



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BÖHMİT ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE
ENDÜSTRİYEL ALUMİNA ÜRETİMİNE ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

ÖMER FARUK TOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz - 2021

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

ÖMER FARUK TOY tarafından hazırlanan "*BÖHMİT ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ENDÜSTRİYEL ALUMİNA ÜRETİMİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI*" adlı tez çalışması 01/07/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Ramazan KARSLIOĞLU

Danışman

Doç. Dr. Sema VURAL

Üye

Dr. Öğr.Üyesi Hakan Burak KARADAĞ

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. S. Savaş DURDURAN

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

ÖMER FARUK TOY

Tarih: 01/07/2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÖHMIT ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ENDÜSTRİYEL ALUMİNA ÜRETİMİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖMER FARUK TOY

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sema VURAL

2021, 69 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Ramazan KARSLIOĞLU

Doç. Dr. Sema VURAL

Dr. Öğr.Üyesi Hakan Burak KARADAĞ

Boksit mineralinden başlanarak metalik alüminyuma kadar üretim yapan entegre tesislerden birisi olan Eti Alüminyum A.Ş. Seydişehir işletmesi, cevherden başlayıp saf metal üretimi yapan Dünya’da ender tesislerdendir. Eti Alüminyum A.Ş. aynı zamanda ülkemizdeki tek alüminyum hidroksit üreticisi konumundadır ve Türkiye’de çıkarılan böhmitik yapıdaki boksit madenine de sahiptir.

Boksit mineralinden elde edilebilen alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$), böhmit ($AlOOH$), bayerit, diaspor yapılarının kristal yapıları farklı olup üretimi ve kullanım alanları da farklılık göstermektedir. Dünyada önemi giderek artan ve kullanım alanı da oldukça fazla olan böhmitik alüminyum hidroksitin üretimi ülkemizde yapılmamaktadır.

Alüminyum tuzlarından ve alüminyum hidroksit gibi kaynaklardan kristallendirme ve hidrotermal proses ile üretimi yapılabilen böhmit; katalizör, cam, absorban, kompozit dolgu maddesi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Bu çalışmada gibsitik alüminyum hidroksit kaynağından başlanarak hidrotermal proses ile böhmit sentezi yapılmıştır. Hidrotermal proseste çeşitli sıcaklık, reaksiyon süresi

ve ortam pH'ının etkilerinin araştırılması amacıyla çeşitli deneyler gerçekleştirildikten sonra optimum şartlar 200°C, 60 dakika ve pH=7 olarak belirlenmiştir. Deneylerden elde edilen numunelerin safsızlık analizleri X-ışınları floresans (XRF) (Thermo Arl advant'x) spektroskopisi, kristal yapı analizi X-ışınları kırınımı (XRD) (Gnr Explorer) spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yapısal analizde FTIR (Nicolet iS5) ve Raman (Renishaw Invia Reflex Confocal) spektroskopilerinden faydalanılmıştır. Üretilen tozların parçacık boyut analizleri Malvern 2000S cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca morfolojik özelliklerin belirlenmesinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Leo-Evo 40xVP) kullanılmıştır.

Deneyler sonucunda elde edilen böhmit yapısında soda miktarının %80 oranında azaltılarak saflığı yüksek böhmit elde edildiği belirlenmiştir. Sentezlenen böhmit kullanılarak %99,9 saflıkta düşük sodalı ve yüksek alfa fazında kristallenmiş alümina elde edilmiştir. Böhmit kalsinasyonu ile hazırlanan bu ürün, firmanın hali hazırda ticari olarak ürün listesinde bulunan alfa-alumina ile karşılaştırılarak ürün kalitesindeki değişim araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre böhmit üzerinden hazırlanan alümina %80 daha az sodalı, %99,9 saflıktadır. Ayrıca elde edilen ürünün nihai ürüne kadar geçireceği işlemlerin enerji hesaplamaları ve piyasa değeri dikkate alınarak yapılan değerlendirmelerde ürünün ticari değerinin de %50 oranında arttığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Böhmit Sentezi, Hidrotermal Sentez, Böhmit, Yüksek Saflıkta Alümina

ABSTRACT

MS/PH.D THESIS

BOEHMIT PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF ITS EFFECTS ON INDUSTRIAL ALUMINA PRODUCTION

ÖMER FARUK TOY

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED
SCIENCE OF NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE / DOCTOR OF
PHILOSOPHY IN MECHANICAL ENGINEERING**

Doç. Dr. Sema VURAL

2021, 69 Pages

Jury

Doç. Dr. Ramazan KARSLIOĞLU

Doç. Dr. Sema VURAL

Dr. Öğr.Üyesi Hakan Burak KARADAĞ

Eti Aluminum A.Ş Seydişehir facility, which is one of the integrated facilities producing from bauxite mineral to metallic aluminum, is one of the rare facilities in the world that starts from ore and produces pure metal. Eti Aluminum A.Ş is also the only aluminum hydroxide producer in our country and has a boehmitic bauxite mine extracted in Turkey.

The crystal structures of aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmite (AlOOH), bayerite and diaspor, which can be obtained from bauxite, are different, and their production and usage areas also differ. The production of boehmitic aluminum hydroxide, which is increasingly important in the world and its usage area is quite high, is not made in our country.

Bohmite, which can be produced by crystallization and hydrothermal process from aluminum salts and sources such as aluminum hydroxide; It has a wide range of applications such as catalyst, glass, absorbent, composite filler.

In this study, boehmite was synthesized by hydrothermal process starting from gibbsitic aluminum hydroxide source. After various experiments were carried out to investigate the effects of various temperatures, reaction times and ambient pH in the hydrothermal process, the optimum conditions were determined as 200°C, 60 minutes and pH=7. The impurity analyzes of the samples obtained from the experiments were performed using X-ray fluorescence (XRF) (Thermo Arl advant'x) spectroscopy, crystal structure analysis using X-ray diffraction (XRD) (Gnr Explorer) spectroscopy. In addition, FTIR (Nicolet iS5) and Raman (Renishaw Invia Reflex Confocal) spectroscopies were used in structural analysis. Particle size analyzes of the produced powders were carried out with the Malvern 2000S device. In addition, scanning electron microscopy (SEM) (Leo-Evo 40xVP) was used to determine morphological features.

As a result of the experiments, it was determined that the amount of soda in the bohmite structure obtained was reduced by 80% and high purity bohmite was obtained. By using the synthesized boehmite, 99.9% pure low-sodium and high alpha phase crystallized alumina was obtained. This product, which was prepared with Böhmit calcination, was compared with alpha-alumina, which is currently in the product list of the company, and the change in product quality was investigated. According to the data obtained, the alumina prepared from bohmite has 80% less soda and 99.9% purity. In addition, it has been determined that the commercial value of the product has increased by 50% in the evaluations made by considering the energy calculations of the processes that the obtained product will go through until the final product and market value.

Keywords: Boehmite Synthesis, Hydrothermal Synthesis, Boehmite, High Purity Alumina

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımı destekleyen, yürütülmesinde ve oluşturulmasında bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Sema VURAL 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimini destekleyen Eti Alüminyum A.Ş.'nin Yönetim Kurulu Üyesi Sayın Şaban CENGİZ'e ve Genel Müdürü Sayın Mehmet ARKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı Eti Alüminyum A.Ş. Kalite Kontrol ve Arge Müdürlüğü Laboratuvarında yürütme fırsatı veren Yöneticilerime ve Kalite Kontrol ve Arge Müdürlüğü çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesine 2113MER03001 numaralı projeyle destek veren Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim.

Eğitim ve çalışma hayatımın her adımında beni destekleyen ve yalnız bırakmayan Eşim Ayşenur'a ve oğlum Muhammed Eymen'e sonsuz teşekkür ederim.

ÖMER FARUK TOY

KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
ÖNSÖZ	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Alüminyum Trihidroksit (ATH).....	2
1.1.1. Üretim yöntemi	4
1.1.1.1. Asidik ve alkali yöntem	5
1.2. Böhmit	5
1.3. Gama Alümina.....	8
1.4. Alüminyum Oksit.....	10
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	14
2.1. Bayer Prosesiyle Alümina Üretimi	14
2.2. Böhmit Üretim Yöntemleri	15
2.2.1. Hidrotermal yöntemi.....	15
2.2.2. Kristalizasyon yöntemi	30
2.3. Tezin Amacı	33
3. MATERYAL VE METOD	35
3.1. Kullanılan Cihazlar	35
4. SONUÇLAR	40
4.1. Optimum PH Koşulunun Araştırılması	40
4.2. Optimum Sıcaklık ve Reaksiyon Süresinin Araştırılması	43
5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	53
EKLER	70
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
1.1 Alüminyum hidroksitin termal dönüşümü [6] [7]	2
1.2 Gibsitik alüminyum hidroksitin 100 °C'den 1200 °C'ye kalsine edilme- siyle elde edilen XRD paterni [12]	3
1.3 Alüminyum hidroksitin sınıflandırılması [13]	4
1.4 Genel asit proses akım şeması [13]	6
1.5 Böhmitin (a ve b) altıgen ve (c ve d) eşkenar dörtgen kristalinin TEM görüntüsü [33]	8
1.6 Sentetik Böhmitin kristal şekillerini gösteren mikrograflar [46]	9
1.7 Gama alümina birim hücresi, kırmızı: Oksijen, açık pembe: Alüminyum [60]	9
1.8 Gama alümina yüzeyinde -OH bağlanma şekline göre gösterimi [61]	10
1.9 600, 700, 800, 900 °C 'de kalsine edilen Böhmitin XRD paterni[80]	11
1.10 Alümina numunelerinin FESEM görüntüsü [82]	12
2.1 Bayer prosesinin yıllara göre değişimi [89]	14
2.2 Taze jel, 4 gün katkısız beklemiş ve 3, 7 ve 15 gün saf suyla seyreltmış olarak sentezlenen böhmitin xrd paterni [93]	16
2.3 Böhmit oluşumunun farklı aşamalarda gösterimi [94]	17
2.4 Hidrotermal hidroliz ürünlerinin XRD paterni (a) alüminyum 2-bütoksit, (b) alüminyum 2-propoksi, (c) alüminyum 2-etoksietoksit ve (d) modifiye alüminyum 2-butoksit [95]	18
2.5 Böhmit nanoparçacık düzeneğinin şematik gösterimi ve şekillendirme işlemi sırasında evrimi [96]	19
2.6 Böhmitin 100 000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü [98]	19
2.7 Böhmitin a) 3dk c) 60dk e) 240 dk öğütme sonucu SEM görüntüsü [99]	20
2.8 Bayerit, psödo, amorf ve böhmitin morfolojik olarak karşılaştırılması [91]	21
2.9 a) Orjinal böhmit 550 °C 'de b) 5dk c) 10dk d) 15 dk kalsinasyon son- rası XRD paterni [92]	22
2.10 a) Başlangıç ürünü χ -Al ₂ O ₃ b) 190 °C ph:4 60 dakika c)180 °C ph:9.2 60 dakika hidrotermal sentez sonrası SEM görüntüsü [100]	23

2.11 Sol patern; 150 °C açık kapta reaksiyon a) 0 saat b) 1 saat c) 2 saat d) 2.5 saat e) 3.5 saat f) 4 saat g) 5.5 saat ve h) 24 saat. Sağ patern; 150°C kapalı kapta reaksiyon a) 0 saat b) 1 saat c) 2 saat d) 2.5 saat e) 3 saat f) 3.5 saat g) 4 saat h) 4.5 saat i) 5.5 saat j) 8.5 saat k) 25 saat [102]	24
2.12 Sentezlenen Böhmitin a)TEM , b) SAED ve c)HRTEM görüntüleri [103]	24
2.13 725 °C’de 1 saatte ateş zaiyatı analizi [104]	25
2.14 Sentezlenen Böhmitin TEM görüntüsü [110]	26
2.15 TEM görüntüleri a) altıgen plaka Böhmit kristalleri b) fiber psödo Böhmit c) altıgen Böhmit kristalleri d) çubuksu Böhmit kristalleri [113]	27
2.16 PH’ın boehmit nanokristallerinin büyümesi üzerindeki etkisinin gösterimi [114]	28
2.17 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan kurutulan ve kalsine edilen alüminaların XRD paterni [116]	28
2.18 Çöken yaş jelin buharlaştırılmasıyla elde edilen böhmitin FTIR analizi a) pH 5 b) pH 7 c) pH 10 [118]	29
2.19 Farklı basınçlardaki tane boyut dağılımı [120]	29
2.20 Bayer Prosesi ve böhmit üretim akım şeması [128]	31
2.21 a) 100.3 °C ve 0.1 molar NaCl ‘de ΔG_r reaksiyona karşı dengeye yakın Böhmit kristalizasyon hızları b) 50 °C ve 0.1 molar NaCl ‘de ΔG_r reaksiyona karşı dengeye yakın gibsit kristalizasyon hızları [131]	32
3.1 Karakteristik radyasyon modeli [135]	36
3.2 IR spektrumunda gerçekleşen titreşim hareketleri [138]	38
4.1 pH 3, 5 ve 7 asetik asit ve pH 5 nitrik asit ile sentezlenen böhmitin XRD paterni	41
4.2 PH 3, 5 ve 7 asetik asit ve pH 5 nitrik asit ile sentezlenen böhmitin TGA-DSC analizi	42
4.3 PH 3, 5 ve 7 asetik asit ve pH 5 nitrik asit ile sentezlenen böhmitin FTIR analizi	43
4.4 PH 5 ve 7 asetik asit ve pH 5 nitrik asit ile sentezlenen böhmitin Raman analizi	44

4.5	Asetik asit ile a)pH 3 b)pH 5 c)pH 7 ve nitrik asit d)pH 5 ile sentezlenen böhmitin SEM görüntüsü	45
4.6	180 °C 'de 30, 60 ve 180 dakika böhmit sentezinin XRD sonuçları	46
4.7	200 °C 'de 30, 60, 180 ve 300 dakika böhmit sentezinin XRD sonuçları .	47
4.8	220 °C 'de 30, 60 ve 180 dakika böhmit sentezinin XRD sonuçları	48
4.9	200 °C'de 30, 60 ve 180 dakikada sentezlenen böhmitin TGA-DSC grafığı	48
4.10	200 °C'de 30, 60 ve 180 dakikada sentezlenen böhmitin FTIR grafığı ...	49
4.11	200 °C'de 30, 60 ve 180 dakikada sentezlenen böhmitin Raman grafığı .	49
4.12	200 °C'de 30, 60 ve 180 dakikada sentezlenen böhmitin SEM görüntü- leri	50
4.13	200 °C'de 30, 60 ve 180 dakikada sentezlenen böhmitin SEM görüntü- leri	50

TABLÖLER LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Dünya Alümina üretimi, Boksit madeni üretimi ve Boksit rezervi [4], [5]	1
1.2 Alüminyum hidroksitin yapısal özellikleri [11]	3
1.3 Alüminyum hidroksitin kullanım alanları	4
1.4 Alümina numunelerinin kristalinitesi [32]	7
1.5 Alüminanın Kostik miktarına göre kullanım alanları [83]	13
2.1 Hidrotermal sentez sırasında sıcaklıkla pH değişimi tablosu. Alüminyum konsantrasyonu 0,2 M, Al/Üre: 2 [97]	17
2.2 Farklı Alümina/Kostik(A/C) oranlarında sodyum alüminat ile böhmit kristalizasyonu [129]	31
3.1 Alüminyum hidroksitin kimyasal ve fiziksel özellikleri	35
3.2 Böhmitin literatürde verilen IR piklerinin görevleri [99]	39
4.1 PH 3, 5 ve 7 asetik asit ve pH 5 nitrik asit ile sentezlenen böhmitin XRF analizleri	41
4.2 180, 200 ve 220 °C 'de 30, 60 ve 180 dakikada sentezlenen böhmitin %Na ₂ O değişimi	45
4.3 Kalsine böhmit ve referans alüminanın (Etialü 301) kimyasal ve fiziksel özellikleri	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al_2O_3	: Alüminyum oksit
$Al(OH)_3$	: Alüminyum hidroksit
Na_2O	: Sodyum hidroksit
SiO_2	: Silisyum oksit
Fe_2O_3	: Demir oksit
TiO_2	: Titanyum dioksit
SO_4	: Sülfat
$NaAlO_2$	: Sodyum alüminat
$NaAl(OH)_4$	: Sodyum alüminat
HNO_3	: Nitrik asit
H_2O_4	: Sülfürik asit
H_2O	: Su
α	: alfa
γ	: gama
δ	: delta
η	: eta
χ	: chi

Kısaltmalar

ATH	: Alüminyum hidroksit veya Alüminyum tri-hidroksit
XRF	: X-ray floresans
XRD	: X-ray difraktometresi
A.Z	: Ateş zaiyatı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi
BET	: Yüzey alanı ölçüm
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi

1. GİRİŞ

Alüminyum (Al) yer kabuğunda en bol bulunan üçüncü elemettir. Saf halde bulunmaz, çoğunlukla silis, demir gibi oksitli bileşiklerle birlikte bulunur. Dünyada Alüminyum üretiminde en çok kullanılan cevher boksittir. Boksit cevheri %30-60 oranında alüminyum oksit içerir [1].

Endüstriyel olarak alüminyum hidroksitin üretimi 1875 yılına dayanmaktadır ve Le Chatelier prosesine göre üretim gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki yıllarda elektroliz işlemiyle metalik alüminyum üretime başlanması sonucu alümina ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu ihtiyacı karşılamak için de 1886 yılında Bayer prosesi geliştirilmiştir [2].

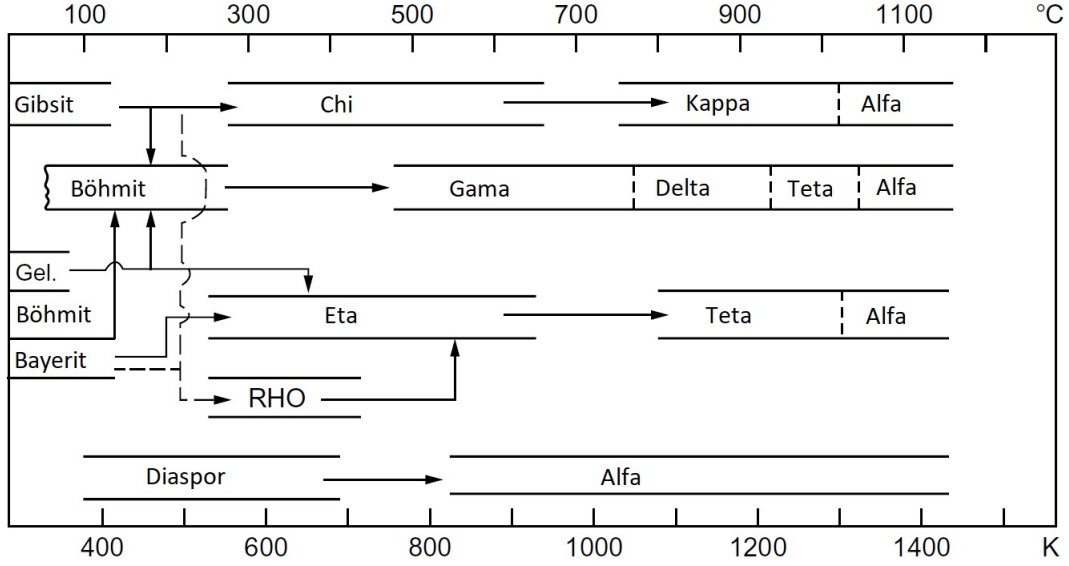
Boksit 2020 yılında kritik hammaddeler arasına alınarak önemini daha da artırmıştır [3]. Ülkelerde bulunan boksit miktarları aşağıda Tablo 1.1 'de görüldüğü gibi değişiklik göstermektedir.

Tablo 1.1. Dünya Alümina üretimi, Boksit madeni üretimi ve Boksit rezervi [4], [5]

	Alümina (bin ton)		Boksit (bin ton)		Rezerv (ton)
	2018	2019 ¹	2018	2019 ¹	
ABD	1,570	1,600	W	W	20,000
Avusturalya	20,400	20,000	86,400	100,000	6,000,000
Brezilya	8,100	8,900	29,000	29,000	2,600,000
Kanada	1,570	1,500	-	-	-
Çin	72,500	73,000	79,000	75,000	1,000,000
Gine	180	300	57,000	82,000	7,400,000
Hindistan	6,430	6,700	23,000	26,000	660,000
Endonezya	1,000	1,000	11,000	16,000	1,200,000
Jamaika	2,480	2,100	10,100	8,900	2,000,000
Malezya	-	-	500	900	110,000
Rusya	2,760	2,700	5,650	5,400	500,000
Suudi Arabistan	1,770	1,800	3,890	4,100	200,000
Vietnam	1,310	1,300	4,100	4,500	3,700,000
Türkiye	162	170	500 ²	500 ²	422,000
Diğer ülkeler	11,400	12,000	17,000	15,000	5,000,000
¹ Tahmini					
² Alümina üretimi için işlenen miktar, ihraç rakamları hariç					

Alüminyum hidroksit, Bayer Prosesiyle boksit mineralinden elde edilir. Alüminyum

hidroksitin kalsine edilmesiyle alümina üretilir. Alüminyum hidroksit ve alümina birçok sektörde ana hammadde olarak kullanılmaktadır. Alüminanın tane boyutu, safsızlık ve alfa fazı bileşimine göre de farklı kullanım alanları vardır. Alüminyum hidroksitin 100-1200 °C sıcaklıkta kalsine edilmesiyle elde edilen geçiş alüminaları Şekil 1.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Alüminyum hidroksitin termal dönüşümü [6] [7]

Türkiye’de boksit mineralinden başlayarak alüminyum hidroksit, alümina ve birincil alüminyum olarak adlandırılan Al metali üretimi yapan tek fabrika Eti Alüminyum A.Ş.’dir. Fabrika yıllık 550.000 ton boksit işlemektedir [8] ve buna karşılık 400.000 ton alüminyum hidroksit, 250.000 ton alümina ve 80.000 ton alüminyum metali üretimi yapmaktadır.

Boksit minerali Toros dağlarından çıkarılmakta ve böhmik faza sahiptir. Böhmik boksitler 220-250 °C’de otoklavda çözünebilmektedir. Boksitin işlenmesiyle alümina, alüminyum vb ürünler üretilmesinin yanında termal olarak aktifleştirilmiş boksit, kirli sulardaki flor adsorpsiyonunda kullanılmaktadır [9].

1.1. Alüminyum Trihidroksit (ATH)

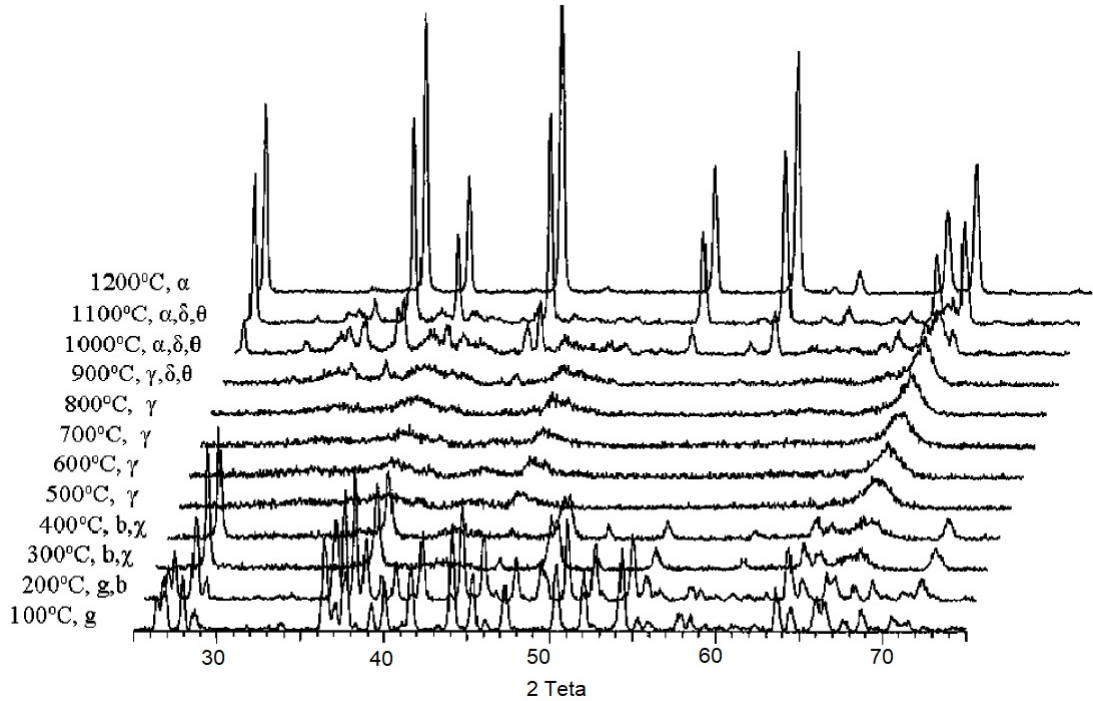
Alüminyum trihidroksit(ATH), literatürde alüminyum hidroksit olarak da adlandırılan, endüstride ise hidrat olarak kullanılan bir birleşiktir. Bayer prosesiyle üretilen sodyum alüminat çözeltisinin 50-70 °C’de kristallendirilmesiyle üretilmektedir[10].

Başlangıç minerali ve proses şartları değiştiğinde farklı fazlarda alüminyum hidroksit üretimi mümkündür. Gibsit, bayerit, böhmit gibi farklı kristal yapıda bulunabilen alüminyum hidroksit aşağıda Tablo 1.2’de görüldüğü gibi aynı fazda farklı kristal yapılar bulunabilmektedir.

Tablo 1.2. Alüminyum hidroksitin yapısal özellikleri [11]

Faz	Formül	Kristal Sistem	Uzay Grubu	Birim Hücredeki Molekül
Gibsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoklinik	C_{2h}^5	4
Gibsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Triklinik	-	16
Bayerit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoklinik	C_{2h}^5	2
Nordstrandit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Triklinik	C_1^1	2
Böhmit	AlOOH	Ortorombik	D_{2h}^{17}	2
Diaspor	AlOOH	Ortorombik	D_{2h}^{16}	2
Tohđit	$5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hegzagonal	C_{6v}^4	1
Korindon	Al_2O_3	Hegzagonal	D_{3d}^6	2

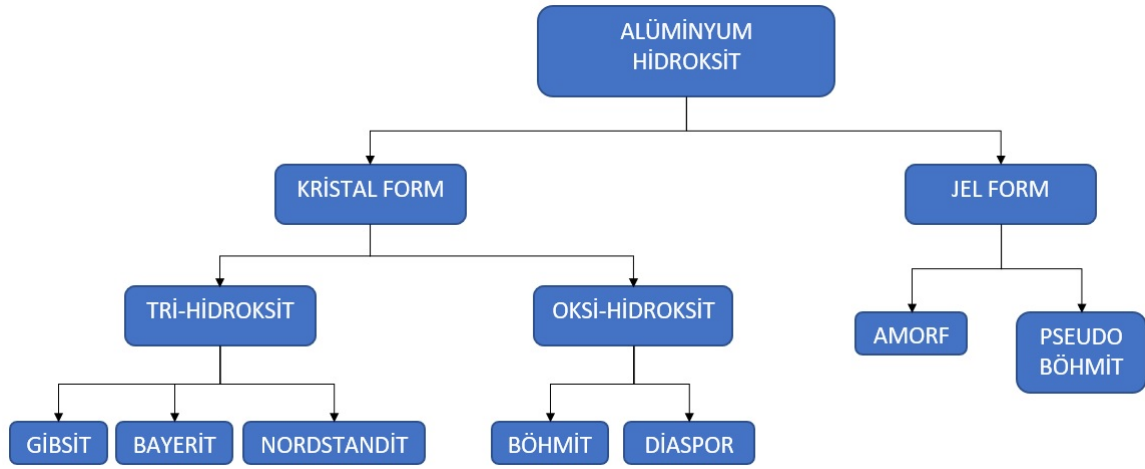
Gibsitik alüminyum hidroksiti 100°C ’den 1200°C ’ye kadar kalsine edilip her 100 derecede XRD analizleri yapıldığında Şekil 1.2’deki patern elde edilmektedir [12]. Şekilden de görüleceği gibi uygulanan ısıtıl işlemde sıcaklığa bağlı olarak farklı fazlarda alümina elde edilebilir.



