

FELDSPATTAKİ DEMİRİN OKSALİK ASİT LİÇİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

The Removal of Iron from Feldspar by Oxalic Acid Leaching

Volkan ARSLAN (*)
Oktay BAYAT (**)

ÖZET

Bu çalışmada Kaltun Madencilik'ten (Çine-Aydın) alınan feldspat numunesindeki demir içeriğinin azaltılması için oksalik asit liçi optimum koşulları araştırılmıştır. Bu amaçla iki aşamalı oksalik asit liçi deneyleri yapılmıştır. İlk aşamada, liç deneyleri Yates tekniğine göre yapılmış buradan tespit edilen etkili parametre dikkate alınarak ikinci aşamada optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda optimum koşullar; katı oranı: %5, oksalik asit derişimi: 0,2 M, sıcaklık: 80 °C, liç süresi: 120 dk. olarak tespit edilmiştir. Optimizasyon deneyleri sonucunda feldspattaki demirin %72,59'u giderilmiş ve liç sonrası elde edilen konsantrenin Fe₂O₃ içeriği %0,032 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Feldspat, oksalik asit, liç, Anova-Yates analizi, optimizasyon

ABSTRACT

In this study, optimum conditions of oxalic acid leaching to reduce iron content of the feldspar supplied by Kaltun Mining (Cine-Aydın) were investigated. For this purpose, two-stage oxalic acid leaching experiments were carried out. In the first stage, the leaching experiments were conducted according to Yates' experimental design. Then, optimization tests were applied taking into consideration effective parameter in the second stage. Optimum conditions were 5% solids, 0.2 M of oxalic acid concentration, 80 °C temperature and 120 minutes of leaching (reaction) time. The iron removal from feldspar was 72.59% and the Fe₂O₃ content of the feldspar concentrate was 0.032% after the optimization tests.

Keywords: Feldspar, oxalic acid, leaching, Anova-Yates' analysis, optimization

(*) Çukurova Üniversitesi, Müh. Mim. Fak., Maden Mühendisliği Bölümü, Adana, varslan@cu.edu.tr
(**) Prof. Dr., Çukurova Üniversitesi, Müh. Mim. Fak., Maden Mühendisliği Bölümü, Adana,

1. GİRİŞ

Potasyum, sodyum ve kalsiyum alümina silikat bileşimli mineral grubuna "feldspat" denilmektedir. Rengi gri, pembe veya beyaz, sertliği 6-6,5, dilinimler birbirine dik iki yönde mükemmeldir (Cornelius ve Hurlbut, 1982). Feldspatların bileşimi $KAlSi_3O_8$ (ortoklaz), $NaAlSi_3O_8$ (albit) ve $CaAlSi_3O_8$ (anortit)'in oluşturduğu üç bileşenli sistemde incelenebilir. Alkali feldspatlar (K,Na) $AlSi_2O_4$ genel formülü ile ifade edilen ortoklaz, mikroklin, sanidin, adularya ve anortoz ile temsil edilmektedir. Plajiyoklas katı eriyik serisi ise (Na,Ca) $AlSi_2O_4$ genel formülü ile temsil edilen albit, aligoklas, andezin, labrador, bitovnit ve anortitten oluşmaktadır. Ayrıca kontak metamorfizma ürünü olarak ortaya çıkan ve çok nadir olarak bulunan feldspatlara ağır feldspatlar denir. Bu gruba ait olan iki mineral selsiyanit ($BaAlSi_2O_4$) ve hiyalofan ($Ba,K)AlSi_2O_4$ 'dir (Sarız ve Nuhoğlu, 1992; Kırkoğlu, 1990). Feldspat ergime noktası düşük bir hammaddedir. Potasyum feldspat $1170^\circ C$ 'de, sodyum feldspat ise $1122^\circ C$ 'de erimektedir. Eriyen bünye tamamen camı kütle oluşturur (Köktürk, 1991). Feldspattaki Fe_2O_3 içeriğinin azaltılması için fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler feldspatın yüzeyinin aşındırılarak Fe minerallerinin uzaklaştırılmasında ve çözeltiye alınmasında kullanılmaktadır. Uygun metodun belirlenmesi feldspatın mineralojik yapısına da bağlıdır. Kimyasal yöntemler liç işlemiyle gerçekleştirilmektedir. Bu işlemler için organik ve anorganik asitler kullanılmaktadır. Kullanılan en önemli organik asitler; oksalik, sitrik ve askorbik asittir. Anorganik asitler ise; HF, HCl, H_2SO_4 ve perklorik asittir (Taxiarchou vd, 1997).

