

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAOLEN CEVHERİNDEN METALLERİN LİÇ YÖNTEMİ İLE
UZAKLAŞTIRILMASI**

Selçuk ÇİFTLİK

Danışman: Doç. Dr. Ata Utku AKÇİL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2010**

TEZ ONAYI

Selçuk ÇİFTLİK tarafından hazırlanan “Kaolen Cevherlerinden Metallerin Liç Yöntemi İle Uzaklaştırılması” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Süleyman Demirel Üniversitesi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç.Dr.Ata Utku AKÇIL
Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Prof.Dr. Güleren ALSANCAK (İmza)
Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Doç.Dr. Ata Utku AKÇIL (İmza)
Süleyman Demirel Üniversitesi
Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü

Yrd.Doç.Dr. Hasan ÇİFTÇİ (İmza)
Süleyman Demirel Üniversitesi
Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü

Unvan, Adı ve SOYADI

Enstitü Müdürü

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

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Motivasyon ve Amaç.....	1
1.2. Hipotez.....	3
1.3. Kapsam	5
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Kaolenin Endüstrideki Kullanım Alanları.....	8
2.1.1. Kağıt sanayi.....	8
2.1.2. Seramik sanayi.....	9
2.1.3. Boya sanayi.....	10
2.1.4. Çimento sanayi.....	11
2.1.5. Plastik sanayi.....	12
2.1.6. Kauçuk sanayi.....	12
2.1.7. Diş porseleni ve dekoratif porselen.....	12
2.2. Kaolen Saflaştırma Yöntemleri.....	13
3. MATERYAL VE METOD.....	18
3.1. Materyal.....	18
3.2. Yöntem.....	18
3.2.1. Kimyasal liç testleri öncesi numune hazırlama işlemleri.....	18
3.2.1.1 Demir bilyalı değirmen.....	19
3.2.1.2. Seramik (Q) bilyalı değirmen.....	20
3.2.1.3. Tungsten karbit (bilezikli) değirmen.....	22
3.2.1.4. Alümina bilyalı değirmen.....	22
3.3. Mineralojik İncelemeler.....	26
3.4. Kimyasal Ön Liç Testleri.....	27
3.5. Karıştırma Liçi Testleri.....	29

3.6. İki Aşamalı Karıştırma Liçi Testleri	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Deneylerde Kullanılan Cevherlerin Özellikleri.....	33
4.1.1. Öğütme Sonrası Elde Edilen Kaolenin Kimyasal Özellikleri	33
4.1.2. Boyut dağılım özellikleri	34
4.1.3. Kimyasal özellikleri	36
4.1.4. Mineralojik özellikleri	38
4.2. Kimyasal Ön Liç Deneyleri	42
4.3. Karıştırma Liçi Testleri	44
4.3.1. Yates deneysel düzen tekniği	44
4.3.2. Deney sonuçlarının değerlendirilmesi ve ANOVA analizi	51
4.3.3. Karıştırma Liçi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	67
4.4. İki Aşamalı Karıştırma Liçi Testleri	72
5.SONUÇLAR.....	75
6.KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	80

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAOLEN CEVHERİNDEN METALLERİN LİÇ YÖNTEMİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

Selçuk ÇİFTLİK

**Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Ata Utku AKÇIL

Kaolenler seramik ve kağıt sanayinin en önemli hammaddesidir. Gelişmiş ülkelerde üretilen kaolenlerin % 75'i kağıt sektöründe tüketilmektedir, fakat Türkiye’de kağıt sanayi yeterince gelişmemiştir. Bunun nedenlerinden birisi Türkiye’de kağıt sanayi için uygun saflıkta (özellikle kaplama) kaolenlerin üretilmemesidir. Türkiye'deki mevcut tesislerden ancak kağıt dolgu kaolenleri elde edilebilmekte olup, kaplama kaolenleri ithal edilmektedir. Kaolenin kağıt ve seramik sanayide kullanılabilmesi için bazı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması gerekir. Kaolenlerin demir içeriğini istenilen sınır değerlere azaltmak için çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler endüstriyel olarak uygulanmaktadır. Yaygın olarak uygulanmasına rağmen fiziksel yöntemlerin (klasik manyetik ayırma, yeni ve daha pahalı olan süper iletken manyetik ayırma) etkinliğinin düşük olması, kimyasal demir uzaklaştırma yöntemlerinin önemini arttırmaktadır. Organik asitler kullanılarak, kimyasal yöntemlerle, kaolende safsızlık olarak bulunan demir uzaklaştırılmaktadır. Kaolen kullanan sektörlerde meydana gelen son teknolojik gelişmeler bu hammaddenin mühendislik özelliklerini oldukça dar sınırlar içerisine sokmuş ve kalitede sürekliliği ön plana çıkarmıştır. Pazara sunulan kaolenlerin ilgili sektörlerin ihtiyaç duyduğu standartlara getirilmesi teknolojik bir zorunluluktur.

Bu tez kapsamında, kaolenin bünyesinde bulunan demirin kimyasal yöntemler kullanılarak uzaklaştırılması laboratuvar ölçeğinde araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar ana hatları ile; kaolenin safsızlaştırılması hakkında mevcut literatür bilgilerinin derlenmesi ve değerlendirilmesi, pratik uygulamalar ve yöntemlerin incelenmesi, liç testleri için farklı özelliklere sahip kaolen örneklerinin toplanması, örneklerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu, laboratuvar liç testlerinin planlanması ve gerçekleştirilmesi, son olarak deneysel veriler ışığında, seramik ve kağıt sanayide kullanılabilecek kalitede kaolen üretimi için en uygun liç yönteminin/reaktif sisteminin belirlenmesi ve tasarlanmasıdır. Kimyasal yöntemler ile kaolen bünyesindeki demirin uzaklaştırılması çalışmalarında farklı asitlerin performansı, sıcaklık, katı/sıvı oranı, liç süresi ve reaktif konsantrasyonu gibi parametrelerin demir uzaklaştırma verimine etkisi Yates deneysel düzen tekniğine göre yapılmış olup, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi işlemleri için ANOVA-Yates analizi uygulanmıştır. Tek aşamalı kimyasal liç deneylerinde oksalik asit

liçinde Fe_2O_3 giderim verimi %35,51 olarak tespit edilmiştir. Belirlenen optimum şartlarda yapılan iki aşamalı kimyasal liç deneylerinde ise sülfürik asit+oksalik asit karışımı liçinde Fe_2O_3 giderim verimi %36,95 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Demir uzaklaştırma, kağıt, kaolen, liç, saflaştırma, seramik.

2010, 80 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

REMOVAL OF METALS FROM KAOLEN ORES BY USING LEACHING METHOD

Selçuk ÇİFTLİK

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Mining Enginnering Department**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ata Utku AKÇIL

About 75 % of kaolins produced in the developed countries are consumed in paper industry whilst the paper industry of Turkey is underdeveloped. One of the reasons for this is that high quality (especially coating) kaolins used in the paper industry cannot be produced in Turkey. Kaolins suitable only for paper filling are obtained from the processing plants present in Turkey and the coating quality kaolins are imported. For their use as raw material in the paper and ceramic industries, kaolins are required to satisfy certain physical and chemical properties. To reduce the iron content of kaolin to the desired levels, a variety of industrial physical and chemical processes are employed in practice. Though the physical methods (classical magnetic separation, new and more expensive super conductive magnetic separation in particular) are extensively used, generally low efficiency of these methods has led to the search for alternative chemical methods for the removal of iron, which have gained importance recently. In chemical processes, the iron impurity present in kaolin is chemically removed using organic acids. Technological progress in the kaolin sector has narrowed down the required properties of kaolin and promoted the consistency in quality. It is a technological necessity to increase the quality of marketable kaolins in order for meeting the standards required by the related industries.

In this thesis, removal of iron from kaolin using the chemical methods was investigated on laboratory scale. The work in this project mainly consists of: a comprehensive review and critical evaluation of available literature, practical applications and process evaluation; collection of different kaolin samples; physical, chemical and mineralogical characterisation of kaolin samples, design and development of leach tests in the laboratory; and overall evaluation for design/selection of the most suitable leaching methods/reagent systems for the production of ceramic and paper quality kaolins. In the leaching studies the effect of parameters including type of acids, temperature, solid/liquid ratio, leaching time and reagent concentration on the extent of iron removal were investigated applying factorial design ANOVA-Yates test technique for the statistical analysis of the results. The removal of Fe_2O_3 was obtained as 35,51% for oxalic acid leaching.

Under optimum condition, the removal of Fe_2O_3 was obtained as 36,95% for double leaching of sulphuric acid+oxalic acid.

Key Words: Iron Removal, paper, kaolin, leaching, purification, ceramic.

2010, 80 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışmanım Doç. Dr. Ata Utku AKÇIL'a teşekkürlerimi sunarım. Literatür araştırmalarımnda ve laboratuvar çalışmalarımnda yardımcı olan Okt. Ayşenur TUNCUK'a, laboratuvar çalışmalarımnda yardımlarını esirgemeyen kader arkadaşım Maden Mühendisi İsmail HANDIRI'ya ve numunelerin temininde yardımcı olan CAMSER A.Ş.'ye teşekkür ederim.

1898-YL-09 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Selçuk ÇİFTLİK

ISPARTA, 2010

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Bilyalı Değirmenin Değişik Açılardan Görünümü.....	20
Şekil 3.2. Seramik(Q) Bilyeli Değirmenin Değişik Açılardan Görünümü.....	21
Şekil 3.3. Tungsten Karbit Değirmenin Değişik Açılardan Görünümü.....	22
Şekil 3.4. Alimüna Bilyeli Değirmenin Değişik Açılardan Görünümü.....	25
Şekil 3.5. Kaolen cevherinin numune hazırlama akım şeması.....	26
Şekil 3.6. Fe-H ₂ O sistemleri için Eh-pH diyagramı.....	28
Şekil 3.7. Fe-H ₂ O-H ₂ C ₂ O ₄ sistemleri için Eh-pH diyagramı.....	28
Şekil 3.8. Kaolenlerin liç işlemi	32
Şekil 3.9. Numunelerin liç işlemi sonrası filtrasyonu ve kurutulması.....	32
Şekil 4.1.Kuru elek analizi sonucu numunelerin kümülatif dağılımı.....	35
Şekil 4.2. -500 µm boyutlu kaolen numunesine ait tane boyut grafiği.....	35
Şekil 4.3. -106 µm boyutlu kaolen numunesine ait tane boyut grafiği.....	36
Şekil 4.4. Kaolen numunesinin XRD analiz sonuçlar.....	40
Şekil 4.5. Kaolen numunesinin mikroskopik incelemesi	41
Şekil 4.6. Fe ₂ O ₃ giderim verimlerine asit derişiminin etkisi	42
Şekil 4.7. Fe ₂ O ₃ giderim verimlerine katı/sıvı oranının etkisi	43
Şekil 4.8. Fe ₂ O ₃ giderim verimlerine sıcaklığın etkisi	43
Şekil 4.9. Fe ₂ O ₃ giderim verimlerine liç süresinin etkisi	44
Şekil 4.10. Kaolenin sülfürik asit liç sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki	62
Şekil 4.11. Kaolenin sülfürik asit + oksalik asit liç sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki	63
Şekil 4.12. Kaolenin sülfürik asit + sitrik asit liç sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki	63
Şekil 4.13. Kaolenin oksalik asit liç sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki	64
Şekil 4.14. Kaolenin sülfürik asit + hidrojen peroksit liç sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki	64
Şekil 4.15. Kaolenin sülfürik asit + glikoz liç sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki	65

Şekil 4.16. Kaolenin hidroklorik asit + glikoz liçi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki	65
Şekil 4.17. Sülfürik asit liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler	68
Şekil 4.18. Sülfürik asit + oksalik asit liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler	68
Şekil 4.19. Sülfürik asit + sitrik asit liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler.....	69
Şekil 4.20. Oksalik asit liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler	69
Şekil 4.21. Sülfürik asit + hidrojen peroksit liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler	70
Şekil 4.22. Sülfürik asit + glikoz liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler ...	70
Şekil 4.23. Hidroklorik asit + glikoz liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler.....	71
Şekil 4.24. İki Aşamalı Karıştırma Liçi Akım Şeması	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Tez çalışması kapsamında başlıca aşamalar.....	5
Çizelge 2.1. Dünya’da üretilen toplam kaolenin kullanım alanları.....	7
Çizelge 2.2. Kağıt sanayinde kullanılan kaolenlerin özellikleri.....	9
Çizelge 2.3. Seramik sanayinde kullanılan kaolen standartları.....	10
Çizelge 2.4. Boya sanayinde kullanılan kaolenin kimyasal analizi.....	11
Çizelge 2.5. Çimento sanayinde kullanılan kaolen standartları.....	11
Çizelge 2.6. Kaolenin kimyasal yöntemlerle safsızlaştırılması ile ilgili olarak literatürden derlenen bazı önemli araştırmalar.....	16
Çizelge 3.1. Kaolen Numunesinin Farklı Değirmen Tiplerinde Öğünme Parametreleri	25
Çizelge 3.2. Ön liç testleri sabit ve değişken parametreleri.....	29
Çizelge 3.3. 2 ⁴ tam faktöriyel dizayn deney şartları.....	31
Çizelge 4.1. Öğütme Sonrası Elde Edilen Kaolenin Kimyasal Analizleri.....	33
Çizelge 4.2. Kuru eleme işlemi sırasında kullanılan elek serisi.....	34
Çizelge 4.3. Kuru elek analizi sonuçları.....	34
Çizelge 4.4. Tüvenan kaolen numunesinin kimyasal analizi.....	37
Çizelge 4.5. Değişken liç parametrelerinin değer aralıklarını.....	45
Çizelge 4.6. H ₂ SO ₄ liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı.....	45
Çizelge 4.7. H ₂ SO ₄ + OA liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı	46
Çizelge 4.8. H ₂ SO ₄ + SA liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı	47
Çizelge 4.9. OA liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı.....	48
Çizelge 4.10. H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı	49
Çizelge 4.11. H ₂ SO ₄ + Glikoz liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı	50
Çizelge 4.12. HCL+ Glikoz liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı	51
Çizelge 4.13. Sülfürik asit liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi	53
Çizelge 4.14. Sülfürik asit + oksalik asit karışım liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi.....	54
Çizelge 4.15. Sülfürik asit + sitrik asit karışım liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi	55
Çizelge 4.16. Oksalik asit karışım liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi	56
Çizelge 4.17. Sülfürik asit + hidrojen peroksit karışım liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi	57
Çizelge 4.18. Sülfürik asit + glikoz karışım liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi	58

Çizelge 4.19. Hidroklorik asit + glikoz karışım liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi	59
Çizelge 4.20. Deneylerde elde edilen Fe_2O_3 giderim verim grafiği	66
Çizelge 4.21. Tüm deneyler için en uygun kimyasal liç şartları ve elde edilen en yüksek Fe_2O_3 giderim verimleri	67
Çizelge 4.22. İki aşamalı karıştırma liçi için en uygun kimyasal liç şartları ve elde edilen en yüksek Fe_2O_3 giderim verimleri.....	73

SİMGELER DİZİNİ

ANOVA: Analysis Of Variance

XRF: X-Ray Flouresans

XRD: X-Ray Diffraction

1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon ve Amaç

Günümüzde üretim sektöründeki gereksinimler, üretim maliyetleri ve kimyasal bileşimlerine göre kullanım alanlarındaki çeşitliliğin artması nedeni ile kaolen talebinde bir artış gözlenmektedir. Kaolenin endüstriyel olarak önemini belirleyen en önemli etkenlerden birisi demir içeriğidir. Cevherdeki demir dağılımı ve cevherin mineralojik özellikleri, endüstriyel minerallerin saflaştırılmasında uygun yöntemin belirlenmesi açısından önemlidir. Safsızlık olarak bulunan demiri uzaklaştırmak ve endüstriyel olarak kullanılabilmesi için gerekli saflıkta kaolen elde etmek için fiziksel ve kimyasal safsızlaştırma yöntemleri kullanılmaktadır. Endüstriyel minerallerdeki demir içeriği; aşındırma yöntemleri, manyetik ayırma veya fizikokimyasal yöntem gibi fiziksel ayırma yöntemleri ya da demir bileşiklerini uygun reaktifler ile çözerek uzaklaştırılmasını amaçlayan kimyasal yöntemler ile azaltılabilmektedir (Taxiarchou et al., 1997; Akçıl ve Tuncuk, 2006).

Kaolendeki demir içeriğinin endüstriyel proseslerde kullanılabilmesi için belirli miktarlarda olması gerekmektedir. Uygulama standartlarında, kaolende bu değerlerin üstündeki demir miktarını azaltmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin literatürdeki uygulamaları bilinmektedir. Endüstriyel minerallerden farklı türdeki safsızlıkları uzaklaştırmak için çeşitli fiziksel yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, tipik bir kaolen safsızlaştırma 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 feldspat ve mika gibi mineralleri ayırmak için flotasyon işlemi uygulanır. Manyetik ayırma yöntemi ise garnet ve diğer manyetik (demir içeren mineralleri) safsızlıkları uzaklaştırmak için uygulanır. Flotasyon ve manyetik ayırma gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu yöntemlerin performansları büyük ölçüde demir ile diğer safsızlıkların bulunuşuna bağlıdır ve genellikle düşüktür. Bu teknikler çoğunlukla fiziksel olarak bağlanmış safsızlıkları uzaklaştırmak için uygun olup kimyasal bağlarla bağlanmış ve/veya mineral kafesi içinde yer alan safsızlıkların uzaklaştırılmasında etkili değildir. Bu nedenle, fiziksel yöntemlerin etkin olmadığı durumlarda ve/veya yüksek saflıkta kaolen üretmek için

liç gibi çeşitli asit çözeltilerinin kullanıldığı kimyasal yöntemler uygulanmaktadır (Loritsch ve James, 1991).

Liç işlemleri, kaolen ve kuvars gibi cam, kağıt ve seramik endüstrileri için önemli olan minerallerden ve diğer endüstriyel hammaddelerden demirin uzaklaştırılmasında büyük öneme sahiptir (Vegliò et al., 1994).

Fiziksel proseslerde yeterli verim elde edilemediği için, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile kaolen bünyesindeki demir uzaklaştırılmaya çalışılmaktadır.. Kaolende Fe_2O_3 yapısında bulunan demir, oksalik asit gibi etkinliği yüksek oksalik asidin etkinliğinde sülfürik, sitrik, asetik, hidrojen peroksit ve bu organik asitlerin karışımları eklenerek, daha düşük sıcaklıklarda ve derişimler de, daha yüksek verim elde edilerek kaolenden kimyasal liç işlemi ile uzaklaştırılabilir ve kaolenin kullanımı için istenen beyazlık indeksi değerlerine ulaşılabilir. Böylece, mevcut mühendislik uygulamaları ve literatür bilgileri ışığında, kimyasal liç yöntemiyle kaolendeki demir uzaklaştırılarak, istenilen beyazlık ve parlaklık elde edilmiş ve kaolenin endüstriyel alanlarda kullanım imkanı sağlanmış olacaktır. Ülkemizde önemli kaolen yataklarının bulunması ve içeriğindeki demirin bu yöntemlerle uzaklaştırılıp kağıt, boya, çimento, seramik, refrakter, plastik sanayilerinde kullanılabilecek hale getirilmesi hipotezlenen prosesi daha da etkili hale getirmektedir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, kaolendeki demirin uzaklaştırılması daha çok kimyasal yöntemlerle oksalik asit kullanılarak, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede gerçekleştirilmiştir. Oksalik asit dışında başka asit ya da asit karışımlarıyla kimyasal liç işlemleri yeterince yapılmamıştır. Daha düşük sıcaklıklarda ve derişimlerde daha etkili organik asitlerin kimyasal liç işlemlerinde kullanımı ile ilgili literatürde bir çalışma mevcut değildir. Dolayısıyla, literatürdeki bu eksikliği tamamlama kapsamında, tezin amacı:

Kaolendeki demirin uzaklaştırılması için en sık kullanılan oksalik asidin etkinliğinde sülfürik, sitrik, asetik, hidrojen peroksit ya da bu asitlerin karışımları kullanılarak, organik asitlerin etkinliklerinin ve demirin uzaklaştırılma performansını değiştirebilecek bazı parametrelerin etkilerini belirlemesidir. Bu asitlerin yanında indirgeyici reaktif olarak glikoz da değişik derişimlerde denenmiş ve demir uzaklaştırmaya olan etkinliği araştırılmıştır. Etkileri test edilen bu parametreler; asit derişimi, sıcaklık, katı/sıvı oranı, liç süresi, karıştırma hızıdır.

Ayrıca, kimyasal liç işlemi ile demirin uzaklaştırılması sonucunda elde edilen verilerle, kaolenin endüstride kullanım alanlarındaki standart değerlerle uyumları kıyaslanacaktır.

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, fiziksel yöntemlerle sınırlı ölçüde değerlendirilebilen kaolen cevherlerinden demir içeriği düşük, yüksek saflıkta ve katma değeri yüksek bir ürün eldesi için laboratuvar çapta potansiyel bir liç yönteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kaolenin saflaştırılmasında en uygun liç yönteminin/reaktif sisteminin geliştirilerek ve en uygun liç koşullarının belirlenerek, uygulanan kimyasal liç işleminin demir uzaklaştırma verimine etkisi araştırılmıştır.

1.2. Hipotez

Tüm bu faktörler göz önüne alındığında; endüstriyel hammaddelerden biri olan kaolenden Fe_2O_3 içeriğinin uzaklaştırılması üzerine bu tez çalışmasının yapılmasına karar verilmiştir. Bu bağlamda tez çalışması 4 aşamada yürütülmüştür.

- Tez çalışmasının birinci fazının amacı; kaolenin kimyasal ve mineralojik analizinin yapılmasıdır.
- Tez çalışmasının ikinci fazında ise liç deneyleri için gerekli olan numunelerin hazırlanması aşaması yer alır.

- Tez çalışmasının üçüncü fazında, kaolenden Fe_2O_3 içeriğinin uzaklaştırılması amacı ile yapılan liç işlemi verimine oksalik asit ve sülfürik asitin etkilerinin belirlenmesidir. Ayrıca oksalik asitin yanında diğer indirgeyici reaktiflerin de (sitrik asit, glikoz) liç verimine olan etkileri araştırılmış ve liç deneylerine yer verilmiştir. Liç testlerinde kullanılan indirgeyici reaktif derişimi, asit derişimi, sıcaklık, katı/sıvı oranı, liç süresi gibi değişkenlerin Fe_2O_3 giderim verimine olan etkileri tam faktöriyel deneysel tasarım yöntemleri ile belirlenmiş ve ANOVA (analysis of variance) yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Deneysel şartların tam faktöriyel dizayn esasına göre belirlenmesi ve ANOVA yöntemi ile değerlendirilmesi ile sonuçların daha tutarlı bir şekilde değerlendirilmesi ve daha az deney matrisi ile daha fazla yorum yapılabilmesi hedeflenmiştir.
- Tez çalışmasının dördüncü aşamasında, elde edilen en iyi liç şartlarını takiben iki aşamalı deneyleri ele alınmıştır. Bu deneylerde amaç; ANOVA yöntemi ile minimize edilen deney adetini kullanarak maksimum verime giden deney parametrelerini belirlemektir. Burada mineralojiden elde edilen veriler ve literatür çalışmaları sonucunda karar verilen tane boyutunda deneyler yapılmasına karar verilmiştir.

Tezin ana amacı, fiziksel yöntemlerle sınırlı ölçüde değerlendirilebilen kaolen cevherlerinden demir içeriği düşük, yüksek saflıkta ve katma değeri yüksek bir ürün eldesi için laboratuvar çapta potansiyel bir liç yönteminin geliştirilmesidir. Liç işlemleri ile yüksek kalitede kağıt ve seramik üretiminde kullanılacak nitelikte, demir içeriği düşük ($< \%0,4 \text{ Fe}_2\text{O}_3$) ve yüksek saflıkta kaolen üretimi hedeflenmektedir. Tezin bir diğer amacı da, ülkemizdeki kaolenlerin bünyesinde bulunan safsızlıkların özellikle demirin uzaklaştırılması, kaolenin ekonomik değerlerinin artırılmasıdır.

