

PAPER DETAILS

TITLE: Fiziksel Zenginleştirme ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Kuvars Cevherinden Demir Uzaklastırma

AUTHORS: ATA UTKU AKÇIL,Aysenur TUNCUK,Yasemin CANDAN TOSUN,Mediha Demet OKUDAN

PAGES: 187-197

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/935968>



Fiziksel Zenginleştirme ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Kuars Cevherinden Demir Uzaklaştırma

Removal of Iron from Quartz Ore by Physical Enrichment and Hydrometallurgical Methods

**Yasemin Candan Tosun ¹, Ayşenur Tuncuk ², Mediha Demet Okudan ³, Ata
Akcil ^{4*}**

¹Girne Mah. Ormancı Cad. Park Flora Sitesi B Blok No:6/17 09100 Efeler, Aydın, TÜRKİYE

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Mineral-Metal Kazanım ve Geri Dönüşüm
Araştırma Grubu, 32260 Isparta, TÜRKİYE

³Sinop Üniversitesi, Sağlık Yüksekokulu, İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü, 57000, Sinop, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author*: ataakcil@sdu.edu.tr

Geliş Tarihi /Received: 14.05.2019

Kabul Tarihi / Accepted: 20.11.2019

Araştırma Makalesi/Research Article

DOI: 10.21205/deufmd.2020226419

Atıf şekli/ How to cite: TOSUN, Y.C., TUNCUK, A., OKUDAN, M.D., AKCİL, A. (2020). Fiziksel Zenginleştirme ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Kuvars Cevherinden Demir Uzaklaştırma. DEUFMD 22(64),187-197.

Öz

Kuarsın saflaştırılması, içeriğindeki demirin kimyasal yöntemlerle uzaklaştırılıp öncelikli olarak cam, elektronik, deterjan, seramik, boya, refrakter, metalürji sanayilerinde kullanılabilecek hale getirilmesi açısından önemlidir. Bu çalışmada kuvars cevherlerinden özellikle demir gibi safsızlıkların fiziksel ve kimyasal yöntemler ile uzaklaştırılması ve yüksek saflıkta, nitelikli ürün eldesi laboratuvar ölçeğinde araştırılmıştır. Yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı ile manyetik özelliğe sahip safsızlıklar uzaklaştırılmış, liç testlerinde ise farklı asitlerin performansı, sıcaklık, liç süresi, katı/sıvı oranı, ve asit derişimi gibi parametrelerin demir uzaklaştırma verimine etkisi incelenmiştir. Başlangıçta 400 ppm Fe₂O₃ içeriğine sahip kuvars örneği ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Fe₂O₃ içeriği 37,8 ppm'e düşürülmüş, beyazlık indeksi değeri de 87,43'den 96,81'e yükseltilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Demir uzaklaştırma, Fiziksel ve kimyasal ayırma, Kuvars, Liç, Saflaştırma

Abstract

Removal of impurities (iron in particular) from quartz using aqueous chemical processes is important for its potential use in many industries including detergent, ceramics, paint, refractory, metallurgy and, in particular, glass and electronic industries to fulfill the desired requirements by these industries for high quality quartz as raw material. In this study the removal of impurities, iron in particular, from the quartz ore by physical and chemical methods with the aim of producing high quality quartz with desired specifications were investigated on laboratory scale. Impurities with magnetic properties were removed by high field intense magnetic separator and in leaching tests, the influence of various factors including the performance of acids, reagent type/concentration, temperature, leaching time and solid/liquid ratio and extent of the removal of iron were studied. After the experimental studies with quartz sample, Fe₂O₃ content was decreased to 37,8 ppm from 400 ppm, whiteness index was also increased to 96,81 from 87,43.

Keywords: Iron removal, Physical and chemical separation, Quartz, Leaching, Purification

1. Giriş

Kuvars, yeryüzünde en bol miktarda bulunan mineraldir. Yüksek saflıkta kuvars, 50 ppm'den az safsızlık içerir [1]. Günümüzde gelişmiş malzemelerin çoğunun hammaddesi kuvarsa dayanmaktadır [2]. Kuvars, silikon bakımından zengin ayırt edici özelliklere sahip olmakla birlikte uygulamaları seramikten yarı iletkenler [3], yüksek sıcaklıklı lamba tüpleri [4], mikroelektronik [5], telekomünikasyon [6] ve silikon solar üretimi [7, 8] gibi ileri teknoloji alanlarına kadar çeşitlilik göstermektedir.

Kuvarsın endüstriyel olarak kullanılabilirliğini belirleyen en önemli etkenlerden birisi demir içeriğidir. Kuvars cevherlerinin büyük bir kısmı %0,2-3 demir oksit içermektedir [9]. Optik fiber, cam, seramik ve refrakter maddelerin üretimi için kullanılan kuvarsın demir içeriği, optik fiberlerin iletimini bozması, seramik ürünlerin renk kalitesini düşürmesi, refrakter maddelerin erime noktasını düşürmesi nedeniyle zararlıdır. Bu yüzden kuvars cevherlerinin bu sektörlere uygun bir ham madde olarak kabul edilebilmeleri için içerdikleri istenmeyen minerallerin veya metallerin uzaklaştırılması gerekir [10,11].

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 [9,12-15]. Fiziksel yöntemlerin uygulanabilirliği, fiziksel ve kimyasal olarak mineral bünyesinde yeterince serbest bulunmayan safsızlıkları uzaklaştırmak için etkili olmadığında, demir oksidi uzaklaştırmak için yüksek işletme maliyetleri ve çevresel riskler açısından endüstriyel ölçekte oldukça kısıtlı bir kullanıma sahip olmalarına rağmen kimyasal [11,16] ve biyolojik yöntemler de kullanılabilmektedir [17].

