

## ASİT LIÇI UYGULAMASIYLA YÜKSEK KALİTEDE KUVARS ÜRETİMİNDE ÇÖZÜCÜ ( $H_2SO_4$ ve $C_6H_8O_7$ ) ve İNDİRGEYİCİ ( $H_2O_2$ ) ETKİSİ

### *Effects of Lixiviant ( $H_2SO_4$ and $C_6H_8O_7$ ) and Reductant ( $H_2O_2$ ) with an Application of Acid Leaching in Production of High Quality Quartz*

Ayşenur TUNCUK\*

Ata AKCIL\*\*

#### ÖZET

Kuvarın kimyasal yöntemlerle saflaştırılması, optik cam ve elektronik sanayinde ve ileri teknoloji ürünlerinde kullanımı açısından son derece önemlidir. Organik ve inorganik asitlerin kullanıldığı kimyasal yöntemlerle, kuvars cevherlerindeki en önemli safsızlık olan demiri büyük ölçüde uzaklaştırmak mümkündür. Bu çalışmada kuvars cevherinde safsızlık olarak bulunan demirin uzaklaştırılması amacıyla hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit ve sitrik asit liçi testleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal liç testlerinde farklı asitlerin performansı ve katı/sıvı oranı, sıcaklık, liç süresi ve reaktif derişimi gibi parametrelerin  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimine etkisi tam faktöriyel deney tasarımı yöntemine göre belirlenmiş, elde edilen sonuçlar ANOVA (varyans analizi) yöntemi ile değerlendirilmiş ve ampirik modeller oluşturulmuştur. Belirlenen optimum şartlarda (katı/sıvı oranı: %5, sülfürik asit derişimi: 3M, hidrojen peroksit derişimi: 1M, sıcaklık: 90°C, liç süresi: 120 dk) hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit liçinde %98,9  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimi ve 1 ppm  $Fe_2O_3$  içerikli yüksek kalitede kuvars ürünü elde edilmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Kuvars, Saflaştırma, Asit Liçi, İndirgeyici,  $Fe_2O_3$  Uzaklaştırma.

#### ABSTRACT

Purification of quartz with chemical processes is extremely important for many industries including optical quality glass, electronic and advanced technological products. Iron as the most significant impurity present in quartz ores can be substantially removed by aqueous chemical processes using organic and inorganic acids. In this study to investigate the removal of iron as impurity from quartz ores, sulfuric acid and citric acid leaching tests with hydrogen peroxide were conducted. Chemical leaching tests were performed to evaluate the performances of different acids and effects of the parameters including pulp density, temperature, leaching duration and reagent concentration on  $Fe_2O_3$  removal using full factorial design method. The results were evaluated by ANOVA (analysis of variance) method and empirical regression models were established. Under optimum condition (5% pulp ratio, 3M sulfuric acid concentration, 1M hydrogen peroxide concentration, 90°C temperature and 120 minutes of leaching (reaction) time), a  $Fe_2O_3$  removal of 98,9% and 1 ppm  $Fe_2O_3$  content high quality quartz product were obtained when sulphuric acid leaching in the presence of hydrogen peroxide was tested.

**Keywords:** Quartz, Purification, Acid Leaching, Reductant,  $Fe_2O_3$  Removal.

\* Dr., S.D.Ü., Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Mineral-Metal Kazanım ve Geridönüşüm (MMR&R) Araştırma Gurubu, 32260 ISPARTA

\*\* Prof. Dr., S.D.Ü., Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Mineral-Metal Kazanım ve Geridönüşüm (MMR&R) Araştırma Gurubu, 32260 ISPARTA, e-mail: ataakcil@sdu.edu.tr

## 1. GİRİŞ

Geniş kullanım alanına sahip en önemli endüstriyel hammaddelerden biri olarak bilinen kuvarşın fiziksel özelliklerinin yanı sıra kimyasal bileşimi (özellikle  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeriği), kullanım alanı açısından büyük öneme sahiptir.

Saflaştırılmış kuvars, son yıllardaki güncel uygulamalarla birlikte, etkin hammadde olarak ileri teknoloji ürünleri dahil birçok sanayi ürününde kullanılmaktadır. Özellikle cam (kap, düz cam, fibercam izolasyon, fibercam tekstil), aşındırıcı, seramik (sıhhi tesisat aksesuarları, seramik çini kaplaması, yemek takımı, elektrik porselen) ve gelişmiş seramik (Si-karbit ve Si-nitrit, dolgu malzemesi, osilatör) üretimlerinde kırılmış kuvars ve kuvars kumu kullanılmaktadır. Yüksek saflıktaki kuvars (<100 ppm toplam safsızlık) yüksek termal kararlılığa sahip dolgu maddesi gerektiren endüstriyel uygulamalarda, refraktörlerin üretiminde, yarıiletken çiplerin kaplanmasında, yüksek performanslı aydınlatmalarda (otomobil ön farları, projektör lambaları, halojen lamba), özel seramiklerin ve aynaların üretiminde kullanılmaktadır. Ultra yüksek saflıktaki kuvars (<10 ppm toplam safsızlık) ise yarıiletken çipler ve güneş pillerinin yapımında kullanılmaktadır (Glover vd., 2012). Cam üretiminde  $\text{SiO}_2$  yanında kuvarşın bileşiminde bulunan alkali oksitler ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) de cama dayanıklılık ve sağlamlık kazandırmaktadırlar (Unimin, 2012). Silikon, ince film prosesleri için önemli bir hammadde olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda fotovoltaik ve düz panel ekranı (LCD/TFT monitörler, HD televizyon ekranı) endüstrilerinde Si kullanımı için hızla büyüyen bir talep vardır. Düz panel ekranlarındaki  $\text{SiO}_2$  tabakası yayılım engeli işlevi nedeniyle son derece popülerdir (Weigert, 2007).