Şekil 1.2. Gibsitik alüminyum hidroksitin 100°C ’den 1200°C ’ye kalsine edilmesiyle elde edilen XRD paterni [12]

Alüminyum hidroksit, kristal veya amorf yapıda bulunabilir. Kimyasal içeriği XRF analiziyle tespit edilip, ateş zaiyatı fazın tespiti için belirleyici olabilir.

Şekil 1.3 alüminyum hidroksitin sınıflandırılmasını göstermektedir. ATH $\text{Al}(\text{OH})_3$ formunda bulunur, oksi-hidroksit ise AlOOH formunda bulunur.



Şekil 1.3. Alüminyum hidroksitin sınıflandırılması [13]

Alüminyum hidroksit, başta Alümina olmak üzere bir çok sektörde ham-madde olarak kullanılmaktadır. Üretilen alüminyum hidroksitin yaklaşık %90'ı alüminyum oksit üretiminde kullanılmaktadır. Geri kalan % 10'u kimyasal üretiminde, yanmayı geciktirici, aktif alümina [14], aşındırıcı, cimento, refrakter madde gibi özel alanlarda kullanılmaktadır [15].

Tablo 1.3'de böhmit ve gipsit fazlarının kullanım alanlarına örnek verilmiştir.

Tablo 1.3. Alüminyum hidroksitin kullanım alanları

Fazı	Kullanım Alanı	Referans
Böhmit	Polimer Reçine Membran Seramik kompozit, nanoseramik Lityum-iyon batarya separatörü	[16] [17] [18] [19] [20]
Gipsit	Yanmayı geciktirici Alüminyum Sülfat, Poli Alüminyum Klorür, Alüminyum Florür, Zeolit, Sodyum Alüminat, İzolasyon ve Yalıtım Endüstrisi, Petrokimya, Tekstil ve Boya Endüstrisi	[21] [5] [22]

1.1.1. Üretim yöntemi

Dünyada en çok kullanılan Bayer prosesi olmak üzere alkali ve asitik yöntem, elektrotermik yöntem, indirgeme yöntemi ve kavurma yöntemi gibi farklı üretim yöntemleri de vardır [23].

Uçucu kül ve düşük modüllü boksit gibi alüminyum kaynaklarından alüminyum üretimi için yeni bir proses olan akışkanlaştırma klorlama yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemin atık emisyonu Bayer prosesine göre daha düşüktür [24].

1.1.1.1. Asidik ve alkali yöntem

Boksit dışındaki Alüminyum kaynakları için geliştirilmiş prosestir. Genelde kil ve kül kullanılır. Bu proses üzerinde yirmiden fazla ülke kil, leusit, alunit, kriyolit, alüminyum fosfat kayaçları üzerinde farklı proses çalışmaları yapmışlardır [2].

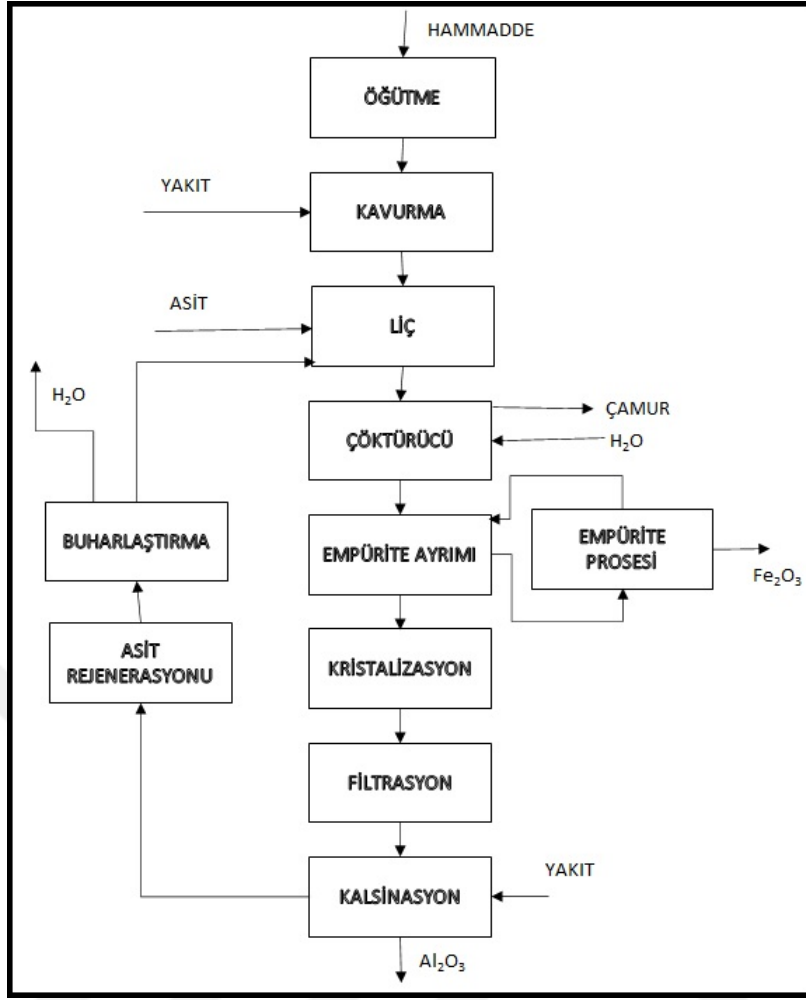
Asit proseslerini genel olarak bir akım şemasında toplanırsa; öğütme, kavurma, liç, kristalizasyon ve kalsinasyon gibi ana basamaklardan oluşur. Bu proseslerde genelde $AlCl_3$, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 gibi asitler kullanılmaktadır [13]. Genel asit proseslerinin akım şemasını Şekil 1.4'deki gibi özetlenebilir.

Alkali proses alkali boksit prosesi ve alkali diğer hammaddelerin kullanıldığı prosesler olmak üzere ikiye ayrılır. Bayer prosesi ve modifiye edilmiş Bayer prosesleri alkali proses içersinde yer alır ve en çok kullanılan prosesler arasındadır.

1.2. Böhmit

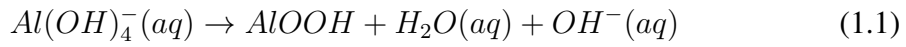
Böhmit; Amerika, Avrupa, Asya, Latin Amerika, Orta doğu ve Afrika'da üretimi yapılan ve otomotiv, yapı, elektronik, petrol rafinerisi ve tüketim ürünleri sektörlerinde kullanılan bir hammaddedir [25].

Böhmit üretiminde kullanılan en yaygın yöntem hidrotermal proses ile sodyum alüminat çözeltisinden kristallendirme prosesidir [26]. Hidrotermal proses ile farklı pH değerlerinde elde edilen kristal yapıları, Şekil 1.6'de görüldüğü gibi değişmektedir. Böhmitin farklı gözeneklilik, morfoloji ve yüzey alanlarına sahip kristal böhmit ve kristal olmayan (jelatinli) psödoböhmit olmak üzere iki farklı form bulunur [27].



Şekil 1.4. Genel asit proses akım şeması [13]

Teorik olarak kristallizasyon prosesinde gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki Formül 1.1’de gösterildiği gerçekleşmektedir [28] [29].



Böhmitin kristal yapıları genellikle katmanlı ve eşkenar dörtgen kristaller şeklinde görülmektedir [30]. Kristal boyutları sıcaklık ve süre arttıkça kristal boyutları artmaktadır [31]. Alümina numunelerinin kristal oranları Tablo 1.4’de yüzdesel olarak verilmiştir.

Böhmitin altıgen ve eşkenar dörtgen kristal yapılarının TEM görüntüleri Şekil 1.5’de verilmiştir.

Mikro kristalli ve nano boyuttaki böhmitler plaka, elipsoid ve eşkenar dörtgen şeklinde morfolojiye sahip olabilir. Böhmit; katalizör, cam, yüksek sıcaklık seramikleri ve cipler için γ , δ veya θ -alümina substratları üretiminde [26], adsorbant [34], aşındırıcılar, ve polimerik kompozitler için dolgu maddesi [35] [36] [37]

Tablo 1.4. Alümina numunelerinin kristalinitesi [32]

Numune	%
korundum [α -Al ₂ O ₃] (altıgen)	100
gibsit [Al(OH) ₃] (monoklinik)	100
bayerit [Al(OH) ₃] (monoklinik)	88.5
δ -Al ₂ O ₃ (dörtgen)	49.8
χ - η -Al ₂ O ₃ (altıgen-kübik)	46.6
η - γ -Al ₂ O ₃ (kübik)	56.3
η -Al ₂ O ₃ (kübik)	52.5
γ -Al ₂ O ₃	57.7
böhmit [AlOOH] (ortorombik)	94.3

[38] [39], kaplama [40] ve yanmayı geçiktirici [41] [42], hidrofobik kompozit [43] olarak kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip olmasından dolayı absorban ve katalizör endüstrisinde tercih edilmektedir [44].

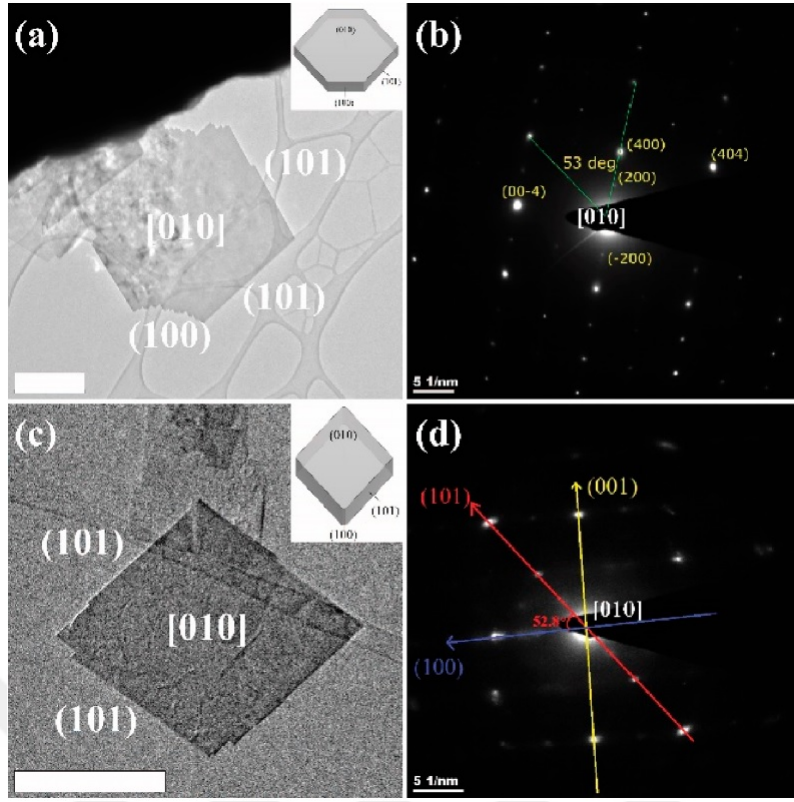
Nano böhmit inorganik-organik hibrit malzemelerin üretiminde tercih edilmektedir. Organik sistemler mekanik olarak dayanıklı olsa da aşınmaya ve ısı dirence karşı zayıftırlar. İnorganik sistemler ise hem aşınmaya hem de termal dirence sahiptir. İnorganik-organik malzemeler mekanik dayanıklılık, aşınma direnci, termal direnç gibi mükemmel özellikler göstermektedir [45].

Paladyum katalizörleri üzerine biriktirme tekniğiyle 3-6 nm AlO_x'i atomik katkılayarak 800 °C'de kalsine edildikten sonra metanol ayrıştırıldıktan sonra katalizörde stabilite ve aktivite artışı gözlenmiştir [47].

Böhmitin vakum altında dehidrasyon kararlılığı 100, 200 ve 300 °C'de iyi sonuçlanırken, 400 °C ve üstü sıcaklıklarda OH iyonlarını kaybedip γ -alümina dönüşmektedir [48]. Su/ γ -Al₂O₃ yapısındaki suyun yapısal ve dinamik özelliklerindeki değişiklikler iyonların ve moleküllerin çözünürlüğünü etkileyebilir, pH değişikliklerini yönlendirebilir ve kimyasal emilim üzerinde modifiye edilebilen yüzeyi kaplama yeteneğini değiştirebilir [49].

Böhmitten elde edilen nanoçubuk ve nanotüplerin katalizör, absorbent, biyoloji ve nanoteknoloji gibi uygulama alanlarında da kullanılabileceği ön görülmektedir [50]. Böhmitik alüminyum hidroksitten mikrokübik kristal yapılu alüminyum sülfat sentezi gerçekleştirilmiştir [51].

Böhmit kristalinin yapısında bulunan hidroksil grupları sayesinde epoksi monomerlerle tepkimeye sokularak yeni nanokompozit malzemeler üretilebilir [52]. Poliüretan ile böhmit reaksiyonu sonucu nanokompozit üretilebilir ve bu malzemenin termal, mekanik ve dielektriksel özellikleri değiştirebilmektedir [53]. Böh-

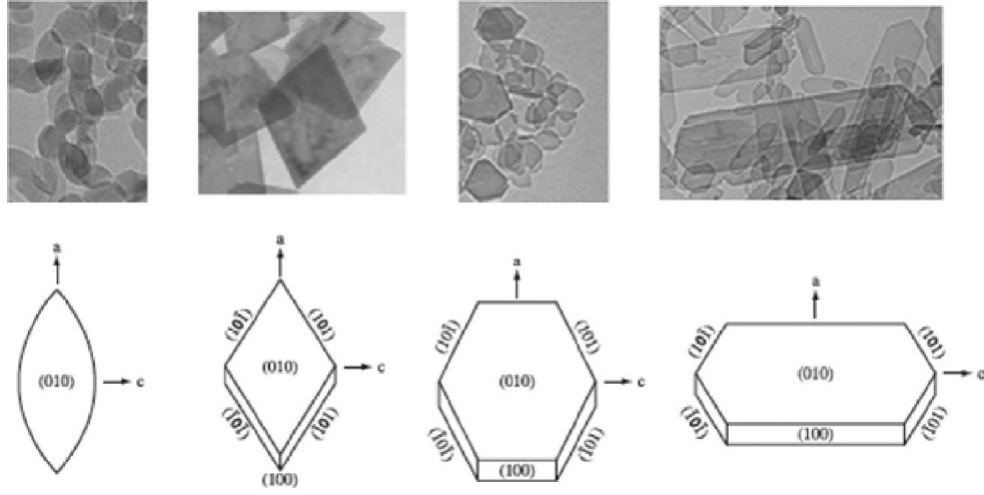


Şekil 1.5. Böhmitin (a ve b) altıgen ve (c ve d) eşkenar dörtgen kristalinin TEM görünüşü [33]

mit ile poliamid-6 reaksiyonu sonucu nanokompozit malzeme üretilebilmektedir ve düşük erime noktalı bir faz elde edilmiş. Bunun nedeni morfolojiye bağlanmıştır [54].

Alüminyum tuzlarından iğne yapılı tek dağılımlı böhmit sentezi sulu çözelti içinde hidrotermal şartlar altında sentezlenmektedir [55]. İğne yapılı böhmitler tane yönelimli seramik uygulamalarında kullanılmaktadır. Homojen çok fazlı seramiklerin endüstriyel olarak üretiminde metal oksit ve hidroksit dispersiyonları kullanılmaktadır [56].

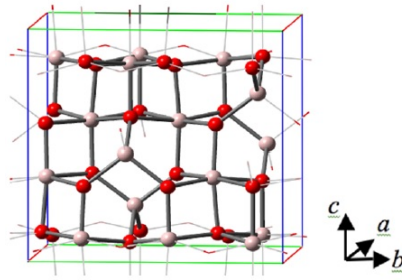
Böhmitin farklı morfolojilerle oluşum mekanizmaları yoğunluk fonksiyonel teorisiyle hesaplanabilmektedir. Örneğin nanoparçacıklar yüzey aktif madde görevi gösterebilir [57]. Böhmit sentezine ilişkin detaylı bilgi Bölüm 2 Kaynak Araştırması başlığı altında verilmiştir.



Şekil 1.6. Sentetik Böhmitin kristal şekillerini gösteren mikrograflar [46]

1.3. Gama Alümina

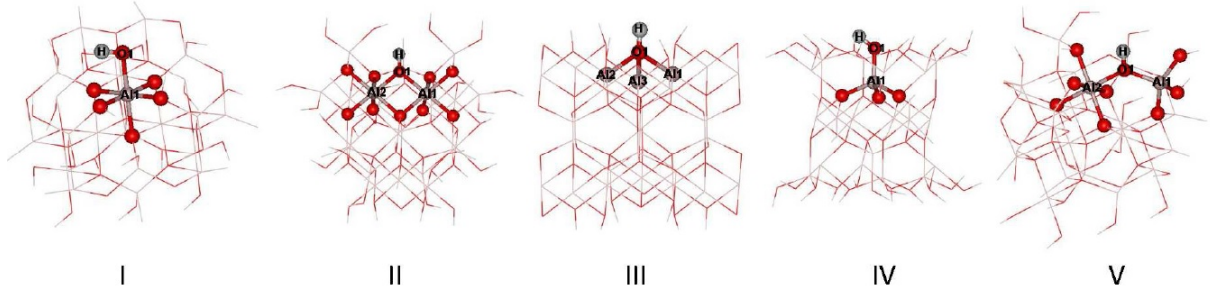
Gama Alümina Şekil 1.1’de verilen dönüşüm tablosundan da anlaşılaşağı üzere sadece böhmitin 500-700 °C ’de kalsine edilmesiyle elde edilmektedir. γ -alümina önemli bir katalizör desteği olarak kullanılmaktadır [58] [59]. Bu özellik Al^{+3} katyonlarının pozisyonlarından kaynaklanmaktadır. Şekil 1.7’de gösterilen γ -alümina birim hücre modeli kristalografik verilerden oluşturulmuştur.



Şekil 1.7. Gama alümina birim hücresi, kırmızı: Oksijen, açık pembe: Alüminyum [60]

Gama alüminanın yüzeyine -OH iyonlarının bağlanma şekline göre 5 farklı model vardır. Şekil 1.8’de görüldüğü gibi -OH iyonlarını bağlanmaktadır [61]. Morfolojik yapılarını göstermek için bilgisayar destekli simülasyon programı kullanılarak modellerin spinel tabanlı monoklinik modellemesi yapılmıştır [62]. Gama alüminyum oksit yüzeyi ile epoksi reçine arasında kuvvetli bağlar oluşturmaktadır [63]. γ -Alümina nanokristalleri eşkenar dörtgen, lamelli kristal, hacimli parçacıklar, kübik oktahedral, lifli parçacık ve digneetal modeli en yaygın kristal şemalarıdır

[64].



Şekil 1.8. Gama alümina yüzeyinde -OH bağlanma şekline göre gösterimi [61]

Paglia ve arkadaşları böhmiti 600 °C’de 7 saat kalsine yaparak gama-alümina sentez yapmış ve atomik çift dağılım fonksiyonu analizi uygulamışlardır. Bu çalışmada daha önce 1nm alan boyutunda nano yapı tespit edilmiştir. Farklı çalışmalarda katyon bölgeleri arasındaki Al iyonlarının düzeni araştırılırken, bu çalışmada oksijen alt örgü düzeni araştırılmıştır. Oksijen alt örgü yapısı, uzun boy ölçeklerinde ve istifleme hatalarının periyodik olmayan dizileri eklenerek geri kazandığı görülmüştür[65]. Gama alümina katalizör sektöründe kullanımı için Cu iyonlarının hidroksillenmiş gama alümina üzerindeki difüzyon mekanizması araştırması yapılmıştır [66].

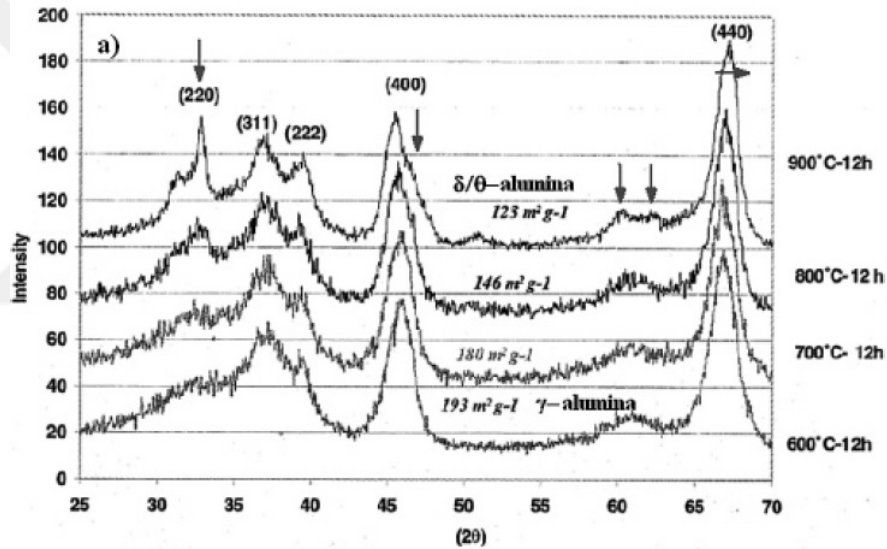
Katı sıvı ara yüzeyindeki yüzey reaktivite eğilimleri sebebiyle γ -alümina birçok teknik uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır [67]. γ -alümina adsorbant [68], katalizör veya katalizör desteği olarak kullanımının yanında önemli katalitik malzemelerden biridir [69]. Plazma destekli dönüşüm prosesiyle nikel bazlı poroz alümina katalizörleri γ -alüminadan üretilmektedir. Bu katalizörler ekstrüdat şeklinde kullanılmaktadır [70]. Gama alümina hidro işlem katalizörlerinde destek materyali olarak kullanılmaktadır [71].

Solvent kullanmadan hızlı şekilde γ -alümina sentezi gerçekleştirilen bir yöntem ile düşük sıcaklıkta (400-600 °C) ve basit Al_2O_3 nanopartiküllerini elde edilebilmektedir [72]. γ -alümina, α -alümina gibi stabil yapıya sahip olmadığı için farklı türde hidroksitlere dönüşebilir [73]. Yoğunluk fonksiyonel teorisine göre hidrojen bağlarının ve van der Waals kuvvetlerinin yapıya stabilite katmaktadır [74]. γ -alümina nanoçubuklarının sahip olduğu bu stabiliteden dolayı gaz-gaz ayırma ve petrokimyada katalitik destekler için kullanılmaktadır [75] [76].

1.4. Alüminyum Oksit

Alüminyum hidroksitin belirli sıcaklıkta kalsine edilmesiyle elde edilen toz malzemedir. Şekil 1.1’de görülen dönüşüm sıcaklıklarına göre istenilen fazda alümina sentezlemek mümkündür. Endüstride en son kullanılan α -alüminadır. Tablo 1.5’de verilen alümina çeşitine göre kullanım alanları mevcuttur [77]. Alümina tozu, petrokimya, seramik, sorbent, katalizör [78] ve kompozit gibi farklı endüstrilerde kullanılmaktadır [79].

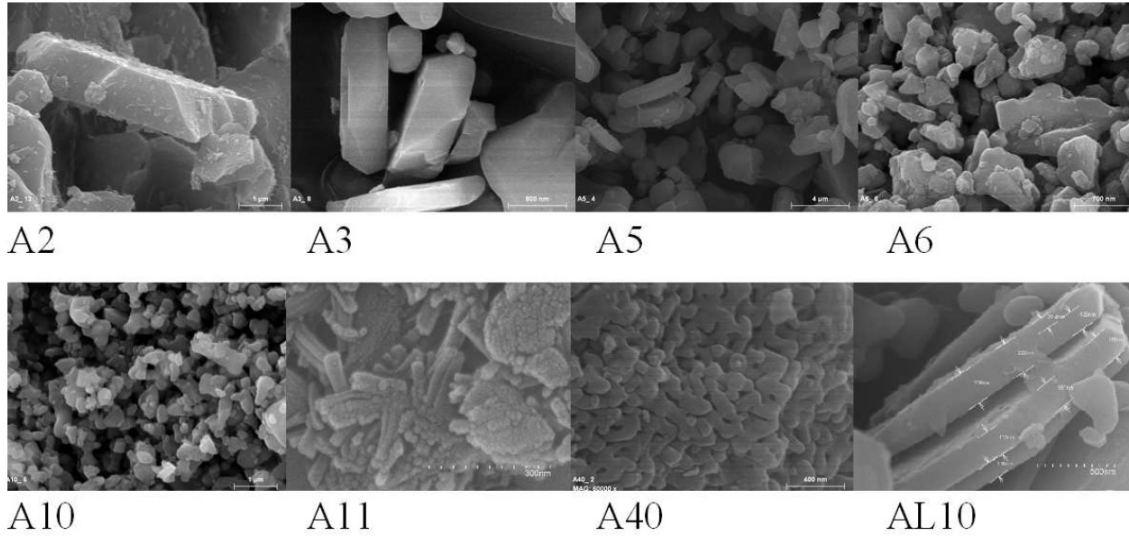
Böhmit farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle gama, delta ve teta alümina elde edilebilir. Şekil 1.9 ’de 600-800 °C arasında gama alümina fazı görülürken, sıcaklık artmasıyla yüzey alanı düşmektedir. 900 °C sıcaklıkta delta ve teta alümina birlikte görülmektedir [80].



Şekil 1.9. 600, 700, 800, 900 °C ’de kalsine edilen Böhmitin XRD paterni[80]

Atomik katmak birikimi yöntemiyle gamma alümina yüzey alanı modifikasyonu gerçekleştirilmektedir [81]. Yüzey modifikasyonu yapılmayan farklı alümina ürünlerinin yapıları da farklı olabilir. Şekil 1.10’de görülen A2, A3, A5, A6, A10 ve A11 sırasıyla kalsine edilmiş, ince öğütülmüş, sert kalsine edilmiş, termal reaktif ince öğütülmüş, ince kalsine edilmiş ve beyaz ergimiş ultra öğütülmüş alüminalar Bayer prosesiyle üretilen Alüminyum hidroksitten üretilmiştir. A40 ve AL10 ultra saf kalsine edilmiş alümina için ise farklı hammadde kullanılmıştır.

Alüminyum hidroksiti aşı ilavesiyle yaş öğütülerek daha düşük sıcaklıkta faz değişimi gerçekleştirilebilir. Aşı miktarı arttıkça alfa fazı dönüşüm sıcaklığı 1100 °C ve 2 saate kadar düşmektedir [84].



