ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Yüksek Silis İçerikli Malzemelerden Teknik Cam Üretiminin Araştırılması

Selahattin VOLKAN

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat, 2024

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZ ONAYI

Yüksek Silis İçerikli Malzemelerden Teknik Cam Üretiminin Araştırılması

Selahattin VOLKAN

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi ../../…. Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Jüri	: Prof. Dr. Özen KILIÇ	(Danışman)	……
	: Doç. Dr. Mahmut ALTINER		……
	: Doç. Dr. Onur GÜVEN		……
	: Doç. Dr. Nergis KILINÇ MİRDALI		……
	: Dr. Öğr. Üyesi Mine TAYKURT DADAY		……

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.
Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
ÇİZELGELER DİZİNİ IV
ŞEKİLLER DİZİNİ VII
SİMGELER VE KISALTMALAR VIII
1. GİRİŞ 1
1.1. Çalışmanın Önemi ve Amacı 1
1.2. Camın Tanımı 1
1.3. Camın tarihçesi 2
1.4. Cam türleri 4
1.5. Cam Hammaddeleri 7
1.5.1. Ana hammaddeler 8
1.5.2. Yardımcı hammaddeler 11
1.5.3. Cam kırığı 11
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 13
2.1. Kuvars Saflaştırma Yöntemleri 13
2.2. Kuvarsın saflaştırma teknolojisi 14
2.3. Kuvars zenginleştirme Teknolojileri ve önceki çalışmalar 15
2.3.1. Flotasyon 15
2.3.2. Manyetik ayırma 16
2.3.3. Mikrodalga ısıtma 17
2.3.4. Gravimetrik Yöntemler 18
2.3.5.Ultrasonik Yöntemler 19
2.3.6. Liç İşlemleri 19
3. MATERYAL VE YÖNTEM 25
3.1. Materyal 25
3.1.1. Kimyasal Malzemeler 25
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar 26
3.2. Yöntem 27
3.2.1. Karakterizasyon Testleri 27
3.2.2. Deneysel Çalışmalar 29
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 37
4.1. Yüksek Silis İçerikli Kaynaklara Ön Çalışma İşlemleri Uygulanarak Zenginleştirme Akım Şemasının Oluşturulması 37

4.1.1. Hammadde 37
4.1.2. Öğütme Ön Deneyler 39
4.1.3. NaOH liçi ön deneyler 40
4.1.4. Asit Liçi Ön Deneyler 40
4.1.5. Sıcaklık ve Süre Ön Deneyler 42
4.1.6. Kalsinasyon Ön Deneyler 44
4.1.7. Ön Zenginleştirme Çalışması 45
4.2. Belirlenen Ön Çalışma Koşulları Işığında Yüksek Kalitede SiO_2 ($SiO_2 \geq$ %99, 9) Eldes 48
4.2.1. Öğütme 49
4.2.2. Kimyasal Liç Çalışmaları 51
4.3. Elde Edilen Yüksek Kalitede Silisin Camlaştırılması ve Standart Cam Ürünle Karşılaştırılması 70
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 73
KAYNAKLAR 77
ÖZGEÇMİŞ 87

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Yüksek Silis İçerikli Malzemelerden Teknik Cam Üretiminin Araştırılması

Selahattin VOLKAN

Danışman: Prof. Dr. Özen KILIÇ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZ

Bu çalışmada, cam üretimi için yeni hammadde kaynakları kullanmak yerine, hammadde üretim tesislerinin prosesleri sonucu oluşan ve cam üretiminde kullanılmaya uygun olmayan ikinci kalite kumtaşlarından, cam üretimi için alternatif hammadde kaynakları elde edilip edilemeyeceği incelenmiştir. Çalışma, SiO_2'ce zengin olan Camiş Madencilik A.Ş. prosesleri sonucu oluşan ikinci kalite kumtaşları ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma başlangıcında kullanılan hammaddelerin Mastersizer 2000 ile fiziksel, XRF ile kimyasal ve XRD ile de mineralojik incelemeleri yapılmıştır. Tespit edilen özelliklere göre zenginleştirme olanakları incelenmiş; farklı tane boyutu öğütmeleri, farklı liç konsantasyonları ve farklı ısıl işlem çalışmaları gerçekleştirilerek, en yüksek SiO_2 kazanımının elde edildiği deney optimizasyonu seti uygulanmıştır. Yüksek içerikli SiO_2 içeren ürünlerin SEM yardımıyla tane boyutları, XRF ile kimyasal özellikleri ve DTA ile de ısıl özellikleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmada Fe çözünme verimi %99,7 civarında tespit edilmiş olup SiO_2 içeriği %99,9 seviyesine getirilmiştir. Çalışmalar sonucu kuvarsitin kristal yapıdan amorf yapıya dönüştüğü ve tane boyutunun nano seviyeye düştüğü görülmüştür. Yapılan bu tespitler ile alternatif düşük sıcaklıklarda cam tablet oluşturma çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen cam tabletlerin, alternatif endüstriyel cam tabletler ile kimyasal ve teknik özellikleri karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucuna göre; nano yapılı amorf SiO_2 karakterli hammaddelerin camlaşma özelliği gösterdiği ve yüksek teknoloji camların üretiminde kullanılabilir, alternatif bir hammadde kaynağı olabileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Liç, Alternatif Cam Hammaddesi.

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

PhD THESIS

Investıgatıon Of Technıcal Glass Productıon From Hıgh Sılıca Content Materıals

Selahattin VOLKAN

Advisor: Prof. Dr. Özen KILIÇ

Department of Mining Engineering

ABSTRACT

In this study, instead of using new raw material sources for glass production, it was investigated whether alternative raw material sources for glass production can be obtained from second quality sandstones that are formed as a result of the processes of raw material production facilities and are not suitable for use in glass production. The study was carried out with non glass quality sandstones formed as a result of the processes of Camiş Madencilik A.Ş., which are rich in SiO_2. At the beginning of the study, the raw materials were examined physically with Mastersizer 2000, chemically with XRF and mineralogically with XRD. According to the determined properties, beneficiation possibilities were examined; different grain size grinding, different leaching concentrations and different heat treatment studies were carried out and the set of experimental optimization was applied to obtain the highest SiO_2 recovery. The grain sizes of the products containing high SiO_2 content were determined by SEM, chemical properties by XRF and thermal properties by DTA. In the study, Fe dissolution efficiency was determined around 99.7% and SiO_2 content was brought to 99.9%. As a result of the studies, it was observed that quartzite transformed from crystalline to amorphous structure and the grain size decreased to nano level. With these determinations, glass tablet formation studies were carried out at alternative low temperatures. The chemical and technical properties of the obtained glass tablets were compared with alternative industrial glass tablets. According to the results of the study; nano-structured amorphous SiO_2 characterized raw material

Keywords: Leach, Alternative Glass Raw Material.

TEŞEKKÜR

Eğitimimde danışmanım olarak tezimin deneysel ve teorik tüm aşamalarında fikir ve tecrübeleriyle büyük katkı sağlayan ve çalışmalarımda beni yönlendiren hocam Sn. Prof. Dr. Özen Kılıç'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarda yönlendirmeleri ile büyük katkı sağlayan Sn. Doç. Dr. Mahmut Altıner'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında tüm desteklerini sunan Şişecam Camiş Madencilik A.Ş. ve Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezinin kıymetli yöneticilerine ve mesai arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan Eşim Aslıhan ve Kızım Sinemis'e sonsuz sevgilerimle.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kuvarstaki malzemenin bağıl dielektrik sabiti 18
Çizelge 2.2. Kuvars cevherinde bulunan kirletici gang mineralleri, özgül ağırlıkları 19
Çizelge 2.3. Kuvarsın kimyasal yöntemlerle saflaştırılması ile ilgili olarak yapılmış diğer çalışmalar 24
Çizelge 3.1. Kimyasal malzemeler ve genel özellikleri 25
Çizelge 3.2. TG/DTA deney koşulları 28
Çizelge 3.3. Asit Belirleme Ön Deney Çalışmaları Koşulları 31
Çizelge 3.4. Asit Belirleme Ön Deney Çalışmaları Koşulları 31
Çizelge 3.5. Asit Belirleme Ön Deney Çalışmaları Koşulları 31
Çizelge 3.6. Asit Belirleme Ön Deney Çalışmaları Koşulları 32
Çizelge 3.7. Sıcaklık ve Süre Belirleme Ön Deney Analiz 32
Çizelge 3.8. Kalsinasyon Sıcaklık Belirleme Ön Deney Analiz 32
Çizelge 3.9. Tasarım İçin Kullanılan Parametreler 34
Çizelge 3.10. Taguchi L27 Deneysel Tasarım Dizaynı 34
Çizelge 4.1. Deney Numuneleri XRF analiz sonuçları 37
Çizelge 4.2. Ön Deney Çalışmaları Öğütme Sonrası Tane Boyut Analizi 40
Çizelge 4.3. BK Asit Belirleme Ön Deney Çalışmaları Fe Çözünme Verimi Mukayese 40
Çizelge 4.4. KRK Asit Belirleme Ön Deney Fe çözünme Verimi Mukayese Sonuçları 41
Çizelge 4.5. KTK Asit Belirleme Ön Deney Fe Çözünme Verimi Mukayese Sonuçları 41
Çizelge 4.6. En Etkin 3 Asidin Karşılaştırılması 41
Çizelge 4.7. Yüksek Molaritede En Etkin 2 Asidin Karşılaştırılması 41
Çizelge 4.8. Yüksek Molaritede En Etkin Asit Deneyi 42
Çizelge 4.9. Yüksek Çözünme Verimli 2 Asidin Karşılaştırılması 42
Çizelge 4.10. BK Sıcaklık ve Süre Belirleme Ön Deney Analiz Sonuçları 42
Çizelge 4.11. KRK Numunesi Sıcaklık ve Süre Belirleme Ön Deney Analiz Sonuçları 43
Çizelge 4.12. KTK Sıcaklık ve Süre Belirleme Ön Deney Analiz Sonuçları 43
Çizelge 4.13. BK Numunesi Kalsinasyon Deneyleri 44
Çizelge 4.14. KRK Numunesi Kalsinasyon Deneyleri 44
Çizelge 4.15. KTK Numunesi Kalsinasyon Deneyleri 44
Çizelge 4.16. BK Numunesi Ön Çalışma Deneyleri XRF sonuçları 46
Çizelge 4.17. KTK Numunesi Ön Çalışma Deneyleri XRF sonuçları 46
Çizelge 4.18. KRK Numunesi Ön Çalışma Deneyleri XRF sonuçları 46
Çizelge 4.19. BK Numunesi Kuvars-Titan kapanımı a-b Noktaları Kimyasal Analizi 47
Çizelge 4.20. KRK Numunesi Kuvars-Titan kapanımı a-b noktaları Kimyasal Analizi 48

Çizelge 4.21. BK Numunesi Modifiye Halkalı Tip Öğütücü Öğütme Sonrası Tane Boyut Analizi 50
Çizelge 4.22. KRK Numunesi Modifiye Halkalı Tip Öğütücü Öğütme Sonrası Tane Boyut Analizi 50
Çizelge 4.23. KTK Numunesi Modifiye Halkalı Tip Öğütücü Öğütme Sonrası Tane Boyut Analizi 51
Çizelge 4.24. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre BK Numunesinin NaOH'e Bağlı Al Çözünme Deneyeleri Dizayn Parametreleri ve Değerleri Tablosu 51
Çizelge 4.25. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre BK Numunesinin NaOH'e Bağlı Al Çözünme Oranı Tablosu 52
Çizelge 4.26. En Yüksek En İyi Seçime Göre S/N Sonuç Tablosu 53
Çizelge 4.27. Varyans Analizleri 53
Çizelge 4.28. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KRK Numunesinin NaOH'e Bağlı Al_2O_3 Çözünme Deneyleri Dizayn Parametreleri ve Değerleri Tablosu 54
Çizelge 4.29. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KRK Numunesinin NaOH'e Bağlı Al Çözünme Oranı Tablosu 54
Çizelge 4.30. En Yüksek En İyi Seçime Göre S/N Sonuç Tablosu 55
Çizelge 4.31. Varyans Analizleri 55
Çizelge 4.32. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KRK Numunesinin NaOH'e Bağlı Al Çözünme Deneyleri Dizayn Parametreleri ve Değerleri Tablosu 55
Çizelge 4.33. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KTK Numunesinin NaOH'e Bağlı Al Çözünme Oranı Tablosu 56
Çizelge 4.34. En Yüksek En İyi Seçime Göre S/N Sonuç Tablosu 57
Çizelge 4.35. Varyans Analizleri 57
Çizelge 4.36. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre BK Numunesinin HCl' e Bağlı Fe Çözünme Deneyleri Dizayn Parametreleri ve Değerleri Tablosu 57
Çizelge 4.37. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre BK Numunesinin HCl' e Bağlı Fe Çözünme Oranı Tablosu 58
Çizelge 4.38. En Yüksek En İyi Seçime Göre S/N Sonuç Tablosu 59
Çizelge 4.39. Varyans Analizleri 59
Çizelge 4.40. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KRK Numunesinin HCl' e Bağlı Fe Çözünme Deneyleri Dizayn Parametreleri ve Değerleri Tablosu 59
Çizelge 4.41. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KRK Numunesinin HCl' e Bağlı Fe Çözünme Oranı Tablosu 60
Çizelge 4.42. En Yüksek En İyi Seçime Göre S/N Sonuç Tablosu 61
Çizelge 4.43. Varyans Analizleri 61

Çizelge 4.44. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KTK Numunesinin HCl' e Bağlı Fe Çözünme Deneyleri Dizayn Parametreleri ve Değerleri Tablosu 61
Çizelge 4.45. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KTK Numunesinin HCl' e Bağlı Fe Çözünme Oranı Tablosu 62
Çizelge 4.46. En Yüksek En İyi Seçime Göre S/N Sonuç Tablosu 63
Çizelge 4.47. Varyans Analizleri 63
Çizelge 4.48. Al Çözündürme Deneyleri (Taguchi 3^4 Dizayn) Analizleri Sonuçları Tablosu 63
Çizelge 4.49. %Fe Çözündürme Deneyleri (Taguchi 3^4 Dizayn) Analizleri Sonuçları Tablosu 64
Çizelge 4.50. BK Numunesi XRF Analiz Sonuçları 65
Çizelge 4.51. KRK Numunesi XRF Analiz Sonuçları 65
Çizelge 4.52. KTK Numunesi XRF Analiz Sonuçları 66
Çizelge 4.53. BK Numunesi Çözünme Verimi 67
Çizelge 4.54. KRK Numunesi Çözünme Verimi 67
Çizelge 4.55. KTK Numunesi Çözünme Verimi 67
Çizelge 4.56. Cam Spektleri 71
Çizelge 4.57. Yeni Cam- Standart Cam Kimyasal Analizleri 71
Çizelge 4.58. Yeni Cam- Standart Cam Renk Özellikleri 71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. $SiO44-$Tetrahedon yapısı 4
Şekil 1.2. $SiO44-$Tetrahedral grupların camsı yapı oluşturması 5
Şekil 1.3. Soda-Kireç-Silis Cam Yapısı 6
Şekil 2.1. Asit liçi işleminde katı-sıvı reaksiyonu 21
Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler 25
Şekil 3.2. Herzog Öğütücü, Protherm marka yüksek ısı fırını / Platin krozeler 26
Şekil 3.3. Hassas Terazi / Desikatör 27
Şekil 3.4. Scrub Cihazı / Filtre- pH Kâğıdı 27
Şekil 3.5. Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı 27
Şekil 3.6. Deneysel Çalışma Akım Şeması 29
Şekil 4.1. BK Numunesi XRD Analizi 37
Şekil 4.2. KRK Numunesi XRD Analizi 38
Şekil 4.3. KTK Numunesi XRD Analizi 38
Şekil 4.4. BK Numunesi Mastersizer Analizi 39
Şekil 4.5. KRK Numunesi Mastersizer Analizi 39
Şekil 4.6. KTK Numunesi Mastersizer Analizi 39
Şekil 4.7. Ön Deney Akım Şeması 45
Şekil 4.8. BK Numunesi Kuvars-Titan kapanımı SEM Görüntüsü 47
Şekil 4.9. KRK Numunesi Kuvars-Titan kapanımı SEM Görüntüsü 48
Şekil 4.10. BK Numunesi Yeni Öğütme Mastersizer Analizi 50
Şekil 4.11. KRK Numunesi Yeni Öğütme Mastersizer Analizi 50
Şekil 4.12. KTK Numunesi Yeni Öğütme Mastersizer Analizi 51
Şekil 4.13. Nihai Ürün Eldesi Akım Şeması 65
Şekil 4.14. Nihai Ürün SEM Tane Boyutu Görüntüsü 68
Şekil 4.15. Nihai Ürün Tane Boyutu Analizi 68
Şekil 4.16. Nihai Ürün DTA 69
Şekil 4.17. Referans DTA 69
Şekil 4.18. Deney Giriş Hammadde- Elde Edilen Yeni Hammadde Görüntüsü 70
Şekil 4.19. Yeni Cam-Standart Cam Karşılaştırma Görüntüsü 70

SİMGELER VE KISALTMALAR

DTA : Diferansiyel Termal Analiz
JMA : Johnson-Mehl-Avrami
DGMS : Dietilen Glikol Monostearat
PVA : Polivinil Alkol
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD : X-Işını Kırınımı
ICP : İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometrisi
TCLP : Toksisite Karakteristik Süzme Prosedürü
μm : Mikrometre
mm : Milimetre
$F_{e2}O_3$: Demir oksit
TiO_2 : Titanyum oksit
Al_2O_3 : Alüminyum oksit
C : Karbon
CaO : Kalsiyum oksit
MgO : Magnezyum oksit
Na_2O : Sodyum oksit
K_2O : Potasyum oksit
MSW : Belediye Katı Atıkları
SEM-EDS : Enerji Dağılımlı X- Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS : Enerji Dağılımlı Çözümleyici
XRF : X-Işını Floresans Spektrometresi
XPS : X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi
XRD : X-ışını difraksiyon
KYA : Kabaran yataklı ayırıcı
MIBC : Metil izobütil karbinol
HF : Hidroflorik asit
$MgCO_3$: Magnezyum Karbonat
(HCl) : Hidroklorik asit
(H_2SO_4) : Sülfürik Asit
ZrO_2 : Zirkon oksit
BaO : Baryum Oksit
Zr : Zirkon
F : Flor

CCl_4 : Karbon Tetra Klorür
KOH : Potasyum Hidroksit
P : Fosfor
Ge : Germanyum
Pb : Kurşun
PbO : Kurşun monoksit
O_2 : Oksijen
Si_4 : Silisyum
B_2O_3 : Borik Oksit
SiO_4^{4-} : Ortosilikat
GeO_2 : Germanyum dioksit
As_2O_5 : DiArsenik Pentaoksit
As : Arsenik
P_2O_5 : DiFosfor Pentaoksit
TiO_2 : Titanyumdioksit
ZrO_2 : Zirkonyumdioksit
ASTM : Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
SiO_2 : Silisyum Dioksit
Fe : Demir
Mn : Mangan
Cr : Krom
Ti : Titanyum
B : Bor
O : Oksijen
Mg : Magnezyum
K : Potasyum
Na : Sodyum
Ca : Kalsiyum
Al : Alüminyum
Fe : Demir
Si : Silisyum
A° : Angstron
Dev/dk : Devir -dakika
T : Tesla
CVD : Kimyasal Buhar Biriktirme
PVD : Fiziksel Buhar Depolama
HGMS : Yüksek Alan Şiddetli Manyetik Ayırıcı
F : Farad
h : Saat

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Önemi ve Amacı

İnsanların sonsuz ihtiyaçlarını karşılamak için, doğada kısıtlı olarak bulunan hammadde kaynakları ile üretim yapan işletmelerin, ileriye dönük olarak kaynak bulma sıkıntısı yaşayacakları bilinen bir gerçektir. Söz konusu sıkıntılar her sektörden işletmeyi etkileyeceği gibi cam üretimi yapan işletmeleri de yakından etkileyecektir. Dünya üzerinde hızla azalmakta olan hammadde kaynaklarına ilişkin sıkıntılar bugünden öngörülerek; bizleri alternatif hammadde kaynakları araştırma hedefine yönlendirmiştir.

Bu çalışmada; cam yapımı için kullanılacak yeni hammadde kaynakları bulmak, çıkarmak, taşımak, depolamak, kırmak, öğütmek, zenginleştirmek vb. prosesler aşamaları sonucunda kullanıma hazır hale getirmek için yapılacak tüm işlemler yerine; Daha önce bu işlemler neticesinde elde edilmiş ve ilgili tesislerin prosesi sonucu oluşan, ikinci kalite kumtaşlarının kullanılabilirliği incelenecektir.

Bu amaçla yapılacak çalışma için, SiO_2'ce zengin olan Camiş Madencilik A.Ş. tesislerinde yer alan ve işletmenin prosesleri sonucunda oluşan ikinci kalite kumtaşları ile deneyler yapılması planlanmıştır. Çalışma neticesinde çıkacak sonuçların, ilgili hammaddenin cam yapımına uygun olduğu şeklinde çıkması durumunda yeni hammadde kaynakları bulma arayışı azalacaktır. Daha az su kullanımına ihtiyaç duyulması, daha az mazot kullanımı ihtiyacı, yeni hammadde kaynaklarını çıkarmak için meydana gelecek saha tahribatının önüne geçilmesi ve çöp miktarının azaltılarak sürdürülebilir bir çevreye katkı sağlanması aşikardır. İşletmeler özellikle yeni kaynakları bulmak ve çıkarmak için gerekli prosedürlere ihtiyaç kalmaması nedeniyle de önemli ölçüde zamandan ve maliyetlerden tasarruf edeceklerdir. Aynı şekilde tekrarlanmasına gerek olmayacak nakliye, işçilik, kırma öğütme prosesleri, zenginleştirme işlemleri nedeniyle oluşacak maliyetlerde de önemli ölçüde tasarruf edilmesi hedeflenmektedir.

En önemli kazanımlardan birisi ise; ikinci kalite kum taşlarının katma değerli bir ürün oluşum sürecine dahil edilmesi ve gerekli tesis tasarımı araştırmalarına da ilham olması beklenmektedir.

1.2. Camın Tanımı

Cam, yerkabuğunda en çok bulunan elementlerden oluşmaktadır. En çok kullanılan cam tanımı Morey'in tanımıdır. Morey'e göre cam "soğuma sırasında viskozitesi geri dönüşümlü olarak değişen ve sonunda tamamen rijit olarak davranacak kadar yüksek viskoziteye sahip inorganik sıvı maddedir.". ASTM'ye göre ise cam "ergimiş inorganik ürünün kristalleşmeden rijit şartlara soğutulmuş hali" olarak tanımlanmaktadır (Rawson, 1980). Sıvı durumdan soğutma sırasında herhangi bir sıcaklıkta kristalleşme veya birden fazla faza ayrışma gibi süreksizlik göstermeyen, aynı zamanda soğuma ile viskozitesinde sürekli bir artış olan amorf katı hale cam adı verilir

(Çetin,2012). Cam, silikanın basit oksitlerle ergitilmesi sonucu elde edilen amorf bir katıdır. Son zamanlarda malzeme bilimindeki gelişmeler sayesinde yukarıda belirtilen tanımlar değişikliğe uğramıştır. Cam, sadece inorganik malzemenin yüksek sıcaklıkta ergitilmesiyle oluşan amorf malzeme olarak tanımlanmamakta olup, amorf özellik gösteren camsı ürünler Sol-Jel, CVD, PVD gibi yöntemlerle de üretilebilmektedir.

Bundan dolayı camın tanımı farklı yöntemlerle üretilen amorf malzemeler şekline dönüşmektedir (Morey ve Mervin, 1932). Mühendislikte ve genellikle mühendislik dışı uygulamalarda kullanılan camlar oksit esaslı olan camlardır. Cam yapma özelliği çok yüksek olan silis oksit, camlarda en çok kullanılan bileşenlerdir. Bu nedenle oksit esaslı camlar silikat camları olarak adlandırılırlar (Vogel, 1971). Günümüzde cam üretim yöntemleri ve cam bileşimleri birbirlerinden fazla bir farklılık göstermemektedir (Köse, 1986).

1.3. Camın tarihçesi

İnsanın cam yapmayı ne zaman keşfettiği tam olarak bilinememektedir. Ancak insanoğlunun, bugünkü anlamda olmasa da camı kendi yararına kullanması, camın keşfinden çok daha eskilere dayanmaktadır. İlk kullanılan camlar, doğanın kendisi tarafından oluşturulmuş camlardır. Camsı yapıda bir volkanik kayaç olan obsidyeni avcı topluluklar balta, bıçak, ok ucu ve benzeri aletleri yapmak için kullanmışlardır. Bugün bunların kalıntılarına arkeolojik kazılarda dünyanın birçok yerinde rastlanmaktadır (Taxiarchou ve ark., 1997).

Camın tarihçesiyle ilgili çok çeşitli kaynaklar bulunmakla birlikte, doğal cama ilk olarak M.Ö. 7500'lerde, insanlar tarafından yapılan camlara ise M.Ö. 8000'lerde Neolitik dönemde Mezopotamya bölgesinde rastlanılmıştır (Doğan, 1996). M.Ö. 2500 tarihinde Mısır' da cam boncukların bulunduğu, Romalılar devrinde ise camın önce kap daha sonra ise pencere camı olarak kullanılmaya başlandığı bilinmektedir. M.Ö. 600 yıllarına gelindiğinde eski Mısır'da daha bilinçli olaya yaklaşım hâkim olmuş camı elde etmek üzere harmanlar hazırlanmaya başlanmış, bunlara renk vermek üzere bakır, kobalt gibi malzemeler ilave edilerek mavi, yeşil gibi renkli ürünler elde edilmiştir. Bu dönemlere ait bulunan kil tabletlerde cam reçetelerine rastlanmıştır. M.Ö. I. yüzyılda Suriyeli cam ustaları üfleme yöntemini bulmuş ve bu yöntemle üretilen cam kaplar büyük ilgi odağı olmuştur (Ustaer,1995). Benzer olarak Bizanslılar ve İslam Dünyası da cam ürünlerine ilgi göstermiştir. 13. yüzyılda Venedik, cam işçiliğinin merkezi olmuştur. 16. 17. ve 18. yüzyıllarda cam oyma teknikleri, kesme oymalı camlar ve kesme kurşunlu kristal camların sırasıyla üretimleri başlanmıştır (Doremus, 1994).

İlk camın yapılmış olabileceği yerler arasında Anadolu, Mezopotamya, Mısır ve İran'ın adları geçmektedir. M ve G Payton 1976'da camın M.Ö 3000 yıllarında Anadolu'da yapılmış olabileceğini belirtmektedir. Camın ilk keşfedildiği yer neresi olursa olsun, en eski cam kalıntıları daha çok Mısır'da bulunmuştur ve bunlardan en eskilerinin yaklaşık 4000 yıl önce yapıldığı tahmin edilmektedir. İlk camın gelişmesinin seramiğin gelişmesi ile yakından ilişkili olabileceğini

düşünebiliriz. İlk seramik sırlarının bundan 12000 yıl önce Mısır'da, ilk sırlı seramiğin de yine M.Ö. 4000 yıllarında Mısır'da üretildiği sanılmaktadır (Bayrak, 2009; Morey,1954).

İnsan tarafından yapılan ilk camlar dekoratif amaçlarla kullanılmıştır. Mısır'da boncuk yapımı yaygındı, bilhassa turkuaz mavisi boncuklar popülerdi. Mısırın en gelişmiş döneminden 18. Firavunlar döneminden (M.Ö. 1570- 1370) günümüze çarpıcı güzellikte cam eserler kalmıştır (Kocabağ, 2005). Şekil 3.1'de M. Ö 1 ila 2. Yüzyılda yapıldığı sanılan antik bir cam kâse görülmektedir (Bayrak, 2009). Mısırdan sonra cam, Roma imparatorluğu döneminde Avrupa'ya da yayılmış ve cam üretimi artmıştır. Cam işçiliğinin gelişmesinde M.Ö. 1. yüzyılda camın üfleme çubuğu ile şekillendirilmesinin keşfi önemli bir rol oynamıştır.

İlk düz cam Roma döneminde üretilmiştir. Roma imparatorluğunun parçalanması, Avrupa'da cam ustalarını birbirinden koparmış, bu da yerel yeni teknolojilerin gelişmesiyle sonuçlanmıştır. Alkali kaynağı olarak kullanılan deniz bitkilerinin külleri yerine orta Avrupa'da daha çok potasyum içeren odun külleri kullanılmaya başlanmıştır. Doğuda 10. yüzyıla kadar İskenderiye camcılığın merkezi olmuştur. Bunu 15. yüzyıla kadar Şam sürdürmüştür. 1402'de Timur şehri alıp yaktıktan sonra, bütün cam ustalarını Semerkant'a götürmüştür. Ayrıca İslamiyet'ten sonra camcılık Iranda da gelişmiştir. Avrupa'da ise, Bilhassa 11.yüzyıldan sonra Venedik camcılığın merkezi olmuştur. Bunda 1202 yılında İstanbul'un haçlılar tarafından işgali üzerine buradaki ustaların Venedik'e gitmiş olmasının rolü olabileceği belirtilmektedir (Bayrak, 2009).

1292 yılında yangın tehlikesine karşı Venedik camcıları Murano adasına taşınmıştır. Murano camcılığı günümüzde de ünlüdür (Kocabağ, 2005). 16. yüzyıldan sonra Venedik camcılığı bütün Avrupa'ya yayılmış ve orta ve kuzey Avrupa'nın Antwerp, Köln, Bohemia ve Londra gibi şehirleri önemli camcılık merkezleri haline gelmişlerdir. Örneğin 1618 yılında İngiltere'de cam üretiminde 4000 kişi çalışıyordu. Camcılığın Avrupa'ya yayılması cam teknolojisini geliştirmiş, bileşim ve dekor tekniği yönünden önemli gelişmeler geçekleştirilmiştir. 1675 yılında İngiltere'de George Ravencroft, potasyumlu cama kurşun oksit ilavesi ile meşhur İngiliz kristalini geliştirmiştir. 1680 yılında Bohemia'da ergitici olarak potas içeren geleneksel camlara kalker flaksların ilavesiyle dekora uygun şeffaf bir cam elde edilmiş ve bu, bütün orta Avrupa'ya yayılmıştır. İngiltere'deki cam üretim tesislerinde yüksek kalite kurşunlu kristal camından sofra takımları üretilmiştir. İsveç, artistik cam kristal mamulleri ile ünlüdür. Sanayi çağının başlaması ile cam üretim teknolojisini gelişimi de büyük oranda hızlanmıştır. 18. yüzyılın sonlarında, Avrupa'da karbonize maden suyu üretiminin artmasına bağlı olarak şişe talebi artmış ve ağaç kalıpların kullanılması ile şişe üretimi yaygınlaşmıştır. 1825 yılında cam presi geliştirilmiştir Türkler camı, Anadolu Selçukluları zamanından itibaren kullanmaya başlamışlardır. Fakat Türklerdeki cam sanayii, 16. yüzyıldan itibaren büyük gelişim kazanmıştır. Modern anlayışta ilk cam fabrikası ancak Cumhuriyetin ilânından sonra 17 Şubat 1934' te kurulmuştur. İstanbul'da Paşabahçe'de kurulan Şişe ve Cam Fabrikası kaydettiği önemli gelişmelerle şişe ve züccaciye eşyası süs eşyası yapımında önemli

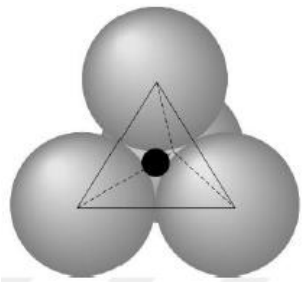
ilerlemeler sağlamış ve Türkiye'nin cam ihtiyacının Çayırova'da kurulan yeni fabrika ile birlikte büyük ölçüde karşılar bir duruma gelmiştir (Bayrak, 2009; Kocabağ, 2005; Arıkan, 2007).

Cam malzemesi, teknolojideki hızlı ilerlemeler sonucunda, bilimsel çalışmaların katkısıyla cam teknolojisi de olağan üstü gelişmiş ve 20. yüzyılda çok yaygın kullanılan bir malzemeye dönüşmesine neden olmuştur. İletişim, mimari, sanayi ve sağlık alanları başta olmak üzere artık yaşamımızın hemen her alanında camın yaygın olarak kullanılmaktadır.