Cevherin içeriği ve mineralojik özellikleri, endüstriyel minerallerin saflaştırılmasında uygun yöntemin belirlenmesi açısından önemlidir. Endüstriyel minerallerin demir içeriği; aşındırma yöntemleri, manyetik ayırma veya flotasyon gibi fiziksel ayırma yöntemleri ya da demir bileşiklerini uygun reaktifler ile çözerek uzaklaştırılmasını amaçlayan hidrometalurjik yöntemler ile azaltılabilir (Akçıl ve Tuncuk, 2006; Akçıl vd., 2007). Kuvars cevherleri, genellikle, az miktarlarda demir oksit, siderit, pirit, turmalin, kil ve mika gibi demirli mineraller içerir. Bu tür mineralleri içeren cevherlerin saflaştırılmasında, fiziksel yöntemlerin uygulanabilirliğinin sınırlı olduğu durumlarda ve özellikle yüksek saflıkta kuvars eldesinde asit liçi

gibi kimyasal yöntemler kullanılmaktadır (Ubal-dini vd., 1996). Liçi işlemleri, kaolen ve kuvars gibi cam, kağıt ve seramik endüstrileri için önemli olan minerallerden ve diğer endüstriyel hammaddelerden demirin uzaklaştırılmasında büyük öneme sahiptir (Vegliò vd., 1994). Yüksek kaliteli ve demir içeriği düşük ürün elde edilmesinde hidrometalurjik yöntemlerin endüstriyel ölçekte kullanımı son yıllarda yaygınlaşmaktadır. Demir oksitlerin kimyasal yöntemlerle çözünmesi, uzun süredir doğal ve sentetik karışımların analizlerinde incelenmiştir (Blesa vd., 1994; Cornell ve Schwertmann, 1996). Demir oksitlerin saf sudaki çözünürlüğü son derece düşüktür (Schwertmann, 1991) ancak kuvvetli asitler, indirgeyici ve kompleksleştirici reaktifler ile demir oksitlerin çözünürlüğü artırılabilir (Alvarez vd., 2006).

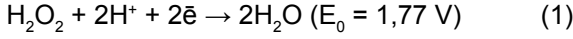
İnorganik asitler düşük maliyetli olmaları ve yüksek liçi verimleri ile ilk sırada tercih edilen reaktiflerdir ancak ürünün  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{Cl}^-$  gibi iyonlar ile kirlenmesine neden olduğu ve bu durum liçi işlemi sonrası ürünün iyi yıkanmasını/temizlenmesini gerektirdiği için inorganik asitlerin yerini, demir ile kompleks oluşturarak demirin çökmesini engelleyen ve geniş pH aralığında liçi işleminin gerçekleşmesini sağlayan, organik asitler almaktadır (Panias vd., 1996; Ambikadevi ve Lalithambika, 2000; Akcil ve Tuncuk 2006; Akcil vd., 2007).

Birçok araştırmacı kuvars ve silika kumunda safsızlık olarak bulunan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün uzaklaştırılması amacıyla özellikle sülfürik asit (Toro vd., 1993; Veglio vd., 1998; Banza vd., 2006; Tuncuk ve Akcil 2014) ve oksalik asit (Bonney 1994; Ubal-dini vd., 1996; Taxiarchou vd., 1997; Veglio vd., 1998; Veglio vd., 1999; Arslan ve Bayat, 2009; Du vd., 2011) reaktifleri ile farklı çalışma koşullarında liçi işlemleri gerçekleştirmişlerdir.

Cevherdeki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için her zaman asit liçi tek başına yeterli gelmemektedir.  $\text{Fe}^{2+}$ 'nin çözünürlüğünün  $\text{Fe}^{3+}$ 'ten daha yüksek olduğu düşünülerek, asit liçi işlemlerinde oksalik asit, sitrik asit, glikoz, hidrojen peroksit gibi farklı indirgeyici reaktifler kullanılabilir. Oksalat, sitrat gibi organik anyonlar yüzeye tutunarak  $\text{Fe}^{3+} - \text{O}$  bağını zayıflatmakta ve böylece indirgeyici çözünme artmaktadır (Schwertmann, 1991).

Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), hem yükseltgeyici hem de indirgeyici reaktif olarak kullanılmaktadır.  $\text{H}_2\text{O}_2$  güçlü bir yükseltgen ve çevresel açıdan güvenli bir reaktiftir. Hidrojen peroksit asidik çö-

zeltelerde Bağıntı 1'e göre indirgenir;



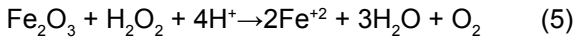
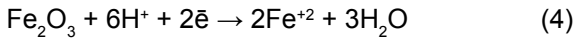
Hidrojen peroksit aynı zamanda Bağıntı 2'deki yükseltgenme tepkimesine göre indirgeyici reaktif olarak davranmaktadır.



Toplam tepkime ise Bağıntı 3'te verilmektedir.



Hidrojen peroksitin bozunması ile çözültide gerçekleşen elektron transferi vasıtasıyla oksijen mineral yüzeyinden adsorplanmaktadır. 1,77 V potansiyel değeri metal sülfürleri oksitleyebilmesi için yeterlidir (Aydoğan, 2006; Aydoğan vd., 2007). Aynı zamanda hidrojen peroksit, asidik çözültülerdeki birçok metal oksit bileşiğine karşı da indirgeyici reaktif olarak davranmaktadır (El-Hazek vd., 2006; Li vd., 2010). Bağıntı 2 ve 4'teki yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerine göre net tepkime, yani  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün, indirgeyici reaktif olarak  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'ün kullanıldığı asidik çözültülerdeki kimyasal çözünmesi, Bağıntı 5'te verilmektedir.



Bu çalışma kapsamında, saflaştırılmış kuvars ürünü eldesi için kuvarsın indirgeyici reaktif (hidrojen peroksit) varlığında inorganik (sülfürik asit) ve organik (sitrik asit) asitler ile bir liç yöntemi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Farklı faktörlerin (katı/sıvı oranı, reaktif derişimi, sıcaklık, liç süresi) liç performansı üzerine etkileri belirlenerek, etkiler ANOVA (Varyans Analizi) yöntemi ile değerlendirilmiştir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kuvars Numunesi

Kuvars numunesi Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş. (Çine, Aydın)'den Barmac kırıcı çıkışı (-5 cm) olarak temin edilmiştir. Kuvars cevheri öncelikle çeneli kırıcı (Fritsch marka) ile kademeli olarak -8 mm boyutuna kırılmış, ardından mardaneli kırıcı (laboratuvar tip, Ünal Mühendislik) kullanılarak numunenin tamamı -4 mm boyutuna kırılmıştır. Daha sonra kuvars numunesi -500 µm boyutunda alümina bilyeli değirmende öğütülmüş ve liç testlerine uygun hale getirilmiştir.