Şekil 1.10. Alümina numunelerinin FESEM görüntüsü [82]

Yüksek saflıktaki alümina (HPA) yüksek kalite optikler, monokristal itriyum-alüminyum garnetler, lökosaflırlar [85], özel seramiklerde, led, yarıiletkenler ve 3D yazıcılarda kullanılmaktadır [86] [87]. Lökosaflırlar, LED'lerin üretimi, implantlar, mikro neşterler, entegre mikroçipler için substratlar, lazer diyotlar ve yapay eklem parçaları gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [85]. Yüksek saflıktaki alüminalar %99,99 saflıkta olduğunda 4N HPA olarak adlandırılır ve 5N, 6N HPA'lar mevcuttur. Bu saflıktaki alüminalar Bayer prosesiyle üretilmemekte ve farklı alternatif üretim yöntemlerine başvurulmaktadır [86]. Bayer prosesiyle elde edilen alüminyum hidroksit asit yıkama işlemi uygulandığında daha yüksek saflıkta alüminyum hidroksit elde edilebilmektedir [88].

Tablo 1.5. Alüminanın Kostik miktarına göre kullanım alanları [83]

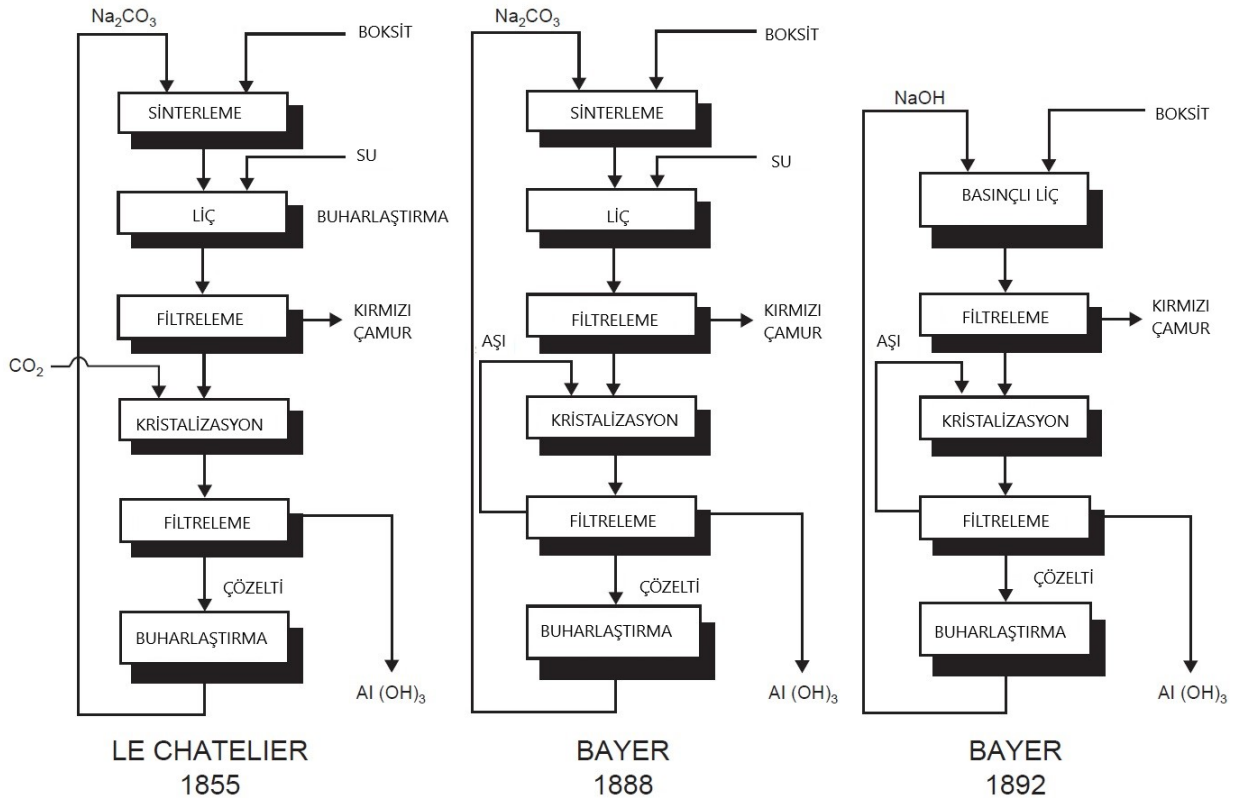
Normal kostik > % 0.25	Orta seviye kostik %0.15-0.25	Düşük kostik %0.03-0.1	Ultra saflıkta termal reaktif
Seramik	Elektrik porseleni	Buji	Elektronik seramikler
Seramik parçalar	Seramik porselen	Elektronik seramik parçalar	Yüksek yoğunlukta, yüksek sertlikte seramik parçalar
Vitrifiye	Öğütücü bilye	Entegre devre altlıkları	Biyo seramikler
Refrakter	Fayans	Laboratuvar seramikleri	Kesim uçları
Erimiş alümina	% 85-95 Alümina bileşenleri	Seramik resistans parçalar	İnce entegre devre altlığı
Cam		Zirkonya sertleştirilmiş alümina	Zırh
Seramik elyaf			

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kaynak araştırması bölümünde Bayer prosesiyle gipsit üretimi ve böhmit üretim yöntemleri araştırılmıştır.

2.1. Bayer Prosesiyle Alümina Üretimi

İkinci büyük hidrometalurjik proseslerden biri olan ve 1886 yılında Karl Josef Bayer tarafında icat edilen Bayer prosesi günümüzde alüminyum hidroksit üretimi için kullanılmaktadır. Daha sonraki yıllarda birkaç revizyon yaparak günümüzde kullanılan üretim prosesi haline gelmiştir [89]. Yıllara göre değişen proses akım şeması Şekil 2.1 'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Bayer prosesinin yıllara göre değişimi [89]

Boksitin yapısına göre düşük sıcaklık (100-150 °C) ve yüksek sıcaklık (235-260 °C) olarak iki farklı çözünme sıcaklığı vardır [90]. Bayer prosesinde kırma,

öğütme, liç, filtreleme, kristalizasyon, çöktürme, buharlaştırma ve kalsinasyon gibi ana basamaklardan oluşmaktadır. Kristalizasyonda aşının miktarı, tane boyutu ve sıcaklık şartlarına göre verim değişmektedir [90], [89].

2.2. Böhmit Üretim Yöntemleri

Literatür incelendiğinde hidrotermal ve kristalizasyon yöntemi olarak iki farklı üretim yöntemi göze çarpmaktadır. Hidrotermal yöntemde genellikle $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, alüminyum tri-sek-bütoksit, alüminyum asetat gibi alüminyum tuzları ve alüminyum trihidroksit hammadde olarak kullanılmaktadır. Kristalizasyon yönteminde ise sodyum alüminat çözeltisine Böhmit aşısı ilave edilerek 90-120 °C ve 20-72 saat süreyle kristallendirme gerçekleştirilmektedir [91] [92] .

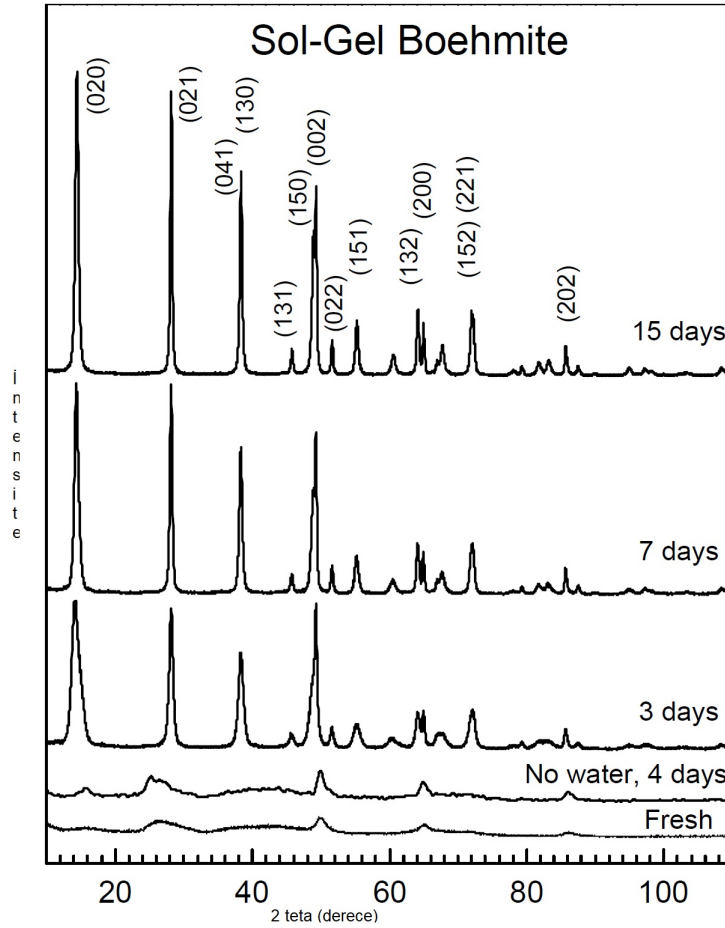
Endüstriyel böhmit üretiminde ATH tercih edilir. Bunun nedeni ATH otoklav yardımıyla faz değiştirerek böhmite dönüştürülmesi sonucu daha temiz bir ürün elde edilmesidir. Detaylı inceleme Bölüm 2.2.1’de sunulmuştur.

Endüstriyel olarak tercih edilmese de kristalizasyon yönteminde sodyum alüminat çözeltisinin kullanıldığı araştırmalar mevcuttur. Sıcaklık ve reaksiyon süresiyle ilgili detaylı inceleme Bölüm 2.2.2’de verilmektedir.

2.2.1. Hidrotermal yöntemi

Bokhimi ve arkadaşları alüminyum tri-sec bütoksit (ATB) başlangıç maddesi kullanarak etil alkolde 1 saat susuzlaştırmış. Hidroliz katalizörü olarak 3N HCl eklemiş ve ATB jelleştirmiştir. Çözelti hazırlarken etil alkol, 3N hidroklorik asit ve su kullanılmış ve molar oranları EtOH:ATB, 60:1; HCl:ATB, 0.03:1; ve H₂O:ATB, 1:1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu çalışmada iki farklı yöntem ile sentez yapmışlardır. Birinci yöntemde, jele hiçbir şey ekmeden 200 °C ‘de 4 gün basınçta bekletilirken, ikinci yöntemde, jel:saf su oranı 1:1 olacak şekilde karıştırılmış ve 200 °C’de 3, 7 ve 15 gün otoklavda reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 400 °C ve 700 °C’de kalsinasyon yapılarak γ -alümina elde edilmiştir. Şekil 2.2’de XRD patternde görüldüğü gibi taze ve 4 gün otoklavda beklemiş jel böhmite dönüşmemiştir [93].

Mathieu ve arkadaşları alüminyum klorür kullanarak hidrotermal proses ile

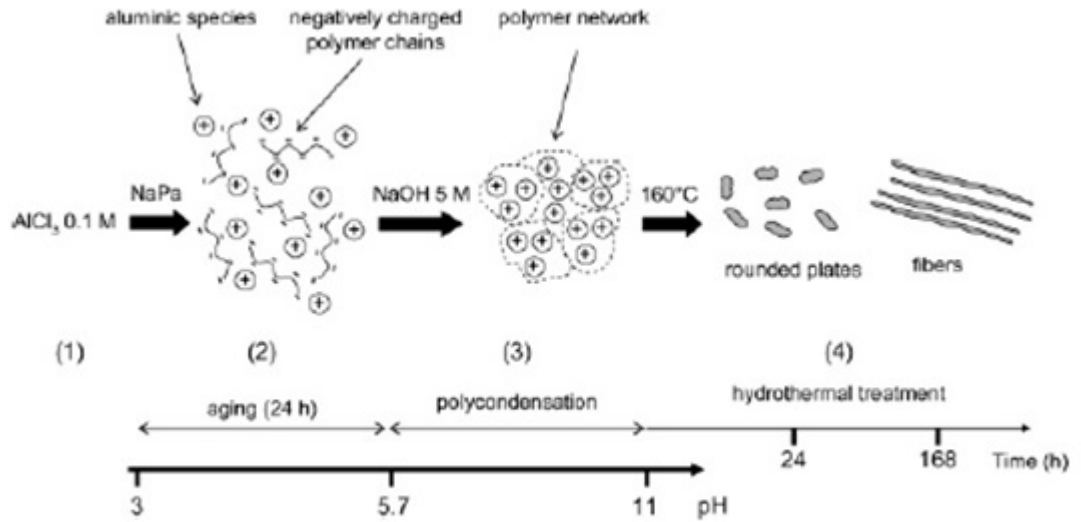


Şekil 2.2. Taze jel, 4 gün katkısız beklemiş ve 3, 7 ve 15 gün saf suyla seyreltilmiş olarak sentezlenen böhmitin xrd paterni [93]

nano böhmit sentezlemiş ve bu böhmitin morfolojilerini detaylı olarak incelemişlerdir. Sentezlenen böhmitin XRD, DLS, TEM, IR, N_2 absorpsiyonu gibi analizleri karşılaştırılmıştır. Şekil 2.3’de görüldüğü gibi yuvarlark ve çubuksu yapılar oluşmuştur. Çubuksu yapılar 1000-2000 nm uzunluğunda oluşurken, ortalama tane boyutu 10nm’dir[94].

Amini ve arkadaşları alüminyum alkoksitlerden sol-gel yöntemiyle alüminyum 2-bütoksit, alüminyum 2-propoksit, alüminyum 2-etoksietoksit, modifiye alüminyum 2-butoksit hazırlayıp hidrotermal yöntemle böhmit üretimi üzerine incelemeler yapmışlardır. Şekil 2.4’te alüminyum 2-bütoksit ve alüminyum 2-propoksi ile böhmit elde edilirken, alüminyum 2-etoksietoksit ve modifiye alüminyum 2-butoksit amorf yapıda kalmıştır [95].

Karouia ve arkadaşları 3 farklı şekilde hazırlanmış böhmitin peptizasyon koşullarını incelemişlerdir. LP(düşük peptizasyon) alüminyum sülfatın 60 °C’de nötralizasyonu ile hazırlanmış. MP(kısmi peptizasyon) endüstriyel böhmit kullanılarak LP hazırlanmasında kullanılan yöntemle hazırlanmıştır. HP(ful peptiza-



Şekil 2.3. Böhmite oluşumunun farklı aşamalarda gösterimi [94]

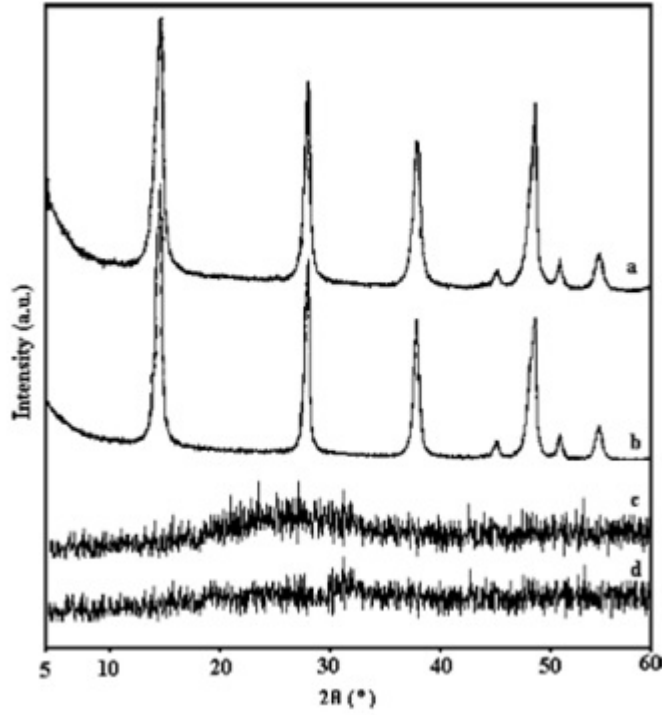
syon) alüminyum tri-sek-butoksitin hidroliziyle hazırlanmıştır. Hazırlanan bu böhmitelerin XRD, SEM, BET, TEM analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır [96]. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi peptizasyon aşamaları görülmektedir.

Mishra ve arkadaşları farklı inorganik alüminyum tuzlarının hidrotermal proseste etkilerini incelemek için AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanmışlar. Alüminyum sülfatın yüzey alanının daha yüksek fakat sıkıştırılmış yoğunluğu daha düşük olduğu belirlenmiştir. TG-DTA analizlerine göre böhmite 460-480 °C sıcaklıkta endotermik pik vermektedir. Bu endotermik pik γ -alüminaya dönüş sıcaklığını ifade etmektedir [97]. Tablo 2.1'de sıcaklık ve pH değişim tablosu gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Hidrotermal sentez sırasında sıcaklıkla pH değişimi tablosu. Alüminyum konsantrasyonu 0,2 M, Al/Üre: 2 [97]

Temperature, °C	pH Sample code Al-S	pH Sample code Al-N	pH Sample code Al-C
60	3,72	3,30	3,63
90	3,74	3,37	3,65
120	3,79	3,62	3,70
150	8,07	5,45	5,57
180	4,05	8,27	8,30
180	8,50 ²	8,30 ²	8,32 ²
(2h pptn time)			

Quirino ve arkadaşları başlangıç maddesi olarak alüminyum nitrat tuzu ve pH ayarlamak için NH_4OH kullanarak nano boyutta, yüksek yüzey alanlı böhmite sentezi üzerine incelemeler yapmışlardır. Bu çalışmada alüminyum nitrat, amonyak ve saf su karışımından 100:27:23 ml olacak şekilde çözelti hazırlanmış ve mikro-



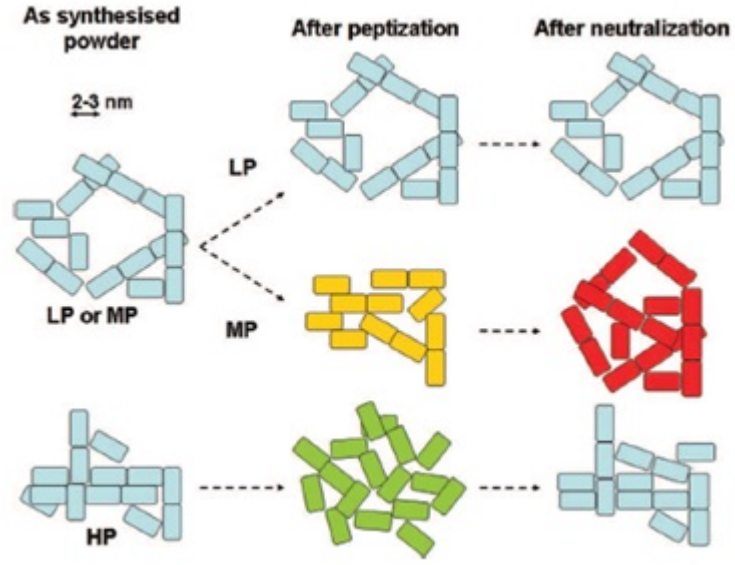
Şekil 2.4. Hidrotermal hidroliz ürünlerinin XRD paterni (a) alüminyum 2-bütoksit, (b) alüminyum 2-propoksi, (c) alüminyum 2-etoksietoksit ve (d) modifiye alüminyum 2-butoksit [95]

dalga (2.45 GHz, maksimum güç 800 W) kullanarak 180 °C de 3 saat reaksiyon gerçekleştirilmiş. Sonuç olarak 8,09 nm ve 226,3 m^2/g yüzey alanına sahip böhmit elde edilmiştir [98]. Şekil 2.6’da 100k büyütülmüş böhmitin SEM görüntüsü mevcuttur.

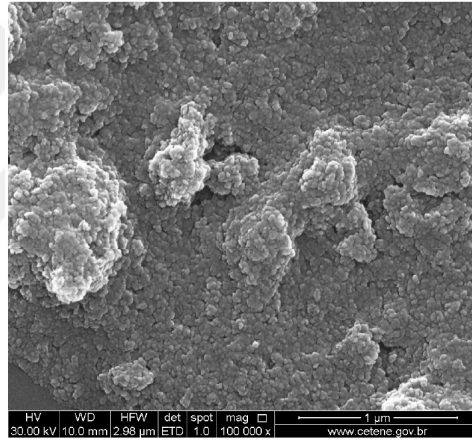
Alex ve arkadaşları 120 mikronluk alüminyum hidroksitten hidrotermal koşullarda sentetik olarak elde ettikleri böhmiti mekanik olarak aktive ederek sentezledikleri ürünü tane boyutu analizi, yüzey alanı ölçümü ve SEM cihazlarını kullanarak karakterize etmiş ve 240 dakikada 67 m^2/g yüzey alanı ve d50:4,99 mikron tane boyutunda böhmit elde etmişlerdir [99]. Farklı sürelerde yapılan çalışmanın SEM görüntüsü Şekil 2.7 ’te görülmektedir.

Krivoruchko ve arkadaşları 100 ve 200 °C’de otoklavda hidrotermal olarak böhmit sentezi üzerinde araştırma yapmışlardır. $Al(NO_3)_3$ çözeltisinin pH’ını 6,0 ve 10,5 ayarlamak için NaOH kullanmışlardır. Sentezlenen böhmitin morfolojisini şematik olarak göstermişlerdir. Elde edilen bu böhmit ile bayerit, psödo ve amorf yapısını karşılaştırma yapmışlardır [91]. Çalışmadan elde edilen farklı morfolojik yapılar Şekil 2.8 ’de görülmektedir.

Xu ve Smith yaptıkları çalışmada gibsitik alüminyum hidroksit kullanarak



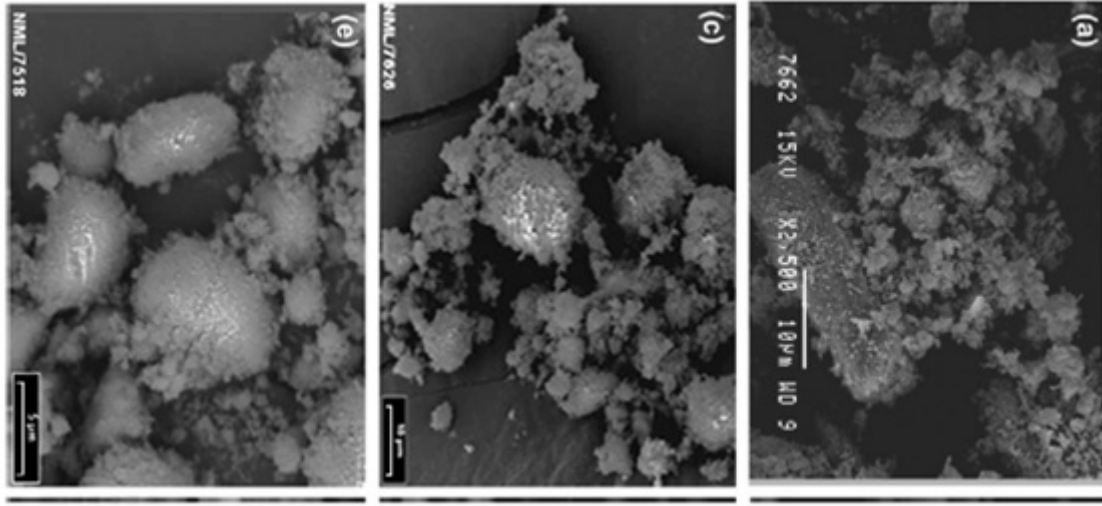
Şekil 2.5. Böhmit nanoparçacık düzeneğinin şematik gösterimi ve şekillendirme işlemi sırasında evrimi [96]



Şekil 2.6. Böhmitin 100 000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü [98]

1:1 oranına su ile çözelti hazırlamış 200 °C ve 4 saatte otoklavda hidrotermal böhmit sentezi yapmışlardır. XRF, XRD ve TGA analizleri yaparak sentezledikleri böhmitin özelliklerini incelemişlerdir. Elde edilen böhmitin 500 °C 'de 1, 5 ve 10 dakika kalsine edilmesi sonucu hazırlanan ürünler karşılaştırmışlardır [92]. Şekil 2.9'daki grafik incelendiğinde böhmitten alümina fazına doğru geçişin olduğu görülmektedir.

Egorova ve arkadaşları χ -Al₂O₃ başlangıç maddesi kullanarak otoklavda 150-200 °C'de ve 0-180 dakika sürelerinde hidrotermal proses ile böhmit sentezi yapmışlardır. Şekil 2.10'da başlangıç maddesi olan χ -Al₂O₃ ve otoklav sonrası böhmitin SEM görüntüsü mevcuttur. Bu çalışmada böhmit dönüşüm sıcaklığı 180-200 °C ve 180 dakika olarak tespit edilmiştir [100]. Faz geçiş adımları aşağıdaki



Şekil 2.7. Böhmitin a) 3dk c) 60dk e) 240 dk öğütme sonucu SEM görüntüsü [99]

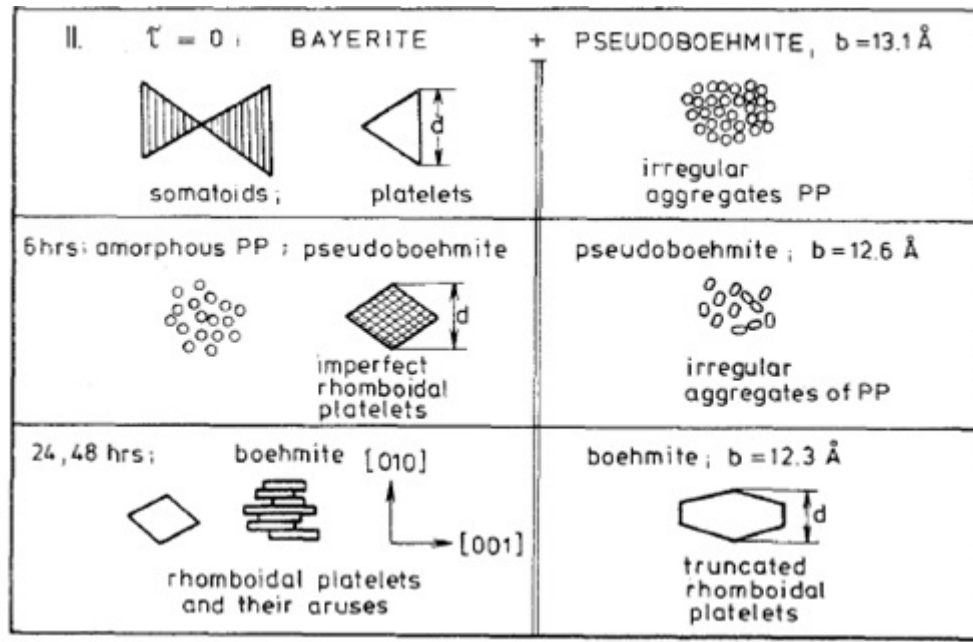
gibi gösterilmektedir.



Music ve arkadaşları alüminyum nitrat başlangıç maddesiyle amonyak saf su çözeltisi hazırlamış ve otoklavda 150 °C’de 1-86 saat aralığının hidrotermal böhmit sentezi gerçekleştirmişlerdir. Otoklav sonrası jel fazı yıkadıktan sonra 60 °C ‘de 24 saat kurutmuşlardır. Sentezlenen böhmitlerin XRD, FTIR, BET ve TEM analizleri ile karakterizasyonunu yapmışlardır [101].

Gong ve arkadaşları %100 gibsitik alüminyum hidroksit ve %70 gibsitik alüminyum hidroksit + %30 sodyum hidroksit (NaOH) çözeltilerine ek olarak, demir nitrat ($\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), potasyum permanganat (KMnO_4) ve mangan nitrat ($\text{Mn(NO}_3)_3$) karışımları kullanmış, açık ve kapalı teflon kapta böhmit sentezini araştırmışlardır. Reaksiyon 0-24 saat gerçekleştikten sonra filtrelenip yıkanarak 16-64 saat oda koşullarında kurutulmuştur. Sentezlenen Böhmit XRD, FTIR, TEM analizleri yapılarak karakterizasyonu yapılmıştır [102]. Bu çalışmada sıvı faz bileşiminin ve su buharı basıncının, gibsitin böhmit dönüşümünde kritik rol oynadığı tespit edilmiştir (Şekil 2.11).