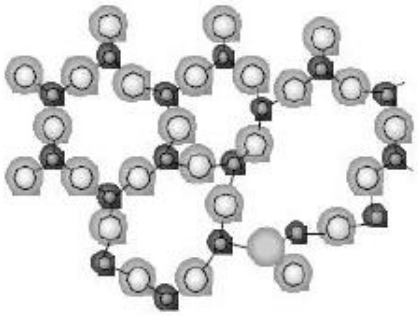
1.4. Cam türleri

Hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olan cam malzemeler çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Evlerde kullandığımız düz camlardan, optik ürünlere, laboratuvar malzemelerinden, süs eşyalarına daha pek çok yerde cam kendisine uygulama alanı bulmaktadır. Cam bileşimi malzemenin özelliğini doğrudan etkilediği için uygulama alanlarını, camın bileşimi ve üretim yöntemleri belirlemektedir.

- Silika camı (Kuvars camı): %99'un üzerinde SiO_2 içerir. Yapı $Si{O_4^{4-}}$ tetrahedralarından oluşur. Silika tetrahedraları gelişi güzel dizildikleri için yapıda 3-4 A° boyutunda boşluklar bulunur. Bu nedenle silika camının yoğunluğu düşüktür (2,21 g/cm3). Si^{4+} ile O^{2-} iyonları arasındaki çekim kuvveti çok yüksek olduğundan $Si{O_4^{4-}}$ tetrahederlerinin bir araya gelmesiyle sert ve katı bir madde oluşur (Şekil 1.1.) ve söz konusu bu yapı uzayda üç boyutta yayılan ağ yapıyı oluşturur. Bu nedenle bu iyonların hareket etme imkanları çok azdır ve viskozitesi çok yüksektir. Kuvvetli Si-O bağları nedeni ile mukavemeti ve kimyasal dayanımı çok iyidir. Lazer reflektörü, özel laboratuvar cihazları ve krozelerinin yapımında kullanılmaktadır (Bayrak, 2009; Kocabağ, 2005; Callister, 2007; Yılmaz, 2008; Vogel, 1985; Rawson, 1991).



Şekil 1.1. $Si{O_4^{4-}}$Tetrahedon yapısı



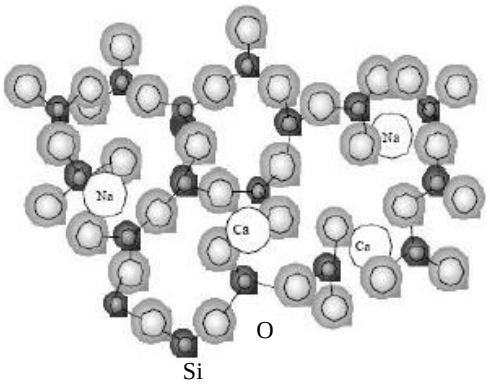
Şekil 1.2. SiO_4^{4-}Tetrahedral grupların camsı yapı oluşturması

- Boro-silikat cam: B_2O_3 tek başına cam yapabilir. B^{+3} oksijen ile çevrili olup bağlar Si-O bağına göre zayıftır. Bu nedenle camın ısıl genleşme katsayısı yüksek ve mukavemeti düşüktür.

  Boro-silikat camları %70-80 SiO2, % 10-25 B_2O_3, % 1-4 Al_2O_3, % 4-5 Na_2O bileşimindedir. Kimyasal dayanıklılığı yüksek ve iyi elektrik yalıtkanlığına sahiptir. Özel laboratuar gereçlerinin üretiminde, pişirme ve kurutma kapları olarak kimya endüstrisinde, uzay araçlarının pencerelerinde ve roket başlıklarında kullanılır (Bayrak, 2009; Kocabağ, 2005; Callister, 2007; Yılmaz, 2008).
- Alümina-silikat cam: Alüminyum +3 yüklü ve çapı Si^{+4}'e göre biraz büyük olmasına rağmen SiO_4^{4-}tetrahedrasında Si atomu yerine geçebilir. Bu camlar özellikle yüksek güç içeren elektronik tüp, projeksiyon ampulleri ve yüksek güçlü verici lambalarında kullanılırlar. Ancak, üretimleri zordur (Bayrak, 2009; Kocabağ, 2005).
- Kurşun-alkali cam: Yüksek elektrik direncine sahip olan kristal camların yansıtma indeksleri normal cama göre daha yüksektir. Genel bileşimi % 30-70 SiO_2, % 18-65 PbO, % 5-20 Na_20 veya K_2O olan kurşun alkali camlar, daha çok kristal, optik cam, x-ışınlarının absorbe edilmesi gereken yerlerde ve termometre yapımında kullanılır (Bayrak, 2009; Kocabağ, 2005).
- Fiber optik kablo cam: Günümüzde haberleşmede en yaygın olarak kullanılan iletişim ortamı olarak fiber optik kablo öne çıkmaktadır. Fiber optik kablo bir çekirdek ve bunu çevreleyen kabuktan oluşmaktadır. Çekirdek, kablo boyunca uzanır ve ışık sinyalini taşır, geleneksel bakır kablolara göre 150.000 kat daha fazla bilgi taşıma kapasitesine sahiptir. Kabuk ise çekirdeği kuşatarak ışık sinyallerinin çekirdek içinde kalmasını sağlar. Günümüzde Germanyum (Ge) veya Fosforla (P) uyarılmış çekirdek ve SiO_2 kabuk tercih edilmektedir (Bayrak, 2009; Kocabağ, 2005). Kuvars kumunda demir bileşiklerinin varlığı, optik fiber, cam, seramik ve refrakter malzemelerin üretimini engellemektedir (Taxiarchou ve ark, 1997).

- Optik camlar: Optik cihazların ve aletlerin yapımında kullanılan optik camlar için kırılma indeksi ve dağılımı çok önemlidir ve iyi kontrol edilmek zorundadır. Optik camların başlıca iki türünden biri olan Crown camı, bir soda camıdır. Flint camı ise kurşunlu camdır (kristal) ve kırma indisi daha yüksektir. Bu iki tür camdan yapılan mercekler birbirine yapıştırılarak, tek bir merceğin optik kusurlarını taşımayan mercek sistemleri elde edilir. Kristal camlarında olduğu gibi K_2O ve PbO optik camlar içinde önemli bileşenlerdir. İçinde kurşun bulunan bu camların en büyük özelliği yüksek saflıkta olmalarıdır. İçlerinde yabancı madde kalırsa ışınları saptırır (Bayrak, 2009; Kocabağ, 2005).
- Soda-kireç camı: Dünyada en çok üretilen cam türü olup, bileşimi yaklaşık olarak; % 70 SiO_2, % 15 Na_2O, % 10 CaO, % 5 K_2O'dir. Genellikle düz cam üretiminde, zücaciye, şişe, pencere camı, cam plakalar ve ampul yapımında kullanılır. Isıl genleşme katsayısı 70 X10-7 mm/mm °C'dir. BaO içeren bileşimleri optik cam yapımında kullanılır. Bu camlarda sodyum (Na_2O) yerine potas (KOH) bulunacak olursa, potas camı adını alır. Potas camları genel olarak sofra ve mutfak takımları yapımında kullanılır. Daha parlak olup ışığı daha fazla yansıtırlar Zachariasen"e göre bir oksit camının ana maddesi ağ yapıcı oksitlerdir. SiO_2 bunlar arasında en yaygın olanıdır. Fakat GeO_2, As_2O_5, P_2O_5 de tetrahedral yapı birimleri oluşturarak, cam yaparlar. B_2O_3 ise üçgenler halinde ağ yapı oluşturur ve kolaylıkla cam yapar (Bayrak, 2009; Kocabağ, 2005; Vogel, 1985; Volf, 1990).

  Ticari olarak üretilen camlarda ağ yapıcının dışında çok çeşitli oksitler mevcuttur. Serbest ağ yapı modeli her birinin yapıdaki rolünü açıklamakta kullanılabilir. Cam yapımında kullanılan diğer oksitler, alkali ve toprak alkali oksitler gibi ağ yapının sürekliliğini bozuyorsa tadil edici, şartlara bağlı olarak ağ yapıya giriyor veya boşluklarda yer alıyorsa ara (amfoterik) oksitler olarak bilinirler. Soda-kireç camlarında en çok yer alan alkali ve toprak alkali oksitler Na_2O, K_2O, CaO ve MgO"lerdir (Şekil1.3.). Amfoterik olarak adlandırdığımız grupta (Al_2O_3'in dışında BeO, TiO_2, ZrO_2 da bu grupta yer alır) da en yaygın olan Al_2O_3'tir (Vogel, 1985; Volf, 1990).



Şekil 1.3. Soda-Kireç-Silis Cam Yapısı

Ticari bir soda-kireç-silis camında, başta SiO_2 olmak üzere pek çok alkali ve toprak alkali metal oksitleri ile Al_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi +3 değerlikli iyonların oksitleri mevcuttur. Bunlar camda istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere veya camın üretim prosesinin gerektirdiği bazı özelliklere göre belirli oranlarda camın bileşimine katılırlar. Başka bir ifadeyle, oksitlerin her biri miktarlarına bağlı olarak, cama gerek son üründe gerekse üretim sırasında etkili olan bazı özellikler verirler (Vogel, 1985; Rawson, 1991).

Bu açıklamalara göre cam içinde yer alan oksitler başlıca üç grupta toplanırlar:

- Cam yapıcılar: Cam yapıcılar "ağ yapıcı" olarak adlandırılan oksitlerdir. SiO_2 en önemlisidir.
- Düzenleyiciler: Cam harmanında düşük sıcaklıkta reaksiyon veren oksitlerdir. Genellikle alkali ve toprak alkali oksitleri bu gruba girerler.
- Ara oksitler: Amfoterik olarak adlandırılan grupta soda kireç cam yapısında en yaygın olarak kullanılan Al_2O_3'tür. PbO az da olsa rastlanan, kırılma indisi, yoğunluk gibi özelliklere olan etkisine bağlı olarak özellikle züccaciye gibi ürünlerde talep gören bir diğer ara oksittir (Volf, 1990).

1.5. Cam Hammaddeleri

Camın üretimi öncelikle, içinde bulunması gereken oksitleri sağlayacak hammaddelerin uygun miktarda tartımı ve birbiri ile karışımı ile başlamaktadır. Bu kademeye "harman hazırlama" kademesi adı verilir (Bayrak, 2009). Cam üretiminde kullanılan ana hammaddeler, camın ana bileşimine %1"in üzerinde giren kum, kuvarsit, kalker, dolomit, Feldispat, soda, boraks, asit borik, kolemanit, potasyum karbonat gibi maddelerdir (Köse, 1986; Güvel, 2011).

- Bunların dışında yardımcı hammaddeler de kullanılabilmektedir. Yardımcı hammaddeler cam bileşiminde %1'in altında bulunur, az miktarlarda kullanılmalarına rağmen yüksek miktarda etkileri olmaktadır. Bunlar sağladıkları fonksiyona göre;
    - Finis maddeleri,
    - Renk vericiler ve Renk Gidericiler,
    - Oksidan maddeler,
    - Redükleyici maddeleridir.

- Ana ve yardımcı hammaddelerin dışında diğer bir önemli girdi malzemesi de cam kırıklarıdır. Cam kırığı enerji sarfiyatını azaltmasına rağmen, kimyasal veya fiziksel özelliklerinden kaynaklanacak bazı sorunlar çıkarabilmektedir. Cam kırıklarının kimyasal kompozisyonu, tane iriliği ve temizliği kullanılabilirliğinin önemli şartlarıdır. Çok ince

veya kalın cam kırıkları ergime sırasında problemler çıkardığından tane aralığı 2 – 2,5 cm civarında olmalıdır (Günay,; Toydemir, 1990; Güvel, 2011).

Camın bileşimine girecek ana hammaddelerin her şeyden önce yabancı maddelerden arındırılıp iyi şekilde öğütülmeleri gerekir. Öğütülecek cam türüne göre belirli miktarlarda (cam bileşimine giren oranlarda) alınıp, karıştırıldıktan sonra eritilmek üzere fırına sevk edilir. Ana hammaddelerin hazırlanması aşaması ve buna bağlı alt işlemler yönünden cam üreten tesis farklılıklar gösterebilmektedir.

1.5.1. Ana hammaddeler

Cam üretiminde kullanılan ana hammaddeler, camın ana bileşimine %1'in üzerinde giren kum, kuvarsit, kalker, dolomit, Feldispat, soda, boraks, asit borik, kolemanit, potasyum karbonat gibi maddelerdir (Köse 1986; Güvel, 2011). Bu maddeler cam sanayinde kırma, eleme, yıkama vb. ön hazırlık işlemlerinden geçirildikten sonra kullanılır.

- Silis Kum: 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, Özgül ağırlığı 2.65 g/cm3, sertliği 7 (Mohs Skalası) ve ergime sıcaklığı 1785 °C'dir. Silisyum doğada silikat asidi veya tuzları halinde bulunmaktadır (DPT, 2001; Hacıhafızoğlu, 2016; Harvey ve Murray, 2006). Birçok yaygın ürün silika içerir. Evde kullanımı göz önünde bulundurarak temizleyiciler aşındırıcı olarak ponza ve Feldispat içerir. Mücevher ve kristaller ametist ve kuvars kristalin silikadır. Kozmetikler talk ve kil içerir. Talk pudrası toz talk içerir. İlaçlar dolgu maddesi olarak kil ve talk içerir. Genellikle aktif bileşenin dozu Bir ilaç o kadar küçüktür ki, inert bir bileşen olarak listelenen dolgu maddesi, maddeyi yapmak için eklenmelidir almak için yönetilebilir. Sanat killeri ve sırları kil ve bazen kristalin silika içerir. Kum kristal silikanın yanı sıra plaj kumu, kum havuzları için oyun kumu ve golf sahalarında kullanılan kum İnşaatta, kumlamada veya buzlu yollarda kullanılan endüstriyel kumdan farklı değildir. Tuğlalar yüksek kuvars ve muhtemelen kristobalit içeren kum konsantrasyonu. Belediye su filtre yatakları hem kumdan, yani kristalin silikadan hem de diyatomitten, yani amorf silikadan yapılmıştır. Asfalt dolgusu genellikle kuvars ve taş agregasından oluşur. Beton, asfalt dolgusu gibi, taş agrega içerir. Kumun bazı önemli kullanımları sınıflandırma, su filtrasyonu ve petrol endüstrisindedir. Genel veya ortalama tane büyüklüğü döküm kumu finişin kalitesini etkiler. Su arıtma önemli ancak nispeten düşük bir hacimdir silis kumu tüketicisidir. Uygun büyüklükteki kum tanelerinin pulpü, yağ yatağını kırmak için petrol kuyularından aşağı çok yüksek basınçlarda pompalanır petrol akışını iyileştirmek için düzenler (Benetis, 2014).

Silisyum oksit doğada kum formunda, kuvarsit veya kuvars (SiO_2) şeklinde bulunabilmektedir. Camın ana maddesi olan silis kumu, kuvarsça zengin magmatik, metamorfik kayaçların 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 (Özer, 2018; Hacıhafızoğlu, 2011; Aydın ve ark., 2021).

Kuvarsit formu, camın viskozitesini ve ergime sıcaklığını yükseltir, asitlere karşı yüksek dayanım sağlar, camın mukavemetini ve ısıl şoklara karşı direncini artırır, soğumuş haldeki cama, camsı özelliğini verir. Kum ve kuvarsta bulunan SiO_2, bilinen en iyi cam yapıcı ve doğada en bol bulunan oksittir. İstenilen cam türünün üretimi için cam üretiminde kullanılan hammaddelerin oldukça saf olması istenir. Doğada kristal halinde rastlanan SiO_2 bileşikleri saf halde olup kuvars, tridimit ve kristobalit olmak üzere üç değişik şekilde bulunur. Erimiş halde bulunan cam kütlesinin viskozitesini artırır. Soğumuş durumdaki cam kütlesine camsı özellik kazandırır. Cam bileşimine %50–80 oranlarında katılır (Güvel, 2011).

Silis kumunda az miktarda bulunan ve istenmeyen safsızlıkları (imprüteleri) oluşturan maddeler kil, silt, Feldispat, 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 (Özer ve ark., 2018). Silis kumunda yüksek demir içerikleri yapı gereçleri ve cam kalitelerde kullanılmaktadır (Kim, 2018).

Düşük demir içerikli yüksek saflıktaki kuvars fotovoltaik, yarı iletkenler, optik fiber, malzemelerin üretimini desteklemektedir (Minami ve ark., 2011; IJMP, 2015; JJAP, 2001). Demir kirleticilerinin fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle uzaklaştırılması sorununa önemli çabalar harcanmıştır. Bazen silis kumunu kalitesini yükseltmek için bu yöntemlerin çeşitli kombinasyonları gereklidir (Taxichou ve ark., 1997; Yıldırım 1999; Passariello ve Abbruzzese, 1999; Ubaldini, 1996; Veglio ve ark., 1998; Maghrabi, 2004; Banza ve Gock, 2006). En uygun yöntem, mineralojik formlara ve demirin belirli bir cevherdeki dağılımına bağlıdır. Kimyasal yöntemler, bu tür minerallerin inorganik ve organik asitlerle yükseltilmesini içerir. En yaygın kullanılan inorganik asitler sülfürik ve hidroklorik asittir (HCl) (Veglio, 1997; Patermarakis ve Paspaliaris, 2006; Lanyon ve ark., 1999).

Geleneksel olarak, kuvars kumundan safsızlığı gidermek için en etkili yol, HCl, sülfürik asit (H_2SO_4) gibi asitler olup, diğer farklı endüstriyel asit oranları ile hidroflorik asit (HF) karışımı yöntemi de kullanılmaktadır. Son yıllarda, oksalik, sitrik, askorbik gibi zayıf organik asitlerin, teknik ve çevresel nedenlerden dolayı endüstrinin güçlü asitlerinin yerini alması önerilmiştir. Bu organik asitlerden, oksalik asit (OA) ve askorbik asit (AA), liç işlemlerinde daha yüksek verimlilikleri, çevre dostu daha hafif oluşları, daha iyi yüzey kaplama yetenekleri ve safsızlık iyonlarına daha güçlü indirgeme özellikleri nedeniyle en umut verici çözücülerdir (Veglio, 1997; Patermarakis ve Paspaliaris, 2006; Li a ve ark., 2016; Banza ve ark., 2006). Bu zayıf asitlerin

kombinasyonu bazen liç verimliliğini artırmak için de kullanılır (Banza ve ark., 2006; Huang ve ark., 2013). Bununla birlikte, HF asit SiO_2 arasındaki reaksiyonun ürün verim kaybına yol açacağından, bu yöntem şu anda tercih edilmemektedir. Diğer endüstriyel güçlü asitler (Hu ve ark., 2005) de süreçleri saflaştırmak için kullanılmıştır, ancak kuvars kumu sert olduğundan, bu endüstriyel güçlü asitlerin konsantrasyonlarının çok yüksek olması gerekir (Liou, 2004; Selzer ve Cahen, 2001). Yüksek asidik konsantrasyon sadece liç ekipmanları için daha aşındırıcı olmakla kalmaz, aynı zamanda büyük çevre kirliliği riskine yol açar, bu nedenle daha zayıf asit kullanılarak kontaminasyonun mümkün olduğunca azalmasına çalışılmıştır (Rao ve ark., 2012).

Silis kumları içeriğindeki safsızlıklara ve tane boyutuna bağlı olarak; cam, çimento, deterjan, plastik, seramik, elektronik, boya, döküm ve metalürji sanayilerinde kullanılabilmektedir. Son derece saf silika genellikle optik fiberler, elektro-manyetik malzemeler ve kataliz malzemeleri gibi yüksek teknoloji ürünü bir hammadde olarak ve ayrıca ayırma ve saflaştırma malzemeleri olarak kullanılır. Bununla birlikte, silikanın yüksek teknolojili bir hammadde olarak kullanılabilmesi için ön koşul, yüksek oranda saflaştırılması gerektiğidir (Huang ve ark., 2013; Hu ve ark., 2005; Liou, 2004; Selzer ve Cahen, 2001; Rao ve ark., 2012, Chen ve ark., 2009; Zhong ve ark., ; Najafi ve ark., 2011; Tang ve ark., 2007; Majewski, 2007). Nanoteknolojide yaygın kullanım alanları olan metaloksitler, fiziksel özellikleri nedeniyle fonksiyonel malzemeler olarak tercih edilmektedirler. Silisyumdioksit ise ince film taşıyıcı malzemesi olarak, güneş pilleri ve kolektörleri, optik filtreler, çok katmanlı piroelektrik ince film dedektörleri, seramik endüstrisi, lityum pilleri, termokromik malzemeler, gaz sensörleri ve biyoanalitik uygulamalar, floresans pH sensörleri, nem sensörleri, nanofotonik ve mikroelektronik devrelerin üretiminde kullanılmaktadır (Suzuki ve ark., 2007; Hinczewski ve ark., 2005; Wang ve ark., 2006; Lİ ve ark., 2004; Kim ve ark., 2009). Dökümhaneler, yapı malzemeleri, optik elyaflar, kimyasallar, dolgu maddeleri ve inşaat dahil olmak üzere diğer yüksek kaliteli endüstriyel uygulamalar kullanır. Uygulamalar ayrıca camların şeffaflığını, seramik ürünlerin beyazlığını ve refrakter malzemelerin erime noktasının düşürülmesini gerektirmektedir (Styriakova ve ark., 2012).

- Feldspat: Asit karakterde, magmatik taşlar içinde bulunan önemli bir mineraldir. Camda Al_2O_3 ve SiO_2 kaynağı olarak kullanılır. Camı sertleştirerek camın darbelere karşı dayanıklılığını ve çizilmeye karşı direncini artırır, bükülme nedeniyle oluşabilecek kırılmalara karşı dirençli olmasını sağlar. Camın ısıl genleşme katsayısını düşürerek, sıcaklık farklılıklarına karşı direncini ve kimyasal dayanıklılığını artırır.
- Kalker (Kireçtaşı): Bileşimi $CaCO_3$ olan kalsit ve aragonitin biçimsiz türüdür. Camın, kimyasal dayanıklılığını ve mekanik özelliğini artırır (Bayrak, 2009; Morey, 1954; Güvel, 2011).
- Dolomit: Dolomit ($MgCO_3$) minerali, harmanın ergimesini hızlandırır, camın katılaşma hızını azaltarak çalışma aralığını artırır, camın ısıl genleşmesini azaltır.

- Soda: Doğada trona minerali halinde veya göl sularında çözünmüş olarak bulunan soda, cam sanayide kullanılan en önemli eritici maddedir ve ayrıca sodyum oksidin kaynağıdır. Toz veya granüler olmak üzere iki formda üretilir. Ancak cam üretiminde kullanılacak sodanın tane iriliğinin 0,1-1 mm arasında olması gerekmektedir. Ergimiş camın akıcılığını ve camın ısıl genleşme katsayısını artırarak termik şok direncini azaltır. Camın kimyasal ve mekanik dayanıklılığını azaltır. En önemli özelliği ise camın erime sıcaklık derecesini düşürerek şekillendirilebilmesini kolaylaştırır.
- Bor kaynakları: Cam üretiminde gerekli olan bor oksit (B_2O_3), borik asit ve boraks bileşiklerinden sağlanır. Borik asit karışımı erime sıcaklığını kolaylıkla düşüren en önemli oksitlerden biridir. Boraks kullanımında B_2O_3 getirisinden dolayı genellikle susuz boraks tercih edilmektedir. Camın yansıma ve yansıtma özelliğini, çizilmeye karşı dayanıklılığını artırır. Ergimeyi kolaylaştırıcı etkisi vardır. Amorf yani düzensiz yapıyı destekleyici etkisi vardır. B_2O_3, düşük sıcaklıkta eriyen en önemli ikinci cam yapıcı oksittir. Cam bileşimine girerek borosilikat camlarını oluşturur. Ayrıca soda yerine kullanıldığında erime sıcaklığını düşürerek erime işlemini kolaylaştırır. Düşük ısıl genleşme sağlandığında termik şoka karşı direnci ve camın mekanik dayanıklılığını artırır. Kristallenmeye engel olur.

1.5.2. Yardımcı hammaddeler

Yardımcı hammaddeler cam bileşiminde %1'in altında bulunur, az miktarlarda kullanılmalarına rağmen yüksek miktarda etkileri olmaktadır.

Antimon: Beyaz ve toz halinde çok zehirli bir hammaddedir. Parlaklığı artırır.

Arsenik: Hemen hemen renkli ve renksiz tüm camların yapısında %0,1–0,5 oranında bulunur. Kuvvetli asitlere karşı baz, bazlara karşı asit etkisi gösterir. Habbelerin giderilmesinde kullanılır, selenyumun denge bulmasına yardımcı olur (Bayrak, 2009; Morey, 1954; Güvel, 2011).

1.5.3. Cam kırığı

Cam kırıkları harmanının önemli bir kısmını oluşturur ve harman hazırlama işleminin en son aşamasında harmana ilave edilir. Kolay eriyebilmesi sayesinde toplanıp fırına geri verilmesiyle çevre kirliliğini önlediği gibi cam kırığının asıl önemi kolay eriyebilir olması, dolayısıyla cam ergitme sıcaklığını düşürerek enerji tasarrufu sağlamasıdır. Bu nedenle harmana olabildiğince çok katılmak istenir (Bayrak, 2009; Morey, 1954; Güvel, 2011).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Kuvars Saflaştırma Yöntemleri

21. yüzyıl, silikon bazlı malzemelerin geleceğine aittir. Yarı iletkenler ve fotovoltaik hücreler gibi yeni endüstrilerin hızla gelişmesiyle birlikte, malzemelerin miktarına ve kalitesine olan talep artmaktadır. Bu nedenle, kuvarsın (özellikle yüksek saflıkta ve ultra yüksek saflıkta kuvars) etkili bir şekilde nasıl saflaştırılacağı, mevcut ve geleceğin araştırma odağı haline gelmiştir. Kuvarsın ana bileşimi SiO_2'dir. Ayrıca, yüksek saflıkta kuvars içeriği %99,9'dan fazladır ve ultra yüksek saflıkta kuvars içeriği %99,999'dan fazladır (Al <8 ppm, Fe <0.05 ppm, Ti <1.3 ppm, vb.). Şu anda, yüksek saflıkta kuvars hazırlamak için iki yöntem bulunmaktadır, bunlar sentez ve sentezin sentetik kristallere dayandığı saflaştırma, CCl_4 ile buhar birikimi ve sıvı birikimi için sol-jel yöntemleridir (JeSiOnowski ve Krysztafkiewicz, 2000; Sheima ve ark., 2013; Platias ve ark., 2014; Moore ve ark., 2006; Park ve Park, 2008).

Cam üretiminin ana hammadde olarak kullanılan silika (SiO_2), masif kuvars, kuvarsit, kumtaşı ve kuvars kumu cevherleri olarak yerkabuğunda yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Çok geniş bir gamda birden fazla 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 bulundurdukları safsızlıklardan (kil, demir, titan, Feldispat, mika vb.) arındırılması teknolojik bir zorunluluktur. Bundan dolayı, bu cevherlerin en uygun standartlara getirilmesi için cevher hazırlama ve zenginleştirme prosesleri kullanılmaktadır Yüksek sentez maliyeti ve kristal kaynaklarının kademeli olarak tükenmesi nedeniyle, kuvars saflaştırmanın geliştirilmesinin pratik nedeni olan saflaştırma yöntemlerinin optimizasyonu gündeme getirilmiştir. Kuvars zenginleştirmenin ana yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik zenginleştirme şeklindedir. Zenginleştirme işlemleri; yüksek sıcaklıkta kalsinasyon, mikrodalga ile zenginleştirme, ani soğutma, öğütme, eleme, optik ayırma, manyetik ayırma, flotasyon, asit liçi, ultrasonik zenginleştirme, klorlama kavurma şeklindedir. [JeSiOnowski ve Krysztafkiewicz, 2013; Sheima ve ark., 2013; Platias ve ark., 2014; Moore ve ark., 2006; Park vePark, 2008; Rao ve ark., 2005; IJMP, 2011; Styriakova ve ark., 2003; Styriakova ve ark., 2007; Styriakova ve ark., 2003; Butters ve ark., 2019; Li ve ark., 2021; Kohobhange ve ark. 2018; Azizi ve ark., 2007; Yin ve ark., 2019; Larsen ve Kleiv 2016; Mowla ve ark., 2008; Peçanha ve ark. 2019;Yang ve ark.,2020; Khalifa, 2019; Li ve ark., 2010; Shaban ve AbuKahadra, 2016; IJMP, 2000;Yang ve ark., 2019; Zhao ve ark., 2007; Snoswell ve ark., 2005; Pan ve ark., 2022).

Cevherin içeriği ve cevherin mineralojik özellikleri, endüstriyel minerallerin saflaştırılmasında uygun yöntemin belirlenmesi açısından önemlidir. Endüstriyel minerallerin demir içeriği; aşındırma yöntemleri, manyetik ayırma veya flotasyon gibi fiziksel ayırma

yöntemleri ya da demir bileşiklerini uygun reaktifler ile çözerek uzaklaştırılmasını amaçlayan hidrometalurjik yöntemler ile azaltılabilir (Akçıl ve ark., 2007).

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

• Kuvars kristaline kimyasal bağ ile değil, gevşekçe tutunmuş mineraller,

• Kuvars kristalinin yüzeyine fiziksel ya da kimyasal olarak bağlanmış mineral taneleri,

• Kuvars tanelerinin içine kapanmış ya da kuvars kristal bağlarının tümü ile çevrelenmiş mineraller,

• Kuvars kafesinin içinde yer alan iyonlar. Genellikle, üç boyutlu SiO_2 kafesi içindeki Si^{+4} yerine geçen Al^{+3}, Fe^{+3} gibi iyonlar şeklindedir.

2.2. Kuvarsın saflaştırma teknolojisi

Kuvarstan farklı türdeki safsızlıkları uzaklaştırmak için çeşitli yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilinen en önemli zenginleştirme yöntemleri, yüksek sıcaklıkta kalsinasyon, mikrodalga ile zenginleştirme, ani soğutma(çatlatma), öğütme-yıkama-eleme, optik ayırma, manyetik ayırma, flotasyon, asit liçi, ultrasonik- elektrostatik zenginleştirme, klorlama kavurma şeklindedir. Her yöntem farklı safsızlığın uzaklaştırılması için kullanılır, genellikle birkaç farklı metodun organik olarak birleştirilmesi işleme karşılık gelen saflaştırma yöntemlerini belirleme hedefine ulaşmak için iyi bir yöntemdir Mohammed-Nur ve Al-Maghrabi, 2004).

Bu yöntemlerin kombinasyonu kuvarsın saflığını artıracak olsa da prosedürlerin genişlemesiyle birlikte, olumsuz etkiler yavaş yavaş ortaya çıkmaktadır. Örneğin, HF asit liçi işlemine dahil edildiğinde, safsızlık etkili bir şekilde giderebilir, ancak çevreyi kirletebilir ve kuvars ile reaksiyona girmesi nedeniyle kuvarsın geri kazanımını azaltabilir; elenmiş kuvarsın ince parçacıkları mikron seviyesine ulaşabilir ve bu da toz kirliliğine neden olur Li ve ark., 2010). Bu nedenle, çevresel koruma ve yeşil teknikler ile kuvarsın saflığının arttırılmasına giderek daha fazla dikkat edilmektedir. Diğer bir örnek kuvars saflaştırma işlemi, kırma, öğütme, yıkama ve boyuta göre sınıflandırma aşamalarını içerir. Bu basamaklar fiziksel olarak bağlanmış safsızlıkları ve suda çözünebilen safsızlıkları ayırır. Daha sonra cevherde bulunan Feldispat ve mika gibi mineralleri ayırmak için flotasyon işlemi uygulanır. Manyetik ayırma yöntemi ise garnet ve diğer manyetik (demir içeren mineralleri) safsızlıkları uzaklaştırmak için uygulanır. Flotasyon ve manyetik ayırma gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır; ancak, bu yöntemlerin performansları büyük ölçüde demir ve diğer safsızlıkların bulunuşuna bağlıdır ve de genellikle düşüktür. Özellikle kirletici olarak killerin (alümina silikat) bulunduğu ve demir içeren bileşiklerin çok az olduğu kuvars cevherlerinin zenginleştirilmesinde, yüksek kaliteli kuvars eldesi için, ince boyutlu malzeme

dağıtıcı (scrubber) adı verilen yüksek devirli (>1500 dev/dk) karıştırıcılı tanklarla mineral yüzeyinden serbest hale getirilir ve sınıflandırma ile kuvarstan uzaklaştırılır (Özer ve ark., 2018).

Kalsinasyon ve ani soğutma(çatlatma) işlemlerinin amacı, inklüzyonları kırmak ve sonraki prosesi kolaylaştırmaktır. Kırma-Öğütme-Eleme, partikül boyutunun etkisini ortadan kaldırmaktır. Birçok çalışma, kuvars parçacık boyutu dağılımının flotasyon ve diğer saflaştırma yöntemlerinin etkisini etkilediğini diğer bir deyişle kuvarsın zenginleşme için parçacık uygun boyutunun genellikle birkaç mikron ila birkaç yüz mikron aralığında olduğunu göstermiştir (Jiang ve ark., 2020; IJMP, 2000).