Endüstriyel uygulamalar doğrultusunda demir miktarını azaltmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin literatürdeki uygulamaları bilinmektedir. Al Maghrabi (2004), Jeddah (Suudi Arabistan) maden yatağındaki silika kumlarını saflaştırmak ve demir safsızlıklarını gidermek için çeşitli yöntemlerin kombinasyonlarını araştırmıştır. Manyetik ayırma ile birlikte gerçekleştirilen sallantılı masa testleri sonucunda demir içeriğinin %0,05

Fe_2O_3 'e düştüğü ve manyetik ayırma ile flotasyon testleri sonucu, demir içeriğinin %0,1 Fe_2O_3 'e indirgendiği gözlemlenmiştir [18]. Hacifazlioglu vd. (2016), silis kumunun liç yöntemiyle saflaştırılmasında farklı organik (sitrik, tartarik, oksalik) ve inorganik asitlerin (HF , HCl , H_2SO_4) verimliliğini araştırmışlardır. En yüksek Fe_2O_3 ve TiO_2 giderim verimleri sırasıyla, 40°C sıcaklıkta, 2 saat liç süresinde, 800kg/t oksalik asit (OA) ilavesi ile %35,19 ve %34,78 olarak elde edilmiştir. Ayrıca inorganik asitler arasından en yüksek Fe_2O_3 giderim verimi, 40°C sıcaklıkta, 2 saat liç süresinde, 800kg/t HF ile %64,81 olarak elde edilirken en yüksek TiO_2 giderim verimi, 40°C sıcaklıkta, 2 saat liç süresinde, 800kg/t HCl ile %38,26 olarak elde edilmiştir [19]. Suratman (2015), kuvars kumu numunesine uyguladığı oksalik asit (OA) liçinde asit derişimi, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin demir uzaklaştırma verimine etkisini incelemiştir. Belirlenen optimum koşullarda (0,3M OA, 40°C ve pH:1) 4 saat sonunda %82 demir uzaklaştırma verimi ile %97,77 saflıkta SiO_2 verimi elde etmiştir [20]. Tuncuk ve Akcil (2014), kuvars cevherine farklı asitler (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HClO_4 , NTA) ile liç işlemleri uygulayarak yüksek derecede demir uzaklaştırma verimleri elde etmişlerdir. En yüksek Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi, 90°C sıcaklıkta, 1 M H_2SO_4 ve % 10 k/s oranında 120 dak. liç süresinde %86,6 olarak elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar doğrultusunda HCl 'nin de, kuvars içindeki demirin uzaklaştırılması için etkili bir asit olduğu, %20'lik bir k/s oranıyla aynı şartlarda %86,5 verim elde edildiği görülmüştür [12].

Zenginleştirmede en ekonomik yöntemler fiziksel zenginleştirme yöntemleridir. Genellikle tipik bir kuvars temizleme prosesi kırma, öğütme, yıkama ve boyut sınıflandırma aşamalarını içerir. Bu basamaklar fiziksel olarak bağlanmış safsızlıkları ve suda çözünabilen 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 [21]. Kuvarsitin verimli hale

getirilmesinde kullanılan en etkili yöntemler, düşük yoğunluklu manyetik alanda yaş manyetik ayırma ve kuvarsın ters flotasyon yöntemleridir [22].

Mekanik aktivasyon (mekanik öğütme), reaktantların temasını ve etkileşimini arttırmak için öğütme işlemiyle tanecik boyutunun azaltıldığı ve homojenliğin artırıldığı etkili bir yöntemdir [23-25]. Yüzeyleri kil ve demir oksitle kaplanmış kuvars taneleri, çelik bir tank içinde birbirlerine ters yönde dönen pervaneli karıştırıcılar yardımıyla temizlenebilir. Bu yöntemde taneler arası sürtünme ve tane yüzeylerinin aşınmasının sağlanabilmesi için pulp oranının yaklaşık %70-80 arasında olması gerekir [21]. Liç işlemleri, kaolen ve kuvars gibi cam, kağıt ve seramik endüstrileri için önemli olan minerallerden ve diğer endüstriyel hammaddelerden demirin uzaklaştırılmasında büyük öneme sahiptir [9-12, 16, 26-33]. Günümüzde en çok kullanılan yöntemler kimyasal yöntemler olup, düşük pH'da yüksek seviyelerde demir uzaklaştırılması ve beyaz kuvars elde edilmesi amacıyla güçlü indirgeyici ortamlardan yararlanılmasına dayanmaktadır [27, 34, 35]. Kuvarsda demir ve diğer kirlenici 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 [36].

Bu araştırmanın amacı, fiziksel yöntemlerle sınırlı ölçüde değerlendirilebilen kuvars cevherinden demir içeriği düşük, yüksek saflıkta ve katma değeri yüksek bir ürün eldesi için laboratuvar çapta potansiyel bir fiziksel ve kimyasal zenginleştirme yönteminin geliştirilmesidir. Manyetik zenginleştirme ve liç işlemleri ile yüksek kalitede cam ve seramik üretiminde, fiber optik ve özel cam uygulamalarında ve silikon üretiminde kullanılacak nitelikte, demir içeriği düşük (<100 ppm Fe_2O_3) ve yüksek saflıkta kuvars üretimi hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Liç testlerinde kullanılacak kuvars cevheri, Aydın Çine bölgesinde faaliyet gösteren özel bir madencilik şirketine ait Çallı ocağından temin edilmiştir. Muğla ili Karpuzlu-Milas bölgesinde

işletilmekte olan kuvars cevherlerinin yaklaşık rezervleri 5 milyon tonun üzerinde olup, Fe_2O_3 içeriği 400 ppm'dir. Kuvars 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. Çalışmaların ilk aşamasında fiziksel ve kimyasal ön hazırlık testleri yürütülmüştür. Fiziksel ön hazırlık testlerinde, safsızlıkların tane boyutuna göre dağılımı irdelenmiş, sınıflandırma-yıkama ve manyetik ayırma yöntemleri ile ön zenginleştirme testleri gerçekleştirilerek safsızlıkların ayrılabilirliği araştırılmıştır.

2.2. Metot

2.2.1. Kimyasal liç testleri öncesi numune hazırlama işlemleri

Aydın-Muğla bölgesinde Çallı ocağına ait kuvars numunesinin liç işlemlerine hazır hale getirilmesi için %100'ü -500 μm altında öğütülmüştür. Liç için besleme boyutu, yapılan detaylı literatür çalışmalarına dayanılarak ve laboratuvar imkanları göz önüne alınarak -500 μm olarak belirlenmiştir. 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. Temsili numuneler öncelikli olarak elek analizlerine tabi tutulmuştur. Kuvars cevheri liç deneylerinin yapılabilmesi için gerekli olan malzemenin %100'ünün -500 μm altında öğütülmüş olarak kullanılması amacıyla, bilyalı (çelik, seramik, alümina) değirmen (laboratuvar tip, Ünal Mühendislik) ve titreşimli halkalı (tungsten karbit öğütme seti ile) değirmen (Fritsch Pulverisette 9) tiplerinde öğütme deneyleri yapılmıştır. Liç testlerinde özellikle Fe_2O_3 uzaklaştırılması amacıyla cevherin kimyasal yapısına kirlilik açısından en az Fe_2O_3 etkisi gösteren değirmen tipi alümina bilyalı değirmen olarak tespit edilerek kimyasal liç işlemi için gerekli olan kuvars numunesi bu

değirmen koşullarına göre -500 µm boyutunda öğütülüp liç işlemlerine hazır hale getirilmiştir.