1.3. Kapsam

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında 4 farklı aşamada çalışmalar yürütülmüş ve çalışmaların kapsamı ve akım şeması Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Tez çalışması kapsamında başlıca aşamalar

Aşamalar	İçerik
1	- Konu ile ilgili toplanmış mevcut literatür ve patent bilgilerinin araştırmalarla genişletilip, derlenmesi. - Kaolen numunesinin detaylı kimyasal (XRF) ve mineralojik (XRD, Optik/cevher mikroskobu) karakterizasyonu - Elde edilen sonuçların literatür sonuçlarıyla karşılaştırılması.
2	- Boyut küçültme (kırma-öğütme) çalışmaları - Liç testleri öncesi ön deneme çalışmaları ve deneysel düzeneklerin teyiti. - Ön asit liç testleri
3	- Asit liç testleri (farklı dozlar, farklı katı oranları, farklı süre ve sıcaklıklar). Tüm analitik ölçümler. Tüm deneysel çalışmalar tam faktöriyel dizayn çalışması esasına göre yürütülecek ve sonuçlar istatistiksel olarak ANOVA (Analysis of the Variance) yöntemiyle değerlendirilecektir. - Asidik liç testleri sonucunda optimum liç şartlarının belirlenmesi.
4	- Tüm laboratuvar verilerinin derlenmesi ve ANOVA yöntemi ile nihai değerlendirilmesi. - İki aşamalı liç testleri

2. GENEL BİLGİLER

Kaolen gubu killerin ana bileşimi alüminyum hidrosilikat olup en önemli mineralleri dioktahedral sistemli kaolenit $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$ ve halloysit $[Al_4Si_4O_6(OH)_{12}]$; trioktahedral sistemli şamozittir $[(Fe^{+2},Mg)_{4,4}(Fe^{+3},Al^{+3})_{1,4}(Si_{2,8}Al_{1,2})O_{10}(OH)_8]$.

Kaolen; başta ganit ve diğer magmatik/volkanik kayaların yerlerinde bozunmaları sonucu oluşan ve ana minerali kaolenit olan bir kil gubudur. İlk defa Çin'in Jiangxi bölgesinde M.Ö. 3000 yıllarında "Kau-Ling" isimli bir Çinli tarafından bulunmuş ve ismi kayaç adı olarak verilmiştir. Literatürde çoğunlukla, kaolen ve kil aynı anlamı verecek şekilde kullanılmaktadır. Kaolen, beyaz, plastik, yumuşak kil türü olup çok küçük tane boyutu ($2\ \mu m$) ile temsil edilir. Kaolenin yoğunluğu $2,62\ g/cm^3$ ve sertliği 1,5-2 arasındadır. Kaolenin kimyasal analizinde genellikle şu bileşikler istenir: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O . Bu bileşenlerin miktarı, fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri kaolenlerin sınıflamasında önemli rol oynamaktadır. İdeal bileşiminde %46,5 SiO_2 ; %39,5 Al_2O_3 ve %14 H_2O bulunmaktadır. Ancak, temel yapıcı eleman olan alüminyumun azalması halinde, bileşime az oranlarda demir, kükürt ve potasyum girer. Potasyum varlığı (K_2O) bir miktar alunit içerdiğini gösterir, bu da ısıtılarda ateş kaybının artmasına neden olduğu için istenmeyen bir durumdur.

Dünya kaolen rezervi 14 milyar ton civarındadır. Bu rezervin yaklaşık 4 milyar tonu ABD'de, 2,5 milyar tonu İngiltere'de, 2 milyar tonu Rusya'da bulunmaktadır. Türkiye'nin işletilebilir kaolen rezervi ise 36 milyon ton seviyesindedir. Potansiyel rezerv ise 100 milyon ton olarak belirlenmiştir (Anonim, 2001).

Kaolen kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak, çeşitli alanlarda kullanılan önemli bir hammaddedir. Dünyada yılda 39 milyon ton kaolen üretimi yapılmaktadır. Kaolen tüketiminde parasal ve tonaj değerleri bakımından, dünyada birinci sırayı kağıt sanayi almaktadır. Avrupa pazarında kağıt dolgu maddesi olarak toplam tüketimin %40'ı, Amerika pazarında ise %80'i kullanılmaktadır (Anonim, 2001).

Kaolen; başlıca kağıt olmak üzere seramik, boya, plastik sanayilerinde kullanılmaktadır. Ayrıca mürekkep yapımında parlaklığı korumak, lastik sanayinde maliyet düşürücü güçlendirici, cam elyaf yapımında ısı yalıtımı ve plastiklerin güçlendirilmesinde kullanılır. Bunların yanı sıra yalıtımda, alçı panellerde, su bazlı yapıştırıcılarda daha iyi akıcılık kazandırmak amacıyla, otomobil ve metal parlaticılarda oksitlenmiş yüzeylerin temizlenmesinde, diş macunlarında ve bazı ilaçlarda absorpsiyon özelliğinden dolayı kullanılır.

Çizelge 2.1. Dünya’da üretilen toplam kaolenin kullanım alanları (Roskill, 2000)

Kullanım Alanı	Miktar(%)
Kağıt dolgu ve kaplama	45
Refrakter	16
Seramik	15
Cam elyaf (Fiberglass)	6
Çimento	6
Yapıştırıcı ve Plastikler	5
Boya	3
Kataliz	2
Diğer	2

Türkiye’de üretilen kaolenlerin %80’i çimento sektöründe, %20’si seramik, cam, kağıt ve diğer sektörlerde tüketilmektedir. Bu da Türkiye’de üretilen kaolenlerin ham olarak tüketildiğinin bir işareti olarak görülmektedir. Avrupa ve Amerika’da kağıt ve kaolen endüstrisi çok gelişmiş olup, ham olarak üretilen kaolenlerin %75’i kağıt ve ince seramiğe hitap edilmek üzere tesislerde kullanılmaktadır.

Türkiye’de Marmara Bölgesinde, Balıkesir, Nevşehir, Bolu, Niğde, Çanakkale, Eskişehir ve Doğu Karadeniz Bölgesinde kaolen rezervleri bulunmaktadır.

2.1. Kaolenin Endüstrideki Kullanım Alanları

Kaolenin fiziksel özelliklerine göre kullanım yerlerinin değişmesi nedeni ile seramik kaoleni, porselen kaoleni, fayans kaoleni, çimento kaoleni, kağıt dolgu kaoleni, kağıt kaplama kaoleni, demirli kaolen, silisli kaolen, plastik kaolen, refrakter kaolen, alunitli kaolen gibi sınıflamalara ayırmak mümkündür. Bu ayırımın yapılmasında en önemli husus kimyasal ve fiziksel özelliğe göre kullanım yerinin belirlenmesidir. Bu özelliklerin belirlenmesi için çeşitli test ve teknolojik çalışmaların yapılıp, kullanım özelliğinin en uygun şeklinin belirlenmesi gerekmektedir. Türkiye kaolen ihracatında ilk sırayı ham kaolen olarak adlandırılan ve çimento sektöründe kullanılan kırılmış kaolen almaktadır. Dünyada üretilen kaolenin yaklaşık %35'i ihraç edilmekte olup, en büyük ihracatçılar İngiltere ve ABD'dir. ABD yıllık 3,5 milyon ton, İngiltere ise 2 milyon ton/yıl ihracat yapmaktadır. Bu ülkelerin ihracatları işlenmiş (seramik ve kağıt sektörü kalitesinde) kaolenlerden oluşmaktadır.

Kaolenler seramik ve kağıt sanayinin en önemli hammaddesidir. Ayrıca, kaolenler kristalleşme derecesine, parlaklığına, beyazlığına, örtücülüğüne, film dayanımına, viskozitesine ve tane şekline göre sanayide çeşitli alanlarda değerlendirilir. Türkiye'de kullanılan kaolenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre çeşitli ürün standartları reçeteler halinde üreticiler tarafından hazırlanmıştır ve bu standartlar hemen hemen dünyadaki kullanıcıların standartlarına benzemektedir. Kaolenin kağıt, porselen, sıhhi tesisat gibi kullanım alanlarında beyazlık, serbest silis, aşındırıcılık gibi bazı fiziksel parametreleri kimyasal bileşim kadar önemli olmaktadır (Ece ve Yüce, 1999).

2.1.1. Kağıt sanayi

Kaolen, kağıt sanayinde selülozdan sonra en büyük hammadde miktarını oluşturur. Kağıt sanayinde dolgu maddesi olarak ve parlak kağıt yapımında kullanılmaktadır. Avrupa pazarında toplam tüketimin %40'ı, Amerika pazarında ise %80'i kağıt dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Kaolen, kağıt ve dolgu kaplamada en geniş kullanım alanına sahiptir. Kağıt sanayinde kullanılan kaolende %90-100 saf kaolenit

minerali aranır ve kuvars minerali istenmez. Ayrıca parlaklık en az %85, tane boyutu %80'i <2 μ m ve Brookfield viskozitesi <7.000 cps olmalıdır. Kaolen; parlaklık, pürüzsüzlük ve ışık geçirmezlik gibi kağıt görünüş özelliklerini düzenler. Kaolenin parlaklığını en fazla düşüren safsızlıklar demir oksit ve titanyum oksit mineralleridir (Bundy ve Ishley, 1991). Dolgu ve kaplama kaolenlerinde aranan özellikler Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Kağıt sanayinde kullanılan kaolenlerin özellikleri (Bundy ve Ishley, 1991)

Özellik	Dolgu kaoleni (%)	Kaplama kaoleni (%)
Al ₂ O ₃	24-41	34-41
SiO ₂	45	45
CaO	≤1	≤1
MgO	≤1	≤1
Fe ₂ O ₃	≤0,5	≤0,5
Ham beyazlık	≥80	≥80
Aşınma kaybı	50 mg	15 mg

2.1.2. Seramik sanayi

Seramik kaoleninin; suda dağılması, plastik olması, pişme küçülmesinin az olması, pişme renginin beyaz olması gibi özellikler taşınması istenir. Seramikte kaolen tüketimi, en çok sıhhi tesisat, duvar fayansı, porselen ve izolator sanayinde, refrakterlerde ve kaplama tuğlalarında olmaktadır. Saf kaolenin ergime sıcaklığı 1760°C'dir. Seramik sanayinde genellikle %75-80 kaolonit minerali içeren kaolenler tercih edilir. Bu kaolenlerin pişme rengi beyaz, viskozitesi düşük, aşınmaya karşı dayanıklılığı yüksek, Fe₂O₃ ve TiO₂ oranlarının çok düşük ve %83-91 oranında parlaklığa sahip olması istenir (Anonim, 2001).

Saflığı, beyazlığı, tane boyu dağılımı, ısıl davranışı ve yüksek Al₂O₃ içeriği (refrakterliği) gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri kaolenlerin seramikte kullanım

yerini ve miktarını etkileyen önemli faktörlerdir (Acarsoy, 1985; Eygi, 2005). Seramik ürününün daha beyaz oluşunu temin etmesinin yanı sıra, plastik killere ve feldspatlara nazaran daha yüksek refrakter Al_2O_3 içeriğine sahip oluşu nedeniyle, seramik sağlık ürünleri yapımında son derece önemli olan kaolenlerin yetersiz reolojik ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi önem taşımaktadır. Daha beyaz ve daha kaliteli bir seramik sağlık ürününün elde edilebilmesi, reçete içerisinde kullanılan kaolen miktarının artışıyla doğru orantılıdır (Eygi ve Ateşok, 2006). Seramik sanayinde kullanılan kaolen standartları Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Seramik sanayinde kullanılan kaolen standartları (Anonim, 1987)

Özellik	Seramik kaoleni (%)
SiO_2	59,5 - 73
Al_2O_3	19,0 - 28,0
Fe_2O_3	0,5
TiO_2	0,3 - 0,4
CaO	0,1 - 0,2
MgO	0,1 - 0,2
K_2O	0,1 - 0,3
Na_2O	0,1 - 0,3
Beyazlık	88 - 90

2.1.3. Boya sanayi

Kaolen, kimyasal bakımdan atıl olması nedeniyle boyalarda genleştirici olarak kullanılır. Aranılan alıcılığa sahiptir. Rengi beyaz ve pahalı boya pigmenti ikame edici olduğu için maliyeti de düşürür. Boya sanayinde kullanılan kaolenlerin kimyasal analizi Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Boya sanayinde kullanılan kaolenin kimyasal analizi (Philps, 1989)

Özellik	Boya kaoleni(%)
Al ₂ O ₃	38,8
SiO ₂	45,2
TiO ₂	0,6 - 1,7
CaO	0,02
Fe ₂ O ₃	0,3 - 0,9
MgO	0,03
Na ₂ O	0,05 - 0,3
K ₂ O	0,05 - 0,2
Parlaklık	79 - 82

2.1.4. Çimento sanayi

Kaolen çimento sanayinde de yaygın olarak kullanılmakta olup Türkiye’de toplam tüvenan üretiminin %30’u bu alanda tüketilmektedir. Çimento sanayinde kullanılan kaolenlerin standartları Çizelge 2.5’te gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Çimento sanayinde kullanılan kaolen standartları (Anonim, 1987)

Özellik	Beyaz çimento kaoleni (%)
SiO ₂	51 - 67,5
Al ₂ O ₃	22,0 - 29,0
Fe ₂ O ₃	0,4
TiO ₂	0,4 - 0,5
CaO	0,1
MgO	0,1
K ₂ O	0,5 - 2,0
Na ₂ O	0,3 - 0,4

2.1.5. Plastik sanayi

Kaolen plastik yapımında ise dolgu maddesi olarak kullanılır. Hatta, plastik yüzeyini uygun hale getirdiği için üretimde cazip renkler kullanılmasına imkan vermektedir.

2.1.6. Kauçuk sanayi

Gerek doğal, gerekse sentetik kauçuğun yapımında dolgu maddesi ve genleştirici olarak kaolenden yararlanılır. Cateks karışımına giren kaolen, aşınmaya karşı direnci artırır ve sertlik giderir.

2.1.7. Diş porseleni ve dekoratif porselen

Diş porselenlerinin temel ham maddesini ana seramik ham maddelerinden kil, kaolen, kuvars ve feldspat oluşturmaktadır.

Diş porselenlerinde %4 oranında kaolen kullanılmaktadır, dekoratif porselen bileşiminde ise %70 oranında kaolen bulunmaktadır (Çelik ve Tekmen, 2004).

Doğal minerallerde bulunan ortak safsızlıklar; ürünlerin kalitesini düşüren ve fazla miktarda bulunduğu bazı problemlere neden olan demir oksit ve silikatlardır. Yüksek kaliteli materyallerin üretimi için kildeki demir içeriği %0,8'den daha düşük olmalıdır. Flotasyon, asit işlemi, yüksek sıcaklıkta indirgeme ve manyetik ayırma gibi birçok metot kilin zenginleştirilmesi için kullanılmaktadır (Ambikadevi ve Lalithambika, 2000). Fizikokimyasal metotlara dayanarak çeşitli endüstriyel süreçler geliştirilmiştir. Diğer taraftan, uygun biyoteknolojik metotların, çevresel açıdan emniyetli ve daha az kompleks koşullarda, düşük maliyetli düşük demir içerikli kil üretmesi beklenmektedir.

2.2. Kaolen Safsıztırtma Yöntemleri

Kaolenlerin ticari kalitesi; beyaz rengine, optik yansıtıcılığına, ışık geirmezliğıne, kristal boyutuna, şekline, viskozitesine, kimyasal olarak aktif olmamasına, saflığına, düşük alkali ve demir içeriğıne bağıdır.

Kaolendeki safsızlıkları uzaklaştırmak için uygulanan yöntemler; indirgeyici liç, yüksek şiddetli manyetik ayırma, flotasyon, seçimli çöktürme ve ozonlama gibi hem fiziksel hem de kimyasal ayırma tekniklerini içermektedir. Son zamanlarda, mikroorganizmaların kaolenlerin doğıal zenginleşme süreçlerinde önemli rol oynadıkları da görölmektedir (Shelobolina et al., 2002).

Kaolen zenginleştirme işleminde amaç kullanım yerlerinde istenmeyen safsızlıklardan arındırılmasına ve belirli tane boyutu ve beyazlıkta cevher elde edilmesidir. Zenginleştirme işleminde kullanılan genel yöntem ise tane boyut farkına dayanan zenginleştirme metodudur. Çünkü kaolen genelde birlikte bulunduğı diğerk parajenez minerallerden daha ince boyuttadır. Böylece daha ince boyuttaki kaolenin daha iri boyuttaki diğerk minerallerden ayrılması uygun ufalama-sınıflandırma ile olanaklıdır. Kaolenin boyuta göre zenginleştirme uygulamalarında; kaolenin serbestleşmesi ya da suda dağılması önkoşuldur. Son yıllarda kaolenin zenginleştirilmesinde ve özellikle beyazlık indeksinin arttırılmasında yüksek alan şiddetli yaş manyetik yöntem uygulanmaktadır.

Endüstriyel minerallerden demirin uzaklaştırılması için en uygun yönteminin belirlenmesi, mineralojik özelliklerine ve cevherdeki demir dağılımına dayanmaktadır. Endüstriyel minerallerin demir içeriğı, demir taşıyıcı mineralleri aşındırma ile uzaklaştırmayı amaçlayan yöntemlerle, demirce zengin minerallerin ayrılmasında kullanılan manyetik ayırma veya flotasyon gibi fiziksel ayırma yöntemleriyle ve demir bileşiklerini uygun reaktifler ile çözerek uzaklaştırılmasını amaçlayan kimyasal yöntemlerle azaltılabilmektedir (Taxiarchou et al., 1997).

Hematit (kırmızı), maghemit (kırmızımsı kahverengi), götit (kahverengimsi sarı), lepidokrosit (turuncu), ferrihidrit (kahverengimsi kırmızı) gibi Fe^{+3} 'ün oksit, hidroksit ve hidrat oksitlerinden dolayı birçok kil tortusunda kırmızıdan sarıya bir renk oluşumu görülmektedir. %0,4 gibi düşük miktardaki Fe^{+3} , kil mineraline renk vermede yeterince etkilidir (Ambikadevi and Lalithambika, 2000).

Kaolen, kuvars kumu ve kilde az miktarda bulunan $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, bu hammaddelerin birçok endüstriyel alanda kullanımlarını engelleyebilir. Fe^{+3} kaolene turuncu renk verir, bu yüzden pazar değerini düşürür. Ürünler fırınlandığında Fe^{+3} , Fe^{+2} ye indirgeneceği içinde, Fe^{+2} seramikte istenmez.

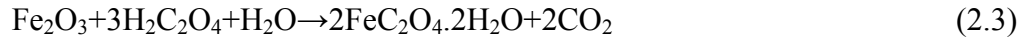
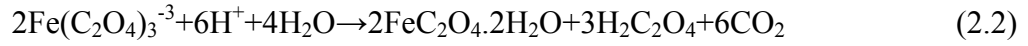
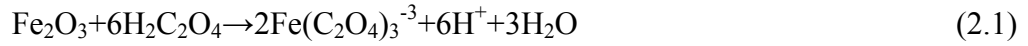
Genel olarak birçok hammaddede demirin bulunması zararlıdır. Çünkü, şeffaflığını, beyazlığını ve optik fiberlerin geçirimsizliğini bozar (Vegliò et al., 1998). Demir oksitler, kaolen içeriğindeki demir konsantrasyonuna bağlı olarak kaolene kahverengi-sarı renk vererek beyazlık indeksini düşürürler (Cameselle et al., 1995). Kil bünyesinde oksit ya da hidroksit olarak bulunan demirin uzaklaştırılması amacıyla, farklı fiziksel ve kimyasal teknikler geliştirilmiştir. Bu tekniklerle ürünlerin beyazlık dereceleri arttırılabilmektedir (Calderon et al., 2005).

Flotasyon gibi fiziksel ayırma yöntemleri demirin uzaklaştırılmasında kimyasal liç yöntemlerinden daha az etkilidir. Asidik indirgeme liçi en iyi bilinen ve en yaygın kullanılan kimyasal yöntemlerden biridir. Sodyum ditiyonat ile yapılan klasik asit liçi ile temizlenen kaolenler, yüksek kalitede olmayan seramik, cam eşya ve kağıt üretimlerinde kullanılan hammaddelere uygulanır. Kükürt dioksit ve klasik mineral asit liçine (H_2SO_4 yada HCl) dayanan diğer teknikler de kullanılmaktadır fakat bu teknikler pahalı ve çevresel açıdan zararlıdır. Bu yüzden, organik asit liçi gibi daha etkili ve çevresel açıdan daha zararsız alternatif teknolojik metotlar geliştirilmiştir (Vegliò et al., 1998).

Kimyasal yöntemler, minerallerin organik ve inorganik asitlerle liç edilmesini kapsamaktadır. En yaygın olarak kullanılan organik asitler oksalik, sitrik ve askorbik asit inorganik asitler ise hidroflorik, hidroklorik, sülfürik ve perklorik asittir.

Kaolende safsızlık olarak bulunan Fe^{+3} , düşük pH'larda Fe^{+2} 'ye indirgenmektedir. Demir oksitlerin asidik okzalat çözeltisinde çözünmesi üç basamakta gerçekleşmektedir; önce organik ligandlar katı yüzeyine tutunur, sonra aktif merkezlerdeki indirgeme ile Fe^{+2} oluşmaya başlar ve son olarak aktif merkezlerde oto katalitik çözünme gerçekleşir (Taxiarchou et al., 1997b) (Denklem 2.1-2.3).

Oksalik asit; diğer organik asitlere nazaran daha güçlü asit olmasından ve yüksek indirgeme potansiyeline sahip olmasından dolayı kimyasal yöntemlerde kullanılan en verimli asittir. Oksalik asidin Fe^{+3} iyonları ile kompleks oluşturduğu bilinmektedir. Çözünme mekanizması demir mineraline bağlı olarak farklılık gösterir. Genel olarak, oksitli mineral yüzeyinde Fe^{+3} iyonları indirgenerek demir okzalat halinde çözünür (Vegliò et al., 1998).



Literatürde yapılan araştırmalarda kaolendeki demirin kimyasal yöntemlerle önemli ölçüde uzaklaştırılabileceği ve böylece kalitenin arttırılabileceği görülmektedir. (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6. Kaolenin kimyasal yöntemlerle safsızlaştırılması ile ilgili olarak literatürden derlenen bazı önemli araştırmalar

Kaolen Cevher	Liç reaktifi	DeneySEL koşullar	Demir Uzaklaştırma	Beyazlık indeksi	Kaynak
%1,08 Fe ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ , sükroz	sıcaklık, pH, zaman ve karıştırma hızı.	%98		Vegliò et al., 1993
%0,84 Fe ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ , oksalik asit, askorbik asit	sıcaklık, karıştırma hızı, asit ve mineral değişimi	%43-45		Vegliò et al., 1996
%2-3 Fe ₂ O ₃	sitrik,glukonik, oksalik asit	Asit değişimi,pH		%80	Cameselle et al., 1997
%1,08 Fe ₂ O ₃	thiourea	asit değişimi, sıcaklık ve zaman	%68		Vegliò, 1997
%0,03 Fe ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ ve oksalik asit	asit değişimi, sıcaklık ve zaman	%35-45		Vegliò et al., 1998
%0,93 Fe ₂ O ₃	asetik, formik, sitrik, askorbik, süksinik, tartarik ve oksalik asit	asit değişimi, sıcaklık ve zaman	%73	%83	Ambikadevi ve Lalithambika, 2000
%9,48 Fe ₂ O ₃	sitrik, malonik, oksalik asit ve oksalik+EDTA	asit değişimi, karıştırma hızı, sıcaklık ve zaman	%79	%87	Saikia et al., 2003
>%4 Fe ₂ O ₃	oksalik asit	asit değişimi, sıcaklık ve zaman	%45	%80	Calderon et al., 2005
%0,18 Fe ₂ O ₃	oksalik asit	asit değişimi sıcaklık, pH ve zaman	%20		Lee et al., 2006

Günümüzde en çok kullanılan yöntemler kimyasal yöntemler olup, düşük pH'da yüksek seviyelerde demir uzaklaştırılması ve beyaz kaolen elde edilmesi amacıyla güçlü indirgeyici ortamlardan yararlanılmasına dayanmaktadır. Bunun yanı sıra zor çalışma koşulları, yüksek maliyet vb. sakıncalar da içermektedir (Cameselle et al., 1997).

Kimyasal yöntemler, yüksek verimde demir uzaklaştırmak ve yüksek beyazlık indeksi değerleri elde etmek için uygun fakat pahalı ve çevresel etkilerinin kontrol edilmesi gereken yöntemlerdir. Kimyasalların pahalı olması ve kaolenin birim fiyatının düşük olmasından dolayı ürün kalitesinde sağlanan artışın getirisi genellikle, kimyasal işlemlerin maliyetini karşılamamaktadır. Kaolenler de demir ve diğer kirletici bileşenler ne kadar yüksek ise reaktif tüketimi ve kimyasal yöntemlerin maliyeti de o derece yüksek olacaktır. Bu yüzden, klasik metotlara alternatif, maliyeti düşük ancak etkili yeni prosesler geliştirmeye gerek duyulmaktadır (Cameselle et al., 1995).