Kuvars cevherinin mineralojik yapısını belirlemek amacıyla optik/cevher mikroskobu ile makroskobik ve mikroskobik incelemeler yapılmıştır.

Ayrıca MTA ve Şişecam Ar-Ge laboratuvarlarından alınan mineralojik analiz raporları ile karşılaştırılarak kuvars bünyesinde bulunan saf-sızlıkları içeren mineraller belirlenmiştir.

Yapılan makroskobik ve mikroskobik incelemeler değerlendirildiğinde, kuvars örneğinde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  taşıyıcı mineraller olarak hematit (kuvarsların üzerinde sıvamalar ve kuvars çatlaklarının arasını doldurmuş şekilde) ve mikanın (çoğunlukla muskovit, biyotit ve az miktarda flogopit minerali olarak) bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 1). Çift nikol ince kesit örneği görüntüsünde çift optik eksenli mineral olan mika gözlenirken, tek nikol ince kesit örneği görüntüsünde ise opak mineral olan hematit ve tek optik eksenli mineraller (silis mineralleri) gözlenmiştir.

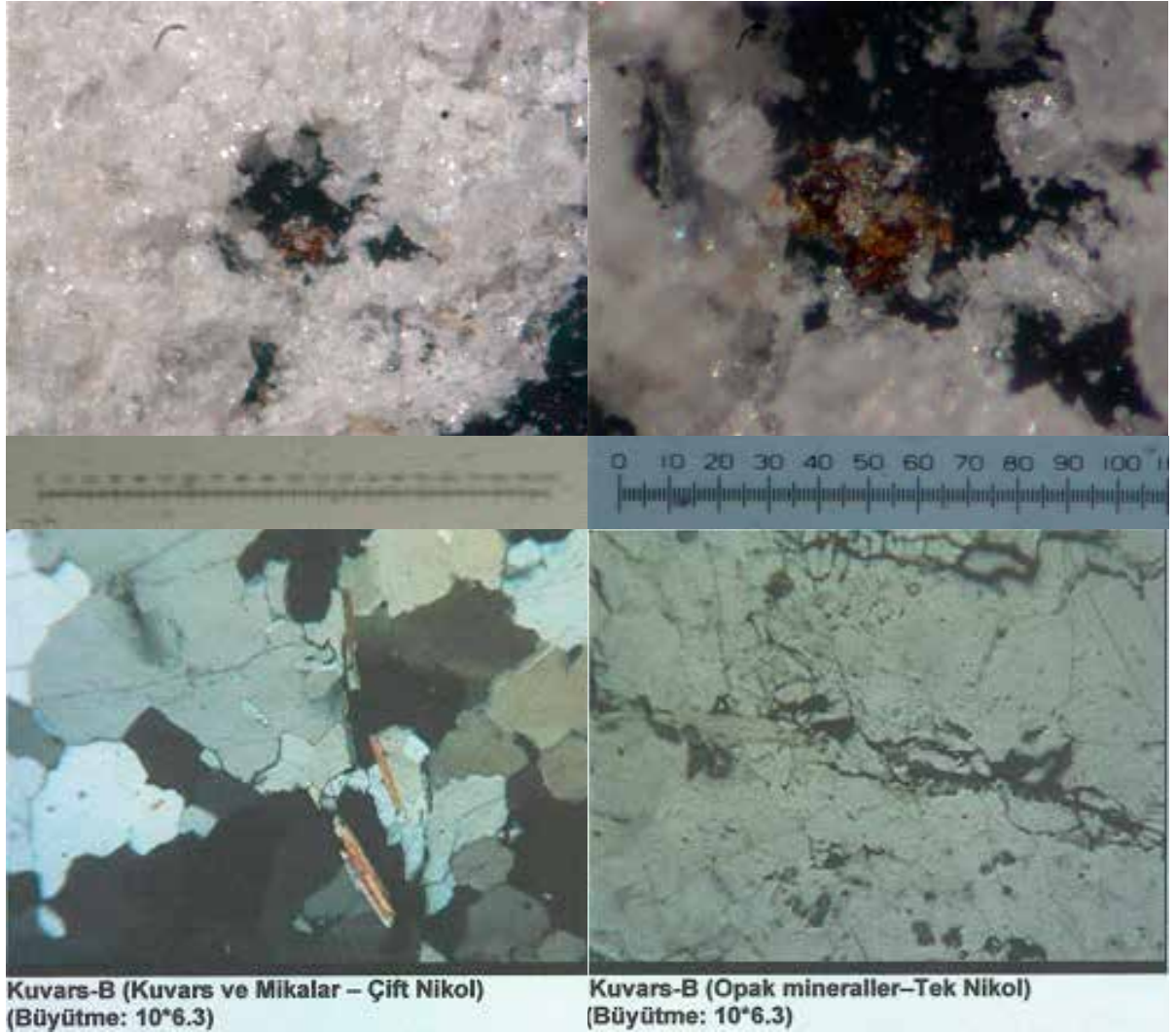
Kuvars cevherinin kimyasal karakterizasyonunda, X-ışını floresans (XRF, Spectro Xepos) yöntemi kullanılmış ve analizler Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'ye ait akredite olmuş (ISO 9001:2000 sertifikalı) Ar-Ge ve Kalite Kontrol Laboratuvarlarında yapılmıştır (XRF analizlerinde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içeriği 0,0001 hassasiyetle okunmaktadır.). Numunelerin içeriğindeki tüm metal oksitlerin dağılımı tam kimyasal analiz ile elde edilmiş ve sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