Belirli boyutlarda sınıflanan numuneler kimyasal analiz ve beyazlık indekslerinin belirlenmesi amacı ile belirli miktarlarda alınarak analizleri yapılmıştır. Numunelere ait beyazlık indeksi değerleri beyazlık test cihazı (PTA Elrepho, 450 TS) ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. Manyetik ayırma yöntemi ile ön zenginleştirme testleri

Kuvars cevherindeki manyetik özellik gösteren safsızlıkları, kimyasal liç testleri öncesi uzaklaştırmak amacıyla yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı (Aksa Magnet D10015-3) kullanılarak kuru manyetik ayırma yöntemi ile zenginleştirme işlemi uygulanmıştır.

Kırma ve öğütme işlemlerinden geçen kuvars cevheri, 100*1500mm boyuta sahip 3 katlı tamburlu manyetik ayırıcıda fiziksel olarak zenginleştirilmiştir. Aksa Magnet D10015-3 model tamburlu manyetik ayırıcı ile -500 µm tane boyutuna sahip kuvars cevherinin besleyici bantta homojen olarak manyetik zenginleştirilmesi sağlanmıştır. Cihazın manyetik indüksiyonu 14000 gauss olup çalışma kapasitesi 1,2 t/s'dir.

Yapılan fiziksel zenginleştirme sonucunda elde edilen zenginleştirilmiş kuvars cevherine liç testleri uygulanmıştır.

2.2.3. Kimyasal liç testleri

Tanımlayıcı detaylı mineralojik, fiziksel ve kimyasal analizler sonrası yapılan teorik değerlendirmeler ışığında, laboratuvar ölçekli liç testleri gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar çalışmalarında kırılmış ve öğütülmüş cevher örnekleri kullanılmıştır. Kimyasal liç testlerinde; sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO₃) ve H₂SO₄+oksalik asit (OA) reaktifleri kullanılmıştır. Liç testleri sabit ve değişken parametreleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Kimyasal liç testleri 600 ml'lik cam kapaklı beherlerde 300 ml çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Deney numuneleri ısıtıcı manyetik karıştırıcı (Velp) ve Dijital Overhead teflon uçlu karıştırıcı (Heidolph RZR-2021) kullanılarak 200 dev/dak karıştırma hızında karıştırılmış ve liç işlemleri sonunda numuneler filtre kağıdında süzülüp yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur. Kimyasal analiz için hazır olan numune XRF cihazında (Spectro

Xepos) okutularak kimyasal analiz sonuçları elde edilmiştir. Uzaklaştırma verimleri, liç testleri sonunda elde edilen katı faz üzerinde yapılan kimyasal analiz sonuçları ile başlangıç içerikleri dikkate alınarak Denklem 1'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ uzaklaştırma verimi} = (A-B) / A \times 100 \quad (1)$$

A: Liç testleri öncesi cevherdeki Fe₂O₃ ya da TiO₂ içeriği,

B: Liç testleri sonrası cevherdeki Fe₂O₃ ya da TiO₂ içeriği

Tablo 1. Liç testleri sabit ve değişken parametreleri

Parametreler	Açıklama
Cevher tipi (sabit)	Kuvars (Aydın, Çine Çallı Ocağı)
Karıştırma hızı (sabit)	200 dev/dak
Asit derişimi (değişken)	0,05-0,1-0,25-0,5-1-2M
Katı/sıvı oranı (k/s) (değişken)	%2-5-10-20
Sıcaklık (değişken)	60-70-80-90°C
Liç süresi (değişken)	30-60-120-180 dak
İndirgeyici reaktif derişimi (oksalik asit) (değişken)	5-10-20 g/L

3. Bulgular

3.1. Deneylerde kullanılan cevherin özellikleri

Liç testlerinde kullanılacak kuvars cevheri Aydın Çine bölgesinde faaliyet gösteren özel bir madencilik şirketine ait Çallı ocağından temin edilmiştir. Muğla ili Karpuzlu-Milas bölgesinde işletilmekte olan Çallı ocağına ait cevherlerin yaklaşık rezervi 5 milyon tonun üzerinde olup, Fe₂O₃ içeriği 400 ppm ve TiO₂ içeriği 540 ppm olarak belirlenmiştir (Tablo 2).

Her bir elek fraksiyonundaki kuvarsın kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla tane boyut sınıflandırması yapılmıştır. Elek analizi yapılan kuvars numunelerinden alınan temsili numunelerin kimyasal analizleri yapılmış, elde edilen kimyasal analiz sonuçları tüvenan numunenin kimyasal analiz sonucu ile Tablo 3'te karşılaştırılmıştır. Elek fraksiyonlarına göre elde edilen analiz sonuçları incelendiğinde özellikle ince fraksiyonlarda (-106 µm) Al₂O₃, Fe₂O₃ ve TiO₂ içeriğinin arttığı görülmektedir.

Tablo 2. Tüvenan kuvars cevherinin kimyasal analizi

Metal Oksitler	%
SiO ₂	98,90
Al ₂ O ₃	0,56
Fe ₂ O ₃	0,040
TiO ₂	0,054
CaO	0,08
MgO	0,09
Na ₂ O	0,07
K ₂ O	0,06
A.Z.	0,15

Kırma ve öğütme işlemlerinin ardından liç işlemleri için hazır hale getirilmiş kuvars numunesinin Fe₂O₃ içeriği 440 ppm ve TiO₂ içeriği 641,4 ppm olarak belirlenmiştir.