Yapılan deneylerde elde edilen verimin literatür çalışmaları ile aynı doğrultuda yüksek olmadığı saptanmıştır. Bunun nedenleri; mevcut literatür çalışmalarında kullanılan kaolen boyutunun 10 µm dolaylarında olması ve mevcut laboratuvar imkanları ile liç testleri için gerekli numunenin temininde, öğütme aşamasında yaşanan sıkıntıdır. Bu sıkıntılar nedeni ile öğütme prosesinde tane boyutu 500 µm olarak belirlenmiş, deneyler bu boyut üzerinden yapılmış ve yorumlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Kaolen numunesi CAMSER A.Ş.'nin Balıkesir bölgesi kaolen rezervlerinin genel olarak temsil edebildiği noktalardan temsili ve sistematik olarak alınmıştır. CAMSER A.Ş.'ye ait çimento sektöründe kullanılan kaolen numunesinin içerdiği Fe_2O_3 gibi safsızlıkların uzaklaştırılması amacı temsili olarak alınan numuneler,

- Mineralojik inceleme amacı ile alınan el numuneleri (yaklaşık 5 cm),
- Makroskobik incelemeler için ayrılan el numuneleri (yaklaşık 5 cm),
- XRD ve XRF değerlendirmeleri için ayrılan numuneler,
- Liç testlerinin gerçekleştirilmesi için gerekli olan numuneler olarak sınıflandırılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kimyasal liç testleri öncesi numune hazırlama işlemleri

Balıkesir yöresinden alınan kaolen numunesinin liç işlemlerine hazır hale getirilmesi için %100'ünün -500 μm altında öğütülmüş olması istenmektedir. -500 μm boyutu gerek daha önce bizzat tarafımızdan yürütülen kaolen konulu Tübitak Hızlı Destek Projesinden edinilen deneyimlerden, gerek elde bulunan laboratuvar imkanları göz önüne alınarak gerekse yapılan detaylı literatür çalışmalarına dayanılarak karar verilmiştir.

Tesiste uygulanabilirliği göz önüne alınarak yaklaşık 5 cm büyüklükteki tüvenan cevherin mevcut boyuta getirilmesi için gerekli olan cevher hazırlama işlemleri için öncelikle SDÜ Jeotermal Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarında bulunan çeneli kırıcıdan yararlanılmış, numune kademeli olarak 8-6 mm boyutuna indirgenmiştir. Ardından merdaneli kırıcı kullanılarak numunenin tamamının -4 mm boyutuna kırılması gerçekleştirilmiştir. Kırma sonucu elde edilen numunenin öğütülmesi, dört adet farklı değirmende denenmiş olup, farklı değirmenlerde

gerçekleşen kirlenme yüzdelerini göz önüne alarak, en uygun öğütme ortamının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu dört ortam sırası ile;

- Demir Bilyalı Değirmen
- Seramik Bilyalı Değirmen
- Tungsten Karbitli Titreşimli Halkalı Değirmen (Fritsch Pulverisette9)
- Alümina Bilyalı Değirmen olarak belirlenmiştir.

3.2.1.1 Demir bilyalı değirmen

Öğütülme sonucu ortaya çıkan kirliliği anlamak amacı ile yapılan testlerden biri olan bilyeli değirmenin (çelik bilyeli) özellikleri:

- Boyut : 20 * 20 cm
- Hacim : 6283 cm³

Kullanılan bilyelerin özgül ağırlıkları; $d = m / v$ kullanılarak hesaplanmıştır. Burada her bir bilyeye ait değerler;

- 40 mm boyut, $d = 8,57 \text{ g/cm}^3$, ağırlık(m)= 287,20 g
- 30 mm boyut, $d = 7,62 \text{ g/cm}^3$, ağırlık(m)= 108,34 g
- 25.4 mm boyut, $d = 7,66 \text{ g/cm}^3$, ağırlık(m)= 66,23 g
- 20 mm boyut, $d = 7,72 \text{ g/cm}^3$, ağırlık(m)= 32,33 g olarak hesaplanmıştır.

Buradan ortalama bilye yoğunluğu $7,9 \text{ g/cm}^3$ bulunmuştur. Kullanılan bilyeli değirmendeki bilye yükü ise; 6113,05 g dır.

Bulunan bu bilye yüküne göre;

$$u = fc / 0,4 * J \text{ (Austin et al., 1984)} \quad (3.1)$$

$$J = (\text{şarj miktarı} / \text{bilye yoğunluğu}) / \text{değirmen hacmi} * 1 / 0,6 \quad (3.2)$$

$$fc = (\text{numune miktarı} / \text{numune yoğunluğu}) / \text{değirmen hacmi} * / 0,6 \quad (3.3)$$

Bu formüller kullanılarak; 648,91 g numune beslenmiştir.

Numune miktarının belirlenmesinin ardından değirmen için gerekli olan kritik hız hesabı yapılır. Yukarıda belirtilen bilyeli değirmen için yapılan kritik hız hesabında;

$$\text{Kritik hız} = 42,3 / \sqrt{D \text{ (m)}} - \sqrt{d \text{ (m)}} \quad (3.4)$$

Kritik hız = 105,75 = 106 devir bulunur.

Öğütme işlemlerinde kritik hızın %60 - %75 arasında bir seçim yapılır. İşlemlerde kritik hızın %75'i kullanılmıştır.

Kritik hızın %75' i alınacağından buradan 80 dev/dak olarak bulunur. Burada;

D = değirmenin iç çapı (20 cm)

d = değirmen içindeki en büyük bilye çapı (40 mm)



Şekil 3.1. Bilyalı değirmenin değişik açılardan görünümü

3.2.1.2. Seramik (Q) bilyalı değirmen

Öğütülme sonucu ortaya çıkan kirliliği anlamak amacı ile yapılan testlerden biri olan bilyeli değirmenin (seramik-Q bilyeli) özellikleri:

- Boyut : 15,5 * 15,5
- Hacim : 2394,38 cm³

Kullanılan bilyelerin özgül ağırlıkları 2,7 g /cm³ alınmıştır.

Kullanılan değirmendeki bilye yükü ise; 2887,6 g

Bulunan bu bilye yüküne göre;

$$u = f_c / 0,4 * J$$

$$J = (\text{şarj miktarı} / \text{bilye yoğunluğu}) / \text{değirmen hacmi} * 1 / 0,6$$

$$f_c = (\text{numune miktarı} / \text{numune yoğunluğu}) / \text{değirmen hacmi} * 1 / 0,6$$

Bu formüller kullanılarak her bir seferde beslenecek malzeme miktarı 602,23 g olarak hesaplanmıştır.

Numune miktarının belirlenmesinin ardından değirmen için gerekli olan kritik hız hesabı yapılır. Yukarıda belirtilen bilyeli değirmen için yapılan kritik hız hesabında;

Kritik hız = $42,3 / \sqrt{D \text{ (m)} - \sqrt{d \text{ (m)}}}$ formülünden;

Kritik hız = 119 dev / dak bulunur.

Buradan;

Kritik hız = 119 dev / dak * % 75 = 89 devir / dak bulunur.

Burada;

D = değirmenin iç çapı (15,5 cm)

d = değirmen içindeki en büyük bilye çapı (18 mm) alınmıştır.



Şekil 3.2. Seramik(Q) bilyeli değirmenin değişik açılardan görünümü

3.2.1.3. Tungsten karbitli titreşimli halkalı değirmen

Tungsten karbit değirmende öğütme parametreleri;

- 850 dev/dak
- 100 g besleme
- 1 dak öğütme süresi olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Tungsten karbit değirmenin değişik açılardan görünümü

3.2.1.4. Alümina bilyalı değirmen

Değirmen öğütmesi sonucu ortaya çıkan kirliliği anlamak amacı ile yapılan testlerden biri olan bilyeli değirmenin (alümina bilyeli) özellikleri:

- Boyut: 15,5 * 15,5
- Hacim: 2394,38 cm³

Alümina bilyelerin tam bir standardizasyona sahip olmaması nedeni ile küre şekline en yakın olan bilyeler işleme alınmıştır. Seçilen bilyelerin kumpas yardımı ile yapılan ölçüleri ve $d = m/v$ formülü yardımı ile yapılan hesaplama sonucu kullanılan bilyelerin özgül ağırlıkları 3,227 g /cm³ alınmıştır.

Bilye yüküne göre;

$$u = f_c / 0,4 * J \text{ (J sabit alındı. } J = 0,45)$$

$$J = (\text{şarj miktarı} / \text{bilye yoğunluğu}) / \text{değirmen hacmi} * 1 / 0,6$$

$$f_c = (\text{numune miktarı} / \text{numune yoğunluğu}) / \text{değirmen hacmi} * 1 / 0,6$$

Bu formüller kullanılarak; 541,02 g her bir sefer için kullanılacak malzeme miktarıdır.

Kullanılan bilyeli değirmendeki bilye yükü ise; 2086,20 g alınmıştır.

Numune miktarının belirlenmesinin ardından değirmen için gerekli olan kritik hız hesabı yapılır. Yukarıda belirtilen bilyeli değirmen için yapılan kritik hız hesabında;

$$\text{Kritik hız} = 42,3 / \sqrt{D \text{ (m)}} - \sqrt{d \text{ (m)}} \text{ formülünden;}$$

$$\text{Kritik hız} = 122,16 \text{ dev / dak bulunur. Buradan;}$$

$$\text{Kritik hız} = 103,84 \text{ dev / dak} * \% 75 = 92 \text{ dev / dak bulunur. Burada;}$$

$$D = \text{değirmenin iç çapı (15,5 cm)}$$

$$d = \text{değirmen içindeki en büyük bilye çapı (23,5 mm) alınmıştır.}$$

Malzemenin tamamı öncelikle çeneli kırıcıdan kademeli olarak geçirilmiş olup, daha sonra malzemenin tamamının -4mm boyutuna kademeli olarak çeneli kırıcı ile gelmesinin ardından numune azaltma metodları kullanılarak konileme – dörtleme yardımı ile gerekli numune miktarı temin edilmiştir.

Malzemeye ait değerlerin belirlenmesinin ardından (numune miktarı = 541,02 g toplam bilye şarjı = 2086,20 g) öğütme yapılacak Alümina bilyeli değirmene – 4mm boyutlu malzeme belirli zaman aralıkları ile beslenmiştir. Bu beslemeye göre;

- 10 dak = + 425 mikron miktarı= % 61,78
- 20 dak = + 425 mikron miktarı= % 56,80
- 40 dak = + 425 mikron miktarı = % 49,39
 - + 300 mikron miktarı = % 2,33
 - + 212 mikron miktarı = % 5,69
 - + 106 mikron miktarı = % 9,04
 - 106mikron miktarı = % 32,14

- 60 dak = + 425 mikron miktarı = % 44,59
+ 300 mikron miktarı = % 2,15
+ 212 mikron miktarı = % 4,59
+ 106 mikron miktarı = % 9,09
- 106mikron miktarı = % 37,35
- 70 dak = + 425 mikron miktarı = % 43,36
+ 300 mikron miktarı = % 1,72
+ 212 mikron miktarı = % 4,68
+ 106 mikron miktarı = % 9,26
- 106mikron miktarı = % 38,29 olarak bulunmuştur.

Bu durum incelenmiş ve mevcut -106 mikron miktarının istenen düzeye 70 dak'lık bir öğütme süresi ile gelmediği anlaşılmıştır. Daha önce kademeli olarak çeneli kırıcıdan geçirilen malzeme 1 mm'lik elek kullanılarak sınıflandırılmış, -4 mm +1mm boyutlu malzeme kademeli olarak merdaneli kırıcıdan -1mm boyutuna kadar kırılmıştır. Tamamı -1mm. boyutuna getirilen malzeme, daha sonra yukarıdaki işlemlerde sabit olarak kabul edilen J değeri 0,45'ten 0,50'ye sabitlenip hesaplamalar yeniden yapılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda;

Numune miktarı = 602,23 g

Toplam bilye şarjı = 2318 g olarak hesaplanmıştır.

Bu hesaplamalara göre yapılan alümina bilyeli değirmende öğütülen kaolen değerleri;

- | | | |
|----------|---------|---------------------------|
| • 10 dak | +500 µm | %18,74 |
| • 20 dak | +500 µm | %9,67 |
| • 25 dak | +500 µm | %6,96 |
| • 28 dak | +500 µm | %4,91 olarak ölçülmüştür. |

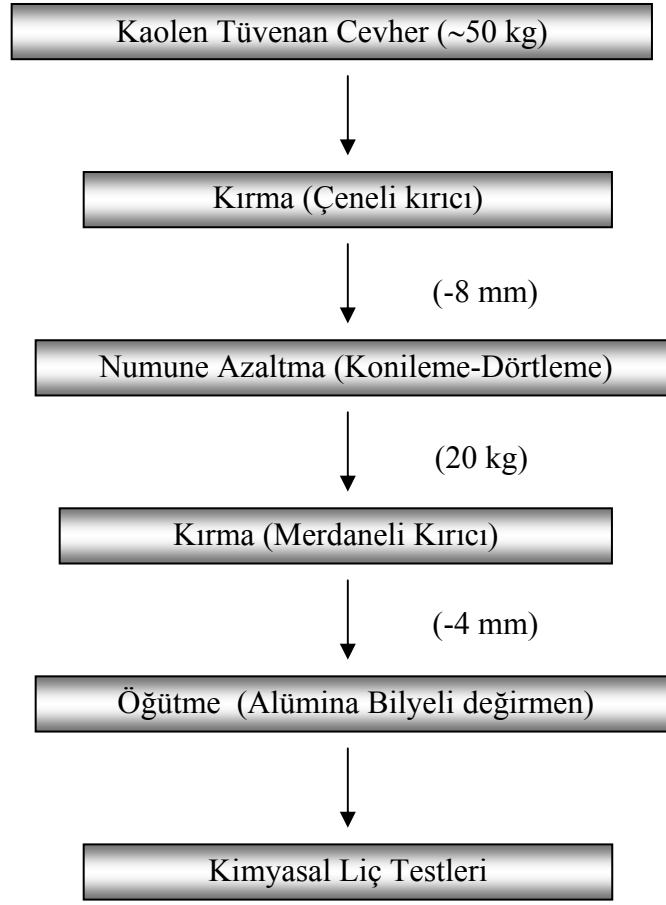


Şekil 3.4. Alümina bilyeli değirmenin değişik açılardan görünümü

Tüm öğütme deneylerinin ardından özetle meydana gelen öğütme koşulları Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Kaolen numunesinin farklı değirmen tiplerinde öğütme parametreleri

Öğütücü Ortam	Bilye Yüğü (g)	Besleme Miktarı (g)	Öğütme Süresi (dak)	Kritik Hız (dev/dak)
Alümina Bilye	2318	602,23	28	92
Demir Bilye	6113,05	648,9108	12	80
Seramik Bilye	2887,6	602,23	>80	89
Tungsten Karbit	-	100	1	850



Şekil 3.5. Kaolen cevherinin numune hazırlama akım şeması

3.3. Mineralojik İncelemeler

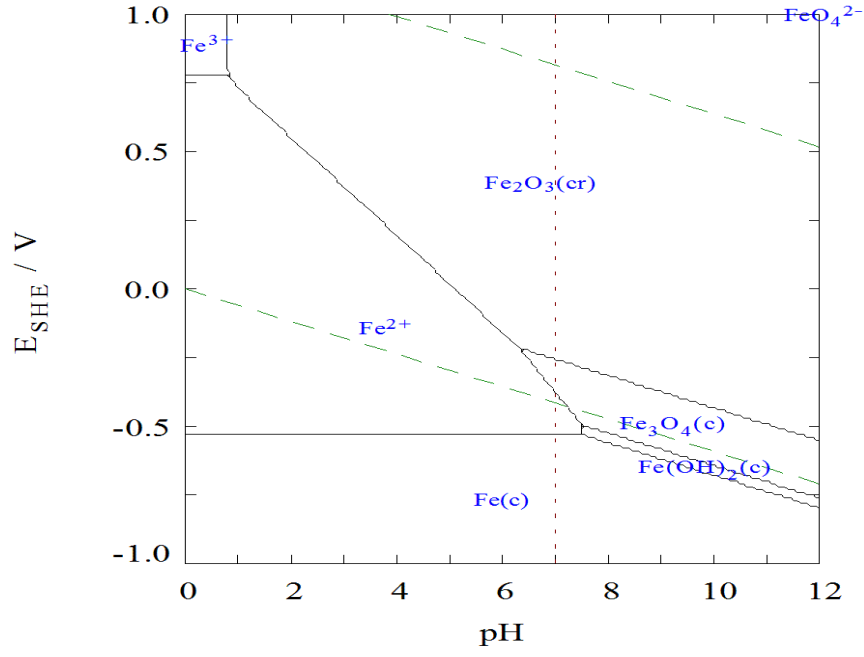
Kaolen numunesinin XRD (Philips Diffractometer) analizleri yapılmış, içeriğindeki bileşenler belirlenmiştir. Kaolen örneğinin mineralojik incelemesi ve petrografik tanımlamaları ince kesit (mikroskobik) ve el örneğindeki (makroskobik) gözlemlerine dayanılarak yapılmıştır. Mineralojik bileşim, doku ve rengi ile ilgili makroskobik gözlemler kayacın altere ve taze kırılma yüzeylerinde ve mikroskobik gözlemler ise 2*1,5 cm ebatlarındaki kayaç diliminden elde edilen ince kesitlerinde yapılmıştır.

3.4. Kimyasal Ön Liç Testleri

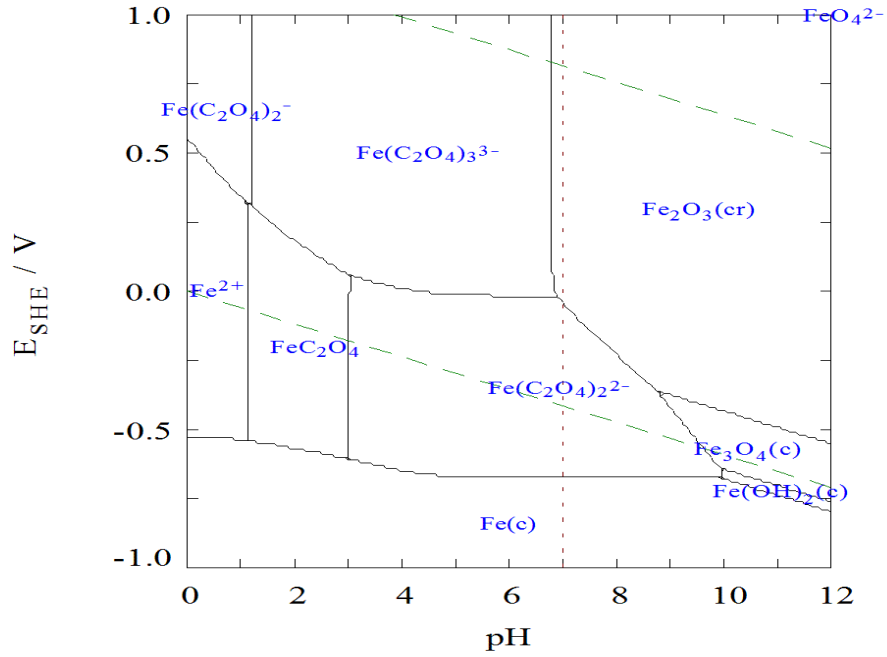
Kaolen cevheri, tanımlayıcı detaylı mineralojik, fiziksel ve kimyasal analizler sonrası yapılacak teorik değerlendirmeler ışığında, laboratuvar ölçekli ön hazırlık ve liç testlerine tabi tutulmuştur. Laboratuvar çalışmalarında kırılmış ve öğütülmüş cevher örnekleri kullanılmıştır. Liç testlerinin çalışmaların ilk aşamasında liç parametreleri ve çalışma aralıklarının değerlendirilmesi, uygun reaktif sistemlerinin seçimi amacıyla ön hazırlık testleri yürütülmüştür. Kimyasal ön hazırlık testleri, liç deneylerinin kapsamını belirlemeye yönelik olarak tasarlanmıştır. Bu çalışmaların, liç işlemine etki eden parametreler için uygun aralıkların belirlenmesine ve analitik yöntemlerin test edilmesine olanak sağlayacağı düşünülmüştür.

Organik asitlerle (özellikle oksalik ve sitrik asit ile) demir çözünme hızı ve verimi, inorganik asitlerle karşılaştırıldığında önemli derecede daha yüksektir. Organik asitler çözünen demir ile kompleks oluşturmak suretiyle demirin çökmesini engeller (çözünürlüğünü artırır) ve geniş bir pH aralığında liç işleminin gerçekleştirilmesine olanak sağlar.

Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de sırasıyla Fe-H₂O ve Fe-H₂O-H₂C₂O₄ sistemleri için Eh-pH diyagramları sunulmuştur (Medusa, 2004). Buna göre, Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ gibi demir oksitlerin çözünmesi için asidik ve indirgen koşulların sağlanması gerekir. Ancak, ortama oksalik asit ilave edildiğinde demir oksitler, geniş bir Eh-pH aralığında kararlı olan Fe-okzalat kompleksleri şeklinde çözünecektir (Şekil 3.7).



Şekil 3.6. Fe-H₂O sistemleri için Eh-pH diyagramı (Medusa, 2004)
(Deneysel koşullar: T:25°C Fe:10 mM)



Şekil 3.7. Fe-H₂O-H₂C₂O₄ sistemleri için Eh-pH diyagramı (Medusa, 2004)
(Deneysel koşullar: T:25°C, Fe:10 mM, C₂O₄²⁻: 200 mM)

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasallar literatürdeki uygulamalar temel alınarak belirlenmiştir. Ön asit liçi deneylerinde; sülfürik asit, sülfürik asit ve oksalik asit (OA) karışımı, sülfürik asit ve sitrik asit (SA) karışımı, oksalik asit, sülfürik asit ve hidrojen peroksit karışımı, sülfürik asit ve glikoz karışımı kullanılmıştır. Organik asitler kullanılarak yapılan ön liç testlerinde parametreler Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Ön liç testleri sabit ve değişken parametreleri

Parametreler	
Cevher tipi (sabit)	CAMSER A.Ş.’nin Balıkesir fabrikasında kullanılan kaolen
Karıştırma hızı (sabit)	200 dev/dak
Asit derişimi (değişken)	0,5-1,0-2,0-3,0M
Katı/sıvı oranı (k/s) (değişken)	%5-10-20
Sıcaklık (değişken)	70-80-90°C
Liç süresi (değişken)	60-90-120dak
İndirgeyici Reaktif derişimi (değişken)	5,0– 10– 20 g/l

3.5. Karıştırma Liçi Testleri

Kimyasal liç deneyleri 600 ml’lik cam kapaklı beherlerde 300 ml çalışma hacminde yapılmıştır. Deney numuneleri Velp marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve Heidolph marka RZR 2021 model Dijital Overhead teflon uçlu karıştırıcı kullanılarak 200 dev/dak karıştırma hızında karıştırılmış ve liç işlemleri sonunda numuneler filtre kağıdında süzülerek ve gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra Perkin Elmer marka DV2100 model ICP-OES cihazında Fe içerikleri belirlenmiştir.

2ⁿ faktöriyel deney tasarımı birden fazla değişkenin aynı anda, olabilecek en az sayıda deney yapılarak uygulanma şeklidir. 2ⁿ faktöriyel tasarımda, sadece 2ⁿ sayıda

deney yapılması gerektiğinden deney koşullarının özel bir notasyon ve sıralama ile verilmesi gerekir. Bu sıralama ve rotasyona Yates düzenlemesi denir. Yates tekniğı 2ⁿ faktöriyel tasarımda temel ve iç etkileşimlerin bulunması için kullanılan sistematik bir yöntemdir (Özensoy, 1982).

Kaolen numunesinin kimyasal liç deneylerinde asit derişimi, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve liç süresi parametreleri Yates deneysel düzen tekniğı ve ANOVA' ya istatistik bilim dalında varyans analizi olarak da adlandırılmakta ve gözlenen varyansı çeşitli kısımlara ayırma yöntemiyle bazı değışkenlerin başka bir değışken üzerindeki etkisini incelemeye yarayan bir grup modelleme türü ve bu modellerle ilişkili işlemlere verilen genel isimdir) göre irdelenmiştir (ANOVA).