XRF analizinden elde edilen sonuçlara (Çizelge 1) göre kuvars cevherinin  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içeriği 310 ppm,  $\text{TiO}_2$  içeriği ise 140 ppm olarak belirlenmiştir. Kuvars cevherinin beyazlık "L" değeri beyazlık indeksi testi ile 82,18 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. Kuvars Cevherinin Kimyasal Analiz Sonuçları (XRF)

Bileşim	%
$\text{SiO}_2$	99,21
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,39
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,031
$\text{TiO}_2$	0,014
CaO	0,06
MgO	0,07
$\text{Na}_2\text{O}$	0,07
$\text{K}_2\text{O}$	0,02
K.K <sup>a</sup>	0,15
Toplam	100,015

<sup>a</sup> Kızdırma kaybı



Şekil 1. Kuvars cevherinin mikroskobik incelemesi

## 2.2. Yöntem

Alümina bilyeli öğütme işlemi sonrası kuvars numunesi 500 - 425 - 300 - 212 - 106 - 75 - 63 - 45  $\mu\text{m}$  elek serileri kullanılarak sınıflandırılarak kuvars numunelerinin kimyasal analizlerindeki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içerikleri incelendiğinde, -106  $\mu\text{m}$ 'den itibaren yüksek  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içeriği görülmüştür. Bu durumda, öğütülmüş kuvars numunesinde, tane boyutuna göre zenginleştirme yapılarak -106  $\mu\text{m}$ 'den itibaren alt fraksiyonlar ayrılmıştır ve kimyasal liç testlerinde -500+106  $\mu\text{m}$  boyut aralığındaki numunenin kullanılması amacıyla ön zenginleştirme işlemi yapılmıştır.

Böylece, kuvars numunesindeki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içeriği 310 ppm ve  $\text{TiO}_2$  içeriği 140 ppm iken, tane boyutuna göre ön zenginleştirme işlemi ile  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içeriği 88 ppm'e,  $\text{TiO}_2$  içeriği de 71 ppm'e düşürülmüştür. Elde edilen -500+106  $\mu\text{m}$  ve -106  $\mu\text{m}$  kuvars numunelerinin kimyasal analizi Çizelge 2'de veril-

miştir. Liç işlemlerine katılmayan -106  $\mu\text{m}$  fraksiyonu için analiz değerleri gözönünde bulundurulduğunda kimyasal içeriğine uygun sektörlerde kullanımı mümkündür.

Çizelge 2. Tane Boyutuna Göre Zenginleştirme İşlemi Sonrası Kuvars Numunesinin Kimyasal Analizi

Bileşim	500+106 $\mu\text{m}$ %	-106 $\mu\text{m}$ %
$\text{SiO}_2$	99,60	97,91
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,0553	1,05
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,0088	0,0595
$\text{TiO}_2$	0,0071	0,0675
CaO	0,017	0,16
MgO	0,034	0,183
$\text{Na}_2\text{O}$	0,14	0,35
$\text{K}_2\text{O}$	0,015	0,075
K.K <sup>a</sup>	0,15	0,15

<sup>a</sup> Kızdırma kaybı

Liç testleri 600 ml'lik cam kapaklı reaktörlerde 300 ml çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. 2<sup>n</sup> tam faktöriyel deney tasarımı ile 4 farklı faktör dikkate alınmış ve Yates deneysel düzen tekniği kullanılarak kimyasal liç testleri oluşturulmuştur. Buna göre hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) varlığında sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve sitrik asit (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) kullanılarak kimyasal liç testleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda göz önüne alınan faktörler katı/sıvı oranı, asit ve indirgeyici reaktif derişimi ve sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Kimyasal liç testleri için test edilen faktörler ve seviyeleri Çizelge 3 ve Çizelge 4'te gösterilmiştir. Elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri ile parametreler arasındaki ilişkiler ANOVA (Varyans analizi) ile değerlendirilmiş ve Minitab 14 İstatistik Programı ile model oluşturulmuştur.

Çizelge 3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> İlavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liçi Testlerinde Araştırılan Faktörler Ve Seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	5	7,5	10
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişimi (M)	1	2	3
C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi (M)	0,5	0,75	1
D	Sıcaklık (°C)	70	80	90

Çizelge 4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> İlavesiyle C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> Liçi Testlerinde Araştırılan Faktörler Ve Seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	10	15	20
B	Sitrik asit derişimi (M)	0,5	1	1,5
C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi (% hacim)	0,5	0,75	1
D	Sıcaklık (°C)	70	80	90

Deney numuneleri ısıtıcı manyetik karıştırıcı (Velp marka, Arec model) ve dijital overhead karıştırıcı (teflon kaplı pervaneli uç) (Heidolph marka, RZR 2021 model) kullanılarak 200 dev/dk karıştırma hızında 120 dakika süresince karıştırılmıştır. Liç işlemleri sonunda numuneler filtre kağıdında süzülüp sıcak su ile yıkandıktan sonra etüvde 24 saat 105°C'de kurutulmuş ve numunelerin kimyasal içerikleri XRF cihazı ile belirlenmiştir.

Tüm deneyler için, stok çözeltisi olarak %95-98'lik sülfürik asit çözeltisi (Merck), ve yüksek saflıkta (>%99) sitrik asit (Merck) ve %30'luk hidrojen peroksit (J.T.Baker) kullanılmıştır. Stok çözeltiler ve seyreltmeler için distile su (Nüve, NS103) kullanılmıştır.

### 2.3. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi ve ANOVA Analizi

Deneylerde birden fazla faktör bulunduğundan faktöriyel deney tasarımı yönteminden faydalanılmıştır. Yöntem, faktörlerin bir arada değiştiği, birbirlerinden etkilendiği ve bu değişimlerin ayrı ayrı ortaya konduğu bir tasarımdır. Faktöriyel tasarım ile, her bir faktör seviyesinin tüm mümkün kombinasyonları deneye katılmıştır.

Deney sonuçlarının Yates deneysel düzen tekniği kullanılarak yapılan analizlerinde ana etkiler ve girişimler de göz önünde bulundurulmuş ve deney sonuçlarıyla, etkin parametreler (>%95 önem) arasında doğrusal bir ilişki olduğu varsayılarak etkin değerlere bağlı bir model oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modele göre hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimleri Minitab 14 İstatistik Yazılımı kullanarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar ile hesaplanan veriler arasındaki tutarlılık regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) ile değerlendirilmiştir.