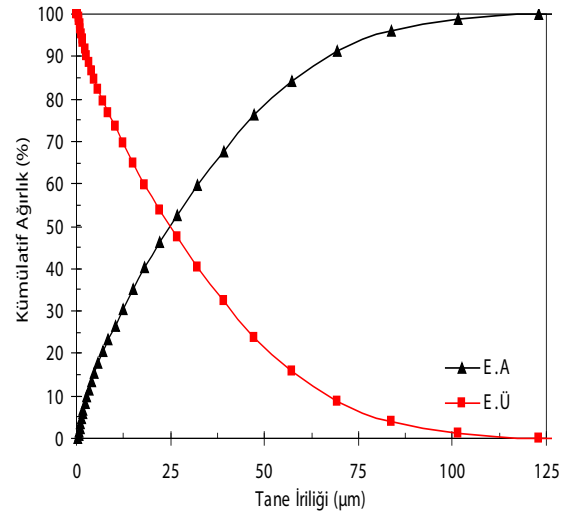
Bu çalışmada, Kaltun Madencilikten (Çine-Aydın) temin edilen feldspat cevherinin oksalik asit liçi ile Fe_2O_3 içeriğinin azaltılarak yüksek kalitede seramik üretiminde kullanılabilmesi amaçlanmıştır. Liç işlemleri esnasında sıcaklık, katı oranı ve oksalik asit konsantrasyonu parametreleri istatistiksel olarak dizayn edilen Anova-Yates deneysel düzen tekniğine göre belirlenmiş ve test edilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Malzeme

Kaltun Madencilikten (Çine-Aydın) temin edilen

yaklaşık 50 kg'lık feldspat numunesi Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiş ve temsili numune miktarı konileme-dörtleme yöntemi ile yaklaşık 10 kg'a indirilmiştir. Numune %100'ü -2 mm olacak şekilde çeneli kırıcıdan geçirildikten sonra seramik bilyalı değirmende öğütülerek %100'ü -63 μm tane boyutuna indirilmiştir. Deneylerde kullanılan feldspat numunesinin Tübitak-MAM'da yapılan mineralojik analizi sonucunda başlıca minerallerin kuvars (SiO_2), albit ($Na_2OAl_2O_3 \cdot 6SiO_2$), ortoklaz ($KAlSi_3O_8$) ve illit ($(KH_3O)Al_2Si_3Al_{10}(OH)_2$) bileşikler olduğu belirlenmiştir. Numunenin elek analizi de Tübitak-MAM'da Malvern Mastersizer cihazı kullanılarak tane boyut dağılım analizi yaptırılmış ve sonuçları Şekil 1'de, kimyasal analizleri ise yine Tübitak-MAM'da yarı-kantitatif element analizine (XRF) göre yaptırılmış ve sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Ayrıca deneylerde kullanılan feldspat numunesinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) altındaki görüntüsü çekilmiş ve Şekil 2'de verilmiştir.



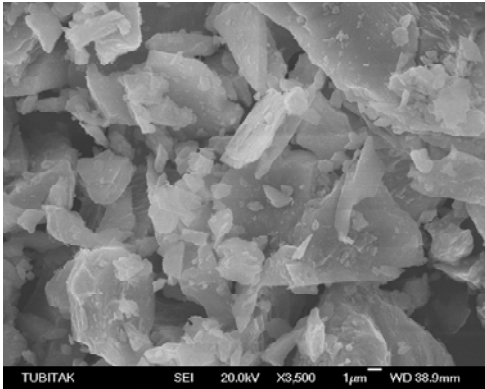
Şekil 1. Tane irilik dağılımı.

