mineral yüzeyinde oluşan FeC_2O_4 , mineralin pasifleşmesine ve bazı araştırmacılar tarafından gözlemlendiği gibi (Lee vd., 2007) demir çözünme veriminin düşük olmasına neden olabilir. Buna göre, demirin etkin olarak uzaklaştırabilmesi için FeC_2O_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 bir çalışmada, kuvars cevherinde demir uzaklaştırma veriminin tek başına sülfürik asit liçi ile etkili olmadığı, demir uzaklaştırma veriminin 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) demir oksid-hidroksitinin hematitten daha hızlı ve etkin olarak çözündüğünü göstermiştir. Bazı demir minerallerinin hidroklorik asit ve oksalik asit ortamlarında çözünme davranışlarının incelendiği bir çalışmada, Cepria vd. (2003) götit ($FeOOH$) gibi demir oksid-hidroksitlerin oksitleyici koşullarda (0,6-0,8 V (Ag/AgCl ref.)) $Fe(III)$ -okzalot kompleksleri oluşturmak suretiyle çözünebileceğini, hematit ve maghemit gibi minerallerin ise sadece

indirgenerek çözünebileceğini göstermiştir. Bu çalışmalar, kuvars gibi hammaddelerden demirin uzaklaştırılmasında demirin hangi durumda bulunduğunun 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 3). Genel olarak, oksalik asit liçinde optimum pH 2,5-3 olarak bulunmuştur (Ubaldini vd., 1996; Taxiarchou vd., 1997a; Lee vd., 2006). Yapılan çalışmalarda sıcaklığın, özellikle demir uzaklaştırma kinetiği açısından önemli olduğu görülmektedir (Ubaldini 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 $Fe(II)$ ilavesinin liç verimine olumlu katkı yaptığı bulunmuştur (Taxiarchou vd., 1997a).

Kimyasal yöntemlerin yanı sıra, özellikle son yıllarda biyolojik yöntemler de önem kazanmıştır. Bu yöntemler, bazı heterotrofik mikroorganizmaların uygun ortamlarda bazı organik asitleri (oksalik, sitrik, askorbik, asetik asit vs) üretmesi ve üretilen bu organik asitlerin liç reaktifi olarak kullanılması esasına dayanmaktadır (Panias vd., 1996). Bir çok 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_2O_3 içeriğini %0,15'ten %0,09'a düşürmüşlerdir.

3. 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 cam sanayi için demir içeriği 2 ppm ya da daha az olan kuvars üretilmemektedir. Türkiye'deki mevcut tesislerden sadece döküm, seramik ve boya kuvarsları elde edilebilmektedir. Bu durum, kuvarsın cam

Çizelge 3. Kuvarsın kimyasal yöntemlerle saflaştırılması ile ilgili olarak yapılmış bazı önemli çalışmalar

Cevher	Başlangıç Fe ₂ O ₃ miktarı	Liç reaktifi	Çalışılan değişkenler	Kalan Fe ₂ O ₃ miktarı	Demir uzaklaştırma verimi	Kaynak
Kuvars kumu	420 ppm	H ₂ SO ₄	Asit derişimi, sıcaklık, pH, zaman	84 ppm		Banza vd., 2006
Silika kumu	77 g/t	Oksalik asit	Asit derişimi, sıcaklık, zaman	<10 g/t	%98 -100	Vegliò vd., 1999
Kuvars	%0,03	H ₂ SO ₄ , Oksalik asit	Asit derişimi, sıcaklık, zaman		%35-45	Vegliò vd., 1998
Silika kumu	%0,029	Oksalik asit	Asit derişimi, sıcaklık, pH, Fe ⁺² ilavesi		%40	Taxiarchou vd., 1997a
Kuvars kumu	%0,0302	Oksalik asit	Asit derişimi, sıcaklık, pH, akış hızı	%0,0163	%46,1	Ubaladini vd., 1996
Kuvars ve Kaolen	?	Sitrik ve oksalik asit karışımı	Asit derişimi, sıcaklık		%37 ve %40	Bonney, 1994
Kaolen (kaolinit ve kuvars içeren)	%0,8 (%85 beyazlık indeksi)	HCl/H ₂ SO ₄ ve sakkaroz şekeri	Asit derişimi, şeker derişimi, sıcaklık, zaman		%95 beyazlık indeksi	Toro vd., 1993

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 kullanılabilecek 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.