Manyetik ayırma, manyetik özelliklere sahip demir içeren safsızlıklar kullanılarak elde edilir.

Asit liçi demir, alüminyum ve inklüzyonlar dahil olmak üzere safsızlıklarla başa çıkmanın etkili bir yoludur. Hidroflorik asit içerip içermediğine göre florik asit ile asit liçi ve florik asit olmadan asit liçi olarak ikiye ayrılabilir. Bununla birlikte, HF kuvarslarla reaksiyona girer, bu da kuvarsın saflığını arttırır, ancak kuvarsların verimini azaltır. Safsızlıktaki kompleks demire fosforik asit eklenerek iyi bir saflaştırma etkisinin elde edilebileceği belirtilmektedir (Bas, 2021). Bu hematiti giderir ve beyazlığı arttırır. Renk seçimi ile ilgili teknik bir indeks "beyazlık" tır. Aralığı beyazlık 0 ila 100'dür, bu da beyazlığın daha yüksek olduğunu, ölçülen mineralin daha beyaz ve daha saf olduğunu gösterir. SiO_2, yüksek beyazlığa sahip malzemeye ait kuvars saflaştırmanın son ürünüdür, bu nedenle nihai ürünün saflığını beyazlıkla incelemek için iyi bir tekniktir.

Minerallerin beyazlığını etkileyen ana faktörler, Fe-Ti safsızlıkları, safsızlık elementlerinin değeri, kırılma indisi, orta ortam, su, tane boyutu vb. gibi kristal kimyasıdır (Wang ve ark., 2018). İlk olarak, TiO_2 görünür ışığı tüm dalga boylarında eşit yoğunlukta yansıtabilir ve bu da beyazlatıcı bir etkiye sahiptir. Ancak bazı safsızlık elementleri (Fe, Mn, Cr gibi) kristal kapanıma girerse, safsızlık üretecek ve beyazlığı daha da kötüleştirecektir. Bu nedenle, kuvars ürünlerinin beyazlığı Fe-Ti safsızlığı ile azaltılacaktır. İkincisi, kuvarsın beyazlığı kırılma indisi ile pozitif ilişkilidir. Kırılma indisi, küçük taneli toz beyaz iken büyük taneli kristalin genellikle şeffaf olduğunu açıklamak için kullanılabilir. Minerallerin beyazlığı parçacık boyutuyla negatif olarak ilişkilidir ve parçacık boyutu ne kadar küçük olursa, beyazlık o kadar yüksek olur.

2.3. Kuvars zenginleştirme Teknolojileri ve önceki çalışmalar

2.3.1. Flotasyon

Kuvars cevherinde, serbestleşme boyutunun çok ince boyutlarda olması nedeniyle kuvarsı fiziksel yöntemlerle temizlemek çoğunlukla yeterli olmamaktadır. Ancak fizikokimyasal bir yöntem olan flotasyon yönteminde demirli bileşikler çeşitli toplayıcılar (yağ asitleri, sabunlar, sülfonatlar) ile asidik ortamda (pH 2-3) yüzdürülürken, kuvars bastırılmaktadır (Çilek, 2006). Bu teknikler çoğunlukla fiziksel olarak bağlanmış safsızlıkları uzaklaştırmak için uygun olup; kimyasal bağlarla bağlanmış ve/veya mineral kafesi içinde yer alan safsızlıkların

uzaklaştırılmasında etkili değildir. Bu nedenle, fiziksel yöntemlerin etkin olmadığı durumlarda ve/veya yüksek saflıkta kuvars üretmek için liç gibi çeşitli asit çözeltilerinin kullanıldığı kimyasal yöntemler uygulanmaktadır (Loritsch ve James, 1991).

Farklı mineral parçacıklarının hidrofobikliği ve hidrofilikliği arasındaki farka göre, hedef mineraller yüzdürme yoluyla ayrıştırılır. Flotasyon, köpük reaktifleri, dengeleyiciler ve toplayıcılar gibi bazı kimyasal reaktifleri içerir. Köpürtücü reaktif, köpük üreterek daha fazla parçacığı emmek için yüzey alanını arttırır; pH dengeleyici, pH'ı ayarlayarak uygun yüzey potansiyelini üretir; kolektör, yüzdürme etkisi elde etmek için yük kombinasyonu ile mineral yüzeyini birleştirir. Yüzdürme sürecinde, hidrofobik mineral parçacıkları kabarcıklara yapışacak ve yüzecek, hidrofilik parçacıklar ise batacaktır. Köpürtme ve selektif toplama için yüzey aktif madde de eklenir. Flotasyon, kuvars cevherini saflaştırmak için önemli bir yöntemdir, mekanizma, kuvars yüzeyinin ve safsızlık yüzeyinin izoelektrik noktasını, hidrofobikliğini ve hidrofilikliğini kullanmak ve ayırma etkisini elde etmek için kolektör ve pH dengelemesi eklemektir. İzoelektrik nokta, amfoterik elektrolitin yükünün, çözeltinin pH değeri ile değişmesidir, amfoterik elektrolitin pozitif ve negatif yükleri eşit olduğunda, çözeltinin pH değerine maddenin izoelektrik noktası denir. Örneğin, sodyum oleat ve fosforik asit, inhibitör olarak dodesilamin ve sitrik asit ile toplayıcı olarak seçilir (Bas, 2021; Yang ve ark., 2014; Wang ve ark., 2019). Çözelti kalsiyum iyonları içerdiğinde ve aktive edilebildiğinde, kuvarsın yüzebilirliği büyük ölçüde artar (Feng ve ark., 2018a; 2018b; Hao ve ark., 2018). Bazı araştırmacılar ayrıca türbülans modelinin kinetik bakış açısından ürün saflığını ve kuvars geri kazanımını daha da geliştirebileceğini bulmuşlardır. Ek olarak, yüzdürme yöntemine gelince, karışık yüzdürmenin tek yüzdürmeden daha iyi olduğu, yani kaba yüzdürmenin ardından ince yüzdürme işlemi yapılmaktadır (Yang ve ark., 2020). Flotasyon, mineral yüzeyinin elektriksel özellikleri, kolektörün elektrik yükü, kolektörün moleküler ağırlığı, mineralin çözünürlüğü, çözünmüş türler ve yüzdürme reaktifleri arasındaki etkileşim gibi bir dizi faktörden etkilenir. Bu faktörlerin birçoğu proses suyu kimyası ile ilgilidir (Sayılgan ve Arol, 2004) Ultrasonik yardımlı flotasyon genellikle kuvars parçacıklarının yüzeyini temizleyebilen yardımcı bir çalışmadır. Ultrasonik teknik yeni bir yeşil arındırma yöntemi haline gelmiştir. Ayrıca, pH farkının flotasyon, mineral yüzey potansiyelindeki değişikliklerle korelasyon üzerinde etkisi vardır (Yükselen-Aksoy ve Kaya, 2011).

2.3.2. Manyetik ayırma

Manyetik ayırıcılar; cevher mineralleri ile artık olarak tanımlanan manyetik olmayan kısımların arasındaki manyetik farklılığı ortaya çıkarırlar. Genellikle yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılar ile kuvars cevherinde bulunan demir içerikli mineraller, sahip oldukları manyetik duyarlılıktan dolayı kuvars cevherinden uzaklaştırılabilmektedirler. Bütün maddeler manyetik alana konulduklarında, birçoğu çok az miktarda da olsa bundan bir şekilde etkilenirler. Maddeler mıknatıs tarafından çekilmeleri veya itilmeleri açısından diamanyetik ve paramanyetik olmak üzere

iki ana gruba ayrılabilirler. Yapılan uygulamalarda yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcı ile kuvars cevherinin Fe_2O_3 içeriği yaklaşık %45 oranında uzaklaştırmak mümkündür (Tuncuk,2012; Arvidson, 1999; Saklar ve Orhan,)

Gelecek vaat eden bir separasyon teknolojisi olarak HGMS bir dizi avantajı vardır: (1) son derece kompakt bir yapıya sahip bir HGMS cihazı, farklı çalışma ortamlarına uyum sağlayabilir ve büyük bir işleme kapasitesine ve yüksek bir separasyon verimliliğine sahiptir. (2) cihazın, işletme için büyük bir ekonomik değeri temsil edecek düşük bakım maliyetleri ile kullanımı kolaydır;
(3) sadece bazı yüksek manyetik maddeleri (Fe_3O_4, Fe_2O_3) ayırmakla kalmayıp, aynı zamanda kuvars, ortoklaz ve kaolin gibi zayıf manyetik, diyamanyetik ve hatta manyetik olmayan maddeleri de ayırabilen geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir (Li ve ark., 2022; Luo ve Nguyen, 2017).

Süper iletken HGMS, 20. yüzyılın başlarında cıva direncinin 415 K'da sıfıra düştüğü süper kanalların keşfinyle ortaya çıkmıştır, sıfır dirence sahiptir, bu da enerji tüketiminde büyük bir avantaj sağlar ve yaklaşık 50.000 Gauss (5T) yüksek yoğunluklu manyetik alanlar üretir (Zhu ve ark., 2013). Enerji krizinin etkisiyle, minerallerin manyetik olarak ayrılmasına göre safsızlıkları etkili bir şekilde ayırabilen Süper İletken HGMS'ye daha fazla dikkat edilmiştir. Yüksek mukavemetli manyetik alan, zayıf manyetik maddeyi, yüksek verimliliğe, enerji tasarrufuna ve ikincil kirliliğe sahip olmayan manyetik olmayan maddeden ayırabilir. Süper iletken HGMS başlangıçta sadece kaolin mineralleri ve atık su arıtımında kullanıldı ve daha ileri araştırmalarla, Süper İletken HGMS ile kuvars araştırması da başladı (Chen ve ark., 2016; Li ve ark., 2022). Yüksek silikon atıklar, Yang ve Li ve ark. tarafından Süper İletken HGMS altında ayrılmış ve saflaştırılmıştır. Kuvarsın saflığı, 40.000 Gauss'luk(4T) manyetik akı yoğunluğu, 20 g / L'lik pulp yoğunluğu ve 500 mL / dak'lık akış hızının optimum koşulları altında süper iletken bağlantı teknolojisi ile %99'a ulaşabilir. Süper İletken HGMS'nin, Si ve kuvars saflaştırma teknolojisinin gelişmekte olan bir alanı olacağı görülmektedir (Yang ve ark., 2018; Xi Li ve ark.,2009; Kumar ve ark., 2013).

2.3.3. Mikrodalga ısıtma

Mikrodalga ısıtma, bir tür iç ısıtma olan geleneksel kalsinasyonlardan farklıdır, bu nedenle sıcaklık dağılımı geleneksel ısıtmadan farklıdır. Mikrodalga bir çeşit elektromanyetik dalgadır ve dalga boyu 1 mm ile 1 m arasındadır. Bir malzemenin mikrodalga emme kapasitesi, dielektrik sabiti ile ilgilidir. Bu nedenle, bu malzemelerin sıcaklığı mikrodalga ile ısıtıldığında bir fark gösterir. Kuvars cevherindeki çeşitli maddelerin dielektrik sabiti Çizelge 2.1.'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Kuvarstaki malzemenin bağıl dielektrik sabiti

Kuvars İçindeki Mineraller	Bağıl Dielektrik Sabiti (Farad/metre)
Kuvars	3,8
Hematit	25-170
Mika	5,4
Potasyum Feldispat	4
Anortit	7,64
Albit	6,02
Su	80

Örnek olarak, SiO_2'nin dielektrik sabiti 3 ila 5 farad /metre arasındadır ve mikrodalga alanında yavaşça ısınır, suyun dielektrik sabiti 80'dir, bu nedenle mikrodalga ile ısıtılması kolaydır.

Kuvars minerallerinin mikrodalga alanındaki reaksiyonuna uyulur. Malzeme, sıvı içeriğin iki veya daha fazla fazdan homojen bir tek fazlı sıvıya dönüştüğü eşit bir sıcaklığa ısıtılır. Eşit bir sıcaklığa ulaştığında, gaz-sıvı içerikli su hızla buharlaşır. İçerikteki bileşenlerin çekme gerilmesi ve basınçları artar, bu da malzeme arayüzünün çatlamasına ve çatlamasının açığa çıkmasına neden olur. Daha sonra asit liç giderimi işlemleri için avantajlıdır.

Çalışma, sıvı fazı kapanımlarının çekme gerilmesinin, homojen sıcaklıklardaki gaz fazı kapanımlarınınkinden daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, yüksek sıvı yoğun ve homojen sıvı fazı kapanımlarının kırılma olasılığı daha yüksektir. Ek olarak, dahil edilmenin patlama olasılığı da büyüklüğü ile ilgilidir. Mikrodalga alanında, kuvars tanesi 400 °C ve homojenizasyon sıcaklığı 150 °C ile 223 °C arasında olduğunda, daha büyük kapanımların patlayabileceği, ancak daha küçük kapanımların patlamadığı belirlenmiştir. Kuvars tanesi 1000 °C olduğunda ve homojenizasyon sıcaklığı 350 °C ile 365 °C arasında olduğunda, daha büyük kapanımlar tamamen patlayabilir ve daha küçük kapanımlar da tamamen patlayabilir (Pan ve ark., 2022).

2.3.4. Gravimetrik Yöntemler

Kuvars mineralini bulunduran cevher yataklarında, kuvars mineralinin eşlik ettiği diğer mineraller arasında yoğunluk farkı olduğu durumlarda gravite ile zenginleştirme yöntemi uygulanmaktadır. Gravite ile zenginleştirme yönteminde ise kuvars içeriğindeki demirli gang minerallerini uzaklaştırmak için sallantılı masa ve spiral ayırıcılar kullanılmaktadır. Endüstriyel ölçekte yapılan uygulamalarda Fe_2O_3 içeriği yaklaşık %50 oranında azaltılabilmektedir. Kuvars cevherinde bulunan gang mineralleri, özgül ağırlıkları ve manyetik özellikleri Çizelge 2.2.'de verilmektedir (Al-Maghrabi, 2004; Hearn ve Sadowski, 2011; Şanıvar, 2022).

Çizelge 2.2. Kuvars cevherinde bulunan kirletici gang mineralleri, özgül ağırlıkları

Mineral	Kimyasal Yapı	Özgül Ağırlık (g/cm^3)
Kuvars	SiO_2	2,65
İlmenit	$FeTiO_2$	4,70
Magnetit	Fe_3O_4	5,20
Hematit	Fe_2O_3	5,26

2.3.5.Ultrasonik Yöntemler

Bu yöntemde taneler arası sürtünme ve tane yüzeylerinin aşınmasının sağlanabilmesi için pulp oranının yaklaşık %70-80 arasında olması gerekir, fakat yüzeye sıkıca yapışmış demiri uzaklaştırmak için etkili bir yöntem değildir. Ultra ses dalgası yöntemi, güçlü ve yüksek frekansta (≥20 kHz) ses titreşim dalgasına sahip olduğundan demir yüzeyi terk ederek sıvı fazda dağılmaktadır. Ultrasonik dalga yönteminin çözeltide bazı kimyasallar (oksalik asit) ile uygulanması ile demir uzaklaştırma oranı arttırılmaktadır. Kuvars kumu yüzeyindeki demiri uzaklaştırmak amacıyla yapılan ultrasonik yıkama testlerinde %0,18 olan Fe_2O_3 içeriği %0,11'e düşürülmüştür (Tarasova ve ark., 2001; Du ve ark., 2011; Xia ve ark., 2012; Zhao ve ark., 2007).

2.3.6. Liç İşlemleri

Biyoliç

Bu yöntemler özellikle düşük tenörlü cevherlerden metal ekstraksiyonunda ve cevher zenginleştirme işlemlerinde uygulanabilen, genellikle düşük işletme maliyetli ve çevre dostu bir teknolojidir. Birçok bakteri ve mantar türü endüstriyel hammaddelerden demirin uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Yöntem, heterotrofik mikroorganizmaların uygun ortamlarda bazı organik asitleri üretmesi ve üretilen bu organik asitlerin liç reaktifi olarak kullanılması esasına dayanmaktadır. Heterotrofik mikroorganizmalar oksit, silikat, karbonat ve hidroksit minerallerini indirgeyerek veya metal kompleksleri oluşturmak suretiyle çözünmesini sağlamaktadır. Kil minerallerinin biyoliçi Fe^{+3} indirgeyici bakteriler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kil minerallerindeki Fe^{+3} iyonları, karbon döngüsünde demirin bakteriler tarafından indirgenmesinde nihai elektron alıcısı olarak kullanılmaktadır. Fe^{+3} iyonlarının indirgemesinde organik ligandların varlığı, kil minerallerinin çözünmesini sağlamaktadır. Yöntem, kil minerallerinin yüzey kimyasında ve kuvars parçacıklarından demir minerallerinin serbest hale geçmesinde oldukça etkilidir Styriakova ve ark. (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 (Akçıl ve ark., 2007; Xie ve Walther, 1992; Styriakova ve ark., 2012; Styriakova ve ark., 2010; styriakova ve ark, 2007; Maurice ve ark., 2001; Styriakova ve ark., 2003).

Asit liçi mekanizması

Hidrometalurjik işlemler üç aşamada gerçekleştirilir:

i) Liç işlemi ile metalin çözeltiye alınması,
ii) Metal yüklü çözeltinin katı atık/üründen ayrılması,
iii) İstenilen metal ya da bileşiğin çözeltiden kazanılması.

Liç yöntemi katı halde bulunan mineralin çözünerek sıvı ortama geçmesi şeklinde gerçekleşen hidrometalürjik bir yöntemdir. Cevherin çeşit ve yapısına bağlı olarak su, asit, alkali liçi olarak değişik yöntemler uygulanmaktadır. Ayrıca, bu yöntemler uygulanış şekillerine göre, tank ya da yığın liçi olarak da sınıflandırılabilir. Hidrometalürjik yöntemler cevherlerden baz ve değerli metallerin kazanımı ya da cevher içinde bulunan safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla uygulanabilir. Kuvars cevherleri, genellikle, az miktarlarda demir oksit, siderit, pirit, turmalin, kil ve mika gibi demirli mineraller içerir. Bu tür mineralleri içeren cevherlerin saflaştırılmasında, fiziksel yöntemlerin uygulanabilirliğinin sınırlı olduğu durumlarda ve özellikle yüksek saflıkta kuvars eldesinde asit liçi gibi kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Liç işlemleri, kaolen ve kuvars gibi cam, kâğıt ve seramik endüstrileri için önemli olan minerallerden ve diğer endüstriyel hammaddelerden demirin uzaklaştırılmasında büyük öneme sahiptir (Tuncuk, 2012; Ubaldini ve ark., 1996).

Kimyasal yöntemler, minerallerin organik ve inorganik asitlerle liç işlemine tabi tutulmasını kapsamaktadır. En yaygın olarak kullanılan inorganik asitler hidroflorik, HCl, sülfürik ve perklorik asittir. İnorganik asitlerin en önemli avantajı organik asitlere kıyasla düşük maliyetli olmalarıdır. Ancak, sülfürik ve HCl gibi inorganik asitler, ürünün SO_2^{4-} ve Cl iyonları ile kirlenmesine neden olmakta ve bu durum liç işlemi sonrası ürünün iyi yıkanmasını/temizlenmesini gerektirmektedir (Tuncuk, 2012)

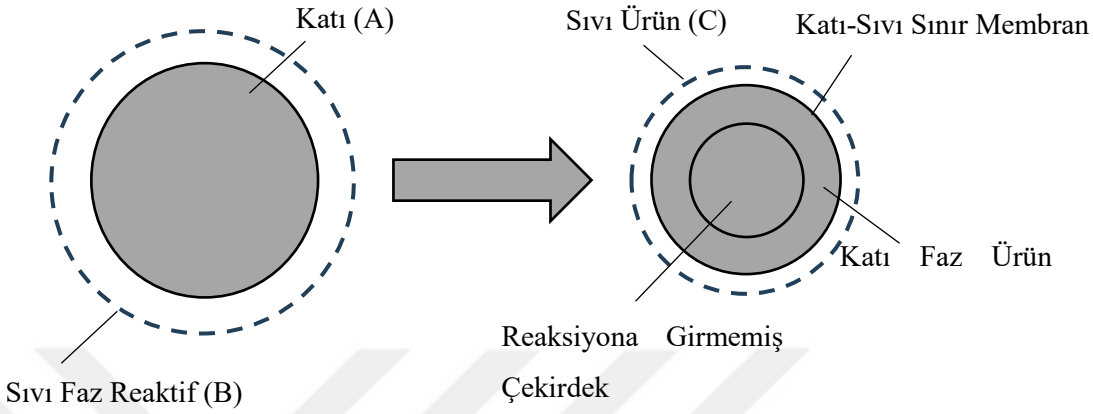
Asit liçi esasen katı-sıvıI arayüzünde katı-sıvı kimyasal bir reaksiyondur. Reaksiyon denklemi;

$$aA\ (s) + bB\ (l) = cC\ (l) + dD\ (s) \tag{2.1}$$

Sıvı faz ajanı B asittir, A safsızlık veya kuvars mineral parçacıklarıdır ve C ve D katı sıvı faz ürünleridir. İşlem genellikle üç adıma ayrılır (Şekil 2.1.):

- kuvars tanesi arayüzü ve çatlaklar üzerindeki asidin adsorpsiyonu;
- safsızlıkların ve kuvars minerallerinin arayüzdeki adsorbe edilmiş asitle kimyasal reaksiyonu
- reaksiyon ürünlerinin pulp içinde çözünmesi ve difüzyonu.

Bu üç adımın hızı, makroskopik olarak asit tipi, konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, partikül boyutu, karıştırma yoğunluğu vb. olarak gösterilen, optimal parametreleri 90 °C''lik asit liç peratürü, 6 g/L'lik oksalik asit konsantrasyonu, 35-50 um partikül boyutu ve 300 rpm karıştırma hızı olan asit liçi hızının hızı ve etkisidir. (Huang ve ark., 2013).



Şekil 2.1. Asit liçi işleminde katı-sıvı reaksiyonu

HCl ve sülfürik asit liçi.

Asit liçi işleminin etkisi, büyük ölçüde asit türüne bağlıdır. Araştırmalara göre, asit liçi işleminde karışık asit formu etkisini daha iyi göstermektedir. Kuvarsın saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılan asitler arasında HCl, sülfürik asit, hidroflorik asit, oksalik asit, fosforik asit vb. Örneğin, kuvars parçacıklarının yüzeyindeki götit (esas olarak ferrik hidroksit), Eqs'de aşağıdaki gibi HCl ve sülfürik asit ile reaksiyona girer (Pan ve ark., 2022; Lee ve ark., 2009; Zhong ve ark., 2022).

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O \quad (2.2)$$

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \quad (2.3)$$

Hidroflorik asit liçi.

HF, kuvars ile reaksiyona girebilen birkaç asitten biridir ve HF, safsızlıklarla (mika ve feldispat gibi) kuvarstan daha hızlı reaksiyona girer. HF, sulu çözeltilerde aşağıdaki iyonizasyon reaksiyonlarına maruz kalacaktır (Styriakova ve ark., 2012).

$$HF \rightarrow H^+ + F^- \quad (2.4)$$

$$HF + F^- \rightarrow HF_2^- \quad (2.5)$$

$$2HF \leftrightarrow (HF)_2 \quad (2.6)$$

1. Reaksiyon, HF seyreltik çözeltisinin kısmi ayrışmasıdır; 2.reaksiyon, hidrojen bağının etkisi altında kısmi HF ve F'nin kombinasyon reaksiyonudur ve 3. reaksiyon, hidrojen bağının etkisi altında HF molekülünün çoklu reaksiyonudur. Çözeltideki aktif bileşenler, hidrojen bağları HF arasındakilerden daha zayıf olan HF_2 ve $(HF)_2$'dir. Böylece, reaksiyon sırasında daha kolay kırılırlar, böylece reaksiyonu hızlandırırlar (Maurice ve ark., 2001). Bazı insanlar ayrıca HF_2'deki H-F bağının, bir kompleks oluşturmak için hidrojen bağı ile Si atomu üzerindeki O-H bağı ile bağlanabileceğini öne sürmektedir (Styriakova ve ark., 2003). Daha sonra, HF'deki F, iyon, Si atomuna nükleofilik bir saldırı üretir ve bu da reaksiyonun ilerlemesine neden olur. Bu nedenle, HF kuvarsı etkili bir şekilde arındırabilir. Örneğin, Feldispat ve kuvars, Eqs'de HF ile aşağıdaki gibi reaksiyona girer (Pan ve ark., 2022; Knotter, 2000).

$$NaAlSi_3O_8 + 22HF \rightarrow NaF + AlF_3 \downarrow + 3H_2SiF_6 + 8H_2O \quad (2.7)$$

$$KAlSi_3O_8 + 22HF \rightarrow KF + AlF_3 \downarrow + 3H_2SiF_6 + 8H_2O \quad (2.8)$$

$$CaAlSi_3O_8 + 22HF \rightarrow CaF_2 \downarrow + 2AlF_3 \downarrow + 2H_2SiF_6 + 8H_2O \quad (2.9)$$

$$4SiO_2 + 18HF \rightarrow 3SiF_6 + H_2SiO_3 + 5H_2O \quad (2.10)$$

Reaksiyon formülünden, tek asit HF'nin Feldispat safsızlıkları ile reaksiyonunun, yeni safsızlıklar oluşturmak için kuvarsa karıştırılacak olan AlF ve CaF_2 çökeltisi üreteceği görülebilir. Ek olarak, Fe, SiF_4 gazına ayrışması kolay olan ve kuvarsın saflaştırma verimini daha da azaltan gaz halindeki bir asittir. Bu nedenle, karışık asit liç işlemi bu sorunu çözebilir. HF içeren karışık asit liç reaksiyonu denklemi aşağıdaki gibidir (Pan ve ark., 2022).

$$2NaAlSi_3O_8 + 28HF + 4H^+ \rightarrow 2Na^+ + 2AlF_2^+ + 6SiF_4 \uparrow + 16H_2O \quad (2.11)$$

$$2KAlSi_3O_8 + 28HF + 4H^+ \rightarrow 2K^+ + 2AlF_2^+ + 6SiF_4 \uparrow + 16H_2O \quad (2.12)$$

$$CaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 18HF + 4H^+ \rightarrow Ca^+ + 3AlF_2^+ + 3SiF_4 \uparrow + 12H_2O \quad (2.13)$$

$$4SiO_2 + 18HF \rightarrow 3SiF_6 + H_2SiO_3 + 5H_2O \quad (2.14)$$

Yukarıdaki karışık asit liç reaksiyonu denkleminden, AlF_3 ve CaF_2'nin çökelmesinin karışık asit tarafından çözülebileceği ve daha sonra kuvarsın ekstraksiyon saflığını artıran iyon

formunda çıkarılabileceği görülebilir. Bununla birlikte, SiF_4'ün gaz difüzyonu durdurulamaz, bu da kuvars verimini azaltır. Kuvarsın asit liçi araştırma noktası olarak alınmalıdır.

Oksalik ve fosforik asit liçi.

Oksalik asit, kimyasal formülü HOOC-COOH olan orta mukavemetli bir organik asit olan bir dikarboksilik asit olan kuvarsın asit liçi için kullanılan başka bir asittir. Oksalik asit, kuvars parçacıklarının yüzeyindeki demir (III) oksit-hidroksit filmlerini HCl ve sülfürik asitten daha hızlı çözer ve daha kararlı şelatlama iyonları üretir. Bunun nedeni, demir tarafından sağlanan serbest orbitalin ve oksalik asitteki oksijen iyonu tarafından sağlanan yalnız elektron çiftinin, daha kararlı bir iç kompleks tuz oluşturmak için d2sp3 ile hibritleşebilmesidir. Ek olarak, oksalik asitteki okso-anyonlar, kuvars parçacıklarının yüzeyine bağlı safsızlıkları yakalayabilen kuvarstakilerden daha elektronegatiftir. Demir elementinin oksalik asit ile kimyasal reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir (Pan ve ark., 2022).

$$Fe^{3+} + [C_2O_4]^{2-} \rightarrow [Fe(C_2O_4)]^{+} \tag{2.15}$$

$$[Fe(C_2O_4)]^{+} + [C_2O_4]^{2-} \rightarrow [Fe(C_2O_4)_2]^{-} \tag{2.16}$$

$$[Fe(C_2O_4)_2]^{+} + [C_2O_4]^{2-} \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \tag{2.17}$$

Karışık asitte oksalik asit ve diğer asitlerin liçi oksalik asidin kompleksleşmesinde daha büyük bir rol oynayabilir. Alüminyum durumunda, safsızlık Al'ın oksalik asit içeren asitle karışık reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Jin-Sheng Li ve ark., 2010).

Ek olarak, H+ iyonlaşması sırasında üretilen H_3PO_4'ün PO iyonları da demir iyonlarına karşı büyük bir kompleksleşme kabiliyetine sahiptir. Hatta, demir safsızlıklarının kuvarstan $H_2C_2O_4$ aynı koşullar altında giderilmesinden daha yüksek bir oranda giderilebilirliği (Zhang ve ark., 2022). Demir elementinin fosforik asit ile kimyasal reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir

$$8H^{+} + 4PO_4^3 + Fe_2O_3 \rightarrow [Fe(PO_4)_2]^3 + [Fe(HPO_4)_2]^{-} + 3H_2O \tag{2.18}$$

Demirin kuvars ve diğer endüstriyel minerallerden organik ve inorganik asitler kullanılarak uzaklaştırılmasında sıcaklık, pH ve reaktif derişiminin etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Genel olarak, oksalik asit liçinde optimum pH 2,5-3 olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda sıcaklığın, özellikle demir uzaklaştırma kinetiği açısından önemli olduğu görülmektedir (Pan ve ark., 2022).

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 ayrıca düşük miktarda Fe^{+2} ilavesinin liç verimine olumlu katkı yaptığı da bildirilmiştir Pan ve ark., 2022; Lee ve ark., 2007).

Mısır kumları için (Shaban ve AbuKhadra, 2016) gerçekleştirilen çalışmada, 8 gm/T oksalik asit konsantrasyonu, 95 °C sıcaklık ve 120 dk liç süresi çalışma koşulları, demirin maksimum giderimi için en iyi koşullarıdır (%82). Nihai ürün, seramik, silisyum karbür, silikon metal ve güneş pilleri için silikon üretiminin gereksinimlerini karşılayan yüksek silika içeriği (%99,683 SiO_2) ve daha düşük demir içeriği (% 0.017) çalışmaları yapılmıştır.

Çine kuvarsitleri için (Pan ve ark., 2022) yapılan çalışmada; kullanılan kuvars cevheri fiziksel ve kimyasal zenginleştirme işlemlerinden geçirildikten sonra, saflaştırılmış kuvars ürünü elde edilmiştir. Elde edilen en iyi ürünün SiO_2 içeriği %99,84, toplam safsızlığı (Fe_2O_3 ve TiO_2 içeriği) ise 71 ppm olarak belirlenmiştir.

Eski endüstriyel güçlü asitlerin yerini almak için demir ve alüminyum safsızlıklarını ayrıştırarak kuvars kumunu zenginleştirmek için yeni bir "yeşil" çözücü sunuldu. Çözücü, toksik olmayan, yenilenebilir asitler ve çok seyreltilmiş bir HClten oluşan "yeşil" bir karışımdır. Nihai verim, süzülmüş kalıntısı yıkanır ve daha sonra 25 dakika boyunca ultrason altında 4 g / l Na_2CO_3 çözeltisinde tekrar süzülürse sırasıyla %79,1 ve %42,3'e şeklinde oluşmuştur (Li a ve ark., 2016).

Yapılan diğer çalışmada, çok seyreltik karışık asitlerle endüstriyel kuvars kumlarından daha fazla safsızlık alüminyumu ayırmak için çok daha "yeşil" ve zararsız bir liç yöntemi sunulmuştur. Ultrasonik yardımıyla, alüminyum ayrım yüzdesi sırasıyla %52,5 / %53'e, yani 30 ° C / 80 ° C'de 17.4 ppm / 17.7 ppm'ye ulaşmıştır. Bu sonuçlar, dünyaca ünlü bir kuvars kumu tedarikçisi tarafından sağlanandan 4.4 / 4.7 ppm daha düşüktür ve liç koşulları diğer karşılaştırılabilir yöntemlerle karşılaştırıldığında çok daha hafiftir. Karışık asitteki hidrojen klorür konsantrasyonu diğerlerinin sadece %10'udur, liç sıcaklığı çok daha düşüktür. Aynı zamanda, çalışma süresi diğerlerinin sadece %13-20'sidir, bu nedenle endüstriyel güçlü asitlerin kirliliği önemli ölçüde azalır (Li ve ark., 2010).