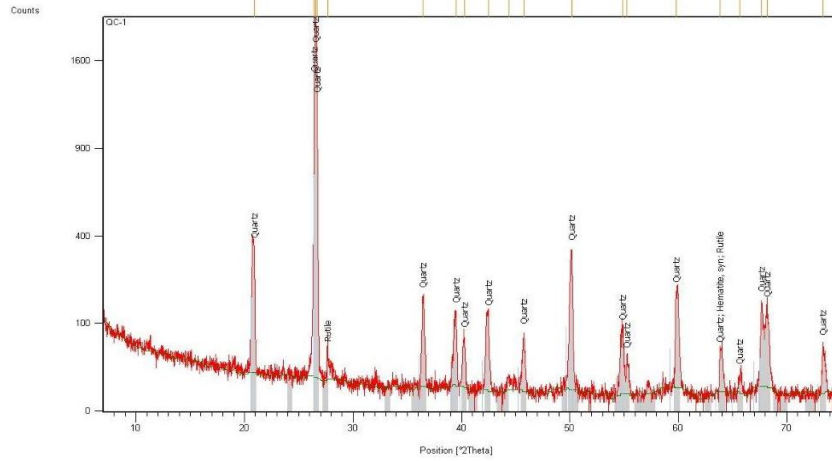
Tablo 3. Kuvars numunesine ait boyut fraksiyonlarındaki elek aralıkları ve kimyasal analiz sonuçları

Açıklama	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	A.Z.
Tüvenan kuvars	98,90	0,56	0,040	0,054	0,08	0,09	0,07	0,06	0,15
-4+2mm	99,29	0,23	0,028	0,029	0,03	0,09	0,12	0,03	0,15
-2+1mm	99,30	0,21	0,023	0,025	0,05	0,09	0,12	0,03	0,15
1+500µm	99,44	0,14	0,024	0,020	0,03	0,07	0,10	0,02	0,15
-500+425µm	99,41	0,11	0,023	0,020	0,04	0,06	0,17	0,02	0,15
-425+300µm	99,47	0,12	0,021	0,025	0,04	0,06	0,10	0,02	0,15
-300+212µm	99,45	0,12	0,015	0,034	0,04	0,06	0,12	0,02	0,15
-212+106µm	98,74	0,49	0,042	0,044	0,06	0,15	0,28	0,05	0,15
-106+75µm	96,57	1,71	0,086	0,053	0,12	0,41	0,76	0,16	0,15
-75+63µm	95,60	2,30	0,101	0,058	0,19	0,44	0,99	0,18	0,15
-45µm	94,82	2,61	0,180	0,287	0,44	0,41	0,92	0,18	0,15

3.2. Mineralojik analiz değerlendirmeleri

Kuvars numunesine ait XRD analiz sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Elde edilen XRD analiz sonuçlarına göre örnekteki kuvars mineralinin yanı sıra rutil ve hematit de tespit edilmiştir. Ayrıca, yapılan makroskobik ve mikroskobik incelemelerde kuvars örneğinde Fe₂O₃ taşıyıcı

mineraller olarak; hematit (kuvarsların üzerinde sıvamalar ve kuvars çatlaklarının arasını doldurmuş şekilde) ve mika (çoğunlukla muskovit, biyotit ve az miktarda flogopit minerali olarak) yer almaktadır. Kuvars cevherinin beyazlık "L" değeri beyazlık indeksi testi ile 87,43 olarak belirlenmiştir.

**Şekil 1.** Kuvars numunesinin XRD analiz sonuçları

3.3. Manyetik ayırma yöntemi ile ön zenginleştirme testleri

Yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı ile yapılan fiziksel ön zenginleştirme işlemleri sonucunda elde edilen kuvars örneğinin kimyasal analizi Tablo 4'de verilmiştir. Kırma ve öğütme işlemlerinin ardından kuvars cevherinde 440 ppm olan Fe_2O_3 içeriği 335 ppm'e, 640 ppm olan TiO_2 içeriği ise 555 ppm'e düşürülmüştür. Beslenen kuvars cevherindeki toplam Fe_2O_3 ve TiO_2 içeriğinin yaklaşık %18'i bu devrede cevherden uzaklaştırılmıştır.

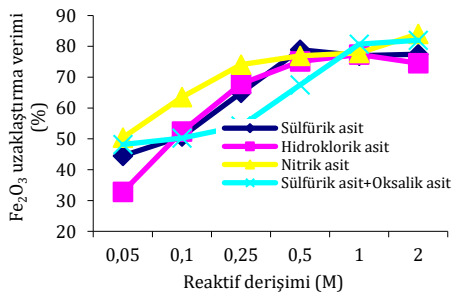
Tablo 4. Manyetik ayırma yöntemi sonrası kuvars örneğinin kimyasal analizi

Metal Oksitler	%
SiO_2	98,83
Al_2O_3	0,607
Fe_2O_3	0,0335
TiO_2	0,0555
CaO	0,084
MgO	0,131
Na_2O	0,096
K_2O	0,069
A.Z.	0,15

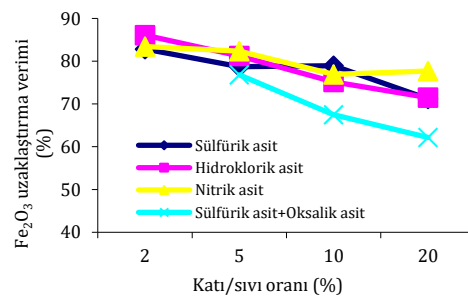
3.4. Kimyasal liç testleri

Kimyasal liç deneylerinde; H_2SO_4 , HCl, HNO_3 ve H_2SO_4 +oksalik asit (OA) kullanılmıştır. Diğer asitlere göre daha düşük asit derişimlerinde yüksek uzaklaştırma verimleri elde edilmesinden dolayı oksalik asit ile yapılan liç testlerinde H_2SO_4 tercih edilmiştir. H_2SO_4 liçinde indirgeyici reaktif olarak oksalik asit kullanılmasının sebebi, iyi bir indirgeyici reaktif