Liç testleri 2⁴ faktöriyel dizayn esasına göre tekrarlı merkez nokta testleri ile 4 farklı faktör dikkate alınarak yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda göz önüne alınan faktörler (seviyeleri parantez içinde verilmiştir) sırasıyla, katı oranı (%5, %10, %20), asit derişimi(0,5M,1,0M,2,0M,3,0M), indirgeyici reaktif derişimi (5 g/l,10g/l,20g/l) ve sıcaklıktır (70,80, 90°C). Asit derişimleri ANOVA ile geniş bir yansıma yüzey alanı hesaplamak üzere belirtilen oranlarda seçilmiştir (Montgomery, 1991).

Tüm deneysel çalışmalar tam faktöriyel dizayn çalışması esasına göre yürütölmüş ve sonuçlar ANOVA yöntemiyle değıerlendirilmiştir. Ana etkiyi ve girişimleri belirlemek üzere çeşitli faktörlerin çalışıldığı durumlarda tam faktöriyel dizayn çalışmalarına uygulanan ANOVA yöntemi, etkili, gerçek bir değıerlendirme yöntemidir. ANOVA testi ile, deneysel verilerle ilgili daha kısa zamanda, daha net yorumlar yapılabilir.

Her bir test için uygulanan deneysel plan Çizelge 3.3'de gösterilmiştir. Çizelge 3.3.'de görölen işlemler Yates algoritmaya göre isimlendirilmiştir. Üç adet merkez nokta deneyleri ise (Test no 17, 18 ve 19) deneysel hataların değıerlendirilmesinin ve model yeterliliğinin test edilmesi amacıyla yürütölmüştür (Montgomery, 1991).

Çizelge 3.3. 2⁴ tam faktöriyel dizayn deney şartları

Test No	Kombinasyonlar	A (Katı Oranı)	B (Asit Derişimi)	C (Sıcaklık)	D (Süre)	A(%)	B(M)	C(°C)	D(dak)
1	1	-	-	-	-	10	2	80	120
2	a	+	-	-	-	20	2	80	120
3	b	-	+	-	-	10	3	80	120
4	ab	+	+	-	-	20	3	80	120
5	c	-	-	+	-	10	2	90	120
6	ac	+	-	+	-	20	2	90	120
7	bc	-	+	+	-	10	3	90	120
8	abc	+	+	+	-	20	3	90	120
9	d	-	-	-	+	10	2	80	180
10	ad	+	-	-	+	20	2	80	180
11	bd	-	+	-	+	10	3	80	180
12	abd	+	+	-	+	20	3	80	180
13	cd	-	-	+	+	10	2	90	180
14	acd	+	-	+	+	20	2	90	180
15	bcd	-	+	+	+	10	3	90	180
16	abcd	+	+	+	+	20	3	90	180
17	0	0	0	0	0	15	2,5	85	160
18	0	0	0	0	0	15	2,5	85	160
19	0	0	0	0	0	15	2,5	85	160

Tüm bu liç işlemleri sonucunda elde edilen liç sıvısından, belirlenmesi istenen metallerin analizi için 50 ml'lik çözeltiler alınmıştır. Kalan liç çözeltisi bertaraf edilmiş, kalan katı numune ise gerekli görülmesi durumunda kullanılmak üzere arşiv numunesi olarak saklanmıştır.

3.6. İki Aşamalı Karıştırma Liçi Testleri

-500 mikron boyutunda yapılan tek aşamalı karıştırma liçi testlerinin ardından, mevcut Fe_2O_3 verimlerinin iyileştirilmesi amacı ile mevcut numune, 106 mikron boyutuna kadar öğütülmüştür. Öğütülme aşamasının ardından mevcut prosedür izlenmiş, testlere aynı şartlarda devam edilmiştir.

Tek aşamalı karıştırma liçi testlerinin optimum sonuçları göz önüne alındı. Kimyasal liçi deneyleri 600 ml'lik cam kapaklı beherlerde 300 ml çalışma hacminde yapılmıştır. Deney numuneleri Arec marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve Heidolph marka RZR 2021 model Dijital Overhead teflon uçlu karıştırıcı kullanılarak 200 dev/dak. karıştırma hızında karıştırılmış ve liçi işlemleri sonunda numuneler filtre kağıdında süzülerek ve gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra Perkin Elmer marka DV2100 model ICP-OES cihazında Fe içerikleri belirlenmiştir.



Şekil 3.8. Kaolenlerin liçi işlemi



Şekil 3.9. Numunelerin liçi işlemi sonrası filtrasyonu ve kurutulması

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Deneylerde Kullanılan Cevherlerin Özellikleri

4.1.1. Öğütme Sonrası Elde Edilen Kaolenin Kimyasal Özellikleri

Yapılan dört farklı öğütme deneyleri neticesinde kimyasal analiz sonucu elde edilen yeni değerler Çizelge 4.1’de ifade edilmiştir.

Çizelge 4.1. Öğütme sonrası elde edilen kaolenin kimyasal analizleri

Numune Adı	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)
Tüvenan	65,27	23,06	2,401	0,409	0,08	0,06	0,02	0,12	0,13	0,24
Demir Bilyeli D.	64,48	23,00	2,430	0,430	0,08	0,02	0,11	0,12	0,01	0,32
Seramik Bilyeli D.	64,58	22,80	2,389	0,440	0,08	0,02	0,13	0,12	0,01	0,34
Tungsten Karbitli D.	65,28	22,29	2,428	0,432	0,08	0,02	0,11	0,12	0,02	0,35
Alümina Bilyeli D.	64,61	22,76	2,412	0,4207	0,08	0,09	0,182	0,11	0,01	0,33

Yukarıdaki tüm öğütme işlemlerinin ardından Alümina Bilyeli Değirmen, gerek öğütme performansı gerekse mevcut tesiste kullanılan teknoloji olması açısından kabul edilip, kimyasal liç işlemi için gerekli olan tüm numunenin bu değirmen koşullarına göre öğütülüp hazır hale getirilmesine karar verilmiştir.

Öğütme deneylerinin ardından; alümina bilyeli değirmene ait olan kimyasal analiz değeri bundan sonraki tüm işlemlerde tüvenan cevher kimyasal analizi olarak kabul edilmiştir, tüm verimle ve değerlendirmeler bu doğrultuda yapılmıştır.

4.1.2. Boyut dağılım özellikleri

Tez kapsamında kullanılan tane boyutu 0,500 μm altına öğütülmüş kaolen numunesinden temsili olarak alınan örneklerle elek analizi yapılarak boyut dağılımları belirlenmiştir. Bu işlemde kullanılan elek serisi Çizelge 4.2’de verilmiştir.

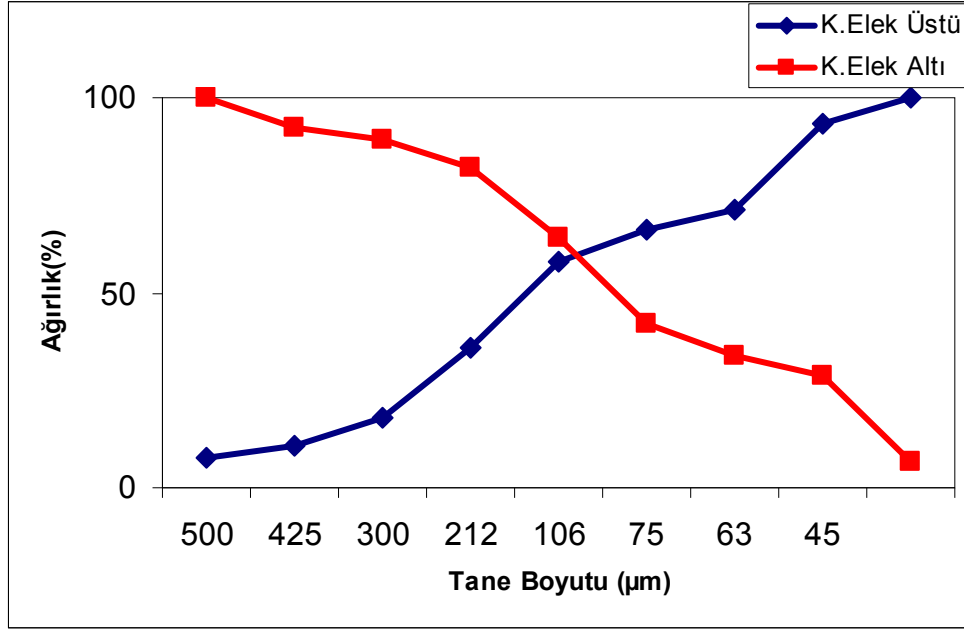
Çizelge 4.2. Kuru eleme işlemi sırasında kullanılan elek serisi (Fritsch marka)

Kod	Elek Açıklığı (mm)
1	0,500
2	0,425
3	0,300
4	0,212
5	0,106
6	0,075
7	0,063
8	0,045

Elde edilen elek altı miktarları kontrollü olarak elenmiştir. Ardından yapılan tartımlar sonucunda oluşan kuru elek analizi sonuçları sırasıyla Çizelge 4.3 ve Şekil 4.1’de verilmiştir.

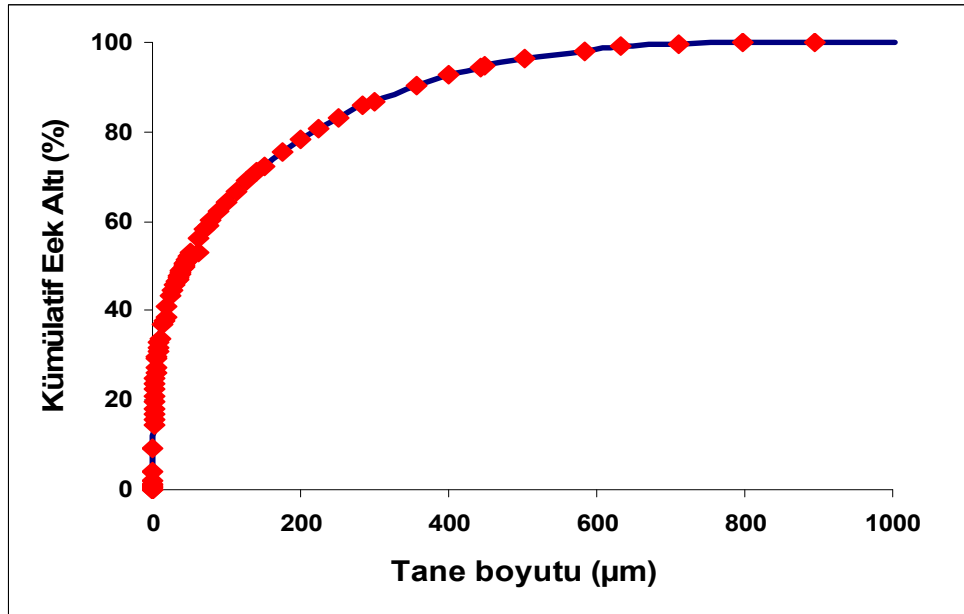
Çizelge 4.3. Kuru elek analizi sonuçları

Kodu	Tane Boyutu (mm)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	K.Elek Üstü (%)	K.Elek Altı (%)
K1K	+0,500	92,46	7,68	7,68	100
K2K	-0,500 +0,425	35,00	2,91	10,59	92,32
K3K	-0,425 +0,300	88,00	7,31	17,90	89,41
K4K	-0,300 +0,212	219,00	18,18	36,08	82,10
K5K	-0,212 +0,106	262,00	21,75	57,83	63,92
K6K	-0,106 +0,075	103,00	8,55	66,38	42,17
K7K	-0,075 +0,063	60,00	4,98	71,36	33,62
K8K	-0,063 +0,045	262,00	21,75	93,11	28,64
K9K	-0,045	68,00	6,89	100	6.89
		1097	100		



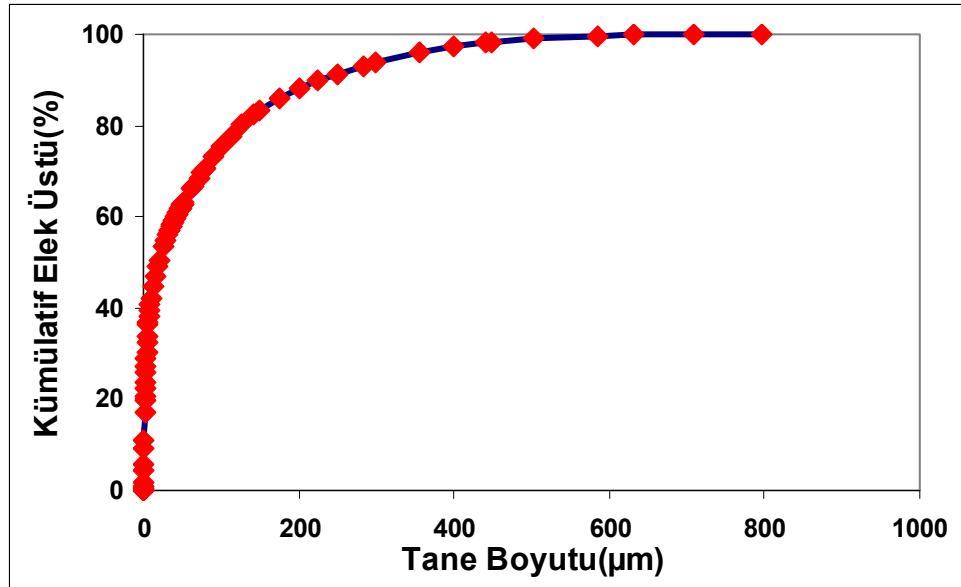
Şekil 4.1. Kuru elek analizi sonucu numunelerin kümülatif dağılımı

Kuru eleme sonrasında hazırlanan $-500\ \mu\text{m}$ boyutlu numune ÇİMSA A.Ş.'ye ait Malvern marka Mastersizer 2000 model tane boyut analiz cihazı ile tane boyut analizine tabi tutulmuş, kaolen numunesinin spesifik yüzey alanları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre numunenin tane boyut grafikleri Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. $-500\ \mu\text{m}$ boyutlu kaolen numunesine ait tane boyut grafiği
(Spesifik yüzey alanı = $0,592\text{m}^2/\text{g}$)

Bu numuneden ayrı olarak çift kademeli liç işlemleri için kullanılmasına karar verilen -106 μm boyutlu kaolen numunesinin tane boyut analizine tabi tutulmuş ve spesifik yüzey alanları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre numunenin tane boyut grafikleri Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. -106 µm boyutlu kaolen numunesine ait tane boyut grafiği (Spesifik yüzey alanı = 0,696m²/g)

4.1.3. Kimyasal özellikleri

Kaolen numunesinin tam kimyasal analizi akredite olmuş (ISO 9001:2000 sertifikalı) Çimsa A.Ş. laboratuvarına yaptırılmıştır. Tam kimyasal analizde; metal oksitlerin kimyasal analizleri XRF (Spectro Xepos) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tüvenan kaolen cevherine ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.4’te verilmiştir

Çizelge 4.4. Tüvenan kaolen numunesinin kimyasal analizi

Bileşik	%	Bileşik	%
SiO ₂	65,27	Ba	0,02
Al ₂ O ₃	23,06	SrO	0,10
Fe ₂ O ₃	2,401	Diğer	0,07
MgO	0,06	P ₂ O ₅	0,13
CaO	0,08	V ₂ O ₅	0,01
Na ₂ O	0,02	SO ₃	0,24
K ₂ O	0,12	Kızdırma Kaybı	8,01
TiO ₂	0,409		

Kaolen numunesinin tüvenan analizi incelendiğinde; Fe₂O₃ oranının %2,401 olduğu görülmüştür. Fakat ocaktan gelen kaolen numunesi liç işlemine geçilmesi için gerekli olan tane boyutuna ulaşılabilmesi ufalama işlemlerinden geçer. Kullanılan bu cevher hazırlama işlemleri sırasında kırıcılardan ve değirmenden bir miktar demir kirlenmesine uğrayan kaolen numunemizin tüm bu işlemlerin ardından son hali ile yapılmış kimyasal analizi Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Cevher hazırlama işlemlerinin ardından gelen tüm liç işlemleri ve tüm değerlendirmelerde saflarında son hale getirilmiş kaolen numunesinin kimyasal analizi ve Fe₂O₃ oranının %2,401 olarak kabul edilmiş olup tüm hesaplamalar bu değere göre yapılmıştır.

İki aşamalı deneyleri esnasında denenen bir diğer boyut olan 106 µm boyutlu kaolen numunesinin kimyasal analiz değeri bilinmektedir. Bu üç kimyasal analiz kendi içlerinde ayrı ayrı değerlendirildiklerinde meydana gelen değişikliğin cevher hazırlama proseslerinden kaynaklandığı ortadadır.

4.1.4. Mineralojik özellikleri

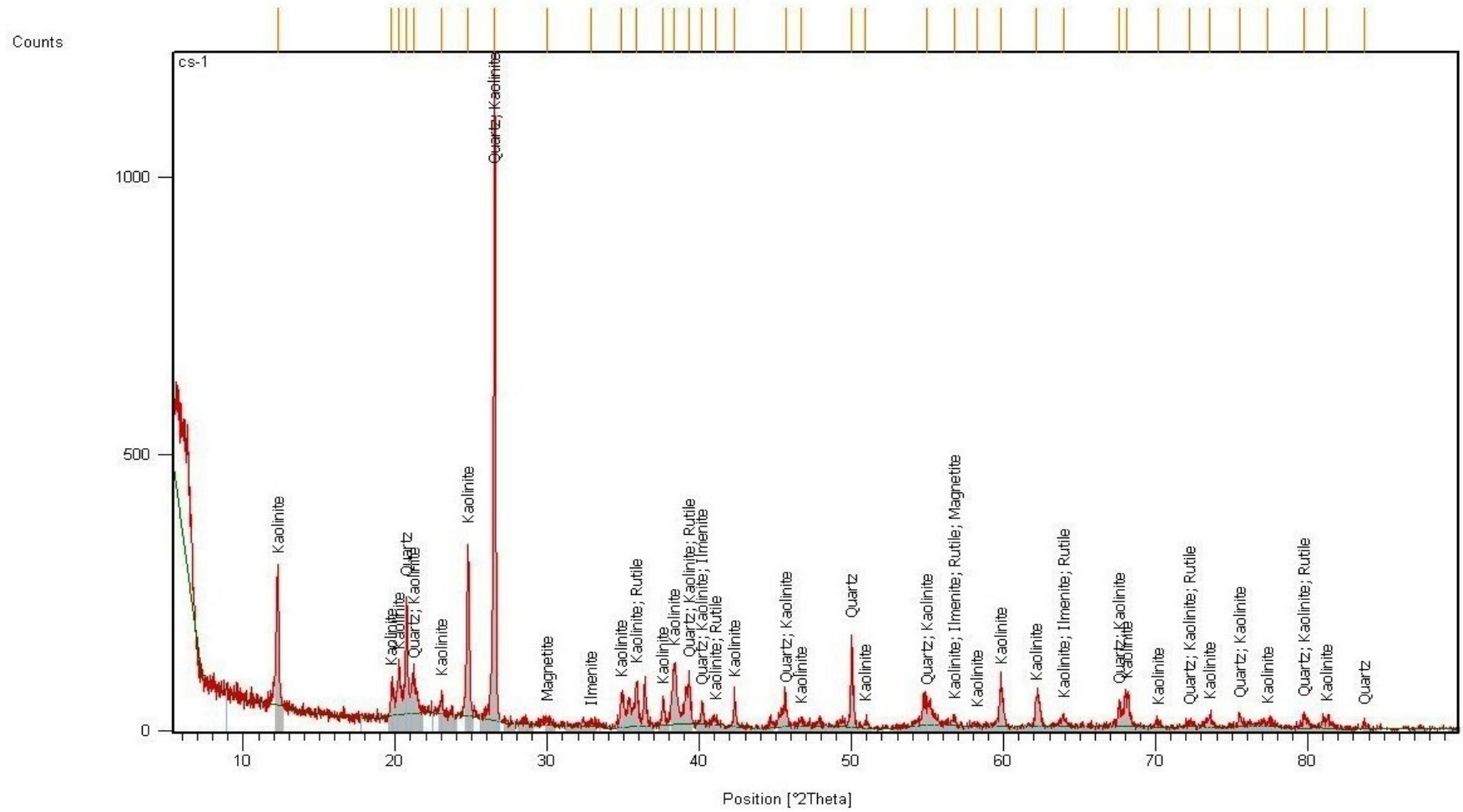
Kaolen numunesine ait XRD analiz sonuçları Şekil 4.4'te verilmiştir. Kaolen numunesinin XRD analizinde kaolenit, quartz, magnetit, ilmenit, rutil mineralleri belirlenmiştir.

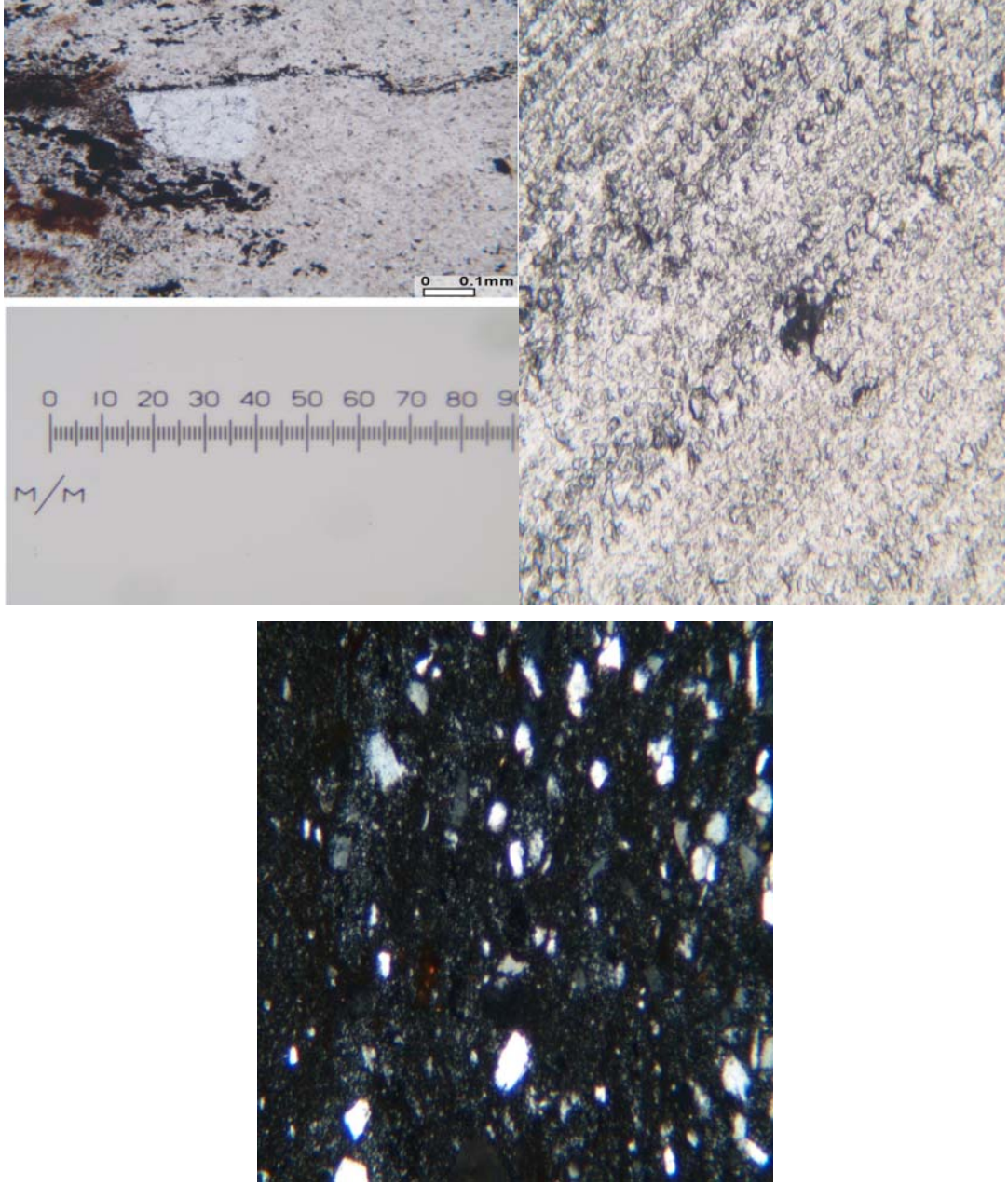
Makroskobik incelemelerine göre; ilgili örnek çok küçük (mikro kristalin) kuvars kristallerinin bir araya gelmesinden oluşan kum boyutunda tanelerin birbirine değimsiz olarak bir kil matriks içerisinde dağıldığı killi kumlu bir kayadır. Tüm numune içinde kuvars taneleri miktarı kayacın tümünün %50'sini kapsar. Bu özellik taze kırılma ve kesilme yüzeylerinin ıslatılması durumunda çok belirgin olarak ortaya çıkar. Kayacın kil içeriği üzerine dökülen suyu hemen absorbe etmesi şeklinde belirginleşir. Kuvars içerikleri ise kayacın camı çizmesi ile tespit edilmiştir. Kayaç taze kırılma yüzeylerinde açık gri renkli iken, alterasyon yüzeylerinde içerdiği demirin oksitlenmesine bağlı pas rengi sunar. Kayacın kesilme yüzeylerinde ise mikro kristalin kuvars yığılımlarından oluşan taneler beyaz ve killer gri renklerde gözlenir. Kayacın kırık ve çatlakları boyunca dolaşan sular çözdükleri demirin bir kısmını buralarda çöktürmüşlerdir. Ayrıca bazı seviyelerde kayacın yüksek oranda kil içeriğine bağlı olarak bünyesine aldığı sular opak mineralleri (hematit, magnetit ve ilmenit olabilir) okside etmiş ve kayacın rengini hafif beje değiştirmiştir.