Çizelge 2.3. Kuvarsın kimyasal yöntemlerle saflaştırılması ile ilgili olarak yapılmış diğer çalışmalar

Cevher	**Giriş Fe_2O_3 (%)**	**Reaktif**	**Çıkış Fe_2O_3 (%)**	**Fe_2O_3 Uzaklaştırma Verimi (%)**	**Kaynak**
Kuvars Kumu	302 ppm	Oksalik asit	163 ppm	%46,1	Ubaldini ve ark., 1996
Kuvars Kumu	420 ppm	H_2SO_4	84 ppm	%80	Banza ve ark., 2006
Kuvars Kumu	3150 ppm	Oksalik asit	94 ppm	%97,02	Arslan ve Bayat, 2009
Kuvars Kumu	481 ppm	Fosforik asit	110 ppm	%77,1	Zhang ve ark., 2012

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler ve genel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmektedir. Silis kumunda Al, Fe çözündürülmesinde sodyum hidroksit, organik ve inorganik asitler kullanılmıştır. Kullanılan organik asitler; oksalik asit, inorganik asitler ise sülfürik asit, kral suyu (nitrik asit %75-HCl %25) ve HCltir.

Çizelge 3.1. Kimyasal malzemeler ve genel özellikleri

Kimyasal Malzeme	Markası	Saflığı	Kullanım Amacı
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck	>%97	Al çözeltiye alınması
HCl	Merck	%37	Fe çözeltiye alınması
Sülfürik Asit (H_2SO_4)	Merck	%98	Fe çözeltiye alınması
Oksalik Asit	Merck	%99	Fe çözeltiye alınması
Fluorik Asit	Merck	%38	Fe çözeltiye alınması
Asetik Asit	Merck	%100	Fe çözeltiye alınması



Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar

Numune öğütmeleri Herzog marka halkalı tip öğütücü kullanılmıştır. Numunelerin hazırlanması, kalsinasyon işlemleri ve elde edilen ürünlerin cam yapısının oluşturulması amacıyla Protherm marka yüksek ısı fırınında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar ihtiyaç doğrultusunda 450-1300 °C ısı derece aralığında gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler platin krozeler içine hazırlanarak eritiş çalışmalarına tabi tutulmuştur. Deney çalışmalarının her aşamasında ağırlık tartımları hassas terazi kullanarak yapılmıştır. Özellikle cam harman hazırlama çalışmalarında virgülden sonra 4 hane olarak tartım gerçekleştirilmiştir.

Kurutma işlemi sonrası, hassas tartım öncesinde numuneler desikatörde bekletmek sureti ile nem alımı önlenmiştir. Liç çalışmalarından sonra numuneler scrub- yıkama işlemine tabi tutulmuş olup çalışmalar Sepor marka flotasyon cihazında 600 – 1.200 rpm devir aralıklarında gerçekleştirilmiştir.

Scrub işlemleri ve liç işlemleri sırasında pH ölçümleri standart pH kâğıtları ile gerçekleştirilmiştir.

Yıkama sonrası numunelere filtrasyon işlemi uygulanmış olup geçirgenlik tane boyutlarına göre 2 – 10 mikron geçirgenlik özelliklerine sahip (mavi- beyaz bant) fitre bezleri kullanılarak süzme ve ayrıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Liç çalışmaları farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş olup, çalışmalar için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, ısı ölçümü için kalibreli termometre ve manyetik balık kullanılarak 50-100 °C aralığında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalar sırasında ısı derecesi, asit dayanım özellikleri ve kontaminasyonun önlenmesi amacı ile cam – yüksek ısıya dayanıklı plastik beherler kullanılmıştır. Öğütme işlemleri sonrası oluşabilecek olası serbest demir kirlenmelerinin önlenmesi amacı ile Mıknatıs A.Ş. firmasına ait 10.000 gauss akı gücüne sahip yaş manyetik ayrıcı cihazı kullanılmıştır.

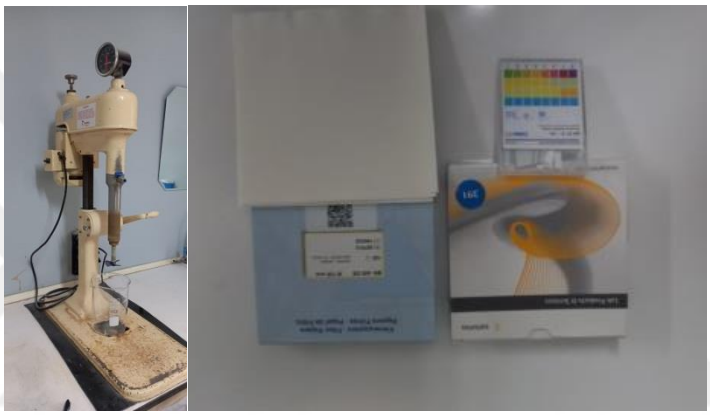
Kullanılan ekipmanların görüntüleri Şekil 3.2., Şekil 3.3., Şekil 3.4., Şekil 3.5. de verilmiştir.



Şekil 3.2. Herzog Öğütücü, Protherm marka yüksek ısı fırını / Platin krozeler



Şekil 3.3. Hassas Terazi / Desikatör



Şekil 3.4. Scrub Cihazı / Filtre- pH Kâğıdı



Şekil 3.5. Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

3.2. Yöntem

3.2.1. Karakterizasyon Testleri

Doktora çalışması kapsamında, seçilen tüm numunelerin kimyasal, mineralojik ve fiziksel özellikleri tanımlanmış olup, deneysel çalışmalarda, SiO_2 kaynağı olarak Camiş Madencilik Kum Hazırlama Tesisleri (Bilecik Numune (BK), Karabük Numune (KRK), Kiraztepe Numune (KTK)) proseslerinden oluşan standart dışı kumtaşları kullanılmıştır.

Malzemeler 105 °C'de 24 h etüv yardımı ile kurutulmuştur. Kumun kristal faz, kimyasal ve yüzey analizleri X-Işını Difraktometresi (XRD), X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazları ile incelenmiştir. Fiziksel boyut analizleri Mastersizer 2000 cihazı ile incelenmiştir, elementer incelemeler İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP) cihazında gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal bileşimi Rigaku Primus II spektrometre cihazıyla belirlenmiştir. Kurutulmuş numune, Lityum Tethraborat hazırlanarak, platin eritiş krozelerinde eritilerek, tablet haline dönüştürülmüştür. Oluşturulan tabletler Oksit elementleri şeklinde analiz edilmiştir. Numunenin ölçümü üç paralelde yapılarak sonuçların ortalaması alınmıştır. Elde edilen kimyasal ortalama bileşim, deneysel sonuçlar bölümünde verilmektedir. Sertifikalı standartlar kullanılarak kalibrasyondan analiz edilmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerin kristalografik özellikleri X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuKα tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert-Pro marka XRD cihazı ile incelenmiştir. Toz haldeki numuneler, alüminyum numune kabına boşaltılmış ve düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analize hazırlanmışlardır. Üretilen ürünlerin düşük açı XRD analizleri 0.6-8.0° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. Elde edilen XRD diyagramları deneysel sonuçlar bölümünde yer almaktadır. Rietweld programı ile analiz edilmiştir.

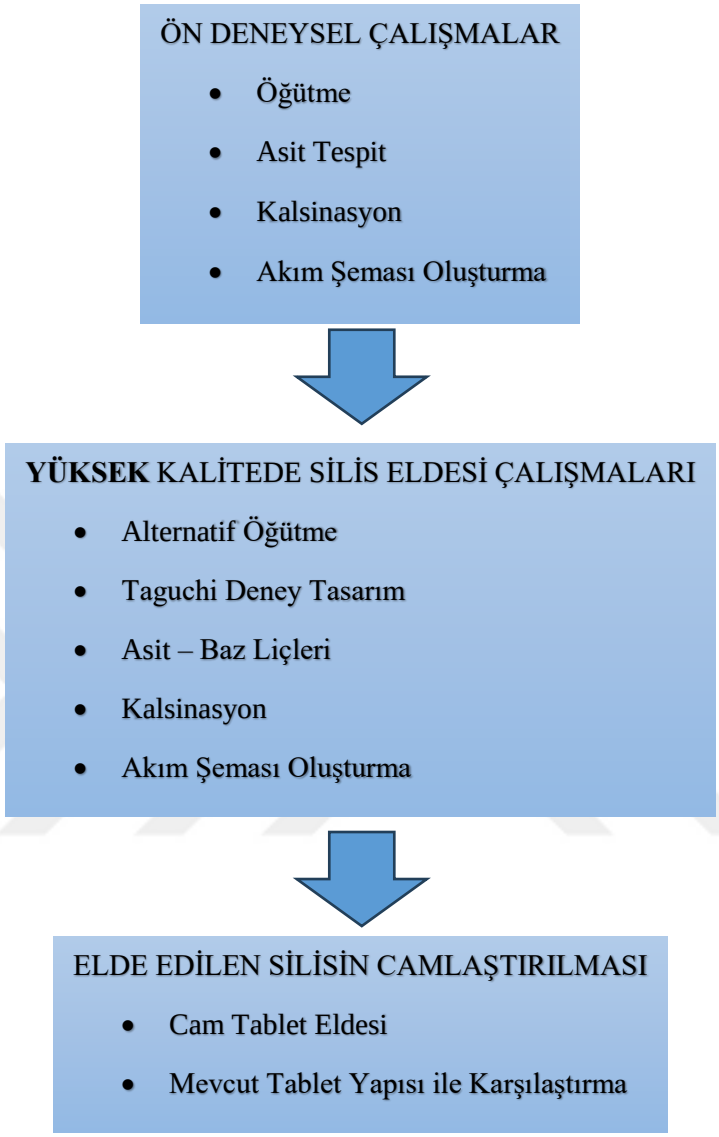
Elde edilen ürünlerin termal özellikleri Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG termogravimetri cihazında incelenmiştir. Analizler farklı ısıtma hızlarında (5, 15 ve 20 °C/dak), 30-700 °C sıcaklık aralığında, 200 mL/dk'lık azot akış hızında platin kroze kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TG/DTA çekimleri için oluşturulan ölçüm koşulları çizelge 3.2'de verilmiştir. Mikroyapısal özellikleri CamScan Apollo 300 SEM cihazında incelenmiştir. Numuneler yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenmiş ve altın ile kaplanarak analize hazır hale getirilmişlerdir.

Çizelge 3.2. TG/DTA deney koşulları

Temperature Program	Cel	Cel	Cel/min	Min	S	Gas1	Gas2	Store
TG/DTA	30	1450	10	0	0,5	On	Off	On
Comment	Gas1: azot							
	Gas2: oksijen							

3.2.2. Deneysel Çalışmalar

Çalışmalar üç ana başlık altında incelenmiştir (Şekil 3.6.):



Şekil 3.6. Deneysel Çalışma Akım Şeması

1. Madde 1. Ön Deneysel Çalışmalar

Yüksek Silis içerikli hammaddelere ön deney çalışma işlemleri uygulanarak zenginleştirme akım şemasının oluşturulması,

- Cevherler halkalı tip öğütücüde öğütülerek boyut küçülmesi planlanmıştır.
- Öğütülmüş numunelerin farklı asitlerle muamele edilerek en uygun asit, derişim sıcaklık tespiti yapılmıştır.
- Kalsinasyon koşulları belirlenmiştir.
- Elde edilen veriler ışığında akım şeması oluşturulmuş ve aşağıdaki çalışmalar gerçekleştirilmiştir.
- Öğütülen cevher Al çözündürülmesi NaOH çözeltisi içerisine beslenerek 24 h boyunca karıştırılmıştır.
- İşlem sonrası oluşan pulp süzülmüş ve titrasyon işlemine tabi tutulmuştur.
- Bu işlem sonrası yeniden filtrasyon yapılmış ve filtre üzerinde kalan malzeme Fe çözündürülmesi için liç işlemine tabi tutulmuştur.
- İşlem sonunda pulp süzülmüş ve kurutulmuştur.
- Katı kısım kurutulduktan sonra kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.
- Kalsinasyon sonrası ürün XRF analizi ile kimyasal kompozisyon kontrolü yapılmıştır.

2. Madde 2. Belirlenen ön çalışma koşulları ışığında yüksek kalitede SiO_2 ($SiO_2 \geq$ %99, 9) eldesi,

- Ön deneyler ile belirlenen koşullara göre oluşturulan akım şeması revizyonu yapılarak yeni bir akım şeması oluşturulmuştur.
- Deneysel tasarımlar taguchi deney tekniği ile ele alınarak yeniden değerlendirilmiştir.
- Oluşturulan yeni akım şemasına göre aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.
- Cevher halkalı tip öğütücü modifiye edilerek öğütülmüştür.
- Öğütülmüş malzeme kuru manyetik separatörden geçirilmiştir.
- Ön kalsinasyon işlemi uygulanmıştır.
- Cevher Al çözündürülmesi NaOH çözeltisi içerisine beslenerek 8 h boyunca karıştırılmıştır.
- İşlem sonrası oluşan pulp süzülmüş ve süzüntü scrub edilmiş ve titrasyon işlemine tabi tutulmuştur.
- Filtre üstü kalan malzeme scrub edilerek yeniden filtre edilmiş filtre altı süzüntü ana süzüntü ile birleştirilmiştir.
- Bu işlem sonrası yeniden filtrasyon yapılmış ve filtre üzerinde kalan malzeme Fe çözündürülmesi için liç işlemine tabi tutulmuştur.
- İşlem sonunda pulp scrub edilerek süzülmüş ve kurutulmuştur.
- Katı kısım kurutulduktan sonra kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

- Kalsinasyon sonrası ürün XRF analizi ile kimyasal kompozisyon kontrolü yapılmıştır.

3. Madde 3. Elde edilen yüksek kalitede silisin camlaştırılması ve standart cam ürünle karşılaştırılması.
   - Standart cam kompozisyonu reçetesi ile elde edilen yeni üründen alternatif ısıda cam tablet oluşturulmuştur.
   - Yeni elde edilen cam tabletin özellikleri standart cam ile mukayese edilmiştir.

Ön Deney Çalışmaları

Çalışmalarda ilk olarak tane boyutlaması yapılmış tüm numuneler halkalı tip öğütücü yardımı ile 150 saniye boyunca öğütülmüştür.

Öğütme sonrası hazırlanan numunelere, baz ve asitler ayrı ayrı kullanılarak gerçekleştirilen ön çalışmalarla, farklı sıcaklık, süre, katı oranı, molarite değerlerinde liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalara ait deney koşulları aşağıdaki Çizelge 3.3., Çizelge 3.4., Çizelge 3.5., Çizelge 3.6., Çizelge 3.7. çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 3.3. Asit Belirleme Ön Deney Çalışmaları Koşulları

Faktör	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3	Seviye 4
Asit Türü	HCl	Sülfürik Asit	Oksalik Asit	Kral Suyu
Süre (h)	2	2	2	2
Katı Oranı (%)	10	10	10	10
Molarite (M)	8	6	0,25	5
Sıcaklık (°C)	50	50	50	50

Çizelge 3.4. Asit Belirleme Ön Deney Çalışmaları Koşulları

Faktör	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Asit Türü	HCl	Sülfürik Asit	Oksalik Asit
Süre (h)	1	1	1
Katı Oranı (%)	10	10	10
Molarite (M)	0,5	0,5	0,5
Sıcaklık (°C)	100	100	100

Çizelge 3.5. Asit Belirleme Ön Deney Çalışmaları Koşulları

Faktör	Seviye 1	Seviye 2
Asit Türü	HCl	Sülfürik Asit
Süre (h)	1	1
Katı Oranı (%)	10	10
Molarite (M)	3	3
Sıcaklık (°C)	100	100

Çizelge 3.6. Asit Belirleme Ön Deney Çalışmaları Koşulları

Faktör	Seviye 1	Seviye 2
Asit Türü	HCl	Oksalik Asit
Süre (h)	1	1
Katı Oranı (%)	5	5
Molarite (M)	5	0,5
Sıcaklık (°C)	100	100

Çizelge 3.7. Sıcaklık ve Süre Belirleme Ön Deney Analiz

Faktör	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Asit Türü	1	2	4
Süre (h)	10	10	10
Katı Oranı (%)	0,25	0,25	0,25
Molarite (M)	25	50	100

Ürünler filtre edilerek su ve reaktiften arındırıldıktan sonra etüvde kurutulmuş, kurutma sonrası Al, Fe değerlerinin kimyasal analiz tespiti için XRF kullanılarak analiz edilmiştir.

Tespit edilen Al, Fe çözünme verimlerinin ve Kızdırma Kaybı değerleri hesaplanması ve nihai ürün kazanım verimlerinin belirlenmesi için aşağıda verilen eşitliklerden yararlanılmıştır.

$$Fe \quad \text{Çözünme Verimi } (\%) = \frac{(Besleme\ Fe \quad (\%) - \text{Ürün } Fe \quad (\%))}{Besleme\ Fe \quad (\%)} * 100 \tag{3.1}$$

$$Al \quad \text{Çözünme Verimi } (\%) = \frac{(Besleme\ Al \quad (\%) - \text{Ürün } Al \quad (\%))}{Besleme\ Al \quad (\%)} * 100 \tag{3.2}$$

$$\text{Kızdırma Kaybı } (\%) = \frac{(Besleme\ Ağırlık\ (gr) - Çıkış\ Ağırlık(gr))}{Besleme\ Ağırlık(gr)} * 100 \tag{3.3}$$

$$\text{Kazanım Verimi}(\%) = \frac{(Besleme\ Malzeme\ Miktarı(gr) - \text{Ürün } Malzeme\ Miktarı(gr))}{Besleme\ Malzeme\ Miktarı\ (gr)} * 100 \tag{3.4}$$

Liç sonrası kızdırma kaybının düşürülmesi için farklı sıcaklıklarda kalsinasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.8. de ön deney kalsinasyon sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 3.8. Kalsinasyon Sıcaklık Belirleme Ön Deney Analiz

Parametre	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Süre (h)	1	1	1
Sıcaklık (°C)	700	900	1.100

Kalsinasyon sonrası ürünlerin kimyasal içeriklerinin tespiti XRF kullanılarak analiz edilmiştir.

Saf Silis Elde Çalışmaları

Çalışmalarda ilk olarak tane boyutlaması revizyonu yapılmış tüm numuneler halkalı tip öğütücü modifikasyonu yapılması sonucu bilye yardımı ile öğütülmüştür.

Öğütme sonrası hazırlanan numunelere, baz ve asitler ayrı ayrı kullanılarak gerçekleştirilen ön çalışmalarla, farklı sıcaklık, süre, katı oranı, molarite değerlerinde liç işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, Taguchi deneysel tasarım metodu ile zenginleştirme çalışma sonuçları optimize edilmiş olup, izlenen yöntemler aşağıda sunulmuştur.

- Probleminin Tanımlanması

Parametre seçimi, Parametrelerin seviyelerinin belirlenmesi, kontrol edilebilen veya kontrol edilemeyen olarak ayrılması, aralarında etkileşim olup olmadığının kontrol edilmesi Taguchi faktörleri kontrol edilemeyen (gürültü) ve kontrol edilebilen faktörler olarak iki gruba ayırır. Deneyde dikkate alacağımız faktörler kontrol edilebilen faktörlerdir. Bu faktörleri deney ekibi mümkün olduğunca azaltmalıdır. Fazla olması halinde deneyin süresi ve maliyeti katlanarak artacaktır. Çalışmanın yapılabilmesi için değişkenlerden bazıları deneyin dışında tutulur. Bu kararı vermek için deneyimli kişilerin fikirleri alınır ve bununla da yetinilmez belirlenen tüm değişkenleri içeren hazırlık deneyi yapılır. Hazırlık deneyi sonucunda önemsiz değişkenler deney dışı bırakılır. Deneye dâhil edilmeyen faktörlerin neden dahil edilmedikleri belirtilir. Kontrol edilebilen faktörlerin düzey sayısı mümkün olduğunca küçük tutulmaya çalışılmalıdır. Faktörlerin alt ve üst düzeyleri arasındaki aralık çok küçük olursa faktörün etkisi görülmeyebilir, çok büyük olursa o faktör deneyin sonucuna (kalite değişkenindeki değişimlere) hâkim duruma gelir ve diğer faktörlerin etkilerinin saptanması güçleşebilir. Bu sebeple her bir faktör için uygun düzeylerin belirlenmesi çok önemlidir. Deneye dâhil edilmeyen faktörlerin değerleri deney sırasında sabit kalır (Özüak, 2008).

- Taguchi deney tasarım matrisinin oluşturulması

Deneye dahil edilen faktör ve incelenecek etkileşim sayısına bakarak bir ortogonal düzen seçilir. Ortogonal düzen faktörlerin minimum sayıda test ile değerlendirilmesini sağlar. Ortogonal dizilerin seçiminde faktörlerin toplam serbestlik derecesine bakılır. Kullanılacak dizinin tipi için de faktörlerin düzey sayısına bakılır. Bir faktörün serbestlik derecesi, faktörün seviye sayısının 1 eksiğidir. Grubun serbestlik derecesi ise tüm faktörlerin serbestlik dereceleri toplamıdır (Özüak, 2008; Aydın, 1994; Canıyılmaz ve Kutay, 2003).

Bu tez çalışmasında deney tasarımında dört parametre üç seviyeli olacak şekilde L27 ortagonal düzeninde oluşturulmuştur (Çizelge 3.9, Çizelge 3.10.)

Çizelge 3.9.Tasarım İçin Kullanılan Parametreler

Faktör	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Molarite (M)	A	B	C
Sıcaklık (°C)	T1	T2	T3
Süre (h)	I	II	III
Katı Oranı (%)	A	Ω	Θ

Çizelge 3.10. Taguchi L27 Deneysel Tasarım Dizaynı

Deney No	**Molarite (M)**	**Sıcaklık (°C)**	**Süre (h)**	**Katı Oranı (%)**
1	A	T1	I	A
2	A	T1	I	A
3	A	T1	I	A
4	A	T2	II	Ω
5	A	T2	II	Ω
6	A	T2	II	Ω
7	A	T3	III	Θ
8	A	T3	III	Θ
9	A	T3	III	Θ
10	B	T1	II	Θ
11	B	T1	II	Θ
12	B	T1	II	Θ
13	B	T2	III	A
14	B	T2	III	A
15	B	T2	III	A
16	B	T3	I	Ω
17	B	T3	I	Ω
18	B	T3	I	Ω
19	C	T1	III	Ω
20	C	T1	III	Ω
21	C	T1	III	Ω
22	C	T2	I	Θ
23	C	T2	I	Θ
24	C	T2	I	Θ
25	C	T3	II	A
26	C	T3	II	A
27	C	T3	II	A

- Taguchi kayıp fonksiyonlarının ve performans istatistiklerinin seçilmesi, Minitab17 programı kullanılmış olup, program her yanıt özelliği için (yani ortalama, sinyal-gürültü oranı, standart sapma) bir yanıt tablosu hesaplar. Yanıt tabloları, yanıt üzerinde hangi faktörün en büyük etkiye sahip olduğunu ve faktörün hangi düzeyinin daha yüksek veya daha düşük yanıt karakteristik değerleriyle ilişkili olduğunu gösterebilir. Çalışmada en yüksek en iyi oranına göre seçim yapılmıştır.

$$S/N = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{y_i^2} \right] \quad (3.5)$$

- Minitab, yanıt tablolarını oluşturmak için aşağıdaki adımları kullanır:
    a. Her faktör düzeyi kombinasyonu için seçilen yanıt karakteristiğini hesaplar.
    b. Minitab, her faktör için, faktörün her seviyesindeki yanıt karakteristiğinin ortalamasını hesaplar.
    c. Minitab, her bir faktör için, en yüksek ortalama yanıt özelliği değerinden o faktörün seviyeleri için en düşük ortalama yanıt özelliği değeri olan delta değerini hesaplar.
    d. Delta değerlerinin yüksekten düşüğe doğru sıralandığı sıralamayı hesaplar.
- Deneyin planlanan adımlara göre gerçekleştirilmesi, (Üç tekrarlı)
- Deney Uygulama Sırasının Rassallaştırılması

Deneyi uygulama sırası rassal olmalıdır. Böylece hesaba katılmamış değişkenlik kaynakları deney sırasında oluşabilecek olumsuz sonuçları önler.

- Sonuçların Analiz Edilmesi (Varyans analizi)

Elde edilen gözlem değerlerinin analizinde, varyans analizi, faktör etkilerinin grafiksel gösterimi metodu, hesap tablosu metodu gibi yöntemler kullanılmaktadır. Test yapmanın amacı ürün veya proses değişimini kontrol etmek ve performansı etkileyen faktörleri bulup problemin çözümüne ilişkin karar vermektir. Varyans analizi (Analysis of Variance: ANOVA) test edilen parça gruplarının performansları arasındaki farklılığı göstermektedir. Varyans analizine F testi de denmektedir.

Her bir proses için sayısal verilere ulaşıldıktan sonra, en iyi verimlerin sağlandığı deney koşullarının oluşturduğu yeni bir akım şeması oluşturulmuş ve tüm numuneler için akım şemasına bağlı olarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

En yüksek verimde Al ve Fe çözündürme veriminin tespiti için farklı molarite, sıcaklık, süre ve %katı oranı seviyeleri belirlenmiştir.

Cam Tablet Elde Etme Çalışması

Genel olarak, gereksinim duyulan cam yapıcı ve özellik katıcı hammaddelerle harman çizelgesine göre hazırlanan harman, 5 dakika kadar kaşık yardımıyla, ardından 15 dakika döner karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra gereksinimlere göre, özel olarak hazırlanmış alümina ya da Pt-Rh potada 1450 ℃'de 2-5 saat ergitilmiştir. Ardından, oda sıcaklığında ya da önceden ısıtılmış metal tabla üzerine dökülerek şekillendirilmiştir. Tavlama cam bileşimine göre 450-580 ℃ arasında yapılır. Numune daha sonra serbest soğumaya bırakılmıştır. (İyiel A., 2009)

Yapılan çalışmada, cam yapıcı ve katkı hammaddelerle harman çizelgesine göre hazırlanan harman, 5 dakika kadar kaşık yardımıyla, ardından 15 dakika döner karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, Platin krozede 1300 ℃'de 2 saat ergitilmiştir. Ardından, fırın içinde Platin kapak şeklinde tablet kalıplarına dökülerek şekillendirilmiş ve bu şekilde 1300 ℃'de 2 saat daha ergitilmiştir. Numune daha sonra fırın dışına alınarak serbest soğumaya bırakılmıştır.

Elde edilen tablet kimyasal XRF analizleri ve renk testlerine tabi tutularak mevcut cam ürün ile karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Yüksek Silis İçerikli Kaynaklara Ön Çalışma İşlemleri Uygulanarak Zenginleştirme Akım Şemasının Oluşturulması

4.1.1. Hammadde

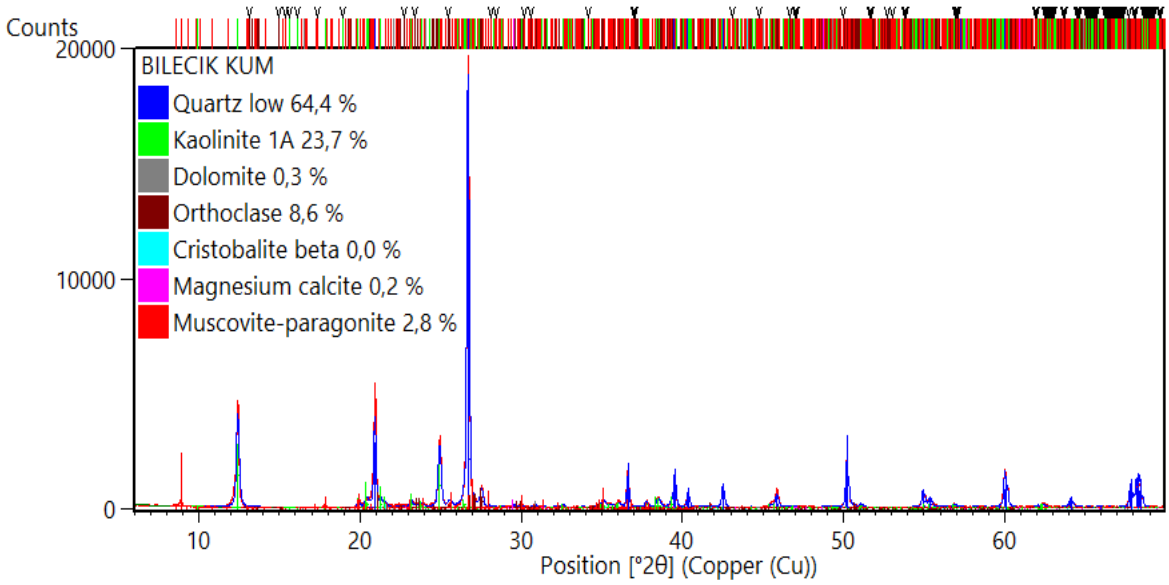
Deneysel çalışmalarda, SiO_2 kaynağı olarak Camiş Madencilik Kum Hazırlama Tesisleri (BK, KRK, KTK) proseslerinden oluşan standart dışı kumtaşları kullanılmıştır.

Malzemeler 105 °C'de 1 gün kurutulmuştur.

Elde edilen Kimyasal Analiz XRF sonuçları Çizelge 4.1'de paylaşılmıştır.

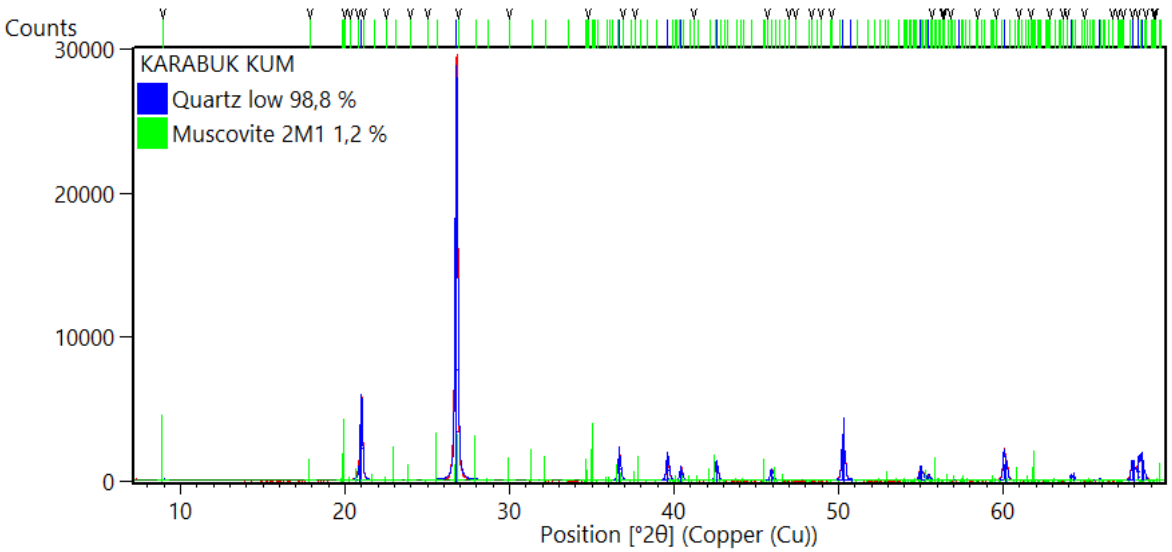
Çizelge 4.1. Deney Numuneleri XRF analiz sonuçları

Numune Açıklama	Elementler (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK
BK	77,90	14,41	0,726	0,174	0,17	0,09	0,02	1,93	4,58
KRK	96,00	2,03	0,189	0,277	0,06	0,08	0,00	0,43	0,93
KTK	98,90	0,49	0,044	0,112	0,03	0,00	0,00	0,12	0,30



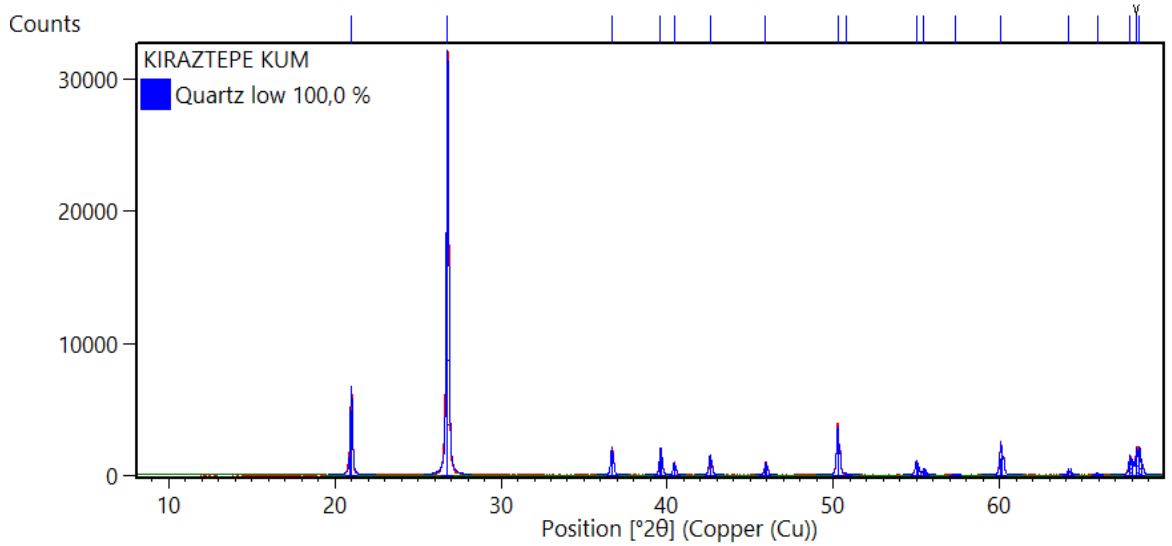
Şekil 4.1. BK Numunesi XRD Analizi

BK Numunesi: Kum ve kil grubundan kaloen-muskovit karışımı görülmüştür. Mineralojik olarak incelendiğinde %64,4 olarak serbest kuvars (SiO_2) içermektedir. Bunun yanında majör faz olarak kil grubundan %23,7 kaolen içermektedir. İlgili kumun XRF analiz sonucu incelendiğinde gözlenen Fe_2O_3 fazının mineralojik incelemeye göre hematit, vüstit, magnetit gibi serbest fazda değil kil içinde bağlı halde bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu kum numunesi içinde ayrıca Feldspat ailesine mensup ortoklas da bulunmaktadır. Numunede amorf fazlarda görülmüş olup, sonuçlar sadece kristal bölgenin sonuçlarıdır (Şekil 4.1.).



