

55903

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MUĞLA BOKSİTLERİNDEN ALUMİNA ÜRETİMİNDE
VERİMLİLİK KOŞULLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Ahmet ALP

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Ocak 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Nisan 1996

Tez Danışmanı : Doç.Dr.Ali Osman AYDIN 6.5.1996

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Okan ADDEMİR 6.5.1996

Prof.Dr.İsmail DUMAN 6.5.1996

Prof.Dr.Mehmet KOZ 6.5.1996

Prof.Dr.Zeki ÇİZMECİOĞLU 6.5.1996

NİSAN 1996

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı titizlikle yöneten, çalışma süresince her türlü teşvik ve fedakarlığı esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim kıymetli hocam Sayın Doç.Dr.Ali Osman AYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına yakın ilgi ve alaka gösteren, değerli fikirleriyle beni her zaman destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof.Dr. İ.Ayhan ŞENGİL'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Bir kısım literatür kaynaklarının yurt dışından teminini sağlayan Sayın Doç.Dr. Mehmet DURMAN'a ve çalışmalarında emeği geçen Sayın Yrd.Doç.Dr. Hatem Akbulut 'a da teşekkür ederim.

X-ışını grafiklerinin çekilmesine yardımcı olan Sayın Yrd.Doç.Dr.Recep ARTIR'a ve Sayın Metalurji Mühendisi Ayhan MERGEN'e teşekkür etmek isterim.

Cevher örneklerinin temininde her türlü imkan ve kolaylığı sağlayan ETİBANK Genel Müdürlüğüne ve Milas Bölgesi İşletme Müdürlüğüne, numunelerin öğütülmesi ve elenmesinde imkanlarından istifade etmemi temin eden başta Sayın Doç.Dr. M.Sabri ÇELİK olmak üzere İTÜ Maden Fakültesi yetkililerine, çalışmalarımı gerçekleştirmemde bütün imkanlarını sunan SAÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölüm Başkanlığına da sonsuz teşekkürler ederim.

Ayrıca, hertürlü yardımlarıyla beni destekleyen başta Yrd.Doç.Dr. Ahmet Özel olmak üzere bütün mesai arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 1996

Metalurji Yük.Müh.Ahmet ALP

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix

BÖLÜM I

1. GİRİŞ	1
----------------	---

BÖLÜM II

2. ALUMİNYUM MİNERALLERİ	6
2.1. BOKSİT VE ÖZELLİKLERİ	9
2.1.1. Boksitlerin Sınıflandırılması	10
2.1.2. Endüstriyel Boksitte Aranan Özellikler	12
2.2. DÜNYA BOKSİT REZERVLERİ	13
2.3. TÜRKİYE BOKSİT REZERVLERİ	16

BÖLÜM III

3. ALUMİNA VE ÜRETİMİ	18
3.1. ASİDİK YÖNTEMLER	20
3.1.1. Amonyum Sülfat Prosesi	21
3.1.2. Sülfürik Asit Prosesi	22
3.1.3. Sülfüroz Asit Prosesi	22
3.1.4. Nitrik Asit Prosesi	23
3.1.5. Hidroklorik Asit Prosesi	23
3.1.6. Hidroflorik Asit Prosesi	24

3.2. ELEKTROTERMİK YÖNTEMLER	24
3.2.1. Hall Prosesi	25
3.2.2. Haglund Prosesi	25
3.2.3. Pedersen Prosesi	26
3.2.4. Baryumlu İndirgeme Prosesi	26
3.3. SİNER YÖNTEMLERİ	27
3.3.1. Kireç Soda Sinter Prosesi	27
3.3.2. Serpek Prosesi	28
3.3.3. Sodyum Sülfat Sinter Prosesi	29
3.4. BAZİK YÖNTEMLER	29
3.4.1. Bayer Prosesi	29
3.4.1.1. Boksitlerin Çözünürlüğü ve Etki Eden Faktörler	35
3.4.1.2. Sodyum Aluminat Çözeltilerinin Yapısı	36
3.4.1.3. Çözündürme Sırasında Boksit Bileşenlerinin Davranışı ..	36
3.4.2. Deville Pechiney Prosesi	42
3.4.3. Kombine Proses	43
3.4.3.1. Paralel Kombine Proses	43
3.4.3.2. Seri Kombine Proses	44
3.5. BOKSİT CEVHERLERİ ÜZERİNDE YAPILAN ARAŞTIRMALAR ...	45
3.5.1. Termal Çalışmalar	45
3.5.2. Boksitlerle İlgili Çözünürlük Çalışmaları	46

BÖLÜM IV

4. MATERYAL VE METOD	49
4.1. NUMUNELERİN TEMİNİ VE HAZIRLANMASI	49
4.1.1. Kimyasal Analizler	49
4.1.1.1. SiO ₂ Tayini	49
4.1.1.2. Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ - TiO ₂ Bütününün Tayini	50
4.1.1.3. Fe ₂ O ₃ Tayini	51
4.1.1.4. Al ₂ O ₃ Tayini	51
4.1.1.5. TiO ₂ Tayini	52
4.1.1.6. CaO Tayini	52
4.1.1.7. FeS ₂ Tayini	52
4.1.1.8. CO ₂ Tayini	53
4.1.1.9. Kızdırma Kaybı Tayini	53
4.1.2. Boksit Harmanının Tane Boyut Analizi	53
4.1.3. Boksit Harmanının Yoğunluğu	54

4.2. KALSİNASYON ÇALIŞMALARI	55
4.2.1. Statik Metod İle Yapılan Çalışmalar	56
4.2.2. Dinamik Metod İle Yapılan Çalışmalar	56
4.3. X-İŞİNİ KİRİNİM ÇALIŞMALARI	57
4.4. ALUMİNA EKSTRAKSİYON ÇALIŞMALARI	57
4.4.1. Alkali Mol Kesrinin İncelenmesi	58
4.4.2. Kalsinasyon Sıcaklığının İncelenmesi.....	59
4.4.3. Kalsinasyon Süresinin İncelenmesi	59
4.4.4. Liç Süresinin İncelenmesi	59
4.4.5. Liç Çözelti Konsantrasyonunun İncelenmesi	59
4.4.6. Katı/Sıvı Oranının İncelenmesi	60
4.4.7. Tane Boyutunun İncelenmesi	60

BÖLÜM V

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	61
5.1. KALSİNASYON ÇALIŞMALARI	61
5.1.1. Statik Metod İle Yapılan Çalışmalar	61
5.1.2. Dinamik Metod İle Yapılan Çalışmalar	63
5.1.2.1. Orjinal Boksit Cevherleri ve Harmanın Kalsinasyonu ..	63
5.1.2.1. Alkali Katkılı Boksit Harmanının Kalsinasyonu	70
5.2. X-İŞİNİ KİRİNİM ÇALIŞMALARI	79
5.3. ALUMİNA EKSTRAKSİYON ÇALIŞMALARI	88
5.3.1. Katılan Alkali Mol Kesrinin İncelenmesi	88
5.3.2. Kalsinasyon Sıcaklığının İncelenmesi.....	89
5.3.3. Kalsinasyon Süresinin İncelenmesi	91
5.3.4. Liç Süresinin İncelenmesi	92
5.3.5. Liç Çözelti Konsantrasyonunun İncelenmesi	93
5.3.6. Katı/Sıvı Oranının İncelenmesi	95
5.3.7. Tane Boyutunun İncelenmesi	96

BÖLÜM VI

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	98
6.1. SONUÇLAR	98
6.2. ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	114

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA</u>
Tablo 2-1. Alüminyum içeren mineraller	7
Tablo 2-2. Boksitlerin kullanım alanları	13
Tablo 2-3. Ülkelere göre boksit rezervlerinin dağılımı	14
Tablo 2-4. Yıllara göre dünya boksit cevheri üretimi	15
Tablo 2-5. Türkiye boksitleri rezerv durumu	16
Tablo 3-1. Avrupa ve Amerikan proseslerinin karşılaştırılması	30
Tablo 4-1. Cevhere katılan alkali miktarları	58
Tablo 5-1. Boksit harmanının kimyasal analizi	61
Tablo 5-2. Sıcaklığa bağlı olarak % ağırlık azalmaları (Statik)	62
Tablo 5-3. Sıcaklığa bağlı % ağırlık kayıpları (Dinamik)	64
Tablo 5-4. Alkali katkılı boksitin sıcaklığa bağlı % ağırlık kayıpları	70
Tablo 5-5. Alkali mol kesrine bağlı liç verimleri	88
Tablo 5-6. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı liç verimleri	89
Tablo 5-7. Kalsinasyon süresine bağlı liç verimleri (X_{CaO} : 0,5)	91
Tablo 5-8. Liç süresine bağlı ekstraksiyon verimleri	92
Tablo 5-9. Liç çözelti konsantrasyonuna bağlı ekstraksiyon verimleri	94
Tablo 5-10. Katı/sıvı oranına bağlı ekstraksiyon verimleri	95
Tablo 5-11. Tane boyutuna bağlı ekstraksiyon verimleri	97

ŞEKİL LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 3-1. Hidrate alüminyum oksitlerin değişimi	19
Şekil 3-2. Bayer prosesi akım şeması.....	31
Şekil 4-1. 200 mesh elek altı harmanın tane boyut dağılımı	54
Şekil 5-1. Boksit örneklerinin sıcaklık-% ağırlık kaybı ilişkisi	62
Şekil 5-2. Yağlıdağ boksit cevherinin termal analizi	64
Şekil 5-3. Göbekdağı boksit cevherinin termal analizi	66
Şekil 5-4. Savran boksit cevherinin termal analizi	67
Şekil 5-5. Kayaderesi boksit cevherinin termal analizi	68
Şekil 5-6. Boksit harmanın termal analizi	69
Şekil 5-7. $X_{CaO}:0,0$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu	71
Şekil 5-8. $X_{CaO}:0,2$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu	72
Şekil 5-9. $X_{CaO}:0,4$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu	74
Şekil 5-10. $X_{CaO}:0,5$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu	75
Şekil 5-11. $X_{CaO}:0,6$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu	76
Şekil 5-12. $X_{CaO}:0,8$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu	77
Şekil 5-13. $X_{CaO}:1,0$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu	78
Şekil 5-14. Saf boksit harmanın X-ışını grafiği	80
Şekil 5-15. Kalsine boksitin X-ışını grafiği (550 °C)	82
Şekil 5-16. $X_{CaO}:0,5$ şeklinde alkali katkı boksitin X-ışını diyagramı(550 °C)	83
Şekil 5-17. $X_{CaO}:0,5$ şeklinde alkali katkı boksitin X-ışını diyagramı(800 °C)	85
Şekil 5-18. $X_{CaO}:0,5$ şeklinde alkali katkı boksitin X-ışını diyagramı(900 °C)	86
Şekil 5-19. $X_{CaO}:0,5$ şeklinde alkali katkı boksitin X-ışını diyagramı(1100°C)	87
Şekil 5-20. Alkali mol kesri-% ekstraksiyon ilişkisi	88
Şekil 5-21. Kalsinasyon sıcaklığı-% ekstraksiyon ilişkisi	90
Şekil 5-22. Kalsinasyon süresi-% ekstraksiyon ilişkisi	91
Şekil 5-23. Liç süresi-% ekstraksiyon ilişkisi	93
Şekil 5-24. Çözücü konsantrasyonu-% ekstraksiyon ilişkisi	94
Şekil 5-25. Sıvı/katı oranı-% ekstraksiyon ilişkisi	96
Şekil 5-26. Tane boyutu-% ekstraksiyon ilişkisi	97

ÖZET

Ülkemizde birincil öncelikli rezerv olarak adlandırılan iki boksit yatağından birisi, özellikle 22,7 milyon ton rezerve sahip, yüksek Al_2O_3 tenörü ve düşük silis yüzdesi ile Muğla-Milas bölgesi boksitleridir. Halen alumina üretiminde değerlendirilemeyip parça cevher olarak satılan bölge boksitlerinin alumina üretiminde değerlendirilebilmesi olanaklarının araştırılması bu çalışmanın ana amacını oluşturmaktadır. Özellikle, halen ülkemizin tek alüminyum üretim tesisi olan Seydişehir böhmitik tip boksit cevherlerinin Bayer prosesi ile değerlendirildiği göz önüne alınarak, Milas bölgesi diasporitlerinin de alkali ortamda çözündürülebilmesi imkanları araştırılmıştır. Bu amaçla, alkali katkılı örnekler ön kalsinasyon sonrası sodyum hidroksit çözeltisi ile liç edilmişlerdir.

Muğla-Milas yöresi Savran, Göbekdağı, Yağlıdağ ve Kayaderesi yataklarından temin edilen ve 200 mesh elek altı olacak şekilde öğütülen cevher örnekleri ile bunların karıştırılmasıyla hazırlanan bir harmanın öncelikle kimyasal analizi, yoğunluğu ve tane boyut analizi tesbit edilmiştir. Boksit cevher örneklerinin ve harmanın statik metotla kalsinasyonu gerçekleştirilerek belirli sıcaklıklarda uğradığı ağırlık kayıpları tesbit edilmiştir. Aynı numunelerin ve belirli mol fraksiyonlarında alkali katkısı yapılmış boksit harmanının termal özellikleri (TG, DTG ve DTA) dinamik yöntemle de incelenmiştir. 0,5 mol fraksiyonunda CaO ve Na_2CO_3 ilavesi yapılmış harman belirli sıcaklıklarda kızdırılarak, katı fazda meydana gelen reaksiyon ürünleri ve muhtemel bileşikleri tesbit etmek için X-ışını çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Öğütülmüş boksit cevherinden Al_2O_3 ve SiO_2 ekstraksiyon verimine belirli mol kesrinde alkali (CaO ve/veya Na_2CO_3) ilavesinin, kalsinasyon sıcaklık ve süresinin, liç süresinin, çözücünün alkali molar konsantrasyonunun, katı/sıvı oranının ve harmanın tane boyutunun etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, bu tip diasporitik boksit cevherlerinin düşük sıcaklık ve alkali konsantrasyonunda çözündürülebilmesi için gereken optimum koşullar belirlenmiştir. Ön kalsinasyon öncesi 0,5 mol fraksiyonunda CaO ve Na_2CO_3 nın boksite ilavesi ile optimum verimlere ulaşılmıştır. Uygun kalsinasyon sıcaklığı endüstriyel çalışma güçlükleri de göz önüne alınarak 900 °C, kalsinasyon süresi 2 saat, liç süresi ise 3 saat olarak belirlenmiştir. Karışımların 1,5 M Na_2O dan daha fazla alkali içeren çözeltilerde liç edilmesinin alumina ekstraksiyonuna fazla bir katkı sağlamadığı, katı/sıvı oranının ise 1/30 olması ile optimum sonuçların elde edildiği gözlenmiştir. Ayrıca, harmanın tane boyutunun ekstraksiyon verimine etkisinin fazla olmadığı da ortaya konmuştur.

THE INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY CONDITIONS IN THE ALUMINA PRODUCTION FROM MUĞLA BAUXITES

Aluminium, the most common metal, forms approximately 8 % of the Earth's crust. The increasing areas of the use of aluminium has given rise to the need for alumina. Nowadays aluminium can only be produced from bauxites carrying certain properties. Bauxite was the term introduced by Berthier for sediments in alumina from the vicinity of Les Baux in the Alpilles, France. The term bauxite ore is applied to bauxites which are economically mineable at present or in the foreseeable future, containing not less than 45-50 % Al_2O_3 and not more than 20 % Fe_2O_3 and 3-5 % combined silica.

Bauxite deposits originate from weathering or soil formation with enrichments of aluminium. Its composition is similar to that of aluminium hydrate with two water molecules. Thus we can consider it as a chemical mixture of a trihydrate such as gibbsite and a monohydrate such as diasporite and boehmite. Bauxite has different colours ranging from cream to brown. The aluminium silicates form 40 % of aluminium minerals in the nature. It's known that there are 250 kinds of aluminium containing mineral in the Earth's crust.

Aluminium oxide found naturally in crystalline is called corundum. The type containing some impurities is called as emery-stone. Additionally, aluminium oxide is usually found in nature in combinations with silica and other minerals. The powder aluminium oxide which is used in industry, is called alumina or alumin. White alumina has hexagonal or cubic crystalline systems. Hexagonally crystallized aluminium oxide is defined as α -alumina and cubically crystallized as γ -alumina. γ -alumina will change to the α -crystalline system at high temperatures.

Usually boehmitic bauxites ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and gibbsitic bauxites ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) but rarely diasporic bauxites ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) are used for the production of alumina. Although, today the most important alumina ore is bauxite, technological developments have shown that some other minerals such as clay, kaolin, nepheline, alunite, andalusite, disten, silimanite and leucite may also be used for obtaining alumina.

The bauxites may be classified in five different groups depending on the mineral composition of the bauxite.

- Pure gibbsitic bauxites
- Gibbsitic bauxites containing quartz
- Mixed (gibbsitic + boehmitic) bauxites
- Boehmitic bauxites
- Diasporic bauxites

The ratio of the percentages of Al_2O_3 and SiO_2 in the bauxite is known silica module and shown as :

$$\text{Silica Module (M}_{\text{Si}}) = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \%}{\text{SiO}_2 \%}$$

The silica module should not be lower from seven in order to produce alumina from bauxites by alkaline methods.

The bauxites may be classified depending on silica module and Fe_2O_3 % as follows :

- High alumina containing bauxite, $M_{\text{Si}} > 20$
- Alumina containing bauxite, $M_{\text{Si}} = 10-20$
- Silica containing bauxite, $M_{\text{Si}} = 4-10$
- High silica containing bauxite, $M_{\text{Si}} < 4$

- High iron containing bauxite, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \% > 25$
- Iron containing bauxite, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = 10-25$
- Little iron containing bauxite, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \% < 10$

It's also possible to classify bauxites depending on the base module. The base module can be expressed according to the following equation :

$$\text{Base Module (B)} = \text{Al}_2\text{O}_3 \% - 2 \text{ SiO}_2 \%$$

The base module should at least be fourty to produce alumina from bauxites by alkaline methods.

Meanwhile, more than 90 % of the extracted bauxite ores are used in the production of alumina and aluminium. In Turkey, exploration activities started in 1939 and were accelerated following after 1960. Some large reserves suitable to industry are found in the region of Mortaş and Doğankuzu in Seydişehir. Today it is estimated that Turkey has a potential of 430 million tonnes of bauxite, which consist of 51 million tonnes boehmitic minerals, 47 million tonnes diasporic minerals and 332 million tonnes ferrous minerals. The ratio of Turkey's bauxite reserves to world's bauxite reserves is approximately 1.23 %. The Muğla-Milas bauxite ores, which are evaluated for extracting alumina in this study, have 22.7 million tonnes reserve.