Feldspat numunesinden hazırlanan ince kesitte yapılan incelemede; mikrokristalen yapıda ana minerali feldspatların oluşturduğu gözlenmiş ve kesitte plajiyoklastlar karlsbad sönme şekilleri ile oldukça belirgin olduğu tespit edilmiştir. Bozuşma ürünü yer yer oldukça yoğun gözlenen plajiyoklastların sönme açıları tam olarak tespit edilememişse de temiz 2-3 mineralde yapılan ölçümler sonucunda bunların albit formunda

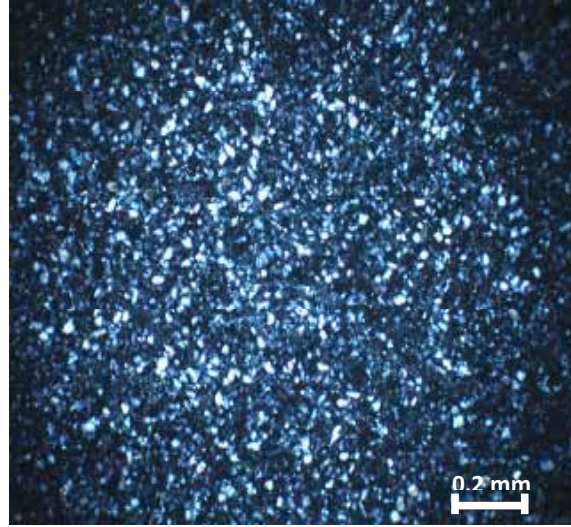
oldukları tespit edilmiştir. Kristalleri öz şekilsiz mikrolitik formda gözlenmiştir. İkincil mineral olarak küçük kristalli halde kuvars minerali gözlenmiştir. Parlak, yer yer paralel sönme gösteren kuvars kristalleri feldspatlara eşlik etmektedir. Kesitte ayrışım ürünü olarak ortaya çıkan demir yer yer feldspat ve kuvars kristallerinin çatlak ve kırıkları boyunca izlenmiştir. Ayrıca çok az miktarda mafik mineral gözlenmiştir. Feldspatlar dönüşüm ürünü olarak kaolenleşme göstermektedir. Ayrıca matris'te çok ince formda kaolen mineralinin varlığı gözlenmiştir (Şekil 3).

Çizelge 1. Feldspat Numunesinin Kimyasal Analizi

Bileşen	%Ağırlık
Al ₂ O ₃	21,872
CaO	1,100
Cl	0,046
Cr ₂ O ₃	0,005
CuO	0,003
F	0,671
Fe ₂ O ₃	0,119
K ₂ O	0,452
MgO	0,366
Na ₂ O	7,966
NiO	0,003
P ₂ O ₅	0,317
SO ₃	0,028
SiO ₂	66,594
SrO	0,032
TiO ₂	0,386
ZrO ₂	0,029



Şekil 2. Feldspat numunesine ait SEM fotoğrafı.



Şekil 3. Feldspat numunesine ait ince kesit fotoğrafı.

2.2. Yöntem

Liç deneyleri 250 ml'lik erlenmayerlerde 100 ml çalışma hacminde yapılmıştır. Deney numuneleri manyetik karıştırıcı kullanılarak 2 saat boyunca 180 dev/dak. karıştırma hızında karıştırılmıştır. Her deney için belirlenen palp-katı oranı (%5, %10 ve %15), oksalik asit derişimi (0,2 M; 0,6 M ve 1 M) ve ortam sıcaklığı (30 °C, 55 °C ve 80 °C) şartlarında liç (özütleme) işlemleri gerçekleştirilmiştir. Liç testleri sonucunda çözelti filtre edilip kalıntı kurutulduktan sonra Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS) kullanılarak katı maddelerin %Fe₂O₃ içerikleri belirlenmiştir.

Yates deneysel düzen tekniğine göre düzenlenen Çizelge 2'deki hesaplama işleminde aşağıdaki sıralama izlenmiştir;

- (i) 1. Kolon 2⁴ faktöriyel deney tasarımına göre Yates sıralaması (4 parametrenin liç işlemine etkisi araştırılmıştır).
- (ii) 2. Kolon Yates sıralamasına göre oluşturulan liç deneyleri %Fe₂O₃ sonuçlarıdır.
- (iii) 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 (parametre) göre yapıldığı için bu işlem 4 kez aynı şekilde 4, 5 ve 6. Kolonlar için tekrarlanır.