Mikroskobik incelemelere göre; ilgili kayaç örneğinde mikro kristalin kuvarsların kum boyutunda yuvarlak topaklaşmalar şeklinde bulunduğu ve bunların kilden (kaolen) oluşan bir matriks içerisinde birbirine değimsiz olarak dağıldığı gözlemlenmiştir. Kayaçta mikro kristalin kuvars topakları kil matriksten her zaman fazladır. Bu özellik örneğin SiO₂ içeriğinin çok yüksek olmasına neden olacaktır. Kuvars topakları boyutsal olarak önemli farklılıklar sunar. İri boyutlu (0,10-1,00mm) topaklar yaygın olarak, çok küçük boyutlu (0,01-0,10mm) topaklar ise az olarak bulunurlar. Kaolen matriksin taneler arası boşlukları tamamen doldurdukları görülür. Kaolen örneğinde Fe ve Ti kirliliğinin sebebi bunları içeren ilmenit, hematit, magnetit ve rutil mineralleri olabilir. Rutil haricindeki diğer mineraller ince kesitlerinde genellikle opak olarak gözlemlenirler. Kırmızı renkleri ile kolayca tanınan rutillere bu kayaç örneğinde rastlanılmamıştır. Ancak opak mineraller oldukça yaygındırlar

(%1-2). Bu opak minerallerin mikroskopik incelemelerle ne olduğunu belirlemek mümkün değildir. Ancak ilgili örnekte tipik rutil mineralleri belirlenemediğine göre bu opak minerallerinin Fe ve Ti elementlerini birlikte bulunduran ilmenit minerali olma olasılığı yüksektir. Opak minerallerin boyutları değişken olup, genellikle 0,1-1,00 mm arasında değişir. Tüm bunların yanı sıra mineral içinde bir miktar karbonlaşmış organik materyal bulunabilir. Bunların mikroskopik ya da makroskopik olarak ayırt edilmeleri, küçük tane boyutları göz önüne alındığında çok da mümkün değildir (Şekil 4.5).

Şekil 4.4. Kaolen numunesinin XRD analizi sonuarı



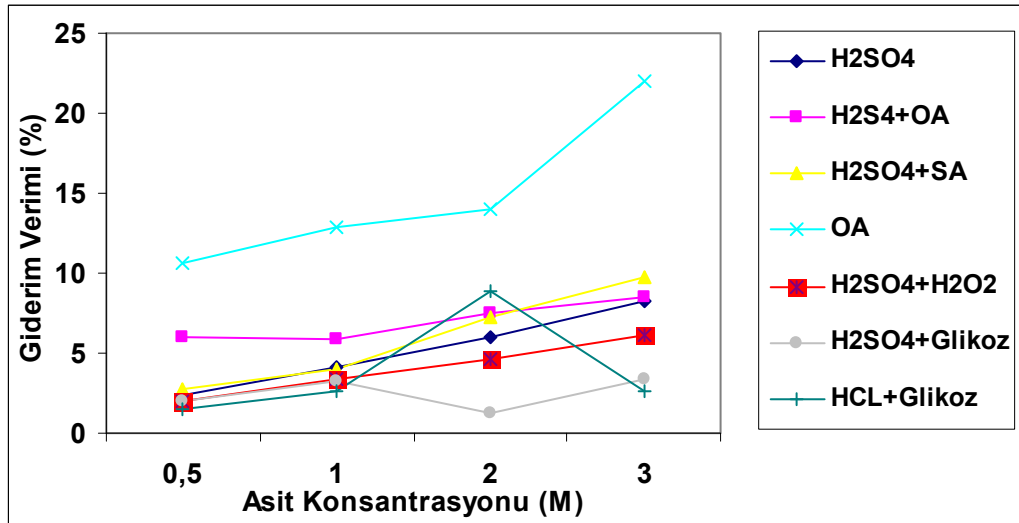


Şekil 4.5. Kaolen numunesinin mikroskobik incelemesi

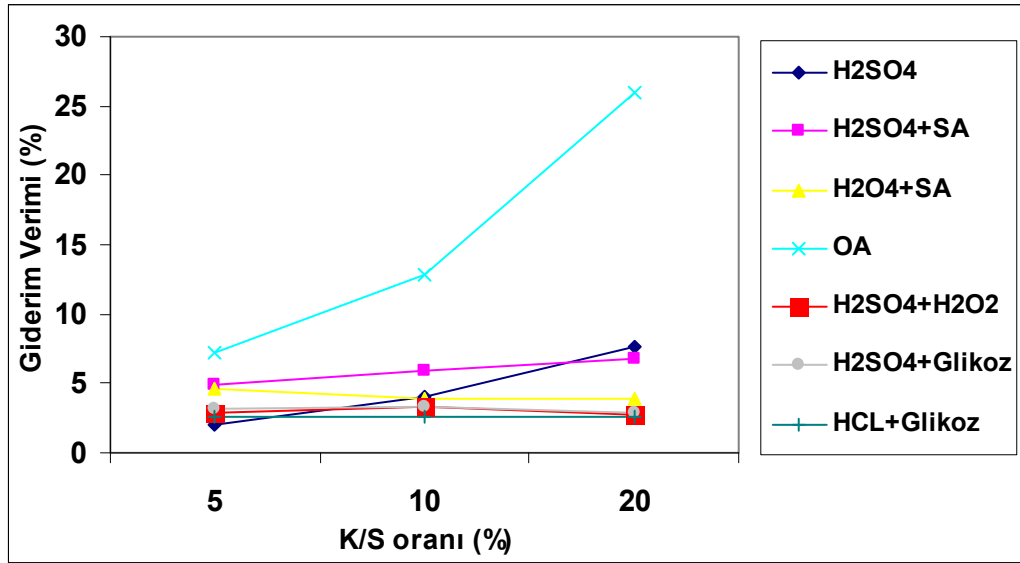
4.2. Kimyasal Ön Liç Testleri

Oksalik asit, sülfürik asit, $H_2SO_4 + OA$, $H_2SO_4 + SA$, $H_2SO_4 + H_2O_2$, $H_2SO_4 + \text{glikoz}$, $HCl + \text{glikoz}$ kullanılarak gerçekleştirilen ön liç testlerine göre elde edilen kimyasal analiz sonuçları doğrultusunda, ana liç testlerinin çalışma aralıklarının belirlenmesi amaçlanmaktadır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre alttan ısıtmalı liç düzeneklerinde gerçekleştirilen kaolen liçi boyunca farklı asit derişimi, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve liç süresi değerlerine bağılı olarak $\%Fe_2O_3$ değışimlerinin belirlenmesi ile parametrelerin etkisi ve çalışılacak parametre aralıkları belirlenmiştir.

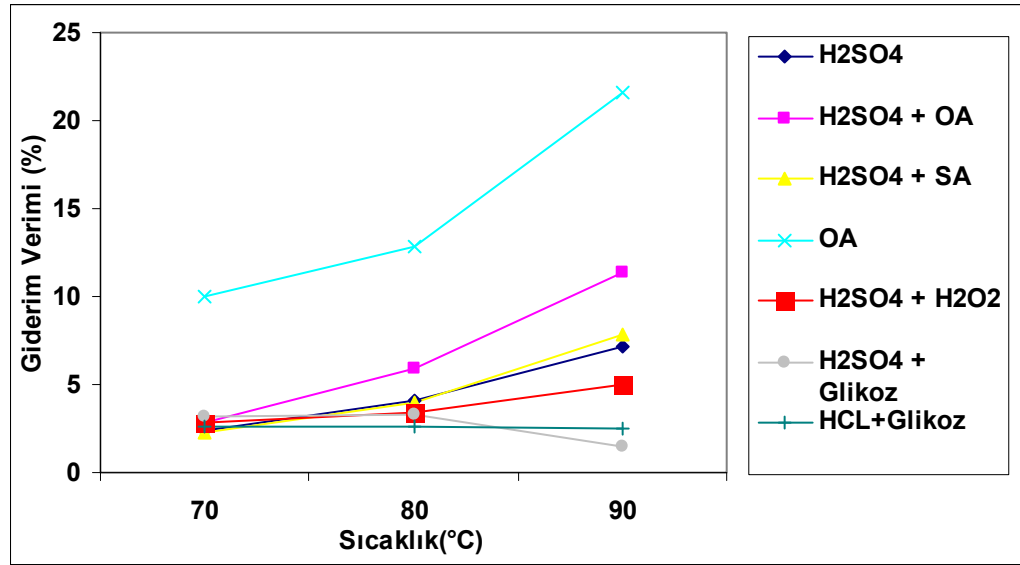
Değışken parametrelerin etkisini ve ana liç testleri uygun aralıkların tespiti için yapılan testler sonucunda kaolen numunesinin liç düzeneklerinde 4 farklı asit ile yapılan ön liç testlerinde farklı asit derişimlerinde, farklı katı/sıvı oranlarında, farklı sıcaklıklarda ve farklı liç sürelerinde elde edilen Fe_2O_3 giderim verimleri (%) sırasıyla Şekil 4.6-4.9'da gösterilmiştir.



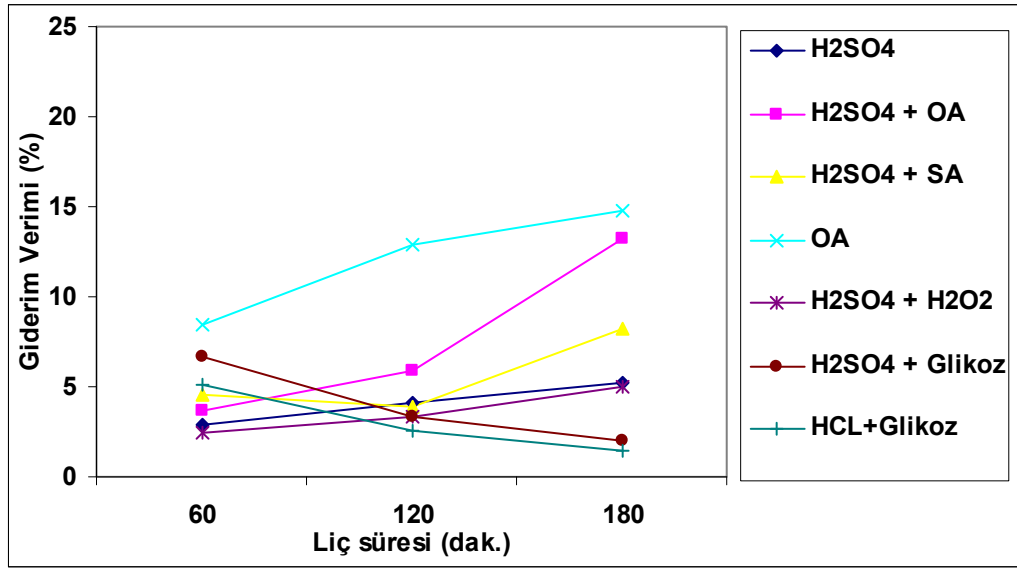
Şekil 4.6. Fe_2O_3 giderim verimlerine asit derişiminin etkisi (sabit parametreler; k/s oranı: %10, sıcaklık: 80°C ve liç süresi: 120 dak)



Şekil 4.7. Fe_2O_3 giderim verimlerine katı/sıvı oranının etkisi (sabit parametreler; asit derişimi: 1,0M, sıcaklık: 80°C ve liç süresi: 120 dak)



Şekil 4.8. Fe_2O_3 giderim verimlerine sıcaklığın etkisi (sabit parametreler; k/s oranı: %10, asit derişimi: 1,0M ve liç süresi: 120 dak)



Şekil 4.9. Fe_2O_3 giderim verimlerine liç süresinin etkisi (sabit parametreler; k/s oranı: %10, asit derişimi: 1,0M ve sıcaklık: 80°C)

Elde edilen sonuçlara göre Fe_2O_3 giderim verimlerinin değişken parametreler ile değişimleri incelenerek karıştırma liç testlerinde kullanılacak olan değişken parametrelerin değer aralıkları belirlenmiştir.

4.3. Karıştırma Liç Testleri

4.3.1. Yates deneysel düzen tekniği

Bu çalışmada kaolen numunesine 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı ile 4 değişken (asit derişimi, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve liç süresi) kullanılarak Yates deneysel düzen tekniği ile kimyasal liç yapılmıştır. Daha önce yapılan ön denemelerde asit derişimi, katı/sıvı oranı sıcaklık ve liç süresi parametrelerinin kimyasal liç işleminde temel etken oldukları belirlenmiştir. Her bir parametre için iki farklı seviye belirlenmiş ve ANOVA hesaplamalarında değişken değişimi bu iki farklı seviyede değerlendirilmiştir.

Kimyasal liç deneyleri sırasında karıştırma hızı sabit tutulmuştur. Yates tekniğine göre incelenen değişken parametreler için seçilen aralıklar Çizelge 4.5'te, verilerin Yates tekniğine göre sıralanışı ise Çizelge 4.6-4.12'de verilmiştir..

Çizelge 4.5. Değişken liç parametrelerinin değer aralıkları

Parametre	Düşük değer	Orta değer	Yüksek değer
Asit Derişimi (M)	2,0	2,5	3,0
İndirgen Reaktif Derişimi (g/L)	15	17,5	20
Katı Oranı (%)	5	10	15
Sıcaklık (°C)	80	85	90
Süre (dak.)	120	150	180

Çizelge 4.6. H₂SO₄ liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı

Test	Kombinasyonlar	A (%)	B (M)	C (°C)	D (dak)
1	(1)	10	2	80	120
2	a	20	2	80	120
3	b	10	3	80	120
4	ab	20	3	80	120
5	c	10	2	90	120
6	ac	20	2	90	120
7	bc	10	3	90	120
8	abc	20	3	90	120
9	d	10	2	80	180
10	ad	20	2	80	180
11	bd	10	3	80	180
12	abd	20	3	80	180
13	cd	10	2	90	180
14	acd	20	2	90	180
15	bcd	10	3	90	180
16	abcd	20	3	90	180
17	I	15	2,5	85	150
18	II	15	2,5	85	150
19	III	15	2,5	85	150

A: Katı/sıvı oranı (%10-15-20)
B: Asit derişimi (2-2,5-3M)
C: Sıcaklık (80-85-90°C)
D: Liç süresi (120-150-180 dak)

Çizelge 4.7. H₂SO₄ + OA liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı

Test	Kombinasyonlar	A (%)	B (M)	C (°C)	D (g/L)
1	(1)	10	2	80	15
2	a	20	2	80	15
3	b	10	3	80	15
4	ab	20	3	80	15
5	c	10	2	90	15
6	ac	20	2	90	15
7	bc	10	3	90	15
8	abc	20	3	90	15
9	d	10	2	80	20
10	ad	20	2	80	20
11	bd	10	3	80	20
12	abd	20	3	80	20
13	cd	10	2	90	20
14	acd	20	2	90	20
15	bcd	10	3	90	20
16	abcd	20	3	90	20
17	I	15	2,5	85	17,5
18	II	15	2,5	85	17,5
19	III	15	2,5	85	17,5

A: Katı/sıvı oranı (%10-15-20)

B: Asit derişimi (2-2,5-3M)

C: Sıcaklık (80-85-90°C)

D: İndirgeyici reaktif derişimi (15-17,5-20 g/L)

Çizelge 4.8. H₂SO₄ + SA liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı

Test	Kombinasyonlar	A (%)	B (M)	C (°C)	D (g/L)
1	(1)	10	2	80	10
2	a	20	2	80	10
3	b	10	3	80	10
4	ab	20	3	80	10
5	c	10	2	90	10
6	ac	20	2	90	10
7	bc	10	3	90	10
8	abc	20	3	90	10
9	d	10	2	80	15
10	ad	20	2	80	15
11	bd	10	3	80	15
12	abd	20	3	80	15
13	cd	10	2	90	15
14	acd	20	2	90	15
15	bcd	10	3	90	15
16	abcd	20	3	90	15
17	I	15	2,5	85	12,5
18	II	15	2,5	85	12,5
19	III	15	2,5	85	12,5

A: Katı/sıvı oranı (%10-15-20)

B: Asit derişimi (2-2,5-3M)

C: Sıcaklık (80-85-90°C)

D: İndirgeyici reaktif derişimi (10-12,5-15 g/L)

Çizelge 4.9. OA liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı

Test	Kombinasyonlar	A (%)	B (g/L)	C (°C)	D (dak)
1	(1)	10	40	80	120
2	a	20	40	80	120
3	b	10	80	80	120
4	ab	20	80	80	120
5	c	10	40	90	120
6	ac	20	40	90	120
7	bc	10	80	90	120
8	abc	20	80	90	120
9	d	10	40	80	180
10	ad	20	40	80	180
11	bd	10	80	80	180
12	abd	20	80	80	180
13	cd	10	40	90	180
14	acd	20	40	90	180
15	bcd	10	80	90	180
16	abcd	20	80	90	180
17	I	15	60	85	150
18	II	15	60	85	150
19	III	15	60	85	150

A: Katı/sıvı oranı (%10-15-20)
B: Asit derişimi (2-2,5-3M)
C: Sıcaklık (80-85-90°C)
D: Liç süresi (120-150-180 dak)

Çizelge 4.10. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı

Test	Kombinasyonlar	A (%)	B (M)	C (°C)	D (M)
1	(1)	10	2	80	0,25
2	a	20	2	80	0,25
3	b	10	3	80	0,25
4	ab	20	3	80	0,25
5	c	10	2	90	0,25
6	ac	20	2	90	0,25
7	bc	10	3	90	0,25
8	abc	20	3	90	0,25
9	d	10	2	80	0,50
10	ad	20	2	80	0,50
11	bd	10	3	80	0,50
12	abd	20	3	80	0,50
13	cd	10	2	90	0,50
14	acd	20	2	90	0,50
15	bcd	10	3	90	0,50
16	abcd	20	3	90	0,50
17	I	15	2,5	85	0,375
18	II	15	2,5	85	0,375
19	III	15	2,5	85	0,375

A: Katı/sıvı oranı (%10-15-20)

B: Asit derişimi (2-2,5-3M)

C: Sıcaklık (80-85-90°C)

D: İndirgeyici reaktif derişimi (0,25-0,375-0,50 M)

Çizelge 4.11. H₂SO₄ + Glikoz liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı

Test	Kombinasyonlar	A (%)	B (M)	C (°C)	D (g/L)
1	(1)	10	2	80	5,0
2	a	20	2	80	5,0
3	b	10	3	80	5,0
4	ab	20	3	80	5,0
5	c	10	2	90	5,0
6	ac	20	2	90	5,0
7	bc	10	3	90	5,0
8	abc	20	3	90	5,0
9	d	10	2	80	10,0
10	ad	20	2	80	10,0
11	bd	10	3	80	10,0
12	abd	20	3	80	10,0
13	cd	10	2	90	10,0
14	acd	20	2	90	10,0
15	bcd	10	3	90	10,0
16	abcd	20	3	90	10,0
17	I	15	2,5	85	7,5
18	II	15	2,5	85	7,5
19	III	15	2,5	85	7,5

A: Katı/sıvı oranı (%10-15-20)

B: Asit derişimi (2-2,5-3M)

C: Sıcaklık (80-85-90°C)

D: İndirgeyici reaktif derişimi (5,0-7,5-10,0 g/L)

Çizelge 4.12. HCl+ Glikoz liçi değişken parametrelerinin Yates tekniğine göre sıralanışı

Test	Kombinasyonlar	A (%)	B (M)	C (°C)	D (g/L)
1	(1)	10	2	80	5,0
2	a	20	2	80	5,0
3	b	10	3	80	5,0
4	ab	20	3	80	5,0
5	c	10	2	90	5,0
6	ac	20	2	90	5,0
7	bc	10	3	90	5,0
8	abc	20	3	90	5,0
9	d	10	2	80	10,0
10	ad	20	2	80	10,0
11	bd	10	3	80	10,0
12	abd	20	3	80	10,0
13	cd	10	2	90	10,0
14	acd	20	2	90	10,0
15	bcd	10	3	90	10,0
16	abcd	20	3	90	10,0
17	I	15	2,5	85	7,5
18	II	15	2,5	85	7,5
19	III	15	2,5	85	7,5

A: Katı/sıvı oranı (%10-15-20)

B: Asit derişimi (2-2,5-3M)

C: Sıcaklık (80-85-90°C)

D: İndirgeyici reaktif derişimi (5,0-7,5-10,0 g/L)

4.3.2. Deney sonuçlarının değerlendirilmesi ve ANOVA analizi

Yates deneysel düzen tekniğine göre elde edilen deney sonuçları ANOVA Varyans analizi ile birleştirilerek her bir değerlendirme için fonksiyonlar bulunmuştur. Sonuçlar ANOVA yöntemiyle değerlendirilmiştir. Ana etkiyi ve girişimleri belirlemek üzere çeşitli faktörlerin çalışıldığı durumlarda tam faktöriyel dizayn çalışmalarına uygulanan ANOVA yöntemi, etkili, gerçek bir değerlendirme yöntemidir. ANOVA testi ile, deneysel verilerle ilgili daha kısa zamanda, daha net yorumlar yapılabilmektedir.

Deneysel hatanın (S^2) hesaplanması için merkez (orta) noktası tekrarlı yöntemle başvurulmuş ve orta değerlerde 3 adet deney tekrarı yapılmıştır. Yates deneysel düzen tekniğine göre yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar ANOVA varyans analizi ile birleştirilerek her bir organik asit liçi için birer tablo halinde düzenlenmiştir. Yates deney düzeneği oluşturulurken hesaplama işlemlerinde aşağıdaki sıralama izlenmiştir;

- a) 1. Kolon 2^4 faktöriyel deney tasarımına göre Yates sıralamasıdır (4 parametrenin liç işlemine etkisi araştırılmıştır).
- b) 2. Kolon Yates sıralamasına göre yapılan liç deneylerinin sonuçlarıdır.
- c) 3. Kolon; 2. Kolondaki sonuçlar sırasıyla çiftlere ayrılır. Yukarıdan aşağıya doğru bu çiftler toplanarak üst yarı kolona, alt değer üst değerden çıkarılarak diğer yarı kolona yerleştirilir. Deneyler 4 değişkene göre yapıldığı için bu işlem 4 kez aynı şekilde 4.,5. ve 6. Kolonlar için tekrarlanır.
- d) 7. Kolon 6. Kolondaki (Toplam Etki) her bir değer karesinin deney sayısına bölünmesi ile elde edilir.
- e) 8. Kolon serbestlik derecesidir.
- f) 9. Kolon F-hesap kolonudur. 7. Kolonun 8. Kolon ile standart hatanın (S^2) çarpımına oranıdır ($7/8*S^2$).
- g) 10. Kolon F-tablo kolonudur. F (1, 16, 0,05) için F-istatistiğinin değeri tablodan bulunur.
- h) 11. Kolon sonucu oluşturan karar kolonudur. F-hesap değerinin F-tablo değerine göre etkin olup olmadığı belirlenir.
- i) 12, 13, 14 ve 15. Kolonlar (f) fonksiyonundaki kodlanmış değerlerdir.
- j) 16. Kolon oluşturulan modelden elde edilen Y değerleridir (Özensoy, 1982; Milton ve Arnold, 1995; Arslan, 2009).