There are various methods used in the production of alumina. Briefly, they are acidic, electrothermic, sintering and basic methods. The use of the Bayer method, which is a basic method, is very common in the world, and also used in Seydişehir aluminium plants in Turkey. Generally, acidic processes are applied to the aluminium ores which aren't evaluated economically by Bayer process. In this

method, the ore containing aluminium is calcinated and then leached by acidic (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , etc.) solutions. In the electrothermic processes, ore and CaCO_3 or BaCO_3 mixtures are melted in an electrical furnace. Calcium aluminate or barium aluminate, occurred in melted liquid phase is leached by alkaline solution and dissolved. In the sintering processes, ore is mixtured with lime or soda or sodium sulphate and coal and sintered between 1100 and 1300 °C. This mass is dissolved by water or sodium hydroxide solution. The basic methods widely used in the world are the most important alumina production processes. More than 90 % of the world alumina production is achieved by Bayer process. Sometimes bauxite with lime or limestone is mixed and leached by sodium hydroxide or sodium carbonate. Alumina is dissolved as sodium aluminate in the alkaline solution. Briefly, this process is occurred in five steps :

- Raw material preparation
- Dissolving and redmud filtration
- Decomposition and filtration of hydrate
- Calcination
- Evaporation

At present, Turkey has a large deposits of diasporic bauxite ores which are not used in alumina production. It is obvious that in future these ores will gain importances in the production of alumina. The main objective of this study is to evaluate the diasporic bauxites in the region of Muğla-Milas from the viewpoint of its usage in the production of alumina. Diasporic bauxite samples used in the studies were obtained from the region of Muğla-Milas.

Four samples were carefully cleaned and ground to -200 mesh. Homogenous mixture was prepared using equal amounts of these four ore samples and analysed chemically. The chemical composition was 57.91 % Al_2O_3 , 21.33 % Fe_2O_3 , 3.84 % SiO_2 , 2.20 % TiO_2 , 2.10 % CaO , 1.02 % FeS_2 , 1.65 % CO_2 , 0.52 % other. After calcination applications, weight loss of the mineral due to heating was determined to be 11.08 % of the bauxite mixture. Specific gravity of the bauxite mixture was determined as 3.435 g/cm³.

Calcination was carried out statically and dinamically. In the experimental studies made by the static method, samples taken at a certain weight were heated at constant temperatures (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 and 1100 °C) for two hours. Thus, weight changes of samples due to dehydration and decomposition at certain temperatures were recorded.

In the dynamic studies, Netzcs equipment, capable of drawing the curves of differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TG) and derivatografic thermogravimetric analysis (DTG), simultaneously was used. Dynamic studies were carried out under atmospheric conditions. The increase of temperature in furnace and the sensitivity were chosen as 10 °C/min., 0.2 mV respectively.

The four samples and their mixture were calcinated both statically and dinamically. However, bauxite mixed with lime and soda by changing the molecule fraction of CaO and Na₂O, were calcinated only dinamically. Calcination studies showed that the quickest dehydration, i.e. the weakening of crystalline network, occured at 550 °C. The first stage of alumina production was done by taking this fact into account. CaO and Na₂CO₃ in certain molecule fractions were added to a bauxite sample of 3.00 gms. This mixture was calcinated at 550 °C after being ground in an agate mortar.

Then more than 20 % of the equivalent amount of alkaline oxide (Na₂O and/or CaO) was added to form alkaline aluminate, silicate, ferrate and titanate. This amount is 0.0289 molecules of alkaline oxide for 3.00 gms of molecule fraction of CaO and Na₂O in our experiments. The weights of CaO and Na₂CO₃ used in our experiments are given in the table :

Table. The weight of alkaline oxides added to bauxite ores.

X_{CaO}	$X_{Na_2CO_3}$	CaO Weight(g)	Na ₂ CO ₃ Weight(g)
1,0	0,0	1,6189	-
0,8	0,2	1,2951	0,6129
0,6	0,4	0,9713	1,2257
0,5	0,5	0,8094	1,5321
0,4	0,6	0,6475	1,8386
0,2	0,8	0,3238	2,4514
0,0	1,0	-	3,0643

The mixtures were calcinated and cooled. The calcinated mixtures were leached for two hours in a 100 ml NaOH solution, containing 150 gms/l Na₂O, at boiling temperature with a standart mixing rate. Experiments were carried out in a stainless steel container with a back cooling system, by using a heating device with a magnetic mixer. After these process, the solution was rested and filtered using a G-3 type crucible. Thus, the effect of lime-soda fraction on leach was investigated and the amounts of Al₂O₃ and SiO₂ were determined.

After completing the first part of the experiments, we found that the leach efficiency was the best for the alkaline fraction of $X_{CaO}:0.5$ and $X_{Na_2CO_3}:0.5$ by also taking into account the amount of SiO₂ passing into the solution. In the second part, the effect of temperature on the extraction efficiency of Al₂O₃ was investigated by considering this fraction. The mixtures prepared for this purpose were leached in the same manner after being calcinated at temperatures of 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 and 1200 for two hours. Although the highest extraction efficiency of Al₂O₃ was found more than 80 % at 1200 °C, 900 °C was preferred as an optimum calcination temperature because of passing high amount of SiO₂ into the solution and the general disadvantages of high temperature processes as well.

At the latter studies, bauxite samples mixed with CaO and Na₂CO₃ at 0.5 molecule fraction were calcinated for 1, 2, 3 and 4 hours at 900 °C. The calcinated samples were leached for two hours after cooling. Concantration of 100 ml NaOH solution was 150 gms/l Na₂O. The efficiency of the alumina extraction was found as 76.74 % for four hours calcination time.

To determine the optimum leaching time, bauxite samples, mixed with CaO and Na₂CO₃ at 0.5 molecule fraction and calcinated for two hours were leached for 1, 2, 3, 4 and 5 hours with 100 ml NaOH solution containing 150 gms/l Na₂O. The optimum leaching time was determined to be three hours because of the high alumina extraction and the low silica extraction.

The calcinated samples as mentioned above were leached for three hours in a 100 ml NaOH solution. The concentrations of the solvent were choosen as 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0 molecule Na₂O. The preferred optimum concentration of the solvent was 1.5 molecule Na₂O. Because the efficiency of alumina extraction was almost constant in the solutions having more than 93 gms/l Na₂O concentration.

The prepared bauxite samples were leached for three hours in 30, 60, 90, 120, 150, 180 and 210 gms of NaOH solutions with a specific gravity of 1.11539 containing 1.5 molecule Na₂O.

In addition to these studies, the effects of the grain size of the bauxite ore on the efficiency of the alumina and extraction of silica were examined too.

BÖLÜM I

1. GİRİŞ

Doğada en fazla silikatlar halinde bulunan alüminyum, oksijen ve silisyumdan sonra üçüncü sırada yer almaktadır [1]. Yerkabuğunun yaklaşık % 8 ini oluşturan alüminyumun 250 çeşit minerali bilinmektedir [2, 3, 4]. Endüstride demirden sonra en yaygın kullanım alanına sahip olan alüminyumun üretiminde kullanılacak mineraller sınırlıdır. Buna rağmen alüminyum üretimi son yıllarda hızla artmış ve demirdışı metaller arasında çok önemli bir konuma sahip olmuştur [5]. Periyodik sistemde 3A grubunda yer alan, yumuşak ve demirden üç kat hafif olan alüminyumun, diğer metallerin katılmasıyla da alaşım yoğunluğunun çok az değişmesine karşılık mekanik dayanımında önemli oranda artışlar olması nedeni ile endüstride kullanım alanı her geçen gün artmaktadır [3].

Elementel alüminyumun bulunuşu ve laboratuvar düzeyde ilk üretimi 1807 yılında H.Davy tarafından gerçekleştirilmiştir [3, 6]. Endüstriyel üretimi 1908 yılında Almanya'da yapılan alüminyumun günümüzdeki üretim metodu 1886 larda P.L.T.Herault ve C.M.Hall tarafından ortaya konmuştur. Metodun esas erimiş kriyolit (Na_3AlF_6) ve alumina (Al_2O_3) banyosunun elektrolizine dayanmaktadır. Karışımın erime noktasını düşürmek amacıyla ortama alüminyum florür (AlF_3) ve kalsiyum florür (CaF_2) gibi katkı maddeleri ilave edilmektedir [6]. Bundan dolayı metalik alüminyum üretiminin temel hammaddesi alumina olmaktadır. Karl J.Bayer alüminat çözeltilerinin dekompozisyonunu 1887 de, boksit cevherlerinin sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile ısı ve basınç altında çözündürülebilmesinin prensiplerini de 1892 de ortaya koymuştur [7, 8]. Bu temel düşünceler günümüzde Bayer metodu adı altında geliştirilmiş olarak kullanılmaktadır. Hızlı teknolojik ilerlemeler sayesinde boksit kalitesinin prosesin tekno-ekonomik yönleri üzerindeki etkisi giderek azalmaktadır. Fabrika kapasitesinin alumina üretiminin ekonomisi üzerine etkisi büyük olduğundan, yalnızca alumina üretiminde kullanılan çok büyük ölçekli donanımlar geliştirilmiştir. Sürekli çalışan bir devrede hammaddeler, ara

ürünler ve son ürünler hakkında daha kesin ve doğru bilgilere ihtiyaç duyulması otomatik analiz aygıtlarının geliştirilmesine yol açmıştır. Artık günümüzde alumina üretiminde optimizasyonun sağlanması için bilgisayar uygulaması aşamasına geçilmiştir [8].

Aluminyum doğada silikat ve oksit mineralleri halinde bulunmaktadır. Günümüzde üretilen aluminyumun % 90 dan fazlası bir oksit minerali olan boksit cevherine dayanmaktadır [2]. Dünya boksit üretim kapasitesinin % 46 sı, alumina üretim kapasitesinin % 68 i, aluminyum üretiminin ise % 49 u aşağıda belirtilen altı firma ve yan kuruluşlarına ait olup, bu şirketlerin işletme yüzdelerinin yaklaşık % 11,5-15,5 u devlet kuruluşlarına, geri kalanı ise özel firmalara ait olduğu belirtilmiştir [2, 9].

- a- ALCAN Aluminium Ltd - Kanada
- b- ALCOA Aluminium Co. of America - ABD
- c- REYNOLDS Metals Company - ABD
- d- KAISER Aluminium and Chemical Corp. - ABD
- e- PECHINEY Ugine Kuhlmann Group - Fransa
- f- ALUSUISSE Swiss Aluminium Ltd. - İsviçre

19. yüzyılın başlarında sadece 7 bin ton düzeyinde olan dünya yıllık aluminyum üretimi 1980 li yılların başlarında 17,5 milyon tona, günümüzde ise 22 milyon tonluk kapasiteye ulaşmıştır [10, 11].

Türkiye madenciliğinin her dalında olduğu gibi, boksit aramalarında da ilk çalışmalar 1935 yılında MTA' nın kurulmasından sonra başlamış olup, bu yıla kadar birkaç küçük inceleme dışında boksitler üzerinde herhangi bir çalışma yapılmamıştır. İlk olarak 1939 yılında prospeksiyon etüdları şeklinde başlayan boksit aramaları aralıklı olarak 1980 yılına kadar sürmüştür. 1962-1965 yılları arasında, Seydişehir-Akseki bölgesinde Mortaş, Doğankuzu boksit yatakları ve Bolcardağı bölgesinde Gerdekkilise diasporit yatağı MTA tarafından ortaya çıkarılmıştır. Özellikle Mortaş ve Doğankuzu rezervlerinin ortaya çıkarılmasından sonra Seydişehir aluminyum tesislerinin kurulmasına karar verilmiş ve böylece Türkiye'de aluminyum üretimi yönünde ilk adımlar atılmıştır [1, 12]. 1969 yılında temeli atılan tesislerde ilk alumina üretimi 4 Mayıs 1973 de gerçekleştirilmiştir [8]. Aluminyum tesislerinin kuruluşu ile de ilk metalik aluminyum 1974 yılında üretilmiştir. Tesislerin tam kapasite ile çalışması halinde yılda 460.000ton boksit işleme, 200.000 ton alumina

ve 60.000 ton da sıvı alüminyum üretilme imkanı bulunmaktadır [3, 13]. 1975 yılında 18.148 ton olan sıvı alüminyum üretimi 1980 yılında 33.574 ton, 1985 yılında 54.150 ton, 1990 yılında 60.902 ton ve 1993 yılında da 58.000 ton olarak gerçekleşmiştir [14].

Yüksek ısı iletkenliğine sahip olan metalik alüminyum, mutfak ve ev aletleri ile çeşitli ısı kazanları imalinde kullanılmaktadır [15]. Elektrik iletkenliği ise bakırın % 65 i düzeyinde olmasına karşılık, yoğunluğu bakırın üçte biri kadar olması nedeni ile çeşitli iletkenlerin, dağıtım baralarının ve yüksek elektrik iletkenliği gereken diğer parçaların yapımı başta olmak üzere, saf alüminyum elektrik mühendisliğinde çoğu kez bakırın yerini almaktadır.

Kolay dökülebilir ve işlenebilir özelliğe sahip alüminyumun yaşlanabilir alaşımlar vermesi, özellikle mukavemeti ağırlığına oranla çok daha yüksek olan duralüminyum gibi alaşımlarının keşfedilmesinden sonra elektrik, kimya, tıp, inşaat ve otomotiv sanayiinde kullanımı yaygın hale gelmiştir [16, 17]. Gene alüminyum alaşımları gıda, makina ve makina imalat sanayiinde takım aletleri, uçak ve uçak motor parçaları yapımında da geniş bir kullanıma sahiptir [18].

Saf alüminyum, redüksiyon maddesi olarak çelik sanayiinde, yüzeyi elokse edilmiş sac ve profil olarak dekorasyonda ve toz olarak boyalarda kullanılmaktadır [19]. Belirtilen bu kullanım alanları yanında ecza ve atom endüstrisinde, askeri araç ve ekipmanlarda, beyaz eşya ve mobilya gibi tüketim ürünlerinde ve ambalaj sanayiinde kullanım alanı bulan alüminyum, diğer birçok alternatif malzemeler gözönüne alındığında doğanın dostu ender bir metal olarak tanımlanabilir [10]. Alüminyum bu sıfatı, defalarca geri kazanılabilir nitelikte olması ve yapılarda büyük ölçüde ahşabın yerini alarak doğa kaynaklarını dolaylı olarak koruması ile de hakettir. Yerküremizi tehdit eden ekolojik sorunlar, tüm dünya ülkelerini ekonomik malzeme kullanımına ve mevcut kaynaklarını en rasyonel şekilde değerlendirmeye yöneltmektedir. Çevre kirlenmesine yol açmayan ve hurda olarak bir değer taşıyan alüminyum, yeşili de böylece korumuştur [20].

Bir ton alüminyum üretimi için bakır ve polietilene göre iki kat, çeliğe göre ise beş kat kadar fazla enerji gerekirken, yeniden kullanımda (ikincil alüminyum) birincil üretimde harcanan enerjinin en fazla % 5 i kadar enerji kullanılmaktadır. Bu nedenle alüminyum enerji metali olarak tanımlanmaktadır [14]. Seydişehir gibi cevherden itibaren tüm kademelerin uygulandığı entegre tesislerde kullanılan

enerjinin % 3,2 si boksit, % 16,3 ü alumina, % 5,5 u ise döküm işlemlerinde harcanmaktadır [21].

Sanayileşme hızına paralel olarak, ikinci dünya savaşından birinci petrol şokunun yaşandığı 1973 yılına kadar % 9 dolayında olan dünya aluminyum tüketim artış hızı, 1982 yılına kadar % 1,2 seviyesine gerilemiş ve 1983-1990 yılları arasında ise ancak % 3,6 seviyesine çıkabilmiştir. 2000 yılına kadar ortalama büyüme hızına paralel olarak, dünya aluminyum tüketiminin yılda en az % 2,5 oranında artacağı tahmin edilmektedir. 1992 yılı verilerine göre ülkemizdeki kişi başına aluminyum tüketimi, çoğu ileri teknolojiye sahip ülkelere göre 6-10 kat daha düşük oranda gerçekleşmiştir. Türkiye'deki tüketimin böyle düşük düzeylerde gerçekleşmesi, sektörün potansiyel olarak geleceğinin parlak olduğunun bir göstergesidir. Son zamanlarda, ülkemiz aluminyum sektörünün yapısı, küreselleşme uygulamalarına paralel olarak büyük ölçüde değişim göstermeye başlamıştır. Yeni oluşacak yapıyı belirleyecek olan unsur, yurt içinden çok yurt dışı, başta Avrupa Birliği olmak üzere diğer ülkelerin politikalarıdır. Dolayısıyla bu alanda faaliyet gösteren firmalar, geleceğe yönelik uygulamaları planlarken daha geniş bir bakış açısıyla değerlendirmeler yapmak zorundadır. Günümüzde aluminyum sektörü kapsamına alınan kuruluşları birincil aluminyum üreten, ithal edilen ve/veya üretilen külçe, döküm ve işleme ingotlarını, dökme, şekil verme, haddeleme, çekme ve dövme işlemlerine tabi tutarak aluminyum mamul üreten ve ayrıca hurda ve/veya külçeleri çeşitli yöntemlerle alaşımlandırarak işleyen kuruluşlar şeklinde sıralamak mümkündür [10].

Ülkemiz aluminyum sanayii ciddi altyapı ve teknoloji ihtiyaçları ile karşı karşıyadır. Mevcut geniş boksit rezervlerine rağmen belirli bir sıvı metal kapasitesi ile 1974 yılından beri üretim yapan Etibank Seydişehir Aluminyum İşletmesi, ülkemizin birincil aluminyum üreten tek kuruluşu olarak ihtiyacın ancak % 40 ını karşılayabilmektedir. 1993 yılı tüketimini karşılayabilmek amacıyla, külçe ve ingot olarak, 110.000 ton ham aluminyum ithal edilmiştir [20, 22].

Türkiye'de mevcut boksit ve işgücü potansiyelini kullanarak, hem birincil aluminyum üretiminin 2000 yılında 100.000 ton civarında gerçekleşeceği tahmin edilmekte olup bu talebi karşılamak, hem de zamanla artan oranda açık verecek dış pazarda, özellikle yeni büyük kapasiteli üreticilere karşı konum avantajını kullanarak, yer alma olasılığını değerlendirme amacıyla yeni tesislerin kurulması yönünde çabalar gündeme gelmeye başlamıştır [23].

Ülkemizde alüminyum tüketiminin gitgide artması ve gelecekte artacak olma ihtimali, dolaylı olarak alüminaya olan ihtiyacı da her geçen gün artırmaktadır. Hernekadar günümüzdeki teknolojik gelişmeler ve yeni prosesler pek çok alüminyum mineralinden alumina ve dolayısıyla alüminyum üretimine imkan sağlasa da, ekonomik şartlarda alüminyum üretimi için en uygun cevher boksit cevheridir. Türkiye, alumina üretimi için daha zor proses şartları ile değerlendirilebilen böhmitik ve diasporitik boksit yataklarına bol miktarda sahiptir. Bugün için alumina üretimi açısından değerlendirilemeyen diasporitik boksit cevherlerinin ilerisi için büyük bir önem arzedeceği açıktır. Özellikle 22,7 milyon ton rezerve sahip Muğla diasporitik boksit cevherleri yüksek Al_2O_3 tenörü ve düşük SiO_2 yüzdesi ile dikkat çekmektedir. Türkiyede birincil öncelikli rezerv olarak adlandırılan iki boksit yatağından birincisi 41,7 milyon ton rezerv kapasiteli Seydişehir bölgesi boksitleri, ikincisi de Milas bölgesi boksitleridir [3]. Halen alumina üretiminde değerlendirilemeyip, parça cevher olarak satılan Muğla-Milas bölgesi boksitlerinin alumina üretiminde değerlendirilebilme olanaklarının araştırılması bu sebeple önem arz etmektedir.