Çizelge 2. Feldspat Numunesi Deneysel Sonuçları ve ANOVA Analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Yates	Deneysel	3.	4.	Toplam	[TE] ² /8	S.D.	F (Hesap)	F (Tablo)	Karar	X ₁	X ₂	X ₃	Y
Deneysel	Sonuçları	Kolon	Kolon	Etki			6 / (7*S ²)	1,8,0,05					Hesap
Düzeni	(%Fe ₂ O ₃)												(%Fe ₂ O ₃)
1	0,088	0,168	0,325	0,479						-1	-1	-1	
a	0,080	0,157	0,154	-0,013	2,11x10 ⁻⁵	1	7,04	5,32	E	1	-1	-1	0,078
b	0,082	0,077	-0,015	-0,011	1,51x10 ⁻⁵	1	5,04	5,32	ED	-1	1	-1	0,085
ab	0,075	0,077	0,002	0,005	3,13x10 ⁻⁶	1	1,04	5,32	ED	1	1	-1	0,078
c	0,039	-0,008	-0,011	-0,171	3,66x10 ⁻³	1	1218,40	5,32	E	-1	-1	1	0,038
ac	0,038	-0,007	0	0,017	3,61x10 ⁻⁵	1	12,04	5,32	E	1	-1	1	0,039
bc	0,037	-0,001	0,001	0,011	1,51x10 ⁻⁵	1	5,04	5,32	ED	-1	1	1	0,038
abc	0,040	0,003	0,004	0,003	1,13x10 ⁻⁶	1	0,375	5,32	ED	1	1	1	0,039
Ortalama	0,060												

a: Palp-katı oranı (%)

b: Oksalik asit konsantrasyonu (M)

c: Sıcaklık (°C)

S.D.: Serbestlik Derecesi

- (iv) 7. Kolon 6. Kolondaki (Toplam Etki) her bir değerin karesinin deney sayısına bölünmesi ile elde edilir.
- (v) 8. Kolon serbestlik derecesidir.
- (vi) 9. Kolon F (hesap) kolonudur. 7. Kolonun 8. Kolon ile standart hatanın (S^2) çarpımına oranıdır.
- (vii) 10. Kolon F (tablo) kolonudur. F (1, 16, 0.05) için F-istatistiğinin değeri tablodan bulunur.
- (viii) 11. Kolon sonucu oluşturan karar kolonudur F-istatistiksel değere göre etkin olup olmadığı belirlenir.
- (ix) 12, 13 14 ve 15. Kolonlar (f) fonksiyonundaki (eşitlik 2) kodlanmış değerlerdir.
- (x) 16. Kolon modelden elde edilen Y değerleridir (Özensoy, 1982; Milton vd, 1995).

Gelişigüzel sıralama ve Yates deneysel düzen tekniğine göre elde edilen deney sonuçları ANOVA Varyans analizi ile birleştirilerek her bir değerlendirme için fonksiyonlar bulunmuştur. Deneysel hataların (S^2) hesaplanması için merkez noktası tekrarlı yöntemle başvurulmuş ve Yates tekniğine göre yapılan deney verilerinin orta değerlerinde 3 adet deney tekrarlanmıştır. Yates tekniğinde modelin tespit edilmesi Yates tekniği ve ANOVA Varyans analizinin birleştirilmesi ile $f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ fonksiyonu hesaplama yoluyla bulunur. ANOVA uygulanmasının amacı kararları ve modeli basitleştirmesidir (Özensoy, 1982). Bu yöntemde X değerleri eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır.

$$X = \frac{(a - b)}{(c - b)} \quad (1)$$

- a: Değişkenin (parametre) sınanma değeri
- b: Değişkenin (parametre) standart değeri
- c: Düşük veya yüksek değer

3. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR

Yates düzenlemesine göre yapılan deneylerde temel etki ve iç etkileşimler göz önünde bulundurulur ve etkili sonuçlara bağlı olarak bir

model oluşturulur. Oluşturulan bu modele göre olması gereken deney sonuçları (Y) hesaplanır. Bu çalışmada ANOVA analizi Fe_2O_3 tenörüne göre hesaplanmıştır. Çizelge 2'de verilen Etkin (E) değerler baz alınarak deney sonuçları (Y) hesaplanarak Eşitlik 2'de verilmiştir. Deney ortalaması ve deneysel hata (S^2) Eşitlik 3'e göre hesaplanmıştır.

$$Y = 0,060 - 0,0016X_1 - 0,0214X_3 + 0,0021X_1X_3 \quad (2)$$

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

$$S^2 = [(n_1 - n_{ort})^2 + (n_2 - n_{ort})^2 + (n_3 - n_{ort})^2] / (n - 1) \quad (3)$$

Feldspat numunesi için orta değerlerde yapılan deneylerde $\%Fe_2O_3$ değerleri aşağıdaki gibi bulunmuştur. Bu değerlere göre n_{ort} ve S^2 belirlenmiştir.

$$n_1 = 0,070; \quad n_2 = 0,070; \quad n_3 = 0,073$$

$$\text{Deney Ort.} = [0,070 + 0,070 + 0,073] / 3 = 0,0566$$

$$S^2 = [(0,070 - 0,0566)^2 + (0,070 - 0,0566)^2 + (0,073 - 0,0566)^2] / 2;$$

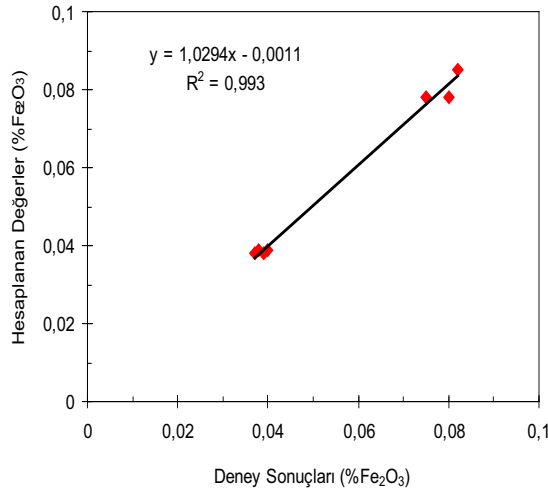
$$S^2 = 3 \times 10^{-6}$$

Yapılan liç deneylerinde elde edilen veriler ışığında (Çizelge 2) asit derişiminin etkili olmadığı görülmüştür. Palp-katı oranı ise tek başına etkili değildir, sıcaklıkla birlikte etkili parametre olarak görülmektedir. Fakat Çizelge 2 den de açıkça görüldüğü gibi sıcaklığın tek başına etkili olduğu durumda $\%Fe_2O_3$ değeri 0,039 iken sıcaklık ve palp-katı oranını birlikte etkili olduğu durumda ise $\%Fe_2O_3$ değeri 0,038 olarak belirlenmiştir. Her iki parametre için de Fe_2O_3 değerleri hemen hemen aynı olduğu için sadece sıcaklığın etkili olduğu deney şartları optimum deney şartı olarak alınmıştır. Buna göre optimum deney şartları palp-katı oranı: %5; oksalik asit derişimi: 0,2 M; sıcaklık: 80 °C ve liç Süresi: 120 dak. olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2'de verilen deney sonuçları ile model (Eşitlik 2)'e göre hesaplanan deney sonuçları (Y) arasındaki ilişki Şekil 4'de gösterilmiş ve aralarında $Y = 1,0294X - 0,0011$ bağıntısı bulunmuştur. Veriler arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) ise 0,993 olarak hesaplanmıştır.