Şekil 4.2. KRK Numunesi XRD Analizi

KRK Numunesi: Yüksek oranda kuvars içermektedir, bir miktar muskovit yapısı tespit edilmiştir. Majör faz olarak serbest kuvars olmakla birlikte minör faz olarak mika grubundan muskovit gözlenmiştir. XRF analizinde gözlenen Fe_2O_3 fazının benzer şekilde mineralojik incelemeye göre hematit, vüstit, magnetit gibi serbest fazda olmadığı düşünülmektedir (Şekil 4.2.).

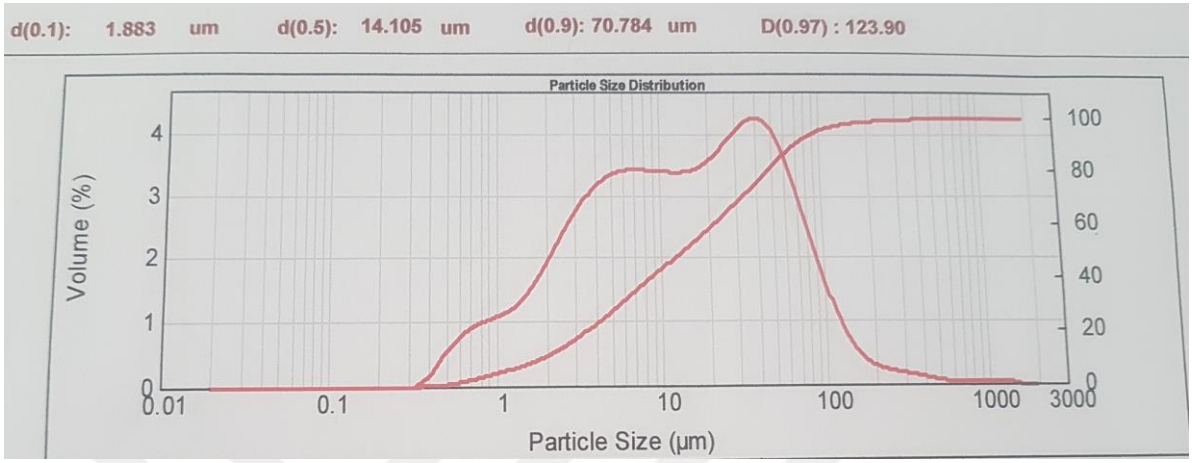


Şekil 4.3. KTK Numunesi XRD Analizi

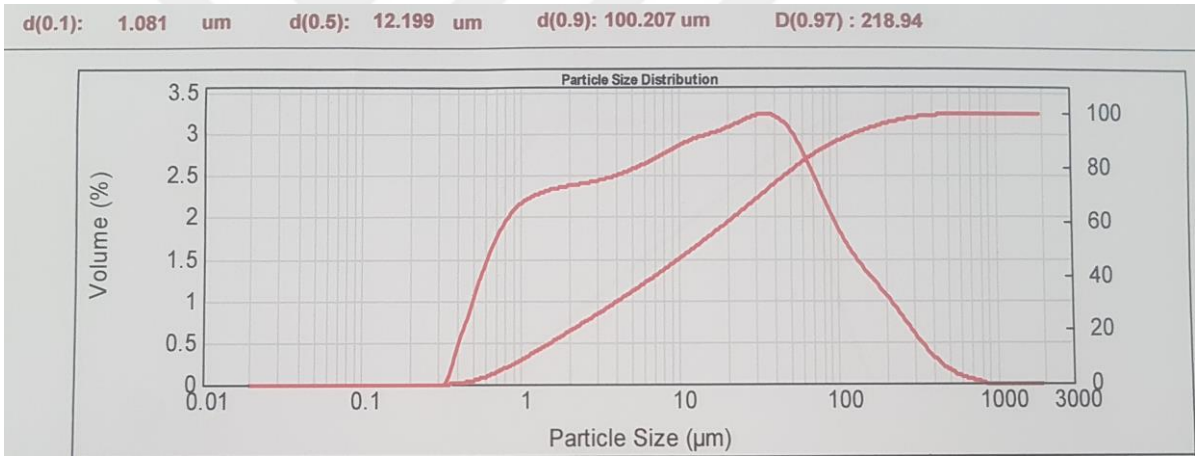
KTK Numunesi: Diğer iki kum numunesine göre en saf olanı olarak gözlenmektedir. XRD ile>%0,5 fazları tanımlamak zor olduğundan bir miktar safsızlık ihtiva ettiği, bu nedenle, Fe_2O_3 fazının ise tespit limitlerinin altında olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.3.).

4.1.2. Öğütme Ön Deneyler

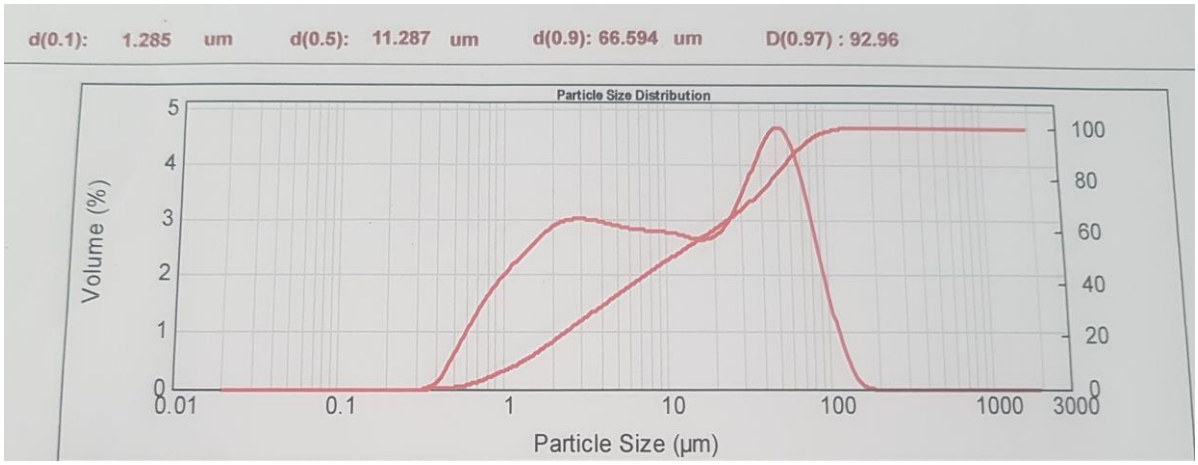
Halkalı tip öğütücü ile yapılan çalışmalarla 300 sn öğütme işlemleri yapılmıştır. Elde edilen ürünlere Malvern Mastersizer 2000 cihazı ile tane boyutu analizi uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.2. de paylaşılmış olup, deney görüntüleri Şekil 4.4., 4.5. ve 4.6. da verilmiştir.



Şekil 4.4. BK Numunesi Mastersizer Analizi



Şekil 4.5. KRK Numunesi Mastersizer Analizi



Şekil 4.6. KTK Numunesi Mastersizer Analizi

Çizelge 4.2. Ön Deney Çalışmaları Öğütme Sonrası Tane Boyut Analizi

	BK	**KRK**	**KTK**
d_{97} (µm)	123,90	218,94	92,96
d_{90} (µm)	70,78	100,21	66,59
d_{50} (µm)	14,11	12,20	11,29
d_{10} (µm)	1,88	1,01	1,29

Analiz sonuçlarında en yüksek tane boyutunun KRK numunesinde olduğu görülmüştür.

4.1.3. NaOH liçi ön deneyler

NaOH liçi için yapılan ön çalışmalarda literatür incelemelerinde karşılaşılan 2,5M -10M aralığı içerisinden 3M ve 5M NaOH seçimi yapılarak kullanılmıştır. Amorf silika üretme işlemi için kimyasal denklemler aşağıda verilmiştir. Boksit atığının sodyum hidroksit çözeltisinde çözünme reaksiyonu aşağıdaki eşitlikte verilmiştir. Boksit atığı ile sodyum hidroksit çözeltisi arasındaki reaksiyon sonucu sodyum aluminat ve su oluşmuştur. (H. Kısık, 2014)

$$SiO_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O \quad (4.1)$$

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SiO_2 + Na_2SO_4 + H_2O \quad (4.2)$$

$$Al_2O_3.3H_2O_{(s)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow 2NaAlO_{2(aq)} + 4H_2O_{(I)} \quad (4.3)$$

$$Al_2O_3.3H_2O_{(s)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow Al(OH)_3 + NaOH + H_2O_{(I)} \quad (4.4)$$

4.1.4. Asit Liçi Ön Deneyler

Yapılan ön çalışmalarda çeşitli organik ve inorganik asitlerin numunelerdeki Fe çözündürme verimleri incelenmiştir. Yapılan tasarımda ön çalışmalar olması nedeni ile dağınık düzende bir deney düzeneği oluşturularak ilk etkilerin incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak tüm numunelerdeki süre, katı oranı ve sıcaklık değerleri sabit tutularak HCl, Sülfürik Asit, Oksalik asit ve kral suyu asitlerinin Fe çözündürme verimlerine bakılmıştır.

Çizelge 4.3. BK Asit Belirleme Ön Deney Çalışmaları Fe Çözünme Verimi Mukayese

Asit Türü	Süre (H)	Katı Oranı (%)	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Fe Çözünme Verimi (%)
HCl	2	10	8	50	**88,71**
Sülfürik Asit	2	10	6	50	**90,50**
Oksalik Asit	2	10	0,25	50	69,56
Kral Suyu	2	10	5	50	85,67

Çizelge 4.4. KRK Asit Belirleme Ön Deney Fe çözünme Verimi Mukayese Sonuçları

Asit Türü	Süre (h)	Katı Oranı (%)	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Fe Çözünme Verimi (%)
HCl	2	10	8	50	59,79
Sülfürik Asit	2	10	6	50	56,08
Oksalik Asit	2	10	0,25	50	56,08
Kral Suyu	2	10	5	50	49,21

Çizelge 4.5. KTK Asit Belirleme Ön Deney Fe Çözünme Verimi Mukayese Sonuçları

Asit Türü	Süre (h)	Katı Oranı (%)	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Fe Çözünme Verimi (%)
HCl	2	10	8	50	48,15
Sülfürik Asit	2	10	6	50	81,48
Oksalik Asit	2	10	0,25	50	62,96
Kral Suyu	2	10	5	50	59,26

Yapılan ön çalışmalarda en etkin Fe çözünme verimini sağlayan asitlerin Çizelge 4.3., 4.4 ve 4.5. de görüldüğü gibi BK numunesi için HCl ve Sülfürik Asit, KRK numunesi için Oksalik Asit, HCl ve Sülfürik Asit, KTK numunesi için Oksalik Asit ve Sülfürik Asit olduğu tespit edilmiştir.

En etkili 3 asidin aynı molarite, ısı, katı oranı ve sürede KTK numunesine uygulanması sonucu Fe çözünme verimi karşılaştırması yapılmıştır.

Çizelge 4.6. En Etkin 3 Asidin Karşılaştırılması

Asit Cinsi	Molarite (M)	Katı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Fe Çözünme Verimi (%)
Oksalik Asit	0,5	10	100	1	84,71
HCl	0,5	10	100	1	29,34
Sülfürik Asit	0,5	10	100	1	40,08

Yapılan çalışmada 0,5M çözünürlükte, aynı süre, katı ve sıcaklık şartlarında oksalik asit veriminin en yüksek olduğu görülmüştür. Bu çalışma sonrası KTK numunesine aynı ısı, katı oranı ve sürede, aynı molarite şartlarında yeni bir deney uygulanmış olup bu deneydeki farklılık oda sıcaklığında çözünme miktarlarına göre molarite değerinin arttırılmıştır. Bu noktada oksalik asitin oda ısısında HCl ve sülfürik asit gibi yüksek molarite çözünürlüğe çıkamadığı tespit edilmiş ve bu nedenle Çizelge 4.6 da görüldüğü gibi deneylerde sadece HCl ve sülfürik asit kullanılmıştır.

Çizelge 4.7. Yüksek Molaritede En Etkin 2 Asidin Karşılaştırılması

Asit Cinsi	Molarite (M)	Katı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre(h)	Fe Çözünme Verimi (%)
HCl	3	10	100	1	81,82
Sülfürik Asit	3	10	100	1	39,94

Bu deneyde HCl daha üstün bir verim sağlamıştır. Sülfürik Asit verimi Çizelge 4.7 de görüldüğü gibi yapılan ilk çalışmaya yakın düşük bir sonuç vermiştir.

Çizelge 4.8. Yüksek Molaritede En Etkin Asit Deneyi

Asit Cinsi	Molarite (M)	Katı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Fe Çözünme Verimi (%)
HCl	5	10	100	1	87,33

Üçüncü çalışmada bir önceki çalışmada en iyi sonuç veren HCl derişimi 5M seviyesine yükseltilerek aynı şartlarda KTK numunesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada HCl %Fe çözünme veriminin yükseldiği görülmüştür. Bu verim ilk yapılan çalışmada Çizelge 4.8. de görüldüğü gibi oksalik asit ile elde edilen verimin üzerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9. Yüksek Çözünme Verimli 2 Asidin Karşılaştırılması

Asit Cinsi	Molarite (M)	Katı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Fe Çözünme Verimi (%)
Oksalik Asit	0,5	5	100	1	86,09
HCl	5	5	100	1	89,12

Bu kapsamda, yapılan son çalışmada en etkin 2 asitin, sabit süre, sıcaklık, katı oranı koşullarında karşılaştırılması gerçekleştirilmiş olup, çalışmalar sırasında katı oranı ilk çalışmalarda %10 seviyesinde iken bu çalışmada %5 olarak belirlenmiştir. Bu sayede asit etkilerinin de daha etkin gözlenebileceği düşünülmüş olup alınan verilere göre en yüksek verimli Fe çözünme işleminin Çizelge 4.9 da görüldüğü gibi 5M HCl içinde gerçekleştiği görülmüştür.

4.1.5. Sıcaklık ve Süre Ön Deneyler

Yapılan bu çalışmalarda sabit molarite ve katı oranında, sıcaklık ve süre belirleme testleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında oksalik asit kullanılmıştır.

Çizelge 4.10. BK Sıcaklık ve Süre Belirleme Ön Deney Analiz Sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı Oranı (%)	Molarite (M)	Fe ÇözünmeVerimi (%)
100	4	10	0,25	80,83
100	2	10	0,25	73,11
100	1	10	0,25	79,34
50	4	10	0,25	78,98
50	2	10	0,25	77,96
50	1	10	0,25	64,19
25	4	10	0,25	67,96
25	2	10	0,25	64,19
25	1	10	0,25	72,45

BK numunesi için sıcaklık ve süre değerlerinin etkin olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda eşit sürede sıcaklık farkı olmasına karşın çok yakın sonuçlar elde edilmiş olup, en yüksek kazanım veriminin Çizelge 4.10 da görüldüğü gibi 100℃ sıcaklık ve 4 h sürede gerçekleştiği görülmüştür

Çizelge 4.11. KRK Numunesi Sıcaklık ve Süre Belirleme Ön Deney Analiz Sonuçları

Sıcaklık (℃)	Süre (h)	Katı Oranı (%)	Molarite (M)	Fe Çözünme Verimi (%)
100	4	10	0,25	75,71
100	2	10	0,25	68,37
100	1	10	0,25	65,31
50	4	10	0,25	66,33
50	2	10	0,25	57,14
50	1	10	0,25	64,29
25	4	10	0,25	55,61
25	2	10	0,25	48,98
25	1	10	0,25	64,29

KRK numunesi için sıcaklık değerinin etkin olduğu görülmüştür. En yüksek kazanım verimi Çizelge 4.11 de görüldüğü gibi 100℃ sıcaklık ve 4 h sürede gerçekleştiği görülmüştür.

Çizelge 4.12.KTK Sıcaklık ve Süre Belirleme Ön Deney Analiz Sonuçları

Sıcaklık (℃)	Süre (h)	Katı Oranı (%)	Molarite (M)	Fe Çözünme Verimi (%)
100	4	10	0,25	80,89
100	2	10	0,25	79,84
100	1	10	0,25	77,78
50	4	10	0,25	78,48
50	2	10	0,25	77,78
50	1	10	0,25	74,67
25	4	10	0,25	74,07
25	2	10	0,25	74,93
25	1	10	0,25	74,07

KTK numunesi için sıcaklık ve süre değerlerinin etkin olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda eşit sürede sıcaklık farkı olmasına karşın çok yakın sonuçlar elde edilmiş olup, en yüksek kazanım verimi Çizelge 4.12 de görüldüğü gibi 100℃ sıcaklık ve 4 h sürede gerçekleştiği görülmüştür.

Yapılan tüm testlerde ortak olarak en etkin Fe çözünme veriminin 100℃ sıcaklık ve 4 h de gerçekleştiği görülmüştür.

4.1.6. Kalsinasyon Ön Deneyler

Çalışmada giriş numunelerinde KK (kızdırma kaybı) değerlerinin tespiti üzerine bu değerlerin uzaklaştırılması için sabit katı oranında farklı sıcaklıklarda kalsinasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.13. BK Numunesi Kalsinasyon Deneyleri

Deney Koşulları	Elementler (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK
BK Referans	77,90	14,41	0,726	0,174	0,17	0,09	0,02	2	4,58
700°C 1 h	81,66	14,75	0,724	0,176	0,18	0,11	0,05	2	0,35
900°C 1 h	81,95	14,82	0,721	0,179	0,18	0,11	0,04	2	0
1100°C 1 h	81,98	14,79	0,725	0,179	0,18	0,11	0,03	2	0

BK numunesi için yapılan kalsinasyon deneylerinde kızdırma kaybının kaybolduğu olduğu en düşük kalsinasyon sıcaklığı Çizelge 4.13 de görüldüğü gibi 900 ℃ olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.14. KRK Numunesi Kalsinasyon Deneyleri

Deney Koşulları	Elementler (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK
KRK Referans	96,00	2,03	0,189	0,277	0,06	0,08	0,00	0,43	0,93
700°C 1 h	96,37	2,26	0,199	0,292	0,03	0,10	0	0,49	0,26
900°C 1 h	96,7	2,2	0,197	0,29	0,03	0,09	0	0,49	0
1100°C 1 h	96,65	2,2	0,197	0,288	0,07	0,09	0	0,49	0

KRK numunesi için yapılan kalsinasyon deneylerinde kızdırma kaybının kaybolduğu olduğu en düşük kalsinasyon sıcaklığı Çizelge 4.14 de görüldüğü gibi 900 ℃ olarak tespit edilmiştir.

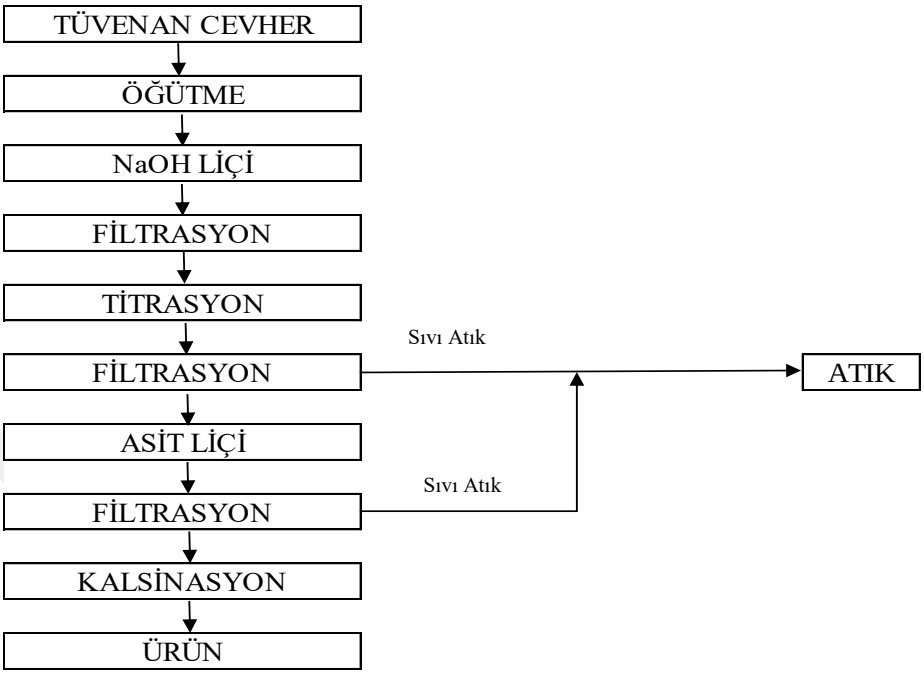
Çizelge 4.15. KTK Numunesi Kalsinasyon Deneyleri

Deney Koşulları	Elementler (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK
KTK Referans	98,90	0,49	0,044	0,112	0,03	0,00	0,00	0,12	0,30
700°C 1 h	99,10	0,44	0,027	0,111	0,02	0,01	0	0,11	0,19
900°C 1 h	99,26	0,45	0,028	0,109	0,03	0	0	0,11	0
1100°C 1 h	99,28	0,44	0,028	0,111	0,03	0	0	0,11	0

KTK numunesi için yapılan kalsinasyon deneylerinde kızdırma kaybının kaybolduğu olduğu en düşük kalsinasyon sıcaklığı Çizelge 4.15 de görüldüğü gibi 900 ℃ olarak tespit edilmiştir.

4.1.7. Ön Zenginleştirme Çalışması

Bu kapsamda yapılan benzer zenginleştirme çalışmaları da göz önünde bulundurularak bir akış şeması oluşturulmuş ve deneylere başlanmıştır (Tosun ve ark., 2019; Wang ve ark., 2014; Han ve ark., 2019).



Şekil 4.7. Ön Deney Akım Şeması

Oluşturulan akım şemasında (Şekil 4.7.) ilk olarak tane boyutu optimizasyonun sağlanması için öğütme işlemi planlanmıştır. Öğütülmüş cevherin ihtiva ettiği Al'nin çözündürülmesi için belirlenen derişimde hazırlanmış NaOH çözeltisi ile belirlenen sıcaklık, devir ve sürede liç işlemine tabi tutulmasına karar verilmiştir. Bu aşamadan sonra çözünmüş Al'nin ortamdan uzaklaştırılması için filtrasyon işlemi uygulanması planlanmış olup, filtre sonrası elde edilen filtre altı çözeltinin bir sonraki adıma devam etmesi ve filtre üstü kekin atık olarak ayrılması planlanmıştır. Filtre altı çözeltiye sülfürik asit yardımı ile pH 5-7 seviyesinde ayarlaması yapılması planlanmış elde edilen çökelen malzemenin yeniden filtrasyondan geçirilmesi planlanmıştır. Bu adımda filtre üstü kek yarı ürün olarak devam ederken, filtre altı çözeltinin atık olarak ayrılması planlanmıştır. Filtre üstünde elde edilen yeni mamulün içerisinde ihtiva ettiği Fe'nin ortamdan uzaklaştırılması için HCl ile belirlenen derişim, süre, devir ve sıcaklıkla liç yapılması planlanmış olup, yıkama sonrası filtrasyon işlemi planlanmıştır. Filtre üstü kek bir sonraki işlem olan kalsinasyon çalışmalarına devam ederken, filtre altı çözeltinin atık olarak ayrılması planlanmıştır. Belirlenen ısıda gerçekleştirilen kalsinasyon sonrası nihai ürün eldesi planlanmıştır.

Yapılan akım şemasında ilk adım olarak 100 µm altı tane boyutuna sahip cevher halkalı tip öğütücüde 300 sn. öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütülen cevher Al çözündürülmesi için 100°C derecede 5M NaOH çözeltisi içerisine %10 katı oranında beslenerek 24 h boyunca 400 d/dk ile balık yardımıyla karıştırılmıştır. İşlem sonrası oluşan pulp kaba filtre kâğıdından geçirilerek filtre altı süzüntü ayrılmıştır. Bu süzüntü pH 14 seviyesinde olup H_2SO_4 yardımı ile pH 7 seviyesine getirilerek süzüntü içerisinde salkım taneleri şeklinde çökeltiler oluşması sağlanmıştır. Bu işlem sonrası yeniden filtrasyon yapılmış ve filtre üzerinde kalan çökeltiler alınmıştır. Bu malzeme 100°C derecede 5M HCl çözeltisi içerisine %10 katı oranında beslenerek 3 h boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonunda ortam pH 7 seviyesine gelene kadar su verilmiştir, daha sonra filtrasyon işlemi yapılmıştır. Filtre üzerinde kalan katı kısım kurutulduktan sonra 900°C derecede 1 h kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sonrası ürün XRF analizi ile kimyasal kompozisyon kontrolü yapılmıştır.

Ön çalışma verileri ile tespit edilen en uygun koşullara göre belirlenen akım şemasına göre deneyler her bir numune için ayrı ayrı gerçekleştirilmiş ve çizelge 4.16., 4.17., 4.18. tablolarda görülen sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.16. BK Numunesi Ön Çalışma Deneyleri XRF sonuçları

Numune Tanımı	Elementler (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK
BK Giriş	77,9	14,41	0,726	0,174	0,17	0,09	0,02	1,93	4,58
BK Ürün	92,7	5,11	0,185	0,103	0,02	0,01	0,02	1,82	0

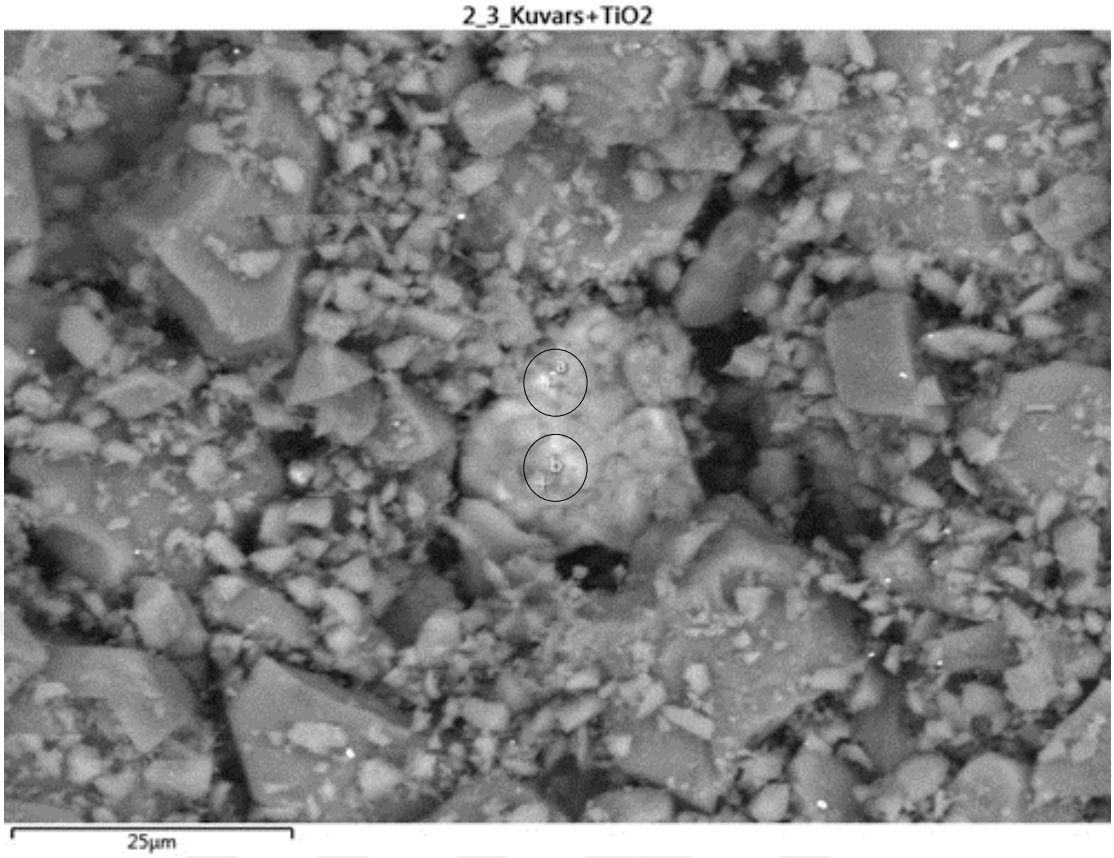
Çizelge 4.17. KTK Numunesi Ön Çalışma Deneyleri XRF sonuçları

Numune Açıklama	Elementler (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK
KRK Giriş	96	2,03	0,189	0,277	0,06	0,08	0	0,43	0,93
KRK Ürün	98,2	1,19	0,068	0,259	0,02	0,06	0	0,25	0

Çizelge 4.18. KRK Numunesi Ön Çalışma Deneyleri XRF sonuçları

Numune Açıklama	Elementler (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK
KTK Giriş	98,9	0,49	0,044	0,112	0,03	0	0	0,12	0,30
KTK Ürün	99,8	0,06	0,006	0,091	0,02	0,01	0	0,01	0

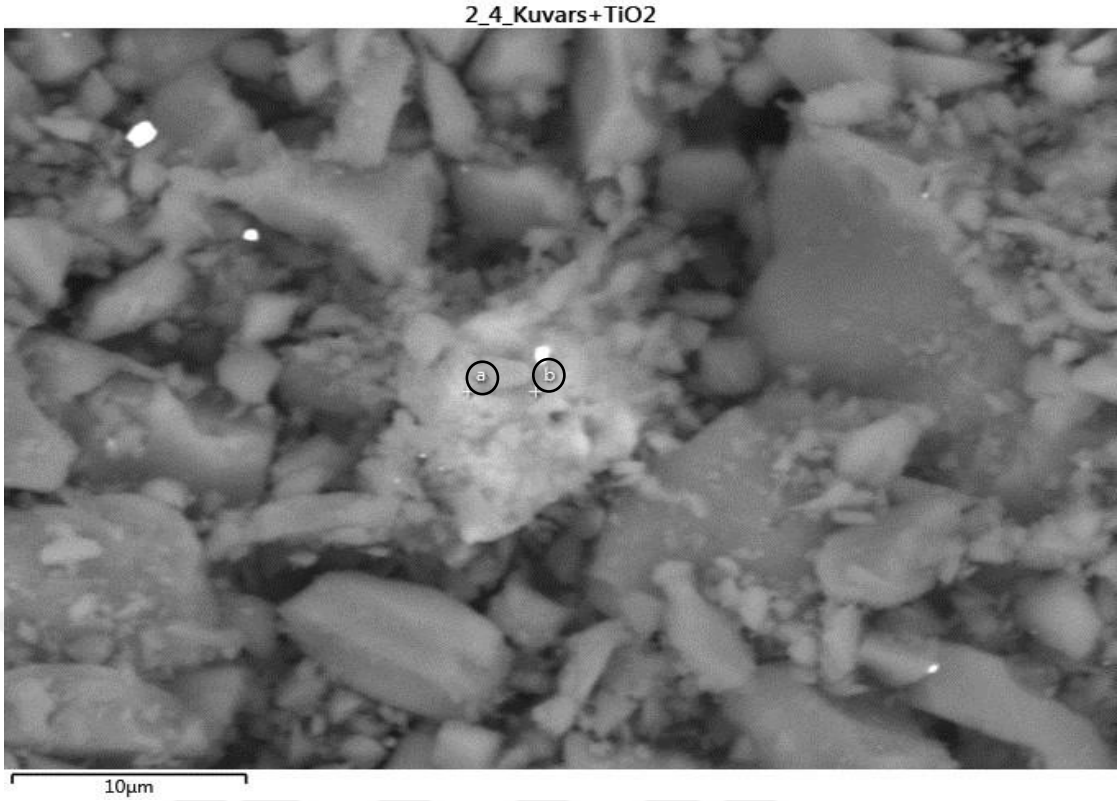
- Yapılan deneylerde, saf/safa yakın Silis eldesi yapılamadığı için, numunelerin SEM görüntüleri çekilerek incelemeler yapılmış ve saf Kuvarsit eldesi için uzaklaştırılması gereken TiO_2'nin SiO_2 ile yapı oluşturduğu ya da içerisinde kapanım halinde olduğu Şekil 4.8., 4.9. da, Çizelge 4.19., 4.20 de verilen değer ve görünümde tespit edilmiştir.
- Ayrıca mevcut asit liç işlemleri ve kalsinasyonun zenginleştirme için yeterli olmadığı tespit edilmiş alternatif ağartma liçi çalışmaları denenmesine başlanmıştır.