BÖLÜM II

2. ALUMİNYUM MİNERALLERİ

Doğada bulunan alüminyum minerallerinin % 40 ını alüminyum silikatlar oluşturmaktadır [24]. Daha çok silikat ve oksit karışımları halinde ortaya çıkan silikat mineralleri ve korund çok sağlam yapılı bileşikler oldukları için alüminyum üretiminde kullanılamazlar. Birincil oluşumlar olarak tanımlanan silikat bileşimli kayalar meydana getiren minerallerin yüzey etkileri ile değişimleri sırasında alüminyum üretimi için uygun olan ikincil mineraller oluşmaktadır. Bugün için tabiatta yaklaşık 250 cins alüminyum minerali bilinmektedir [25]. Bu mineralleri değişik şekilde gruplandırmak mümkündür. Yapı bileşenleri göz önüne alınarak oluşturulan bir sınıflama ve bunların orijinal mineral kompozisyonundaki alüminyum ve Al_2O_3 içerikleri aşağıda bir tablo halinde verilmiştir [Tablo 2-1].

Endüstriyel öneme sahip bazı alüminyum mineralleri hakkında kısa ve genel bilgiler aşağıda belirtilmiştir.

a) Korund

Birçok değişik morfolojik tipte bulunabilen ve Al_2O_3 bileşiminde olan korundun kristalografik özellikleri kısmen hala bilinmemekle birlikte, kararlı bir yapıda bulunan korund daima $\alpha-Al_2O_3$ şeklindedir [26]. Yeşilimsi, kahverengimsi, kırmızı, kahverengi ve beyaz renklerde bulunabilen bu mineral şeffaf veya yarı şeffaf olarak hekzagonal sistemde kristalleşmektedir [25]. Elmaşın sonra en sert mineral (9 mohs) olan korundun yoğunluğu $4,0-4,1 \text{ g/cm}^3$ olarak verilmekte ve kırmızı renkli olana yakut, mavi renkli olanına da safir denilmektedir [27, 28]. Korundun manyetit, hematit ve kuvarsla beraber bulunduğu minerale zımpara adı verilmektedir. Opak ve granüler yapıda olan zımpara genellikle koyu gri, siyah renklerde bulunmaktadır [25].

Tablo 2-1. Aluminyum içeren mineraller.

Adı	Formülü	% Al	% Al ₂ O ₃
I) Boksit Mineralleri			
Korund	α -Al ₂ O ₃	52,9	100,0
Gibsit	γ - Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	34,6	65,4
Böhmit	γ - Al ₂ O ₃ . H ₂ O	45,0	85,0
Diasporit	α - Al ₂ O ₃ . H ₂ O	45,0	85,0
II) Alunit	K ₂ O.3Al ₂ O ₃ .4SO ₃ .6H ₂ O	19,6	37,0
III) Alum Mineralleri			
Alumojel	Al ₂ O ₃ .4SO ₃ .6H ₂ O	15,8	29,8
Aluminit	Al ₂ O ₃ .SO ₃ .9H ₂ O	15,7	29,7
Kalinit	K ₂ SO ₄ .Al ₂ (SO ₄) ₃ .24H ₂ O	5,7	10,8
Halotrikrit	FeSO ₄ .Al ₂ (SO ₄) ₃ .24H ₂ O	5,8	11,0
IV) Diğer Mineralleri			
Andaluzit	Al ₂ SiO ₅	33,3	62,9
Kiyanit	Al ₂ SiO ₅	33,3	62,9
Silimanit	Al ₂ SiO ₅	33,3	62,9
Kaolinit	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O	20,9	39,5
Spinel	MgO.Al ₂ O ₃	38,0	71,8
Ortoklaz	K ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂	9,7	18,3
Kriyolit	3NaF.AlF ₃	12,9	24,3
Topaz	Al ₂ [Fe(OH) ₂] ₂ SiO ₄	22,7	42,9
Beril	BeAl ₂ (SiO ₃) ₆	10,4	19,7
Staurilit	2Al ₂ SiO ₅ .Fe(OH) ₂	26,0	49,0

b) Gibsit

Toprağımsı beyaz, grimsi, yeşilimsi renkli ve yarı şeffaf olan gibsit Al₂O₃.3H₂O bileşiminde bir γ -alumin trihidrat olup, monoklinik sistemde kristalleşmekte ve her doğrultuda iyi dilinim vermektedir. Özgül ağırlığı 2,3-2,4 g/cm³ arasında değişen gibsit minerali korund, nefelin veya feldispat gibi aluminyumca zengin oluşumların hidrotermal alterasyonu ile meydana gelmiş sekonder bir mineraldir [25]. Sertlik derecesi 3,0-3,5 mohs olan gibsitin monoklinik sistem ile birlikte triklinik kristal yapılarında da olduğu literatürde belirtilmiştir [26].

c) Böhmit

Kahverengimsi kırmızıdan grimsi kahverengiye kadar değişen renklerde bulunan böhmit, Al₂O₃.H₂O bileşiminde olan bir γ -alumin monohidrat olup, özgül ağırlığı 3,0-3,2 g/cm³ ve sertliği 3,5-4,0 mohs olarak verilmiştir [26]. Karstik boksitlerin önemli bir minerali olan böhmit Akdeniz çevresinde yaygın olarak bulunmaktadır. Gibsitin dehidratasyonu sırasında bir ara ürün olarak meydana gelen

ve genellikle demir mineralleri ile karışık küçük kristaller oluşturan böhmite, ortorombik sistemde kristallenmektedir [29]. Böhmite birçok boksit yatağının başlıca minerallerinden birisi olup, değişik miktarlarda olmak üzere hemen bütün boksit yataklarında, genellikle amorf kümeler halinde bulunabilmektedir [1].

d) Diasporit

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiminde bir α -monohidrat olan diasporitin kristal şebekesinin böhmitten farklı olduğu optik incelemelerle ortaya konmuştur [1, 26]. Diasporit böhmitten diyajenez ve hafif metamorfizma ile değişmesinden meydana gelmiştir [25]. Toprak renginden gri, beyaz ve sarıya kadar değişik renklerde bulunabilen diasporit şeffaf veya yarı şeffaf olabilmektedir [27]. Prizmatik veya ince levhalar halinde ortorombik kristallerden oluşmakta olan diasporitin sertliği 6,5-7,0 mohs ve özgül ağırlığı 3,3-3,5 g/cm³ olarak verilmiştir [29]. Genellikle korund ve zımpara taşı ile birlikte dolomit ve granüler kil taşları veya kristalize şistler içinde bulunabilen diasporite, ticari yataklarda toprağımsı, granüler ve pisolitik yumrular halinde rastlanılmaktadır. Kalsine edilerek abrasiv olarak kullanılabildiği gibi, refrakter tuğla üretiminde de kullanılmaktadır [25].

e) Alunit

Beyaz, gri ve kırmızıya kadar değişik renklerde bulunan alunit bir potasyum alüminyum hidro sülfat olup $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ bileşimindedir [30]. Masif cevher opak, kristalin cevher ise şeffaf veya yarı şeffaf bir yapıdadır [31]. Alunit minerali hidrotermal çözeltilerin volkanik kayalara etki etmesi ile oluşmaktadır. Bu mineral başlıca alüminyum sülfat, alumina, potasyum sülfat, potasyum şapı, refrakter, çimento, gübre ve seramik gibi çok değişik üretim alanlarında kullanılmaktadır [32].

f) Alum Mineralleri

Bunlar potasyum, sodyum, demir, alüminyum, krom ve diğer metallerin sülfatlarını içeren minerallerdir [2, 25]. Suda kolay çözünebilen alum mineralleri ağız buruşturan bir tada sahiptir [25]. Tabiatta çok çeşidi bulunan bu minerallerden alümojel, alüminit, kalinit ve halotrikitin kimyasal bileşimi ve alüminyum içerikleri Tablo 2-1 de gösterilmiştir.

g) Diğer Mineraller

Tabiatta en çok silikatlar halinde bulunan alüminyum minerallerinden bazılarının bileşimleri ve alüminyum içerikleri Tablo 2-1 de verilmiştir. Bunlardan kili oluşturan mineraller çoğunlukla silisyum dioksit (SiO_2), alumina (Al_2O_3) ve su (H_2O) dan oluşan sulu silikatlardır. Kil mineralleri yaklaşık % 16-38 Al_2O_3 içermektedir. Alüminyum üretiminde kullanılabilmeleri için araştırmalar yapılmakta olan bu mineraller saf iken beyaz renkte ve pul pul bir yapıdadır. Özellikle seramik yapımında ana madde olarak kullanılan bu mineraller boya, plastik, kauçuk ve portland çimentosu gibi değişik üretim alanlarında tüketilmektedir.

2.1. BOKSİT VE ÖZELLİKLERİ

Boksit bir mineral ismi olmayıp gibsit, böhmit, diasporit ve alümojel minerallerinin bir karışımı olmakta ve $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formülü ile gösterilmektedir [2, 31]. Ancak bazı kaynaklarda boksit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklinde de belirtilmektedir. Fakat böyle bir mineralin varlığı kesin değildir. Bu nedenle boksit, gibsit gibi trihidrat ile böhmit ve diasporit gibi monohidratların bir karışımı olarak düşünülmektedir. Tabiatta bulunuş şekli ve fizikokimyasal özellikleri değişken olan boksit, ismini büyük rezervlere sahip yatakların ilk olarak bulunduğu Fransa'daki Les Baux yöresinden almıştır [33]. Boksit terimi alkali, toprak alkali ve silis içeriği düşük, alüminaca zengin ürünler için kullanılmaktadır. Boksit cevheri terimi ise, halen ekonomik olarak değerlendirilebilen yahut gelecekte değerlendirilebilecek en az % 45-50 Al_2O_3 , en fazla % 20-25 Fe_2O_3 ve % 3-5 SiO_2 içeren boksitler için kullanılmaktadır [26]. Boksitler genellikle çeşitli bileşenleri ve birçok elementleri birarada içeren kompleks cevherlerdir. Bu konuda yapılan çalışmalar boksitin bileşiminde yaklaşık 43 elementin bulunduğunu ortaya koymuştur. Bunlardan alüminyum, demir, silisyum, kalsiyum, magnezyum, titanyum, oksijen, hidrojen ve karbon tenörlerinin % 1 in üzerinde, sodyum, potasyum, krom, fosfor ve vanadyum elementlerinin % 1 in ve geri kalan elementlerin ise % 0,1 in altında olduğu belirtilmiştir [1]. Hematit, götit, siderit, limonit, manyetit ve pirit gibi demir mineralleri yanında kaolinit, tridimit, kristobalit, anatas, rutil ve kalsit gibi mineralleri de içerebilen boksitler 1-7 mohs sertliğinde ve 2,5-3,5 g/cm^3 yoğunluğunda olup, genellikle kırmızı kahve, nadiren ise sarı, gri ve beyaz olmak üzere çok değişik renklerde bulunabilmektedir [31]. Toprağımsı ve killi görünüme sahip boksitlerin yanında masif, oldukça sert ve parlak olanları ile oolitik, pisolitik nodüllü ve bantlı

yapılı olanları da mevcuttur [32]. Boksitin yoğunluğunun ve renginin değişiklik göstermesi onun gözeneklerinin çokluğu veya azlığı ile içinde bulunan demirli minerallerin miktarından ileri gelmektedir [13].

Kristalin halinde olmayan ve teorik olarak % 74 alumina içeren bir mineral olan boksit tüketiminin yaklaşık % 90 ı alüminyum üretimine yöneliktir [2, 34]. Çok önemli bir alüminyum cevheri olmasının yanında elektrik fırınlarında eritilerek alüminalı aşındırıcıların hazırlanmasında, bir bağlayıcı katılıp pişirilmesi ile refrakter sanayiinde kullanılan boksitten bazı kimyasal maddelerin üretiminde yararlanılmaktadır [13, 33]. Ayrıca beyaz çimento yapımında, ham şekerin renginin giderilmesi, yağların filtrasyonu ve süzme işlemlerinin gerçekleştirilmesinde de kullanılabilmektedir [34].

2.1.1. Boksitlerin Sınıflandırılması

Muhtelif amaçlar için kullanılabilen boksit cevherleri, oluşum tarzından mineralojik bileşimine, kullanım amacına, silis modülü ve bileşimine kadar değişik sınıflandırmalara tabi tutulabilmektedir. Bu nedenle boksitlerin farklı amaçlara göre sınıflandırılmaları mümkün olmaktadır ki böyle oluşturulan boksit grupları hakkında aşağıda kısa bilgiler verilmiştir.

a) Boksitlerin Oluşum Tarzına Göre Sınıflandırılması

Bu tür sınıflandırmada boksitler lateritik ve karstik boksitler şeklinde iki gruba ayrılmaktadır.

Lateritik boksitler alüminyumca zengin çeşitli silikat kayaların aşınması ve yıkanması sonucu oluşmaktadır. Bunlara silikat boksitleri de denilmektedir. Bunların oluşması için bol yağışlı, ılık tropikal iklimler, geçirgenliği ve tektonik stabilitesi olan kayalar en uygun ortamlardır. Diğer elementlerin yüzey akıntılarıyla yıkanması alüminyumca zenginleşmeyi sağlamaktadır [2]. Değişen kayacın bazik kayaç olması durumunda boksitteki demir tenörü yüksek olmakta ve çoğu kez de laterit adı verilen tortul cevherler oluşmaktadır [25].

Karstik boksitler kalker ve dolomitlerin karstik boşluklarında oluşmaktadır. Alüminyum başta olmak üzere diğer elementlerin çözünmesiyle oluşan asidik karakterli yüzey suları kalkerler

içersinde nötralleşerek alüminyumca zenginleşmeye neden olmaktadır [2]. Bu şekilde oluşan karstik tip boksitlere daha çok Akdeniz ülkelerinde rastlanıldığı belirtilmektedir [25].

Boksitler, oluşumu sırasında ana yatakta birikme şekline bağlı olarak, otokton ve allokton boksitler şeklinde de ikiye ayrılmaktadır. Otokton terimi ile boksitin yerinde ve silikatlı kayalar üzerinde oluştuğu ifade edilirken, allokton ifadesi ile de boksitlerin oluştuğu yerden taşınarak başka bir yerde çökelen sedimentler tip boksitler anlaşılmaktadır [35].

b) Mineralojik Bileşimine Göre Sınıflandırma

Mineralojik bileşimine bağlı olarak boksitleri beş ayrı sınıfta toplamak mümkündür [1, 29].

- Saf gibsitik boksitler,
- Kuvars içeren gibsitik boksitler,
- Karışık (gibsitik+böhmitik) boksitler,
- Böhmitik boksitler,
- Diasporitik boksitler.

Saf gibsitik boksitlerle kuvars içeren gibsitik boksitler en çok rastlanan boksit tipleri olup, temel olarak lateritik boksitler sınıfına girmektedirler. Bu grup boksitlere genel olarak gibsitik boksitler denilmekte ve bunlardaki monohidrat bileşimindeki Al_2O_3 içeriği ise % 5 den daha az olmaktadır.

Böhmitik ya da diasporitik veya karışık boksitler herne kadar bir miktar gibsitik boksit içerebilirlerse de bunlar genel olarak karstik boksitlerdir. Al_2O_3 içeriğinin en az % 5 inin diaspora bağlı olduğu boksitler, diasporitik boksit adını almaktadır [29].

c) Silis Modülü ve Fe_2O_3 Tenörüne Göre Sınıflandırılma

Cevherlerin kimyasal analizlerindeki % Al_2O_3 in % SiO_2 e oranı silis modülü olarak tanımlanmakta olup şu ifade ile gösterilmektedir [24, 36].

$$\text{Silis Modülü } (M_{\text{Si}}) = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{SiO}_2} \quad (2.1)$$

Silis modülüne ve % Fe_2O_3 içeriğine göre boksitlerin sınıflandırılması şu şekilde yapılmaktadır [2].

- Yüksek alüminalı boksit, $M_{Si} > 20$
- Alüminalı boksit, $M_{Si} = 10-20$
- Silisli boksit, $M_{Si} = 4-10$
- Yüksek silisli boksit, $M_{Si} < 4$

- Çok demirli boksit, % $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 25$
- Demirli boksit, % $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10-25$
- Az demirli boksit, % $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 10$

d) Baz Numarasına Göre Sınıflandırılma

Baz numarası genel olarak boksitlerin % Al_2O_3 ve % SiO_2 bileşimine bağlı olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir [4, 29].

$$\text{Baz Numarası (B)} = \% \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \% \text{SiO}_2 \quad (2.2)$$

Bazen baz numarasının değerlendirilmesinde toplam Al_2O_3 değeri yerine çözündürülebilir Al_2O_3 ve toplam SiO_2 yerine de aktif SiO_2 değeri göz önüne alınmaktadır. Gene boksit içindeki gang minerallerinin alumina üretimi açısından istenmeyecek kadar yüksek olması halinde düzeltilmiş baz numarası kullanılmakta olup, aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [29].

$$\text{Düzeltilmiş Baz Numarası (B}_d\text{)} = \% \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \% \text{SiO}_2 - \% \text{CaO} - \% \text{MgO} \quad (2.3)$$

2.1.2. Endüstriyel Boksitte Aranılan Özellikler

Endüstride değerlendirilecek boksitlerde aranılan özellikler cevherin kullanılma gayesine ve işletme metoduna bağlı olarak değişebilmektedir. Alumina üretimi açısından boksitlerin değerlendirilmesi, boksitin kalitesinin teknolojik parametrelere ve üretim maliyetine olan etkilerinin belirlenmesi olarak ifade edilmektedir. Günümüzde genel olarak alkali metodlarla çalışıldığı için, bu teknolojik şartların en az kostik soda ve boksit tüketimini gerçekleştirebilecek şekilde olması arzu edilmektedir. Bu nedenle boksitlerin alumina üretiminde

değerlendirilebilmesinde en önemli hususlar, ekstrakte edilebilen alumina yüzdesinin, çözünürleştirme parametrelerinin ve elde edilen kırmızı çamurun bileşimi ile aluminat çözeltisinden en uygun şekilde ayrılabilirlik şartlarının belirlenmesi olmaktadır. Bütün bunların tanımlanmasında, cevherin bileşimine bağlı olarak tanımlanan silis modülü ve baz numarası büyük kolaylık sağlamaktadır [4, 24].

Alkali metodlarla alumina üretimi için silis modülünün en az 7 olması istenmektedir [37]. Baz numarası açısından değerlendirilmesi gerektiğinde ise, işletmenin kapasitesi, bilgi ve teknik donanımı, amortisman oranı ve işlenen boksitin sağlandığı kaynaklar göz önüne alınmaktadır. Genel eğilim, Bayer teknolojisini daha da geliştirerek, daha düşük kaliteli boksitleri işlemek için uygun hale sokmak, kostik soda geri kazanım oranını artırmak ve teorik alumina verimine ulaşmak yönünde olmaktadır. Bu açıklamalar kapsamında sürekli ekonomik üretim koşulunu sağlamak için baz numarasının minimum 40 olması gerekirken, çoğu işletmelerde üretim sırasında baz numarası genellikle 30-35 e kadar düşük olan cevherler kullanılabilmektedir [29].

Endüstride değerlendirilebilen boksitlerin kimyasal bileşimine bağlı olarak bazı değişik kullanım alanları ve bileşim limitleri aşağıda Tablo 2-2 de verilmiştir [1, 2, 32].