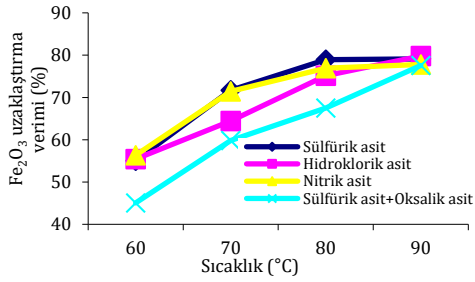
olması, demir ile iyi bir kompleks oluşturma özelliğine sahip olması ve kuvvetli bir asit olmasıdır. Oksalik asit kullanılarak yapılan liç işlemlerinde, çözünen demir atık liç çözeltisinden demir oksalat olarak çöktürülebilir ve bu çökelekler kalsinasyon ile saf Fe_2O_3 'e dönüştürülebilir [10]. Isıtma ve karıştırma kontrollü liç düzeneklerinde gerçekleştirilen kuvars liç testleri farklı asit derişimi, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve liç süresi değerlerine bağlı olarak Fe_2O_3 uzaklaştırma verimlerinin belirlenmesi ile kuvarsın saflaştırılmasında parametrelerin etkisi değerlendirilmiştir. Değişken parametrelerin etkisini belirlemek ve liç testleri uygun aralıklarının tespiti için yapılan testler sonucunda, 4 farklı asit türü ile yapılan liç testlerinde farklı asit derişimlerinde, farklı katı/sıvı oranlarında, farklı sıcaklıklarda ve farklı liç sürelerinde elde edilen Fe_2O_3 uzaklaştırma verimleri (%) sırasıyla Şekil 2-6'da gösterilmiştir. Deney parametrelerinde, parametre aralıkları belirlenirken minimum asit sarfiyatıyla yüksek verimler elde edilmesi planlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Fe_2O_3 uzaklaştırma verimlerinin değişken parametreler ile değişimleri incelenerek en yüksek verimleri elde etmek amacıyla liç testlerinde kullanılacak olan en uygun koşullar belirlenmiştir. Buna göre, Tablo 5'de verilen koşullarda yapılan liç testleri sonucunda elde edilen Fe_2O_3 ve TiO_2 uzaklaştırma verimleri, Tablo 6'da ise deneysel işlemler öncesi ve sonrası kuvars örneğinin karşılaştırılması verilmiştir.



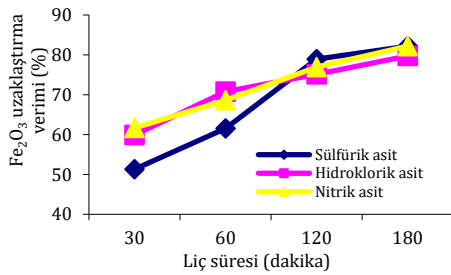
Şekil 2. Fe_2O_3 uzaklaştırma verimine asit derişiminin etkisi (sabit parametreler; k/s oranı: %10, sıcaklık: 80°C ve liç süresi: 120 dak)



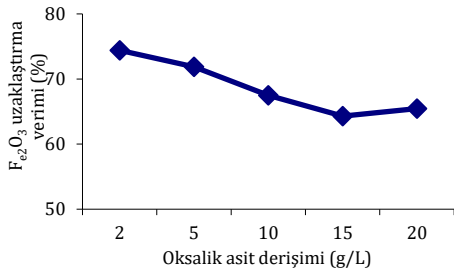
Şekil 3. Fe_2O_3 uzaklaştırma verimine katı/sıvı oranının etkisi (sabit parametreler; asit derişimi: 0,5 M, sıcaklık: 80°C ve liç süresi: 120 dak)



Şekil 4. Fe₂O₃ uzaklaştırma verimine sıcaklığın etkisi (sabit parametreler; k/s oranı: %10, asit derişimi: 0,5 M ve liç süresi: 120 dak)



Şekil 5. Fe₂O₃ uzaklaştırma verimine liç süresinin etkisi (sabit parametreler; k/s oranı: %10, asit derişimi: 0,5M ve sıcaklık: 80°C)



Şekil 6. Fe₂O₃ uzaklaştırma verimine oksalik asit derişiminin etkisi (sabit parametreler; H₂SO₄ derişimi: 0,5M k/s oranı: %10, ve sıcaklık: 80°C)

Şekil 2'de H₂SO₄, HCl, HNO₃, ve H₂SO₄+OA reaktiflerinin farklı derişim değerlerinde, %10 k/s oranı ile 80°C'de 120 dak süresince yapılan liç testleri sonunda, reaktif türü ve derişiminin Fe₂O₃ uzaklaştırma verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. HNO₃ ve H₂SO₄+OA reaktifleri ile yapılan liç testlerinde 2M reaktif derişiminde en yüksek Fe₂O₃ uzaklaştırma verimleri elde edilmiştir. HNO₃ ve H₂SO₄+OA liçinde derişimin 0,5M'dan 2M'a artmasıyla Fe₂O₃ uzaklaştırma verimlerinin sırasıyla %76,93 den %84,06'ya ve

%67,49'dan %81,94'e yükseldiği görülmektedir. H₂SO₄ ve HCl liçi için; 0,5M reaktif derişiminden sonraki yüksek H₂SO₄ derişimlerinde liç verimlerinde hafif bir azalma görülmektedir. HCl reaktifi ile yapılan liç testlerinde ise en yüksek liç veriminin 1M reaktif derişiminde elde edildiği (%77,34) 1M reaktif derişiminden sonraki yüksek HCl derişimlerinde liç verimlerinde azalma olduğu görülmektedir.

Şekil 3'de katı/sıvı oranının etkisi 80°C sıcaklık, 0,5M H₂SO₄, HCl, HNO₃, ve H₂SO₄+OA derişimlerinde ve 120 dak liç koşullarında test edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda katı oranının artmasıyla birlikte, H⁺ iyonu tüketiminin fazla olması nedeniyle, liç verimi düşme eğilimi göstermiştir. Diğer reaktiflerle kıyaslandığında en yüksek Fe₂O₃ uzaklaştırma verimi (%86,06), HCl liçinde ve düşük katı/sıvı oranında (%2) elde edilmiştir.

Şekil 4 ve Şekil 5'de sıcaklık ve liç süresinin etkisine bakıldığında her bir reaktif türü için sıcaklık ve liç süresi arttıkça Fe₂O₃ uzaklaştırma verimlerinin de arttığı tespit edilmiştir. 90°C'de elde edilen liç verimleri birbirine yakın olmakla birlikte en yüksek liç verimi (%79,79) 90°C de HCl liçi ile elde edilmiştir (Şekil 4). Liç süresine bakıldığında en yüksek verimlerin (%82,18) 180 dak liç süresinde H₂SO₄ ve HNO₃ liçi ile elde edildiği görülmektedir (Şekil 5).