Şekil 4.8. BK Numunesi Kuvars-Titan kapanımı SEM Görüntüsü

Çizelge 4.19. BK Numunesi Kuvars-Titan kapanımı a-b Noktaları Kimyasal Analizi

Spektrum Değeri	SiO_2	TiO_2	Toplam
a_TiO_2 (%)	8,89	91,11	100,00
b_Kuvars (%)	80,1	19,90	100,00



Şekil 4.9. KRK Numunesi Kuvars-Titan kapanımı SEM Görüntüsü

Çizelge 4.20. KRK Numunesi Kuvars-Titan kapanımı a-b noktaları Kimyasal Analizi

Spektrum Değeri	SiO_2	TiO_2	Toplam
a_TiO_2 (%)	4,84	**95,16**	100,00
b_Kuvars (%)	**89,43**	10,57	100,00

Özellikle BK ve KRK numunelerinde tespit edilen Al oranı çözündürmenin yetersiz olduğu görülmüştür.

4.2. Belirlenen Ön Çalışma Koşulları Işığında Yüksek Kalitede SiO_2 ($SiO_2 \geq$ %99, 9) Eldesi

Elde edilen veriler sonucunda NaOH ve Asit liçi çalışmaları için yeni bir akım şeması oluşturulmuş ve yeni deney setinde NaOH ve Asit etkinlikleri incelenmesi için farklı molarite, süre, sıcaklık ve katı oranlarında Taguchi 3^4 deney seti uygulaması yapılarak en etkin deney parametreleri tespit edilmiştir.

Oluşturulan yeni akım şemasında ilk olarak tane boyutu optimizasyonun sağlanması için alternatif öğütme işlemi planlanmıştır. Öğütme sonrası Fe impürütelerinin toplanması için 9.000 Gauss kurut tip 2 kademe manyetik seperasyon cihazından geçirilmiştir. Liç işlemi öncesi 4 h 1.100 °C ön ısıtma uygulanmıştır. Öğütülmüş cevherin ihtiva ettiği Al'nin çözündürülmesi için belirlenen derişimde hazırlanmış NaOH çözeltisi ile belirlenen sıcaklık, devir ve sürede liç işlemine tabi tutulması planlanmıştır. Bu aşamadan sonra çözünmüş Al'nin ortamdan uzaklaştırılması için filtrasyon işlemi uygulanması planlanmış olup, filtre sonrası elde edilen filtre altı çözeltinin bir

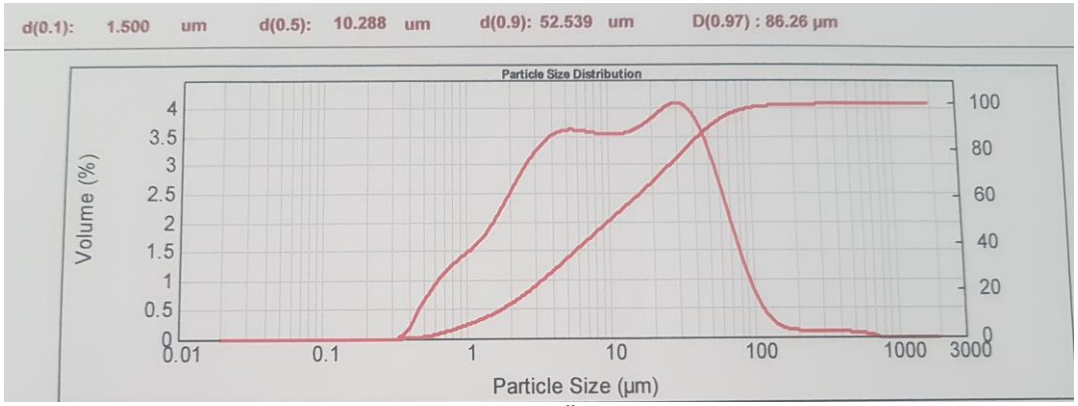
sonraki adıma devam etmesi ve filtre üstü kekin atık olarak ayrılması planlanmıştır. Filtre altı çözelti 24 h süre ile oda sıcaklığında dinlendirilmiş, ardından 5M H_2SO_4 asit yardımı ile pH 5-7 seviyesinde ayarlaması yapılması planlanmış elde edilen çökelen malzemenin scrub ile yıkanmış ardından yeniden filtrasyondan geçirilmesi planlanmıştır. Bu adımda filtre üstü kek yarı ürün olarak devam ederken, filtre altı çözeltinin atık olarak ayrılması planlanmıştır. Filtre üstünde elde edilen yeni mamulün içerisinde ihtiva ettiği Fe'nin ortamdan uzaklaştırılması için HCl ile belirlenen derişim, süre, devir ve sıcaklıkla liç yapılması planlanmış olup, yıkama sonrası filtrasyon işlemi planlanmıştır. Filtre üstü kek bir sonraki işlem olan kalsinasyon çalışmalarına devam ederken, filtre altı çözeltinin atık olarak ayrılması planlanmıştır. Bu işlemin ardından scrub ile yıkama yapılmış ve ardından filtrasyon sonrası filtre üstü kek 105 ℃ etüvde 1 gün kurutulmuş, sonrasında belirlenen sıcaklıkta gerçekleştirilen kalsinasyon sonrası nihai ürün eldesi planlanmıştır.

Yapılan akım şemasında ilk adım olarak 100 µm altı tane boyutuna sahip cevher halkalı tip öğütücüde bilyalı öğütme ile 300 sn. öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütülen cevher, 9.000 Gauss manyetik seperasyondan geçirilmiş, Al çözündürülmesi için farklı ısılarda, farklı derişimli NaOH çözeltisi içerisine farklı katı oranında beslenerek farklı süreler boyunca 400 d/dk ile balık yardımıyla karıştırılmıştır. İşlem sonrası oluşan pulp kaba filtre kâğıdından geçirilerek filtre altı süzüntü ayrılmıştır ve 24 h dinlendirilmiştir. Bu süzüntü pH 14 seviyesinde olup 5M H_2SO_4 yardımı ile pH 7 seviyesine getirilerek süzüntü içerisinde salkım taneleri şeklinde çökeltiler oluşması sağlanmıştır. Bu işlem sonrası yeniden filtrasyon yapılmış ve filtre üzerinde kalan çökeltiler alınmış ve scrub yardımı ile yıkanmıştır ve yeniden filtre edilmiştir. Bu malzeme farklı ısılarda, farklı derişimli HCl çözeltisi içerisine farklı katı oranında beslenerek farklı süreler boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonunda ortam pH 7 seviyesine gelene kadar su ile yıkanmıştır, daha sonra filtrasyon işlemi yapılmıştır. Filtre üzerinde kalan katı kısım kurutulduktan sonra 900℃ derecede 1 h kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sonrası ürün XRF analizi ile kimyasal kompozisyon kontrolü yapılmıştır.

4.2.1. Öğütme

TiO_2 yapısının kuvars içinde kapanımlı olduğu tespiti sonucu öğütme cihazları incelemesi yapılarak yüksek devirde bilyalı tip öğütücülerin daha ince öğütme için uygun olacağı görülmüştür. Bu nedenle ilk olarak standart şekilde halkalı tip öğütücü ile öğütme yapılmış, ardından öğütme cihazında modifikasyon yapılmış, halkalı tip öğütücüden halkalar çıkartılarak 0,5 mm çaplı çelik bilya şarjı yapılmış ve öğütme bu şekilde yeniden yapılmıştır.

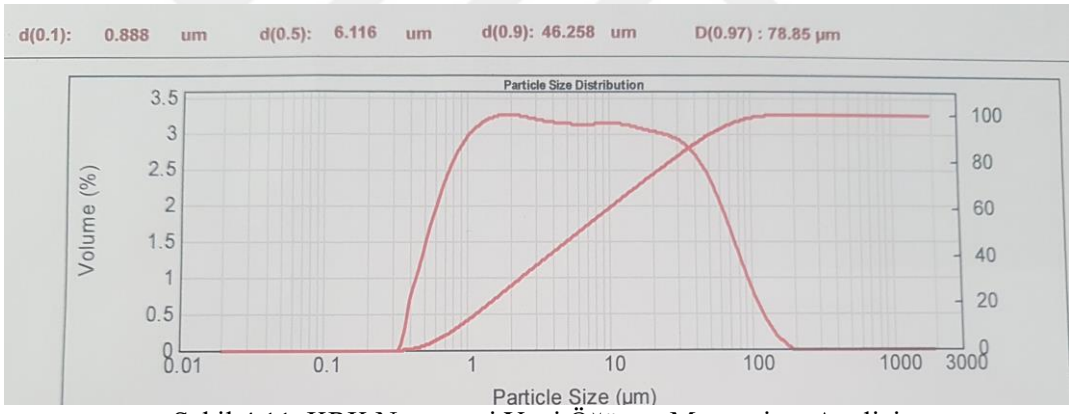
Yeni tip öğütme ile ilde edilen ürünün daha ince tane boyutlu olduğu tespit edilmiş olup eski tip numune ile karşılaştırma tabloları Çizelge 4.21., 4.22. ve 4.23 de, grafikleri Şekil 4.10., 4.11., 4.12. de verilmiştir.



Şekil 4.10. BK Numunesi Yeni Öğütme Mastersizer Analizi

Çizelge 4.21. BK Numunesi Modifiye Halkalı Tip Öğütücü Öğütme Sonrası Tane Boyut Analizi (Malvern Mastersizer 2000)

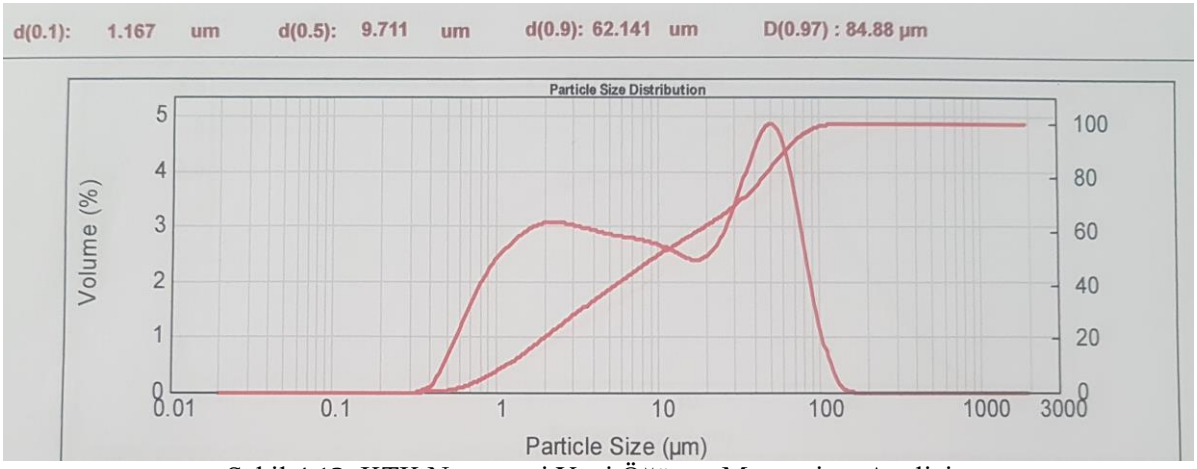
	Yeni Tane Boyutu	Eski Tane Boyutu	Tane Boyutu Küçülme Oranı (%)
d_{97} (µm)	86,26	123,90	30,38
d_{90} (µm)	52,54	70,78	25,77
d_{50} (µm)	10,29	14,11	27,07
d_{10} (µm)	1,50	1,88	20,21



Şekil 4.11. KRK Numunesi Yeni Öğütme Mastersizer Analizi

Çizelge 4.22. KRK Numunesi Modifiye Halkalı Tip Öğütücü Öğütme Sonrası Tane Boyut Analizi (Malvern Mastersizer 2000)

	Yeni Tane Boyutu	Eski Tane Boyutu	Tane Boyutu Küçülme Oranı (%)
d_{97} (µm)	78,85	218,94	63,99
d_{90} (µm)	46,26	100,21	53,84
d_{50} (µm)	6,12	12,20	49,80
d_{10} (µm)	0,89	1,01	12,75



Şekil 4.12. KTK Numunesi Yeni Öğütme Mastersizer Analizi

Çizelge 4.23. KTK Numunesi Modifiye Halkalı Tip Öğütücü Öğütme Sonrası Tane Boyut Analizi (Malvern Mastersizer 2000)

	Yeni Tane Boyutu	Eski Tane Boyutu	Tane Boyutu Küçülme Oranı (%)
d_{97} (µm)	84,88	92,96	8,69
d_{90} (µm)	62,14	66,59	6,68
d_{50} (µm)	9,71	11,29	13,99
d_{10} (µm)	1,17	1,29	9,30

4.2.2. Kimyasal Liç Çalışmaları

Ön liç testlerinden elde edilen veriler ışığında, Taguchi deneysel düzen tekniğine göre oluşturulan kimyasal liç testlerinin parametreleri ve çalışma aralıkları belirlenmiştir. Çalışmalarda inorganik asitler ve bazlar kullanılarak kimyasal liç testleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.24. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre BK Numunesinin NaOH'e Bağlı Al Çözünme Deneyeleri Dizayn Parametreleri ve Değerleri Tablosu

Parametreler	Seviyeler	Değerler
Molarite (M)	3	1; 3; 5
Sıcaklık (°C)	3	50; 75; 100
Süre (h)	3	1; 2; 4
Katı Oranı (%)	3	5; 10; 15

Oluşturulan dizayn parametreleri, farklı molarite, sıcaklık, süre ve % katı oranlarına göre kullanılan NaOH'in Al çözündürme oranları üzerindeki etkisinin hesaplanması için kullanılmıştır. Çalışmalarda her bir parametre 3 farklı seviyede denenmiştir (Çizelge 4.24.).

Çizelge 4.25. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre BK Numunesinin NaOH'e Bağlı Al Çözünme Oranı Tablosu

Deney No	Molarite (M)	Sıcaklık (℃)	Süre (h)	Katı Oranı (%)	Çözünme Oranı (%Al)
1	1	50	1	5	68,83
2	1	50	1	5	68,78
3	1	50	1	5	68,90
4	1	75	2	10	77,35
5	1	75	2	10	77,73
6	1	75	2	10	77,85
7	1	100	4	15	92,36
8	1	100	4	15	92,90
9	1	100	4	15	92,93
10	3	50	2	15	89,98
11	3	50	2	15	90,12
12	3	50	2	15	90,31
13	3	75	4	5	93,20
14	3	75	4	5	93,35
15	3	75	4	5	93,42
16	3	100	1	10	95,17
17	3	100	1	10	95,25
18	**3**	**100**	**1**	**10**	**95,38**
19	5	50	4	10	80,63
20	5	50	4	10	80,77
21	5	50	4	10	80,78
22	5	75	1	15	74,04
23	5	75	1	15	74,25
24	5	75	1	15	74,42
25	5	100	2	5	91,54
26	5	100	2	5	91,70
27	5	100	2	5	91,83

Minitab 17 programından elde edilen L27 ortagaonal taguchi dizaynına göre, BK numunesinin NaOH'e bağlı Al çözünme oranı tablosu çizelge 4.25'de verilmiştir. Bu deneyler sonucunda NaOH kullanılarak oluşturulan deney düzeneğinde en iyi verim %95,38 olarak 18 numaralı deney koşulları olan 3 M derişim, 1 h %10 katı oranında 100℃ de elde edildiği görülmüştür.

Oluşturulan verilerde en yüksek en iyi sinyal gürültü oranına göre akma değeri sonuç tablosu Çizelge 4.'de verilmiştir. S/N sonuçları değerlendirme tablosunda parametrelerin en düşük seviye değeri ile en yüksek seviye değerleri arasındaki farklara bakıldığında, Katı Oranı (%)'nın en

düşük etkiye, Molarite (M) parametresinin ise en yüksek etkiye sahip olduğu görülmüştür. Sıralama satırı incelendiğinde en etkin parametreden en zayıf parametreye sırlamanın Molarite (M), Sıcaklık (°C),Süre (h), Katı Oranı (%) olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.26. En Yüksek En İyi Seçime Göre S/N Sonuç Tablosu

Seviyeler	Parametreler			
	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı Oranı (%)
1	37,97	38,00	37,92	38,47
2	39,36	38,20	38,72	38,51
3	38,27	39,39	38,96	38,62
Delta	1,39	1,39	1,05	0,15
Sıralama	2	1	3	4

Çizelge 4.26'deki varyans değerleri ile Parametrelerin delta değerleri arasında doğrusallık olduğu görülmüştür. Buna göre sıcaklık ve molarite parametrelerinin deneye etkisi yüksek olup, sürenin etkisinin düşük oranlı, katı oranı parametresinin deneye etkisinin çok az olduğu görülmüştür.

P değerinden yararlanılarak 0 hipotezine ait bir karara ulaşılmıştır. 0 hipotezinin doğru veyahut geçerli olup olmadığı, istatistik analiz sonuçlarında bulunan P değerinden anlaşılmaktadır. Eğer, $P > \alpha$ ise hipotezi ile ileri sürülen görüşlerin geçerli, $P < \alpha$ olması durumunda is 0 hipotezi ile ileri sürülen görüşlerin geçerli olmadığı anlaşılmaktadır. İstatistiksel analizler sonucunda hesaplanan P-değeri 0.01'den büyük ve 0.05'ten küçük ya da eşit ise ($0.05 \geq P < 0.01$), ortalamalar arasındaki farklılığın 0.05 (%5) düzeyinde önemli olduğu, P-değeri 0.01'e eşit ya da daha küçük ise ($P \leq 0.01$) söz konusu farkın 0.01 (%1) düzeyinde önemli olduğu anlaşılmaktadır (Gibbons, 1985; Frick, 1996; Hassan ve Khurshid, 2001; Littlr, 1981; Huang ve ark., 1997).

Çizelge 4.27. Varyans Analizleri

Kaynak	Dağılım	F-Değeri	P-Değeri
Molarite (M)	38,92%	13668,78	0,000
Sıcaklık (°C)	41,48%	14560,78	0,000
Süre (h)	19,25%	6761,61	0,000
Katı Oranı (%)	0,33%	117,01	0,000
Hata	0,03%		
Toplam	100,00%		

Çizelge 4.27.'de P değerlerinin 0 hipotezinin görüşünün dışında olduğu ve $P<0,001$ düzeyinde sonuçların kararlı yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.28. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KRK Numunesinin NaOH'e Bağlı Al_2O_3 Çözünme Deneyleri Dizayn Parametreleri ve Değerleri Tablosu

Parametreler	Seviyeler	Değerler
Molarite (M)	3	1; 3; 5
Sıcaklık (°C)	3	50; 75; 100
Süre (h)	3	1; 2; 4
Katı Oranı (%)	3	5; 10; 15

Çizelge 4.29. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KRK Numunesinin NaOH'e Bağlı Al Çözünme Oranı Tablosu

Deney No	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı Oranı (%)	Çözünme Oranı (%Al)
1	1	50	1	5	67,49
2	1	50	1	5	67,46
3	1	50	1	5	67,53
4	1	75	2	10	80,44
5	1	75	2	10	80,80
6	1	75	2	10	81,03
7	1	100	4	15	97,77
8	1	100	4	15	98,07
9	1	100	4	15	98,13
10	3	50	2	15	93,67
11	3	50	2	15	93,72
12	3	50	2	15	93,90
13	3	75	4	5	96,29
14	3	75	4	5	96,56
15	3	75	4	5	96,64
16	3	100	1	10	98,25
17	3	100	1	10	98,43
18	3	100	1	10	98,49
19	5	50	4	10	88,85
20	5	50	4	10	89,38
21	5	50	4	10	89,63
22	5	75	1	15	84,68
23	5	75	1	15	85,09
24	5	75	1	15	84,86
25	5	100	2	5	98,51
26	**5**	**100**	**2**	**5**	**98,67**
27	5	100	2	5	98,43

Minitab 17 programından elde edilen L27 ortagaonal taguchi tasarımına göre (Çizelge 4.28.), KRK numunesinin NaOH'e bağlı Al çözünme oranı tablosu Çizelge 4.29. de verilmiştir. Bu deneyler sonucunda NaOH kullanılarak oluşturulan deney düzeneğinde en iyi verim %98,67 olarak 26 numaralı deney koşulları olan 5 M derişim, 2 h %5 katı oranında 100℃ de elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.30. En Yüksek En İyi Seçime Göre S/N Sonuç Tablosu

Seviyeler	Parametreler			
	Molarite (M)	Sıcaklık (℃)	Süre (h)	Katı Oranı (%)
1	38,18	38,35	38,34	38,72
2	39,66	38,80	39,15	39,01
3	39,15	39,85	39,51	39,28
Delta	1,48	1,50	1,17	0,56
Sıralama	2	1	3	4

Oluşturulan verilerde en yüksek en iyi sinyal gürültü oranına göre akma değeri sonuç tablosu Çizelge 4.30.'da verilmiştir. S/N sonuçları değerlendirme tablosunda parametrelerin en düşük seviye değeri ile en yüksek seviye değerleri arasındaki farklara bakıldığında, Katı Oranı (%)'nın en düşük etkiye, Sıcaklık (℃) parametresinin ise en yüksek etkiye sahip olduğu görülmüştür. Sıralama satırı incelendiğinde en etkin parametreden en zayıf parametreye sırlamanın Sıcaklık (℃), Molarite (M), Süre (h), Katı Oranı (%) olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.31. Varyans Analizleri

Kaynak	Dağılım	F-Değeri	P-Değeri
Molarite (M)	34,69%	10158,36	0,000
Sıcaklık (℃)	40,04%	11726,75	0,000
Süre (h)	21,45%	6279,44	0,000
Katı Oranı (%)	3,79%	1110,53	0,000
Hata	0,03%		
Toplam	100,00%		

Çizelge 4.31.'de P değerlerinin 0 hipotezinin görüşünün dışında olduğu ve P<0,001 düzeyinde sonuçların kararlı yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.32. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KRK Numunesinin NaOH'e Bağlı Al Çözünme Deneyleri Dizayn Parametreleri ve Değerleri Tablosu

Parametreler	Seviyeler	Değerler
Molarite (M)	3	1; 3; 5
Sıcaklık (℃)	3	50; 75; 100
Süre (h)	3	1; 2; 4
Katı Oranı (%)	3	5; 10; 15

Çizelge 4.33. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KTK Numunesinin NaOH'e Bağlı Al Çözünme Oranı Tablosu

Deney No	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı Oranı (%)	Çözünme Oranı (%Al)
1	1	50	1	5	71,52
2	1	50	1	5	71,55
3	1	50	1	5	71,60
4	1	75	2	10	80,90
5	1	75	2	10	81,23
6	1	75	2	10	81,12
7	1	100	4	15	95,84
8	1	100	4	15	95,98
9	1	100	4	15	96,26
10	3	50	2	15	82,39
11	3	50	2	15	82,71
12	3	50	2	15	82,75
13	3	75	4	5	81,99
14	3	75	4	5	82,39
15	3	75	4	5	82,31
16	3	100	1	10	96,03
17	3	100	1	10	96,17
18	**3**	**100**	**1**	**10**	**96,43**
19	5	50	4	10	92,66
20	5	50	4	10	93,07
21	5	50	4	10	93,15
22	5	75	1	15	93,36
23	5	75	1	15	93,58
24	5	75	1	15	93,83
25	5	100	2	5	94,85
26	5	100	2	5	95,30
27	5	100	2	5	95,52

Minitab 17 programından elde edilen L27 ortagaonal taguchi tasarımına göre, KTK numunesinin NaOH'e bağlı Al_2O_3 çözünme oranı tablosu çizelge 4.33. de verilmiştir. Bu deneyler sonucunda NaOH kullanılarak oluşturulan deney düzeneğinde en iyi verim %96,43 olarak 18 numaralı deney koşulları olan 3 M derişim, 1 h %10 katı oranında 100°C de elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.34. En Yüksek En İyi Seçime Göre S/N Sonuç Tablosu

Seviyeler	Parametreler			
	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı Oranı (%)
1	38,31	38,27	38,73	38,32
2	38,77	38,63	38,70	39,07
3	39,46	39,63	39,10	39,14
Delta	1,15	1,36	0,41	0,82
Sıralama	2	1	4	3

Oluşturulan verilerde en yüksek en iyi sinyal gürültü oranına göre akma değeri sonuç tablosu Çizelge 4.34'te verilmiştir. S/N sonuçları değerlendirme tablosunda parametrelerin en düşük seviye değeri ile en yüksek seviye değerleri arasındaki farklara bakıldığında, Katı Oranı (%)'nın en düşük etkiye, Sıcaklık (°C) parametresinin ise en yüksek etkiye sahip olduğu görülmüştür. Sıralama satırı incelendiğinde en etkin parametreden en zayıf parametreye sırlamanın Sıcaklık (°C), Molarite (M), Süre (h), Katı Oranı (%) olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.35. Varyans Analizleri

Kaynak	Dağılım	F-Değeri	P-Değeri
Molarite (M)	30,05%	5702,69	0,000
Sıcaklık (°C)	47,54%	9020,39	0,000
Süre (h)	4,56%	863,74	0,000
Katı Oranı (%)	17,80%	3378,39	0,000
Hata	0,05%		
Toplam	100,00%		

Çizelge 4.35'te P değerlerinin 0 hipotezinin görüşünün dışında olduğu ve $P<0,001$ düzeyinde sonuçların kararlı yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.36. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre BK Numunesinin HCl' e Bağlı Fe Çözünme Deneyleri Dizayn Parametreleri ve Değerleri Tablosu

Parametreler	Seviyeler	Değerler
Molarite (M)	3	3; 5; 7
Sıcaklık (°C)	3	50; 75; 100
Süre (dk)	3	30; 60; 120
Katı Oranı (%)	3	5; 10; 15

Oluşturulan dizayn parametreleri (Çizelge 4.36.), farklı molarite, sıcaklık, süre ve % katı oranlarına göre kullanılan HCl'nin Fe çözündürme oranları üzerindeki etkisinin hesaplanması için kullanılmıştır. Çalışmalarda her bir parametre 3 farklı seviyede denenmiştir.

Çizelge 4.37. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre BK Numunesinin HCl' e Bağlı Fe Çözünme Oranı Tablosu

Deney No	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (Dk)	Katı Oranı (%)	Çözündürme Oranı (%Fe)
1	3	50	30	5	96,74
2	3	50	30	5	96,75
3	3	50	30	5	96,82
4	3	75	60	10	96,43
5	3	75	60	10	96,47
6	3	75	60	10	96,51
7	3	100	120	15	96,91
8	3	100	120	15	96,97
9	3	100	120	15	97,01
10	5	50	60	15	96,34
11	5	50	60	15	96,36
12	5	50	60	15	96,40
13	5	75	120	5	96,86
14	5	75	120	5	96,97
15	5	75	120	5	96,97
16	5	100	30	10	97,06
17	5	100	30	10	97,08
18	5	100	30	10	97,09
19	7	50	120	10	96,69
20	7	50	120	10	96,72
21	7	50	120	10	96,73
22	7	75	30	15	96,52
23	7	75	30	15	96,54
24	7	75	30	15	96,55
25	7	100	60	5	97,15
26	7	100	60	5	97,18
27	7	100	60	5	97,19

Minitab 17 programından elde edilen L27 ortagaonal taguchi tasarımına göre, BK numunesinin HCl' e bağlı Fe çözünme oranı tablosu Çizelge 4.37 de verilmiştir. Bu deneyler sonucunda HCl kullanılarak oluşturulan deney düzeneğinde en iyi verim %97,19 olarak 27 numaralı deney koşulları olan 7 M derişim, 1 h %5 katı oranında 100°C de elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.38. En Yüksek En İyi Seçime Göre S/N Sonuç Tablosu

Seviyeler	Parametreler			
	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı Oranı (%)
1	39,71	39,70	39,72	39,73
2	39,72	39,70	39,71	39,71
3	39,72	39,74	39,72	39,70
Delta	0,01	0,04	0,02	0,03
Sıralama	4	1	3	2

Oluşturulan verilerde en yüksek en iyi sinyal gürültü oranına göre akma değeri sonuç tablosu Çizelge 4.38'de verilmiştir. S/N sonuçları değerlendirme tablosunda parametrelerin en düşük seviye değeri ile en yüksek seviye değerleri arasındaki farklara bakıldığında derişimin (M) en düşük etkiye, Sıcaklık (°C) parametresinin ise en yüksek etkiye sahip olduğu görülmüştür. Sıralama satırı incelendiğinde en etkin parametreden en zayıf parametreye sırlamanın Sıcaklık (°C), Katı Oranı (%) Süre (h), Molarite (M) olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.39. Varyans Analizleri

Kaynak	Dağılım	F-Değeri	P-Değeri
Molarite (M)	1,41%	9,84	0,001
Sıcaklık (°C)	60,28%	424,44	0,000
Süre (dk)	9,49%	66,91	0,000
Katı Oranı (%)	27,50%	188,66	0,000
Hata	1,31%		
Toplam	100,00%		

Çizelge 4.39'de P değerlerinin 0 hipotezinin görüşünün dışında olduğu ve P<0,001 düzeyinde sonuçların kararlı yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.40. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KRK Numunesinin HCl' e Bağlı Fe Çözünme Deneyleri Dizayn Parametreleri ve Değerleri Tablosu

Parametreler	Seviyeler	Değerler
Molarite (M)	3	3; 5; 7
Sıcaklık (°C)	3	50; 75; 100
Süre (dk)	3	30; 60; 120
Katı Oranı (%)	3	5; 10; 15

Oluşturulan tasarım parametreleri (Çizelge 4.40.), farklı molarite, sıcaklık, süre ve % katı oranlarına göre kullanılan HCl'nin Fe çözündürme oranları üzerindeki etkisinin hesaplanması için kullanılmıştır. Çalışmalarda her bir parametre 3 farklı seviyede denenmiştir.

Çizelge 4.41. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KRK Numunesinin HCl' e Bağlı Fe Çözünme Oranı Tablosu

Deney No	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (Dk)	Katı Oranı (%)	Çözündürme Oranı (%Fe)
1	3	50	30	5	88,88
2	3	50	30	5	88,92
3	3	50	30	5	88,93
4	3	75	60	10	90,75
5	3	75	60	10	90,76
6	3	75	60	10	90,79
7	3	100	120	15	91,43
8	3	100	120	15	91,44
9	3	100	120	15	91,46
10	5	50	60	15	90,90
11	5	50	60	15	90,94
12	5	50	60	15	90,96
13	5	75	120	5	91,42
14	5	75	120	5	91,44
15	5	75	120	5	91,41
16	5	100	30	10	91,81
17	5	100	30	10	91,78
18	5	100	30	10	91,85
19	7	50	120	10	90,78
20	7	50	120	10	90,77
21	7	50	120	10	90,82
22	7	75	30	15	91,47
23	7	75	30	15	91,44
24	7	75	30	15	91,49
25	7	100	60	5	93,43
26	7	100	60	5	93,45
27	7	100	60	5	93,46

Minitab 17 programından elde edilen L27 ortagaonal taguchi tasarımına göre, KRK numunesinin HCl' e bağlı Fe çözünme oranı tablosu Çizelge 4.41 de verilmiştir. Bu deneyler sonucunda HCl kullanılarak oluşturulan deney düzeneğinde en iyi verim %93,46 olarak 27 numaralı deney koşulları olan 7 M derişim, 1 h %5 katı oranında 100°C de elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.42. En Yüksek En İyi Seçime Göre S/N Sonuç Tablosu

Seviyeler	Parametreler			
	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı Oranı (%)
1	39,12	39,10	39,15	39,20
2	39,22	39,20	39,25	39,19
3	39,27	39,30	39,20	39,21
Delta	0,15	0,19	0,09	0,02
Sıralama	2	1	3	4

Oluşturulan verilerde en yüksek en iyi sinyal gürültü oranına göre akma değeri sonuç tablosu Çizelge 4.42'de verilmiştir. S/N sonuçları değerlendirme tablosunda parametrelerin en düşük seviye değeri ile en yüksek seviye değerleri arasındaki farklara bakıldığında katı oranı (%) en düşük etkiye, Sıcaklık (°C) parametresinin ise en yüksek etkiye sahip olduğu görülmüştür. Sıralama satırı incelendiğinde en etkin parametreden en zayıf parametreye sırlamanın Sıcaklık (°C), Molarite (M), Süre (dk), Katı Oranı (%) olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.43. Varyans Analizleri

Kaynak	Dağılım	F-Değeri	P-Değeri
Molarite (M)	32,19%	9185,78	0,000
Sıcaklık (°C)	54,47%	15544,02	0,000
Süre (dk)	12,93%	3688,06	0,000
Katı Oranı (%)	0,38%	111,42	0,000
Hata	0,03%		
Toplam	100,00%		

Çizelge 4.43'te P değerlerinin 0 hipotezinin görüşünün dışında olduğu ve P<0,001 düzeyinde sonuçların kararlı yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.44. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KTK Numunesinin HCl' e Bağlı Fe Çözünme Deneyleri Dizayn Parametreleri ve Değerleri Tablosu

Parametreler	Seviyeler	Değerler
Molarite (M)	3	3; 5; 7
Sıcaklık (°C)	3	50; 75; 100
Süre (dk)	3	30; 60; 120
Katı Oranı (%)	3	5; 10; 15

Oluşturulan dizayn parametreleri (Çizelge 4.44.), farklı molarite, sıcaklık, süre ve % katı oranlarına göre kullanılan HCl'nin Fe çözündürme oranları üzerindeki etkisinin hesaplanması için kullanılmıştır. Çalışmalarda her bir parametre 3 farklı seviyede denenmiştir.