3.1. Optimizasyon Deneyleri

Optimizasyon deneyleri "steepest ascent" metoduna göre gerçekleştirilmiştir (Akhanazarova



Şekil 4. Deneysel sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki ilişki.

and Kafarov, 1982). Bu metotta Çizelge 3'de belirlenen artış miktarı, Yates tekniği ile tespit edilen optimum deney şartlarından etkin olan parametreye adım adım eklenerek en uygun ve en verimli deney şartları belirlenmiş olur. Yapılan deneylerde katı oranı ve oksalik asit konsantrasyonunun liç işleminde etkili olmadığı sadece sıcaklığın etkili olduğu belirlenmiştir. Bunun için optimizasyon deneylerinde sıcaklık parametresi artırılarak ek deneyler yapılmıştır.

Çizelge 3. Optimizasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Artış Parametreleri	Sıcaklık (X ₃)
Başlangıç Seviyesi, Z ₁	80
Artış Miktarı, ΔZ ₁	25
Katsayı, b ₁	-0,021
ΔZ ₁ x b ₁	-0,525
Normal Artış Miktarı	10

Optimizasyon deneyi numuneleri AAS ile kimyasal analizleri yapılmış ve sonuçları Çizelge 4'de verilmiştir.

ANOVA-Yates deneysel düzen tekniğiyle oksalik asit kullanılarak yapılan liç deneyleri sonucunda feldspat numunesindeki Fe₂O₃ miktarı 0,039'a düşürülerek %67,23 demir giderim verimi elde edilmiştir. Bu aşamadan sonra ikinci etap deneylere geçilmiş ve ilk aşama deneylerinde liç

Çizelge 4. Optimizasyon Deney Sonuçları

Sıcaklık (°C)	Fe ₂ O ₃ Giderimi (%)
80	67,23
90	69,89
100	72,59
110	72,39
120	72,12

işlemlerinde etkili parametre olduğu belirlenen sıcaklık parametresi baz alınarak optimizasyon deneyleri yapılmış ve bu deneyler sonucunda feldspattaki demir giderim verimi %67,23'den %72,59'a çıkarılmıştır. Liç sonrası elde edilen ürünün Fe₂O₃ miktarı 0,032'dir.

Bayraktar vd. (2001), feldspattaki Fe₂O₃ miktarını flotasyon ile %0,01'e kadar düşürmüşlerdir. Ancak kullanılan reaktifler hem ekonomik açıdan maliyeti arttırmakta hem de çevresel açıdan sorun yaratmaktadır. Bu çalışmada kullanılan oksalik asit bir organik asit türü olduğu için çevresel açıdan bir sorun teşkil etmemekte ve ekonomik olarak da uygun görülmektedir. Bilindiği üzere feldspatın seramik endüstrisinde kullanılabilmesi için Fe₂O₃ miktarı maksimum %0,05 olmalıdır. Bu çalışmada elde edilen Fe₂O₃ miktarı maksimum %0,032 olduğu için seramik endüstrisinde kullanılabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından desteklenen MMF2003D-14 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca deney numunelerinin temininde kolaylık sağlayan Kaltun Madencilik A.Ş. yetkilerine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Akhanazarova, S., Kafarov, V.; 1982. "Experimental Optimization in Chemistry and Chemical Engineering", Mir Publications, Moscow.

Bayraktar, İ., Gülsoy, Ö.Y., Can, N.M., Orhan, E.C., 2001; "Feldspatların Zenginleştirilmesi" 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s. 97-105, İzmir, Türkiye.

Milton, J.S., 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.

Özensoy, E., 1982; "Teknolojik ve Bilimsel Araştırmalarda Modern Deney Tasarımcılığı ve Optimizasyon Yöntemleri" M.T.A. Enstitüsü Yayınları Eđitim Serisi No: 24, 26-35.

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

Cornelius, S., Hurlbut, J.R., 1982; "Mineraloji" (Çeviren: İnan, K. ve Tanyolu, E.) Cilt 2, Doyuran Matbaası, 315 s., İstanbul.

Kırıkoğlu, S., 1990; "Endüstriyel Hammaddeler" İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 1. Baskı, Sayı: 1418, 272 s., İstanbul.

Sarıiz, K., Nuhoğlu, İ., 1992; "Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliđi" Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, No: 62, 452 s., Eskişehir.

Köktürk, U., 1991; "*Endüstriyel Hammaddeler*" Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, No: 205, 259 s., İzmir.