He ve arkadaşları alüminyum hidroksiti, sülfürik asit ile jelleştirdikten sonra hidrotermal yöntemle 240 °C’de 50-2000nm uzunluğunda, 6-20 nm çapında nano çubuk yapıda böhmit sentezlemişlerdir. PH etkisini görmek için sülfürik asit yerine sodyum hidroksit kullanarak aynı deney tekrarlanmış ve sonuçlar HRTEM, EDX, BET, XRD ve Raman spektroskopisiyle karşılaştırılmıştır [103]. Elde edilen sonuçlara göre böhmit nanoçubuk oluşumunda hem sülfat hemde asidik koşullar belirleyici rol oynamaktadır (Şekil 2.12).



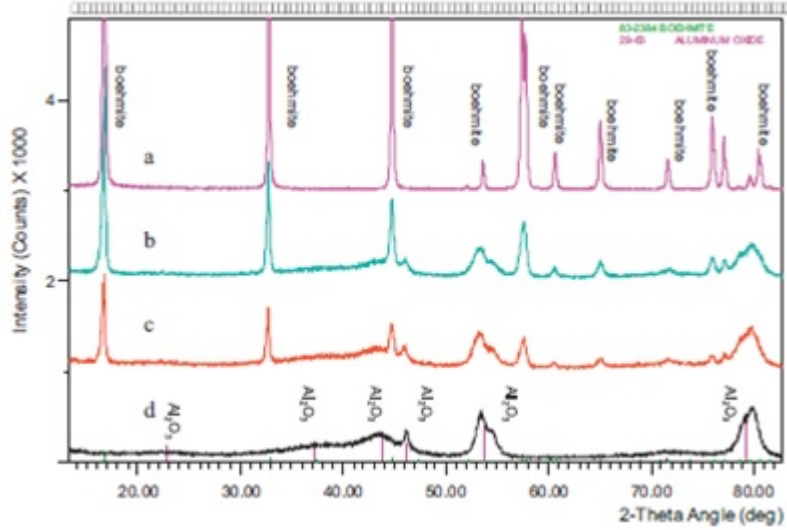
Şekil 2.8. Bayerit, psödo, amorf ve böhmitin morfolojik olarak karşılaştırılması [91]

Mishra ve arkadaşları alüminyum nitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ve amonyak ile ön işlem yaparak $160\text{--}220^\circ\text{C}$ 'de 0-2 saat otoklavda böhmit sentezi gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada reaksiyon süresine karşı ateş zaiyatı takibi yapılmıştır. Sentezlenen böhmitin XRD ve FTIR ile karakterizasyonunu yapmışlardır. Şekil 2.13'de görüldüğü gibi 180°C 'den sonra böhmit oluşmaya başlamıştır. Fakat teorik olarak verilen ateş zaiyatına ulaşamamışlardır [104].

He ve Ponton alüminyum asetat ile asitik ve bazik sol çözeltisi hazırlayarak $200\text{--}300^\circ\text{C}$ 'de 1-10 saat hidrotermal böhmit sentezlemişlerdir. Sentezlenen böhmitin XRD, TEM ve tane boyutu analizleri yapılmıştır. Sonuçlar çözeltinin pH'ının böhmit morfolojisi etkilediğini ancak sıcaklığın ise tane boyutunu önemli ölçüde değiştirmediğini göstermiştir [105].

Vitorino ve arkadaşları gözenekli alümina monolit sentezi için 1.5:1 oranında parafin:alümina süspansiyonunu anyonik yüzey aktif madde ile emülsiyonlaştırarak hazırlamıştır. 1550°C 'de 2 saat sinterleme yapılarak %60-70 gözeneklilik kazandırılmış ve %40' lık sulu çözelti hazırlayarak otoklavda 190°C 'de ve 19 saat boyunca farklı konsantrasyonlarda $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve NaHCO_3 kullanarak hidrotermal senteze tabi tutulmuştur. Sentezlenen böhmitin SEM, EDS, XRD, FTIR analizleri yapılarak karakterize edilmiştir [106].

Gao-feng ve arkadaşları 1:3 oranında alüminyum izopropoksit ile su karışımını 80°C 'de 1 saat hidroliz etmiş ve daha sonra $100\text{--}180^\circ\text{C}$ 'de 24 saat otoklavda



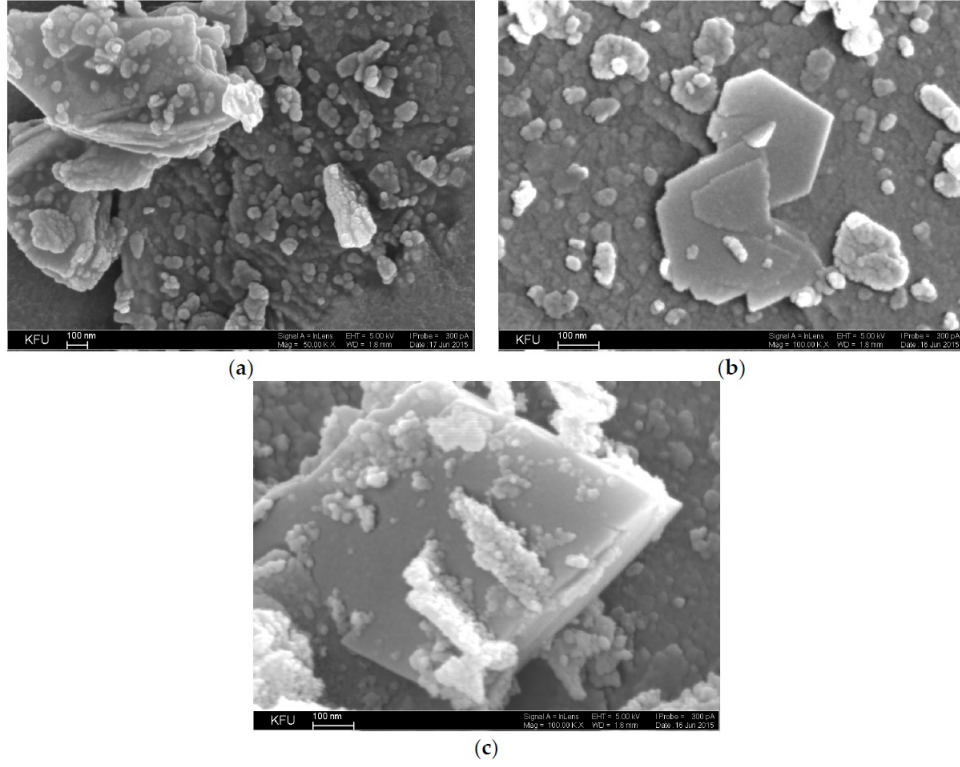
Şekil 2.9. a) Orjinal böhmit 550 °C 'de b) 5dk c) 10dk d) 15 dk kalsinasyon sonrası XRD paterni [92]

hidrotermal işleme tabi tutmuştur. Sentezlenen böhmit 100 °C'de kurutulmuş, daha sonra 600 °C'de kalsine edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri için XRD, TG ve TEM analizleri yapılmıştır [107].

Wu ve arkadaşları alüminyum nitrat ve amonyak kullanarak 10 litrelik otoklavda 50 °C' de 1 saatte çözüldürmüş ve daha sonra otoklav dakikada 1 °C ısıtılarak 150 °C'de 2-24 saat boyunca hidrotermal şartlarda böhmit sentezlenmiştir. Sentezlenen böhmit lamelli yapıda 100-200 nm genişliğinde ve 500-1000 nm boyunda olduğu mikroskop ile tespit edilmiştir. XRD, TEM, FTIR VE TGA/DTA analizleriyle karakterizasyon yapılmıştır [108].

Rajabi ve Derakhshan farklı miktarlarda saf alüminyum nitrat ve sodyum hidroksit ile çözelti hazırlayarak 1-3 saat boyunca 25-50 °C'de ultrasonik titreşim vererek Böhmit sentezi yapmışlardır. Yaş ve kuru olarak 25, 100 ve 200 °C'de 0-20 saat boyunca kurutma işlemi yapılmıştır. Sentezlenen böhmitin FTIR, SEM VE TEM analizleriyle karakterizasyonu yapılmış ve aglomerasyon ve ultrasonik karışım etkileri incelenmiştir [109].

Padilla ve arkadaşları alüminyum klorür ve atık alüminyum kaynağını alkalileştirici (1M NaOH ve 1M n-butilamin) çözelti kullanarak böhmit sentezlemiştir. Atıklardan elde edilen böhmitin daha düşük kristallik gösterdiği ve n-butilamin kullanılarak sentezlenen böhmitin yüzey alanı daha yüksek olduğu görülmüştür. XRD, TGA/DTA ve BET analizleri yapılarak karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Sentezlenen böhmit γ - Al_2O_3 'dan α - Al_2O_3 'ya sinterlenerek kristal yapısı incelenmiştir

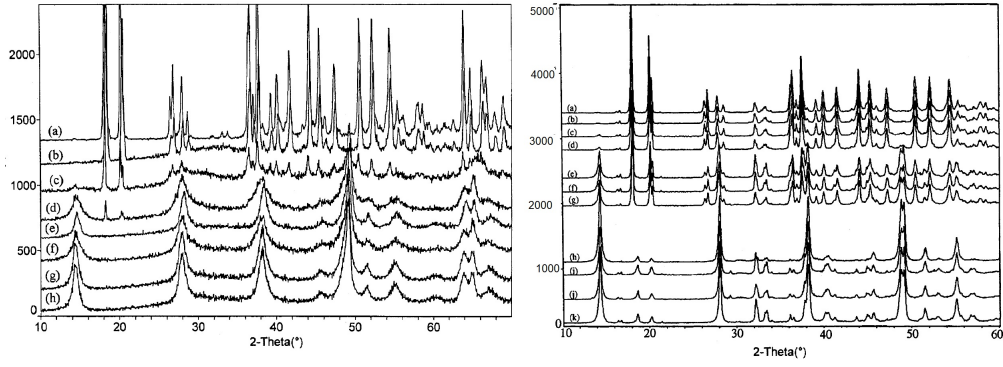


Şekil 2.10. a) Başlangıç ürünü χ - Al_2O_3 b) 190°C ph:4 60 dakika c) 180°C ph:9.2 60 dakika hidrotermal sentez sonrası SEM görüntüsü [100]

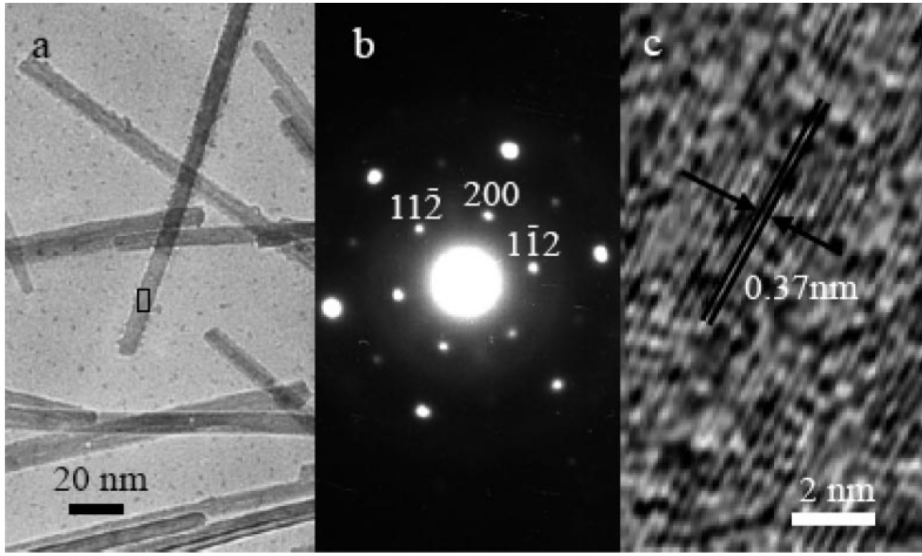
[15].

Xu ve arkadaşları SEM görüntüsü denizkestanesi görünümlü 1-2 mikron çapında içi boş gama böhmit üretimi için yeni sentez yolu geliştirmiştir. Bu yöntemde iki ayrı adım bulunur; ilk adım, katı küresel parçacıklardan epoksi güdümlü bir sol-jel elde edilir. İkinci adımda ise katı parçacıklar içi boş denizkestanesi görünümüne dönüşür. Alüminyum klorürün öncü olarak kullanıldığı bu çalışmada propilen, etanol gibi çözücüler ve farklı anyon türlerinin de etkisi araştırılmıştır [110]. Şekil 2.14’de çalışmadan elde edilen denizkestanesi görünümlü γ -alümina parçacıklarının TEM görüntüleri yer almaktadır.

Zhang ve arkadaşları alüminyum nitratın pH’ını kostik ile 10’a ayarlamış ve 200°C ’de 48 saat karıştırma sonunda sentetik nano plakalı böhmit elde etmiştir. Sentetik nanoplakalı gipsit elde etmek için alüminyum nitrat çözeltisi pH 5’e ayarlanmış ve 80°C ’de 72 saat boyunca karıştırılmıştır. Böhmit ve gipsiti karakterize etmek için TEM, AFM, SEM, XRD, BET, FTIR, Raman spektroskopisi, TGA-DTA cihazları kullanarak entegre bir analiz yapılmıştır. Morfoloji, yapı, kimyasal özellik, termal kararlılık, yüzey alanı ve topaklanma davranışı incelenerek alümina üretimi için ideal böhmit ve gipsit sentezlenmiştir [111].



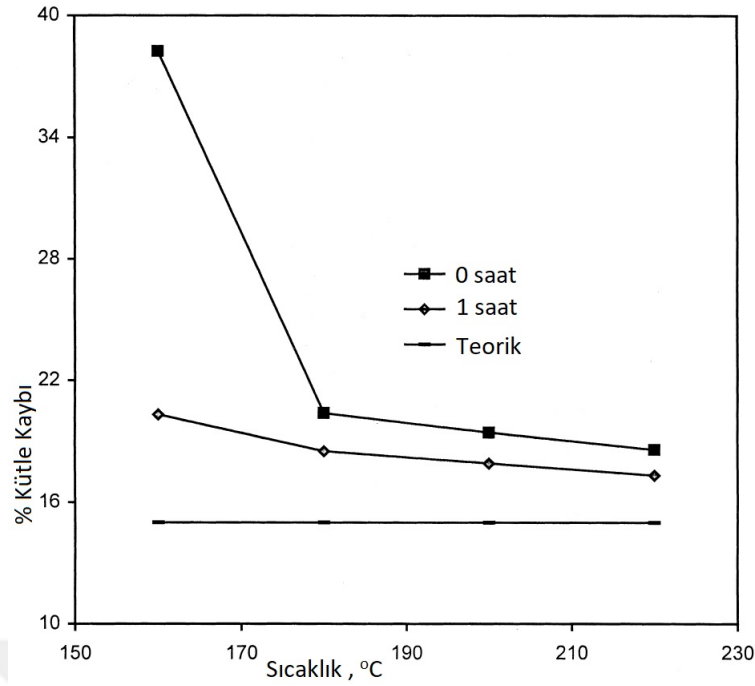
Şekil 2.11. Sol patern; 150 °C açık kapta reaksiyon a) 0 saat b) 1 saat c) 2 saat d) 2.5 saat e) 3.5 saat f) 4 saat g) 5.5 saat ve h) 24 saat. Sağ patern; 150 °C kapalı kapta reaksiyon a) 0 saat b) 1 saat c) 2 saat d) 2.5 saat e) 3 saat f) 3.5 saat g) 4 saat h) 4.5 saat i) 5.5 saat j) 8.5 saat k) 25 saat [102]



Şekil 2.12. Sentezlenen Böhmitin a)TEM , b) SAED ve c)HRTEM görüntüleri [103]

Warunee ve arkadaşları alüminyum tri-bütoksit kullanarak bütanol ve amonyak katkısıyla pH 9 ve 10 da 70 °C’de 23 saat sonunda böhmit elde edilmişlerdir. Gama alümina dönüşümü için 400 °C ve 600 °C’de 10 saat boyunca kalsine işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen Böhmitin ve alüminanın epoksi reçine ile katalitik testleri yapılarak verimleri hesaplanmıştır. Böhmitin ve alüminanın katalitik uygulamalarda daha bol ve uygun maliyete kullanılabileceği tespit edilmiştir [112].

Santos ve arkadaşları alüminyum hidroksit kullanarak otoklavda 200 °C’de 72 saat hidrotermal sentez yaparak fiber ve elipsoit kristal yapıları böhmit sentezi yapmışlardır. Ayrıca çalışmada 90 °C’de 80-168 saat sol çözeltisi hazırlayarak psödo böhmit sentezi yapmışlar ve TEM görüntüleriyle desteklemişlerdir [113]. Bu çalışmada Şekil 2.15’de TEM görüntüleri verilen altıgen, fiber ve çubuksu böhmit kristal-



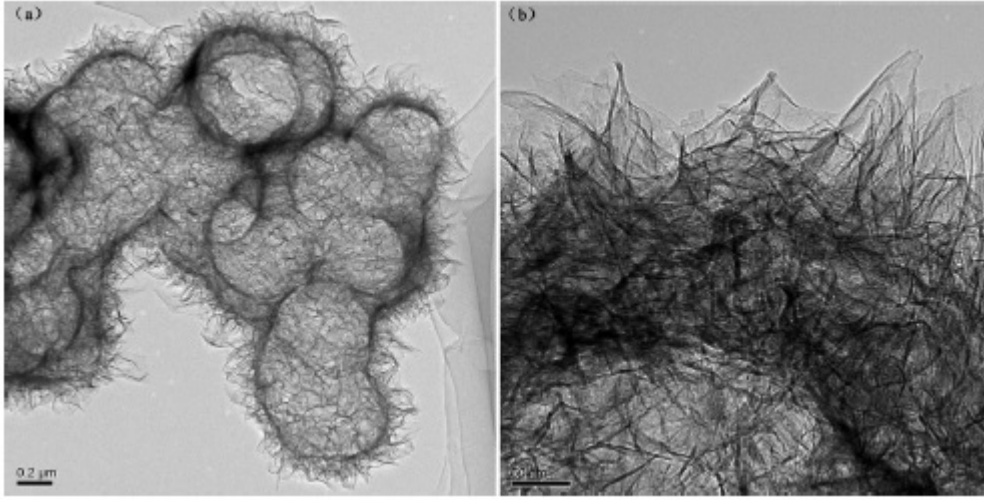
Şekil 2.13. 725 °C’de 1 saatte ateş zaiyatı analizi [104]

leri elde edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları başlangıç maddesi olarak böhmit nanoplaka sentezi için alüminyum hidroksit jel ve amorf alüminyum hidroksit tozu kullanmışlar. Çalışma pH 4-14 arasında yapılmış, asitliği düzenlemek için nitrik asit, bazikliği düzenlemek için sodyum hidroksit, disperse etmek için saf su kullanılmıştır. Çalışmada 2-48 saat arasında ve 120-200 °C aralığındaki denemeleri yapılarak elde edilen numuneler XRD, SEM, TEM, X-ray PDF ve XAS analizleriyle incelenmiştir [114]. Şekil 2.16’da verilen sonuçlara göre kristal yapı pH arttıkça çubuk şeklinden altıgen plakaya ve eşkenar dörtgene doğru değişmektedir.

Takagaki ve arkadaşları C3 ve C şekerlerinin laktik asit ve 5-hidroksimetilfurfural (HMF) gibi değerli ara maddelere sulu faz dönüşümü için böhmit kullanmıştır. Lewis asidi bölgelerinin miktarı ve dihidroksiasetondan laktik asit sentezi için başlangıç reaksiyon hızı, böhmitin kalsinasyon sıcaklığı arttıkça artmış, laktik asit için seçicilik değişmemiş ve devir frekansı azalmıştır. Böhmit, hidrotalsit, titanyum oksit, kalay oksit ve tungsten oksitten daha yüksek verimle çalışmıştır [115].

Cantürk Öz, alüminyum-tri-sec-bütoksit başlangıç maddesi kullanarak sol-jel yöntemiyle alümina aerojel sentezi yapmıştır. Aerojel 600-1300 °C arasında 5 saat kalsine edilerek faz değişimleri kontrol edilmiştir. Sıcaklık parametresinin etkileri BET ve FTIR analizleri yapılarak incelenmiştir. 1100 °C’de alfa fazına



Şekil 2.14. Sentezlenen Böhmitin TEM görüntüsü [110]

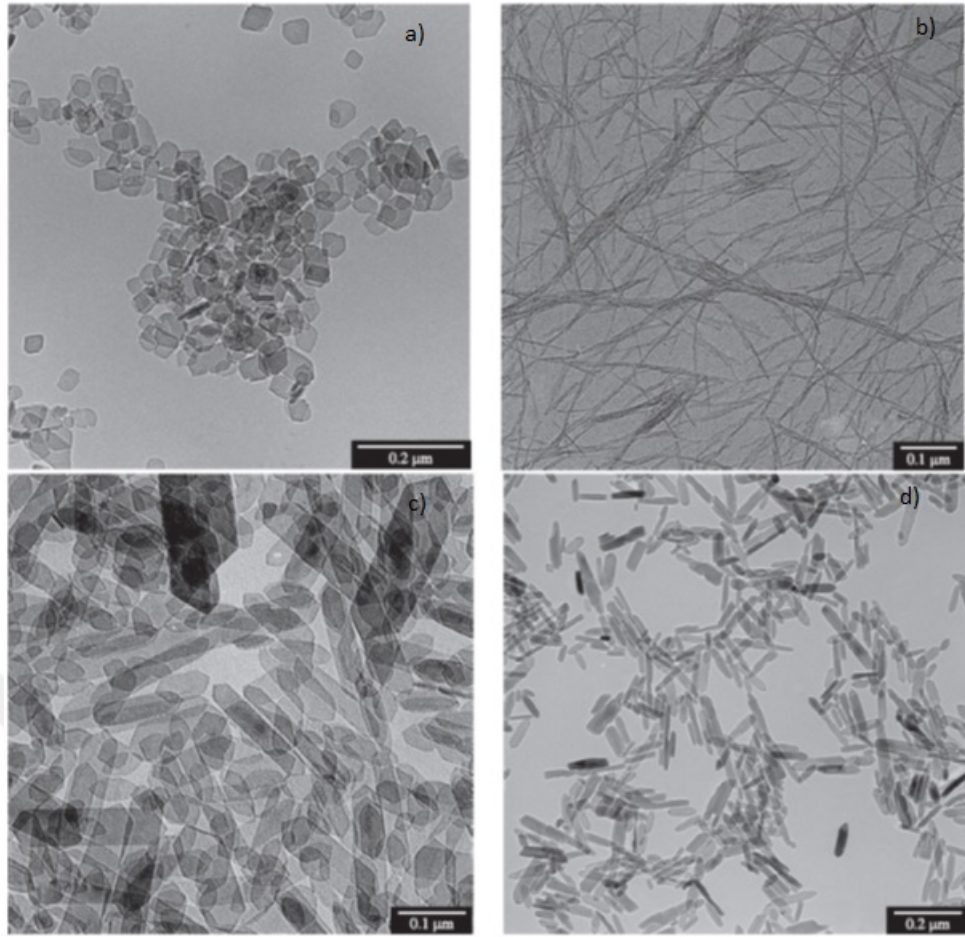
dönüşüm sağlandığı belirlenmiştir [116]. Şekil 2.17’de 1100 °C’de % 100 alfa fazında alümina elde edildiği görülmektedir.

Egorova ve arkadaşları alüminyum hidroksitin 180-210 °C ve 1.0-1.9 MPa basınç koşullarında hidrotermal yöntemle böhmite dönüşümünü incelemiştir. Düşük sıcaklık (180 °C) uzun reaksiyon süresi (150-240 dakika) ve yüksek sıcaklık (190-200 °C) kısa reaksiyon süresinde (20-90 dakika) gipsit dönüşümü gerçekleşmiştir. Elde edilen böhmit gözeneksizdir ve düşük yüzey alanına sahiptir [117].

Shen ve arkadaşları alüminyum nitrat ve amonyak reaksiyonundan sentezlenen alüminyum hidroksiti kullanarak 200 °C 5-48 saat aralığında hidrotermal böhmit sentezi yapmışlardır. Farklı pH denemelerinde sentezlenen böhmitin FTIR analizi Şekil 2.18’de görüldüğü çok yakın olduğu belirlenmiştir. MAS 27Al NMR sonuçları amorf yaş jeldeki farklı Al türlerinin böhmit nanoçubuklarının koordinel şekilde kristallendiğini göstermektedir [118].

Hai ve arkadaşları alüminyum hidroksit kullanara 160-200 °C sıcaklıkta ve 1-10 saat süreli hidrotermal şartlarda, pH 5-10 arasında böhmit sentezi yapmışlardır. Sentezlenen böhmiti XRD, SEM, FTIR, DRS, TG/DTA ve Raman analizleriyle karakterize etmişlerdir. Hidrotermal sentez öncesi ve sonrası analizleri karşılaştırıldığında farklı pH değerlerinde kristal yapılarının farklı olduğu tespit edilmiştir[119].

Gao ve arkadaşları 10 mikronluk γ -alümina tozunu 12 saat boyunca öğüt-müş, CO₂ ile ön işlem yaparak hidrotermal yöntemle saflaştırma çalışmaları yapmışlardır. 3,50-4,0 MPa basınç altında alümina tozları tamamiyle böhmit fazına geçmiş ve tane boyutu 50-100nm boyutuna düşmüştür. Safsızlık oranı %99,50’dan %99,941’e kadar çıkmıştır [120]. Şekil 2.19 ’de görüldüğü gibi 0.2 ve 3.0 MPa

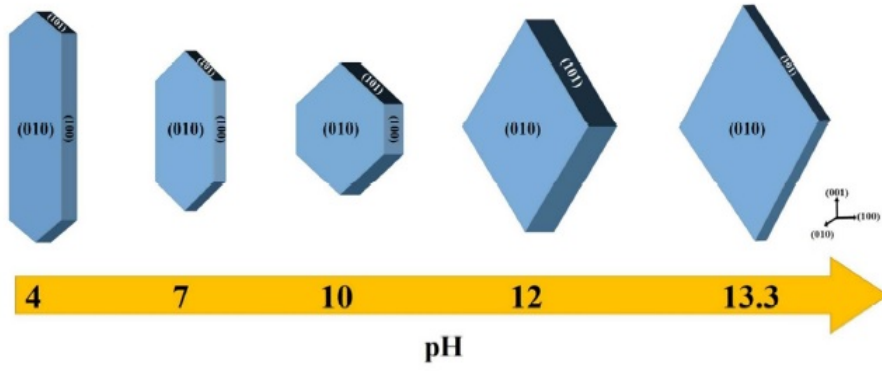


Şekil 2.15. TEM görüntüleri a) altıgen plaka Böhmit kristalleri b) fiber psödo Böhmit c) altıgen Böhmit kristalleri d) çubuksu Böhmit kristalleri [113]

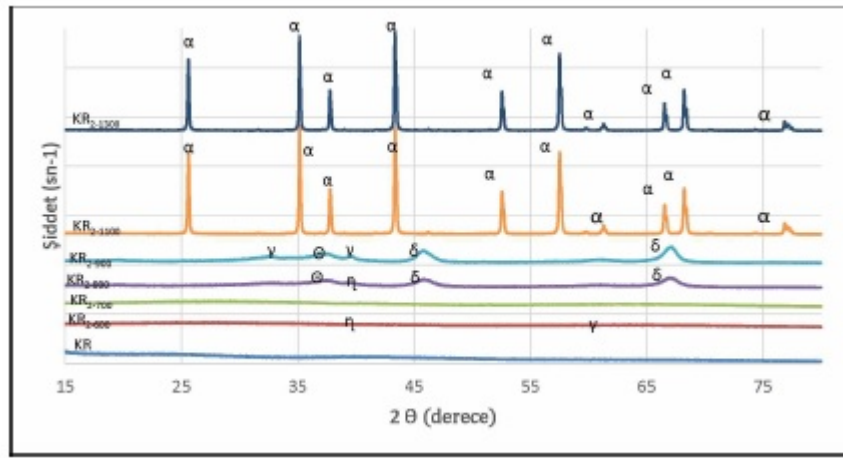
basıncıta homojen olmayan bir tane boyutu dağılımı oluşurken 3.5 ve 4.0 MPa basınçta tane boyutu daha homojen hale gelmektedir.