Çizelge 4.45. L27 Ortagaonal Taguchi Dizaynına göre KTK Numunesinin HCl' e Bağlı Fe Çözünme Oranı Tablosu

Deney No	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (Dk)	Katı Oranı (%)	Çözündürme Oranı (%Fe)
1	3	50	30	5	90,21
2	3	50	30	5	90,19
3	3	50	30	5	90,19
4	3	75	60	10	90,22
5	3	75	60	10	90,25
6	3	75	60	10	90,28
7	3	100	120	15	92,73
8	3	100	120	15	92,69
9	3	100	120	15	92,75
10	5	50	60	15	91,41
11	5	50	60	15	91,47
12	5	50	60	15	91,42
13	5	75	120	5	91,53
14	5	75	120	5	91,49
15	5	75	120	5	91,56
16	5	100	30	10	93,46
17	5	100	30	10	93,91
18	5	100	30	10	93,74
19	7	50	120	10	92,67
20	7	50	120	10	92,69
21	7	50	120	10	92,66
22	7	75	30	15	91,49
23	7	75	30	15	91,46
24	7	75	30	15	91,48
25	7	100	60	5	92,71
26	7	100	60	5	92,72
27	7	100	60	5	92,73

Minitab 17 programından elde edilen L27 ortagaonal taguchi tasarımına göre, KTK numunesinin HCl' e bağlı Fe çözünme oranı tablosu Çizelge4.45. de verilmiştir. Bu deneyler sonucunda HCl kullanılarak oluşturulan deney düzeneğinde en iyi verim %93,91 olarak 17 numaralı deney koşulları olan 5 M derişim, 0,5 h %10 katı oranında 100°C de elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.46. En Yüksek En İyi Seçime Göre S/N Sonuç Tablosu

Seviyeler	Parametreler			
	Molarite (M)	Sıcaklık (℃)	Süre (h)	Katı Oranı (%)
1	39,19	39,22	39,26	39,23
2	39,30	39,19	39,22	39,29
3	39,30	39,37	39,20	39,26
Delta	0,12	0,19	0,08	0,07
Sıralama	2	1	3	4

Oluşturulan verilerde en yüksek en iyi sinyal gürültü oranına göre akma değeri sonuç tablosu Çizelge 4.46.'da verilmiştir. S/N sonuçları değerlendirme tablosunda parametrelerin en düşük seviye değeri ile en yüksek seviye değerleri arasındaki farklara bakıldığında katı oranı (%) en düşük etkiye, Sıcaklık (℃) parametresinin ise en yüksek etkiye sahip olduğu görülmüştür. Sıralama satırı incelendiğinde en etkin parametreden en zayıf parametreye sırlamanın Sıcaklık (℃), Molarite (M), Süre (dk), Katı Oranı (%) olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.47. Varyans Analizleri

Kaynak	Dağılım	F-Değeri	P-Değeri
Molarite (M)	25,32%	689,38	0,000
Sıcaklık (℃)	57,89%	1575,98	0,000
Süre (dk)	9,46%	257,56	0,000
Katı Oranı (%)	7,00%	190,57	0,000
Hata	0,33%		
Toplam	100,00%		

Çizelge 4.47'de P değerlerinin 0 hipotezinin görüşünün dışında olduğu ve P<0,001 düzeyinde sonuçların kararlı yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.48. Al Çözündürme Deneyleri (Taguchi 3^4 Dizayn) Analizleri Sonuçları Tablosu

Numune Tanımı	Molarite (M)	Sıcaklık (℃)	Süre (dk)	Katı Oranı (%)
BK	3	100	60	10
KRK	5	100	120	5
KTK	3	100	60	10

Minitab 17 programından elde edilen L27 ortagaonal taguchi tasarımına göre oluşturulan deney seti uygulamaları sonucunda NaOH'e bağlı en yüksek verimli Al çözünme koşullarının (Çizelge 4.48.);

- BK numunesinde, 3 M, 1 h, %10 Katı, 100 ℃ sıcaklık,
- KRK numunesinde, 5 M, 2 h, %5 Katı, 100 ℃ sıcaklık,
- KTK numunesinde, 3 M, 1 h, %10 Katı, 100 ℃ sıcaklık,

Değerlerinde elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.49. %Fe Çözündürme Deneyleri (Taguchi 3^4 Dizayn) Analizleri Sonuçları Tablosu

Numune Tanımı	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Katı Oranı (%)
BK	7	100	60	5
KRK	7	100	60	5
KTK	5	100	30	10

Minitab 17 programından elde edilen L27 ortagaonal taguchi tasarımına göre oluşturulan deney seti uygulamaları sonucunda HCl' e bağlı en yüksek verimli % Fe çözünme koşullarının (Çizelge 4.49.);

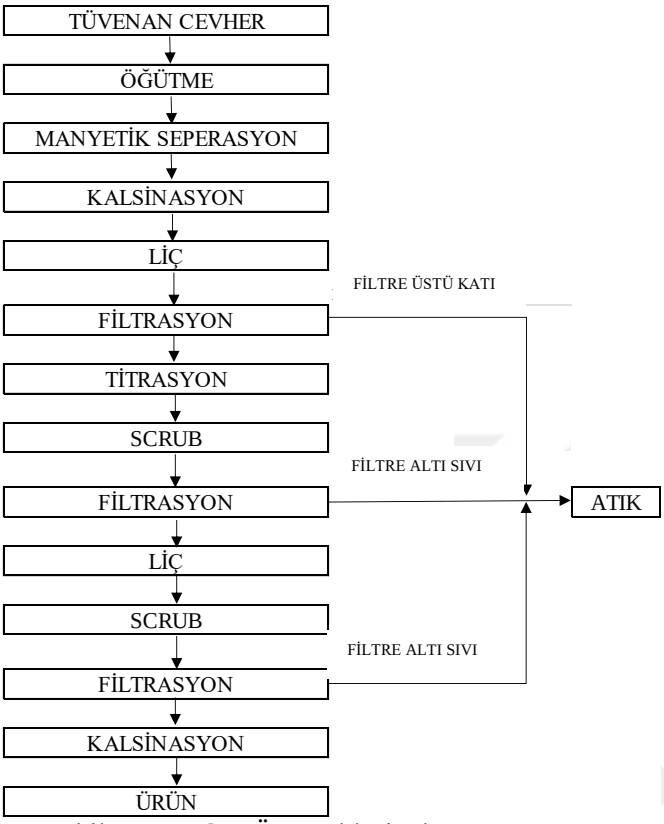
- BK numunesininde, 7 M, 1 h, %5 Katı, 100 °C sıcaklık,
- KRK numunesininde, 7 M, 1 h, %5 Katı, 100 °C sıcaklık,
- KTK numunesininde, 5 M, 0,5 h, %10 Katı, 100 °C sıcaklık,

Değerlerinde elde edildiği görülmüştür

Elde edilen en yüksek verimli çözündürme koşulları kullanılarak çalışma için yenilenmiş yeni akım şemasındaki adımlar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda (Şekil 4.13.);

- Tüvenan cevher bilyalı tip yüksek devirli öğütücü ile öğütülmüştür,
- Öğütülen cevher demir bilyalardan bulaşması olası %Fe kontaminasyonuna karşı, 9.000 Gauss değerlei laboratuvar tipi permroll seperatörden geçirilmiştir,
- Separatör çıkışı numune ön ısıtma (1.100 °C, 4 h) işlemine tabi tutulmuştur,
- Kalsinasyon sonrası numune Al çözündürme işlemi için NaOH ile liç işlemine sokulmuştur, deney koşulları her bir numune için çalışmalarda elde edilen en yüksek verimin elde edildiği koşullar olarak seçilmiştir,
- Liç sonrası, filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve filtre üstü kek atık olarak ayrılmış, filtre altı süzüntü titrasyon işlemi öncesi 24 h oda sıcaklığında bekletilmiştir,
- Dinlendirme sonrası gerçekleştirilen titrasyon işleminde çözelti 5-7 pH aralığına gelene kadar ortama HCl asit eklenmiş ve bu pH değerlerinde kolloidal silis yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir,
- Elde edilen süspansiyon yıkama işlemine tabi tutularak yeniden filtrasyona sokulmuş filtre altı süzüntü atık olarak ayrılmış filtre üstü kek Fe çözündürme işlemleri için HCl ile liç işlemine tabi tutulmuştur,
- Liç sonrası yeniden yıkama gerçekleştirilmiş, yıkanan ara ürün yeniden filtre edilerek filtre üstü kalan katı alınmıştır,

- Bu katı ilk olarak 105 ℃ de 24 h kurutulmanın ardından, en uygun şartların oluştuğu kalsinasyon değerlerinde nihai kalsinasyon işlemine tabi tutularak nihai ürün elde edilmiştir.



Şekil 4.13. Nihai Ürün Eldesi Akım Şeması

Tespit edilmiş yeni veriler ile yapılan zenginleştirme çalışmalarıyla yapılan deneyler sonucunda %99,9 oranında hedeflenen SiO_2 değerlerine ulaşıldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.50., Çizelge 4.51., Çizelge 4.52.).

Çizelge 4.50. BK Numunesi XRF Analiz Sonuçları

Numune Açıklama	Elementler (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK
BK Giriş	77,9	14,41	0,726	0,174	0,17	0,09	0,02	1,93	4,56
BK Ürün	99,90	0,06	0,001	0,002	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00

Çizelge 4.51. KRK Numunesi XRF Analiz Sonuçları

Numune Açıklama	Elementler (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK
KRK Giriş	95,99	2,03	0,189	0,277	0,06	0,09	0,00	0,43	0,93
KRK Ürün	99,92	0,02	0,001	0,005	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00

Çizelge 4.52. KTK Numunesi XRF Analiz Sonuçları

Numune Açıklama	Elementler (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK
KTK Giriş	98,9	0,49	0,044	0,112	0,03	0	0	0,12	0,26
KTK Ürün	99,91	0,04	0,002	0,007	0,03	0	0,04	0	0

Arslan V. ve Bayat O. (2009) tarafından Camiş Madencilik Mersin işletmesinden alınan kuvars kumları üzerinde yapılan oksalik asit liçi çalışmaları sonucunda Fe_2O_3 çözünme verimi %97,02 olarak tespit edilmiştir. Liç edilmiş kuvars kumu içerisindeki demir içeriği %0,315 Fe_2O_3'den %0,0094 Fe_2O_3'e indirgenmiştir.

Zhang Z. ve ark. (2012) tarafından Ningliu Filter Co Ltd. firmasından tedarik edilerek 150 mikron altına uygulanan fosforik asit liçi deneylerinde demir safsızlıklarının saflaştırılmasında, optimum liç oranı, 100mesh'e kadar tane büyüklüğüne sahip kuvars kumunda 80℃ sıcaklık, katı-sıvı oranı %10, süre 120 dk., koşullarında %77,1 oarında Fe_2O_3 kazanım verimi elde edilmiştir.

Tuncuk A. (2012) tarafından gerçekleştirilen çalışmada Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilen, 310 ppm Fe_2O_3 ve 140 ppm TiO_2 içeriğine sahip kuvars cevheri ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Oksalik asit ve hidrojen peroksit ilavesiyle H_2SO_4 liçi testleri sonucunda elde edilen kuvars ürününde 1 ppm Fe_2O_3 içeriğine ulaşılmış ve %98,9 Demir uzaklaştırma verimi tespit edilmiştir.

Hacıhafızoğlu H. ve ark. (2016), tarafından gerçekleştirilen deneyler sonucunda; kullanılan Şile bölgesi silis kumu numunesi Fe_2O_3 giderimi bakımından en iyi sonucu veren organik asit tipinin oksalik asit olduğu belirlenmiştir. En uygun oksalik asit miktarı olan 800 kg/t asit ilavesinin kullanıldığı ve 40 ℃ sıcaklık, 2 h 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 arasından Fe_2O_3 giderimi bakımından en iyi sonuç ise hidroflorik asit ile elde edilmiştir. Optimum sonuçların elde edildiği 800 kg/t HF miktarı, 40 ℃ sıcaklık ve 2 h 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.

Yang C.,ve ark. (2018), tarafından yapılan deneylerde kullanılan hammadde, Henan Güneş Enerjisi Silikon Ürünleri Şirketi, Çin'de santrifüjleme yoluyla kerf kaybı pulp atıklarından hazırlanan birincil silikon tozudur. Optimum proses ayarları altında 4,0 T'lik manyetik akı yoğunluğu, 500 mL/dak'lık pulp akış hızı ve 20 g/L'lik pulp yoğunluğu ile başlangıçta %90,91'lik başlangıç Si içeriğine sahip kerf kaybı bulamaç atıklarından %95,83'e varan saflıkta Si konsantresi üretilmiştir. Fe içeriği %3,24'ten %0,57'ye ve Al içeriği %2,44'ten %1,51'e düşürülmüştür.

Aydın Ş.B. vd (2020) tarafından yapılan çalışmada düşük SiO_2 içerikli kuvars kumunun katma değer kazanması ve uygun kullanım alanlarında değerlendirilebilmesi için Camiş Madencilik'e ait Bilecik bölgesinden temin edilen %82,03 SiO_2, %3,13 Al_2O_3, %0,48 Fe_2O_3 içeren silis kumu üzerinde fiziksel ve kimyasal yöntemler uygulanmıştır. Satılabilir bir silis konsantresi

için tek bir zenginleştirme yönteminin yeterli olmadığı, sırasıyla aşındırmalı yıkama, sınıflandırma, flotasyon ve oksalik asit liçi yöntemlerinin uygulanması gerektiği belirlenmiştir. Bu yöntemlerin uygulanması sonucunda üretilen %97,18 SiO2, %0,054 Fe_2O_3, %1,32 Al_2O_3, içeriğine sahip silis konsantresi elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen deneyler sonucunda bugüne kadar yapılan benzer çalışmalardan farklı olarak, en iyi deney şartlarında Fe çözünme verimi BK numunesi için %99,86, KRK numunesi için %99,47, KTK numunesi için %95,45 olarak tespit edilmiş ve tüm çalışmalarda yüksek kalitede (SiO2> %99,9) saflıkta kuvars elde edilmiştir (Çizelge 4.53., Çizelge 4.54., Çizelge 4.55.)

Çizelge 4.53. BK Numunesi Çözünme Verimi

Numune Açıklama	Elementler (%)		
	Al	Fe	Ti
BK Giriş	7,63	0,653	0,104
BK Ürün	0,03	0,001	0,001
Çözünme Verimi (%)	99,58	99,86	98,85

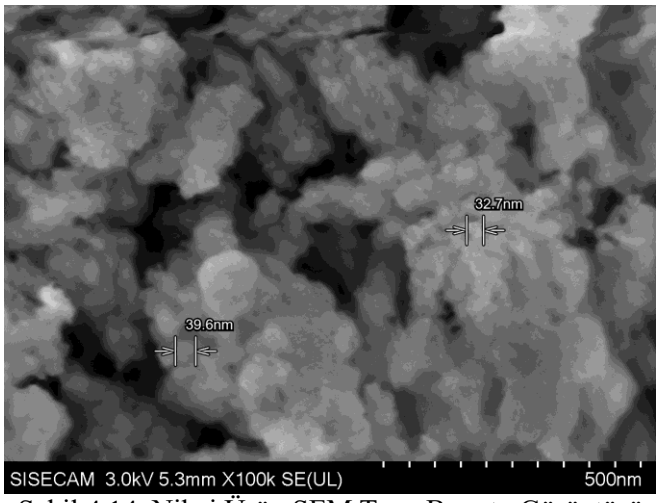
Çizelge 4.54. KRK Numunesi Çözünme Verimi

Numune Açıklama	Elementler (%)		
	Al	Fe	Ti
KRK Giriş	1,07	0,170	0,166
KRK Ürün	0,01	0,001	0,003
Çözünme Verimi (%)	99,01	99,47	98,19

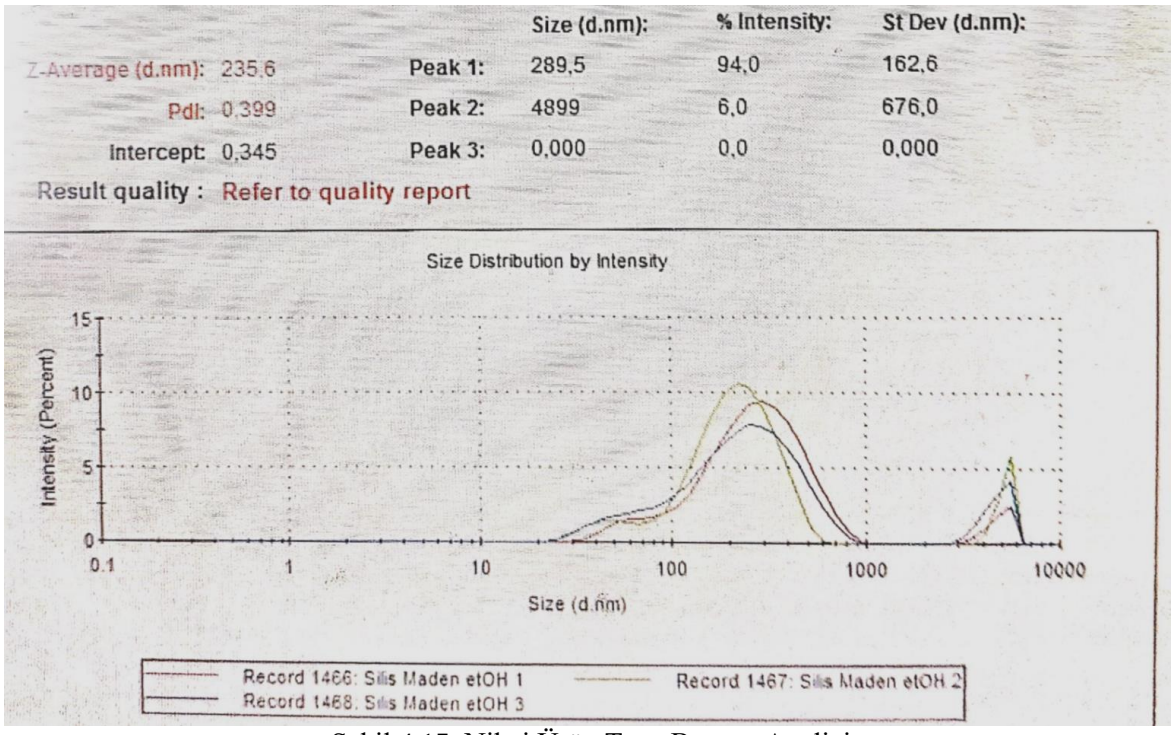
Çizelge 4.55. KTK Numunesi Çözünme Verimi

Numune Açıklama	Elementler (%)		
	Al	Fe	Ti
KTK Giriş	0,26	0,040	0,067
KTK Ürün	0,02	0,002	0,004
Çözünme Verimi (%)	91,84	95,45	93,75

Elde edilen üründe yapılan SEM, Master Sizer analizleri sonucu tane boyutlarının ortalama 250 nanometre seviyesinde olduğu ve 30 nm seviyesine kadar düşürüldüğü amorf yapılı bir silis ürününün oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 4.14., Şekil 4.15.).



Şekil 4.14. Nihai Ürün SEM Tane Boyutu Görüntüsü



Şekil 4.15. Nihai Ürün Tane Boyutu Analizi

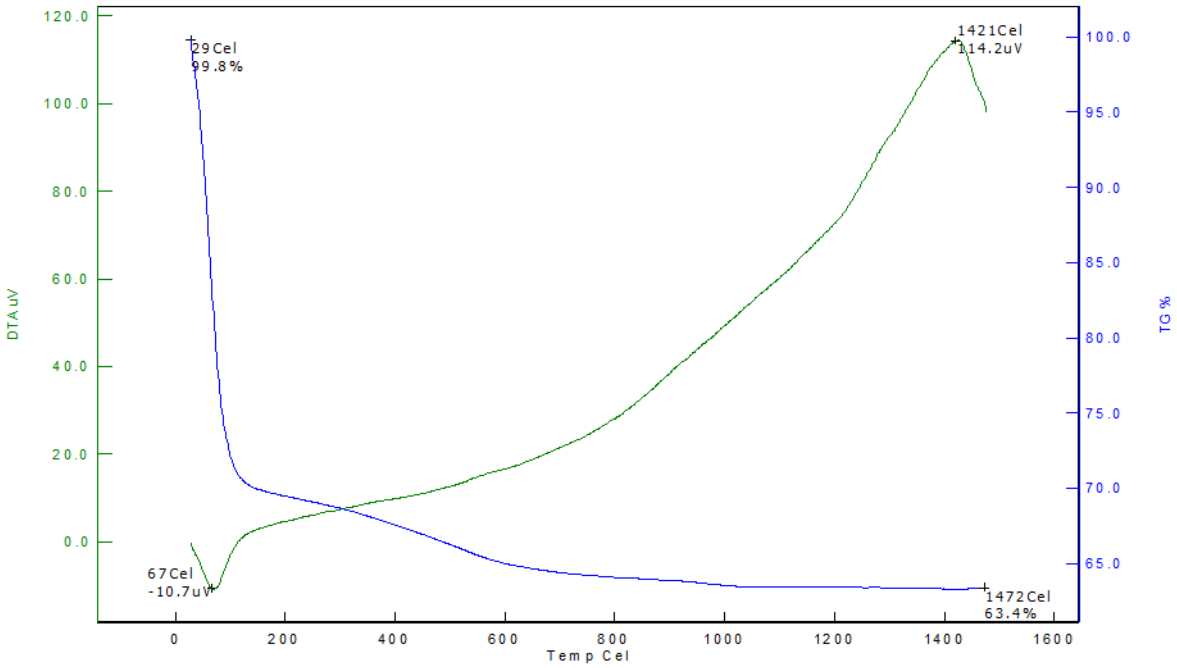
Yapılan çalışmalarda verim oranlarının;

- BK numunesi için %27,43,
- KRK numunesi içiin %25,68
- KTK numunesi için %21,25

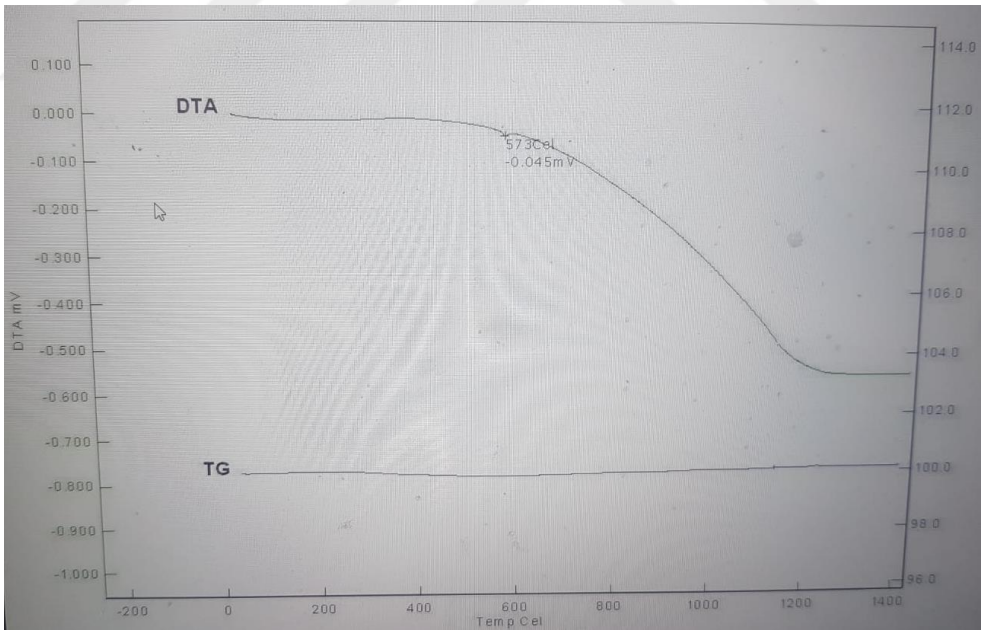
Şeklinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Elde edilen ürünlere gerçekleştirilen TGA/DTA analizlerinde yeni ürünün ilk faz değişimlerinin yaklaşık 180℃ gerçekleştiği, diğer faz değişimlerinin 550℃ ve 950℃ gerçekleştiği görülmektedir. Referans kumda bu faz değişimlerinin 250℃, 600℃ ve 950℃ gerçekleştiği yeni

ürünün faz değişimlerinin mevcut kuma göre göre yakın fakat belirli oranla daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.16., Şekil 4.17.).



Şekil 4.16. Nihai Ürün DTA



Şekil 4.17. Referans DTA

Çalışmalarda elde edilen saf silis için tüketilen NaOH en yüksek 5M, HCl en yüksek 7M, H_2SO_4 5M olarak hazırlanmıştır. %katı oranı %10 olarak hesaplanmış olup, bu miktarda elde edilen net ürün için yapılan incelemede yardımcı malzeme (kullanılan asit) maliyeti 18.000 USD/ton olarak öngörülmüş olup bu kalitede bir hammaddenin güncel piyasa fiyatları yerinde 22.000 USD/ton'dan başlamaktadır.

4.3. Elde Edilen Yüksek Kalitede Silisin Camlaştırılması ve Standart Cam Ürünle Karşılaştırılması

Elde edilen yeni nano yapılı amorf silis ürünü standart tip bir cam tablet oluşturmak amacı ile mevcut harman reçetesinde değerlendirilmiştir.

Yapılan eritiş çalışmalarda standart ısıda cam tablet oluşumu oluştuğu gözlemlenmiş olup TGA/DTA analizlerinin işaret ettiği düşük sıcaklıkta ergime deneyleri için standart tip harman hazırlanmış ve 1300 ℃ gibi Bir Sıcaklıkta 4 h ergime koşulu ile camlaşmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir. Camlaşma sırasında 1300 ℃'de camın akışkanlığının çok düşük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. Deney Giriş Hammadde- Elde Edilen Yeni Hammadde Görüntüsü

Standart Cam Tablet **Yeni Cam Tablet**



Şekil 4.19. Yeni Cam-Standart Cam Karşılaştırma Görüntüsü

Elde edilen yeni cam tablete XRF ve renk analizleri uygulanarak mevcut ticari kalite cam ile karşılaştırılmış ve benzer bir kimyasal yapının oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.17., Şekil 4.18.).

Çizelge 4.56. Cam Spektleri

Sınıf Ürün	A Optik cam	B Züccaciye Camı	C Borosilikat Cam	D Renksiz Cam Ambalaj	E Düz Cam	F Renkli Cam ambalaj
Fe_2O_3 %	0,013	0,01	0,01	0,03	0,1	0,25
Al_2O_3 %	0,2	0,2	0,2	0,1	0,5	0,1
Cr_2O_3 %	0,00015	0,0002	0,0002	0,0005	0,0002	–

Çizelge 4.57. Yeni Cam- Standart Cam Kimyasal Analizleri

Fabrika Standart Cam- Yeni Cam Kimyasal Analiz Sonuçları									Açıklama
Elementler (%)									
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	
71,50	1,55	0,020	0,034	8,51	3,56	14,48	0,06	0,25	Standart Cam
70,19	1,51	0,012	0,017	9,07	3,78	15,14	0,03	0,25	Yeni Cam

Çizelge 4.58. Yeni Cam- Standart Cam Renk Özellikleri

X	Y	% Parlaklık	L	A	B	% Fe^{2+}	Fe^{2+}/Fe_2O_3	Açıklama
0,3095	0,3159	88,9	95,5	-0,1604	-0,1711	0,0028	13,11	Standart Cam
0,3071	0,3166	86,3	94,4	-1,7552	-0,3289	0,0019	7,49	Yeni Cam

Elde edilen cam tabletin XRF analizleri incelendiğinde Çizelge 4.59. ve 4.60.'da verilen cam spektlerine uygun olduğu aynı zamanda standart cam tablet ile yakın sonuçlar elde edildiği tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda %Fe oranının standart cam tablete göre daha düşük olmasına karşın parlaklık ve L değerinin daha düşük olması eritiş harmanın hazırlanmasında yeni tablet içerisine seryum eklenmemesinden kaynaklandığı gözlemlenmiştir (İyiel A., vd. 2010) (Çizelge 4.61.).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kuvars kumları genel olarak cam ve döküm sanayinde kullanılmakla birlikte, inşaat, boya ve plastik sanayiinde, kimyasalların ve aşındırıcıların üretiminde de kullanılmaktadır. Avrupa Birliği'nde ise üretilen kumun yüzde 45'i cam sanayinde, yüzde 35'i döküm sanayiinde ve geri kalan kısmı ise elektrometalürji, inşaat sanayi, boya ve plastik üretiminde tüketilmiştir. Kuvars kumu üretimi, genel olarak cam ve döküm endüstrilerindeki gelişmelerden etkilenmektedir. Tüketicilerin taleplerine göre ocaklardan üretilen kuvars kumları cevher hazırlama tesislerinde yüksek silisli (SiO_2), düşük oksitli ve az miktarda ağır mineral içeren kaliteli kuvars kumu üretilmesi gerekebilmektedir.

Kuvars kumu yataklarının farklı endüstriyel uygulamalar için potansiyel kaynaklar olarak kabul edilmesi için karşılaması gereken bir dizi gereksinim vardır. En sıkı kimyasal spesifikasyonlar kimya ve cam endüstrileri içindir. Öte yandan, su filtrasyonu, gaz beton ve döküm endüstrileri için kuvars kumu demir için daha yüksek minimum özelliklere sahiptir. Derzler, boyalar ve dolgu maddeleri, tutarlı bir renk ve yüksek parlaklık vermek için beyaz bir kum gerektirir. Tane büyüklüğü ve derecelendirme, cam üreticileri tarafından çok önemli bir gerekliliktir. Daha ince tanelerin demir oksit ve refrakter mineral taneleri taşıma olasılığı daha yüksektir, daha büyük taneler ise daha küçük tanelerden daha yavaş eriyecek ve erimemiş kalarak nihai üründe inklüzyonlara neden olacaktır.

Kuvars kullanan sektörlerde meydana gelen son teknolojik gelişmeler bu hammaddenin mühendislik özeliklerini oldukça dar sınırlar içerisine sokmuş ve kalitede sürekliliği ön plana çıkarmıştır. Pazara sunulan kuvarsın ilgili sektörlerin ihtiyaç duyduğu standartlara getirilmesi teknolojik bir zorunluluktur. Saflaştırılmış kuvarsın kullanım alanlarının son yıllardaki güncel uygulamalarda etkin hammadde olduğu bilinmektedir. Silikon, ince film prosesleri için önemli bir hammadde olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda fotovoltaik endüstrilerinde Si kullanımı için hızla büyüyen bir talep vardır. Panel ekranlarındaki SiO_2 tabakası yayınım engeli işlevi nedeniyle son derece popülerdir. Yüksek kaliteli ve demir içeriği düşük ürün elde edilmesinde hidrometalurjik yöntemlerin endüstriyel ölçekte kullanımı son yıllarda yaygınlaşmaktadır.