Ülkemizde demir içeren kuvars cevherlerinden yüksek kaliteli ve pazar değeri yüksek ürünlerin elde edilmesi için potansiyel hidrometalurjik yöntemler geliştirilmeli ve bu yöntemler teknik/ekonomik açıdan değerlendirilmelidir.

KAYNAKLAR

Akçıl, A. ve Tuncuk, A., 2006; "Kaolenlerin Safsızlaştırılmasında Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerin İncelenmesi", Kil Bilimi ve Teknolojisi, **2**, 59-69.

Ambikadevi, V.R. ve Lalithambika, M., 2000; "Effect of Organic Acids on Ferric Iron Removal from Iron-stained Kaolinite", Applied Clay Science, **16**, 133-145.

- Banza, A.N., Quindt, J. ve Gock, E., 2006; "Improvement of the Quartz Sand Processing at Hohenbocka", *International Journal of Mineral Processing*, **79**, 76-82.
- Bonney, C.F., 1994; "Removal of Iron from Kaolin and Quartz: Dissolution with Organic Acids", *Hydrometallurgy '94*, Cambridge, United Kingdom, 313-323.
- Cepriá, G., Usón, A., Pérez-Arantegui, J. ve Castillo, J. R., 2003; "Identification of Iron(III) Oxides and Hydroxy-oxides by Voltammetry of Immobilised Microparticles", *Analytica Chimica Acta*, **477**, 157-168.
- İpekoğlu, B., 1999; "Kuvars, Kuvarsit, Kuvars Kumu", *İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, Türkiye Endüstriyel Mineraller Envanteri*, 102-106.
- 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.
- Lee, S.O., Tran, T., Jung B.H., Kim, S.J. ve Kim, M.J., 2007; "Dissolution of Iron Oxide Using Oxalic Acid", *Hydrometallurgy*, **87**, 91-99.
- Loritsch, K.B. ve James, R.D., 1991; "Purified Quartz and Process for Purifying Quartz", *United States Patent*, Patent Number : 4,983,370.
- MEDUSA, 2004; "Software for Chemical Equilibrium Diagrams", Version 18, Royal Institute of Technology, Sweden.
- Panias, D., Taxiarchou, M., Douni, I., Paspaliaris, I. ve Kontopoulos, A., 1996; "Thermodynamic Analysis of the Reactions of Iron Oxides: Dissolution in Oxalic Acid", *Canadian Metallurgical Quarterly*, **35**, 363-373.
- DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001; "Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu", Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Toprak Sanayii Hammaddeleri III (Kuvars kumu, Kuvarsit, Kuvars) Çalışma Grubu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.
- Styriakova, I., Styriak, I., Kraus, I., Hradil, D., Grygar T. ve Bezdicka, P., 2003; "Biodestruction and Deferritization of Quartz Sands by Bacillus Species", *Minerals Engineering*, **16**, 709-713.
- Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I. ve 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. ve Kontopoulos, A., 1997b; "Dissolution of Hematite in Acidic Oxalate Solutions", *Hydrometallurgy*, **44**, 287-299.
- Toro, L., Marabini, A.M., Paponetti, B. Ve 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.
- Ubalini, S., Piga, L., Fornari, P. ve Massidda, R., 1996; "Removal of Iron from Quartz Sands: A Study by Column Leaching Using a Complete Factorial Design", *Hydrometallurgy*, **40**, 369-379.
- 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., 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.
- Vegliò, F., Passariello, B. ve Abbruzzese, C., 1999; "Iron Removal Process for High-Purity Silica Sands Production by Oxalic Acid Leaching", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, 4443-4448.