Jiao ve arkadaşları böhmitin kuru jel dönüştürme prosesinde farklı nanoyapılar üzerinde çalışmışlardır. 3 farklı yöntem ile böhmit sentezi gerçekleştirmişler; birinci yöntemde sodyum alüminat, dietil adipat, etil alkol ve su ile 1:0.5:15:50 oranında karıştırılmış, ikinci yöntemde bayerit asetik asit ile 175 °C ve 12 saat hidrotermal koşulda sentezlenmiş, üçüncü yöntem ise elde edilen ürünlerin dehidrasyonu için 550 °C’de 5 saat kalsine edilmiştir. Böhmit kristallerinin büyümesini asitik buhar yapısı olumlu etkilemiştir. Fakat fazla asetik asit kullanıldığında yapı oluşumunun zayıf olduğu görülmüştür. Sentezlenen böhmit kalsine edilerek γ -alümina elde edilmiş ve iyi dokusal özelliklerinden dolayı katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir [121].

Laverne ve Huestis yaptıkları çalışmada H ile H₂ atomları arasındaki korelasyonu ve termal koşullarda modifiye edilmiş böhmitin radyolizini incelemişlerdir.



Şekil 2.16. PH'nin boehmit nanokristallerinin büyümesi üzerindeki etkisinin gösterimi [114]

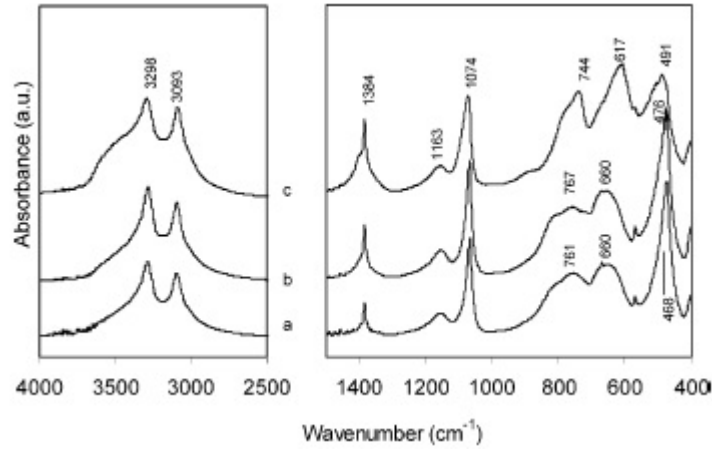


Şekil 2.17. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan, ön işlem yapılmadan kurutulan ve kalsine edilen alüminaların XRD paterni [116]

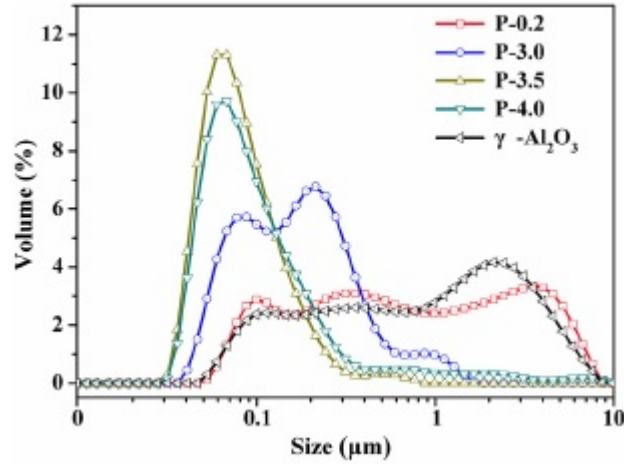
Bu çalışmada böhmit 300, 400 ve 550 °C'ye ısıtarak ön işlem yapılmış, su eklenip gama ışınlarıyla ışınlanmıştır. Sonuçlara göre 300 °C'de H atomlarını salınmasına bağlı olarak, daha düşük sıcaklıklarda H₂ verimi iki katına çıkarken 400 °C'de H atomlarının kaybı ve H₂ artışı matris çökmesine neden olur. 500 °C'de ise gama alümina dönüştüğü için radyolitik tepkime benzer olmuştur [122].

Yi ve arkadaşları yüksek saflıkta alüminyum plakayı öncelikle 0 °C'de ve 21 V'de 1:4 oranında perklorik asit ve etanol ile elektro parlatma işlemine tabi tutmuş, daha sonra iki farklı anodizasyon işlemi yaparak anodik alüminyum oksit(AAO) elde etmişlerdir. Elde edilen AAO'den hidrotermal sentez ile nanoçubuklar elde edilmiş ve por çapları belirlenmiştir [50].

Panda ve arkadaşları alüminyum hidroksit kullanarak 300 ile 550 °C sıcaklıklarda otoklavda hidrotermal prosesle faz dönüşümlerini incelemişlerdir. Yüksek sıcaklıkta XRD analiziyle α-alümina fazı tespit etmişler ve %60 oranında alfa



Şekil 2.18. Çöken yaş jelin buharlaştırılmasıyla elde edilen böhmitin FTIR analizi a) pH 5 b) pH 7 c) pH 10 [118]



Şekil 2.19. Farklı basınçlardaki tane boyut dağılımı [120]

dönüşümü sağlamışlardır. ATH ile sentezlenen böhmit ile α -alüminanın SEM görüntülerini karşılaştırmışlar ve sonuç üründe 150 ppm soda tespit etmişlerdir [123].

Takeshi Tsuchida yaptığı çalışmasında gibsitik veya amorf alüminyum hidroksit kullanarak 200-300 °C ve 0-48 saat hidrotermal koşulda H₂O, NaOH, KOH, NH₄OH ve KI gibi farklı çözümler denemiştir. Sodyum ve potasyum hidroksit denemesinde katmanlı mikrokristal yapı elde edilirken, çözücüler arasında tane boyutu farkları oluşmuştur [124].

Hochepped ve Nortier yaptıkları çalışmada kontrollü sıcaklık ve pH koşullarında alüminyum nitrati sodyum hidroksit ile çöktürerek böhmit sentezi yapmışlardır. Yapılan çalışmalarda ilk önce amorf yapı oluşup böhmite dönüşüm olduğunda gözenekli yapıların oluştuğu, doğrudan kristallen oluştuğunda ise polikristal nanoliflerin oluştuğu gözlenmiştir [125].

Shen ve arkadaşları alüminyum nitrati amonyak ile pH=5'te sol-jel yöntemiyle jelleştirip kurutulmuştur. Su ile kurutulan katı jel oranını 1:1, 2:1, 4:1 ve 6:1 oranlarında otoklavda hidrotermal sentez sonrasında 80nm nanopartiküller, 1-2 μm uzunluğunda 100 nm genişliğinde nanoşeritler ve 20-30 nm çapında 200-500 nm uzunluğunda nanoçubuklar elde etmişlerdir. Morfolojilerin su-jel oranıyla değiştiği görülmüş oldu. 600 °C'de kalsine edildiğinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ elde edilmiş ve morfolojilerin korunduğu görülmüştür.

Bell ve arkadaşları alüminyum nitrat ve sodyum hidroksit kullanarak 200 °C ve 20 saatte hidrotermal koşullar altında böhmit sentezi gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra 500 °C ve 3 saat kalsine ederek $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ elde etmişlerdir. Elde edilen böhmitin ve alüminanın karakterizasyonu için TEM, EDX, BET, TGA ve XRD analizlerini yapmışlardır. Yüksek morfolojik saflığa ve yüksek kristalli $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoçubukları pH=3.5 ve 1:1 oranında karışımında elde edilmiştir [126].

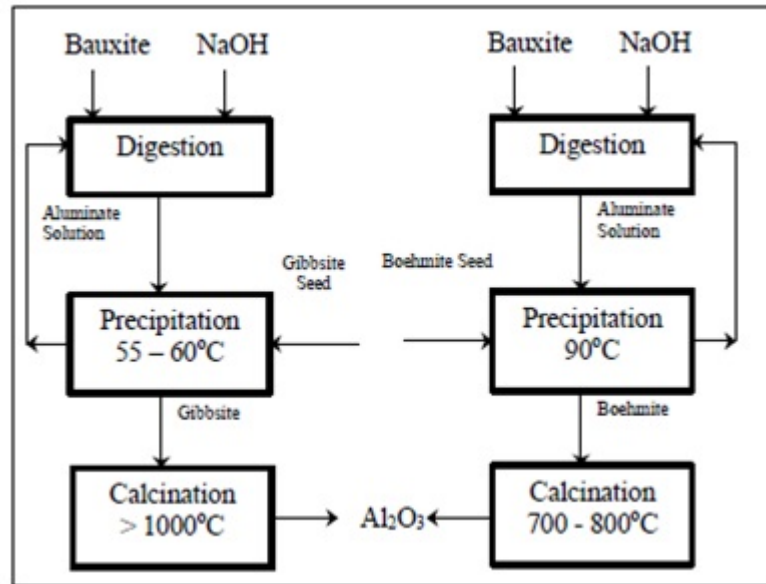
Shkolnikov ve arkadaşları ortalama 4 μm tane boyutundaki alüminyum tozunu kullanarak hidrotermal proses ile böhmit sentezi gerçekleştirmişlerdir. Böhmit karakterizasyonu için SEM, XRF, BET ve MS teknikleri kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı arttığında aglomerasyonların arttığı, tane boyutunun büyüdüğü buna bağlı olarak yüzey alanının azaldığı ve mikro gözenek hacminin azalıp mezo ve makro gözenek hacminin arttığı gözlenmiştir [127].

Sonuç olarak literatürde, çeşitli sıcaklıklarda, pH değerlerinde ve reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen çalışmalarda farklı morfolojide ve tane boyutunda böhmit sentezi gerçekleştirildiği görülmektedir.

2.2.2. Kristalizasyon yöntemi

Panias ve Paspaliaris, sentetik olarak hazırladıkları sodyum alüminat çözeltisine 230, 600, 900, 1200 g/L aşırı ekleyerek 0-80 saat arasında böhmit kristalizasyonu üzerine inceleme yapmışlardır. Bu çalışmada hazırlanan böhmitlerin verimleri ve tane boyutlarını kıyaslamıştır. Şekil 2.20'de basit bir Bayer Prosesi ve böhmit proses akım şeması karşılaştırılmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre gibsit yerine böhmit kristallendirilmesi kalsinasyon aşamasında enerji tasarrufu ile sonuçlanmaktadır [128].

Dash ve arkadaşları sentetik süper doygun sodyum alüminat çözeltisiyle,



Şekil 2.20. Bayer Prosesi ve böhmit üretim akım şeması [128]

böhmit aşısı kullanarak böhmit kristallendirmiştir. Bu çalışmada böhmit aşısı gibsitik alüminyum hidroksitten hidrotermal proses ile elde edilmiştir. Alümina/kostik (A/C) oranı 1.1, 1.0, 0.95 ve 0.85 olacak şekilde sodyum alüminat çözeltisi hazırlayarak kristalizasyon ve böhmit oluşumunu incelemiş, verimleri kıyaslanmıştır. Tablo 2.2’de çalışmanın özeti olarak verilmiştir [129]. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre yüksek A/C oranlarında böhmitin çökmesi daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken düşük A/C oranlarında böhmit çökme sıcaklığı 60 °C’ye düşmektedir. Bu nedenle daha düşük doygunluk böhmit oluşumunu kolaylaştırır.

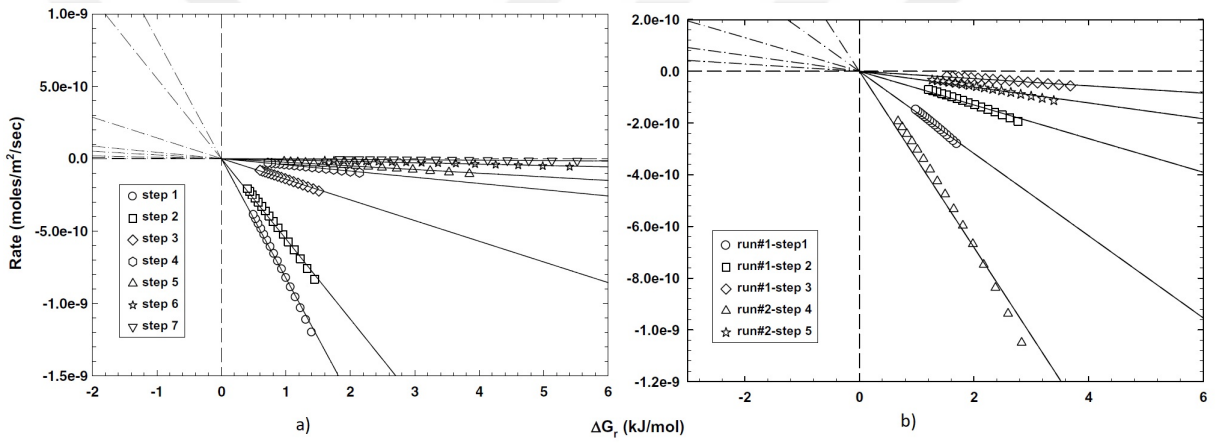
Tablo 2.2. Farklı Alümina/Kostik(A/C) oranlarında sodyum alüminat ile böhmit kristalizasyonu [129]

Sıcaklık	A/K (1.1)		A/C (1.0)		A/C (0.95)		A/C (0.85)	
°C	Faz	Verim (g/L)	Faz	Verim (g/L)	Faz	Verim (g/L)	Faz	Verim (g/L)
95	Böhmit	5,4	Böhmit	3,1	Böhmit	1,5	Böhmit	1,1
90	Böhmit	4,0	Böhmit	2,7	Böhmit	1,0	Böhmit	1,0
85	Böhmit	6,0	Böhmit	4,3	Böhmit	1,6	Böhmit	2,4
80	Gibsit	60,0	Gibsit	20,0	Böhmit	2,6	Böhmit	3,1
75	Gibsit	39,5	Gibsit	40,3	Böhmit	0,74	Böhmit	6,1
70	Gibsit	92,5	Gibsit	67,1	Böhmit	10,8	Böhmit	4,9
65	Gibsit	81,6	Gibsit	69,2	Böhmit	7,6	Böhmit	1,4
60	Gibsit	92,6	Gibsit	70,0	Böhmit	3,7	Böhmit	3,1

Rai ve arkadaşları sodyum alüminat çözeltisi kullanarak 90-110 °C’de 45-60 saatte 45-55 g/L verimle böhmit kristallendirmişlerdir. Sıcaklık 90 °C’nin altına düştüğünde gibsit fazları oluştuğundan en düşük sıcaklık 90 °C olarak belirlen-

miştir. Kristallendirilen böhmit 700 °C’de gibsitik alüminyum hidroksiti 1100 °C’de kalsine edilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerin çok yakın özellikler gösterdiği dolayısıyla da elektrolizde böhmit kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [130].

Benezeth ve arkadaşları böhmit ve gibsitin çözünme ve kristalizasyon kinetiği üzerine araştırma yapmışlardır. Kristalizasyon sıcaklığı böhmit için 100.3 °C, gibsit 50.0 °C’de olarak sınırlanmıştır. Şekil 2.21’de her stepte farklı süre, pH ve hidroksit molaritesi takip edilerek noktalar oluşturulmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar böhmit ve gibsit oluşumu için genel reaksiyon oranlarının görünen reaksiyona yaklaştığını ve Geçiş Hali Teorisinin bozunma ve sapmaları tespit için kullanılabileceğini göstermektedir [131].



Şekil 2.21. a) 100.3 °C ve 0.1 molar NaCl ‘de ΔG_r reaksiyona karşı dengeye yakın Böhmit kristalizasyon hızları b) 50 °C ve 0.1 molar NaCl ‘de de ΔG_r reaksiyona karşı dengeye yakın gibsit kristalizasyon hızları [131]

Skoufadis ve arkadaşları 3 farklı koşulu değiştirerek kristalizasyon prosesi için kinetik modelleme yapmışlardır. Birinci koşulda süper doymuş sodyum alüminat çözeltisiyle (132 g/L Al_2O_3 , 120 g/L Na_2O) 90, 100, 110 ve 120 °C’de 100 saate kadar kristalizasyon yapmışlardır. İkinci koşulda sodyum hidroksit konsantrasyonunun etkisini görmek için 70, 90, 100 ve 120 g/L Na_2O ve 110 °C şartlarında kristalizasyon yapmışlar, üçüncü koşulda ise aşırı oranının etkisini görmek için 0.4, 0.8 ve 1.76 aşırı oranlarında 110 °C ve 100 g/L Na_2O şartlarında kristalizasyon yapmışlardır. Kinetik hesaplama ve formüllerin en son özetlenmiş böhmit kristalizasyon hız denklemi aşağıdaki Formül 2.1’de verilmiştir [132].

$$\frac{dC_{pr}}{dt} = 2.29 \times 10^{13} (C_{Na_2O})^{-1.8} x (SR)^{0.54} e^{-\frac{10,75}{T}} (C - C_e^{app})^2 \quad (2.1)$$

Dash ve arkadaşları sodyum alüminat çözeltisine Poliakrilamid (PAA), karboksimetil selüloz sodyum tuzu (Na-CMC) ve tartarik asit (TA) gibi organik asitlerin kristalizasyona etkisini gözlemlemişlerdir. Kristalizasyon prosesine aşırı miktarı ve büyüklüğünün olumlu etkisi görülmüştür. PAA ve Na-CMC'nin ise böhmit kristalizasyon sıcaklığını 70 °C'ye düşürdüğü görülmüştür. Asit eklenmeden yapılan böhmit kristalizasyon sıcaklığı 85 °C olarak tespit edilmiştir. 4 g/L tartarik asit ilavesiyle yapılan böhmit kristalizasyonda sıcaklığın 50 °C'ye kadar düştüğü ve tartarik asitin faydalı olduğu tespit edilmiştir [133].

Shin ve arkadaşları sodyum alüminat çözeltisine 0.3 µm tane boyutlu böhmit aşırı ilave ederek kristalizasyon prosesiyle Böhmit sentezlemişlerdir. Farklı sıcaklık, süre, modül ve aşırı oranlarının etkisini incelemişlerdir. Optimum şart olarak alümina/kostik oranı 0.68, aşırı oranı (böhmit/çözeltideki Al_2O_3) 2:1 ve sıcaklık 95 °C'den 85 °C'ye 48 saat süre olarak belirlenmiştir [134].

2.3. Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı literatürde oldukça geniş şekilde yer bulan hidrotermal yöntem kullanılarak böhmit sentezinin gerçekleştirilmesi ve sonrasında da elde edilen böhmit kullanılarak kalsinasyon yöntemiyle alümina (Al_2O_3) hazırlanmasıdır. Dünya genelinde alümina üretimi yapan diğer fabrikalar gibi Eti Alüminyum A.Ş. Tesisleri de Bayer Prosesinde ATH üzerinden alümina eldesi yolunu tercih etmektedir. Bu çalışmada her iki ara ürün üzerinden elde edilen alüminaların saflıklarının karşılaştırılması, izlenen yolun enerji tüketiminin hesaplanması dolayısıyla da alümina sentezine alternatif ve ekonomik bir yolun önerilmesi hedeflenmiştir.

Bu amaçla aşağıdaki işlem basamakları gerçekleştirilmiştir.

1. Hidrotermal yolla sıcaklık, pH ve reaksiyon süresi parametreleri incelemek
2. Elde edilen ürünlerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi ve optimum reaksiyon şartlarının belirlenmesi
3. Optimum şartlarda elde edilen böhmitin kalsinasyonu ile alümina üretimi
4. Firmanın hali hazırda ürettiği ATH ile alümina üretimi

5. Böhmit ve ATH ara ürünleri üzerinden hazırlanan alüminaların saflıklarının karşılaştırılması
6. Her iki yoldaki maliyet/enerji hesaplarının yapılarak Mühendislik açısından yapılabilirliğinin karşılaştırılması



3. MATERİYAL VE METOD

Deneylerde kullanılan Alüminyum hidroksit Eti Alüminyum A.Ş.'den temin edilmiş olup kimyasal bileşimi Tablo 3.1'de verilmiştir. Asitlik/bazlık ayarlanması için kullanılan asetik asit ($CH_3CO_2H \geq \%97$ saflıkta) ve nitrik asit (HNO_3 %65 saflıkta) Merck firmasından temin edilmiştir.

Tablo 3.1. Alüminyum hidroksitin kimyasal ve fiziksel özellikleri

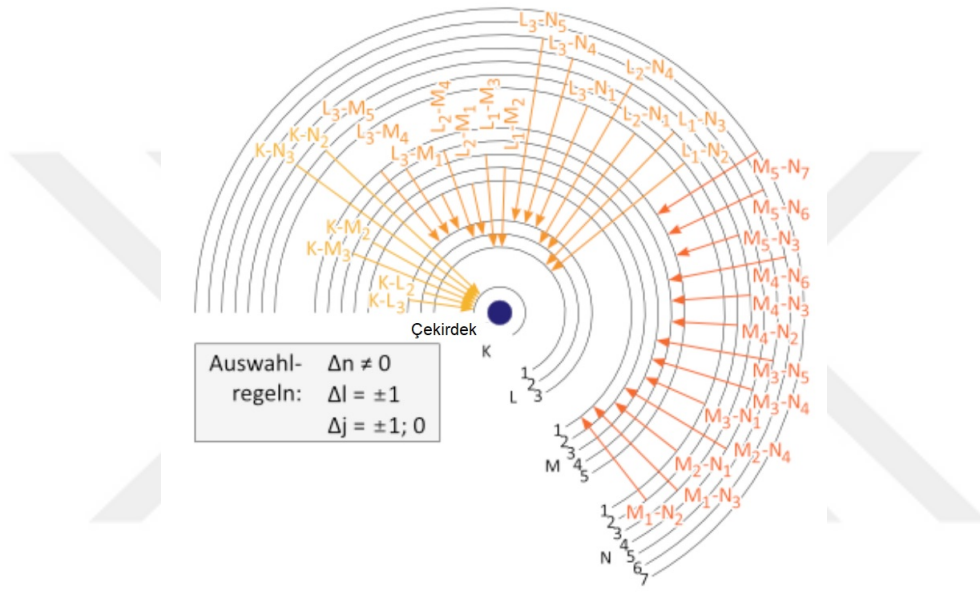
A.Z	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	V ₂ O ₅	ZnO
34.6	99,80	0,003	0,004	0,16	0,004	0,0005	0,002

Çalışma Eti Alüminyum A.Ş. Kalite Kontrol ve Arge Laboratuvarında gerçekleştirildi. Böhmit sentezi yüksek basınçlı otoklav (Parr Instrument Company) içerisinde gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen deneylerde alüminyum hidroksit su oranı 1:10 olacak şekilde ayarlanmış, ortam pH'ı jel dolgulu pH metre (Hach company) cihazı ile ayarlanarak otoklava besleme yapıldı. 2 litrelik otoklavın 1 litresi kullanıldı ve 180 °C'de 5.5 bar, 200 °C'de 16 bar ve 220 °C'de 23 bar basınçta çalışmalar gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda otoklav boşaltılarak numune vakumlu filtrasyon sistemiyle filtrelendi ve üstten yıkama yapılarak kalan asit kontaminasyonu uzaklaştırılmış oldu. Alüminyum hidroksit çözünmediği için hep katı faz şeklinde kalmakta ve çökmeler meydana gelmektedir. Yıkanan numuneler 105 °C etüvde (Nüve) kurutularak analizleri yapıldı.

3.1. Kullanılan Cihazlar

- X-Işını Floresans Spektroskopisi: XRF cihazı malzemeyi elementel olarak analiz yapılmaktadır. Atom yüksek enerjili X ışınıyla uyarıldığında, elektronlar bir üst düzeydeki enerji seviyesine çıkar. Uyarılan bu elektron ilk enerji düzeyine dönerken kazanmış olduğu fazla enerjiyi floresans enerjisi olarak geri verir. Elementlerin verdiği bu floresans enerjisi ayırt edici ve parmak izi niteliğindedir. Işının dalga boyu elementi gösterirken, ışının yoğunluğu konsantrasyonu vermektedir [135]. Bu çalışmada böhmitin kimyasal

olarak safsızlığı analiz etmek için thermo arl advant'x modelinde xrf cihazı kullanılmıştır. XRF için numune hazırlarken 105 °C'de tekrar kurutulur, kül fırınında 1000 °C'ye ısıtılarak 2 saat kalsine edilir. Kalsine edilmiş numune-den 2g alınarak üzerine eritiş malzemesi olarak 8g lityum metaborat lityum tetraborat karışımı alınarak eritiş yapılır. Böhmit analizinde XRF cihazının şartları: 50 kV 70mA gücünde, LiF200, AX06 ve PET kristalleri kullanılır, FPC ve SC dedektörleri seçilmiştir, 0.15, 0.25, 0.60 ve 2.60 kolimatörleri kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Karakteristik radyasyon modeli [135]

- X-Işını Difraktometresi: XRD cihazı malzemeyi yapısal olarak, kristal yapıya göre analiz yapmaktadır. Amorf malzemeler pik vermemektedir. XRD tüplerinin anot malzemesine göre uygulama ve seçimleri değişebilir. Genel olarak bakır anot kullanılır. XRD cihazının tarama yapar ve Braggs yasasına göre aşağıdaki Formül 3.1'e göre hesaplama yapılır [136]. X ışını kaynağı ve dedektör hareket ederek numuneyi tarar ve taradığı veriyi bilgisayar pik olarak verir. Bir yardımcı program kullanılarak bu piklerin hangi kristal yapıya ait olduğunu tespit eder. Her kristal yapı JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) numarasına sahiptir ve böhmit 00-021-1307 kart numarasına sahiptir. Analizler gnr explorer marka xrd cihazında 2θ değerleri, $4^\circ/\text{dk}$ tarama hızında 0.04° adımlarla $\text{Cu } K_\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) ışınlaması kullanılarak 10° ile 70° arasında alınmıştır.