Tez çalışması kapsamında, ülkemizde maden tesisleri proseslerinde oluşan 2. Kalite yan ürünlerin yüksek katma değerli ana ürüne dönüşebilmesi ve yeni oluşan bu ürünün yüksek kaliteli cam üretiminde kullanılabilirliği için hidrometalurjik liç işlemlerinden faydalanılarak bir yaklaşım sunulmuştur. Bunun yanı sıra, olası bir tesis tasarımı için ön akım şeması geliştirilmiştir.

Camiş Madencilik A.Ş. işletmelerinden proses yan ürünü olarak çıkan 2. Kalite kuvars kumlarında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Tane serbestleşmesi için ön öğütme işlemleri ardından, liç testleri ön işlemlerinden geçirilerek, kuvarsın saflaştırılması amacıyla hazırlanan kuvars numunesine kimyasal liç testleri uygulanmıştır. Kimyasal liç testleri 27 tam faktöriyel deney tasarımına göre 4 değişken parametre

kullanılarak oluşturulmuştur. Her bir faktörün ana ve girişim etkileri ANOVA ile değerlendirilmiş ve test edilen koşullarda Minitab 17 İstatistik Programı ile ampirik modeller oluşturulmuştur.

Yapılan çalışmalarda;

- Alınan giriş numunelerine XRF analizleri uygulanmış,
  - BK numunesi %77,90 SiO_2, %14,41 Al_2O_3, %0,726 Fe_2O_3
  - KRK numunesinin, %96,00 SiO_2, %2,03 Al_2O_3, 0,189 Fe_2O_3
  - KTK numunesinin %98,90 SiO_2, %0,49 Al_2O_3, %0,044 Fe_2O_3 içerdiği tespit edilmiştir
- Yapılan ön zenginleştirme çalışmalarında,
  - BK numunesi %92,70 SiO_2, %5,11 Al_2O_3, %0,185 Fe_2O_3
  - KRK numunesinin, %98,20 SiO_2, %1,19 Al_2O_3, %0,068 Fe_2O_3
  - KTK numunesinin %99,80 SiO_2, %0,06 Al_2O_3, %0,006 Fe_2O_3 içerdiği tespit edilmiştir.
- Asit belirleme çalışmalarında en etkin asit olarak HCl asit seçilmiş olmasına karşın, çevreci etkileri nedeni ile oksalik asit ek olarak denenebilir.
- Yapılan ön deneylerde, saf/safa yakın SiO_2 eldesi yapılamadığı için, numunelerin SEM görüntüleri çekilerek incelemeler yapılmış ve saf Kuvarsit eldesi için uzaklaştırılması gereken TiO_2'nin SiO_2 ile yapı oluşturduğu ya da içerisinde kapanım halinde olduğu tespit edilmiştir.
- Ayrıca mevcut asit liç işlemleri ve kalsinasyonun zenginleştirme için yeterli olmadığı tespit edilmiş alternatif ağartma liçi çalışmaları denenme çalışmaları için akım şeması yenilenmiştir.
- TiO_2 yapısının kuvars içinde kapanımlı olduğu tespiti sonucu öğütme cihazları incelemesi yapılarak yüksek devirde bilyalı tip öğütücülerin daha ince öğütme için uygun olacağı görülmüştür. Bu nedenle ilk olarak standart şekilde halkalı tip öğütücü ile öğütme yapılmış, ardından öğütme cihazında modifikasyon yapılmış, halkalı tip öğütücüden halkalar çıkartılarak bilya şarjı yapılmış ve öğütme bu şekilde yeniden yapılmıştır.
- Yeni tip öğütme ile ilde edilen ürünün daha ince tane boyutlu olduğu tespit edilmiştir.
- BK numunesinde öğütücü modifikasyonu sonrasında ortalama %25 oranında tane boyutunun küçüldüğü görülmüştür.
- KRK numunesi d50 ve üstü tane boyutlanmasında boyut küçülmenin %55 oranında olmasına karşın ince tane boyutunda bu oranın %12 seviyesinde kısıtlı kaldığı görülmüştür.
- KTK numunesi d50 ve üstü tane boyutlanmasında boyut küçülmenin %14 oranında, ince tane boyutunda bu oranın %9 seviyesinde kısıtlı kaldığı görülmüştür. Yapılan XRD analizinde yapısal olarak kuvars içeriği yüksek olan bu numunenin öğütme veriminin düşük olduğu görülmüştür.

- Ön liç testleri verileri değerlendirilerek, kimyasal liç testleri için yeni bir Taguchi deney seti uygulanmıştır.
- Yeni deney setinde yapılan çalışmalarda, NaOH liç çalışmalarında sırasıyla Derişim (M) ve Sıcaklık (°C) parametrelerinin en etkin değişkenler olduğu tespit edilmiştir.
- HCl liç çalışmalarında da sırasıyla Sıcaklık (°C) ve Derişim (M) parametrelerinin en etkin değişkenler olduğu tespit edilmiştir.
- Yapılan çalışmalarda ortalama kazanım veriminin %25 seviyelerinde düşük olduğu tespit edilmiştir.
- Yapılan zenginleştirme çalışmalarında,
  - BK numunesi %99,9 SiO_2, %0,06 Al_2O_3, %0,001 Fe_2O_3
  - KRK numunesinin, %99,92 SiO_2, %0,02 Al_2O_3, %0,001 Fe_2O_3
  - KTK numunesinin %99,91 SiO_2, %0,04 Al_2O_3, %0,002 Fe_2O_3 içerdiği tespit edilmiştir.
- Kalan kısım simbiyoz kapsamında cam dışı sektörlerde kullanımının araştırılması incelenebilir.
- Deneysel sonuçlar 2. kalite kuvars cevherinin saflaştırılmasının ve elde edilen kuvars ürününün pazar değeri yüksek ve kaliteli ürün olarak elde edilmesinin öğütme ile tane serbestleşmesinin sağlanması ardından liç yöntemi kullanımı sonucu mümkün olduğu ortaya tespit edilmiştir.
- Elde edilen yeni ürünün cam haline dönüştürülerek mevcut ticari cam ile karşılaştırılması sonucu Fe_2O_3 değerinin %40 daha düşük olduğu bir cam elde edilebildiği görülmüştür.
- Mevcut harman yapısında bu boyutlu (nano) kum kullanılmadığı için bu boyutun harman kullanılabilirliği ayrıca incelenebilir.
- Alternatif asit geri kazanım sistemleri incelenebilir.
- Verimlilik düşüklüğünü gidermek için yeni bir liç proses dizaynı incelenebilir.
- Sürdürülebilirlik çalışmaları kapsamında çevre yasaları kapsamında ticari uygulamanın pilot tesislerde uygulanabilirliği incelenebilir.
- Üretim yapılabilecek bir proses dizaynı sonrası pazara hazır son fiyat çalışması incelemesi yapılabilir.

KAYNAKLAR

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

Al-Maghrabi M.N.H., 2004, Improvement of low-grade silica sand deposits in Jeddah Area, Engineering Science 15 (113–128).

Arca İyiel, Süheyle Aydın, Onuralp Yücel, 2010, Işığa duyarlı soda-kireç camlarının sentezi ve karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Dergisi, Cilt 9, Sayı 4, (118-124)

Arıkan A. D., 2007, Cumhuriyet Kuşaklarının Ortak Gururu Şişecam, Standart Tse Dergisi, Sayı 46/546, Ankara, (34-35).

Arslan Güvel Ş.B., 2011, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Refrakter Kaynaklı Cam Hatalarının Fırın İçerisindeki Oluşum Yerlerinin Tespiti, Yüksek Lisans Tezi.

Arvidson B.R., 1999, Advances in Rare-Earth Magnetic Drum Separators for Heavy Mineral Sands Processing. Heavy Minerals, South African Institute of Mining and Metallurgy, (121-124).

Aydın M. E., 1994, İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Üretim Anabilim Dalı Taguchı Metodu ve Bir Uygulama Yüksek Lisans Tezi.

Aydın Ş.B., Oğuz C.N., Gül A., 2021, 60(1), 7-20, Düşük Kalite Kuvars Kumlarının Flotasyon ve Oksalik Asit Liçi ile Zenginleştirilmesi.

Banza A.N., Quindt J., Gock E. 2006, Improvement of the quartz sand processing at Hohenbocka, International Journal of Mineral Processing 79 (76–82).

Bas A.D., 2021, 106739 Quartz bleaching by phosphoric acid: An investigation on the relationship between Fe rejection rate and colour response, Minerals Engineering Volume 161.

Bayrak G., 2009, T.C. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yerli Bazaltlardan Üretilen Cam-Seramik Esaslı Tozların Plazma Sprey Kaplamalarda Kullanılabilirliğinin Araştırılması Doktora Tezi Met.

Buttress A.J., Rodriguez J. M., Ure A., Ferrari R.S., Dodds C., Kingman S.W., 2019, Production of high purity silica by microfluidic-incluSiOn fracture using microwave pre-treatment, Minerals Engineering Volume 131, (407-419).

Callıster. D. W., 2007, Materials Science And Engineering An Introduction, Utah University, Utah, U.S.A.

Canıyılmaz E., Kutay F., 2003, Taguchı Metodunda Varyans Analizine Alternatif Bir Yaklaşım, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 18, No 3, (51-63).

Chen L., Yang R., Zeng J., Shao Y., Xiao Q., Guo S., 2016, A wet belt permanent high gradient magnetic separator for purification of non-metallic ores, International Journal of Mineral Processing Volume 153, (66-70)

Chen X.F., Wang X.C., Fu X.Z., 2009, Hierarchical macro/mesoporous TiO2/SiO2 and TiO2/ZrO2 nanocomposites for environmental photocatalysis, Energy Environ.Sci. 2 (872-877).

Çetin S., 2012, Deli Halil (Osmaniye) Bazaltik Pomzalarının Cam Seramik Yapımında Kullanım Olanakları ve Karakterizasyonu Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı Adana.

Çilek, C.E., 2006. Mineral Flotasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi Yayın No:59, (158).

Devlet Planlama Teşkilatı, 2001, 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.

Doğan, N., 1996. Sodalı Camların Elektromanyetik Radyasyon Karşısındaki Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Nükleer Enerji Enstitüsü, İstanbul.

Doremus, R. H., 1994, Glass Science, 2nd Edt., Pp. 2-4, A Wiley-Interscience Publication, Usa.

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).

F.M. Santos Murilo, Fujiwara Eric, A. Schenkel Egont, Enzweiler Jacinta, K. Suzuki Carlos, International Journal of mineral Processing, 2015, Processing of Quartz lumps rejected by silicon industry to obtain material for silica glass, 135, (65-70).

Farmer A.D , Collings A.F., Jameson G.J., 2000, Effect of ultrasound on surface cleaning of silica particles, International Journal of Mineral Processing Volume 60, Issue 2, (101-113).

Feng Q., Wen S , Zhao W., Chen Y., 2018, Effect of calcium ions on adsorption of sodium oleate onto cassiterite and quartz surfaces and implications for their flotation separation, Separation and Purification Technology Volume 200, (300-306).

Feng Q., Wen S., Zhao W., Chen H., 2018, Interaction mechanism of magnesium ions with cassiterite and quartz surfaces and its response to flotation separation, Separation and Purification Technology Volume 206, (239-246).

Frick, R. W., 1996. The appropriate use of null hypothesis testing, Psychological Methods 1, (379-390).

Gibbons, J. D., 1985. P-values In Encyclopedia of Statistical Sciences eds. Kotz, S., Johnson, N. L., 6, (366-368).

Günay V., T. Şişecam San. A.Ş. Araştırma Merkezi Topkapı / İSTANBUL, https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi121/d121_1217.html

Hacıfazlıoğlu H., Terzi M., Tombal T.D., KURŞUN İ., 2016, ADYU Silis Kumunun Liç Yöntemi ile Saflaştırılmasında Organik ve İnorganik Asitlerin Verimliliğinin Araştırılması, Araştırma Makalesi Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 4 (11-18).

Hacıfazlıoğlu, H., 2011, Silis Kumunun Zenginleştirilmesinde Kullanılan Yöntemler ve Flotasyon ile Manyetik Ayırma Yöntemlerinin Demir Giderimi Bakımından Karşılaştırılması. Madencilik, 50 (3), (35-48).

Han L., Ren W., Wang B., He X., Ma L., Huo Q., Wang J., Bao W., Chang L., 2019, Extraction of SiO2 and Al2O3 from coal gangue activated by supercritical water, Fuel, 253, (1184-1192).

Hao H., Li L., Yuan Z., Liu J., 2018, Molecular arrangement of starch, Ca2+ and oleate ions in the siderite-hematite-quartz flotation system, Journal of Molecular Liquids Volume 254, (349-356).

Harvey, C.C. and Murray, H. H., 2006, "Clays", Industrial Minerals And Rocks, 7 th Edition, Society Of Mining Engineers, New York.

Hassan, M., A. M. Khurshid. 2001. Role of P-values in deciSiOn making. Proc. Eight Stat. Semp., 7 (8), (123-130).

Hearn S., Sadowski J., 2011 Avances in the Application of Spiral Concentrations for Production of Glass Sand. Qutotec Technology Technical (1-9).

Hinczewski D. S., Hinczewski, M., Tepehan F. Z., Tepehan G. G., 2005, Optical filters from SiO2 and TiO_2 multi-layers using sol-gel spin coating method.

Hu J.Q., Bangdo Y. Zhan J.H., Yuan X L., Sekiguchi T., Golberg D., 2005, Self-assembly of SiO2 nanowires and Si microwires into hierarchical heterostructures on a large scale, Adv. Mater. 17 (971).

Huang H., Li J., Li X., Zhizhen Zhang Z., 2013, Iron removal from extremely fine quartz and its kinetics, Separation and Purification Technology Volume 108, (45-50).

Huang, H., M. J., O'Neil R. T., Bauer P., K. Kohne, 1997. The behavior of the P-value when alternative hypothesis is true, Biometrics 53, (11-22).

İyiel, A., 2009. Işığa Duyarlı Soda Kireç Camların Sentezi ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 58-59.

Jesionowski T., Krysztafkiewicz A., 2000, Comparison of the techniques used to modify amorphous hydrated silicas, Journal of Non-Crystalline Solids 227, 1 (45-57).

Jiang X., Chen J., Wei M., Li F., Ban B., Li J., 2020, Effect of impurity content difference between quartz particles on flotation behavior and its mechanism, Powder Technology Volume 375, (504-512).

Khalifa M., Ouertani R., Hajji M., Ezzaouia H., 2019, Pages Innovative technology for the production of high-purity sand silica by thermal treatment and acid leaching process Hydrometallurgy Volume 185, (204-209).

Khatib S. J., S. Ted S., 2013, Silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition (CVD) Separation and Purification Technology 111, (20-42).

Kısık H., 2014, Bazik Liç ile Boksit Atığından Alüminyüm Hidroksit Ekstraksiyonu, Celal Bayar Üni Y. Lisan Tezi.

Kim B., Kim H., 2018, Effects of quartz-based mine tailings on characteristics and leaching behavior of ultra-high performance concrete Sukhoon Pyoa,Million Tafesse, Construction and Building Materials 166, (110-117).

Kim, J. M., Chang, S.M., Kim, S., Kim, K.-S., Kim, J. ve Kim, W.S. 2009, Design of SiO2/ZrO2 core–shell particles using the sol–gel process, Ceramics International, 35 (1243–1247).

Knotter D. M., 2000, Etching Mechanism of Vitreous Silicon Dioxide in HF-Based Solutions J. Am. Chem. Soc., 122, 18, (4345–4351).

Kocabağ D., 2005, Camların Kimyası ve Özellikleri, Birsen Yayınları, İstanbul.

Kohobhange S.P.K., Manoratne C.H., Pitawala H.M.T.G.A., Rajapakse R.M.G., 2018, Pages The effect of prolonged milling time on comminution of Quartz, Powder Technology Volume 330, (266-27).

Köse M., 1986, Cam Üretiminde Kullanılan Kuvars Kumlarında Aranan Özellikler- Zenginleştirme Yöntemleri ve Yozgat Sarıkaya Kuvarsitlerinin Bu Açıdan İncelenmesi T. Kemal TÜRELİ MADENCİLİK, Cilt XXV Sayı4.

Kumar D. R., Danda R., Srinivas R., Ram P. S., 2013, Magnetic separation studies for a low grade siliceous iron ore sample International Journal of Mining Science and Technology Volume 23, Issue 1, Pages (1-5).

Lanyon M.R., Lwin T., Merritt R.R., 1999, The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of an ilmenite concentrate, Hydrometallurgy 51 (299–323).

Larsen E., Kleiv R.A., 2016 Flotation of quartz from quartz-feldspar mixtures by the HF method, Minerals Engineering 98:(49-51)

Lee K. Y., Yoon Y. Y., Jeong S. B., Chae Y. B., Ko K. S., 2009, Acid leaching purification and neutron activation analysis of high purity silicas Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry volume 282, (629–633).

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).

Li F., Jiang X., Zuo Q., Li J., Ban B., Chen J., 2021, Purification Mechanism of Quartz Sand by Combination of Microwave Heating and Ultrasound Assisted Acid Leaching Treatment, Silicon volume 13, (531–541).

Li J., Li X., Shen Q., Zhang Z., Du F., 2010, Environ. Sci. Technol, 44, 19, (7673–7677).

Li J., Xiao-xia Li X., Shen Q., Zhang Z., Du F., 2010, Further Purification of Industrial Quartz by Much Milder Conditions and a Harmless Method, Environ. Sci. Technol. 44, 19, (7673–7677).

Li L., Zhang L., Yao, X., 2004, Preparation and characterization of thick porous SiO2 film for multilayer pyroelectric thin film IR detector, Ceramics International, 30 (1843–1846).

Li X., Jianxiong Gao J., Huang H., Linbo Li L., Li a J., 2016, A novel “green” solvent to deeply purify quartz sand with high yields: A case study Author links open overlay panel, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Volume 35 (383-387).

Li X., Ren Z., Fautrelle Y., 2009, Effect of a high gradient magnetic field on the distribution of the solute Si and the morphology of the primary Si phase Materials Letters Volume 63, Issue 15, (1235-1238).

Li Y., Li S., Hu B., Zhao X., Guo P., 2022, 120372 FeOOH and nZVI combined with superconducting high gradient magnetic separation for the remediation of high-arsenic metallurgical wastewater, Separation and Purification Technology Volume 285.

Liou T., 2004, Kinetics study of thermal decomposition of electron packaging material,Chem. Eng.J. 98 (39-51).

Little, T. M. 1981. Interpretation and presentation of results. Hortscience 16, (637-640).

Loritsch, K.B., James, R.D., 1991. Purified Quartz and Process for Purifying Quartz.

Lu L., Li W., Li X., Yan X., Haijun Zhang H., 2020, 145012 Effect of the turbulent flow pattern on the interaction between dodecylamine and Quartz, Applied Surface Science Volume 507.

Luo L., Nguyen A.V., 2017, A review of principles and applications of magnetic flocculation to separate ultrafine magnetic particles, Separation and Purification Technology Volume 172, , (85-99).

Majewski P.J., 2007, Removal of organic matter in water by functionalized self-assembled monolayers on silica, Sep. Purif. Technol. 57 (283-288).

Maurice P.A., Vierkorn M.A., Hersman L.E., Fulghum J.E., Ferryman A., 2001, Enhancement of Kaolinite Dissolution by an Aerobic Pseudomonas mendocina Bacterium. Geomicrobiology Journal, 18, (21-35).

Minami T., Maeda S., Higasa M., Kashima K., 2011, Journal of Crytal Growth 318 (196-199) In-situ observation of bubble formayion at silicon melt-silica glass interface.

Mockovčiaková A., Štyriak I., KrausI., Peter Uhlík, Madejová J., 2012, Bioleaching of clays and iron oxide coatings from quartz sandsmlIveta Štyriaková, Orolínová Z.Applied Clay Science 61 (1-7).

Moore T., Brain Brady B., Martin L. R., 2006, Combustion in a low -pressure H2/O2 flame.

Morey, G., W.,1954, The Properties Of Glass, Reinhold, New York.

Morey, G.W., Mervin, H.E., 1932, Journal Of Optical Soc. Am., Vol.632, No.22.

Mowla D., Karimi G., Ostadnezhad K., 2008, Removal of hematite from silica sand ore by reverse flotation technique, Separation and Purification Technology Volume 58, 3:(419-423).

Najafi M., Yousefi Y., Rafati A. A., 2011, Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere silica gel, Sep. Purif. Technol. 85 (193-205).

Özer M., Başkurt B., Burat F., Baştürkcü H., 2018, Ön Zenginleştirme Sonrasında Oksalik Asit Kullanımı ile Cam Kumu Tesisi Yan Ürününden Düşük Demir İçerikli Mikronize Kuvars Üretimi Bilimsel Madencilik Dergisi Cilt: 57- Sayı: 2 (109-116).

Özüak S., 2008, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi Taguchı Deney Tasarımlarının Excel Çizelge Arayüzleriyle Uygulanması.

Pan X., Li S., Li Y., Guo P., Zhao X., Cai Y., 2022, 107600 Resource, characteristic, purification and application of quartz: a review, Minerals Engineering Volume 183.

Park H. K., Park K Y., 2008, Materials Research bulletin , 43, 11 (2822-2839), Vapor, phase synthesis of unfirom silica spheres through two stage hydrolysis of SiCl4

Passariello F. ò, B., Abbruzzese C., 1999, Iron removal process for high-purity silica sands production by oxalic acid leaching, Industrial and Engineering Chemistry Research 38 (4443–4448).

Patermarakis G., Paspaliaris Y., 1989, The leaching of iron oxides in boehmitic bauxite by hydrochloric acid, Hydrometallurgy 23 (77–90).

Peçanha E.R., Albuquerque M. D. F., Simão R.A., Filho L.S.L., Monte M.B.M., 2019, Interaction forces between colloidal starch and quartz and hematite particles in mineral flotation Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Volume 562, (79-85).

Platias S., Vatalis K. I., Charalampides G., 2014, Suitability of Quartz Sands for Different Industrial Applications, Procedia Economics and Finance 14 (491-498).

Rao C.N.R., 2012, H.S.S.R. Matte, K.S. Subrahmanyam, U. Maitra, Unusual magnetic properties of grapheme and related materials, Chem. Sci. 3 (45-52).

Rao K. S., El Hami K., Kodaki T., Matsushige K., 2005, Issue 1, Pages, A Novel method for synthesis of silica nanoparticles, Journal of Colloidal and Interface Science, 289, (125-131).

Rawson, H., 1980, Properties And Applications Of Glass, Elsevier, Amsterdam.

Rawson, H., 1991. Glasses And Their Applications, The Institute Of Metals.

Sarvamangala H., Natarajan K. A., Microbially induced flotation of alumina, silica/calcite from haematite Author links open overlay panel.

Sarvamangala H., Natarajan K.A., 2011, Microbially induced flotation of alumina, silica/calcite from haematite, International Journal of Mineral Processing,, Volume 99, Issues 1–4, (70-77).

Sayilgan A., Arol A.I., 2004, Effect of carbonate alkalinity on flotation behavior of Quartz International Journal of Mineral Processing Volume 74, Issues 1–4, (233-238).

Selzer Y., Cahen D., 2001, Fine tuning of Au/SiO2/Si diodes by varying interfacial dipoles using molecular monolayers, Adv. Mater. 13 (508).

Shaban M., AbuKhadra M.R., 2016, Enhancing the Technical Qualifications of Egyptian White Sand Using Acid Leaching; Response Surface Analysis and Optimization. International Journal of Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Vol. 1, No. 4, (33-40).

Štyriak I, Kraus I., Hradil D., Grygar T., Bezdička P., 2003, Biodestruction and deferritization of quartz sands by Bacillus species Minerals Engineering Volume 16, (709-713).

Štyriaková I., Štyriak I., Nandakumar M. P., Mattiasson B., 2003, Bacterial destruction of mica during bioleaching of kaolin and quartz sandsby Bacillus cereus, World Journal of Microbiology and Biotechnology volume 19, (583–590).

Styriakova I., Jablonovska K., Mockovciakova A., Bekeniyova A., Styriak I., Kraus I., Osacky M., Lovas M., 2010, Dissolution of Iron from Quartz Sands by Basin Bioleachng under Static in-situ Condition. Hydrometallurgy,104, (443-447).

Styriakova I., Mockovciakova A., Styriak I., Kraus I., Uhlik P., Madejova J., Orolinova Z., 2012. Bioleaching of Clays and Iron Oxide Coatings from Quartz Sands. Applied Clay Science, 61,(1-7).

Styriakova I., Styriak I., Malachovsky P., Vecera Z., Kolousek D., 2007. Bacterial Clay Release and Iron Dissolution During the Quality Improvement of Quartz Sands. Hydrometallurgy, 89, (99-103).

Štyriaková I., Štyriak I., Malachovský P., Večera Z., Koloušek D., 2007, Bacterial clay release and iron dissolution during the quality improvement of quartz sands, Hydrometallurgy Volume 89, Issues 1–2, (99-106).

Styriakova, I., Styriak, I., Kraus, I., Hradil, D., Grygar T., Bezdicka, P., 2003, Biodestruction and Deferritization of Quartz Sands by Bacillus Species. Minerals Engineering, 16, (709-713).

Suzuki, H., Yamaguchi, K. ve Miyazaki, H. 2007, Fabrication of thermochromic composite using monodispersed VO2 coated SiO2 nanoparticles prepared by modified chemical solution deposition, Composites Science and Technology, 67 (3487–3490).

Şanıvar H., 2022, Kil Yıkama Tesisi Atıklarından Kuvars Kazanımının Araştırılması, Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı.

Tang D S., Zhang L., Chen H.L, Liang Y.R., Lu J.L., Liang H.L., Zheng X.Q., 2007, Extraction and purification of solanesol from tobacco-(I), extraction and silica gel column chromatography separation of solanesol, Sep. Purif. Technol. 56 (291-295).

Tarasova I.I., Dudene A.W.L. Pilurzu S., 2001, Glass Sand Processing by Oxalic Acid Leaching and Photocatalytic Effluent Treatment. Minerals Engineering,14 (6), (639-646).

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

Tosun Y. C., Tuncuk A., Okutan M. D., Akçıl A., 2019, Fiziksel Zenginleştirme ve Hidrometalurjik Yöntemler ile Kuvars Cevherinden Demir Uzaklaştırma.

Toydemir N., 1990, Cam Yapı Malzemeleri, Sakarya Gazetecilik ve Matbaacılık Tic. A. Ş., Eskişehir.

Tuncuk A., 2012, Kuvars Cevherinin Kimyasal Yöntemlerle Saflaştırılması, Muğla Sıtkı Kocaman Üniversitesi.

Ubaldini S., L. Piga L., Fornari P., 1996 Massidda R., Removal of iron from quartz sands: a study by column leaching using a complete factorial design, Hydrometallurgy 40 (369–379).

Ustaer, C., 1995, İstanbul Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, İstanbul, Cam Bilimine Giriş, 1. Baskı, I.Cilt, S. 6.

Vatalis K, Charalampides G., Platias S., Benetis N.P., 2014International Conference on Applied Economics (ICOAE) Market Developments and Industrial Innovative Applications of High Purity Quartz Refines, Procedia Economics and Finance 14, (624-633).

Vegliò F., 1997, Factorial experiments in the development of a kaolin bleaching process using thiourea in sulphuric acid solutions, Hydrometallurgy 45 (181–197).

Veglió F., Passariello B., Barbaro M., Plescia P., Marabini A.M., 1998, Drum leaching tests in iron removal from quartz using oxalic and sulphuric acids, International Journal of Mineral Processing 54.

Vogel, W., 1971. Structure And Crystalization Of Glasess. Pergamon Pres. Oxford.

Vogel, W., 1985. Chemistry Of Glass, The American Ceramic Society,Inc.

Volf, M.B., 1990. Elsevier Science Publishing Company, Technical Approach To Glass, Glass Science And Technology, V.10.

Wang L., Hu X., Wang Z., 2018, | Article Study on the influential factors and whitening mechanism of mineral whiteness Acta Petrologicas Sinica , Volume 35, Issue 1, (137-145).

Wang R., Zhai Y., Ning Z., Ma P., 2014, Kinetics of SiO2 leaching from Al2O3 extracted slag of fly ash with sodium hydroxide solution, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Volume 24, Issue 6, (1928-1936).

Wang Y., Khoso S. A., Luo X., Tian M., 2019, 105878 Understanding the depresSiOn mechanism of citric acid in sodium oleate flotation of Ca2+-activated quartz: Experimental and DFT study, Minerals Engineering Volume 140.

Wang, H., Yu, M., Lin, C.K. ve Lin, J. 2006, Core–shell structured SiO2@YVO4:Dy3+/Sm3+ phosphor particles: Sol–gel preparation and characterization, Journal of Colloid and Interface Science, 300 (176–182).

Xia G., Lu M., Su X., Zhao X. D., 2012, Iron Removal from Kaolin using Thiourea Assisted by Ultrasonic Wave. Ultrasonics Sonochemistry, 19, (38-42).

Xie Z., Walther J.V., 1992, Incongruent Dissolution and Surface Area of Kaolinite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56, (3357–3363).

Yamahara Keiji, Huang Xinming, Japan Journal of Applied Physics, 2001, Surface of silica glass reacting with silicon melt: effect of raw materials for silica crucibles, 40, (1178).

Yang C., Li S., Yang R., Bai J., Guo Z. 2018, Recovery of silicon powder from kerf loss slurry waste using superconducting high gradient magnetic separation technology, volume 20, (937–945).

Yang L., Li X., Li W., Yan X., Zhang H., 2019, 115701 Intensification of interfacial adsorption of dodecylamine onto quartz by ultrasonic method,Separation and Purification Technology Volume 227.

Yang L., Li W., Li X., Yan X., Zhang H., 2020, 145012 Effect of the turbulent flow pattern on the interaction between dodecylamine and Quartz, Applied Surface Science Volume 507.

Yang Z., Feng Y., Li H., Wang W., Teng Q., Zhang X., 2014, Effect of Mn (II) on quartz flotation using dodecylamine as collector, Journal of Central South University volume 21, (3603–3609).

Yıldırım K., Cho H., Austin L.G., 1999, The modeling of dry grinding of quartz in tumbling media mills, Powder Technology Volume 105, Issues 1–3, (210-221).

Yılmaz Ş., 2008, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Cam ve Cam-Seramik Malzemeler Ders Notları, Sakarya.

Yılmaz Ş., Cam- Seramik Malzemeler Glass- Ceramıc Materıals Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü Esentepe Kampüsü 54040 SAKARYA.

Yin W., Donghui Wang D., Drelich J. W., Yang B, Li D., Zhu Z., Yao J., 2019, 105873 Reverse flotation separation of hematite from quartz assisted with magnetic seeding aggregation Minerals Engineering Volume 139.

Yükselen Aksoy Y., Kaya A., 2011, A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder, Environmental Earth Sciences volume 62, (697–705).

Zhang Z., Li J., Li X., Huang H., Zhou L., Xiong T., 2012, High efficiency iron removal from quartz sand using phosphoric acid Further Purification of Industrial Quartz by Much Milder Conditions and a Harmless Method, International Journal of Mineral Processing Volumes 114–117, (30-34).

Zhao H. L., Wang D. X., Cai, Y. X., Zhang F. C., 2007, Removal of Iron from Silica Sand by Surface Cleaning using Power Ultrasound. Minerals Engineering, 20, (816-818).

Zhong T, Yu W, Shen C., Wu X., 2022, Research on Preparation and Characterisation of High-purity Silica Sands by Purification of Quartz Vein Ore from Dabie Mountain Silicon volume 14, (4723–4729).

Zhong X., Royer S., Zhag H., Huang Q.Q., Xiang L.J., Valange S., Barrault J., Mesoporous silica iron-doped a s stable and efficient heterogeneous catalyst for the degradation of Cl Orange 7 using sono-photo-Fenton process,Sep.Purif.

Zhu Z., Wang M., Ning F., Yang H., Wang K., Zhao L., Zhang G., Hou Z., Yao W., Liu Z., 2013, The Development of 5.5 T High Gradient Superconducting Magnetic Separator, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism volume 26, (3187–3191).

Manyetik Ayırma Ve Sürekli Mıknatıslar Saruhan Saklar ve Dr. Eren Caner ORHAN

https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/kutuphane/ekonomi-bultenleri/2014_17/17_75-92.pdf

https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kuvars-kumu#:~:text=Kuvars%20kumlar%C4%B1n%C4%B1n%20ana%20kullan%C4%B1m%20alanlar%C4%B1,i%20250.510.000.000'd%C4%B1r.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : VOLKAN, Selahattin

Eğitim

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Çukurova Üniversitesi	2005
Lisans	Çukurova Üniversitesi	2001
Ortaöğretim	Adana Koleji	1996

Çalışma Tecrübesi

Yıl	İşyeri	Unvan
2022-Günümüze	Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi	Uzman Araştırmacı
2005-2022	Camiş Madencilik A.Ş. Bilecik Üretim Tesisleri	İşletme Şefi

Yayınlar