Yates deney düzeneği oluşturulurken hesaplama işlemlerinde aşağıdaki sıralama izlenmiştir. Ana etkiyi ve girişimleri belirlemek üzere çeşitli faktörlerin çalışıldığı durumlarda tam faktöriyel dizayn çalışmalarına uygulanan ANOVA yöntemi, etkili, gerçek bir değerlendirme yöntemidir (Özensoy, 1982; Montgomery, 1991; Milton ve Arnold, 1995; Arslan, 2008).

1. kolon 2<sup>4</sup> faktöriyel deney tasarımına göre Yates sıralamasıdır (4 parametrenin liç işlemine etkisi araştırılmıştır). Bu tez çalışmasında a: katı/sıvı oranı, b: asit derişimi, c: sıcaklık, d: liç süresini; indirgeyici reaktif kullanıldığı durumlarda ise a: katı/sıvı oranı, b: asit derişimi, c: indirgeyici reaktif derişimi, d: sıcaklığı belirtmektedir.
2. kolon Yates sıralamasına göre yapılan liç deneyleri sonunda elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerini göstermektedir.
- 3, 4, 5 ve 6. kolonlar Yates metoduna göre yapılan hesaplamaları göstermektedir. 3. kolonda 2. kolondaki sonuçlar sırasıyla çiftlere ayrılmış, yukarıdan aşağıya doğru bu çiftler toplanarak üst yarı kolona, alt değer

üst değerden çıkarılarak diğer yarı kolona yerleştirilmiştir. Deneyle 4 parametre ile yapıldığı için bu işlem aynı şekilde 4, 5 ve 6. kolonlar için tekrarlanmıştır. 6. kolonun ilk değeri, 16 test sonucu elde edilen toplam deneysel liç verimine eşit olmalıdır, bu durum Yates metodunun doğru uygulandığını göstermektedir.

- d. 7. kolon Yates metoduna göre etkileri göstermektedir.
- e. 8. kolon, etki değerinin hesaplanmasını göstermektedir. Yates metoduna göre etki değeri 6. kolonun  $2^{n-1}$ 'e bölümü ile hesaplanmaktadır.
- f. 9. kolon, 6. kolonun karesinin  $2^n$ 'e bölümü ile elde edilmiştir.
- g. 10. kolon F (hesap) kolonudur. 9. kolonun standart hataya ( $S^2$ ) bölümünden bulunmuştur. Deneysel koşulların orta değerlerinde gerçekleştirilen merkez nokta deneyleri (Test no 17, 18, 19) dikkate alınarak standart hata ( $S^2$ ) değeri hesaplanmıştır.
- h. 11. kolon önem kolonunu göstermektedir. Önem kolonu F olasılık dağılımından hesaplanmıştır. Önem testlerinde  $>95\%$  güven aralığı değerleri dikkate alınmıştır.
- i. 12. kolon, model denklemine göre hesaplanan  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimini göstermektedir.

ANOVA analizinde, 10. kolonda F (hesap) değerinin hesaplanması amacıyla deneysel hataların (standart hata;  $S^2$ ) bulunması gerekmektedir. Deneysel hatalar için her deney setinde 3 adet tekrarlı merkez nokta deneyleri yürütülmüştür. Merkez nokta deneyleri deneysel koşulların orta değerlerinde gerçekleştirilmiştir (Seviye 0). Buna göre hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) varlığında sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve sitrik asit ( $C_6H_8O_7$ ) liçi merkez nokta deney sonuçları dikkate alınarak  $Fe_2O_3$  için standart hata değerleri sırasıyla 3 ve 11 olarak hesaplanmıştır.

Yates deneysel düzen tekniğine göre  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimlerine göre elde edilen deney sonuçları ANOVA yöntemi ile birleştirilerek  $H_2O_2$  varlığında  $H_2SO_4$  liçi ve  $C_6H_8O_7$  liçi için tablo halinde düzenlenmiştir (Çizelge 5 ve Çizelge 6).

Çizelge 5. Yates Deneysel Düzen Metoduna Göre Yapılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Varlığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liçi Sonunda Elde Edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Uzaklaştırma Verimlerinin ANOVA Analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV <sup>a</sup> (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 <sup>t-1</sup>	(6 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (9)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	HDUV <sup>b</sup> (%)
-	64,1	139,8	278,1	531,8	1190,6	-					58,85
a	75,7	138,3	253,8	658,8	28,3	A	3,54	50,0	16,6	97%	77,60
b	64,2	118,2	311,7	62,7	59,9	B	7,49	224,1	74,4	100%	65,85
ab	74,1	135,6	347,0	-34,4	-24,2	AB	-3,03	36,6	12,2	96%	78,50
c	45,2	144,5	21,5	15,9	11,0	C	1,38	7,6	2,5	79%	51,40
ac	73,0	167,2	41,3	44,0	18,3	AC	2,29	20,9	6,9	92%	70,15
bc	61,0	162,8	-16,5	-15,9	17,6	BC	2,20	19,4	6,4	92%	58,40
abc	74,5	184,2	-18,0	-8,3	-22,4	ABC	-2,80	31,3	10,4	95%	71,05
d	76,6	11,6	-1,5	-24,3	126,9	D	15,87	1007,0	334,2	100%	75,90
ad	68,0	9,9	17,4	35,3	-97,2	AD	-12,14	590,0	195,8	100%	70,35
bd	87,5	27,7	22,6	19,8	28,1	BD	3,51	49,2	16,3	97%	89,95
abd	79,7	13,5	21,4	-1,5	7,6	ABD	0,95	3,6	1,2	65%	78,30
cd	83,6	-8,6	-1,7	18,9	59,7	CD	7,46	222,5	73,8	100%	83,35
acd	79,2	-7,8	-14,2	-1,2	-21,3	ACD	-2,66	28,2	9,4	95%	77,80
bcd	98,9	-4,4	0,8	-12,5	-20,1	BCD	-2,51	25,3	8,4	94%	97,40
abcd	85,3	-13,5	-9,1	-9,9	2,6	ABCD	0,33	0,4	0,1	27%	85,75