Çizelge 4.13. Sülfürik asit liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Yates düzeni	Deney sonuçları (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)	3.kolon E.D1	4.kolon E.D2	5.kolon E.D3	T.E.D	[T.E] ² /16	S.D.	F (Hesap) (7/8*S2)	F (Tablo) 1;16;0,05	Karar	X1	X2	X3	X4	Y (Hesap) (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)
1	0,0476	0,14	0,31	0,79	1,81						-1	-1	-1	-1	
a	0,0899	0,17	0,48	1,02	0,55	0,0189	1	15,3182	4,49	E	1	-1	-1	-1	0,101613
b	0,0545	0,19	0,39	0,25	0,33	0,0068	1	5,4919	4,49	E	-1	1	-1	-1	0,074039
ab	0,1183	0,29	0,63	0,30	0,15	0,0015	1	1,1894	4,49	D	1	1	-1	-1	0,142763
c	0,0687	0,17	0,11	0,14	0,41	0,0103	1	8,3121	4,49	E	-1	-1	1	-1	0,083513
ac	0,1181	0,23	0,14	0,19	0,07	0,0003	1	0,2441	4,49	D	1	-1	1	-1	0,152237
bc	0,0999	0,25	0,13	0,07	0,14	0,0013	1	1,0276	4,49	D	-1	1	1	-1	0,124663
abc	0,1945	0,38	0,17	0,09	0,10	0,0006	1	0,4748	4,49	D	1	1	1	-1	0,193387
d	0,0517	0,04	0,04	0,17	0,23	0,0032	1	2,6159	4,49	D	-1	-1	-1	1	0,032889
ad	0,1154	0,06	0,11	0,23	0,05	0,0002	1	0,1247	4,49	D	1	-1	-1	1	0,101613
bd	0,0774	0,05	0,06	0,04	0,04	0,0001	1	0,0955	4,49	D	-1	1	-1	1	0,074039
abd	0,1478	0,09	0,13	0,03	0,02	0,0000	1	0,0199	4,49	D	1	1	-1	1	0,142763
cd	0,1031	0,06	0,02	0,07	0,06	0,0002	1	0,2024	4,49	D	-1	-1	1	1	0,083513
acd	0,146	0,07	0,05	0,07	-0,01	0,0000	1	0,0021	4,49	D	1	-1	1	1	0,152237
bcd	0,1273	0,04	0,01	0,02	0,00	0,0000	1	0,0002	4,49	D	-1	1	1	1	0,124663
abcd	0,25	0,12	0,08	0,07	0,05	0,0002	1	0,1237	4,49	D	1	1	1	1	0,193387
Ortalama	0,11	0,15	0,18	0,22											

Çizelge 4.14. Sülfürik asit + oksalik asit karışım liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Yates düzeni	Deney sonuçları (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)	3.kolon E.D1	4.kolon E.D2	5.kolon E.D3	T.E.D	[T.E] ² /16	S.D.	F (Hesap) (7/8*S2)	F (Tablo) 1;16;0,05	Karar	X1	X2	X3	X4	Y (Hesap) (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)
1	0,0462	0,14	0,34	0,90	1,79						-1	-1	-1	-1	
a	0,0957	0,20	0,57	0,89	0,59	0,0215	1	23,0267	4,49	E	1	-1	-1	-1	0,126288
b	0,064	0,25	0,32	0,30	0,20	0,0026	1	2,7923	4,49	D	-1	1	-1	-1	-0,020312
ab	0,1333	0,31	0,57	0,29	0,07	0,0003	1	0,3667	4,49	D	1	1	-1	-1	0,126288
c	0,0927	0,15	0,12	0,12	0,47	0,0140	1	14,9565	4,49	E	-1	-1	1	-1	0,097838
ac	0,1588	0,17	0,18	0,09	0,13	0,0011	1	1,1527	4,49	D	1	-1	1	-1	0,244438
bc	0,1018	0,25	0,11	0,06	0,04	0,0001	1	0,1170	4,49	D	-1	1	1	-1	0,097838
abc	0,212	0,31	0,18	0,01	0,04	0,0001	1	0,0868	4,49	D	1	1	1	-1	0,244438
d	0,0464	0,05	0,06	0,23	-0,02	0,0000	1	0,0171	4,49	D	-1	-1	-1	1	-0,020312
ad	0,1012	0,07	0,06	0,25	0,00	0,0000	1	0,0010	4,49	D	1	-1	-1	1	0,126288
bd	0,0597	0,07	0,03	0,06	-0,03	0,0001	1	0,0652	4,49	D	-1	1	-1	1	-0,020312
abd	0,1137	0,11	0,06	0,07	-0,05	0,0002	1	0,1938	4,49	D	1	1	-1	1	0,126288
cd	0,0838	0,05	0,02	0,01	0,02	0,0000	1	0,0279	4,49	D	-1	-1	1	1	0,097838
acd	0,1696	0,05	0,04	0,03	0,02	0,0000	1	0,0176	4,49	D	1	-1	1	1	0,244438
bcd	0,1087	0,09	0,00	0,02	0,03	0,0000	1	0,0525	4,49	D	-1	1	1	1	0,097838
abcd	0,2054	0,10	0,01	0,01	-0,01	0,0000	1	0,0106	4,49	D	1	1	1	1	0,244438
Ortalama	0,11	0,15	0,17	0,21											

Çizelge 4.15. Sülfürik asit + sitrik asit karışım liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Yates düzeni	Deney sonuçları (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)	3.kolon E.D1	4.kolon E.D2	5.kolon E.D3	T.E.D	[T.E] ² /16	S.D.	F (Hesap) (7/8*S2)	F (Tablo) 1;16;0,05	Karar	X1	X2	X3	X4	Y (Hesap) (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)
1	0,1193	0,33	0,71	1,36	3,36						-1	-1	-1	-1	
a	0,2156	0,38	0,65	2,00	0,88	0,0484	1	46,8600	4,49	E	1	-1	-1	-1	0,231875
b	0,1184	0,42	0,92	0,27	-0,06	0,0002	1	0,2163	4,49	D	-1	1	-1	-1	0,029522
ab	0,2566	0,23	1,08	0,61	-0,08	0,0004	1	0,4008	4,49	D	1	1	-1	-1	0,232103
c	0,1585	0,40	0,23	-0,16	0,11	0,0008	1	0,7265	4,49	D	-1	-1	1	-1	0,029544839
ac	0,2661	0,52	0,03	0,10	-0,18	0,0020	1	1,9510	4,49	D	1	-1	1	-1	0,232080113
bc	0,1509	0,55	0,30	-0,14	-0,37	0,0086	1	8,3340	4,49	E	-1	1	1	-1	0,029317339
abc	0,0781	0,53	0,32	0,06	-0,28	0,0051	1	4,8921	4,49	E	1	1	1	-1	0,231897709
d	0,1413	0,10	0,04	-0,06	0,64	0,0252	1	24,4347	4,49	E	-1	-1	-1	1	0,170735161
ad	0,2592	0,14	-0,20	0,17	0,34	0,0073	1	7,0579	4,49	E	1	-1	-1	1	0,408279887
bd	0,1693	0,11	0,12	-0,20	0,25	0,0039	1	3,8166	4,49	D	-1	1	-1	1	0,170962661
abd	0,3468	-0,07	-0,02	0,02	0,20	0,0024	1	2,3141	4,49	D	1	1	-1	1	0,408462291
cd	0,1961	0,12	0,04	-0,24	0,22	0,0031	1	2,9863	4,49	D	-1	-1	1	1	0,170940113
acd	0,3551	0,18	-0,18	-0,14	0,22	0,0030	1	2,9221	4,49	D	1	-1	1	1	0,408484839
bcd	0,1874	0,16	0,06	-0,22	0,10	0,0006	1	0,6073	4,49	D	-1	1	1	1	0,170757709
abcd	0,3439	0,16	0,00	-0,06	0,16	0,0016	1	1,5523	4,49	D	1	1	1	1	0,408257339
Ortalama	0,21	0,27	0,26	0,21											

Çizelge 4.16. Oksalik asit karışım liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Yates düzeni	Deney sonuçları (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)	3.kolon E.D1	4.kolon E.D2	5.kolon E.D3	T.E.D	[T.E] ² /16	S.D.	F (Hesap) (7/8*S2)	F (Tablo) 1;16;0,05	Karar	X1	X2	X3	X4	Y (Hesap) (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)
1	0,0697	0,21	0,45	1,18	2,33						-1	-1	-1	-1	
a	0,1403	0,24	0,73	1,16	0,78	0,0380	1	36,7418	4,49	E	1	-1	-1	-1	0,160475
b	0,0798	0,35	0,45	0,38	0,11	0,0008	1	0,7479	4,49	D	-1	1	-1	-1	0,063051
ab	0,1572	0,38	0,71	0,40	0,05	0,0002	1	0,1488	4,49	D	1	1	-1	-1	0,160475
c	0,1199	0,20	0,15	0,06	0,55	0,0186	1	17,9784	4,49	E	-1	-1	1	-1	0,131201
ac	0,2269	0,24	0,23	0,05	0,15	0,0014	1	1,3248	4,49	D	1	-1	1	-1	0,228625
bc	0,1274	0,35	0,17	0,03	-0,02	0,0000	1	0,0267	4,49	D	-1	1	1	-1	0,131201
abc	0,2538	0,36	0,23	0,02	0,00	0,0000	1	0,0009	4,49	D	1	1	1	-1	0,228625
d	0,0641	0,07	0,03	0,28	-0,02	0,0000	1	0,0167	4,49	D	-1	-1	-1	1	0,063051
ad	0,1399	0,08	0,03	0,26	0,02	0,0000	1	0,0167	4,49	D	1	-1	-1	1	0,160475
bd	0,0756	0,11	0,04	0,09	-0,01	0,0000	1	0,0081	4,49	D	-1	1	-1	1	0,063051
abd	0,1675	0,13	0,01	0,06	0,00	0,0000	1	0,0005	4,49	D	1	1	-1	1	0,160475
cd	0,1194	0,08	0,01	0,01	-0,02	0,0000	1	0,0171	4,49	D	-1	-1	1	1	0,131201
acd	0,2309	0,09	0,02	-0,03	-0,02	0,0000	1	0,0314	4,49	D	1	-1	1	1	0,228625
bcd	0,1211	0,11	0,02	0,01	-0,04	0,0001	1	0,0775	4,49	D	-1	1	1	1	0,131201
abcd	0,2399	0,12	0,01	-0,01	-0,02	0,0000	1	0,0277	4,49	D	1	1	1	1	0,228625
Ortalama	0,15	0,19	0,20	0,25											

Çizelge 4.17. Sülfürik asit + hidrojen peroksit karışım liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Yates düzeni	Deney sonuçları (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)	3.kolon E.D1	4.kolon E.D2	5.kolon E.D3	T.E.D	[T.E] ² /16	S.D.	F (Hesap) (7/8*S2)	F (Tablo) 1;16;0,05	Karar	X1	X2	X3	X4	Y (Hesap) (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)
1	0,0418	0,12	0,29	0,81	2,00						-1	-1	-1	-1	
a	0,081	0,17	0,52	1,19	0,61	0,0231	1	10,9874	4,49	E	1	-1	-1	-1	0,137288
b	0,0631	0,19	0,45	0,32	0,23	0,0032	1	1,5444	4,49	D	-1	1	-1	-1	-0,014612
ab	0,106	0,33	0,74	0,29	0,18	0,0020	1	0,9600	4,49	D	1	1	-1	-1	0,137288
c	0,0422	0,22	0,08	0,19	0,51	0,0161	1	7,6865	4,49	E	-1	-1	1	-1	0,112438
ac	0,146	0,24	0,24	0,04	0,26	0,0043	1	2,0305	4,49	D	1	-1	1	-1	0,264338
bc	0,0972	0,36	0,09	0,03	0,10	0,0006	1	0,2847	4,49	D	-1	1	1	-1	0,112438
abc	0,2299	0,38	0,20	0,15	0,06	0,0002	1	0,1043	4,49	D	1	1	1	-1	0,264338
d	0,0999	0,04	0,05	0,22	0,38	0,0092	1	4,3749	4,49	D	-1	-1	-1	1	-0,014612
ad	0,1172	0,04	0,14	0,28	-0,03	0,0001	1	0,0261	4,49	D	1	-1	-1	1	0,137288
bd	0,081	0,10	0,02	0,15	-0,14	0,0013	1	0,6052	4,49	D	-1	1	-1	1	-0,014612
abd	0,1548	0,13	0,02	0,11	0,11	0,0008	1	0,3895	4,49	D	1	1	-1	1	0,137288
cd	0,1516	0,02	0,00	0,09	0,06	0,0002	1	0,1122	4,49	D	-1	-1	1	1	0,112438
acd	0,2053	0,07	0,03	0,01	-0,05	0,0001	1	0,0674	4,49	D	1	-1	1	1	0,264338
bcd	0,1183	0,05	0,06	0,03	-0,09	0,0005	1	0,2273	4,49	D	-1	1	1	1	0,112438
abcd	0,2625	0,14	0,09	0,03	0,01	0,0000	1	0,0023	4,49	D	1	1	1	1	0,264338
Ortalama	0,12	0,16	0,19	0,25											

Çizelge 4.18. Sülfürik asit + glüköz karışım liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Yates düzeni	Deney sonuçları (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)	3.kolon E.D1	4.kolon E.D2	5.kolon E.D3	T.E.D	[T.E] ² /16	S.D.	F (Hesap) (7/8*S2)	F (Tablo) 1;16;0,05	Karar	X1	X2	X3	X4	Y (Hesap) (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)
1	0,0646	0,13	0,26	0,47	1,14						-1	-1	-1	-1	
a	0,0618	0,14	0,21	0,67	-0,10	0,0007	1	19,7377	4,49	E	1	-1	-1	-1	0,036761338
b	0,0645	0,11	0,35	-0,07	0,07	0,0003	1	9,9919	4,49	E	-1	1	-1	-1	0,080686852
ab	0,0726	0,10	0,31	-0,03	0,17	0,0019	1	57,1597	4,49	E	1	1	-1	-1	0,054534676
c	0,0738	0,18	0,01	-0,01	-0,09	0,0005	1	15,4587	4,49	E	-1	-1	1	-1	0,039675172
ac	0,0411	0,17	-0,07	0,08	-0,07	0,0003	1	8,1675	4,49	E	1	-1	1	-1	0,014547348
bc	0,0691	0,11	-0,02	0,00	0,08	0,0004	1	11,0592	4,49	E	-1	1	1	-1	0,057500842
abc	0,0272	0,20	-0,01	0,17	-0,03	0,0001	1	2,1675	4,49	D	1	1	1	-1	0,031916638
d	0,1207	0,00	0,01	-0,05	0,19	0,0023	1	69,9867	4,49	E	-1	-1	-1	1	0,110313019
ad	0,0622	0,01	-0,02	-0,04	0,04	0,0001	1	2,4300	4,49	D	1	-1	-1	1	0,084614461
bd	0,0677	-0,03	-0,01	-0,08	0,09	0,0005	1	14,7852	4,49	E	-1	1	-1	1	0,129445023
abd	0,1026	-0,04	0,09	0,01	0,17	0,0018	1	54,9552	4,49	E	1	1	-1	1	0,103267497
cd	0,0776	-0,06	0,01	-0,03	0,01	0,0000	1	0,3571	4,49	D	-1	-1	1	1	0,087527001
acd	0,033	0,03	-0,01	0,11	0,09	0,0005	1	16,4971	4,49	E	1	-1	1	1	0,062424527
bcd	0,0846	-0,04	0,09	-0,02	0,14	0,0011	1	34,3747	4,49	E	-1	1	1	1	0,106234957
abcd	0,1195	0,03	0,08	-0,01	0,01	0,0000	1	0,0721	4,49	D	1	1	1	1	0,080653515
Ortalama	0,07	0,07	0,08	0,07											

Çizelge 4.19. Hidroklorik asit + glikoz karışım liçi deney sonuçları ve ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Yates düzeni	Deney sonuçları (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)	3.kolon E.D1	4.kolon E.D2	5.kolon E.D3	T.E.D	[T.E] ² /16	S.D.	F (Hesap) (7/8*S2)	F (Tablo) 1;16;0,05	Karar	X1	X2	X3	X4	Y (Hesap) (%Fe ₂ O ₃ Uzaklaştırma Verimi)
l	0,0141	0,12	0,19	0,28	0,57						-1	-1	-1	-1	
a	0,1102	0,06	0,09	0,30	0,14	0,0013	1	1290,6056	4,49	E	1	-1	-1	-1	0,036761338
b	0,0254	0,04	0,17	0,11	-0,02	0,0000	1	19,5806	4,49	E	-1	1	-1	-1	0,080453015
ab	0,0361	0,05	0,13	0,03	-0,02	0,0000	1	24,7506	4,49	E	1	1	-1	-1	0,054534676
c	0,0273	0,07	0,11	-0,06	-0,13	0,0011	1	1103,9006	4,49	E	-1	-1	1	-1	0,039909009
ac	0,0153	0,10	0,01	0,04	-0,09	0,0005	1	456,8906	4,49	E	1	-1	1	-1	0,014547348
bc	0,0153	0,06	0,01	-0,06	0,06	0,0002	1	230,2806	4,49	E	-1	1	1	-1	0,057267005
abc	0,0328	0,07	0,02	0,04	0,04	0,0001	1	115,0256	4,49	E	1	1	1	-1	0,032351487
d	0,0476	0,10	-0,06	-0,10	0,02	0,0000	1	28,3556	4,49	E	-1	-1	-1	1	0,110313019
ad	0,0245	0,01	0,01	-0,04	-0,08	0,0004	1	409,0506	4,49	E	1	-1	-1	1	0,084614461
bd	0,0324	-0,01	0,02	-0,10	0,10	0,0006	1	586,8506	4,49	E	-1	1	-1	1	0,129445023
abd	0,0633	0,02	0,02	0,02	0,09	0,0005	1	527,8506	4,49	E	1	1	-1	1	0,103267497
cd	0,0181	-0,02	-0,09	0,07	0,06	0,0002	1	205,2056	4,49	E	-1	-1	1	1	0,087527001
acd	0,0389	0,03	0,03	-0,01	0,12	0,0009	1	857,0256	4,49	E	1	-1	1	1	0,062424527
bcd	0,0351	0,02	0,05	0,11	-0,08	0,0004	1	360,0506	4,49	E	-1	1	1	1	0,106234957
abcd	0,0379	0,00	-0,02	-0,07	-0,19	0,0022	1	2183,2256	4,49	E	1	1	1	1	0,080653515
Ortalama	0,04	0,04	0,04	0,04											

Yates düzenlemesine göre yapılan deneylerde temel etki ve iç etkileşimler dikkate alınarak ve etkili sonuçlara bağlı olarak bir model oluşturulur. Oluşturulan bu modele göre olması gereken deney sonuçları (Y) hesaplanır. Bu çalışmada ANOVA analizi kaolen numunesindeki Fe_2O_3 giderim verimlerine göre hesaplanmıştır. Çizelge 4.12- Çizelge 4.18’de verilen etkin değerler baz alınarak kaolenin sülfürik asit liçi için Eşitlik 4.1, sülfürik asit + OA liçi için Eşitlik 4.2, sülfürik asit + SA liçi için Eşitlik 4.3, oksalik asit liçi için Eşitlik 4.4, sülfürik asit + hidrojen peroksit liçi için Eşitlik 4.5, sülfürik asit + glikoz için Eşitlik 4.6, hidroklorik asit + glikoz için Eşitlik 4.7 belirlenmiştir (Minitab 15, 2009).

$$Y = 0,113138+(0,034362*X_1)+(0,020575*X_2)+(0,025312X_3) \quad (4.1)$$

$$Y = 0,112063+(0,036650*X_1)+(0,029537*X_3) \quad (4.2)$$

$$Y=0,21016+(0,05501X_1)+(-0,02320*X_2*X_3)(-0,01778*X_1*X_2*X_3)+(0,03972*x_4) \\ +(0,02135*X_1*X_4) \quad (4.3)$$

$$Y = 0,145838+(0,048712*X_1)+(0,034075*X_3) \quad (4.4)$$

$$Y = 0,124863+(0,037975*X_1)+(0,031762*X_3) \quad (4.5)$$

$$Y= 0,07141+(-0,00641*X_1)+(0,00456*X_2)+(0,01091*X_1*X_2)+(-0,00567*X_3)+ \\ (-0,00412*X_1*X_3)+(0,01207*X_4)+(0,00555*X_2*X_4)+(0,01070*X_1*X_2*X_4)+ \\ (0,00586*X_1*X_3*X_4)+(0,00846*X_2*X_3*X_4) \quad (4.6)$$

$$Y= 0,07141+(-0,00641*X_1)+(0,00456*X_2)+(0,01091*X_1*X_2)+(-0,00567*X_3)+(- \\ 0,00412*X_1*X_3)+(0,00480*X_2*X_3)+(0,00212*X_1*X_2*X_3)+(0,01207*X_4)+(0,002 \\ 25*X_1*X_4)+(0,00555*X_2*X_4)+(0,01070*X_1*X_2*X_4)+(0,00086*X_3*X_4)+(0,0058 \\ 6*X_1*X_3*X_4)+(0,00846*X_2*X_3*X_4)+(0,00039*X_1*X_2*X_3*X_4) \quad (4.7)$$

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

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

$$S^2 = [(n_1 - n_{ort})^2 + (n_2 - n_{ort})^2 + (n_3 - n_{ort})^2] / (n - 1) \quad (4.8)$$

Kaolen numunesi için orta değerlerde yapılan deneylerde %Fe₂O₃ değerleri aşağıdaki gibi bulunmuştur. Bu değerlere göre her bir asit ile yapılan deneyler için deney ortalaması (n_{ort}) ve deneysel hata (S^2) belirlenmiştir.