Tablo 2-2. Boksitlerin kullanım alanları.

Kullanım Alanı	% Al_2O_3	% SiO_2	% Fe_2O_3	% TiO_2
Metalurjik	40 - 60	0 - 15	3 - 25	0 - 6
Kimyasal	min. 55	5 - 18	max.2	3
Çimento	45 - 55	max.2	20 - 30	3
Refrakter	84	7,5	2,5	4
Aşındırıcı	80 - 88	4 - 8	2 - 5	2 - 5

2.2. DÜNYA BOKSİT REZERVLERİ

Dünya boksit üretiminin büyük bir kısmı gelişmekte olan ülkelerde gerçekleştirildiği halde, alüminyum üretimi daha çok gelişmiş ülkelerde yapılmaktadır. Dünya boksit rezervi görünür, muhtemel, mümkün olmak üzere toplam yaklaşık 34.666 milyon ton civarında olup bunun 29.172 milyon tonu

işletilebilir rezerv sınıfındadır. Dünyadaki boksit rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Tablo 2-3 de verilmiştir [32].

Tablo 2-3. Ükelere göre boksit rezervlerinin dağılımı ($\times 10^6$ ton).

Ülke	Rezerv Tipi	İşletilebilir Rezerv	Toplam Rezerv
Fransa	Karst	204	240
Yunanistan	"	357	420
Hindistan	Karst, Laterit	1459	1716
Avustralya	Laterit	3570	4200
Brezilya	"	4780	5624
ABD	Laterit, Karst	213	250
Jamaika	Karst	1020	1200
Surinam	Laterit	425	500
Gana	"	765	900
Gine	"	9095	10700
Kamerun	"	1275	1500
Mali	"	476	560
Türkiye	Karst	66	427
Çin	"	1097	1290
Endonezya	Laterit	909	1069
Guyana	"	519	610
Malpasy	"	170	200
Dominik	Karst	94	110
Filipinler	"	90	106
İtalya	"	17	20
Doğu Bloku	"	740	870
Diğer Ülkeler		1831	2154
DÜNYA		29172	34666

Yukarıdaki tabloda verilen değerler farklı kaynaklarda % 20 oranında değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin, dünya boksit rezervlerinin 33.000 milyon tonu görünür olmak üzere toplam 42.000 milyon ton şeklinde olduğuna dair literatürde bazı bilgiler de bulunmaktadır [2]. Bunun nedeni dünya boksit rezervlerinin kesin olarak saptanmamış olması ve farklı kaynakların farklı verilere dayanmasından ileri gelmektedir.

Tablo 2-3 den görüldüğü gibi dünya boksit rezervlerinin % 12 si Avustralya, % 16 sı Brezilya ve % 31 i Gine'de bulunmaktadır. Türkiye ise dünya boksit rezervlerinin yaklaşık % 1,23 üne sahip olduğu anlaşılmaktadır. Dünya boksit üretiminin yaklaşık 120 milyon ton/yıl seviyesinde seyrettiği düşünülürse, işletilebilir dünya boksit rezervinin bugünkü üretim değerleri bazında yaklaşık 243 yıllık süre

için yeterli olacağı sanılmaktadır [38]. Dünyada üretilen toplam boksit cevherinin yaklaşık % 33 kadarı uluslararası piyasada pazarlanmaktadır. En önemli ihracatçı ülkeler Avustralya, Gine, Brezilya ve Jamaika, ithalatçı ülkeler ise ABD, BDT, Almanya ve Japonya'dır [2].

Dünya boksit üretiminin ülkelere ve yıllara göre dağılımı Tablo 2-4 de verilmiştir [2, 38].

Tablo 2-4. Yıllara göre dünya boksit cevheri üretimi.(×1000 ton).

Ülkeler	1985	1987	1989	1991	1993
Fransa	1529,6	1271,1	720,0	183,0	151,0
Yunanistan	2453,8	2430,1	2602,0	2133,0	2155,0
İtalya	-	-	12,0	9,0	90,0
Yugoslavya	3538,0	3394,0	3252,0	2581,0	1794,0
Diğer	2,4	3,0	-	-	-
AVRUPA	7523,8	7098,2	6586,0	4906,0	4190,0
Gine	13956,0	14656,0	17547,0	17065,0	17040,0
Sierro-Leone	1184,5	1242,0	1548,0	1288,0	1122,0
Gana	170,0	226,4	348,0	334,0	424,0
Diğer	21,0	24,3	6,0	8,0	6,0
AFRİKA	15331,5	16148,7	19449,0	18695,0	18592,0
Hindistan	2268,0	2916,0	4335,0	4738,0	223,0
Endonezya	830,5	657,0	862,0	1406,0	1320,0
Malezya	491,9	482,1	355,0	376,0	69,0
Türkiye	168,3	246,5	534,0	483,0	595,0
Diğer	-	-	102,0	145,0	110,0
ASYA	3753,7	4301,6	6188,0	7148,0	7317,0
Brezilya	5846,0	6446,3	7894,0	10364,0	9410,0
Jamaika	6239,3	7659,9	9395,0	11609,0	11169,0
Guyana	2153,2	2073,9	1340,0	2206,0	2083,0
Surinam	3738,3	2800,0	3457,0	3136,0	3156,0
Venezuela	-	-	702,0	1992,0	2550,0
ABD	674,0	581,0	670,0	50,0	40,0
Diğer	-	-	165,0	7,0	-
AMERİKA	18650,8	20057,4	23623,0	29364,0	28408,0
AVUSTRALYA	31839,0	34000,0	38583,0	40510,0	41320,0
Çin	2100,0	-	3700,0	5926,0	6500,0
Macaristan	2815,0	3101,3	2643,0	2037,0	1561,0
BDT	6400,0	-	8993,0	7870,0	7260,0
Diğer	-	-	380,0	208,0	187,0
Toplam	11175,0	-	15716,0	16041,0	15508,0
DÜNYA Toplamı	88873,8	94290,0	110145,0	116664,0	115335,0

2.3. TÜRKİYE BOKSİT REZERVLERİ

Ülkemizde alüminyum sanayiinin kuruluşu ve hammaddesi olan boksit potansiyelinin araştırılması 1960 lı yıllarda önem kazanmıştır. Bu dönemde yapılan ayrıntılı çalışmalar sonunda Seydişehir bölgesinde Mortaş, Doğanlı ve Ağaçyolu boksit yatakları, Bolcardağı bölgesinde Gerdekkilise diasporitik yatağı ile Tufanbeyli bölgesinde Mağara Kızılcal Tepe diasporit yatağı ortaya çıkarılarak miktar ve özellikleri belirlenmiştir. Çalışmalar sonunda Seydişehir bölgesi boksitlerinin böhmitik tip, uygun kalite ve yeterli rezervde bulunması bölgede alüminyum sanayiinin kurulmasını gündeme getirmiştir. 1965 yılından itibaren özellikle Seydişehir-Akseki boksit sahalarının Etibank'a devredilmeye başlanmasından sonra MTA Enstitüsü boksit aramaları üzerine sürdürdüğü çalışmaları durdurmuştur. 1971 yılında alüminyum tesisleri grup başkanlığı bünyesinde kurulan boksit araştırma geliştirme müdürlüğü 1972 yılından 1991 yılına kadar yaptığı çalışmalarla Seydişehir ve Akseki bölgelerinde 15 yatak görünür hale getirilmiştir. Ülkemizdeki boksit yataklarının % 95 i Toros kuşağı içinde yer almaktadır. Bunun dışında Zonguldak ili Kokaksu yöresinde de boksit yatağı bulunmaktadır. Türkiye'deki boksit yataklarının toplam rezervi yaklaşık 427,1 milyon ton olup, bunun 61,3 milyon tonu muhtemel ve 365,8 milyon tonu mümkün rezerv olarak tahmin edilmektedir. Ülkemiz boksit potansiyeli yönünden önemli sayılabilecek jeolojik olanaklara sahip olup coğrafik ve jeolojik konuları itibari ile 8 ana grupta toplanmıştır. Bu bölgeler ve boksit rezerv durumları Tablo 2-5 de detaylı olarak verilmiştir [32].

Tablo 2-5. Türkiye boksitleri rezerv durumu.

Bölgeler	REZERV (×1000 ton)				Boksit Tipi
	Görünür	Muhtemel + Mümkün	Toplam	İşletilebilir Rezerv	
1-Seydişehir-Akseki	39.200	2.500	41.700	33.600	Böhmik
2-Zonguldak-Kokaksu	5.900	3.400	9.300	5.000	"
3-Yalvaç-Şarkikaraağaç	-	115.600	115.600	-	Fe'li-Dias.
4-Payas-İslahiye	-	215.500	215.500	-	"
5-Tufanbeyli-Saimbeyli	5.500	6.000	11.500	9.800	Diasporit
6-Muğla-Milas-Yatağan	9.400	11.200	20.600	17.500	"
7-Bolcardağı	-	3.900	3.900	-	"
8-Alanya	1.300	7.700	9.000	-	"
TOPLAM	61.300	365.800	427.100	65.900	

Ülkemizde 1973 yılında ilk alümina üretim faaliyetine başlanılan Seydişehir Entegre Alüminyum Tesislerinin boksit hammadde ihtiyacı Seydişehir-Akseki

yöresinde yer alan böhmistik tip boksitlerden karşılanmaktadır. Tesislerinin tam kapasite ile çalıştırılması halinde, işletilebilir 33,6 milyon ton rezerve sahip bölgenin boksit yatakları 75 yıl daha tesislerin hammadde ihtiyacını karşılayabilecek durumdadır.

Tablo 2-5 den de görülebileceği gibi Muğla-Milas-Yatağan bölgesi boksitleri hem işletilebilir rezerv hem de toplam rezerv bakımından büyük öneme sahip boksit yataklarıdır. Türkiye'nin birincil öncelikli boksit rezervleri grubunda Seydişehir bölgesi boksitleri ile birlikte gösterilen Milas bölgesinde üretilen boksitlerin bir bölümü, Etibank Elazığ ve Antalya Ferrookrom tesislerinde kullanılırken, büyük bir bölümü ise parça cevher olarak satılmaktadır. Milas bölgesinde ilk diasporit üretimi 1970 yılında yapılmış ve 1971 yılında Güllük limanından ilk boksit ihracatı gerçekleştirilmiştir. Bugüne kadar Milas boksit işletmesinde 2.218.800 ton diasporit ve 173.500 ton zımpara üretimi (tüvenan) gerçekleştirilmiş olup 1.705.000 ton diasporit, 126.700 ton da zımpara cevheri satışı yapılmıştır. Boksit cevheri üretiminin çevreye etkisi, klasik madenciliğin sebep olduğu çevre sorunlarından pek farklı değildir. Kapalı işletme ile üretim yapıldığında yeryüzünde meydana gelen etkiler genellikle yok denecek kadar azdır.

BÖLÜM III

3. ALUMİNA VE ÜRETİMİ

Tabiatta kristalin halinde bulunan aluminyum oksit korund olarak isimlendirilmektedir. Endüstride kullanılan toz halindeki aluminyum okside alumina yada alumin adı verilmektedir. Silis ve diğer mineral kombinasyonları ile birlikte tabiatta geniş bir şekilde dağılmış olarak bulunabilen aluminanın bazı safsızlıklar ihtiva eden şekline zımpara taşı denilmektedir. Killerin de önemli bir bileşeni olan aluminyum oksit kristalleri normal olarak hekzagonal kristal yapıdadır.

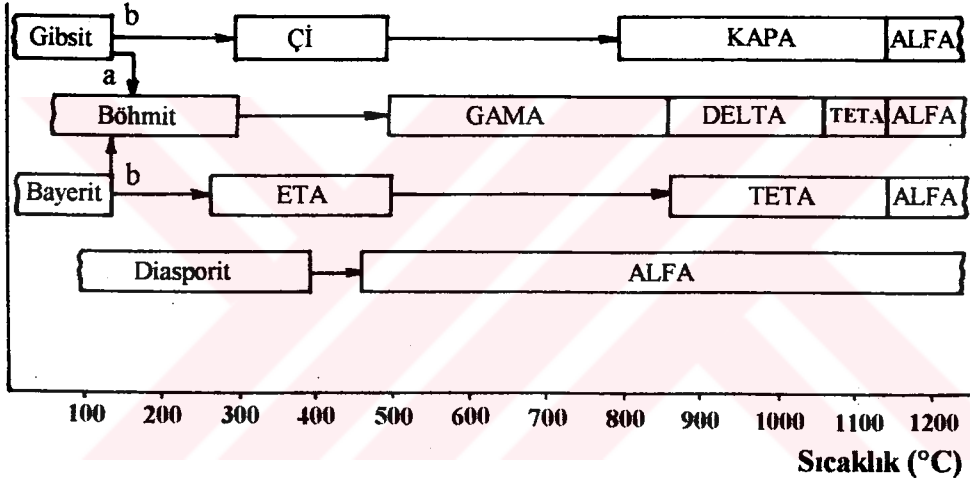
Aluminaya, sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklere veya kendisine uygulanan endüstriyel işlemlere bağlı olarak da değişik isimler verilebilmektedir. Örneğin, aktive edilmiş veya aktif alumina kısmen dehidrate olmuş alumina trihidrat olup, nem ve çoğu gazlar için kuvvetli bir afiniteye sahiptir ve organik solventlerin nemini gidermede kullanılmaktadır. Taşıyıcı bir katalizör olarak kullanılan alumina trihidrat, yüksek sıcaklıklarda aktif hale getirilip ince toz halinde yardımcı bir katalizör olarak da kullanılmaktadır. Toz alumina, bundan başka plastikler ve kozmetiklerde dolgu maddesi olarak, camlarda ve camsı emayelerde mukavemet ve afiniteyi artırmak için çeşitli partikül boyutlarında kullanılmaktadır. Ayrıca aktive edilmiş alumina birçok kimyasal proses için gerekli olan bir katalizör durumundadır.

Kalsine alumina, alumina trihidratın kalsinasyonu ile yapılmakta ve ticari ürün % 99,1 Al_2O_3 ve % 0,5 den az absorblanmış su içermektedir. Silisyum, demir, sodyum ve titan oksitler % 0,4 den daha fazla bulunmamaktadır. 10 μm den küçük partikül büyüklüğündeki kalsine alumina toz aşındırıcı olarak, cam yapımı ve refrakter seramikler için kullanılmaktadır.

Yüksek mukavemet ve elektrik direncine, düşük porozite ve çekme boşluğuna sahip dökülmüş alumina yüksek sıcaklığa dayanıklı izolatör olarak kullanılmaktadır. Bunların yapımında kullanılan tabular alumina, erime noktasının

altındaki sıcaklıklarda kalsine edilmek suretiyle alüminanın korunda dönüşmüş biçimidir [34].

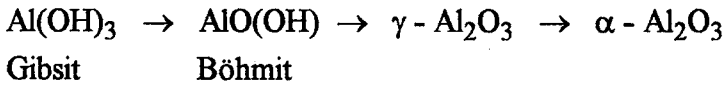
Alüminyum oksitlerin birçok polimorfolojik tipi bulunmaktadır. Bunların kararlı son ürünü bir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ olan korunddur [26, 29]. Metalik alüminyumun üretimi için kullanılan alumina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve ara Al_2O_3 modifikasyonlarının karışımıdır ki bazen 1000 °C den yüksek sıcaklıklarda gibsitin kalsinasyonu ile elde edilebilmektedir. Herhangi bir tip hidrate alüminyum oksit yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla oluşabilecek ara ve son ürünler sıcaklığa bağlı olarak Şekil 3-1 de verilmektedir. Şekilde belirtilen a ve b yollarına göre faz dönüşümlerini kolaylaştıran şartlar literatürde belirtilmiştir [29].



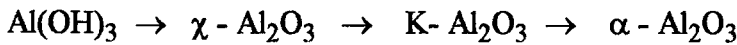
Şekil 3-1. Hidrate alüminyum oksitlerin değişimi.

Gibsitin termal dekompozisyonu sırasında sıcaklığa bağlı olarak oluşmuş yeni fazların kristal yapıları literatürde şu şekillerde verilmektedir [39, 40].

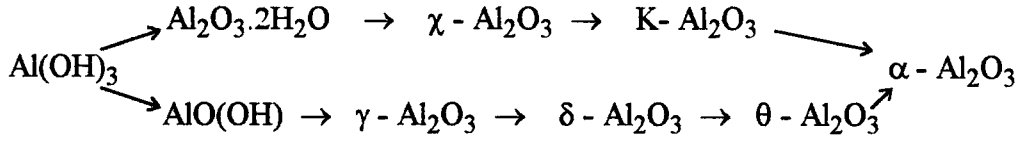
a) Böhmit yoluyla dekompozisyon



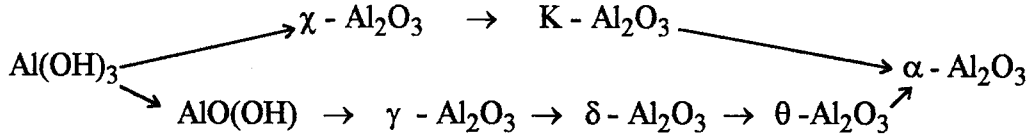
b) Doğrudan α -alüminaya dekompozisyon



c) Çoğu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve az olarak da böhmitten oluştuğu iki farklı şekilde dönüşüm



d) Çoğu $\chi - \text{Al}_2\text{O}_3$ ve az olarak da böhmitten dönüşüm



Gibbsitin dekompozisyonu ile ilgili bazı kaynaklarda son şıkta belirtilen böhmitten üzerinden dönüşümde $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$ yer almamıştır [41].

İstenilen özellikte ve çok küçük tane boyutlarında alumina tozlarının üretilmesi yönünde pekçok araştırmalar yapılmış olup, bu çalışmaların sonunda aranılan özellikleri verebilecek seramik tozlarının hazırlanması için değişik yöntemler geliştirilmiştir [42-45].

Halen dünyanın ticari alumina ihtiyacının çoğu hammadde olarak boksitin kullanıldığı Bayer prosesi ile üretilen aluminadan karşılanmaktadır. Boksit rezervi bakımından farklı olan bazı ülkeler alumina ekstraksiyonu için alternatif metodlar geliştirmişlerdir. Bu ülkelerde yapılan çalışmalar, boksitlerden daha az alumina içeriğine sahip yahut yüksek silis veya demir vb. gibi safsızlık içeren, bu nedenle de Bayer prosesi ile ekonomik olarak değerlendirilmeleri mümkün olmayan killer, kaolinler, mikalar, anortit ve uçucu küller gibi alüminyum içeren hammaddelerin alumina üretiminde değerlendirilmesi amacına yönelik olmaktadır [46].