Şekil 6'da indirgeyici reaktif olarak oksalik asidin kullanıldığı H₂SO₄ liçi deneylerinde bu reaktifin liç verimine etkisi incelenmiştir. 2 g/L oksalik asit ilavesiyle en yüksek liç verimi (%74,42) elde edilirken bu değer artırıldığında liç veriminin giderek düştüğü görülmektedir. Mineral yüzeyindeki FeC₂O₄ oluşumu, mineralin pasifleşmesine ve demir çözünme veriminin düşük olmasına neden olabilmektedir [37]. H₂SO₄ liçi verimleri ile oksalik asidin liç verimine etkisi karşılaştırıldığında, H₂SO₄+OA liç verimlerinin daha düşük olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte, Şekil 2'de elde edilen oksalik asit ilavesiyle yapılan H₂SO₄ liçi testlerinde Fe₂O₃ uzaklaştırma verimleri incelendiğinde, %10 k/s oranı ile 80°C'de 120 dak süresince yapılan liç testleri sonunda 2M H₂SO₄ derişimi ve 10 g/L oksalik asit ilavesiyle %81,94 Fe₂O₃ uzaklaştırma verimine ulaşılmıştır. Bu durum, H₂SO₄ ile oksalik asidin birbirlerine olan oranlarının da çözünme verimlerini etkilediğini göstermektedir.

Tablo 5. En uygun kimyasal liç koşulları ve elde edilen Fe₂O₃ – TiO₂ uzaklaştırma verimleri

Test no	Asit derişimi	K/S oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Fe ₂ O ₃ verimi (%)	uzaklaştırma verimi (%)	TiO ₂ uzaklaştırma verimi (%)
1	0,5 M H ₂ SO ₄	2	90	180	84,18		30,78
2	1 M HCl	2	90	180	88,72		32,54
3	2 M HNO ₃	5	90	180	85,04		27,28
4	2 M H ₂ SO ₄ 10 g/L OA	5	90	180	86,15		22,69
5	0,5 M H ₂ SO ₄ 2 g/L OA	5	90	180	84,87		31,15

Tablo 6. Deneyisel işlemler öncesi ve sonrası kuvars örneğinin karşılaştırılması

Açıklama	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Beyazlık İndeksi (L)
Tüvenan kuvars (Barmac kırıcı çıkışı)	0,0400	0,0540	87,43
Alümina bilyalı değirmende öğütme sonrası kuvars	0,0440	0,06414	89,93
Manyetik ayırma sonrası kuvars	0,0335	0,05553	90
Liç testleri sonrası kuvars	0,00378	0,03746	96,81

4. Tartışma ve Sonuç

Günümüzde genellikle cam sektöründe kullanılan kuvarsın fiber optik, özel cam uygulamaları, silikon üretimi ve elektronik 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, süper iletken manyetik ayırma) etkinliğinin düşük olması, kimyasal demir uzaklaştırma yöntemlerinin önemini arttırmaktadır. Bu çalışmada kimyasal liç testleri öncesinde manyetik ayırmanın etkinliği test edilerek hem fiziksel hem kimyasal yöntemler bir arada uygulanarak kuvarstaki demir içeriğinin istenilen sınır değerlere azaltılması amaçlanmaktadır. Şekil 7' de kuvars numunesinden metal oksitlerin uzaklaştırılmasına ait yapılan çalışmalar sonucu geliştirilen akım şeması verilmektedir.

Bu çalışmalarda ilk aşamada, kuvarsın fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri dikkate alınarak, fiziksel zenginleştirme yöntemi (manyetik ayırma) ile başlanmış ve elde edilen kuvars örneğine kimyasal zenginleştirme yöntemi (asit liçi) uygulanmıştır. Yapılan deneyisel işlemler sonucunda kuvars numunesindeki Fe₂O₃ miktarı 37,8 ppm'e

düşürülerek %88,72 Fe₂O₃ giderim verimi, TiO₂ miktarı ise 374,6 ppm'e düşürülerek %32,54 TiO₂ giderim verimi elde edilmiştir. Başlangıçta beyazlık indeksi (L) değeri 87,43 olan kuvars cevherinin yapılan fiziksel ve kimyasal işlemler sonucunda beyazlık indeksi (L) 96,81'e yükselmiştir.

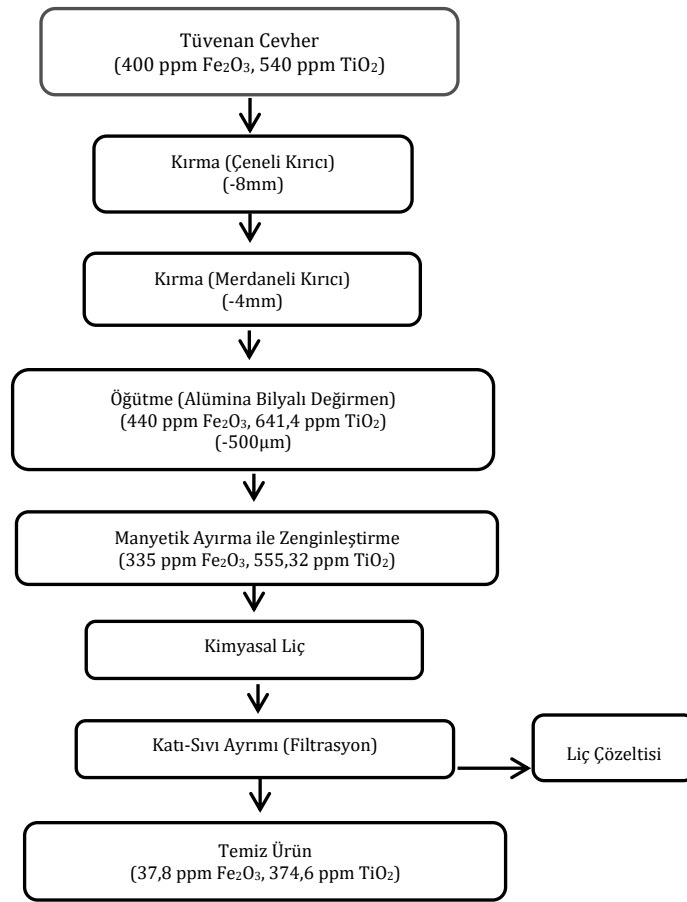
Sonraki çalışmalarda, daha ince öğütme işlemleri gerçekleştirilerek, çatlakların arasında düşük serbestleşme boyutuna sahip olan ve düşük uzaklaştırma verimleri elde edilen TiO₂ içerikleri de yapılacak olan liç testleri sonunda daha yüksek çözünme oranları göstererek, yüksek uzaklaştırma verimleri elde edilebilir. H₂SO₄ – oksalik asit oranları ile Fe₂O₃ ve TiO₂ çözünme verimleri arasındaki ilişki üzerine ileri çalışmalar gerçekleştirilebilir.