<sup>a</sup> deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

<sup>b</sup> hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

Çizelge 6. Yates Deneysel Düzen Metoduna Göre Yapılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Varlığında C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> Liçi Sonunda Elde Edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Uzaklaştırma Verimlerinin ANOVA Analizi

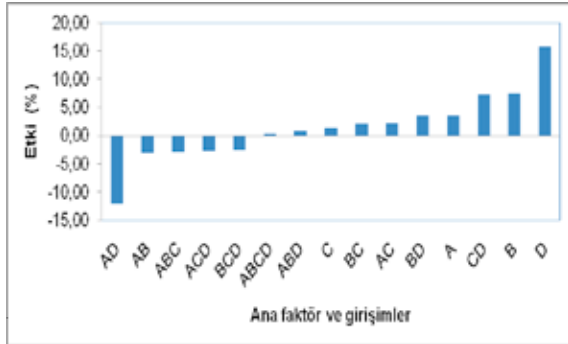
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV <sup>a</sup> (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 <sup>4-1</sup>	(6 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (9)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	HDUV <sup>b</sup> (%)
-	4,4	38,1	75,1	175,2	484,3	-					3,21
a	33,6	37,0	100,1	309,1	9,8	A	1,22	6,0	0,5	49%	31,21
b	6,7	53,4	179,4	28,4	8,9	B	1,11	4,9	0,4	45%	6,01
ab	30,3	46,7	129,7	-18,6	68,0	AB	8,49	288,6	26,3	99%	28,41
c	22,6	83,3	52,8	-7,7	-24,8	C	-3,10	38,4	3,5	84%	23,06
ac	30,8	96,1	-24,4	16,6	-55,7	AC	-6,96	193,8	17,7	98%	30,06
bc	39,7	63,0	-20,1	-46,4	-14,8	BC	-1,85	13,6	1,2	65%	43,51
abc	7,0	66,7	1,5	114,3	100,7	ABC	12,59	633,6	57,8	100%	9,61
d	44,0	29,2	-1,0	25,0	133,9	D	16,73	1120,0	102,1	100%	46,26
ad	39,3	23,6	-6,7	-49,8	-47,0	AD	-5,88	138,3	12,6	96%	40,36
bd	55,8	8,2	12,8	-77,3	24,3	BD	3,04	37,0	3,4	84%	51,66
abd	40,3	-32,6	3,8	21,6	160,7	ABD	20,09	1613,7	147,1	100%	34,96
cd	62,4	-4,7	-5,6	-5,7	-74,8	CD	-9,35	349,4	31,9	99%	65,46
acd	0,6	-15,5	-40,8	-9,1	98,9	ACD	12,36	610,9	55,7	100%	2,46
bcd	1,7	-61,8	-10,8	-35,2	-3,4	BCD	-0,43	0,7	0,1	19%	2,91
abcd	65,0	63,3	125,1	135,9	171,1	ABCD	21,39	1830,5	166,9	100%	65,01

<sup>a</sup> deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi

<sup>b</sup> hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi



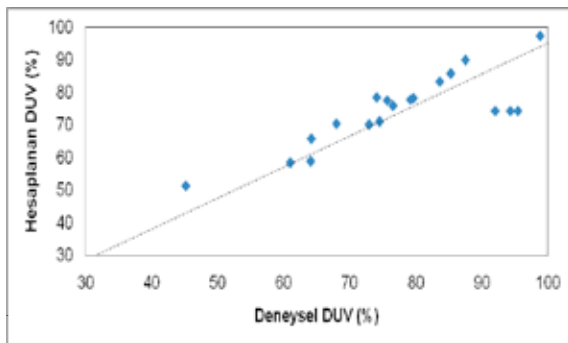
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneyleri sonucunda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi (DUV)'ni etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Çizelge 5'te verilen etki değerleri dikkate alınarak Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

K/S oranı (A), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi (B) ve sıcaklık (D) ana faktörlerinin DUV üzerinde pozitif yönde etkili olduğu gözlenmiş ancak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi (C) ana faktör etkisinin olmadığı saptanmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ile sıcaklığın birlikte (CD) girişim etkisinin pozitif yönde etkili olduğu görülmüştür, bu durumda yüksek sıcaklık değerlerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in indirgeyici etkisiyle Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözünmesi gerçekleşmektedir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Bağıntı 5). Deneysel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı

$$Y_{Fe_2O_3} = 74,413 + 1,775X_1 + 3,738X_2 + 7,937X_4 - 1,525X_1X_2 - 6,075X_1X_4 + 1,763X_2X_4 + 3,725X_3X_4$$

$$(R^2: 0,53) \quad (5)$$

Şekil 3'te deneysel ve hesaplanan DUV arasındaki dağılımın kısmen uyumlu olduğu görülmektedir.

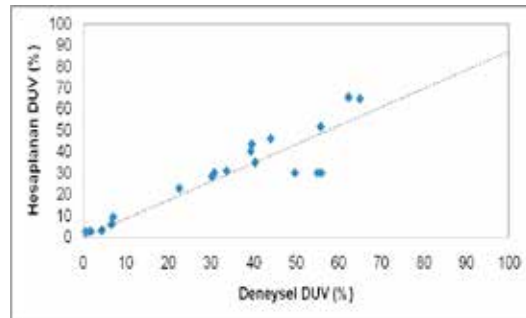
İkinci aşamada, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yerine organik bir asit olan sitrik asit kullanılarak yüksek verim elde edilmeye çalışılmıştır ancak elde edilen veriler H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi verileriyle (Çizelge 5) kıyaslandığında DUV'nin daha düşük olduğu görülmektedir. Deneysel sonuçlar ANOVA yöntemiyle değerlendirilip Çizelge 6'daki etkin değerler dikkate alınarak ana faktör ve girişim etkileri Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi deneylerinden elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi deneylerinde sıcaklık (D) ana faktörünün DUV üzerinde etkin olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklık değerlerinde yüksek liç verimleri elde edilmektedir. Diğer ana faktörlerin liç verimi üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir. Tüm faktörlerin birbirleri ile girişim etkisinin (ABCD) yüksek ve etkin olmasının nedeni olarak sıcaklık ana faktörünün diğer faktörler üzerinde baskın olması söylenebilir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Bağıntı 6). Deneysel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 5'te gösterilmiştir.