3.1. ASİDİK YÖNTEMLER

Bu yöntemler genel olarak Bayer yöntemi ile ekonomik olarak değerlendirilmesi zor olan değişik tür alüminyum minerallerine uygulanmaktadır. Asidik metodlarla üretilen alumina Bayer ve diğer proseslerden elde edilen ürüne yakın kalitede olmaktadır. Bu metodlarla genellikle alüminalı cevher kalsinasyon sonrası asidik ortamda liç edilmektedir [46]. Kullanılan çözücüye bağlı olarak

çözeltide alüminyum sülfat [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], alüminyum klorür (AlCl_3) ve alüminyum nitrat [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] gibi alüminyum tuzları oluşturulmaktadır. Kristallendirilerek ayrılan bu tuzlar termal dekompozisyona tabi tutularak alüminaya dönüştürülmektedir. Cevherin yapısında bulunan SiO_2 asidik ortamda çözünmediği için katı fazda kalmaktadır [47]. Fakat cevherin bileşimine bağlı olarak alüminyumun yanısıra çözeltiye demir ve titan, bazen de potasyum, sodyum ve magnezyum iyonları geçebilmektedir [48]. Alüminanın saflığını bozan bu emrütelerin çözeltiden ayrılması gerekmektedir. Alüminyum içeren çözeltilerden titan ve demirin uzaklaştırılması, kimyasal özellikleri birbirine yakın olması nedeni ile çok zordur [47, 49]. Buna rağmen, pekçok demir giderme metodu geliştirilmiş bulunmaktadır. Liç çözeltilerinde bulunan kurşun, kalay vb. iyonları kupferron ile, demirin ise aktif mangan dioksit tarafından absorblanarak çözünmeyen bileşikler halinde çöktürülmesi mümkündür. Cevherin 500 °C nin üzerinde kalsine edilmesiyle demiri liç ortamında çözünmeyen bileşiklere dönüştüren yada çözeltiye geçen demiri elektrolitik olarak ayıran metodlar geliştirilmiştir. Fe^{+2} iyonu çok değişik hidrolizlenme kabiliyetine sahiptir. Bu özellikten yararlanmak amacıyla çözeltideki Fe^{+3} iyonu Fe^{+2} ye redüklenmekte ve otoklav hidrolizi ile ortamdan ayrılmaktadır [49]. Bunlardan başka alüminyum çözeltilerinin tasfiyesinde iyon değiştiriciler de kullanılabilmektedir.

Alümina eldesi için geliştirilen asidik prosesler çok saf alümina üretimine imkan vermesine rağmen, çevreyi kirletmeden ekonomik bir şekilde gerçekleştirilmesi hala mümkün gözükmemektedir [50,51]. Çünkü, bu prosesler aside dayanıklı teçhizat gerektirmekte ve kullanılan çözücünün rejenerasyon işlemi komplike olup tam olarak gerçekleştirilememektedir [47].

Asidik prosesler, çözündürme işleminde kullanılan çözeltinin türüne ve prosesin uygulanması biçimine bağlı olarak değişik isimler almaktadır.

3.1.1. Amonyum Sülfat Prosesi

Bu prosesde pülverize edilmiş cevher ve amonyum sülfat [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] karışımı 370-400 °C sıcaklıklarında döner fırınlarda kalsine edilecek olursa amonyum sülfat dekompozisyona uğrayarak amonyak (NH_3) açığa çıkarken, kildeki alümina amonyum alüminyum sülfata [$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$] dönüşmektedir. Kütle az miktarda sülfirik asit ile asitlendirilmiş su ile 95-100 °C de liç edilir. Karışımın

süzülmesinden sonra amonyum aluminyum sülfat $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ kristallendirilerek ayrılır. Bu maddenin tekrar çözülüp amonyak ve amonyum karbonat $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ ile muamelesinden sonra çözeltiden kristallendirme ile aluminyum hidroksit ayrılır ve filtrasyon işlemlerinden sonra kalsinasyona gönderilir. Çözeltideki amonyum sülfat ise tekrar kullanım için kristalizasyon ile geri kazanılmaktadır.

Amonyum sülfat prosesinin geliştirilmiş şekli Buchner veya Alaton prosesi olarak endüstriye uygulanmıştır. Bu proseste cevher amonyum sülfat karışımı $200\text{ }^\circ\text{C}$ civarında kalsine edilerek liç işlemi uygulanmaktadır [52].

3.1.2. Sülfürik Asit Prosesi

Aluminyum cevheri sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi ile liç işlemine tabi tutulursa başlıca aluminyum sülfat $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ ve serbest sülfürik asit olmak üzere, muamele edilen malzemenin kompozisyonuna ve miktarına bağlı olarak potasyum, sodyum, magnezyum, titanyum ve demir sülfatları gibi safsızlıkları da içeren bir karışım elde edilir. Bu tip çözeltilerden elementel aluminyum eldesi için pekçok proses geliştirilmiştir. Genellikle aluminyum, sülfatlar ve klorürler halinde çöktürülür ve daha sonra alumina üretimi için dekompoze edilir.

Liç işlemleri sonunda elde edilen berrak çözeltiden aluminayı ayırmak için kullanılan bir yöntemde de, karışıma $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi katılarak içinden HCl gazı geçirilmektedir. Bu karışım soğutulduğu takdirde, $\text{AlSO}_4\text{Cl} \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip aluminyum kloro sülfat kristalleri çökerek ayrılmaktadır. Bu kristaller $600\text{ }^\circ\text{C}$ nin altında kızdırılarak HCl gazı ve aluminyum sülfatlar karışımına dönüştürülmektedir. Aluminyum sülfatlar yüksek sıcaklıkta alumina ve sülfirik asit buharları verecek şekilde termal dekompozisyona tabi tutulmaktadır. Kristalize ürünlerin dekompozisyonları sırasında ayrılan HCl ve H_2SO_4 gazları absorblayıcılarda tutularak rejenere edilmekte ve liç sistemine gönderilmektedir [50].

3.1.3. Sülfüröz Asit Prosesi

Bu proseste kalsine edilmiş kil, $60-80\text{ }^\circ\text{C}$ de ve basınç altında SO_2 gazı absorbe edilmiş soda çözeltisi ile muamele edildikten sonra çözelti süzülerek katı

fazdan ayrılır. Çözeltideki SO_2 gazı kontrollü ısıtma işlemi ile ortamdan uzaklaştırılır ve önemli miktarda demir ve diğer oksitleri içermeyen kristalize alüminyum sülfat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çöktürülür. Ayrılan kristaller soğuk sud-kostik çözeltisinde tekrar çözülür ve meydana gelen sodyum alüminat Bayer prosesinde olduğu gibi değerlendirilir [47, 52].

3.1.4. Nitrik Asit Prosesi

Buchner veya Nuvalon prosesi olarak da isimlendirilen bu prosesde, öğütülen cevher nitrik asitle (HNO_3) basınç altında 170°C civarındaki sıcaklıklarda liç edilmektedir. Oluşan alüminyum nitrat [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] çözeltisi süzülerek çözülmemiş artıklardan ayrılır ve buharlaştırılarak konsantre edilir. Bu sırada açığa çıkan nitrik asit ortamdan alınarak liç işlemlerinde tekrar kullanılabilir hale getirilir. Geriye bazı metal katyonlarını içeren alüminyum nitrat çözeltisi kalmaktadır [47]. Ancak yüksek nitrik asit maliyeti ve bu reaktanın geri kazanılmasındaki zorluklar ticari bir uygulamayı önlemiştir [52]. Buna rağmen laboratuvar bazında yapılan çalışmalar sürdürülmüş ve bazı patentler alınmıştır.

Bu proses üzerinde yapılan çalışmaların birinde belli tane boyutlarındaki kaolen akışkan yataklı bir sistemde kömür kullanılarak kalsine edilmiş ve ürün % 55-57 lik HNO_3 çözeltisi ile liç edilmiştir. % 95 verimle gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemi sonunda elde edilen çözelti konsantre edilerek fraksiyonlu kristalizasyona tabi tutulmaktadır. İşlemler sırasında demir, potasyum vb. emrüteler ayrılarak alüminyum nitrat kristallendirilmektedir [53]. Mikalı kil artıklarına uygulanan benzeri bir çalışmada liç çözeltisinin rafinasyonu kademesinde solvent ekstraksiyonu gibi bazı değişiklikler uygulanmıştır [54].

3.1.5. Hidroklorik Asit Prosesi

Esas olarak yüksek silisli boksitlere uygulanan bu proseste, HCl asit ile muamele edilen cevherdeki alüminyum ve demir çözünerek çözelti fazına geçmektedir. Çözelti hidrojen sülfür ile muamele edilerek demirin indirgenmesi sağlanır. Süzülerek ayrılan çözelti buharlaştırılarak 300°C ye kadar ısıtılır. Böylece kristal suyunda çözünmüş alüminyum klorür elde edilir [52].

Aluminyum cevherlerine aluminyum oksidi ekstrakte etmek için uygulanan bu proseslerde çözeltide oluşturulan aluminyum klorür çoğunlukla heksahidrat ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) olarak kristallendirilmekte, daha sonra heksahidratın dekompozisyonu ile alumina elde edilmektedir. Çözünürleştirme safhası hemen hemen aynı olup bu prosesler, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ın kristallendirme ve çözünen emrüteleri ayırma metodlarına göre bazı farklılıklar gösterirler. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ın kristalizasyonu için çözelti ya doyunluk noktasına kadar buharlaştırılır yada çözelti içinden gaz halindeki hidroklorik asit geçirilerek çözelti HCl ile doyurulmaktadır. Sonuçta AlCl_3 ün çözünürlüğü azaltılmakta ve çözeltide heksahidrat halinde kristallenmesi sağlanmaktadır. Liç çözeltilerinden asıl kirlenici olan demirin uzaklaştırılması iyon değiştirici, solvent ekstraksiyon (izopropil eter gibi), sülfür çöktürme ve alkali ortamda çöktürme gibi metodlarla gerçekleştirilmektedir [51].

Ön kalsine edilmiş ve edilmemiş yüksek silisli boksitlerin atmosfer basıncında ve basınç altında yapılan liç çalışmaları ile ilgili bilgiler literatürde mevcuttur. Bunlardan birinde, HCl/FeCl_3 ün değişik kompozisyondaki karışımlarında liç çalışmaları yapılmış ve kalsine edilmiş örneklerde % 90 ın üzerinde aluminyum ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir [55].

3.1.6. Hidroflorik Asit Liçi

Killeri ve düşük kaliteli boksitleri liç etmek için hidroflorik asidin (HF) kullanımı konusunda araştırmalar yapılmıştır. Cevherden alumina ekstraksiyonunun yüksek olduğu görülmesine rağmen, çözünmeyen fluo silikatlar ve silisyum tetra florürün (SiF_4) oluşması sebebi ile pahalı olan reaktifin yüksek oranda kaybı söz konusudur. Bu ve benzer nedenlerle prosesin endüstriye uygulanması ekonomik olmamaktadır [52].

3.2. ELEKTROTERMİK YÖNTEMLER

Bu yöntemlerde cevher ve indirgeyici bir madde karışımına bazen CaCO_3 ve BaCO_3 gibi katkıları yapıp bir elektrik fırınında beraberce eritilmektedir. Sıvı bir faz olarak ve katkı maddesine bağlı olarak kalsiyum aluminat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) yahut baryum aluminat ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) şeklinde ayrılan alumina alkalizasyon işlemine tabi tutularak çözündürülmektedir. Ayrılan çözeltiden daha sonra alumina trihidrat

şeklinde kristallendirilmektedir. Bu prosesler çok fazla elektrik enerjisi gerektirdiğinden ekonomik olmayıp, sadece enerjinin çok ucuz olduğu yerlerde uygulanabilmektedir. Bunun yanında üretilen alumina elektroliz yoluyla alüminyum üretimi için gereken özellikleri tam olarak karşılayamamaktadır [47]. Bazı elektrotermik yöntemler ve bunlar hakkında kısa bilgiler aşağıda verilmiştir.

3.2.1. Hall Prosesi

Öğütülmüş boksit ve kömür karışımı yaklaşık 1000 °C de kavrulup soğutulmaktadır. Safsızlıkları indirgemek için biraz daha kok ilave edilerek karışım fırında yaklaşık 2500 °C de eritilir. Bu sırada oluşan ferro silis ve ferro titan sıvı halde dibe çökmekte ve buradan alınmaktadır. Saf alumina ise fırının üzerindeki bir borudan buhar veya basınçlı hava üflenerek demir bir hücreye aktarılmaktadır. Alumina burada patlamış mısır görünümünde katılaşmaktadır. Alumina soğutulduktan sonra eser miktardaki titanyum oksitten arındırmak için sıcak su ve seyreltik H_2SO_4 ile çözündürülür. Karışım filtre edildikten sonra alümin trihidratın kristallendirilmesi için gerekli işlemlere tabi tutulur.

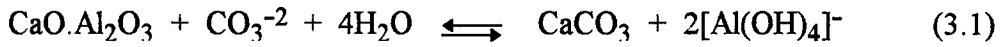
Bu proses, kil ve benzeri alumina minerallerinde olduğu kadar çeşitli boksitlerde de ticari olarak uygulanmıştır. Karbon bileşiklerinin yaptığı safsızlıklar başlıca zorluklardır. Üretilen alumina habbecikler formunda olup amorf Bayer alüminasının üçte biri yoğunluktadır [47].

3.2.2. Haglund Prosesi

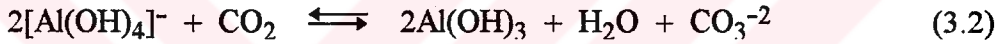
İskandinavya'da başarıyla uygulandığı belirtilen bu proseste kil ve piritler, ferro silis ve alüminyum sülfür (Al_2S_3) curufu oluşturmak üzere indirgeyici madde kullanılarak eritilir. Bu sırada oluşan ferro silis ağır bir tabaka olarak alüminyum curufunun altında toplanır. Curuf ise daha sonra alumina üretimi için suyla hidrolize edilerek dekompozisyona tabi tutulmaktadır [52].

3.2.3. Pedersen Prosesi

Pedersen Prosesi, erimiş kalsiyum aluminat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) curufunun üretimi üzerine kurulmuş olup, ek olarak pik demir üreten bir prosestir. Boksit kireç ve kok ile birlikte bir elektrik fırınında eritilmektedir. Oluşan kalsiyum aluminat curufu spontone bir işlemle aynı zamanda soğutulmaktadır. Bu curuf soda çözeltisi ile liç edilerek, kireç kalsiyum karbonat olarak çöktürülürken alumina sodyum aluminat halinde çözeltiye geçmektedir.



Çözünmeyen curuf bileşenleri ve kalsiyum karbonatın süzülmesiyle ayrılan sodyum aluminat çözeltisine karbondioksit üfleyerek alumin trihidrat çöktürülmektedir.



Filtre edilip yıkanarak ayrılan alumin trihidrat kalsine edilerek aluminaya dönüştürülmektedir [47, 56].

Pedersen prosesi basit ve ekonomik açıdan birçok avantajlara sahip olmasına rağmen üretilen aluminanın SiO_2 içeriği biraz yüksek olmaktadır. Bu da aluminanın elektrolizinde bazı zorluklara sebep olmaktadır.

3.2.4. Baryumlu İndirgeme Prosesi

Boksit cevheri baryum karbonat, kömür ve hurda demir karışımı elektrik fırınında beraberce eritilmektedir. İşlem sonunda demir-silisyum alaşımı ile alumina içeren curuf meydana gelmektedir. Bu curuf yaş öğütme işlemini takiben otoklavlardan geçirilerek alumina baryum aluminat olarak çözeltiye çekilmektedir. Çözeltideki alumina kostik soda ilavesi ile sodyum aluminat haline gelirken baryum karbonatta çökelti olarak alınıp tekrar işleme katılmaktadır. Sodyum aluminat çözeltisi bilinen şekilde değerlendirilmektedir [47].

3.3. SİNER YÖNTEMLERİ

Bu yöntem hem yüksek silis içeren boksitlere hemde nefelinlere, kil yapısındaki bazı alüminyum cevherlerine ve kömür artıklarına uygulanabilmektedir [47]. Alumina içeren cevherlerden çözünebilir bir alumina bileşiği oluşturulabilmesi için yüksek sıcaklık gereken bu yöntemlerde, uygulanan proseslere bağlı olarak cevhere kireç, soda, sodyum sülfat ve kömür gibi katkıları yapıp beraberce homojen bir karışım sağlandıktan sonra, belirli bir tane büyüklüğü sağlanacak şekilde öğütülmektedir [57, 58]. Hazırlanan karışımlar hava ortamında, izotermal olarak ısıtılan 1100-1350 °C ler arasındaki sıcaklıklarda sinterlenmektedir. Bundan amaç suda veya seyreltik sodyum karbonat çözeltisinde çözünebilir sodyum alüminat ve çözünmeyen dikalsiyum silikat oluşturmaktır [57, 59]. Sinterlenmiş kütle bilyalı değirmenlerde öğütülerek suda veya alkali çözeltide çözündürülmektedir. Oluşan alüminat çözeltisi filtre edilerek ayrılmakta ve alümin trihidratın kristallendirilmesi için gerekli işlemler uygulanmaktadır [47, 58].

Sinter yöntemleri birbirinden pek fazla bir farklılık göstermemekle beraber, cevhere ilave edilen katkı maddelerinin farklılığından ve prosesdeki kısmi değişikliklerden ötürü, değişik isimler ile adlandırılmışlardır. Bu proseslerden bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

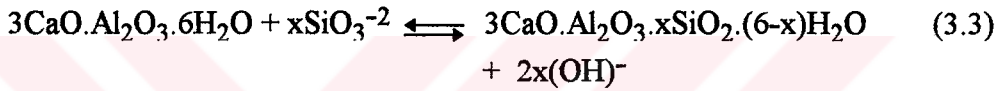
3.3.1. Kireç Soda Sinter Prosesi

Liç işlemleri öncesinde boksitlere bir ön kalsinasyon uygulanması durumunda alumina ekstraksiyonunda ciddi bir artış olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle geliştirilen prosesde boksitler, nefelinler, kömür artıkları ve diğer alüminyum cevherlerine kireç yada soda, bazen de her ikisi birden ilave edilerek değişik sıcaklıklarda sinterlenmektedir. Hazırlanan karışım öğütülmektedir [60]. Karışımın sinterlenmesi sırasında cevherdeki bütün alüminin sodyum alüminat (NaAlO_2) haline geçmesi istenmektedir. Fakat pratikte sodyum alüminatın yanısıra monokalsiyum alüminat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), trikalsiyum alüminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ve dikalsiyum silikatın ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) da oluştuğu belirtilmiştir [57].

Öğütülmüş karışımın su veya sodyum hidroksit çözeltisinde liç edilmesi prosesin ikinci aşamasını oluşturmaktadır. Karışımın içinde bulunan alüminin çözünmesi prensip olarak hidroliz ile olmakta ve sodyum alüminat olarak çözeltiye

geçmektedir. Bu sırada kalsiyum aluminatların bir kısmı doğrudan bir kısmı da hidrolize uğrayarak katı fazda kalmaktadır. Karışım süzülerek sodyum aluminat çözeltisi ayrılmaktadır. Çözünmeyen alumina bileşikleri ve hidrate alumina çökeltilerini içeren katı faz atılmaktadır. Bu durum, kireç soda sinter prosesinin birincil alumina kaybı olarak düşünülmektedir.

Prosesin son aşamasını desilikasyon ve karbonatlaştırma adımları oluşturmaktadır. Desilikasyon işleminde kalsiyum hidroksit, sodyum aluminat ile $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve yarı stabil bileşikler oluşturmak üzere reaksiyona girmektedir. Bunlardan kararlı bir yapıda olan trikalsiyum aluminat hekza hidrat çökeltisi, heterojen reaksiyon yolu ile, yüzeyine silikat iyonlarını bağlayarak aşağıdaki reaksiyon gereğince desilikasyon gerçekleşmiş olur [61].