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (3.1)$$

- TGA-DSC: Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) bir birini tamamlayan 2 farklı analizdir. TGA analizi çok hassas ağırlık ve sıcaklık kontrolüyle yapılır ve ağırlık değişimine göre yorumlanır. Malzemenin hangi sıcaklıkta bozunduğu, organik, inorganik seviyesi, termal kararlılık, faz geçişleri gibi çalışmalarda kullanılır. DSC analizi endotermik ve egzotermik reaksiyonları belirlemede, tepkime ısısı, faz değişim sıcaklığı, özgül ısı kapasitesi gibi çalışmalarda kullanılmaktadır [137]. Bu çalışmada termal analiz cihazları elde edilen numunelerin termal davranışlarının tespiti için kullanıldı. Analizler 10 °C/dk ısıtma hızıyla 25 °C'den 900 °C aralığında gerçekleştirildi. N₂ atmosferinde yapılan analizlerde gaz akış hızı 20 mL/dk olarak alınmıştır.
- Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı : Brunauer, Emmet ve Teller adlarının kısaltmasıyla oluşan BET metodu 77 Kelvin sıcaklıkta sıvı azot kabı içinde adsorpsiyon tekniği ile analiz yapılmaktadır. Malzemenin yüzey alanını, gözenek boyutu ve dağılımını analiz edebilmektedir.

$$\frac{1}{W(P/P_0 - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} * \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.2)$$

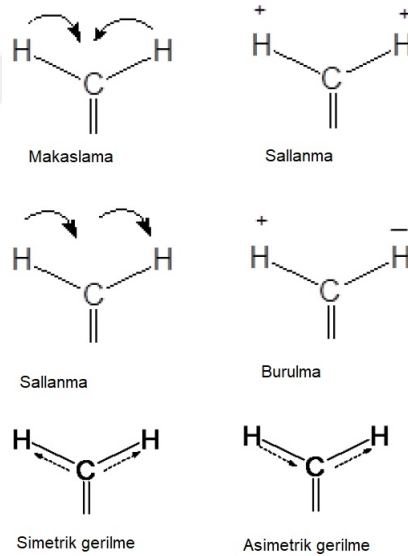
Spesifik yüzey alanının hesaplanması için Formül 3.2 kullanılır ve Hacime karşılık P/P_0 grafiği çizilmektedir. Bu çalışmada analiz öncesi 105 °C'de 3 saat degaz işlemi yapılarak Quantachrome Nova 2000e modelindeki BET cihazında analizler yapıldı.

- Tane Boyutu Ölçüm Cihazı: Mastersizer cihazında toz malzemenin tane boyut dağılımı analiz etmek için lazer ışıklarını kullanmaktadır. Dağılımları dedekte eden iki farklı dedektör bulunmaktadır. Bir dedektör arka saçılmaları algılamak, diğer dedektör ön dağılımı algılamaktadır. Analiz için kuru veya yaş olarak verilen malzemeyi ultrasonik yardımıyla dağıtarak topaklanmış tozları ayırır ve analiz eder. Bu çalışmada Malvern 2000S modeli tane boyutu ölçümü aşağıdaki şartlarda Hdyro 2000S modülüyle yaş metod kullanılarak analizler yapıldı. Analizler sırasında kullanılan şartlar: reflaktif index 1.57,

absorpsiyon 0.01, partikül şekli küreseldir, dağıtıcı ortam olarak saf su kullanılmıştır, karıştırıcı hızı 2380 rpm ve ultrasonik %65 şeklinde ayarlanmıştır.

- FTIR: İnfrared spektrokopisi molekül arasındaki etkileşimden yararlanarak analiz etmektedir. IR spektroskopisi elektromanyetik bölgenin $4000-667\text{ cm}^{-1}$ ($2.5-15\text{ }\mu$) arasında kalan bölgeyi kapsamaktadır. Bir molekül tarafından ışınların absorplanması sonucu, bu moleküllere ait titreşim ve rotasyonel hareketleri bir band olarak bilgisayara aktarılmaktadır.

IR spektrumunda absorplanan ışınlar eğilme ve gerilme titreşim hareketlerine neden olmaktadır. Eğilme titreşimlerinde makaslama, düzlem dışında sallanma, düzlem içinde sallanma ve burulmalar meydana gelmektedir. Gerilme titreşiminde ise yaklaşma ve uzaklaşma hareketiyle simetrik ve asimetrik gerilmeler görülmektedir [138]. Şekil 3.2’de şematik olarak görülmektedir. Yapısal karakterizasyonda kullanılan İnfrared spektrumları ATR metoduyla $4000-450\text{ cm}^{-1}$ aralığında, Nicolet iS5 FTIR spektrometre kullanılarak elde edildi.



Şekil 3.2. IR spektrumunda gerçekleşen titreşim hareketleri [138]

Tablo 3.2’de literatürde böhmütin titreşim hareketlerinin hangi cm^{-1} değerleri verilmiştir.

- Raman Spektrometresi: Raman spektroskopisi atom veya moleküle lazer uyarması yaparak bir saçılım meydana getirir. Bu saçılmaların küçük bir kısmı parmak izi niteliğindedir ve bu sayede malzemeyi analiz etmektedir. Raman saçılması Jablonski enerji diyagramı yardımıyla kuantum mekaniği tanımlaması

Tablo 3.2. Böhmitin literatürde verilen IR piklerinin görevleri [99]

IR Piki	Görevi
475(g)	AlO ₆ titreşimi
597(o)	AlO ₆ titreşimi
744(o)	AlO ₆ titreşimi ve Al-OH bağı
1070(g)	Al-OH simetri bağı
1150(d)	Al-OH asimetri bağı
1640(g)	H-O-H bağı
3090(o)	Al-OH asimetrik germe
3300(d)	Al-OH asimetrik germe
3430(g)	Al-OH asimetrik germe, H-O-H germe
g-güçlü, o-orta, z-zayıf, d-destek	

yapılır. Işık kaynağı, molekülü temel halden uyarılmış hale getiremez ise sanal hallere uyarılırlar. Raman spektroskopisinde farklı tipte lazer kaynağı bulunur ve bu kaynaklar farklı dalga boyları arasında çalışır. Dalga boylarının da uygulama alanları farklı olmaktadır. [139]. Renishaw Invia Reflex Confo-cal (x100 objektif) Raman Spektrometre ile yapısal karakterizasyon gerçekleştirildi. Analizlerde 1800 çizgi/mm ızgara ve 200 mW lazer gücünde 532nm eksitasyon enerjisi kullanıldı.

Böhmitin düşük dalga sayısı bölgesi (200-1200 cm^{-1}), hidroksil deformasyon modlarından (900-1050 cm^{-1}) ve hidroksil translasyon modlarından (400-800 cm^{-1}) oluşur [140].

- SEM:Yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanır, bu elektron demeti numune üzerinde tarama yapar, bu esnada elektron ile numune arasındaki etkileşim detektörler tarafından algılanarak bilgisayara aktarılır. Etkileşimden ortaya çıkan ışımlar ve geri yansıyan elektronlar; ikincil elektron yansımaları, geri yansımaya uğramış elektronlar, karakteristik x ışınları ve auger elektronlarıdır [141].

Morfolojik özelliklerin belirlenmesinde Leo-Evo 40xVP taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. SEM analizlerinde 3 ile 30 keV aralığında elektron enerjisi kullanılmış olup bütün numunelerde ışın örnek yüzeyine normal gönderilmiş ve ölçüm 100 s olarak gerçekleştirilmiştir.

4. SONUÇLAR

Yapılan literatür taramalarında böhmit sentezi, sentez şartlarının detaylı olarak çalışıldığı ancak böhmit ara ürünü üzerinden alümina sentezinde eksiklikler tespit edilmiştir. Bu tez sayesinde yapılan çalışmalarla böhmit üzerinden gerçekleştirilen sentezin alümina safsızlığını düşürerek kalitesini dolayısıyla da ekonomik değerini arttırdığı tespit edilmiştir.

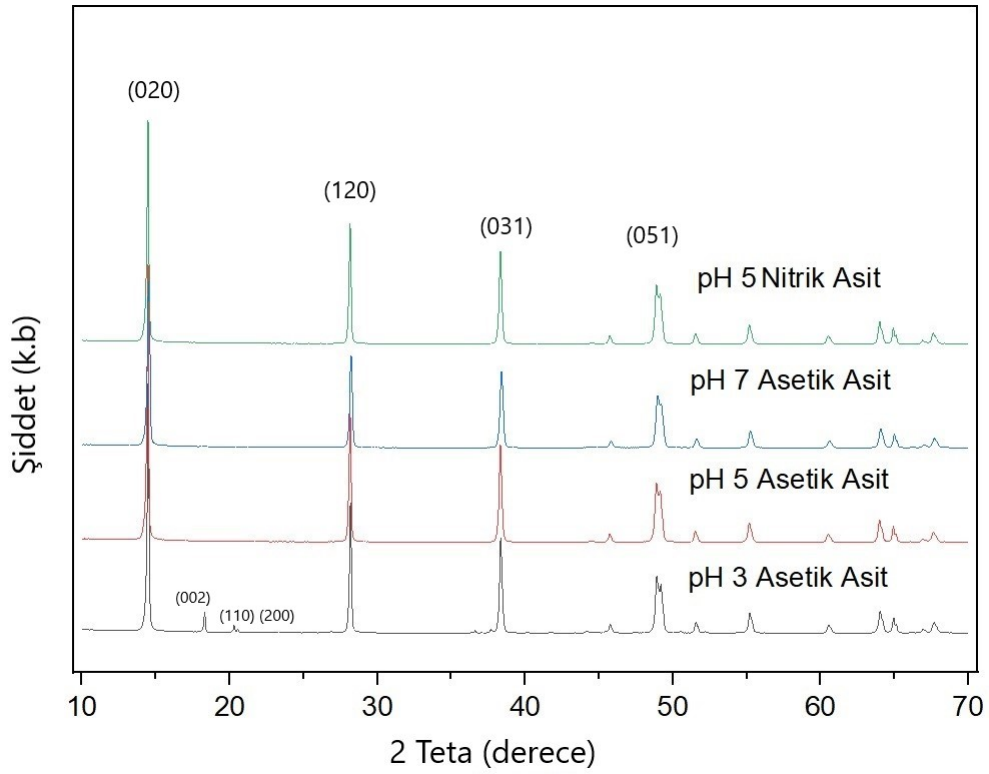
Böhmit sentezinde öncelikle pH'ın kristal oluşumuna etkisini görmek için araştırma yapıldı. Elde edilen numunelerin kristal yapıları aydınlatıldıktan sonra böhmit fazı gözlenmeyen numunelere yeni analizler yapılmamıştır. Reaksiyon ortamına harici asit eklenmediği durumlarda, alüminyum hidroksit ve saf su karışımının pH değeri yaklaşık 9-9.5 olmaktadır.

4.1. Optimum PH Koşulunun Araştırılması

PH çalışmasında otoklav şartları 200 °C sıcaklık ve 180 dakikada olarak seçilmiştir. Ortamın asitliği asetik asit kullanılarak çözelti pH 3, 5 ve 7 olacak şekilde ayarlanmıştır. Farklı bir asitin etkisinin araştırılması için nitrik asit kullanılarak pH 5 olacak şekilde ayarlanmıştır.

XRD spektrumu incelendiğinde bütün numunelerde 14 °, 27 °, 37 ° ve 49 °'de sırasıyla (020), (120), (031) ve (051) pikleri gözlenmiştir [33]. Bu pikler böhmit yapısına ait karakteristik pikler olup JCPDS=00-021-1307 standardıyla tespit edilmiştir [142]. Spektrumda pH=3, asetik asit numunesinde diğerlerinden farklı olarak 18.3 °, 20.3 ° ve 20.5 °'de sırasıyla (002), (110) ve (200) pikleri de çok düşük şiddetle gözlenmiştir. Bu pikler gibsit yapısına ait olup numunede %6 oranında gibsitik yapı bulunduğu göstermektedir [143].

Optimum pH belirleme çalışmalarında %Na₂O analizleri XRF cihazıyla gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Farklı pH'larda gerçekleştirilen böhmit sentezi ve pH ayarlaması yapılmadan sentezlenen böhmit numuneleri için XRF analizleri incelendiğinde %Na₂O değerlerinin birbirine çok yakın olduğu



Şekil 4.1. pH 3, 5 ve 7 asetik asit ve pH 5 nitrik asit ile sentezlenen böhmitin XRD paterni

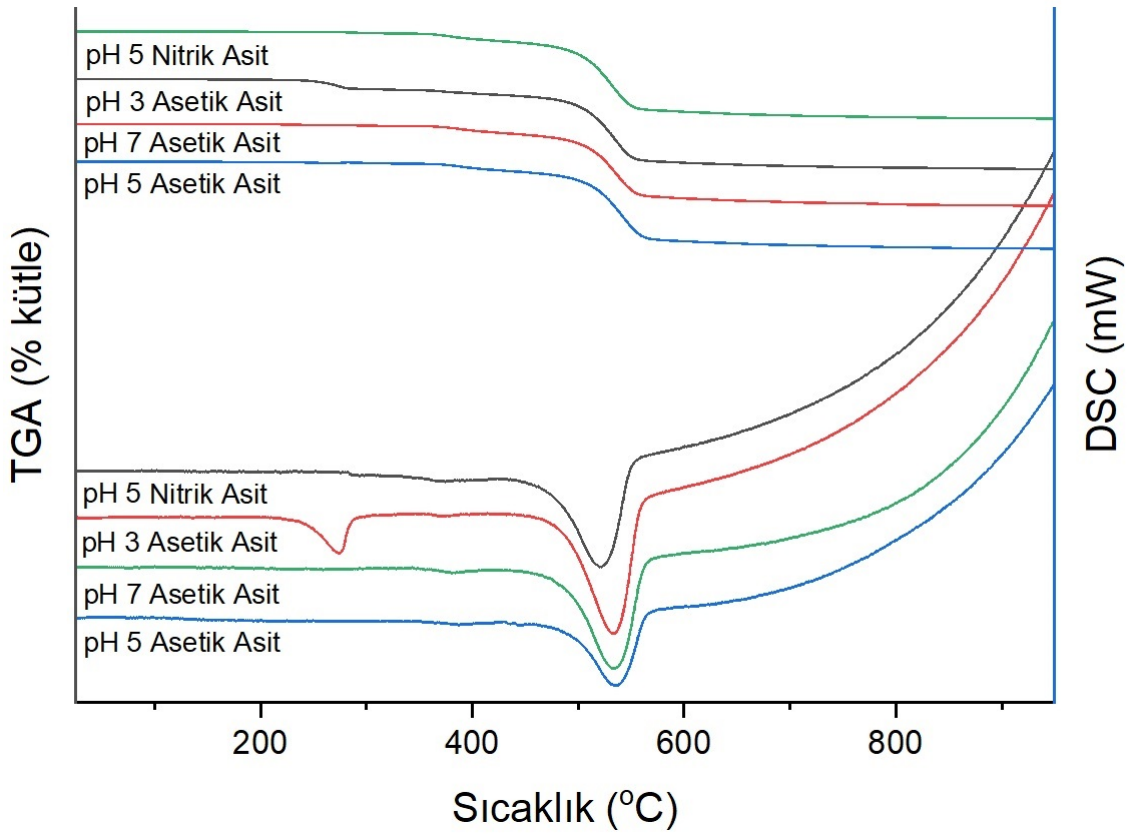
görüldü . Soda değeri, pH 3 olduğunda 300 ppm olurken, pH 5'te artmış fakat pH 7 olduğunda tekrar düşmüştür. En düşük soda değeri pH 7 de elde edilmiştir. Nitrik asit ve asetik asit karşılaştırıldığında, nitrik asit ile 100 ppm daha düşük soda değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç çözeltisinin pH değeri yaklaşık 11 olduğundan, en düşük maliyetle üretim yapılması prensibi gereği pH=7'de sentezlerin gerçekleştirilmesi uygun olacaktır.

Tablo 4.1. PH 3, 5 ve 7 asetik asit ve pH 5 nitrik asit ile sentezlenen böhmitin XRF analizleri

	Asetik Asit			Nitrik Asit
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 5
%Na ₂ O	0,03	0,04	0,02	0,03

Şekil 4.2'de DSC termogramı incelendiğinde TGA termogramlarında gözlenen kütle kayıplarına ait endotermik pikler gözlenmektedir. Asetik asitte pH=3'te elde edilen numune haricindeki diğer 3 numunede böhmit yapısı 537 °C'de endotermik olarak su kaybetmiştir. Asetik asit pH=3 numunesinde ise 275 °C'de gözlenen endotermik pik ise gibsit yapısını [Al(OH)₃], böhmit yapısına [AlOOH] dönüşümünden kaynaklanmaktadır.

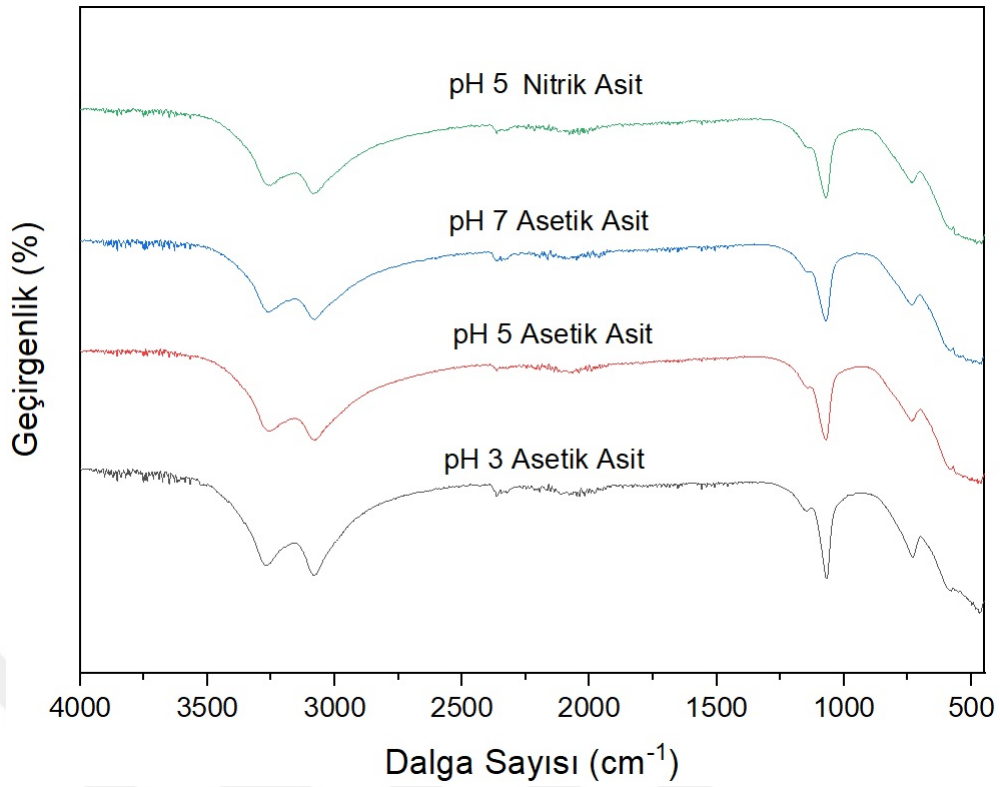
FTIR analizlerinde dalga boyu $<1000\text{ cm}^{-1}$ altında kalan bölge parmak izi



Şekil 4.2. PH 3, 5 ve 7 asetik asit ve pH 5 nitrik asit ile sentezlenen böhmitin TGA-DSC analizi

bölgesi olarak adlandırılır ve moleküllere ait karakteristik pikleri verir [99]. Spektrumdaki piklerin belirlenmesi açısından Tablo 3.2’de literatürde verilen karakteristik pikler belirtilmiştir.

FTIR analizleri Şekil 4.3’de verildiği gibi pH 3 asetik asit çalışmasında 469,52, 497,54 (AlO_6 titreşimi), 578,92 (AlO_6 titreşimi), 731,27 (AlO_6 titreşimi), 1068,12 (Al-OH simetri bağı), 1147 (Al-OH simetri bağı), 3080,67 (Al-OH asimetrik germe) ve 3266,24 cm^{-1} dalga boylarında, pH 5 çalışmasında 462,44, 473,13 (AlO_6 titreşimi), 501,81, 579,29 (AlO_6 titreşimi), 733 (AlO_6 titreşimi), 1071,71 (Al-OH simetri bağı), 1147,55 (Al-OH simetri bağı), 3078,15 (Al-OH asimetrik germe), 3261,81 (Al-OH asimetrik germe) cm^{-1} dalga boylarında, pH 7 çalışmasında 467,82, 582,33, 732,53, 1071,04, 1149,58, 3079,36 (Al-OH asimetrik germe), 3259,96 (Al-OH asimetrik germe) cm^{-1} dalga boylarında pik vermiştir. PH 3 nitrik ile yapılan çalışmada ise 460,63, 480,12 (AlO_6 titreşimi), 579,19 (AlO_6 titreşimi), 732,96 (AlO_6 titreşimi), 1071,15 (Al-OH simetri bağı), 1147,55 (Al-OH simetri bağı), 3082,97 (Al-OH asimetrik germe), 3260,28 (Al-OH asimetrik germe) cm^{-1} dalga boylarında pik vermiştir.



Şekil 4.3. PH 3, 5 ve 7 asetik asit ve pH 5 nitrik asit ile sentezlenen böhmitin FTIR analizi

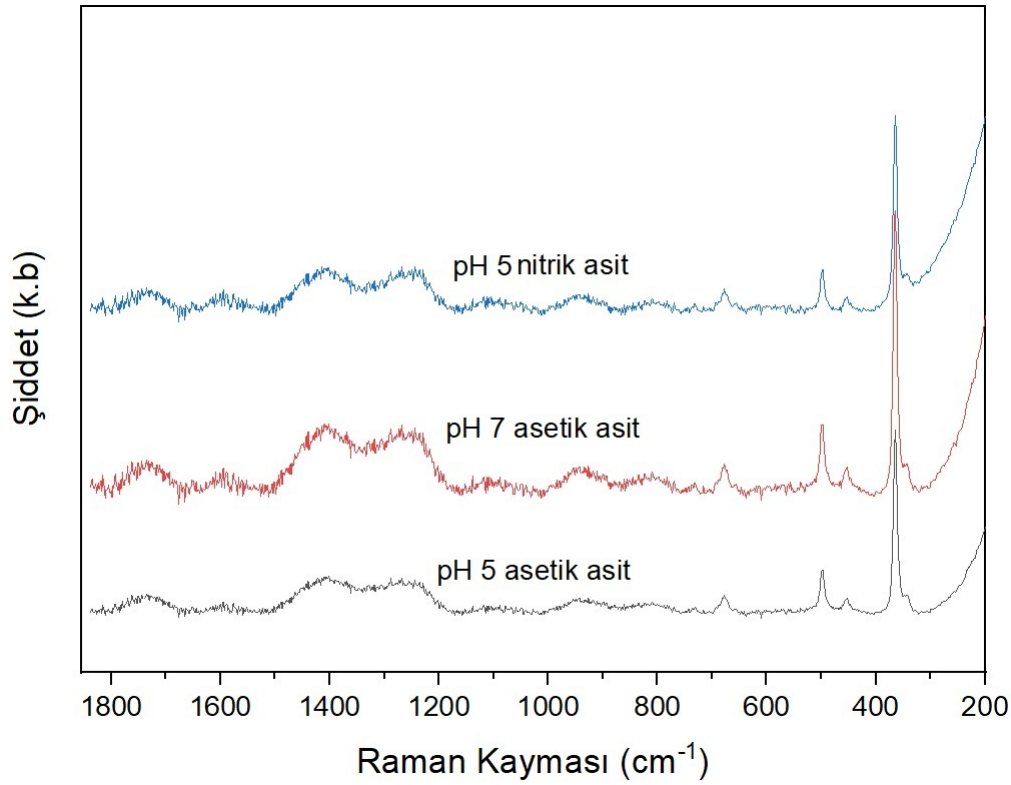
Şekil 4.4’de verilen Raman grafiğinde, hidroksil translasyon bölgesinde 739 ve 672 cm^{-1} ’de görülen iki bant vardır [111]. Bu bölgedeki pikler düşük şiddetlidir. Al-O germe bölgesinde 495, 449 ve 360 cm^{-1} ’de üç farklı pik görülmektedir. Farklı pH’larda gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen numuneler aynı Raman piklerini vermiştir.

SEM görüntülerinde numunelerin morfolojilerinin bir birine benzer şekilde tabakalı ve baklava dilimi şeklinde olduğu görülmüştür (Şekil 2.16).

XRD analizinde faz miktarları Rietveld refinement yöntemiyle cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır. Asetik asit kullanılan sentezde %6 oranında gipsit içeriği tespit edilmiş ve 275 °C’de gözlenen kütle kaybı, bu gipsitin su kaybına aittir. Termogramda 537 °C’de görülen kütle kaybı ise böhmit yapısındaki suyun uzaklaştığını göstermektedir.

4.2. Optimum Sıcaklık ve Reaksiyon Süresinin Araştırılması

Optimum sıcaklığın araştırılması amacıyla literatür araştırmaları temel alınarak 180 °C, 200 °C ve 220 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklık tercih edilmiştir [91],



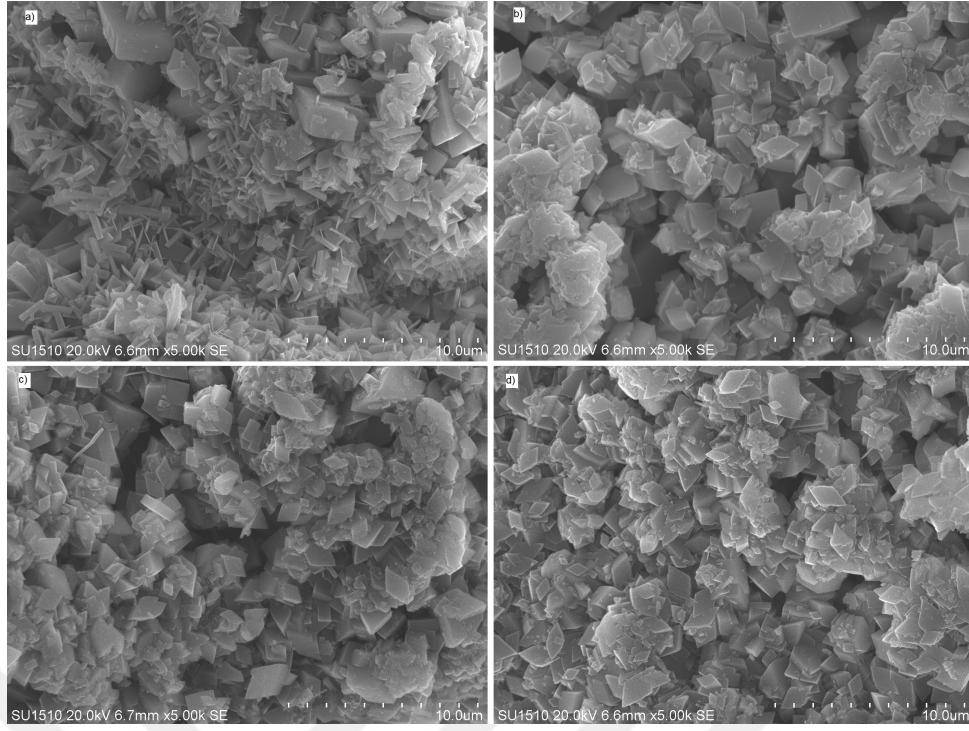
Şekil 4.4. PH 5 ve 7 asetik asit ve pH 5 nitrik asit ile sentezlenen böhmitin Raman analizi

[92], [100], [104]. Reaksiyon süresinin tespitinin ise 30, 60 ve 180 dakika olmak üzere 3 farklı süre incelenmiştir.

Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 sırasıyla 180 °C, 200 °C ve 220 °C’de farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin XRD spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.6 incelendiğinde 180 °C’de reaksiyon süresi 30 dakikadan 180 dakikaya kadar uzatıldığında maksimum %6 böhmit fazının oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.7’de verilen sonuçlara göre 200 °C’de 30 dakikada %43, 60 ve 180 dakikalarda ise %100 böhmit fazı oluşumu gözlenmiştir. Şekil 4.8’deki sonuçlar ise 220 °C’de 30 dakikada %100 böhmit oluşumunun gerçekleştiği doğrulanmaktadır.