- Sülfürik asit için;

n_1 : 0,15 ; n_2 : 0,18 ; n_3 : 0,22

n_{ort} : $(n_1 + n_2 + n_3) / 3$; n_{ort} : 0,18333

S^2 : 0,001233333

- Sülfürik asit + OA için;

n_1 : 0,15 ; n_2 : 0,17 ; n_3 : 0,21

n_{ort} : $(n_1 + n_2 + n_3) / 3$; n_{ort} : 0,17667

S^2 : 0,000933333

- Sülfürik asit + SA için;

n_1 : 0,27 ; n_2 : 0,26 ; n_3 : 0,21

n_{ort} : $(n_1 + n_2 + n_3) / 3$; n_{ort} : 0,24667

S^2 : 0,001033333

- Oksalik asit için;

n_1 : 0,19 ; n_2 : 0,20 ; n_3 : 0,25

n_{ort} : $(n_1 + n_2 + n_3) / 3$; n_{ort} : 0,21333

S^2 : 0,001033333

- Sülfürik asit + hidrojen peroksit için;

n_1 : 0,16 ; n_2 : 0,19 ; n_3 : 0,25

n_{ort} : $(n_1 + n_2 + n_3) / 3$; n_{ort} : 0,20

S^2 : 0,0021

- Sulfürik asit + glikoz için;

$n_1: 0,07$; $n_2: 0,08$; $n_3: 0,07$

$n_{ort}: (n_1 + n_2 + n_3) / 3$; $n_{ort}: 0,07333$

$S^2: 3,33333E-05$

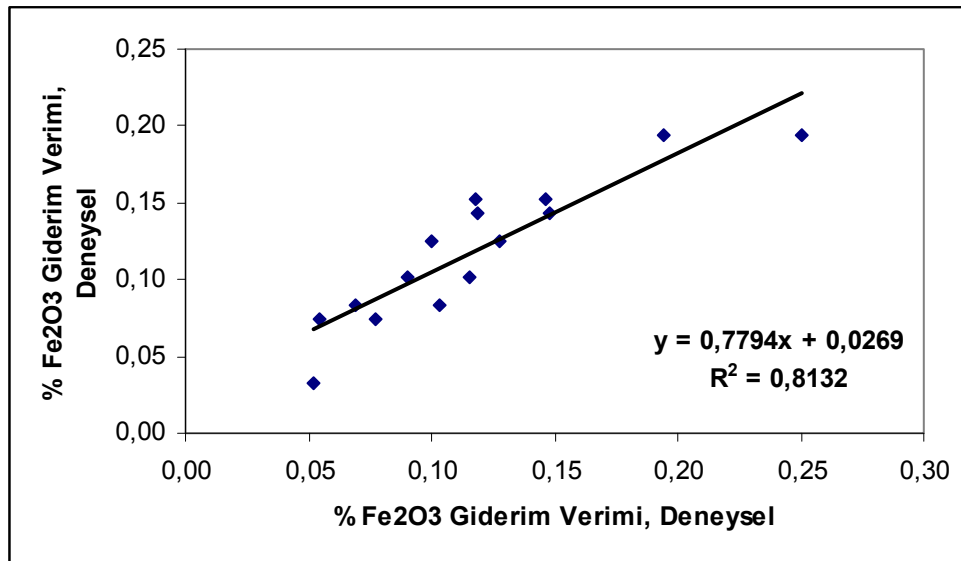
- Hidroklorik asit + glikoz için;

$n_1: 0,04$; $n_2: 0,041$; $n_3: 0,039$

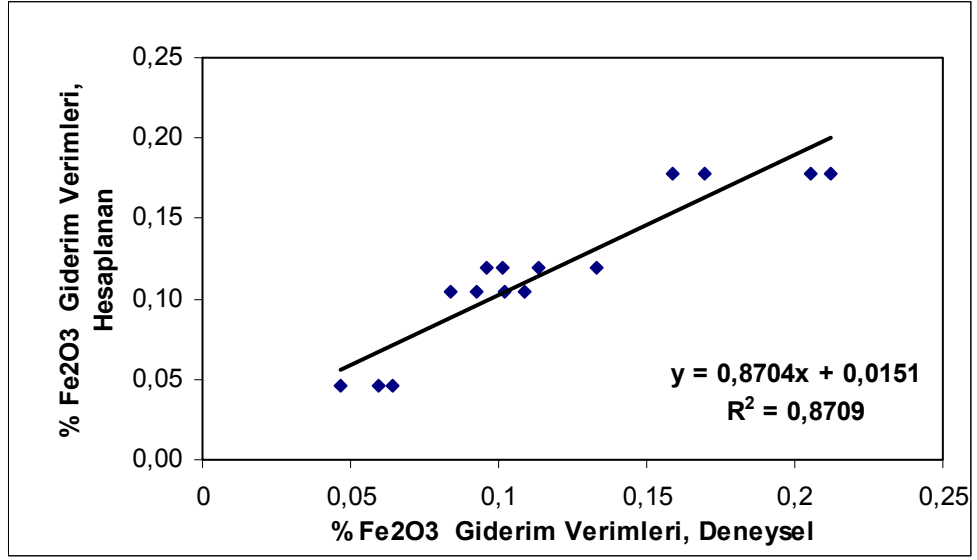
$n_{ort}: (n_1 + n_2 + n_3) / 3$; $n_{ort}: 0,04000$

$S^2: 0,000001$

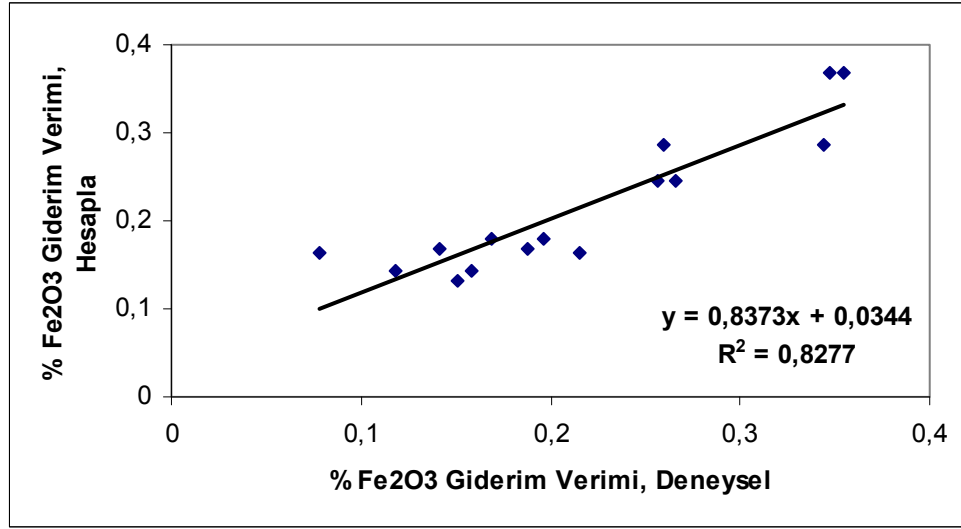
Deney sonuçları ve hesaplama bulunan Y değerleri arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla Şekil 4.10-4.16'da çizilmiş ve aralarındaki bağıntı formülü ve korelasyon katsayısı (R^2) belirlenmiştir.



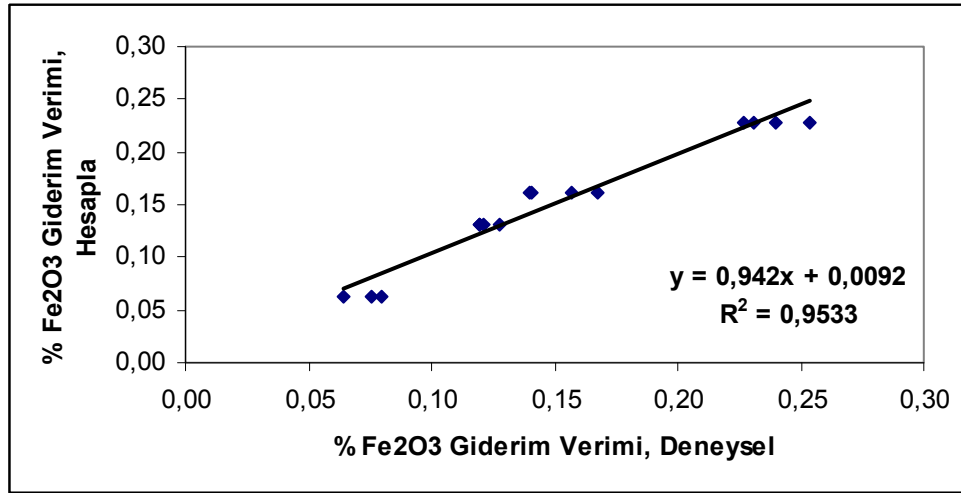
Şekil 4.10. Kaolenin sulfürik asit liçi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki



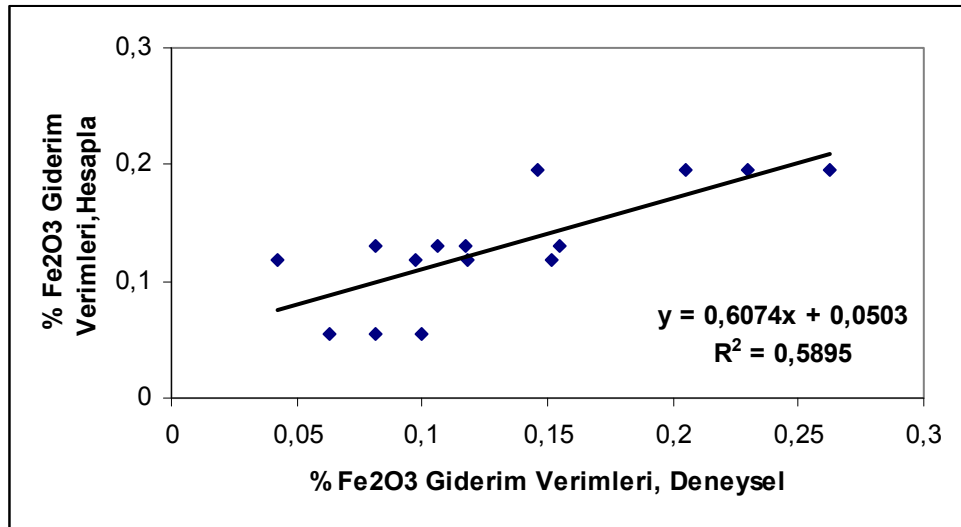
Şekil 4.11. Kaolenin sülfürik asit + oksalik asit liçi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki



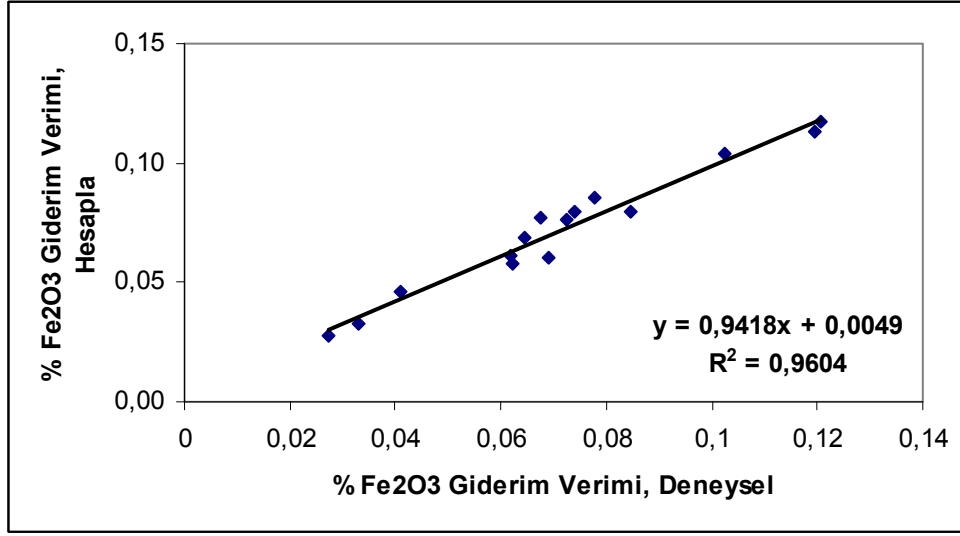
Şekil 4.12. Kaolenin sülfürik asit + sitrik asit liçi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki



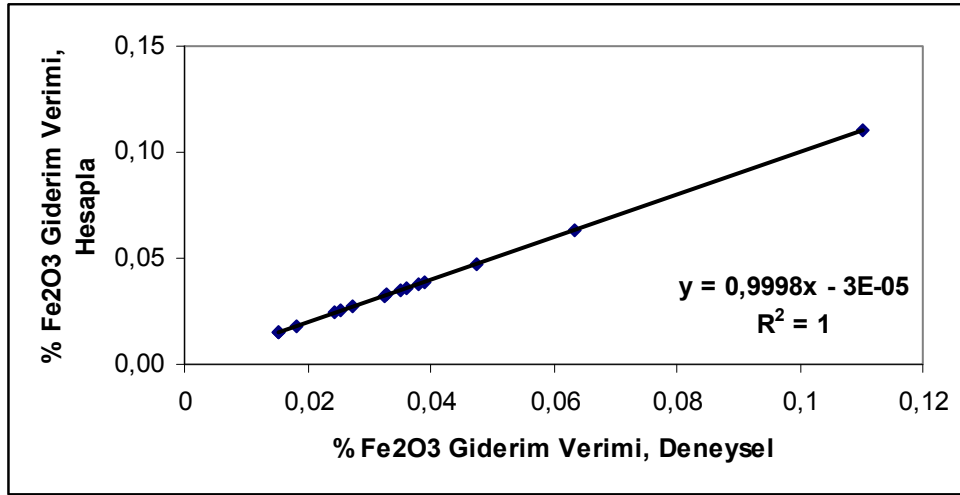
Şekil 4.13. Kaolenin oksalik asit liçi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki



Şekil 4.14. Kaolenin sülfürik asit + hidrojen peroksit liçi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki



Şekil 4.15. Kaolenin sülfürik asit + glikoz liçi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki



Şekil 4.16. Kaolenin hidroklorik asit + glikoz liçi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki

Liç testleri sonunda her bir ANOVA seti için kimyasal liç şartları ve elde edilen tüm Fe₂O₃ giderim verimleri Çizelge 4.20’te verilmiştir.

Çizelge 4.20. Deneylerde elde edilen Fe₂O₃ giderim verim grafiği

Test no	işlem	H ₂ SO ₄ Liçi	H ₂ SO ₄ + OA Liçi	H ₂ SO ₄ + SA Liçi	OA Liçi	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ Liçi	H ₂ SO ₄ + Glikoz Liçi	HCl + Glikoz Liçi
		Fe ₂ O ₃ G.V.(%)	Fe ₂ O ₃ G.V.(%)	Fe ₂ O ₃ G.V.(%)	Fe ₂ O ₃ G.V.(%)	Fe ₂ O ₃ G.V.(%)	Fe ₂ O ₃ G.V.(%)	Fe ₂ O ₃ G.V.(%)
1	-I	4,76	6,97	4,62	11,93	4,18	6,46	1,41
2	a	8,99	14,03	9,57	21,56	8,10	6,18	11,02
3	b	5,45	7,98	6,40	11,84	6,31	6,45	2,54
4	ab	11,83	15,72	13,33	25,66	10,60	7,26	3,61
5	c	6,87	11,99	9,27	15,85	4,22	7,38	2,73
6	ac	11,81	22,69	15,88	26,61	14,60	4,11	1,53
7	bc	9,99	12,74	10,18	15,09	9,72	6,91	1,54
8	abc	19,45	25,38	21,20	7,81	22,99	2,71	3,28
9	d	5,17	6,41	4,64	14,31	9,99	12,07	4,76
10	ad	11,54	13,99	10,12	25,92	11,72	6,22	2,45
11	bd	7,74	7,56	5,97	16,93	8,10	6,77	3,24
12	abd	14,78	16,75	11,37	34,68	15,48	10,26	6,33
13	cd	10,31	11,94	8,38	19,61	15,16	7,76	1,81
14	acd	14,60	23,09	16,96	35,51	20,53	3,30	3,89
15	bcd	12,73	12,11	10,87	18,74	11,83	8,46	3,51
16	abcd	25,00	23,99	20,54	34,39	26,25	11,95	3,74
17	I	13,32	13,36	11,46	29,40	14,60	4,76	4,16
18	II	12,81	15,79	11,92	28,21	13,93	4,59	3,65
19	III	14,53	14,85	11,43	28,89	13,72	4,49	2,17

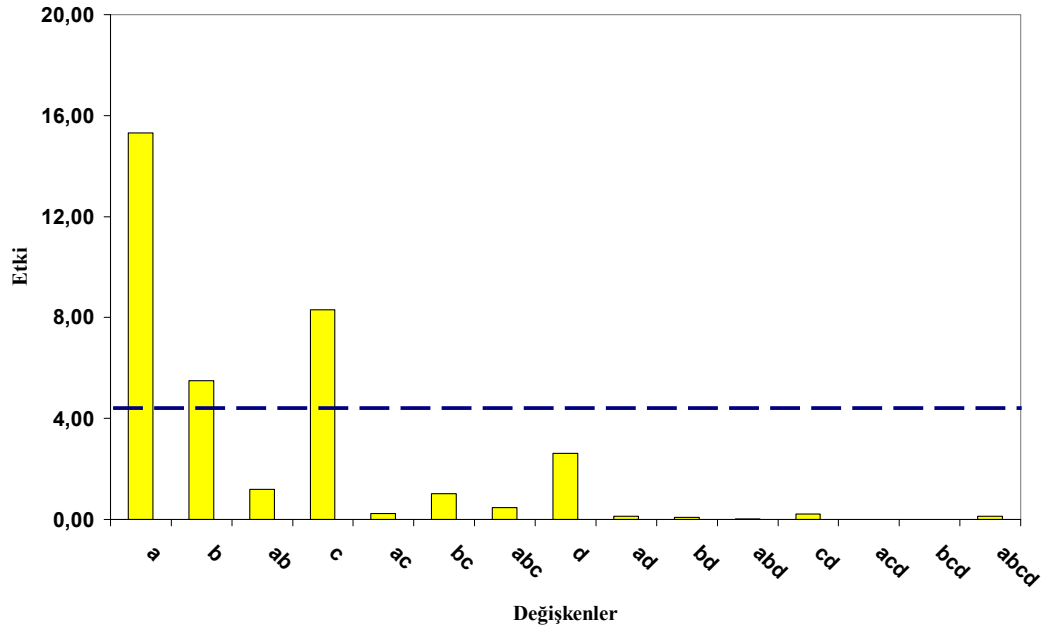
4.3.3. Karıştırma Liçi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kaolen numunesinin içeriğindeki Fe_2O_3 miktarının azaltılması amacıyla etkin parametreleri belirleyebilmek ve optimum sonuçlara ulaşabilmek için Yates deneysel düzen tekniği ve ANOVA analizleri kullanılmıştır. Böylece deneylerde kullanılan değişken parametrelerin etkileri ve bunlara bağlı olarak asitlerin performansları belirlenerek, Fe_2O_3 giderim verimleri hesaplanmıştır.

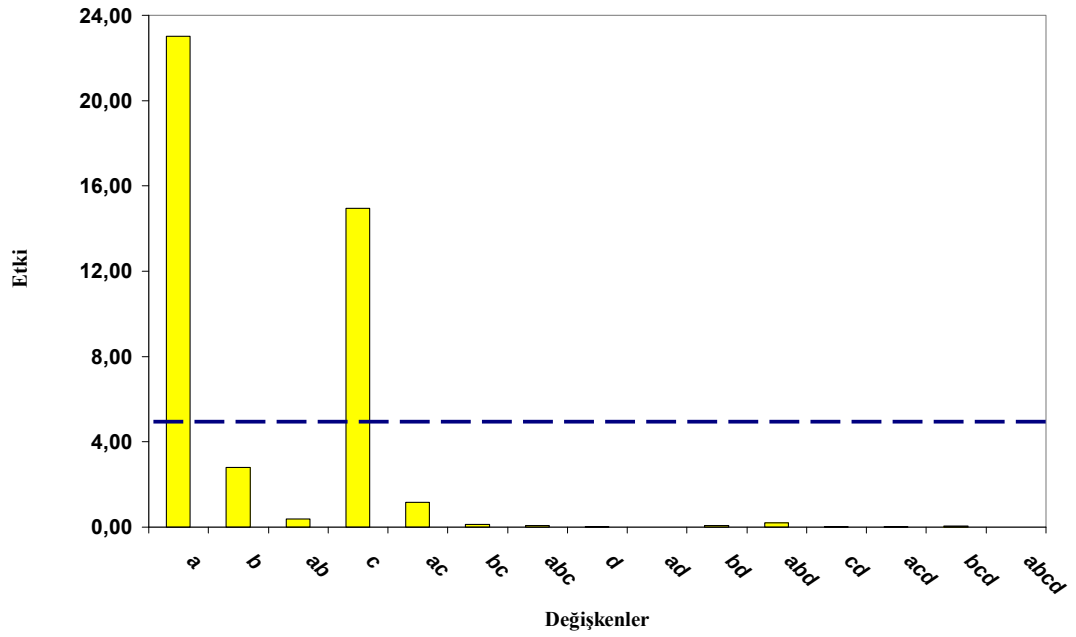
Çizelge 4.21. Tüm deneyler için en uygun kimyasal liç şartları ve elde edilen en yüksek Fe_2O_3 giderim verimleri

	Katı/sıvı oranı (%)	Asit derişimi	İndirgeyici Reaktif	Sıcaklık (°C)	Liç süresi (dak)	Fe_2O_3 giderim verimi (%)
Sülfürik asit	20	3M	-	90	180	25
Sülfürik asit+oksalik asit	20	3M	15(g/L)	90	120	25,38
Sülfürik asit+sitrik asit	20	3M	10(g/L)	90	120	21,2
Oksalik asit	20	40 (g/L)	-	90	180	35,51
Sülfürik asit+hidrojen peroksit	20	3M	0,50 (M)	90	120	26,25
Sülfürik asit+glikoz	10	2M	10(g/L)	80	120	12,07
Hidroklorik asit+glikoz	20	2M	5(g/L)	80	120	11,02

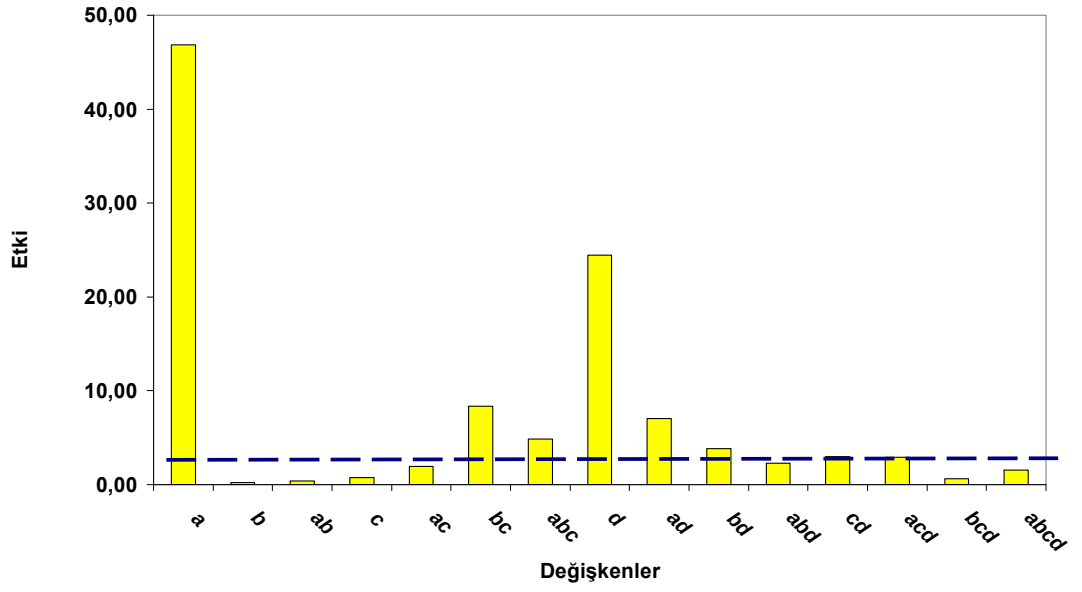
Mevcut ANOVA planlaması dahilinde yapılan tüm liç testlerinde, değişken parametrelerin etkinliğini gösteren grafikler Şekil 4.17-4.23'te verilmiştir.