Boya sektörünün kullanımına uygun üretilen mikronize kuvars ürününde, minimum 94,50 beyazlık indeksi (L) değeri istenmektedir. Elde edilen temiz ürün, endüstriyel açıdan istenilen beyazlık derecesini karşılamaktadır. Bu çalışma kapsamında, özellikle cam sektörünün kullanımına uygun Aydın Çine bölgesinden temin edilen kuvars, özellikle beyaz görünüş renkleri, metal ve metal oksit safsızlığı (düşük titan ve demir oksit içerikleri; 80-130 ppm Fe₂O₃) ve uygun tane dağılımlarına sahiptir.

Kuvars numunesinin temin edildiği tesisin minimum 80 ppm Fe₂O₃ içerikli, yüksek

beyazlık indeksi değerlerine sahip ürün ihraç ettiği düşünüldüğünde, yapılacak çalışmalarla ürün kalitesi artırılarak, yüksek saflıkta ve katma değeri yüksek ürün eldesi sağlanabilir. Ülkemizde daha yüksek Fe_2O_3 içeriklerine sahip kuvars yatakları bulunduğu ve özellikle elektronik sektörü için çok daha düşük Fe_2O_3 içeriğine (1-10 ppm) sahip kuvars talep edildiği de göz önüne alınırsa, yapılan deneyler

sonunda elde edilen veriler ışığında özel tesisler kurularak sahip olduğumuz kuvarsların istenilen özelliklere göre işlenmesiyle, optik cam ve elektronik sektörlerinde kullanımı artırılabilir.



Şekil 7. Kuvars cevherinin manyetik ayırma ve liç yöntemleri sonrası önerilen akım şeması

Teşekkür

Bu çalışmanın deneysel işlemleri sırasında kuvars numunesini sağlayan, akredite olmuş Ar-Ge laboratuvarlarında analizleri gerçekleştiren Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'ye teşekkür ederiz. Ayrıca çalışmaların yürütülmesindeki yardımları için Mineral-Metal Kazanım ve Geri Dönüşüm Araştırma Grubu araştırmacılarına teşekkür ederiz. Bu çalışma, SDÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (Proje No: 2217-YL-10) tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] Breiter, K., Svojtka, M., Ackerman, L., Švecová, C. 2012. Trace Element Composition of Quartz from the Variscan Altenberg-Teplice Caldera (Krušné Hory/Erzgebirge Mts, Czech Republic/Germany): Insights into the Volcano-Plutonic Complex Evolution, *Chemical Geology*, Cilt. 326-327, s. 36-50. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.07.028
- [2] Boussaa, A.S., Kheloufi, A., Zaourar, B.N. 2017. Characterization of Impurities Present on Tihimatin (Hoggar) Quartz, Algeria, *Journal of African Earth Sciences*, Cilt.135, s. 213-219. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2017.09.001
- [3] Conibeer, G. Wurfl, I.P., Hao, X., Di, D., Lin, D. 2012. Si Solid-State Quantum Dot-Based Materials for Tandem Solar Cells, *Nanoscale Research Letters*, Cilt.7, s. 2-7. DOI: 10.1186/1556-276X-7-193
- [4] Yu, Y., Ming, P., Zhou, S. 2014. Numerical Study on Transient Heat Transfer of a Quartz Lamp Heating System, *Mathematical Problems in Engineering*, Cilt.2014, 11s. DOI: 10.1155/2014/530476
- [5] O'Sullivan, C.K., Guilbault, G. G. 1999. Commercial Quartz Crystal Microbalances Theory and Applications, *Biosensors & Bioelectronics*, Cilt.14, No. 8-9, s. 663-670. DOI: 10.1016/S0956-5663(99)00040-8
- [6] Booth, C.F. 1941. The Application and Use of Quartz Crystals in Telecommunications, *Electrical Engineers-Part III: Communication Engineering*, including the Proceedings of the Wireless Section of the Institution, *Journal of the Institution*, Cilt.88, No. 2, s. 97. DOI: 10.1049/ji-3-1.1941.0011
- [7] Nohira, T., Yasuda, K., Ito, Y. 2003. Pinpoint and Bulk Electrochemical Reduction of Insulating Silicon dioxide to Silicon, *Nature Materials*, Cilt.2, s. 397-401. DOI: 10.1038/nmat900
- [8] Jin, X., Gao, P., Wang, D., Hu, X., Chen, G.Z. 2004. Electrochemical Preparation of Silicon and its Alloys from Solid Oxides in Molten Calcium Chloride, *Angewandte Chemie - International Edition*, Cilt.43, No. 6, s. 733-736. DOI: 10.1002/anie.200352786
- [9] Banza, A.N., Quindt, J., Gock, E. 2006. Improvement of the Quartz Sand Processing at Hohenbocka, *International Journal of Mineral Processing*, Cilt.79, No. 1, s. 76-82. DOI: 10.1016/j.minpro.2005.11.010
- [10] Taxiarchou, M., Papias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A. 1997. Removal of Iron from Silica Sand by Leaching with Oxalic Acid, *Hydrometallurgy*, Cilt.46, No. 1-2, s. 215-227. DOI: 10.1016/S0304-386X(97)00015-7
- [11] Akcil, A., Tuncuk, A. 2006. Kaolenlerin Safsıztırılmasında Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerin İncelenmesi, *Kil Bilimi ve Teknoloji Dergisi*, Cilt.1, No. 2, s. 59-69.
- [12] Tuncuk, A., Akcil, A. 2014. Removal of Iron from Quartz Ore Using Different Acids: A Laboratory-Scale Reactor Study, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Cilt.35, No. 4, s. 217-228. DOI: 10.1080/08827508.2013.825614
- [13] Cao, W., Xia, G., Lu, M., Huang, H., Xu, Y. 2016. Iron Removal from Kaolin Using Binuclear Rare Earth Complex Activated Thiourea Dioxide, *Applied Clay Science*, Cilt. 126, s. 63-67. DOI: 10.1016/j.clay.2016.03.002
- [14] Kheloufi, A. 2009. Acid Leaching Technology for Obtaining a High-Purity of Silica for Photovoltaic Area, *Chemical Engineering Transactions*, Cilt.17, s. 197-202. DOI: 10.3303/CET0917034
- [15] Ledgerwood, J., Westhuyzen, P. 2011. The Use of Sulphuric Acid in the Mineral Sands Industry as a Chemical Mechanism for Iron Removal, *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 6th Southern African Base Metals Conference*, s. 169-186.
- [16] Zhang, Z., Li, J., Li, X., Huang, H., Zhou, L., Xiong, T. 2012. High Efficiency Iron Removal from Quartz Sand Using Phosphoric Acid, *International Journal of Mineral Processing*, Cilt. 114-117, s. 30-34. DOI: 10.1016/j.minpro.2012.09.001
- [17] Štyriaková, I., Mockovčiaková, A., Štyriak, I., Kraus, I., Uhlik, P., Madejová, J., Orolínová, Z. 2012. Bioleaching of Clays and Iron Oxide Coatings from Quartz Sands, *Applied Clay Science*, Cilt. 61, s. 1-7. DOI: 10.1016/j.clay.2012.02.020
- [18] Al-Maghribi, M.N.H., 2004. Improvement of Low-Grade Silica Sand Deposits in Jeddah Area, *Engineering Sciences*, Cilt.15, No. 2, s. 113-128. DOI: 10.4197/eng.15-2.8.
- [19] Hacıfazlıoğlu, H., Terzi, M., Tombal, T.D., Kurşun, I. 2016. Silis Kumunun Liç Yöntemi ile Saflaştırılmasında Organik ve İnorganik Asitlerin Verimliliğinin Araştırılması, *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt. 3, No. 4, s. 11-18.
- [20] Suratman, S. 2015. Removal of Metallic Impurities from Quartz Sand Using Oxalic Acid, *Indonesian Mining Journal*, Cilt.18, No. 3, s. 133-141. DOI: 10.30556/imj.Vol18.No3.2015.262
- [21] Anonim, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Toprak Sanayii Hammaddeleri III (Kuvars kumu, Kuvarsit, Kuvars) Çalışma Grubu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı, 37s., Ankara.
- [22] Liu, A., Fan, M., Fan, P. 2014. Interaction Mechanism of Miscible DDA-Kerosene and Fine Quartz and Its Effect on the Reverse Flotation of Magnetic Separation Concentrate, *Minerals Engineering*, Cilt.65, s. 41-50. DOI: 10.1016/j.mineng.2014.05.008
- [23] Ashrafi, H., Emadi, R., Foroushani, Z.R. 2015. Synthesis and Characterization of Mullite-Zirconia Nanostructured Composite by Combined Mechanical Activation and Reaction Sintering, *Advanced Powder Technology*, Cilt. 26, No. 5, s. 1452-1457. DOI: 10.1016/j.japt.2015.08.001