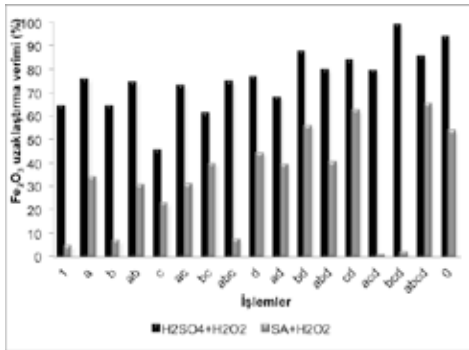
Şekil 5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle sitrik asit liçinde deneysel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırma veriminin dağılımı

$$Y_{Fe_2O_3} = 30,263 + 8,375X_4 + 4,238X_1X_2 - 3,475X_1X_3 - 2,937X_1X_4 - 4,675X_3X_4 + 6,287X_1X_2X_3 + 10,050X_1X_2X_4 + 6,188X_1X_3X_4 + 10,700X_1X_2X_3X_4$$

$$(R^2:0,82) \quad (6)$$

Şekil 5'te  $H_2O_2$  ilavesiyle sitrik asit liçinde deneysel ve hesaplanan DUV arasındaki dağılımın indirgeyici reaktif olarak  $H_2O_2$ 'in kullanıldığı  $H_2SO_4$  liçi deneylerinden elde edilen dağılım ile kıyaslandığında, daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Gerçekleştirilen tüm kimyasal liç testlerinin birbirleriyle karşılaştırılması ve deneysel koşullara bağlı olarak elde edilen DUV'nin gösterilmesi amacıyla,  $2^4$  tam faktöriyel deney tasarımına göre yapılan testler sonucunda Şekil 6'da indirgeyici reaktifler ilavesiyle asit liçi verileri karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir. 3 tekrarlı merkez nokta testlerinin yapıldığı deney verilerinin ortalama değerleri ise "0" işlem kodu ile gösterilmiştir.



Şekil 6. İndirgeyici reaktifler ilavesiyle asit liçi testleri sonucunda elde edilen  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimleri

### 3. SONUÇLAR

Karıştırma liçi deneyleri sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde,  $H_2O_2$  ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi deneyleri sonucunda %5 K/S oranında, 3 M  $H_2SO_4$  ve 1,0 M  $H_2O_2$  derişiminde, 90°C sıcaklıkta, 120 dk liç süresi sonunda, %98,9  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimi elde edilmiştir.  $H_2SO_4$  liçi ile elde edilen %86,5  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimi (Tuncuk ve Akcil, 2014),  $H_2O_2$ 'in indirgeyici reaktif olarak

kullanılması ile arttırılarak, yüksek  $Fe_2O_3$  uzaklaştırma verimleri elde edilmiştir.  $H_2O_2$  de oksalik ve sitrik asit gibi indirgeyici reaktiflerin varlığında  $H_2SO_4$  liçinde etkin bir alternatif reaktif olarak kullanılabilir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen  $H_2O_2$  ilavesiyle  $H_2SO_4$  liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 93 olarak belirlenmiştir.

$H_2O_2$  ilavesiyle sitrik asit liçi deneylerinde ise en yüksek DUV %65 olarak "abcd" testi (%20 K/S oranı, 1,5 M sitrik asit, %1 hacim  $H_2O_2$ , 90°C, 120 dk) ile elde edilmiştir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen  $H_2SO_4$  liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 83,8 olarak belirlenmiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen maksimum DUV ve beyazlık indeksi değerleri ile bu deneylerdeki optimum deney koşulları Çizelge 7'de verilmektedir.

Deneysel sonuçlar ve ANOVA sonuçları doğrultusunda kuvars cevherinin saflaştırılmasının ve elde edilen kuvars ürününün pazar değeri yüksek ve kaliteli ürün olarak elde edilmesinin hidrometalurjik bir süreç olan liç yöntemi ile mümkün olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş. bünyesinde elde edilen kuvars, cam ve seramik sektöründe, duvar ve yer karolarında, sır, sıhhi tesisat, porselen ve süs eşyalarının üretiminde, kompoze taş, boya, emaye, filtrasyon, silikon kablo ve ilgili diğer pek çok sektöre de hizmet vermektedir. Özellikle cam sektörünün kullanımına uygun üretilen kuvars, beyaz görünüş renkleri, metal ve metal oksit safsızlığı (düşük demir oksit içerikleri; 80-130 ppm  $Fe_2O_3$ ) ile kullanım alanı avantajı sağlamaktadır. Kompozit taş, seramik ve porselen üretiminde 300 ppm, boya üretiminde 250 ppm, silikon kablo, plastik, elektrot vb. üretiminde ise 140 ppm  $Fe_2O_3$  içerikli kuvars ürünleri üretilmektedir (Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş., 2013). Sonuç olarak, son yıllarda önem kazanan ileri teknoloji ürünlerinin üretimi aşamasında önemli rol oynayan kuvars, yüksek saflıkta (yüksek

Çizelge 7. Deneyler Sonucunda Optimum Deney Koşulları, Elde Edilen Maksimum DUV ve Beyazlık İndeksi Değerleri

Asit Liçi	Optimum deney koşulları	$Fe_2O_3$ (ppm)	DUV (%)	Beyazlık indeksi (L değeri)
$H_2SO_4 + H_2O_2$	%5 K/S, 3M $H_2SO_4$ , 1M $H_2O_2$ , 90°C, 120 dk	1	98,9	93,0
SA + $H_2O_2$	%20 K/S, 1,5M SA, %1 hacim $H_2O_2$ , 90°C, 120 dk	30,8	65,0	83,8

SiO<sub>2</sub>, düşük metal oksit içeriğine sahip) tercih edilmektedir. Bu nedenle özellikle bu sektörlerde hammadde olarak kullanılacak kuvarsın, ön saflaştırma işlemlerinden geçirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, çalışma kapsamında kullanılan kuvars cevheri fiziksel ve kimyasal zenginleştirme işlemlerinden geçirilmiş ve saflaştırılmış kuvars ürünü elde edilmiştir. Elde edilen en iyi ürünün SiO<sub>2</sub> içeriği %99,3, toplam safsızlığı (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> içeriği) ise 69,9 ppm olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında, kuvars ürününün ileri teknoloji ürünlerinde kullanılması amacıyla, sürdürülebilirlik çalışmaları ve pilot testler ile çevresel yönetimin ticari uygulamasının yapılabilirliği üzerine çalışmalar gerçekleştirilebilir.