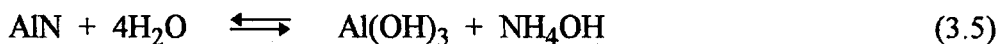
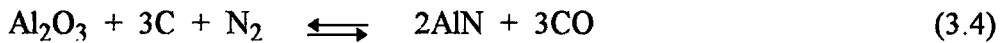


Bu son reaksiyon gereğince çözeltideki alkali konsantrasyonu artarken aluminanın azalmaktadır. Ancak desilikasyon süresince çöken aluminalı artık sinter adımına geri gönderilmektedir.

Sodyum aluminat içeren çözelti içersinden karbondioksit gazı geçirilecek olursa, (3.2) reaksiyonuna bağlı olarak meydana gelen karbonatlaştırma sonunda çözeltinin OH^- iyonu konsantrasyonu azalırken aluminat da alumin trihidrat şeklinde çökerek ayrılmaktadır.

3.3.2. Serpek Prosesi

Belirli boyuta kadar öğütülmüş boksit ve kömür karışımı azot atmosferinde 1600-1800 °C sıcaklıkta sinterlenerek (3.4) reaksiyonuna göre alüminyum nitrür oluşturulmaktadır. Karışım daha sonra suyla liç edilerek alüminyum nitrür alüminyum hidroksit ve amonyağa dönüştürülmektedir [52].



3.3.3. Sodyum Sülfat Sinter Prosesi

Boksit, sodyum sülfat ve kömür karışımı öğütüldükten sonra döner fırınlarda 1200-1400 °C lerde sinterlenir. Bu sırada SO_2 ve CO_2 gazları çıkarken karışımın büyük kısmı suda çözünebilen sodyum aluminat haline geçmektedir. Bu ürün seyreltik soda çözeltisi ile çözündürülüp sodyum aluminat halinde sıvı faza çekilmektedir. Daha sonra bilinen şekilde alumina kristallendirilerek ayrılmaktadır.

Sinterleme sırasında silikat içeriklerinden çözünebilir sodyum silikatın oluşması, bununda alkali ve alumina kayıplarını arttırması nedeni ile, silikatı tutması için prosese kireçtaşı ilave edilmektedir. Böylece silikatın büyük bir kısmı dikalsiyum silikat olarak katı fazda tutulabilmektedir [47].

3.4. BAZİK YÖNTEMLER

Günümüzde yaygın olarak kullanılan en önemli alumina üretim prosesleridir. Boksitin sodyum hidroksit veya sodyum karbonat ile işleme tabi tutulduğu bu proseslerde bazen kireç veya kireçtaşı ilavesi de yapılmaktadır. Çözündürme işlemleri sonunda cevherde bulunan alüminyum oksit sodyum aluminat halinde çözelti fazına çekilmektedir. Katı kısmı filtrasyonla ayrıldıktan sonra doymuş aluminat çözeltilerinin kristalizasyonu ile alumina elde edilmektedir.

Cevherdeki SiO_2 oranına bağlı olarak geliştirilen prosesler içinde özellikle Bayer prosesi düşük silisli cevherler için uygun iken, yüksek silisli cevherler için daha çok Deville Pechiney prosesi kullanılmaktadır. Bundan başka yüksek silis ihtiva eden düşük kaliteli cevherleri işlemek için Deville Pechiney prosesinin geliştirilmiş şekli olan Kombine prosesler kullanılabilmektedir.

3.4.1. Bayer Prosesi

Dünya alumina üretiminin % 90 dan fazlası, yüksek saflıkta ürün alumina veren, genel olarak basit bir teknolojiye sahip olan Bayer prosesi ile sağlanmaktadır. Bazı yerel şartlar haricinde bu teknoloji ile hemen hemen yalnız boksit cevheri işlenebilmektedir [29]. K.J.Bayer tarafından ortaya konan temel ilkeler yıllar boyunca bir değişikliğe uğramamışsa da prosesin kendisi teknolojik gelişmelere ayak

uydurarak, özellikle son 30 yıl içerisinde oldukça büyük değişikliklere uğramıştır. Genellikle Bayer yöntemi ile işlenecek boksitlerde silis modülünün yedi veya yediden büyük olması prosesin ekonomikliği açısından gerekli görülmektedir [62]. Ancak Proses teknolojisinde uygun değişiklikler ve ilaveler yapılarak daha yüksek oranda silis içeren düşük kaliteli boksitleri işlemek mümkün olmaktadır.

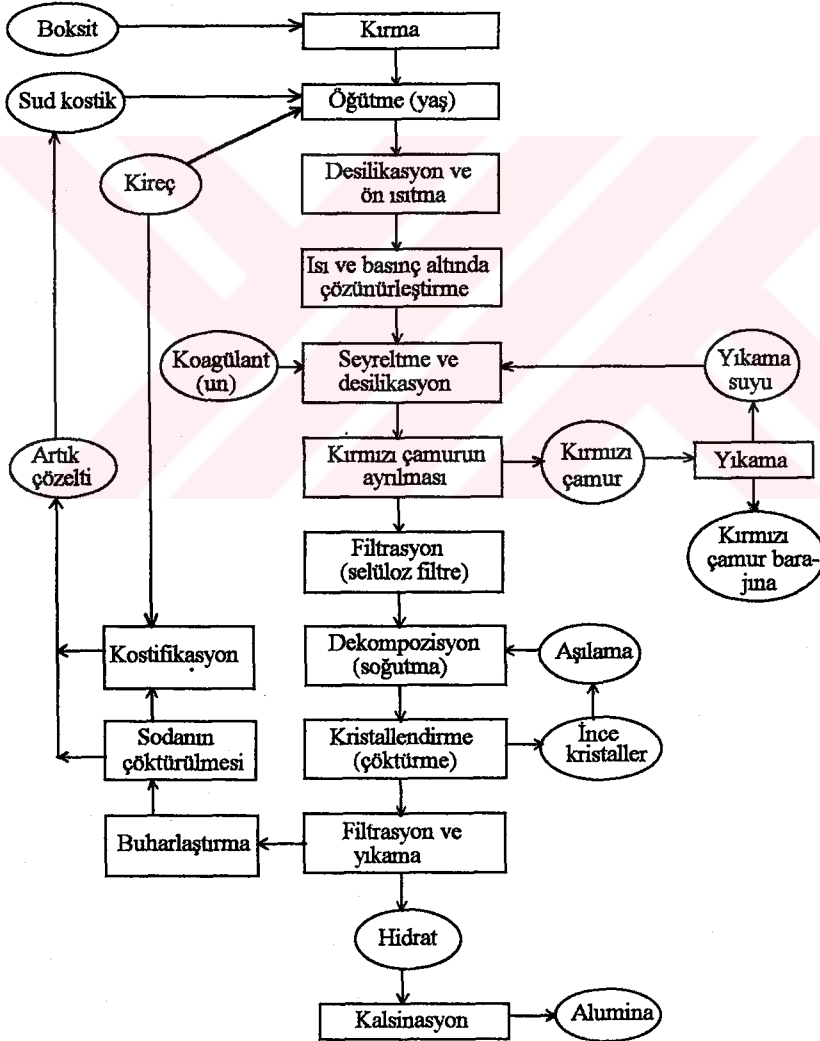
Boksitteki Al_2O_3 in mineralojik yapısına bağlı olarak alüminanın eldesinde iki ayrı yöntem geliştirilmiştir. Gibbsitik boksitlere uygulanan düşük kostik konsantrasyonu ve düşük sıcaklık şartlarına sahip Bayer metoduna Amerikan prosesi, böhmistik yapıdaki boksitlere uygulanan yüksek sıcaklık ve yüksek alkali konsantrasyonuna sahip çözündürme metoduna da Avrupa prosesi adı verilmektedir. Ancak, çözündürme işlemlerindeki bazı farklılıklara rağmen, daha sonraki işlem kademeleri hemen hemen birbirine benzerdir. Gerek Amerika ve gerekse Avrupa proseslerinin teknik bilgileri ve kullanılan boksitlerin özellikleri Tablo 3-1 de verilmiştir [29].

Tablo 3-1. Avrupa ve Amerikan proseslerinin karşılaştırılması.

Karakteristik parametreler	Avrupa Prosesi		Amerikan Prosesi	
Çözündürleştirme sonundaki sıcaklık (°C)	200-235		140-145	
Rekuperasyondan sonraki sıcaklık (°C)	135-185		110	
Otoklav basıncı, kg/cm ²	12-30		4	
Çözündürleştirme sonundaki çözelti bileşimi:				
Na ₂ O ^(b) (g/l)	200-300		120-140	
Al ₂ O ₃ (g/l)	190-300		125-150	
Molar Oran	1,4-1,75		1,5-1,6	
Na ₂ O ^(b) / Na ₂ O _t (%)	90-93		60-80	
1 m ³ çözündürleştirme çözeltisinden üretilen Al ₂ O ₃ miktarı, kg	90-150		50-80	
Kuru boksit ve Kırmızı çamur bileşimi	Monohidrat Boksit	Kırmızı Çamur	Trihidrat Boksit	Kırmızı Çamur
Kızdırma Kaybı (%)	11,5-12,5	8-10	29-30	10
Toplam Al ₂ O ₃ (%)	53-56	16-20	55-57	20-22
SiO ₂ (%)	4-7	8-12	2-3	10-12
Fe ₂ O ₃ (%)	24-26	40-50	7-9	36-40
TiO ₂ (%)	2,5-3,0	5,5-6,5	2,5-3,0	10-11
CaO (%)	0,2-0,4	-	0,1	-
Na ₂ O ^(b) (%)	-	5-8	-	4,0-5,5
Elde edilebilir Al ₂ O ₃ (%)				
Al ₂ O ₃ - SiO ₂	49-52	-	52-55	-
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃ Oranı	2,1-2,3	0,22-0,3	6-7	0,5-0,6
Spesifik kırmızı çamur miktarı(kg/t. Al ₂ O ₃)	1000-1400		350-450	
Al ₂ O ₃ çözündürleştirme verimi (%)	84-89		91-93	
Elde edilebilir Al ₂ O ₃ e göre verim (%)	95-96		96-98	

Ülkemizde de uygulanan Avrupa prosesinin detaylı bir akım şeması Şekil 3-2 de verilmiştir. Bu prosesle alumina üretimini beş ana bölümde incelemek mümkündür [31, 63].

- Hammadde hazırlama,
- Çözündürme ve kırmızı çamur ayırma,
- Dekompozisyon ve hidrat filtrasyonu,
- Kalsinasyon,
- Buharlaştırma.



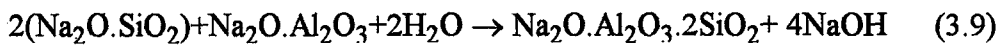
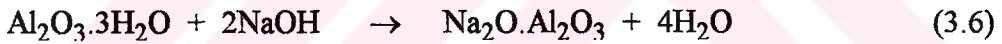
Şekil 3-2. Bayer prosesi akım şeması.

a) Hammadde Hazırlama

Boksit cevherleri bilyalı değirmenlerde, özgül ağırlığı 1,45 olan 250 g/l Na₂O ve 110 g/l Al₂O₃ içeren, buharlaştırma ünitesinde rejenere edilmiş alkali çözeltisi ile yaş olarak öğütülmektedir. Hidrosiklon sınıflama sistemlerinin bağlı olduğu kapalı devre bir öğütme sisteminde ele geçen ham pulpün öğütme derecesi, maksimum % 4 lük kısmı +100 mesh ve minimum % 75 i ise -270 mesh tane boyutunda olmaktadır [64, 65].

b) Çözündürme ve Kırmızı Çamur Ayırma

Bu bölümdeki işlemlerin ana gayesi boksitteki Al₂O₃ i sodyum aluminat olarak sıvı faza geçirmek, istenen saflıktaki sodyum aluminat çözeltisini dekompozisyon bölümüne, katı fazı (kırmızı çamuru) ise yıkamaya tabi tutarak çamur barajına nakletmektir [24]. Daha önce hazırlanan ham pulp içindeki silisin 105 °C sıcaklıkta ve yaklaşık yedi saat süren desilikasyon işlemi ile sodyum alüminyum silikat halinde çökmesi sağlanmaktadır. Bu işlem silisin daha sonra otoklavlarda çökeliş ısı transferindeki ve ürün kalitesindeki olumsuz etkileri azaltmak amacıyla yapılmaktadır [31, 66, 67].



Desilikasyon işleminden sonra ham pulp pistonlu pompalar yardımıyla ön ısıtıcılara basılır. Burada indirekt buhar ile 160 °C ye kadar ısıtılmakta ve takiben otoklav bataryasının ısıtma amaçlı ilk iki otoklavında 38-39 atmosfer basınç ve 315 °C sıcaklıktaki buhar ile 235 °C ye ısıtılıp diğer otoklavlara sevk edilir. Reaksiyon amaçlı bu otoklavlarda 30 atmosfer basınç altında ve 190 g/l Na₂O e kadar konsantrasyonlarda iki saat süre ile çözündürülmektedir [24, 47, 65].

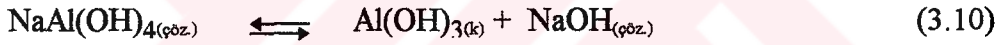
Son otoklavdan 28 atmosfer basınç ve 230 °C civarında çıkarak seperatörlere verilen pulpün buhar basıncı kademeli olarak düşürülmekte ve bu sırada sekonder buhar üretilmektedir. Sıcaklığı 105 °C civarında olan basıncı düşürülmüş otoklav pulpü, katı-sıvı ayrımı ve aluminat çözeltisinin sonraki kimyasal reaksiyonlara uygun

olabilmesi için seyreltilmektedir. Bu amaçla kırmızı çamur yıkama ünitesinden gelen ve yaklaşık 40 g/l Na₂O içeren çözelti kullanılmaktadır.

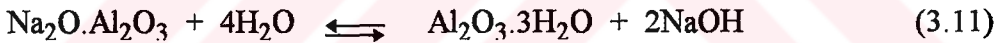
Seyreltme ile desilikasyon da sağlanan karışıma flokulant katılarak tiknerlerde kırmızı çamur çöktürülmektedir. Ters akım prensibi ile çalışan tikner bataryasında yıkanan kırmızı çamur, baraja gönderilirken üst akım alüminat çözeltisi dekompozisyon ünitesine basılmaktadır [31, 65, 68].

c) Dekompozisyon ve Hidrat Filtrasyonu

Bu bölümde, alüminat çözeltisi hidroliz edilerek, pratikte hidrat adı verilen alüminyum hidroksit kristallendirilip çöktürülmekte, filtre edilerek kalsinasyon bölümüne taşınmaktadır. Yaklaşık 98 °C de gelen alüminat çözeltisi vakumlu soğutucularda 65-70 °C ye düşürülür ve içine aşırı kristali katılarak hidroliz reaksiyonu için dekompozitlere gönderilir. Burada 72 saat süren kristalizasyon sonunda hidrat pulpünün sıcaklığı 40-45 °C ye düşmektedir. Meydana gelen reaksiyonu şu şekilde göstermek mümkündür [24, 31, 47].



veya



Yaklaşık % 50-55 olan kristalizasyon verimine sıcaklık, kostik modülü, çözeltinin konsantrasyonu, aşılama oranı, karıştırma hızı, süre ve yabancı maddelerin etkisi söz konusudur [4, 24, 31].

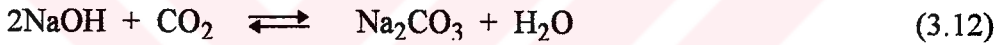
Kristalizasyon işleminin tamamlanmasından sonra hidrat pulpü sıvı fazın ayrılması maksadıyla seperatör ve tikner sistemine gönderilmektedir. Tikner sisteminin alt akımları aşılama ve üretim maksatlı filtreler gönderilirken, üst akımı (43-45 °C) alüminat çözeltisinin soğutulmasında kullanıldıktan sonra sıcaklığı 55-57 °C ye yükselmektedir. Bu çözelti önce borulu ısıtıcılardan geçirilerek sıcaklığı 70-75 °C ye çıkarıldıktan sonra buharlaştırma bölümüne gönderilmektedir.

Aşılama filtrelerinde elde edilen aşırı hidratı dekompozitlere verilmektedir. Üretim filtrelerinde ele geçen % 10-11 nem ve en fazla % 0,4 Na₂O içeren alümin trihidrat depolanmakta veya kalsinasyon bölümüne nakledilmektedir.

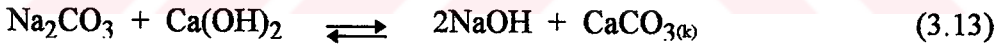
d) Buharlaştırma

Devreye zorunlu olarak giren suların çözeltiden ayrılması ve kostik çözeltisinin rejenerasyonu bu bölümün temel işlemleridir. Bu amaçla 145-150 g/l Na_2O konsantrasyonunda olan zayıf çözelti buharlaştırma işlemi ile 220-250 g/l Na_2O e yükseltilmektedir. Bu arada soda ve organik safsızlıklar ise prosesten uzaklaştırılmaktadır [4, 31].

Proses çözeltisine su yıkama sularından, boksitten, direkt ısıtma sırasında yoğunlaşan buhardan ve seyreltme işlemleriyle katılmaktadır. Soda ise, esas olarak alkali çözeltinin havadaki karbondioksidi absorblamasından meydana gelirken boksitten ve eğer şarja katılıyorsa CaO den de oluşabilir. Bu arada boksitten, flokulant olarak kullanılan undan, yakıttan ve kontrol filtrasyonunda kullanılan selüloz pulpünden direkt veya dolaylı olarak organik maddeler ana çözeltiye karışmaktadır.



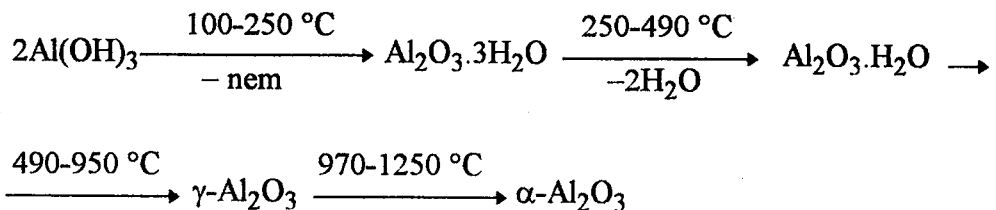
Yukarıdaki reaksiyon (3.12) gereğince ana çözeltide oluşan soda ortama katılan kireç vasıtasıyla kalsiyum karbonat halinde çöktürülerek (3.13) ortamın alkali konsantrasyonu artırılmaktadır.



Böylece rejenera edilen ana çözeltiye gerekli Na_2O konsantrasyonunu sağlamak amacıyla katı sudkostik ilave edilmektedir.

e) Kalsinasyon

Kristalizasyon sonunda elde edilen alumin trihidrat yaklaşık % 8-15 nem % 34,5-34,8 kristal suyu içermektedir. Bu kristaller fuel-oil ile ısıtılan eğimli döner fırınlarda kalsine edilmektedir. Katı ürün fırının eğimine uyarak yavaş yavaş ilerlerken aksi yönden gelen yanma gazlarının tesiri ile aşağıdaki fiziksel ve kimyasal değişikliklere uğrayarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ haline dönüşmektedir.