- [24] Baláž, P., Achimovičová, M. 2006. Mechano-Chemical Leaching in Hydrometallurgy of Complex Sulphides, *Hydrometallurgy*, Cilt.84, No. 1-2, s. 60-68. DOI: 10.1016/j.hydromet.2006.04.006
- [25] Goktas, M. 2018. Cevher Hazırlamada Mekanik Aktivasyon Uygulamaları, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, Cilt. 57, No. 1, s. 57-66.
- [26] Ubaldini, S., Piga, L., Fornari, P., Massida, R. 1996. Removal of Iron from Quartz Sands: A study by Column Leaching Using a Complete Factorial Design, *Hydrometallurgy*, Cilt.40, No. 3, s. 369-379. DOI: 10.1016/0304-386X(95)00012-6
- [27] Šuba, J., Štyriaková, D. 2015. Iron Minerals Removal from Different Quartz Sands, *Procedia Earth and Planetary Science*, Cilt. 15, s. 849-854. DOI: 10.1016/j.proeps.2015.08.136
- [28] 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
- [29] Bonney, C. F. 1994. Removal of Iron from Kaolin and Quartz: Dissolution with Organic Acids, *Hydrometallurgy* '94, Cambridge, United Kingdom, s. 313-323.
- [30] Veglio, 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*, Cilt. 54, No. 3-4, s. 183-200. DOI: 10.1016/S0301-7516(98)00014-3
- [31] Vegliò, F., Passariello, B., Abbruzzese, C. 1999. Iron Removal Process for High-Purity Silica Sands Production by Oxalic Acid Leaching, *Industrial Engineering Chemistry Research*, Cilt. 38, No. 11, s. 4443-4448. DOI: 10.1021/ie990156b
- [32] Du, F., Li, J., Li, X., Zhang, Z. 2011. Improvement of Iron Removal from Silica Sand Using Ultrasound-Assisted Oxalic Acid, *Ultrasonics Sonochemistry*, Cilt.18, No. 1, s. 389-393. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.07.006
- [33] Veglio, F., Toro, L. 1994. Process Development of Kaolin Pressure Bleaching Using Carbohydrates in Acid Media, *International Journal of Mineral Processing*, Cilt.41, No. 3-4, s. 239-255. DOI: 10.1016/0301-7516(94)90031-0
- [34] Cameselle, C., Núñez, M.J., Lema, J.M. 1997. Leaching of Kaolin Iron-Oxides with Organic Acids, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Cilt. 70, No. 4, s. 349-354. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199712)70:4
- [35] Tuncuk, A., Ciftlik, S., Akcil, A. 2013. Factorial Experiments for Iron Removal from Kaolin by Using Single and Two-Step Leaching with Sulfuric Acid, *Hydrometallurgy*, Cilt. 134-135, s. 80-86. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.02.006
- [36] Cameselle, C., Núñez, M.J., Lema, J.M., 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 and Biotechnology* Cilt.14, No. 3-4, s. 288-292. DOI: 10.1007/BF01569941
- [37] Akcil, A., Tuncuk, A., Deveci, H., 2007. Kuvarsın Saflaştırılmasında Kullanılan Kimyasal Yöntemlerin İncelenmesi. *Madencilik Dergisi*, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Dergisi, 46, 4, 3-10.