XRD analizleriyle böhmit fazı doğrulandıktan sonra XRF analiziyle %Na₂O safsızlık tespiti yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.1’de özetlenen sonuçlara göre Alüminyum hidroksit %0,16 Na₂O ihtiva ederken, hidrotermal proses sonrasında 200 °C’de ve 180 dakikada %0,03’e kadar düşmektedir.

200 °C’de yapılan çalışmanın TGA-DSC analizi Şekil 4.9’de verilen termogramlar incelendiğinde 30 dakikada yapılan sentezde iki kütle kaybı gözlenmektedir. Bunlardan birincisi yaklaşık 225 °C den başlayıp 330 °C’ye kadar devam eden



Şekil 4.5. Asetik asit ile a)pH 3 b)pH 5 c)pH 7 ve nitrik asit d)pH 5 ile sentezlenen böhmitin SEM görüntüsü

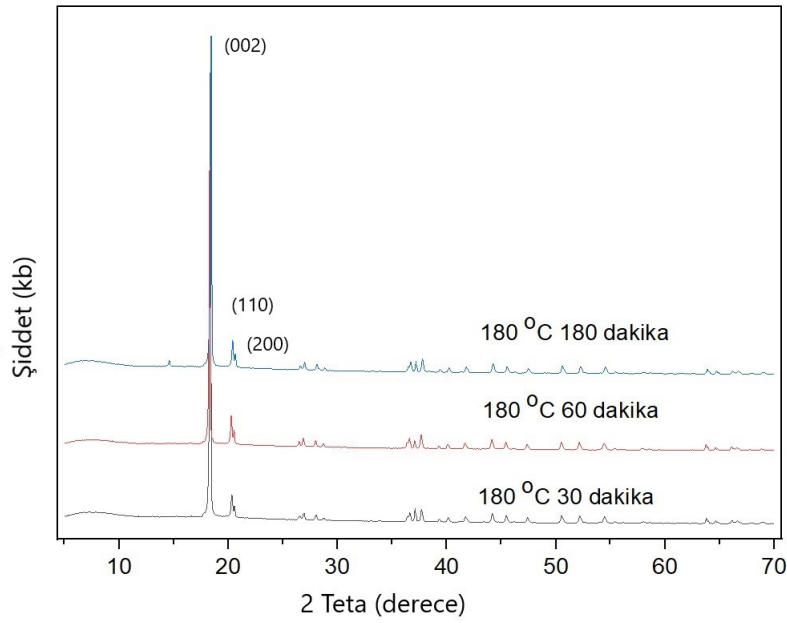
Tablo 4.2. 180, 200 ve 220 °C ‘de 30, 60 ve 180 dakikada sentezlenen böhmitin %Na₂O değişimi

	180 °C			200 °C			220 °C		
	30dk	60dk	180dk	30dk	60dk	180dk	30dk	60dk	180dk
%Na ₂ O	0,13	0,13	0,16	0,12	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

α -Al(OH)₃ yapısındaki gibsit fazının dehidroksilasyonu sonucu γ -AlOOH yapısındaki böhmite dönüşmesinden kaynaklan kütle kaybıdır. Bu kütle kaybı DSC termogramında da aynı aralıkta görülen endotermik pik ile doğrulanmaktadır. İkinci kütle kaybı ise böhmit yapısının faz dönüşümüne aittir [144].

FTIR analizlerinde dalga boyu $<1000\text{ cm}^{-1}$ altında kalan bölge parmak izi bölgesi olarak adlandırılır ve moleküllere ait karakteristik pikleri verir. Şekil 4.10’de 200 °C’de sentezlenen böhmitlerin FTIR spektrumu verilmektedir. Spektrumdaki piklerin belirlenmesi açısından Tablo 3.2’de literatürde verilen karakteristik pikler belirtilmiştir.

30 dakika hidrotermal çalışmada gibsit ve böhmit fazları 448.62, 471.55, 555.99, 594.49, 732.53, 963.20, 1014.48, 1070.49, 3088.35, 3275.85, 3359.82, 3432.75, 3522.94 ve 3619.38 cm^{-1} dalga boylarında pik vermiştir. 60 ve 180 dakika çalışmasında oluşan böhmit fazı 464.22, 586.38, 732.76, 1070.30, 1147.55, 3078.98 ve 3259.67 cm^{-1} dalga boylarında pik vermiştir. Literatürde verilen pik-



Şekil 4.6. 180 °C 'de 30, 60 ve 180 dakika böhmit sentezinin XRD sonuçları

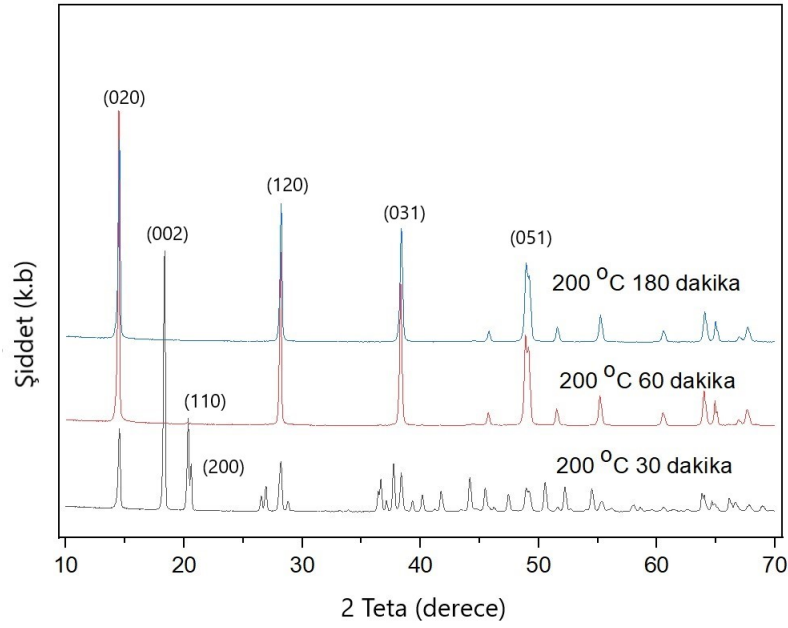
lerle karşılaştırıldığında H-O-H bağ titreşimi ve Al-OH asimetrik bağ titreşimi oluşmadığı, fakat AlO₆ titreşimi, Al-OH simetrik ve asimetrik bağ ve Al-OH simetrik ve asimetrik bağlarının olduğu gözlenmiştir. Elde edilen veriler böhmit fazının oluşumunu doğruladığı açık şekilde görülmüştür.

Raman grafiği Şekil 4.11'de verilmiştir. 60 ve 180 dakika çalışmasında hidroksil translasyon bölgesinde 739 ve 672 cm⁻¹'de görülen iki bant vardır [111]. Bu bölgedeki pikler düşük şiddetlidir. 30, 60 ve 180 dakika çalışmasında Al-O germe bölgesinde 495, 449 ve 360 cm⁻¹'de üç farklı pik görülmektedir. 30 dakika çalışmasında gibsitik alüminyum hidroksite ait pikler görülmektedir [118].

Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilen SEM resimlerinde 30 dakika reaksiyonun tane boyutunun daha büyük olduğu, böhmitik ve gibsitik alüminyum hidroksit kristallerinin bir arada olduğu görülmektedir. 60 ve 180 dakika reaksiyonda tane boyutlarının yakın büyüklükte ve böhmit kristallerinin yapısı açıkça görülmektedir.

Böhmit sentezinde, sıcaklık ve süre çalışmaları göz önüne alındığında 200 °C ve 60 dakika şartları optimum koşul olarak seçilmiştir. Seçilen böhmit numunesi laboratuvarında yüksek sıcaklık fırınında (Protherm) 1200 °C ve 3 saatte kalsine edilmiştir. Böhmitin kalsinasyonu ile elde edilen α alüminanın kimyasal ve fiziksel analizleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Eti Alüminyum A.Ş' den temin edilen EtiAlü 301 ürünüyle kıyaslanmıştır. EtiAlü 301 ürününün kimyasal ve fiziksel analizleri aşağıdaki Tablo 4.3'de ver-



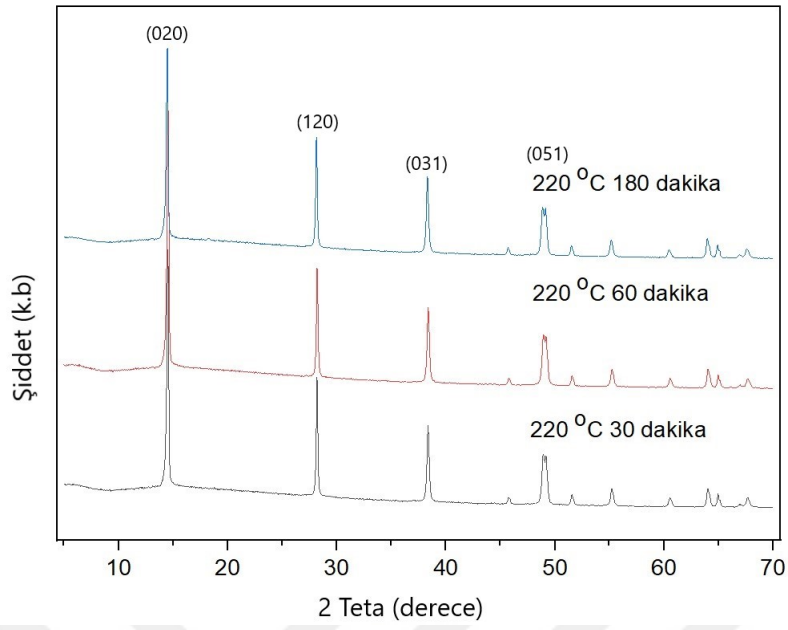
Şekil 4.7. 200 °C 'de 30, 60, 180 ve 300 dakika böhmit sentezinin XRD sonuçları

ilmiştir. Alüminanın kalsinasyonu yatay döner fırında yapılmakta ve çok sert kalsine edilmiş alümina olarak sınıflandırılmaktadır. Alfa değeri >97' den yüksek ve üretim esnasında kırılmalarından dolayı tane boyutu diğer alüminalara göre incedir.

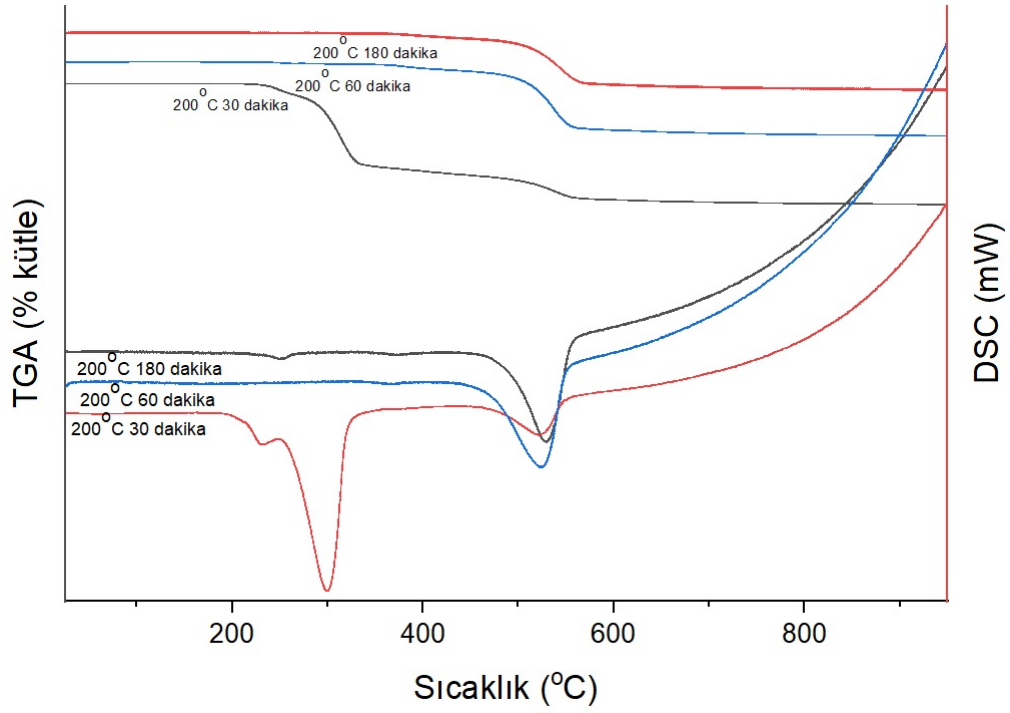
Tablo 4.3. Kalsine böhmit ve referans alüminanın (Etialü 301) kimyasal ve fiziksel özellikleri

	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	D ₅ O	Alfa
Etialü 301	99,81	0,014	0,007	0,15	39,61	100
Kalsine Böhmit	99,93	0,009	0,005	0,03	22,61	99,1

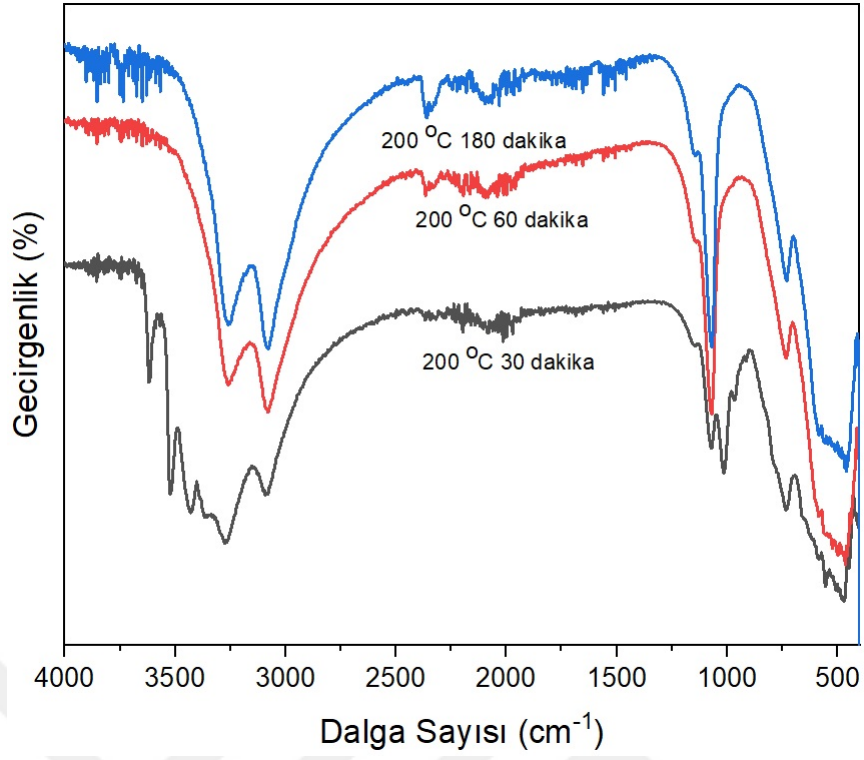
Tablo 4.3'de referans numune ve kalsine böhmit safsızlık olarak karşılaştırıldığında Fe₂O₃ 0.014'ten 0.09'a düştüğü, SiO₂ 0.007'den 0.005'a düştüğü ve Na₂O 0.15'ten 0.03'e düştüğünde %99,93 safsızlığında alümina elde edilmiştir.



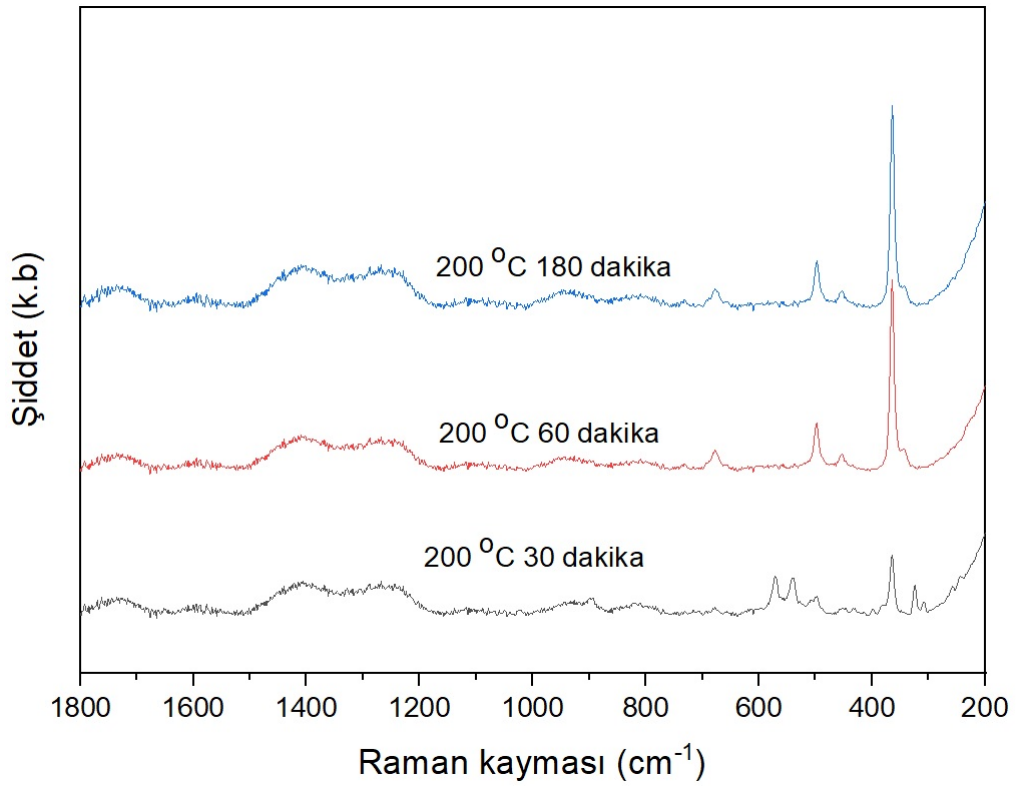
Şekil 4.8. 220 °C 'de 30, 60 ve 180 dakika böhmit sentezinin XRD sonuçları



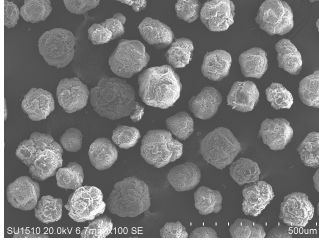
Şekil 4.9. 200 °C'de 30, 60 ve 180 dakikada sentezlenen böhmitin TGA-DSC grafiği



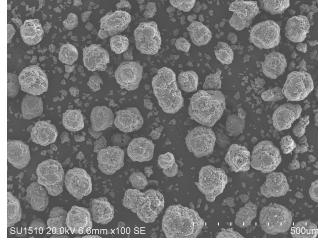
Şekil 4.10. 200 °C’de 30, 60 ve 180 dakikada sentezlenen böhmitin FTIR grafiği



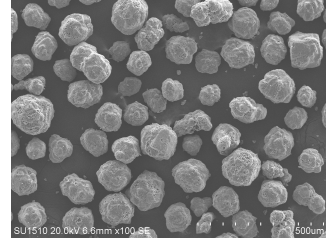
Şekil 4.11. 200 °C’de 30, 60 ve 180 dakikada sentezlenen böhmitin Raman grafiği



(a) 30 dakika

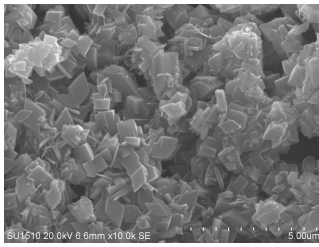


(b) 60 dakika

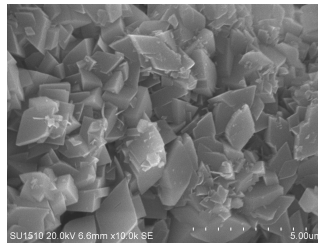


(c) 180 dakika

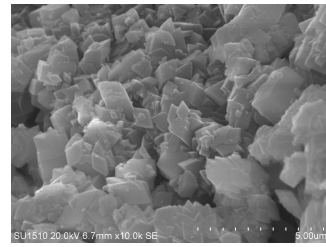
Şekil 4.12. 200 °C’de 30, 60 ve 180 dakikada sentezlenen böhmitin SEM görüntüleri



(a) 30 dakika



(b) 60 dakika



(c) 180 dakika

Şekil 4.13. 200 °C’de 30, 60 ve 180 dakikada sentezlenen böhmitin SEM görüntüleri

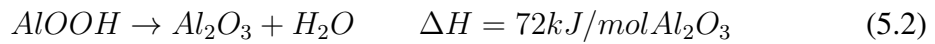
5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu çalışmada düşük sodalı alümina eldesi amacıyla böhmitin kullanılmasının nihai ürüne etkileri araştırılmıştır. Bayer prosesinde bir ara basamak eklenerek farklı bir ürün olan böhmitik alüminyum hidroksit üretilmiş ve bu üretilen böhmit ile düşük sodalı alümina elde edilmiştir. Hidrotermal proses ile Fe_2O_3 ve SiO_2 gibi safsızlıklar da düşürüldü.

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen çalışmalar $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de böhmit oluşmazken, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 60 dakikada %100 böhmit oluşmuştur. Reaksiyon sıcaklığı $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkarıldığında tane boyutunun düştüğü görülmüştür. Tane boyut aralığının kullanım alanına göre çeşitlenebilmesi nedeniyle $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen böhmit farklı bir ürün olarak değerlendirilebilir.

Ortam pH değerinin araştırılmasına yönelik yapılan çalışmalarda farklı asitler morfolojik olarak farklılık göstermezken, pH değeri değiştiğinde morfolojik olarak farklılık görülmüştür.

Kalsine edilen böhmitin ve referans olarak alınan alüminanın kimyasal ve fiziksel analizleri Tablo 4.3'de verilmiş ve %80 daha az soda ihtiva etmektedir. Kalsine α -alümina 300-500 \$/ton fiyatlarına satılırken, düşük sodalı α -alümina 750-900 \$/ton (d50: 50 μm) fiyatlarına çıkmaktadır [145].



Gibsitik alüminyum hidroksiti kalsinasyonu için gerekli enerji miktarı Formül 5.1'e göre hesaplandığında 1 mol Al_2O_3 için 187 kJ, 1 ton Al_2O_3 için 1,833 GJ enerji gerekmektedir. Fakat böhmitik alüminyum hidroksitin kalsinasyonu için gerekli enerji miktarı Formül 5.2'ye göre hesaplandığında 1 mol Al_2O_3 için 72 kJ, 1 ton Al_2O_3 için 0,706 GJ enerji gerekmektedir [128] [146]. Bayer prosesine yan bir ürün olarak eklenecek olan böhmitik alüminyum hidroksit kalsine edildiğinde %61,48 daha az enerji harcanarak alümina üretililebilecektir.

Bu çalışmada pH, süre ve asitlik denemeleri yapılarak alümina safsızlığı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Reaksiyona basıncın etkisi de ileri çalışmalar olarak denenmesi gerekli bir parametredir. Bu çalışma ile elde edilen 99.9 (3N) alüminanın safsızlığı düşürülerek 99.99 (4N) alümina eldesi üzerinde çalışılabilir.



KAYNAKLAR

- [1] Şahiner M. Eroğlu, G. Dünyada ve türkiye’de alüminyum. Technical report, Çankaya, Ankara, Türkiye, 2018.
- [2] G.K. Demir. Bayer prosesine kireç kullanımının etkisinin araştırılması ve eti alüminyum tesislerinde uygulamaları. Master’s thesis, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ekim 2017.
- [3] European Commission. Critical raw materials, web: <https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical-en>, ErişimTarihi: 2 Ocak 2021.
- [4] U.S Geological Survey. Mineral commodity summaries 2020. Technical report, 2020.
- [5] Eti alüminyum a.ş., web : <https://www.etialuminyum.com/wp-content/uploads/surdurulebilirlik-tr.pdf>, ErisimTarihi: 26 Nisan 2021.
- [6] X. Zhang. Nanocrystalline functional alumina and boehmite materials : Synthesis , characterization and applications. Master’s thesis, Tampere University of Technology, Ağustos 2009.
- [7] R.C. Dante. Abrasives, ceramic, and inorganic materials. In *Handbook of Friction Materials and their Applications*, pages 105–121, 2016.
- [8] Demir G.K Vural S. Arıkan, H. Investigation of lime usage impacts on bauxite processability at eti aluminyum plant. *International Journal of Industrial Chemistry*, 10(1):57–66, 2019.
- [9] Pilgrim C.D. Sawvel A.M. Hohman J.N. Gadgil A.J. Haddad, A.Z. On the conversion of bauxite ores to highly activated alumina media for water remediation. *Advanced Sustainable Systems*, 3(7):1–10, 2019.
- [10] Pradhan J.K. Gochhayat P.K. Das S.C. Bhattacharya, I.N. Factors controlling

- precipitation of finer size alumina trihydrate. *International Journal of Mineral Processing*, 65(2):109–124, 2002.
- [11] Misra C. Wefers, K. *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, pages 1–100. Alcoa Technical Paper, 1987.
- [12] Bastow T.J. Celotto S. Hill A.J. Hill, M.R. Integrated study of the calcination cycle from gibbsite to corundum. *Chemistry of Materials*, 19(11):2877–2883, 2007.
- [13] Misra C. Perrotta A.J. Wefers K. Williams F.S. Hudson, L.K. *Aluminum Oxide*. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
- [14] Saleem M. Bhatti M.A. Dickson, R. The production of al(oh) 3 from indigenous high-silica bauxite. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(4):1529–1535, 2017.
- [15] López-Andrés S. López-Delgado A. Padilla, I. Effects of different raw materials in the synthesis of boehmite and gamma- and alpha-alumina. *Journal of Chemistry*, 2016(1):6, 2016.
- [16] Lendvai L. Karger-Kocsis, J. Polymer/boehmite nanocomposites: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(24), 2018.
- [17] İdil Öğretim. Yağ asitleriyle İşlevselleştirilmiş böhmit ve alümina parçacıklarının alkit reçinelerin Çizilme direnci Üzerine etkisi. Master’s thesis, Hacettepe Üniversitesi, Temmuz 2013.
- [18] Madaeni S.S. Rajabi L.-Zinadini S. Derakhshan A.A. Vatanpour, V. Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 401-402:132–143, 2012.
- [19] He J. Y. Gu-X. Butler E. G. Kaya, C. Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 54(1-2):37–49, 2002.