3.4.1.1. Boksitlerin Çözünürlüğü ve Etki Eden Faktörler

Farklı mineralojik yapıya sahip boksitlerin çözünme derecesi boksiti oluşturan gipsit, böhmit ve diasporit ana minerallerinin hidrojen bağlarının kuvvet derecesine bağlı olduğu belirtilmektedir. Hidrojen bağ enerjisi gipsitten diasporite doğru gittikçe artmakta ve buna bağlı olarak çözünme sıcaklıkları da yükselmektedir. Gipsit, böhmit ve diasporitin ortalama çözünme sıcaklıkları sırasıyla 100, 190 ve 215 °C olmasına rağmen, yapılan çalışmalarda aynı mineralojik tipte yer alan boksitler için farklı çözünme sıcaklıkları ortaya çıktığından dolayı, kesin sıcaklık değerleri vermek yerine belirli sıcaklık aralıklarını ifade etmenin gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle gipsit için 80-110 °C, böhmit için 170-210 °C ve diasporit için 200-240 °C sıcaklık aralıkları çözünme sıcaklığı olarak kabul edilmiştir [69].

Çözünme sıcaklıkları literatürde böyle belirtilmesine rağmen pratikte gipsitik boksitlerin çözünme işlemi 140-145 °C sıcaklık ve 100-130 g/l Na₂O konsantrasyonundaki alkali çözeltide yapılmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda, gipsit çözünürlüğü daha az olan böhmite dönüşmekte ve Al₂O₃ içeriğinin önemli bir kısmı bu formda ayrılmaktadır. Böhmitik boksitler ise 240-250 °C de ve 180-240 g/l Na₂O konsantrasyonundaki alkali çözeltisinde çözündürülürken diasporitik boksitler 240-260 °C sıcaklıkta ve genellikle yüksek alkali konsantrasyonlu çözeltilerde çözündürülmektedir [29].

Böhmitik boksitlerin mineral kompozisyonuna bağlı olarak çözünürlüğünün incelendiği çalışmalarda, izomorf halde kaolinit içeren böhmitin saf böhmite göre daha iyi çözündüğü ve kaolinitin böhmitin kristal kafesini zayıflattığı belirtilmiştir [69]. Gene çözelti içindeki yabancı tuzları (karbonat, fosfat, arsenat, vanadat vb.) düşük tutmak amacıyla katılan CaO in 200 °C nin altındaki sıcaklıklarda çözünme üzerine olumlu etki yaptığı fakat yüksek sıcaklıklarda bir etkisinin olmadığı belirtilmektedir [70, 71]. Otoklav reaksiyonu öncesi boksite kireç ilavesinin kırmızı çamurun sedimentasyon özelliklerini iyileştirmesi yanısıra aluminat çözeltisinin stabilitesini artırdığı ortaya konmuştur [72, 73]. Gene benzeri çalışmalarda çözünürleştirme sırasında CaO/SiO₂ mol oranı ve liç süresinin artmasıyla, partikül tane boyutunun ise azalmasıyla Al₂O₃ ekstraksiyon veriminin arttığı, özellikle diasporitik boksitlerin düşük sıcaklıklarda fazlaca çözünebilmesi için ortama CaO katılmasının gerektiği belirtilmektedir [74, 75, 76].

3.4.1.2. Sodyum Aluminat Çözeltilerinin Yapısı

Alkali prosesler açısından büyük önem taşımasına rağmen, sodyum aluminat çözeltilerinin yapısı bugüne kadar tam olarak açıklığa kavuşturulamamıştır [29]. Yapılan araştırmalar aluminat çözeltilerinin AlO_2^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$, $(\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})^-$, $\text{Al}(\text{OH})_5^{-2}$, $\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_7^-$, $\text{Al}_3(\text{OH})_{10}^-$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{24}^{-6}$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{-2}$ gibi muhtelif modifikasyonlarının olduğu belirtilmiştir [77].

Aluminat çözeltilerinin yapısı konusunda kolloid, kompozit ve iyonik yapıları varsayan üç değişik teori geliştirilmiştir. Bunlardan kolloid yapısını savunanlara göre çözeltide sodyum aluminat bileşiği yoktur ve sodyum aluminat çözeltisi sodyum hidroksit içindeki alüminyum hidroksit parçacıklarından meydana gelmiştir. Alüminyum hidroksitin kristalizasyonu ise kolloid bir çözeltiden asılı zerreciklerin koagülasyonu şeklinde düşünülmektedir.

Kompozit yapı teorisine göre, aluminat çözeltilerinde hem kolloidal alüminyum hidroksit hem de iyonlara ayrılmış sodyum aluminat bulunmaktadır. Bunların birbirlerine oranları konsantrasyon, sıcaklık ve çözelti modülüne bağlı olmaktadır. İyonik yapı düşüncesinde ise aluminat çözeltileri alüminyumun sodyum aluminat biçiminde bulunduğu gerçek çözeltiler olarak kabul edilmekte olup, çeşitli sodyum aluminat çözeltilerinin fiziksel karakteristiklerinin analizi iyonik karakteri kesin olarak ortaya koymuştur [29].

3.4.1.3. Çözündürme Sırasında Boksit Bileşenlerinin Davranışı

Boksit cevherinin içerdiği bileşenler o boksiti işleyecek olan teknolojiye başlayarak fabrikanın verimi, üretim ekonomisi ve üretilen alüminanın kalitesine kadar her kademeye değişik şekillerde etki etmektedir. Bayer prosesinin çözündürme işlemi esnasında boksit mineral bileşimleri ile alkali çözelti arasında aynı anda ve ard arda reaksiyonlar meydana gelmektedir. Söz konusu bileşenlerin üretim sırasındaki davranışları aşağıda kısaca belirtilmiştir.

a) Silisyum

Silisyum bileşikleri işletme güçlükleri ve hammadde kayıplarına sebep olması nedeni ile boksit içindeki en önemli safsızlık olarak nitelendirilebilir. Çünkü silisyum

dioksit işlemler sırasında sodyum aluminat çözeltisi ile reaksiyona girerek çeşitli bileşim ve fazlarda sodyum alüminyum silikat bileşikleri oluşturmaktadır. Çözünmeyen bir bileşik olarak kırmızı çamurla beraber atılacak olması nedeni ile bu bileşik, dolaylı olarak cevherdeki SiO_2 alkali ve alumina kaybına sebep olmaktadır [78]. Boksitte bulunan silis kimyasal kompozisyona bağlı olarak iki kısımda incelenebilmektedir. Bunlardan birincisi "Serbest silis" olup, kimyasal olarak bağlı olmayan ve genellikle kuvars ve kalsedon olarak bulunan SiO_2 dir. Bu alkali ile çözündürme esnasında sodyum aluminat çözeltisi ile nisbeten yüksek sıcaklıklarda (150°C) reaksiyona girmeye başlamaktadır. Bu yüzden düşük sıcaklıklarda yapılan çözündürme durumunda SiO_2 in bu türü hiçbir değişikliğe uğramadan kırmızı çamura geçmektedir. "Aktif silis" adı verilen ikinci grup silis ise, kimyasal bakımından bağlı olup temel olarak kaolinit yada genellikle alumina ve diğer safsızlıklar ile hidratlar halinde bulunmaktadır. Otoklav reaksiyonu sırasında bu silis, çözücü ve alumina ile reaksiyona girerek sodyum alüminyum hidro silikat ($\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.1,7\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$) yapısında bileşikler oluşturmaktadır. Ortamda kirecin bulunması durumunda kalsiyum alüminyum hidro silikat [$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.x\text{SiO}_2(6-2x)\text{H}_2\text{O}$] bileşiklerinin oluştuğu belirtilmiştir [73]. Literatürde bu oluşumlara bağlı olarak farklı bilgiler bulunmaktadır. Örneğin, CaO in bulunmadığı ortamda $1,33\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.0,33\text{H}_2\text{O}$ şeklinde sodyum alüminyum hidro silikatın oluştuğu, kalsiyum oksidin ortamda bulunması halinde bu ürün ile reaksiyona girerek $\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.2\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$ şeklinde sodyum kalsiyum hidro silikatın meydana geldiği belirtilmektedir [77, 79].

Ancak kireç ilave edildiğinde, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.x\text{SiO}_2(6-2x)\text{H}_2\text{O}$ bileşimindeki hidrogarnet yerine daha ziyade $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$ kompozisyonunda bir trikalsiyum alumina hidrat oluşturacağı belirtilmiştir. Bunun da, ortamdaki sodyum karbonat ile hidrogarnet tipi kalsiyum aluminattan daha kolaylıkla reaksiyona girerek kalsiyum karbonat ve sodyum aluminat oluşturacağı ifade edilmektedir [80]. Monohidratlı boksitlerin otoklav işlemi sırasında ortama cevher ağırlığının % 3-5 i kadar kireç katıldığında toplam silis miktarının % 50 kadarlık bir kısmının hidrogarnete bağlandığı ortaya konmuştur [73].

b) Demir

Boksitlerde demir genellikle hematit (Fe_2O_3), geotit ($\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$), siderit (FeCO_3), limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$), manyetit (Fe_3O_4) ve pirit (FeS_2) gibi değişik mineralojik yapıda bulunabilmektedir. Boksitlerdeki Fe_2O_3 tenörü % 10-30

arasında değişmekte olup bunlar Bayer metodu ile ekonomik olarak işlenebilmektedir. Ancak demir minerallerinin mineralojik yapısının çözündürme prosesi üzerine etkisi büyük olmaktadır. Geotit ve hematit kristal kafesindeki alüminyum atomlarının miktarına bağlı olarak çözünmeyen alüminyum kayıpları artmaktadır. Ancak hematit yapısındaki demir kırmızı çamur çökeltme işlemini kolaylaştırırken geotit formundaki demir prosesi olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle çözündürme sırasında sisteme CaO ve bazı sodyum tuzları katılarak yüksek sıcaklıkta geotitin bir kısmı hematite dönüştürülmekte ve kırmızı çamurun çökeltme koşulları iyileştirilmektedir. Bu sırada izomorfik yer değiştirmeye geotitin yapısına girmiş bulunan Al_2O_3 çözünür hale getirilmektedir. Diasporitin çözünmesi esnasında önce hidrogarnet yapısı oluşmakta, daha sonra diasporitten çözünen demir izomorfik yer değişimi ile hidrogarnet yapısına girmektedir. Bu nedenle geotit-hematit dönüşümü sırasında demir hidrogarnet yapısına girerken, Al^{+3} iyonunu serbest bırakmaktadır. Bu sırada demir hidrogarnetine bağlanarak kırmızı çamura giden SiO_2 oranı artmış olmaktadır [81].

İki değerli demir oksit boksit içersinde istenmeyen minerallerdendir. Bu bileşik kırmızı çamurun çökeltilmesi sırasında askıdaki maddelerin çökeltmesini yavaşlatmakta ve alumina kalitesini etkilemektedir. Çözündürme şartlarında iki değerli demirin $Na_2O.FeO$ yapısında bir kompleks meydana getirerek çözeltiye geçtiği konusunda bilgiler bulunmaktadır. $FeCO_3$ ise çözeltilerin soda içeriğini artırdığı için zararlı olmaktadır [4, 29].

c) Titan

İlmenit($FeO.TiO_2$) boksit içinde bulunan en önemli titan minerali olup, cevherdeki tenörü demir yüzdesi ile birlikte artmaktadır. Boksitte anatas, rutil yada brukit gibi çeşitli fazlar halinde bulunan TiO_2 çözünürleştirme işlemi sırasında bir dereceye kadar reaksiyona girerek sodyum titanat ($2Na_2O.TiO_2$) oluşturmaktadır. Bu bileşik çamur çökeltme ve yıkama sırasında hidrolize uğrayarak çeşitli sodyum hidro titanatlara dönüşmekte ve kostik kaybına neden olmaktadır [1, 4]. Otoklav reaksiyonu öncesi kireç ilavesi yapılacak olursa, oluşmuş sodyum titanatların kalsiyum titanata ($CaO.TiO_2$) dönüşerek kostik kayıplarının azalacağı ifade edilmiştir [82]. Fakat oluşan bu bileşik cevher tanelerinin üzerine çökerek çözünmelerini engellediği gibi ısı değiştiricilerde sert kabukların teşekkülüne sebep olduğundan çalışma verimini de düşürmektedir [83]. Ancak düşük sıcaklıkta, kısa sürede ve

düşük konsantrasyondaki çözeltilerde gerçekleştirilen çözündürme işlemleri sırasında anatas ve rutil değişmeden doğrudan kırmızı çamura geçmektedir [82].

Boksitin çözünmesi sonucu oluşan sodyum titanatın kompozisyonu ile ilgili görüşler çok çeşitlidir. Bu bileşikteki $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ mol oranının 0,13-0,39 arasında değiştiği belirtilmiştir. Bu farklı kompozisyonlar boksitteki titan nedeni ile ortaya çıkan kostik kayıplarının belirlenmesini zorlaştırmaktadır [84].

d) Kalsiyum

Boksit içindeki kalsiyum miktarı, yataktan yatağa hatta aynı yatağın değişik kısımlarında farklılık arz etmektedir. Kalsiyum mineralojik olarak boksitte kalsit, apatit, ankerit, alumina hidro kalsit, dolomit, frankolit, jips, zeolit, sfen, perovskit ve diğer bazı mineraller şeklinde bulunmaktadır. Fakat bunlardan sadece kalsit önemli miktarda bulunmaktadır.

Kalsiyum tenörü boksit türleri içinde monohidratlı boksitlerde trihidratlı boksitlere oranla daha fazla, monohidratlı boksitlerden diasporitli olanlarda da böhmitlerdekine göre daha yüksek olmaktadır. Kalsiyum oksidin yüksek olduğu boksitlerde SiO_2 in düşük olması yanısıra çözündürme işlemleri sırasında sodyum alüminyum hidro silikat ve sodyum titanat yerine kalsiyum alüminyum hidro silikat ve titanatların oluşmasını sağlayarak Na_2O kayıplarını minimize etmektedir [82].

e) Magnezyum

Boksit içinde az miktarda bulunan magnezyumlu mineraller genellikle boksitin yeniden kristalleşmiş olan tiplerinde rastlanmaktadır. Yararlı bir bileşen olarak görülen magnezyumun tenörü boksitin tipine, ana kayaca, yantaşın karakterine göre değişmektedir.

Cevherdeki magnezyum oksit otoklav işlemleri sırasında doğrudan yada çözünebilen kısmı hidroksit halinde çökerek kırmızı çamura geçmektedir.

f) Fosfor

Boksit cevherlerinde bulunan P_2O_5 tenörü eser miktardan % 3 e kadar değişmektedir. Boksit içindeki fosfor genellikle flor veya klor apatit ve alumina fosfatlar halinde bulunmaktadır.

Boksitlerde bulunan P_2O_5 aluminat çözeltisinde kolaylıkla çözünmekte ve Na_3PO_4 şeklinde hidrata geçebilmektedir. Çözelti fazına geçen P_2O_5 sodyum florür ile çift tuz yahut NaF ve Na_3VO_4 ile triple tuz oluşturabilmektedir. Aluminat çözeltisindeki P_2O_5 miktarı 0,6-0,7 g/l yi aşarsa kuvvetli çözeltinin 20-30 °C ye soğutulması ile tuzların ayrılması yoluna gidilmektedir. Boksit kireç içeriyorsa, yahut prosese kireç katkısı yapılmışsa cevherdeki P_2O_5 kalsiyum fosfat $[Ca_3(PO_4)_2]$ veya apatit $[CaF_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2]$ şeklinde çökerek kırmızı çamura geçmektedir [29].

g) Vanadyum

Boksitlerde bulunan V_2O_5 in bir bölümü çözünürleştirme esnasında sodyum vanadat (Na_3VO_4) şeklinde çözündüğü bilinmektedir. Kirecin varlığı V_2O_5 i P_2O_5 den daha az etkilemektedir. V_2O_5 , P_2O_5 ve flor oktaedr biçiminde kristalleşen bir üçlü tuz oluşturmaktadır. Eğer hiç P_2O_5 yoksa NaF ile oluşan çift tuzun çözünürlüğü yüksek olduğundan V_2O_5 ayrılması daha karmaşık hale gelmektedir. Bu durumda V_2O_5 zayıf yada kuvvetli çözeltiden soğutmakla ayrılmaktadır. Bu şekilde ayrılan ikili yada üçlü tuzlar kıymetli bir vanadyum kaynağı olarak değerlendirilmektedir [29, 82]. Çözeltiye geçen V_2O_5 miktarı artarsa çöktürülen hidrat kristalleri ince olmakta ve kalsinasyon sonucu elde edilen alumina tozsu bir yapı arz etmektedir. Hidrat kristalizasyonu sırasında aluminaya geçen vanadyum elektroliz işleminde metalik alüminyuma geçerek iletkenliği düşürmektedir [85].

h) Flor

Boksitlerin içerdiği flor da çözücü ile reaksiyona girer ve oluşan NaF buharlaştırma aparatlarının duvarlarında sert bir tabaka halinde çökelmektedir. Fakat bu tabaka suyla yıkanarak temizlenebilmektedir. Liç çözeltisinin flor seviyesi yukarıda sözü edilen çift yada üçlü tuzların ayrılmasıyla yada çözeltide yeterli P_2O_5 ve V_2O_5 bulunmaması durumunda bağımsız bir flor tuzu ayrımıyla azaltılabilmektedir.

1) Karbon Dioksit

Boksitlerin içerdği karbon dioksit genellikle kalsit yada dolomit bazen de siderit biçiminde bağlıdır [29]. Çözünürleştirme sırasında ana çözeltinin sodyum karbonat içeriğini artırmakta ve çözeltinin rejenerasyonu sırasında kostifikasyon işlemi ile ortamdan çekilmektedir.

j) Kükürt

Boksit içindeki kükürt tenörü yatağın mineralojik yapısına bağlı olmaktadır. Diasporitli boksitlerde yüksek, böhmitik ve gibsitik boksitlerde ise düşük oranda yada hiç bulunmamaktadır. Boksitteki kükürt özellikle demir sülfürlere, kalsiyum, demir ve alüminyum sülfatlara bağlı bulunmaktadır. Kükürt mineralleri içinde en önemlisi bütün boksit yataklarında görülen pirit ve alunittir.