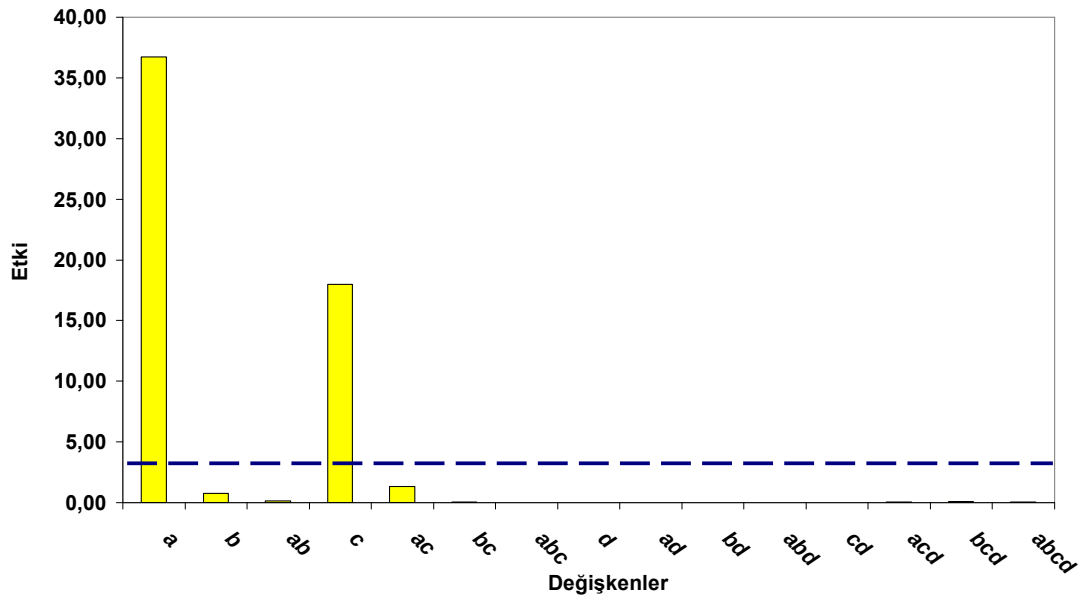
Şekil 4.17. Sülfürik asit liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler



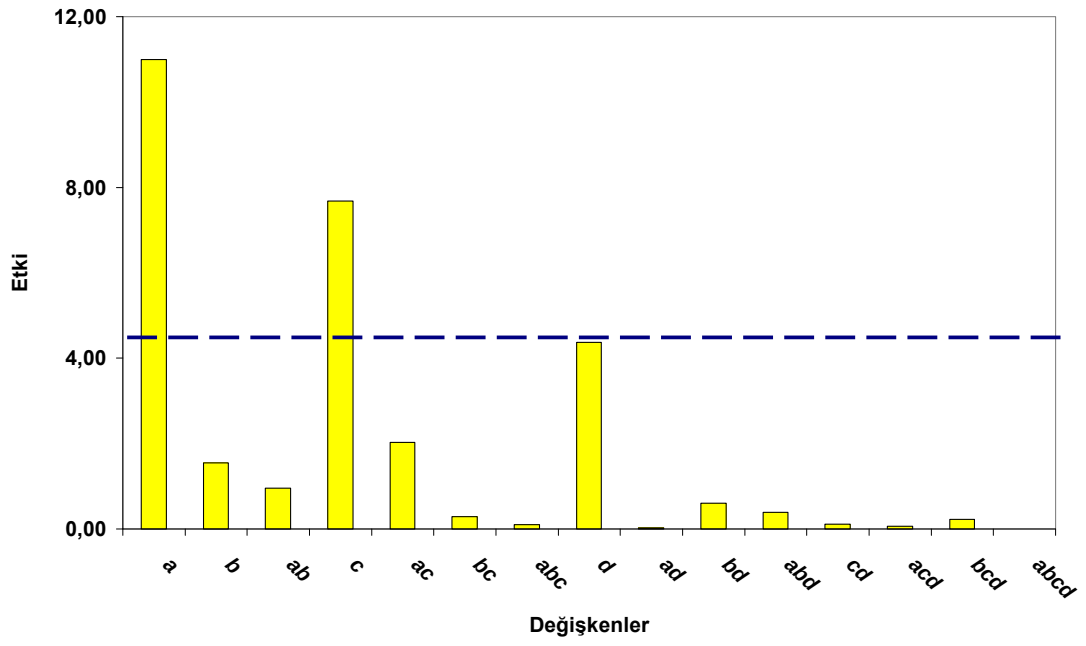
Şekil 4.18. Sülfürik asit + oksalik asit liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler



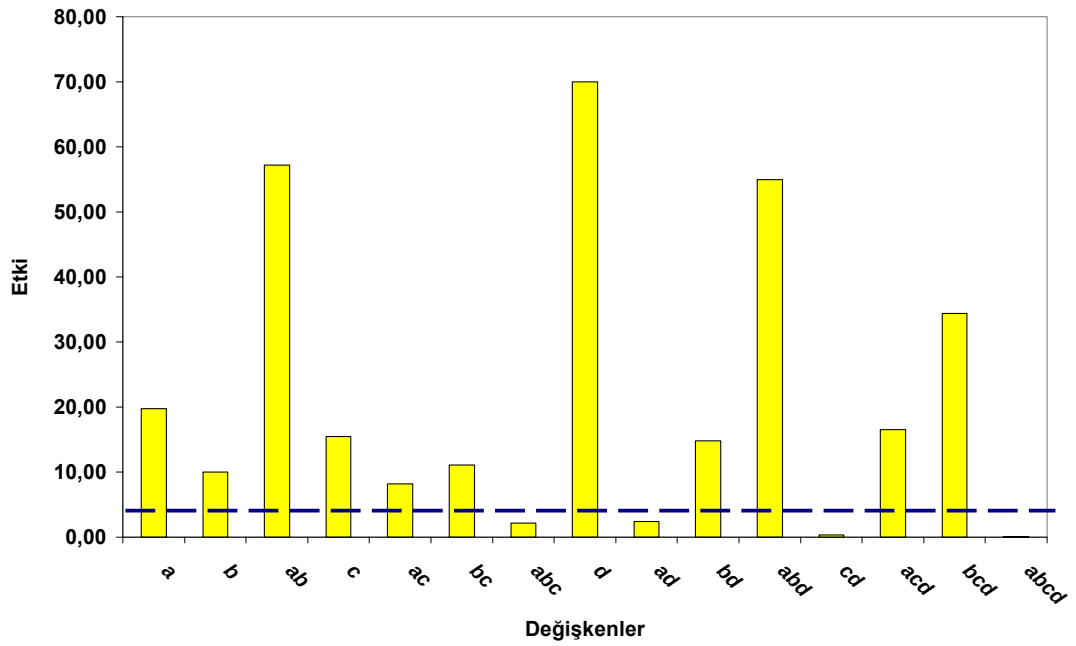
Şekil 4.19. Sülfürik asit + sitrik asit liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler



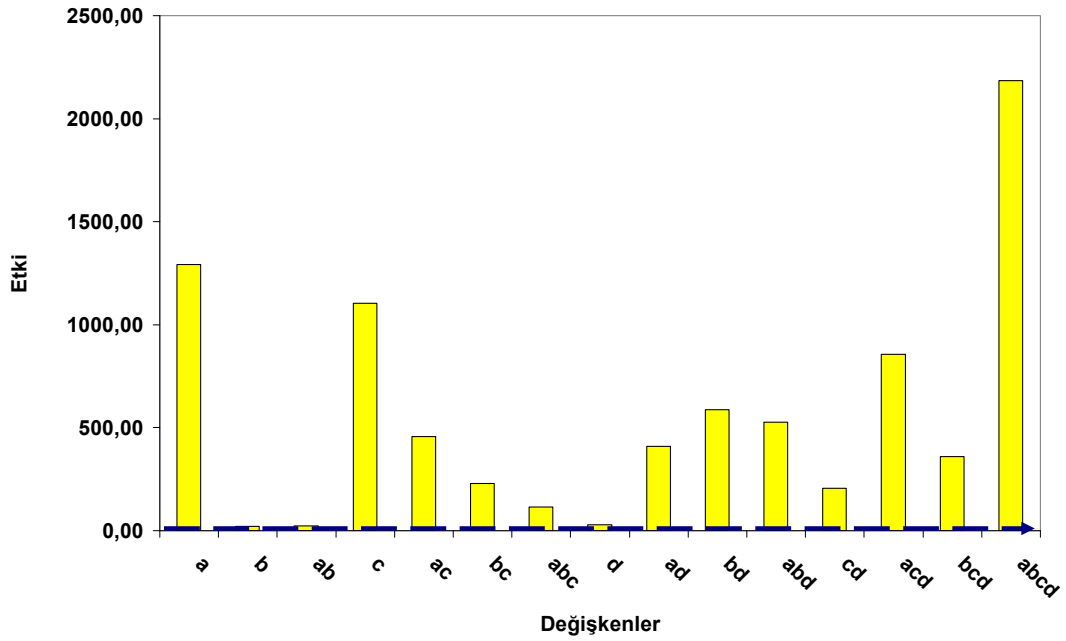
Şekil 4.20. Oksalik asit liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler



Şekil 4.21. Sülfürik asit + hidrojen peroksit liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler



Şekil 4.22. Sülfürik asit + glikoz liçinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler



Şekil 4.23. Hidroklorik asit + glikoz liğinde Fe_2O_3 giderimine etki eden değişkenler

Şekil 4.17-23 de Yates metodu kullanarak ana faktörler ve girişimlerin etkileri oluşturulmuştur. Mevcut grafikler Çizelge 4.13-4.19'da 9. kolonun grafiğe aktarılması ile elde edilmiştir.

Kaolen numunesine uygulanan sülfürik asit liçi göz önüne alındığında (Şekil 4.17); katı sıvı oranı (a) etkisinin karıştırma liçi açısından en önemli parametre olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklığın (c) ve sülfürik asit derişiminin (b), önemli etken faktörler olduğu görülmektedir. Sıcaklık ve sülfürik asit derişimi artışı ile paralel olarak Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi de paralel olarak artmaktadır.

Kaolen numunesine uygulanan sülfürik asit + OA liçi ve OA liçi göz önüne alındığında (Şekil 4.18 ve Şekil 4.20); katı sıvı oranı (a) ve sıcaklığın (c) en etkin parametreler olduğu görülmektedir. Okzalik asit derişiminin ana etkisinin pratik olarak Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi'ni arttırmadığı; bununla birlikte liç ortamında okzalik asit bulunması durumunda kimyasal indirgenme olmakta ve Fe_2O_3 'in çözündüğü bilinmektedir.

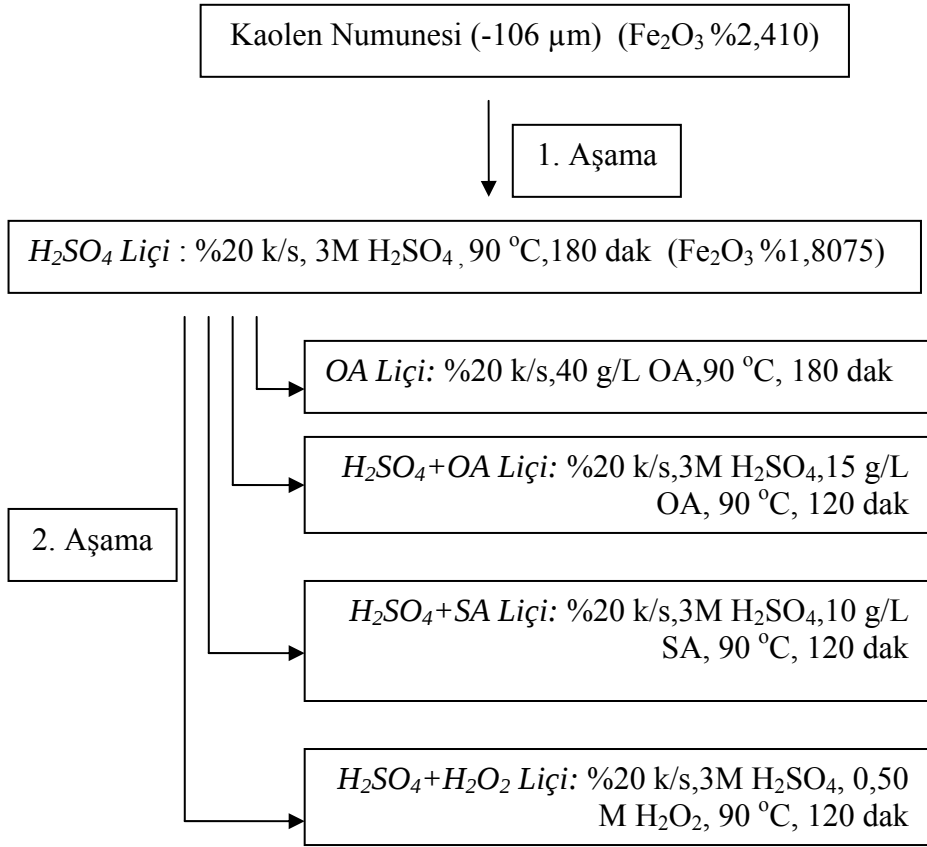
Sülfürik asit + SA liğine etki eden değişkenler incelendiğinde (Şekil 4.19); katı sıvı oranı (a) ve SA derişimi (d) parametrelerinin etkili olduğu görölmektedir. Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi üzerine en önemli girişim etkilerinin bc ve ad olduğu saptanmıştır.

Hidrojen peroksitin indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı sülfürik asit liğinde (Şekil 4.21); ana etkenlerin katı sıvı oranı (a) ve sıcaklık (c) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca H_2O_2 derişiminin de pozitif etkisi bulunmaktadır.

Glikozun indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı H_2SO_4 ve HCl liği (Şekil 4.22 ve 4.23) sonuçları incelendiğinde mevcut indirgeyici reaktifin ANOVA analizi sonucu elde edilen modelle uyumlu olmadığından etkin parametreler ile ilgili yorum yapılamamaktadır.

4.4. İki Aşamalı Karıştırma Liçi Testleri

Tek aşamalı karıştırma liçi testleri sonucunda Çizelge 4.21’de belirtilen optimum Fe_2O_3 giderimleri dikkate alınarak, iki aşamalı liçi testleri planlanmıştır. İlk aşama olarak H_2SO_4 liğine tabi tutulan -106 μm boyutlu kaolen numunesi, ardından sırası ile oksalik asit, H_2SO_4 +OA, H_2SO_4 +SA, H_2SO_4 + H_2O_2 karışım liçlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen Fe_2O_3 giderimleri Çizelge 4.22’ de belirtilmiştir.



Şekil 4.24. İki Aşamalı Karıştırma Liçi Akım Şeması

Çizelge 4.22. İki aşamalı karıştırma liçi için en uygun kimyasal liç şartları ve elde edilen en yüksek Fe_2O_3 giderim verimleri

	Katı/sıvı oranı (%)	Asit derişimi	İndirgeyici Reaktif	Sıcaklık (°C)	Liç süresi (dak.)	Fe_2O_3 giderim verimi (%)
Oksalik asit	20		40(g/L)	90	180	36,29
Sülfürik asit+Oksalik asit	20	3M	15(g/L)	90	120	36,95
Sülfürik asit+Sitrik asit	20	3M	10 (g/L)	90	120	34,08
Sülfürik asit+hidrojen peroksit	20	3M	0,50 (M)	90	120	30,44

Tane boyutunda yapılan değişiklik sonucu ilk karar verilen 500 µm kaolen numunesi aynı deney şartlarında karıştırma liğine tabi tutulduğunda mevcut Fe₂O₃ uzaklaştırma veriminin % 25,38 olduğu görölmüştür.

Yapılan iki aşamalı karıştırma liği verilerine göre, tüvenan kaolen numunesindeki 24000 ppm Fe₂O₃; %20 k/s, 3M H₂SO₄, 15 g/L OA, 90 °C, 120 dak koşullarında uygulanan liç işlemi ile 15130,2 ppm'e düşürölerek, % 36,95 Fe₂O₃ uzaklaştırma verimi elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR

Türkiye’de genellikle çimento sektöründe kullanılan kaolenlerin kağıt ve seramik sektörü gibi düşük demir içeriği istenilen katma değeri yüksek sektörlerde kullanılabilmesi için çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler endüstriyel olarak uygulanmaktadır. Yaygın olarak uygulanmasına rağmen fiziksel yöntemlerin (klasik manyetik ayırma, yeni ve daha pahalı olan süper iletken manyetik ayırma) etkinliğinin düşük olması, kimyasal demir uzaklaştırma yöntemlerinin önemini arttırmaktadır. Bu tez çalışmasında asit liçi yöntemi uygulanarak kaolendeki demir içeriğinin istenilen sınır değerlere azaltılması amaçlanmaktadır.

Farklı tür ve karışımlarda yapılan asit liçi testleri sonucunda ANOVA analizleri incelendiğinde, glikozun indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı sülfürik asit ve hidroklorik asit liçi sonuçlarının Yates deneysel düzen tekniği ve ANOVA analizleri sonucu elde edilen modele uyum sağlamadığı görülmüştür. H_2SO_4 , $H_2SO_4 + OA$, $H_2SO_4 + SA$ ve $H_2SO_4 + H_2O_2$ ile yapılan liç testlerindeki sonuçlar ise elde edilen modele uygundur ancak düşük Fe_2O_3 giderim verimleri elde edilmiştir.

Karıştırma liçi deneyleri sonucunda Yates deneysel düzen tekniği ve ANOVA analizlerine bakıldığında, kaolenin saflaştırılması için en uygun asidin oksalik asit olduğu tespit edilmiş ve en uygun deney koşulları; katı/sıvı oranı %20, asit derişimi 40 g/L, sıcaklık 90°C ve liç süresi 180 dakika olarak belirlenmiştir. Yates-ANOVA analizi sonrasında tespit edilen optimum koşullarda oksalik asit kullanılarak yapılan kimyasal liç deneyleri sonucunda kaolen numunesinde %35,51 Fe_2O_3 giderim verimi elde edilmiştir. Diğer yandan kaolen numunesinin tane boyutu -500 μm ’dan -106 μm ’a indirilerek yapılan iki aşamalı karıştırma liçi testleri sonrasında Fe_2O_3 miktarı % 2,4’ten %1,5’a düşürülerek giderim verimi %36,95 olarak belirlenmiştir.

Oksalik asit, diğer organik asitlerle karşılaştırıldığında, yüksek asit etkinliği, iyi bir kompleks oluşturma özelliğine sahip olması ve iyi bir indirgeyici reaktif olması nedeniyle endüstriyel minerallerin temizlenmesinde potansiyel bir liç reaktifidir. Ayrıca, oksalik asit diğer endüstriyel işlemlerden yan ürün olarak ucuza elde edilebilir. Oksalik asit kullanılarak yapılan liç işlemlerinde, çözünen demir atık liç

çözeltilisinden demir oksalat olarak çöktürülebilir ve bu çökelekler kalsinasyon ile saf hematite dönüştürülebilir. Benzer şekilde, mineral fazında kalan oksalat, ısıtma işlem sürecinde (örneğin seramik üretiminde fırınlanma aşamasında), karbondioksit ile dönüşerek uzaklaşmaktadır (Lee vd., 2006).

Ülkemizde Balıkesir yöresinde daha yüksek Fe_2O_3 içeriklerine (>%2) sahip kaolen yatakları bulunduğu göz önüne alınırsa, yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler ışığında özel tesisler kurularak sahip olduğumuz kaolenlerin istenilen özelliklere göre işlenmesiyle, kağıt ve seramik sektörlerinde kullanımı arttırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Akçıl, A. ve Tuncuk, A., 2006. Kaolenlerin Safsızlaştırılmasında Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerin İncelenmesi. Kıl Bilimi ve Teknolojisi, 2, 59-69.
- Akçıl, A., Tuncuk A., Deveci H., 2007. Kuvarsın Saflaştırılmasında Kullanılan Kimyasal Yöntemlerin İncelenmesi. Madencilik Dergisi, 46, 4, 3-10.
- Ambikadevi, V.R. ve Lalithambika, M., 2000. Effect of Organic Acids on Ferric Iron Removal from Iron-stained Kaolinite. Applied Clay Science 16, 133-145.
- Anonim. 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Toprak Sanayii Hammaddeleri III (Kuvars kumu, Kuvarsit, Kuvars) Çalışma Grubu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.
- Arslan, V.İ., 2008. Biyoliç Yöntemiyle Endüstriyel Hammaddelerden Safsızlıkların Uzaklaştırılmasının Araştırılması. Adana, Doktora Tezi, 263, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Austin, L.G., Klimpel, R.R., Luckie, P.T.; 1984. Process Engineering of Size Reduction: Ball Milling. New York, America Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering Inc., 547, New York.
- TS 5396, Türk Standartları, 1987. Seramik Sanayiinde Kullanılan Kaolin Standartları, TSE, Ankara.
- Bundy, W.M. ve Ishley, J.N., 1991. Kaolin in Paper Filling and Coating, Applied Clay Science. 5, 397-420.
- Calderon, G.D.T., Rodriguez, J.I., Ortiz-Mendez, U. ve Torres-Martinez, L.M., 2005. Iron Leaching of a Mexican Clay of Industrial Interest by Oxalic Acid, Journal of Materials Online. 1, 1-8.
- Cameselle, C., Nunez, M.J. ve Lema, J.M., 1997. Leaching of Kaolin Iron-oxides with Organic Acids, Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 70, 349-354.
- Cameselle, C., Nunez, M.J., Lema, J.M. ve Pais, J., 1995. Leaching of Iron from Kaolins by a Spent Fermentation Liquor-influence of Temperature, pH, Agitation and Citric Acid Concentration, Journal of Industrial Microbiology. 14, 288-292.
- Çakır, A., 2007. Danaçayır (Sındırgı, Balıkesir) Bölgesindeki Kaolen Yatağının Jeolojisi ve Mineralojik İncelenmesi, Balıkesir, Yüksek Lisans Tezi, 95, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Çelik, E. ve Tekmen, Ç.,2004. Diş Protez Laboratuvar Malzemeleri, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi. 6, 81-93.
- Ece, I. ve Yüce, A.E.,1999. Kaolin, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, Türkiye Endüstriyel Mineraller Envanteri. 77-83.
- Eygi, M.S. ve Ateşok G.,2006. Seramik Endüstrisinde Kullanılan Kaolenlerin Döküm Özelliklerinin Geliştirilmesi, Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Dergisi. 27, 87-96.
- Hoşgün, H.L.,1996. Kaolendeki Alüminyumun Hidroklorik Asit ve Sodyum Hidroksit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi,Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir,116 Osmangazi Üniversitesi.
- Lee, S.O., Tran, T., Park, Y.Y., Kim, S.J. ve Kim, M.J.,2006. Study on the Kinetics of Iron Oxide Leaching by Oxalic Acid, International Journal of Mineral Processing. 80, 144-152.
- Loritsch, K.B. ve James, R.D., 1991.“Purified Quartz and Process for Purifying Quartz”, United States Patent, Patent Number : 4,983,370.
- MEDUSA, 2004. “Software for Chemical Equilibrium Diagrams”, Version 18, Royal Institute of Technology, Sweden.
- Milton, J.S. ve Arnold, J.C.,1995. Introduction to Probability and Statistics Principles and Applications for Engineering and The Computing Sciences, Factorial Experiments. Chapter 14.Pp: 604-655.
- MINITAB 15,2009. Statistical Software.
- Montgomery, D.C.,1991.Design and Analysis of Experiments. 3rd ed., Wiley, New York.
- Tuncuk A., Çiftlik S., Güneş A.N., Handırı İ., Çiftçi H., Akçıl A., 2010. Farklı Organik Asitlerin Kaolen Cevherinden Demirin Uzaklaştırılmasındaki Etkileri, Madencilik Dergisi .
- Tuncuk A., Çiftçi H.,Akçıl A., Ognyanova A., Veglio F., 2010. Experimental Design and Process Analysis For Acidic Leaching of Metal-Rich Glass Wastes, Waste Management And Research. 28, 445-454.
- Özensoy, E.,1982. Teknolojik ve Bilimsel Araştırmalarda Modern Deney Tasarımcılığı ve Optimizasyon Yöntemleri, M.T.A. Enstitüsü Yayınları Eğitim Serisi. 24, 26-35.

- Philips, K.A.,1989. Industrial Minerals in Arizona's Paint Industry, Open-file Report, Arizona Department of Mines and Mineral Resources. 89-1.
- Saikia, NJ., Bharali, DJ., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, RL., Saikia, PC. ve Borthakur, PC., 2003. Characterization, Beneficiation and Utilization of a Kaolinite Clay from Assam, India, Applied Clay Science. 24, 93-103.
- Sayılğan E.,2009. Kullanılmış Pillerden Çinko ve Mangan Metallerinin Geri Kazanımı –Ekonomik Analiz ve Matematik Modelleme, Isparta,Doktora Tezi,186, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Shelobolina, E., Pickering, S.M. ve Kogel, J.E.,2002. The Role of Bacterial Alteration in Whitening and Iron Removal from Georgia's Commercial Kaolin Clays. SME Annual Meeting, Phoenix, Arizona.
- The Economics of Kaolin, 2000. Roskill Information Services, Ltd.10th Edition.
- Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I. ve Kontopoulos, A., 1997a. Removal of Iron from Silica Sand by Leaching with Oxalic Acid, Hydrometallurgy. 46, 215-227.
- Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I. ve Kontopoulos, A., 1997b. Dissolution of Hematite in Acidic Oxalate Solutions, Hydrometallurgy. 44, 287-299.
- Vegliò, F., Pagliarini, A. ve Toro, L.,1993. Factorial Experiments for the Development of a Kaolin Bleaching Process, International Journal of Mineral Processing. 39, 87-99.
- Vegliò, F., Recinella, M., Massacci, P. ve Toro, L., 1994.Sceneing Tests, in the Study of Iron Oxide Leaching by Sucrose in Sulphuric Acid Solution, Using Statistical Methods, Hydrometallurgy. 35, 293-311.
- Vegliò, F., Passariello, B., Toro, L. ve Marabini, A.M.,1996. Development of a Bleaching Process for a Kaolin of Industrial Interest by Oxalic, Ascorbic, and Sulfuric acids: Preliminary Study Using Statistical Methods of Experimental Design, Industrial & Engineering Chemistry Research. 35, 1680-1687.
- Vegliò, F.,1997. Factorial Experiments in the Development of a Kaolin Bleaching Process Using Thiourea in Sulphuric Acid Solutions, Hydrometallurgy. 45, 181-197.
- Vegliò, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P. ve Marabini, A.M.,1998. Drum Leaching Tests in Iron Removal from Quartz Using Oxalic and Sulphuric acids, International Journal of Mineral Processing. 54, 183-200.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Selçuk ÇİFTLİK

Doğum Yeri ve Yılı: Gölcük/Kocaeli – 1984

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce



Eğitim Durumu:

Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Isparta, 2003 – 2008

Yayınları (SCI ve Diğer Makaleler):

SCI, SSCI ve AHCI dışındaki indeks ve özetler tarafından taranan dergilerde yayımlanan teknik not, editöre mektup, tartışma, vaka takdimi ve özet türünden yayınlar dışındaki makale

1. A. Tuncuk, S. Çiftlik, A.N. Güneş, İ. Handırı, H. Çiftçi, A. Akcil, Farklı Organik Asitlerin Kaolen Cevherinden Demirin Uzaklaştırılmasındaki Etkileri, Madencilik, 2010.

Ulusal toplantıda sunulacak tam metin olarak yayımlanan bildiri

1. S. Çiftlik, İ. handırı, M. Beyhan, A. Akcil, M. Ilgar, M. Ilgar, T. Gönüllü. "Elektrikli ve Elektronik Atıkların (E-Atık) Yönetim, Ekonomi ve Metal Geri Kazanım Potansiyeli Bakımından Değerlendirilmesi" , Türkiye'de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu (TÜRKAY2009), 15-17 Haziran 2009, İstanbul.