- [20] Schafer M. Niemöller A.-Winter M. Lex-Balducci A. Obeidi S. Holtmann, J. Boehmite-based ceramic separator for lithium-ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(1):69–76, 2016.
- [21] Castro C. Patin-G. Peña F. Perez-Salinas, C. and D. Paredes. Application of flame retardants aluminum hydroxide and magnesium hydroxide in a material composed of glass fiber with polymeric matrix and its influence on the flammability index. *Key Engineering Materials*, 818:128–133, 2019.
- [22] Eti alüminyum a.ş., web : <https://etialuminyum.com/urunler/aluminyum-hidroksit-hidrat/>, ErisimTarihi: 31 Ocak 2021.
- [23] F. Terzier. Yerli kaynaklardan reaktif alümina üretimi ve karakterizasyonu. Master's thesis, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Ocak 2011.
- [24] Lv G. Wang L.-Dou Z. Zhang-W. Huang Y. Zhang, T. and Wang Y. New process research on aluminium production from non-traditional aluminum resource by microwave chlorination. *Light Metals 2017*, pages 103–107, 2017.
- [25] Böhmit market araştırması, web: <https://mrfbucket.s3.amazonaws.com/uploads/infographics/high-purity-boehmite-market.png>, ErisimTarihi: 24 Ocak 2021.
- [26] Yi Y.K. Kim S.J.-Tran T. Kim M.J. Oh, C.J. Production of micro-crystalline boehmite from hydrothermal processing of bayer plant alumina tri-hydrate. *Powder Technology*, 235:556–562, 2013.
- [27] P. Alphonse and M. Courty. Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite. *Thermochimica Acta*, 425(1):75–89, 2005.
- [28] Königsberger N. Ilievski D. Königsberger, E. The boehmite 'solubility gap'. *Hydrometallurgy*, 110(1):33–39, 2011.
- [29] Papias D. Paspaliaris I. Skoufadis, C. Theoretical determination of electrochemical properties of boehmite-water interface , as a tool for understanding the mechanism of boehmite precipitation. In *Proceedings of European Metal-*

- [30] Comas-Vives A. Conley-M.P. Estes D.P. Fedorov A. Mougél V. Nagae H. Nunez-Zarur F. Coperet, C. and P.A. Zhizhko. Surface organometallic and coordination chemistry toward single-site heterogeneous catalysts: Strategies, methods, structures, and activities. *Chemical Reviews*, 116(2):323–421, 2016.
- [31] Toledo-Antonio J.A. Guzmán-Castillo M.L. Hernández-Beltrán F. Bokhimi, X. Relationship between crystallite size and bond lengths in boehmite. *Journal of Solid State Chemistry*, 159(1):32–40, 2001.
- [32] King-M. Marak K.E. Chong, E. and M.A. Freedman. The effect of crystallinity and crystal structure on the immersion freezing of alumina. *Journal of Physical Chemistry A*, 123(12):2447–2456, 2019.
- [33] Cui-W. Hu J.Z.-Wang H.W. Prange-M.P. Wan C. Jaegers N.R. Zong M.-Zhang H. Pearce C.I. Li P. Wang Z. Clark S.B. Zhang, X. and Rosso K.M. Transformation of gibbsite to boehmite in caustic aqueous solution at hydrothermal conditions. *Crystal Growth and Design*, 19(10):5557–5567, 2019.
- [34] Yu-J. Cheng B.-Su B.L. Cai, W. and M. Jaroniec. Synthesis of boehmite hollow core/shell and hollow microspheres via sodium tartrate-mediated phase transformation and their enhanced adsorption performance in water treatment. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(33):14739–14746, 2009.
- [35] Rocha-G.D.A. Montes C.R.-Vieira-Coelho A.C. Filho, R.W.N.D. Synthesis and characterization of boehmites obtained from gibbsite in presence of different environments. *Materials Research*, 19(3):659–668, 2016.
- [36] Udomsangpetch-C. Shen S.C.-Liu-Y.C. Chen-Z. Zeng X.T. Chen, Q. The effect of aloe boehmite nanorods on mechanical property of hybrid composite coatings. *Thin Solid Films*, 517(17):4871–4874, 2009.
- [37] Joussein-E. Kandri N.I.-Rossignol-S. Allali, F. The influence of calcium content

on the mixture of sodium silicate with different additives: Na_2CO_3 , NaOH and $\text{AlO}(\text{OH})$. *Construction and Building Materials*, 121:588–598, 2016.

- [38] Nhlapo-N. Mafa T.-Karger-Kocsis J. Vuorinen, E. Thermooxidative degradation of LDPE nanocomposites: Effect of surface treatments of fumed silica and boehmite alumina. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11):2297–2305, 2013.
- [39] C.E. Corcione and M. Frigione. UV-cured polymer-boehmite nanocomposite as protective coating for wood elements. *Progress in Organic Coatings*, 74(4):781–787, 2012.
- [40] Xua-X. Chen X.-Kong-L. Chen-D. Chen, B. Transformation behavior of gibbsite to boehmite by steam-assisted synthesis. *Journal of Solid State Chemistry*, 265:237–243, 2018.
- [41] Zhuo-Q. Chen Y. Sun, T. and Z. Wu. Synthesis of boehmite and its effect on flame retardancy of epoxy resin. *High Performance Polymers*, 27(1):100–104, 2015.
- [42] L.A. Hollingbery and T. R. Hull. The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite – a review. *Polymer Degradation and Stability*, 95:2213–2225, 2010.
- [43] Jiang-Q. Ma, R. and J. Chen. The superhydrophobic surface constructed with boehmite micro-nanostructure. *Journal of Materials Science*, 55(14):5795–5807, 2020.
- [44] Larmier-K. Jolimaître E.-Barthelet-K. Chizallet-C. Favregeon L. Lagauche, M. and M. Pijolat. Thermodynamic characterization of the hydroxyl group on the γ -alumina surface by the energy distribution function. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(31):16770–16782, 2017.
- [45] M. Kang D.-Ahn-M. Yoon-S. Park, H. Na and Park S. Properties of thin films prepared from nano boehmite and organoalkoxysilane. In *Proceedings of*

- the 3rd IEEE Int. Conf. on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, pages 1024–1027, January 6-9 2008.
- [46] Guido Busca. *Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas*, volume 57. Elsevier, 2014.
- [47] Littlewood P. George, C. and P.C. Stair. Understanding pore formation in alu alumina overcoats. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(18):20331–20343, 2020.
- [48] Graham T.R. Mergelsberg S.T.-LaVerne-J.A. Huestis, P.L. Identification of radiolytically-active thermal transition phases in boehmite. *Thermochimica Acta*, 689:178611–17620, 2020.
- [49] Jiang T. Iannuzzi M.-Michel-C. Reocreux, R. and Sautet P. Structuration and dynamics of interfacial liquid water at hydrated i-alumina determined by ab initio molecular simulations: Implications for nanoparticle stability. *ACS Applied Nano Materials*, 1(1):191–199, 2018.
- [50] Zhiyuan L. Yi L.-Xing H. Yi, C. Hydrothermal synthesis of aluminum oxyhydroxide nanorod and nanotube arrays. *Electrochimica Acta*, 93:241–247, 2013.
- [51] Chen B. Jiao X.-Chen D. Xia, Y. Large-scale synthesis and formation mechanism study of basic aluminium sulfate microcubic crystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(12):5866–5874, 2014.
- [52] Anisa Çoniku. Production of epoxide functionalized boehmite nanoparticles and their use in epoxide nanocomposites. Master’s thesis, Middle East Technical University, January 2012.
- [53] Psarras G.C. Thomann R.-Karger-Kocsis J. Gatos K.G., Martinez Alcazar J.G. Polyurethane latex/water dispersible boehmite alumina nanocomposites: Thermal, mechanical and dielectrical properties. *Composites Science and Technology*, 67(2):157–167, 2007.

- [54] Kazimierczak K. Beek D.V.D. Picken S.J. Özdilek, C. Preparation and properties of polyamide-6-boehmite nanocomposites. *Polymer*, 45(15):5207–5214, 2004.
- [55] Albert P.Philipse. Preparation of boehmite—silica colloids: Rods, spheres, needles and gels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 80:203–210, 1991.
- [56] Pathmamanoharan C. Jansen J.B.H. Buining, P.A. and H.N.W. Lekkerkerke. Preparation of colloidal boehmite needles by hydrothermal treatment of aluminum alkoxide precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(6):1303–1307, 1991.
- [57] Jiao X. Liu Y. Chen D. Zhang-L. Xia, Y. and Z. Qin. Study of the formation mechanism of boehmite with different morphology upon surface hydroxyls and adsorption of chloride ions. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(29):15279–15286, 2013.
- [58] Sautet P. Raybaud P. Toulhoat H. Digne, M. and E. Artacho. Structure and stability of aluminum hydroxides: A theoretical study. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(20):5155–5162, 2002.
- [59] Florian P. Coperet C. Massiot D. Wischer, R. and P. Sautet. Visibility of al surface sites of -alumina: A combined computational and experimental point of view. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(28):15292–15299, 2014.
- [60] Wang J. Gu, J. and J. Leszczynski. Structure and energetics of (111) surface of -al₂O₃: Insights from dft including periodic boundary approach. *ACS Omega*, 3(2):1881–1888, 2018.
- [61] Aquino A.J.A. Tunega D. Pantoya M.L. Padhye, R. Effect of polar environments on the aluminum oxide shell surrounding aluminum particles: Simulations of surface hydroxyl bonding and charge. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(22):13926–13933, 2016.

- [62] House S.D. Bonifacio C.S. Kisslinger K. Saidi-W.A.-Yang J.C. Ayoola, H.O. Evaluating the accuracy of common γ - Al_2O_3 structure models by selected area electron diffraction from high-quality crystalline γ - Al_2O_3 . *Acta Materialia*, 182:257–266, 2020.
- [63] Tsuji Y. Yoshizawa K. Semoto, T. Molecular understanding of the adhesive force between a metal oxide surface and an epoxy resin. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(23):11701–11708, 2011.
- [64] G. Busca. The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catalysis Today*, 226:2–13, 2014.
- [65] Božin E.S. Billinge S.J.L. Paglia, G. Fine-scale nanostructure in γ - Al_2O_3 . *Chemistry of Materials*, 18(14):3242–3248, 2006.
- [66] Piccinini M. Louwerse, M.J. and K.P. De Jong. Diffusion mechanisms for ions over hydroxylated surfaces: Cu on γ - Al_2O_3 . *Journal of Physical Chemistry C*, 123(30):18502–18507, 2019.
- [67] Prelot B. Lefevre G. Corral Valero, M. Music speciation of γ - Al_2O_3 at the solid liquid interface: How dft calculations can help with amorphous and poorly crystalline materials. *Langmuir*, 35(40):12986–12992, 2019.
- [68] Ribeiro A.M. Shi Y. Moreira M.N. Cai-N. Li, S. and A.E. Rodrigues. Synthesis, pelleting, and performance evaluation of a novel k-promoted γ -alumina/mg-al-layered double oxide composite adsorbent for H_2/CO_2 separation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(28):7154–7163, 2015.
- [69] Zhang S. Lv J. Chen J. Yang-J.-Wang Y. Guo X. Peng L.-Ding W. Chen Y. Lei Y. Chen Z. Yang W. Xie Z. Cai, W. Nanotubular gamma alumina with high-energy external surfaces: Synthesis and high performance for catalysis. *ACS Catalysis*, 7(6):4083–4092, 2017.
- [70] F. Azzolina-Jury. Novel boehmite transformation into γ -alumina and prepara-

tion of efficient nickel base alumina porous extrudates for plasma-assisted co₂ methanation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 71:410–424, 2018.

- [71] Devers E. Digne M. Lamic-Humblot A.F.-Pirngruber-G.D. Bara, C. and X. Carrier. Surface science approaches for the preparation of alumina-supported hydrotreating catalysts. *ChemCatChem*, 7(21):3422–3440, 2015.
- [72] Balaban M. Dosen V. Miyawaki-J. Ito-K.-Vrankovic . Ostojic G. Zeljkovic S. Ivas, T. Optimization of the calcination temperature for the solvent-deficient synthesis of nanocrystalline gamma-alumina. *Chemical Papers*, 73(4):901–907, 2019.
- [73] Girel É. Clabaut P. Tuel-A. Besson-M.-Chaumonnot A. Cabiach A. Sautet P. Réocreux, R. and C. Michel. Reactivity of shape-controlled crystals and metadynamics simulations locate the weak spots of alumina in water. *Nature Communications*, 10(1):3139–3147, 2019.
- [74] Casassa S. and Demichelis R. Relative energy of aluminum hydroxides: The role of electron correlation. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(24):13313–13321, 2012.
- [75] Megen E. Patil S.D. Deshpande-S.A. Kuiry, S.C. and S. Seal. Solution-based chemical synthesis of boehmite nanofibers and alumina nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(9):3868–3872, 2005.
- [76] Tsuji Y. Nakamura, S. and K. Yoshizawa. Role of hydrogen-bonding and oh interactions in the adhesion of epoxy resin on hydrophilic surfaces. *ACS Omega*, 5(40):26211–26219, 2020.
- [77] Kocafe D. Kocafe Y. Cheng-J. Xie, Y. and W. Liu. The effect of novel synthetic methods and parameters control on morphology of nano-alumina particles. *Nanoscale Research Letters*, 11(1):259–270, 2016.
- [78] Pasalic H. Gerzabek M.H. Tunega, D. and H. Lischka. Theoretical study of

- structural, mechanical and spectroscopic properties of boehmite (γ -AlOOH). *Journal of Physics Condensed Matter*, 23(40):4201–4211, 2011.
- [79] S. Shah Singh. The formation and coexistence of gibbsite, boehmite, alumina and alunite at room temperature. *Canadian Journal of Soil Science*, 162(2):327–332, 1982.
- [80] Raybaud P. Sautet P. Rebours-B. Toulhoat-H. Digne, M. Comment on "examination of spinel and nonspinel structural models for γ -Al₂O₃ by dft and rietveld refinement simulations". *Journal of Physical Chemistry B*, 110(41):20719–20720, 2006.
- [81] Alexopoulos K. Reyniers M.F. Marin-Guy B. Sandupatla, A.S. Ab initio investigation of surface chemistry of alumina and on hydroxylated γ -alumina surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(23):13050–13061, 2015.
- [82] Bastida J. De La Torre-F.J. Pardo-P.-Ibanez R. Urquiola M.M. Kojdecki, M.A. Crystalline microstructure of corundum fillers determined from powder x-ray diffraction patterns. *Acta Physica Polonica A*, 130(4):1000–1003, 2016.
- [83] Watanabe H. Fuji M. Shirai, T. and M. Takahashi. Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders. 9:23–31, 2009.
- [84] Lu J.W. Huang Y. Cheng-Y.B. Xie, Z.P. Influence of γ -alumina seed on the morphology of grain growth in alumina ceramics from bayer aluminum hydroxide. *Materials Letters*, 57(16-17):2501–2508, 2003.
- [85] Vlaskin M.S. Zhuk, A.Z. Synthesis of high-purity aluminum oxide from hydrothermally produced boehmite by high temperature vacuum treatment. *Materials Today: Proceedings*, 4(11):11580–11587, 2017.
- [86] Ozherelkov D.Y. Pak V.I. Kirov-S.S. Arnautov-A.N. Nalivaiko, A.Y. and Gromov A.A. Preparation of aluminum hydroxide during the synthesis of high purity alumina via aluminum anodic oxidation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 51(3):1154–1161, 2020.

- [87] Grigorenko A. V. Zhuk-A. Z.-Lisitsyn-A. V. Sheindlin A. E. Vlaskin, M. S. and Shkol'nikov E. I. Synthesis of high-purity $\text{-Al}_2\text{O}_3$ from boehmite obtained by hydrothermal oxidation of aluminum. *High Temperature*, 54(3):322–329, 2016.
- [88] Choi H.Y. Kim D.H. Lee-T.J. Kang-M.-Lee W.G. Kim H.D. Park J.W. Park, N.K. Purification of $\text{Al}(\text{OH})_3$ synthesized by bayer process for preparation of high purity alumina as sapphire raw material. *Journal of Crystal Growth*, 373:88–91, 2013.
- [89] F. Habashi. A short history of hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 79:15–22, 2005.
- [90] Forté G. Ostap S. Authier-Martin, M. and J. See. The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina. *Jom*, 53(12):36–40, 2001.
- [91] Zolotovskii B.P. Plyasova L. M.-Buyanov R.A.-Zaikovskii-V.I. Krivoruchko, O.P. Boehmite formation mechanism in precipitate ageing. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 21(1-2):103–108, 1982.
- [92] B. Xu and P. Smith. Dehydration kinetics of boehmite in the temperature range 723-873 K. *Thermochimica Acta*, 531:46–53, 2012.
- [93] Sánchez-Valente J. Pedraza F. Bokhimi, X. Crystallization of sol-gel boehmite via hydrothermal annealing. *Journal of Solid State Chemistry*, 166(1):182–190, 2002.
- [94] Lebeau-B. Valtchev V. Mathieu, Y. Control of the morphology and particle size of boehmite nanoparticles synthesized under hydrothermal conditions. *Langmuir*, 23(18):9435–9442, 2007.
- [95] M. M. Amini and M. Mirzaee. Effect of solution chemistry on preparation of boehmite by hydrothermal assisted sol-gel processing of aluminum alkoxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 36(1):19–23, 2005.
- [96] Boualleg-M.a Digne M. Alphonse-P. Karouia, F. Control of the textural prop-

- erties of nanocrystalline boehmite (-aloo_h) regarding its peptization ability. *Powder Technology*, 237:602–609, 2013.
- [97] Anand-S. Panda R. K.-Das R. P. Mishra, D. Effect of anions during hydrothermal preparation of boehmites. *Materials Letters*, 53(3):133–137, 2002.
- [98] Oliveira M. J.C. Keyson-D. Neiva L. S. Gama L. Oliveira J. B.L. Quirino, M. R. Boehmite nanometric with high surface area synthesized from a microwaves hydrothermal method. *Technical Proceedings of the 2011 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2011*, 1:832–835, 2011.
- [99] Kumar R. Roy S. K.-Mehrotra S.P. Alex, T.C. Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite. *Powder Technology*, 208(1):128–136, 2011.
- [100] Mukhamed'yarova Aliya N. Nesterova Oksana V. Zhang Y. Skibina Juliya D. Lamberov Alexander A. Egorova, S.R. Formation of phases and porous system in the product of hydrothermal treatment of -al₂O₃. *Coatings*, 8(1):1–10, 2018.
- [101] Dragčević D. Popović S. Musić, S. Hydrothermal crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminum hydroxide. *Materials Letters*, 40(6):269–274, 1999.
- [102] Nie Z. Qian M. Liu J. Pederson Larry A. Hobbs David T. McDuffie Norton G. Gong, X. Gibbsite to boehmite transformation in strongly caustic and nitrate environments. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(10):2163–2170, 2003.
- [103] Xiang L. Zhu S. He, T. Hydrothermal preparation of boehmite nanorods by selective adsorption of sulfate. *Langmuir*, 24(15):8284–8289, 2008.
- [104] Anand S. Panda R. K. Das R. P. Mishra, D. Hydrothermal preparation and characterization of boehmites. *Materials Letters*, 42(1):38–45, 2000.
- [105] Ponton Clive B. He, J. Hydrothermal synthesis and morphology control of

boehmite. *High Pressure Research*, 20(1-6):241–254, 2001.

- [106] Kovalevsky Andrei V. Abrantes João C.C. Frade J. R. Vitorino, Nuno M.D. Hydrothermal synthesis of boehmite in cellular alumina monoliths for catalytic and separation applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(11):3119–3125, 2015.
- [107] Wang J. Xu B. Gao H. Xu X.L. Cheng H. Fu, G.F. Influence of hydrothermal temperature on structure and microstructure of boehmite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 20(1):221–225, 2010.
- [108] Zhang B. Hu Z. Wu, X. Large-scale and additive-free hydrothermal synthesis of lamellar morphology boehmite. *Powder Technology*, 239:155–161, 2013.
- [109] Derakhshan A. A. Rajabi, L. Room temperature synthesis of boehmite and crystallization of nanoparticles: Effect of concentration and ultrasound. *Science of Advanced Materials*, 2(2):163–172, 2010.
- [110] Jiang H. Li M. Xu, D. A novel method for synthesizing well-defined boehmite hollow microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 504:660–668, 2017.
- [111] Huestis P.L. Pearce C.I. Hu J.Zhi Page K. Anovitz L.M. Aleksandrov A.B. Prange M.P. Kerisit S. Bowden M.E. Cui W. Wang Z. Jaegers N.R. Graham T.R. Dembowski M. Wang H.W. Liu J. N'Diaye A.T. Bleuel M. Mildner D.F.R. Orlando T.M. Kimmel G.A. La Verne J.A. Clark S.B. Rosso K.M. Zhang, X. Boehmite and gibbsite nanoplates for the synthesis of advanced alumina products. *ACS Applied Nano Materials*, 1(12):7115–7128, 2018.
- [112] Singh B. Mandelli D. Carvalho W.A. Fiorilli S. Pescarmona P.P. Lueangchaichaweng, W. High surface area, nanostructured boehmite and alumina catalysts: Synthesis and application in the sustainable epoxidation of alkenes. *Applied Catalysis A: General*, 571:180–187, 2019.

- [113] Vieira Coelho A. C. Souza Santos H. Kuniyoshi Kiyohara P. Souza Santos, P. Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes. *Materials Research*, 12:437–445, 2009.
- [114] Cui W. Page K.L. Pearce C.I. Bowden M.E. Graham T.R. Shen Z. Li P. Wang Z. Kerisit S. N'Diaye Alpha T. Clark S.B. Rosso K.M. Zhang, X. Size and morphology controlled synthesis of boehmite nanoplates and crystal growth mechanisms. *Crystal Growth and Design*, 18:3596–3606, 2018.
- [115] Jung Ji C. Hayashi S. Takagaki, A. Solid lewis acidity of boehmite - $\text{Al}(\text{OH})_3$ and its catalytic activity for transformation of sugars in water. *RSC Advances*, 4:43785–43791, 2014.
- [116] Dilek CANTÜRK ÖZ. Sol-jel yöntemiyle üretilen alüminanın fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi. Master's thesis, T.C. Hitit Üniversitesi, may 2018.
- [117] Mukhamed'Yarova A. N. Lamberov A. A. Egorova, S. R. Specific features of the phase transition of gibbsite into boehmite under hydrothermal treatment of floccules in an aqueous suspension. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88(5):758–768, 2015.
- [118] Chen Q. Chow P. S. Tan G. H. Zeng X. T. Wang Z. Tan Reginald B.H. Shen, S. C. Steam-assisted solid wet-gel synthesis of high-quality nanorods of boehmite and alumina. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(2):700–707, 2007.
- [119] Zhou Y. Ren X. Liu J. Zeng J. Ren H. Hai C., Zhang L. Phase transformation and morphology evolution characteristics of hydrothermally prepared boehmite particles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28(3):643–650, 2018.
- [120] Zhao P. Liu B. Yi X. Xu Y. Gao, M. CO_2 pretreatment and hydrothermal treatment of commercial $\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders for purification and refinement. *Advanced Powder Technology*, 30(11):2527–2532, 2019.

- [121] Liang X.M. Wang Y.M. He M.Y. Jiao, W.Q. Formation of hierarchical boehmite with different nanostructures in dry-gel conversion process. *CrystEngComm*, 16(16):3348–3358, 2014.
- [122] Huestis P.L. Laverne, J.A. H atom production and reaction in the gamma radiolysis of thermally modified boehmite. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(34):21005–21010, 2019.
- [123] Jaleel V.A. Usha Devi S. Panda, P.K. Hydrothermal synthesis of boehmite and -alumina from bayer's alumina trihydrate. *Journal of Materials Science*, 41(24):8386–8389, 2006.
- [124] Takeshi Tsuchida. Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boehmite. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(11):1759–1764, 2000.
- [125] Nortier P. Hochepped, J. F. Influence of precipitation conditions (ph and temperature) on the morphology and porosity of boehmite particles. *Powder Technology*, 128(2):268–275, 2002.
- [126] Gonzalez-Carballo J. M. Tooze R. P. Bell, T. E. and Torrente-Murciano L. Single-step synthesis of nanostructured -alumina with solvent reusability to maximise yield and morphological purity. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(11):6196–6201, 2015.
- [127] Shaitura N.S.-Vlaskin M.S. Shkolnikov, E.I. Structural properties of boehmite produced by hydrothermal oxidation of aluminum. *Journal of Supercritical Fluids*, 73:10–17, 2013.
- [128] D. Papias and I. Paspaliaris. Boehmite process - a new approach in alumina production. *Erzmetall: Journal for Exploration, Mining and Metallurgy*, 56(2):75–81, 2003.
- [129] Tripathy B.C.-Bhattacharya I.N. Das S.C. Mishra C.R. Pani B.S. Dash, B. Effect of temperature and alumina/caustic ratio on precipitation of boehmite

- in synthetic sodium aluminate liquor. *Hydrometallurgy*, 88(1-4):121–126, 2007.
- [130] Chaddha M. J. Kulkarni K.J. Nimje M.T. Rajshekhar Rao K. Mahendiran P. Sharma R. J. Agnihotri A. Rai, S. Innovative process for boehmite precipitation in bayer circuit. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 6(1):18–25, 2020.
- [131] Palmer D.A. Wesolowski D.J. Bénézeth, P. Dissolution/precipitation kinetics of boehmite and gibbsite: Application of a ph-relaxation technique to study near-equilibrium rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, number=10, pages=2429–2453, year=2008, publisher=.
- [132] Panias D. Paspaliaris I. Skoufadis, C. Kinetics of boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions with ethanol-water solvent. *Light Metals 2012*, 68:119–124, 2016.
- [133] Tripathy B.C. Bhattacharya I.N. Das S.C. Mishra C.R. Mishra B.K. Dash, B. Precipitation of boehmite in sodium aluminate liquor. *Hydrometallurgy*, 95(3-4):297–301, 2009.
- [134] Park C.W. Kang J.H. Seo S.Y. Tran T. Shin, G.H. and M.J. Kim. Study on precipitation of microcrystalline boehmite from bayer process solutions. *Journal of Ceramic Processing Research*, 21(1):50–56, 2020.
- [135] Wobrauschek P. Meirer F. Pepponi G. Strelti, C. X-ray fluorescence spectrometry. In *6th Workshop “Materials Characterisation by the Combined Analysis” Trento (Italy)*, October 19-23 2015.
- [136] Zografi G. Engers D. Morris K. Crowley K. Bates, S. and A. Newman. Analysis of amorphous and nanocrystalline solids from their x-ray diffraction patterns. *Pharmaceutical Research*, 23(10):2333–2349, 2006.
- [137] Carillo Garcia A. Ackermann S. Leclerc P. Latifi M. Samih S. Patience G.S. Chaouki J. Saadatkah, N. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—tga. *Canadian Journal of Chemical En-*

gineering, 98(1):34–43, 2020.

- [138] <https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51386/mod-resource/content/0/ir%20spektroskopisi.pdf>, ErisimTarihi: 22 Mayıs 2021.
- [139] M. KAHRAMAN. Proteinlerin yüzeyde zenginleştirilmiş raman saçılmasıyla tayini için yeni yöntemlerin geliştirilmesi. Master's thesis, İstanbul Teknik Üniversitesi, kasım 2011.
- [140] Frost R.L. Ruan, H.D. and J.T. Klopogge. Comparison of raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspor and boehmite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32(9):745–750, 2001.
- [141] Myscope. Taramalı elektron mikroskobu web: <https://myscope.training//semlevel-3-1>, ErisimTarihi: 22 Mayıs 2021.
- [142] Zamani R. Beiygie E. Nekouei H. Abdollahifar, M. Synthesis of micro-mesopores flowerlike γ - Al_2O_3 nano-architectures. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79(8):1007–1017, 2014.
- [143] Pan X. Yang H., Liu F. Mineral structure and crystal morphologies of high-iron hydrargillite. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 25(5):505–514, 2018.
- [144] Krstulović R. Perić, J. and M. Vućak. Investigation of dehydroxylation of gibbsite into boehmite by dsc analysis. *Journal of Thermal Analysis*, 46(5):1339–1347, 1996.
- [145] Lee S.O. Tran T. Kim S.J. Kim M.J. Park, Y.Y. A study on the preparation of fine and low soda alumina. *International Journal of Mineral Processing*, 80(2-4):126–132, 2006.
- [146] Papias D. Paspaliaris I. Kontopoulos, A. *Precipitation of monohydrate alumina in the Bayer process*, pages 1–12. National Technical University Of Athens, 1997.