## TEŞEKKÜR

Bu Ar-Ge ve Ür-Ge projesinin deneysel çalışmaları sırasında kuvars numunesini sağlayan, akredite olmuş Ar-Ge laboratuvarlarında analizleri gerçekleştiren Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'ye teşekkür ederiz. Ayrıca numunelerin analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Maden Yüksek Mühendisi Yasemin Candan'a ve projenin yürütülmesindeki yardımları için Mineral-Metal Kazanım ve Geri Dönüşüm Araştırma Grubu araştırmacılarına teşekkür ederiz. Bu proje çalışması, SDÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (Proje No: 1804-D-09 ve 2508-M-10) tarafından desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

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

Akçıl, A., Tuncuk, A., Devci, H., 2007; "Kuvarsın Safsızlaştırılmasında Kullanılan Kimyasal Yöntemlerin İncelenmesi", Madencilik, 46 (4), 3-10.

Alvarez, M., Rueda, E.H., Sileo, E.E., 2006; "Structural Characterization and Chemical Reactivity of Synthetic Mn-goethites and Hematites", Chemical Geology, 231, 288-299.

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

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

Arslan, V. ve Bayat, O., 2009; "Iron Removal from Turkish Quartz Sand by Chemical Leaching and Bioleaching", Minerals and Metallurgical Processing,

26 (1), 35-40.

Aydoğan, S., 2006; "Dissolution Kinetics of Sphalerite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid Medium", Chemical Engineering Journal, 123, 65-70.

Aydoğan, S., Aras, A., Uçar, G., Erdemoğlu, M., 2007; "Dissolution Kinetics of Galena in Acetic Acid Solutions with Hydrogen Peroxide", Hydrometallurgy 89, 189-195.

Banza, A.N., Quindt, J., Gock, E., 2006; "Improvement of the Quartz Sand Processing at Hohenbocka", International Journal of Mineral Processing, 79, 76-82.

Blesa, M.A., Morando, P., Regazzoni, A.E., 1994; "Chemical Dissolution of Metal Oxides", CRC Press, 401p, Boca Raton, USA.

Bonney, C.F., 1994; "Removal of Iron from Kaolin and Quartz: Dissolution with Organic Acids", Hydrometallurgy '94, Cambridge, United Kingdom, 313-323.

Cornell, R.M. ve Schwertmann, U., 1996; "The Iron Oxides". Structure, Properties, Reaction, Occurrence and Uses. VCH, 573 p, Weinheim, Germany.

Du, F., Li, J., Li, X., Zhang, Z., 2011; "Improvement of Iron Removal from Silica Sand using Ultrasound-assisted Oxalic Acid", Ultrasonics Sonochemistry, 18, 389-393.

El-Hazek, M.N., Lasheen, T.A., Helal, A.S., 2006; "Reductive leaching of manganese from low grade Sinai ore in HCl using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as reductant", Hydrometallurgy, 84, 187-191.

Glover, A.S., Rogers, W.Z., Barton, J.E., 2012; "Granitic Pegmatites: Storehouses of Industrial Minerals", Elements, 8, 269-273.

Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş., 2013. Erişim Tarihi: 07.11.2013. <http://www.kaltun.com.tr/urun.htm>

Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., Wu, B., 2010; "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant", Journal of Hazardous Materials, 176, 288-293.

Milton, J. ve Arnold, J., 1995; "Introduction to probability and statistics", McGraw-Hill, 505p, NewYork.

MINITAB 14, 2004; Statistical Software.

Montgomery, D.C., 1991; "Design and Analysis of Experiments", John Wiley & Sons, 649p, NewYork.

Özensoy, E., 1982; "Teknolojik ve bilimsel araştırmalarda modern deney tasarımı ve optimizasyon yöntemleri", M.T.A. Enstitüsü Yayınları, 24, 118s, Ankara.

Panias, D., Taxiarchou, M., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., 1996; "Thermodynamic Analysis of the Reactions of Iron Oxides: Dissolution in Oxalic

Acid", Canadian Metallurgical Quarterly, 35, 363-373.

Schwertmann, U., 1991; "Solubility and Dissolution of Iron Oxides", Plant and Soil, 130, 1-25.

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

Toro, L., Marabini, A.M., Paponetti, B., Passariello, B., 1993; "Process for Removing Iron from Kaolin, Quartz and Other Mineral Concentrates of Industrial Interest", United States Patent, Patent Number : 5,190,900.

Tuncuk, A., Akcil, A., 2014; "Removal of iron from quartz ore using different acids: a laboratory-scale reactor test study using a complete factorial design", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 35, 217-228.

Ubal dini, S., Piga, L., Fornari, P., Massidda, R., 1996; "Removal of Iron from Quartz Sands: A Study by Column Leaching Using a Complete Factorial Design", Hydrometallurgy, 40, 369-379.

Unimin, 2012; "Products and Applications", Erişim Tarihi: 17.11.2012. <http://www.unimin.com/applications.cfm?app=glass>

Vegliò, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P., Marabini, A.M., 1998; "Drum Leaching Tests in Iron Removal from Quartz Using Oxalic and Sulphuric Acids", International Journal of Mineral Processing, 54, 183-200.

Vegliò, F., Passariello, B., Abbruzzese, C., 1999; "Iron Removal Process for High-Purity Silica Sands Production by Oxalic Acid Leaching", Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 4443-4448.

Weigert, M., 2007; "The Impact of the Silicon Shortage", Thin Film Materials, 10, 10-11.