Kükürdün az miktarda olması çalışma safhalarında herhangi bir değişiklik meydana getirmemektedir. Ancak yüksek oranlarda olan sülfür karışımının kırmızı çamur çöktürme işlemini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Ayrıca alüminat çözeltilerinde sülfürlerin bulunması demirin çözünürlüğünü artırmaktadır ki bu da alumina kalitesini olumsuz etkilemektedir. Özellikle pirit şeklinde kükürt içeren boksitlerin otoklav şartlarında alkali ile liçi sırasında kükürt bileşenlerinin çözeltiye S_2^{-2} , S^{-2} , $S_2O_3^{-2}$, SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} halinde geçtiği ve boksitteki kükürt içeriğinin artışına bağlı olarak çözeltiye geçme oranında önce düşüş sonra artış olduğu tesbit edilmiştir. Boksitteki kükürtün artışına zıt olarak Al_2O_3 ekstraksiyonunda da bir düşüş olduğu ortaya konmuştur [86, 87].

k) Galyum

Bazı boksitlerde bulunan Ga_2O_3 in büyük bir kısmının çözüldürme sırasında çözeltiye geçtiği bilinmektedir. Bu da pekçok safsızlık gibi sistemin çeşitli noktalarında sorunlara sebep olduğundan çözeltiden ayrılması gerekmektedir. Galyum metali kuvvetli çözeltiden elektrolizle yada başka proseslerle ekstrakte edilebilmektedir [88].

l) Çinko

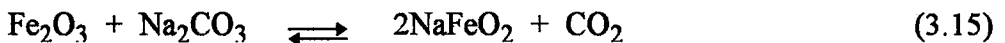
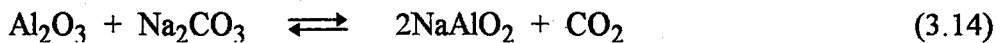
Boksitlerde bulunabilen çinko çözündürme sırasında $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ formunda çözeltiye geçmektedir. Çözeltiye geçen bu çinkonun temizlenmesi ise Na_2S ilavesi ile gerçekleştirilmektedir [29].

m) Organik Madde

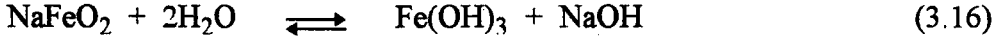
Boksitlerde bulunabilen organik maddeler çözündürme sırasında kısmen çözünürken kısmen de karbonat ve oksalata bozunmaktadır. Hem kalıntı organik maddeler hem de karbonat ve oksalat istenmeyen safsızlıklardır. Sistemdeki organik kirlilik cevherde bulunabilen organik maddelerden başka kırmızı çamurun çökmesini artırmak için yapılan katkı maddelerinden de gelmektedir. Organik maddeler veya bozunmaları sonucu oluşan ürünler hidratin üzerine adsorbe olarak aşılama etkisinin ve kristalizasyon veriminin önemli ölçüde düşmesine, alüminat çözeltilerinin sodaya aşırı doygun hale gelmesine, kabuk bağlanmasına neden olabilmektedir [29].

3.4.2. Deville Pechiney Prosesi

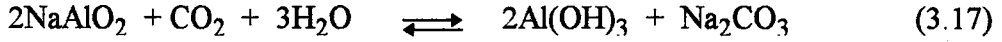
Endüstriyel manada alümina üretiminde kullanılan ilk metodlardan biri olan bu proses, kavurma prosesi olarak da ifade edilebilmekte olup 1860 larda uygulanmıştır. Temel olarak, birkaç katı soda (Na_2CO_3) ile karıştırılan boksit cevheri döner veya uzun alevli bir fırında 1000-1100 °C de kavrulmaktadır. Bazen şarja az miktarda kömür de katılmaktadır. Kalsinasyon sırasında soda cevherdeki Al_2O_3 ile birleşerek sodyum alüminat oluşturmaktadır. Bu sırada, karışımın erimesine meydan vermemek için kavurma dikkatle yapılmalıdır. Kalsinasyon reaksiyonları şu şekilde verilmiştir [5].



Kavurmadan sonra elde edilen kütle sıcak suyla muamele edilmektedir. Bu sırada sodyum alüminat çözünürken silis, ferrik oksit ve TiO_2 artık olarak katı fazda kalmaktadır. Kalsinenin suyla işlem görmesi sırasında sodyum ferrit şu şekilde hidrolize uğramaktadır [29].



Elde edilen pulp filtrelerden geçirilerek sodyum aluminat çözeltisi katı fazdan ayrılmaktadır. Desilikasyon işleminden sonra, çözelti içine karbon dioksit üflenerek alumin trihidrat çöktürülmektedir.



Çöken alüminyum hidroksit Bayer prosesinde olduğu gibi filtre edilir, kurutulur ve kalsine edilir.

3.4.3. Kombine Proses

Bayer prosesinin dezavantajlarını azaltmak ve sinter usulünün avantajlarından faydalanmak gayesi ile geliştirilmiş bir prosestir. Eğer boksitteki SiO_2 içeriği çok yüksek (%10-15) ise bu tip boksitlerin normal Bayer prosesi ile işlenmesi alumina ve kostik kayıpları nedeni ile ekonomik olmamaktadır. Bayer prosesinde basit bir ekipman dizisi kullanılırken bu proseste optimum şartlar altında yeni bir ekipman dizisinin kombinasyonu gerekmektedir. Kırmızı çamur içinde kalan kostik ve alüminanın geri kazanılması amacı ile paralel ve seri halde birleştirilmiş iki tip kombine proses geliştirilmiştir [47,89].

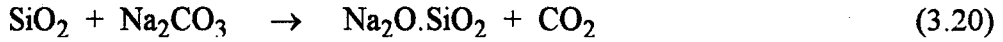
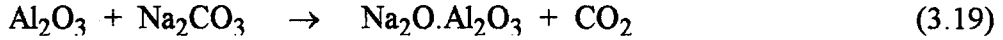
Bu proseste, boksit kırmızı çamur ile birlikte beslenebildiği gibi cevher kaynaklarına bağlı olarak boksit ile nefelin şarjı da yapılabilmektedir [89, 90].

3.4.3.1. Paralel Kombine Proses

Esas olarak prosesde Bayer ve Sinter metodları paralel olarak yürütülmekte olup, yüksek SiO_2 içerikli düşük kalite boksit cevherleri sinter hattında işlenerek elde edilen sodyum aluminat çözeltisi Bayer prosesinden elde edilen aluminat çözeltisi ile kristalizasyon öncesi karıştırılmaktadır. Bayer çevriminden ayrılan soda, Sinter Prosesindeki soda ve kostik kayıplarının telafisi için kullanılmaktadır. Bu tür paralel bir prosesle çalışma bazı avantajlara sahiptir. Örneğin, Bayer sisteminden ayrılan sodanın sinter usulünde kullanımı, organik maddeler vb. katışkıların çevrimden

uzaklaştırılması için çok uygundur. Aynı zamanda sinter hattında elde edilen düşük modüllü aluminat çözeltisi kristalizasyon işlemini iyi yönde etkilemektedir. Ancak Sinter prosesiyle işlenen boksit, toplam boksitin % 12-15 ini geçmemelidir [29,47].

Sinterleme esnasında meydana gelen reaksiyonların muhtemelen aşağıdaki şekilde olduğu belirtilmektedir [57, 59].



Hazırlanan kalsinenin suyla liç edilmesi sırasında oluşan reaksiyonları ise şu şekilde belirtmek mümkündür.



3.4.3.2. Seri Kombine Proses

Silis modülü yaklaşık 3-6 dolayında olan düşük kaliteli boksitler Bayer teknolojisi ile çözündürülerek Al_2O_3 içeriğinin dikkate değer bir kısmı ekstrakte edilir. Bu sırada oluşan yüksek alumina ve kostik içerikli kırmızı çamur kireçtaşı ve sodyum karbonat ile harmanlanarak sinterlenmektedir. Ürünün liç edilmesinden sonra elde edilen aluminat çözeltisi Bayer hattındaki ile karıştırılmakta ve kristallendirilmektedir [29,47].

Seri kombine proses özellikle maksimum % 17-18 Fe_2O_3 içeren boksitlerin işlenmesinde avantajlıdır. Daha yüksek demir içerikli kırmızı çamur sinterlenirken düşük erime noktalı ferritlerin teşekkülünün önüne geçmek için kırmızı çamura sinterlemeden evvel boksit veya indirgeme vasıtaları karıştırılmaktadır.

3.5. BOKSİT CEVHERLERİ ÜZERİNDE YAPILAN ARAŞTIRMALAR

3.5.1. Termal Çalışmalar

Termal analiz çalışmalarının başlangıcı 1900 lü yıllarda olmuş ve 1925 li yıllarda Guichard'ın ortaya koyduğu temel prensipler doğrultusunda gelişme göstermiştir [91]. 1945 lerden sonra, özellikle çeşitli mineral ve cevherlerin kompozisyonunun belirlenmesi ve analizinin yapılabilmesi amacıyla TG, DTA, DTG ve X-ışını difraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir [92]. Her geçen gün geliştirilen bu yöntemlerle, dünyanın çeşitli yerlerindeki boksitlerin özelliklerinin aydınlatılması hususunda birçok çalışma yapılmış bulunmaktadır.

Gibsitik, böhmistik ve diasporitik boksitlerin ısıtılmaları sırasında meydana gelen termal değişimler TG, DTG, DTA, X-ışını ve IR spektroskopisi uygulamaları ile incelenmiş, özellikle gibsitik ve diasporitik boksitlerin kuru ve yaş öğütme şekillerinin ve sürelerinin TG, DTG ve DTA eğrileri üzerine etkileri araştırılmıştır [93]. Gene saf gibsit, böhmist ve kaolinitin bir veya birkaçını veya tümünü içeren beş ayrı boksit cevherinin TG, DTG, DTA metodları ve kalorimetri çalışmaları ile termal analizi yapılmış, ayrıca sonuçlar X-ışınları ile karşılaştırmalı olarak incelenmiş bulunmaktadır [94].

Değişik ülkelere ait gibsitik, böhmistik ve diasporitik boksitlerin TG, DTG, DTA, DSC ve termosonimetri metodları ile termal analizi yapılmış olup herbir boksitte meydana gelen reaksiyonların pik sıcaklık aralıkları, boksitlerin aktif hale geldikleri sıcaklık aralıkları, belirli sıcaklığa kadarki ağırlık kayıpları tablo halinde verilmiş ve analizlerden elde edilen eğriler ile açıklanmıştır [95]. Gerek piritik gerekse sideritik boksitler üzerinde yapılan bir çalışmada aynı zamanda TG, DTA, DTG ve X-ışınları ve gaz titrimetri metodları ile örnekler incelenmiş, elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak irdelenmiş bulunmaktadır. Karbonatlar ve kükürt bileşenlerini içeren boksitlerin termal analizi için özellikle gaz titrimetri metodu ile birleştirilmiş TG nin uygun olduğu ve kompleks bileşenler içeren boksitlerin içeriğinin belirlenmesinde X-ışınları analizinin ek olarak uygulanması gerektiği de belirtilmektedir [96].

Boksitte bulunan demir oksidin izotermal ve dinamik şartlar altında hidrojen ile indirgenmesinin boksitin dehidratasyon sıcaklık ve şartlarına bağlı olduğu yapılan araştırmalarla ortaya konmuştur. Aynı çalışmada dehidratasyonun üç adımda

gerçekleştirdiği ve dehidratasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak demir oksidin indirgenme oranının azaldığı belirtilmiştir [97].

Hindistan boksitleri üzerinde yapılan kimyasal, dehidratasyon, DTA ve X-ışını analiz çalışmaları sonucu bu boksitlerin kaolinit, böhmite, diasporit, dijit ve biraz da serbest silis içerdiği tespit edilmiştir [98]. Gene Hindistan boksitleri üzerinde yapılan bir çalışmada, 950-1900 °C ler arasındaki değişik sıcaklıklarda meydana gelen termal reaksiyonlar X-ışını difraksiyonu metodu ile incelenmiş olup, 950 °C den itibaren yapıdaki Al_2O_3 in tamamının α olduğu, 1200-1400 °C lerde mullitin oluştuğu ve daha sonra mullitin 1900 °C civarında camı faza dönüştüğü gözlenmiştir [99].

Boksitlerin, alüminyumlu bileşiklerin ve çeşitli minerallerin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan pek çok çalışmaya ilave olarak termal analiz ile reaksiyon kinetiğinin, özellikle kinetik parametrelerinin belirlenmesi konusunda da literatürde yapılmış pekçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda dehidratasyon, dekompozisyon ve çeşitli katı faz reaksiyonlarının kinetiği incelenmiş olup, bu amaçla matematiksel modelleme, simulasyon teknikleri ve istatistik yöntemlerinden de istifade edilmiştir [100-105].

3.5.2. Boksitlerle İlgili Çözünürlük Çalışmaları

Boksitlerin çözündürülmesi, bileşenlerinden biri, birkaçı veya tümünün çeşitli proseslerle ekstraksiyonu, oluşan çözelti fazındaki ürünlerin mümkün olduğunca kayba uğramadan kazanılması vb. konular hakkında pekçok araştırma, proje ve tez gerçekleştirilmiş olup, halen bu konulardaki çalışmalar devam etmektedir. Özellikle çeşitli tip boksit cevherlerinden alüminanın ekstraksiyonu konusunda geliştirilmiş bulunan yöntemler yukarıda belirtilmiştir. Ancak doğada bulunan boksit oluşumları çok farklı özelliklerde olduğu için ekstraksiyon verimliliği ve ekonomikliliği konusunda araştırmalar sürdürülmektedir.

Geotit içeren boksit cevherlerine CaO , $Ca(OH)_2$ ve $CaCO_3$ ilavesi yapılarak geotitin kristal kafesindeki alüminyumun kafes yapısı bozularak ekstraksiyonu amacıyla 280 °C civarında ve 150-250 g/l Na_2O konsantrasyonundaki alkali çözeltisinde çözünürlüğü araştırılmıştır [106]. Yine geotit ve tek mol sulu alümina içeren boksit cevherlerine kireç ve kireçtaşı katkısıyla 230-250 °C sıcaklıklarda ve

210-280 g/l Na_2O konsantrasyonundaki kostik çözeltisinde alumina ekstraksiyonunu sağlayan bir proses geliştirilmiştir [107]. Trihidrat ve monohidrat alumina içeren boksitlerin sirküle edilen artık alkali (122 g/l Na_2O) çözeltisiyle iki kademede çözündürülmesini ele alan diğer bir çalışmada, gibsitik boksitin 130-180 °C arasında, diğerinin ise 200 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda çözünürlük ve ekstraksiyon verimleri incelenmiştir [108].

Bu yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen çözünürlük çalışmalarının yanısıra daha düşük sıcaklık şartlarında gerçekleştirilmiş patent çalışmaları da bulunmaktadır. Bunlardan birinde, % 5 den fazla aktif silis içeren gibsitik boksitlerin 80-150 °C aralığında ve 240 g/l Na_2O konsantrasyonundaki soda çözeltisinde çözünürlükleri incelenmiş bulunmaktadır [109].

Ülkemiz Payas bölgesi demirli boksit cevherleri hakkında yapılan bir proje çalışmasında, sarsıntılı masada gerçekleştirilen cevher zenginleştirme işlemi ile % 53 Al_2O_3 içeren konsantreler elde edilmiştir. Bu konsantrelerin kömür, CaO ve NaOH ile sinterlenip, kaynar suda liç edilmesiyle mevcut alüminanın % 75-80 i ekstrakte edilebilmiştir. Liç artığından da % 61 demir ihtiva eden bir konsantre üretilmiştir [110]. Aynı yöre boksitlerinden Deville Pechiney prosesine göre alumina ekstraksiyonu flaks ve karbon katkılı cevherlerin elektrik fırınlarında eritilmesiyle sıvı fazda metalik demir ve curuf fazında alumina üretimi incelenmiştir [111].

Kireç ilavesi yapılmış diasporitik, böhmistik, gibsitik boksitler ve kaolinit karışımı 140-150 g/l Na_2O konsantrasyonundaki alkali çözeltisiyle pulp haline getirilmiş ve yavaş dönen silindirik bir fırın içinde 250-300 °C ye kadar ısıtılıp ince tabaka çözünürlüştürülmesi uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda, yeterli sıcaklığa ulaşıldığında boksit içindeki alüminyum oksidin hemen hemen tamamının çözündüğü tesbit edilmiştir [112]. Bu metodla saf diasporitik boksitler üzerinde yapılan bir çalışmada % 88-95 oranında Al_2O_3 ekstraksiyonunun sağlandığı belirtilmiştir [113].

Aktif silis oranı yüksek olan boksitlerde alkali ve alumina kayıplarını azaltmak için ortama CaO katılarak yapılan detaylı bir çalışmada, sonuç olarak kireç ilavesiyle boksitin yüksek sıcaklıkta çözündürülmesinde demir minerallerinin aktivitesinin arttığı ve aktif SiO_2 içeriğinin önemli bir kısmını demir alüminyum hidrognarnet formunda bağladığı ortaya konmuştur. Böylece bağlı kostik kayıplarının % 30-50 oranında azaltılabileceği belirtilmiştir [81]. Gene kırmızı çamurdaki alkali ve

aluminanın kazanılması üzerine yapılan bir otoklav çalışmasında, kireç ilavesi yapılmış kırmızı çamur yüksek oranda kostik ihtiva eden aluminat çözeltisinde 260-300 °C sıcaklıklarda çözündürülmüştür. Çeşitli parametrelerin incelendiği çalışmalar sonunda alkalinin % 95 den fazlası ve aluminanın da % 70-80 oranında geri kazanılabileceği bulunmuştur [114].

Aluminaca fakir, SiO_2 , Fe_2O_3 gibi bileşenlerce zengin olan düşük kaliteli boksitlerin değerlendirilebilmesi amacıyla, cevhere soda, kireç, kok veya karbon gibi katkılar yapıp yüksek sıcaklıklarda sinterlendikten sonra öğütülmüş karışımın su veya düşük alkali konsantrasyonundaki çözeltiye çözünürlüğünü inceleyen çalışmalar yapılmıştır [59,115]. Soda külü, kireç taşı ve kok ilavesi yapılmış boksit cevherinin 1200 °C de kalsine edilmesiyle yapılan benzer bir çalışmada suyla yapılan liç işlemi sonunda mevcut aluminanın % 80 oranında kazanılabildiği ve X-ışını çalışmalarıyla katı fazda ne tür bileşiklerin olduğu ortaya konmuştur [116].

Böhmitik boksitlerden demir oksitlerin uzaklaştırılması konusunda yapılan bir çalışmada cevherin hidroklorik asit içinde liç edilmesi ve liç olayına eşlik eden reaksiyonların etkinlik dereceleri araştırılmıştır [117]. Aynı şekilde yapılan diğer bir çalışmada diasporitik boksitlerin çözünme kinetiği ele alınmış ve bilinen reaksiyonlara ilave olarak TiO_2 in çözünme olayı irdelenmiştir [118].

BÖLÜM IV

4. MATERYAL VE METOD

4.1. NUMUNELERİN TEMİNİ VE HAZIRLANMASI

Muğla-Milas yöresi Savran, Göbekdağı, Yağlıdağ ve Kayaderesi yataklarından temin edilen cevher örnekleri itina ile temizlenip kırıcıda kırılmıştır. Kırılan boksit örnekleri bilyalı değirmende belirli tane boyutuna kadar kuru olarak öğütülmüştür. Dört ayrı ocaktan yatağı karakterize edecek biçimde ve eşit miktarlarda alınan örnekler mümkün olduğunca homojen bir şekilde karıştırılarak boksit harmanı oluşturulmuştur. Bundan sonra yapılan tüm çalışmalar bu boksit harmanı kullanılmak sureti ile gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Kimyasal Analizler

Boksit harmanının kimyasal analizi bilinen analitik metodlara göre gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla alınan 1,00 gramlık boksit numunesi bir platin kroze içinde 550 °C de sodyum hidroksit ile bir saat ısıtılarak çözünürleştirilmiştir. İşlem sonunda karışım su ve hidroklorik asit ile çözülerek boksit numunesinin bileşenleri kantitatif olarak aşağıda kısaca belirtilen yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.

4.1.1.1. SiO₂ Tayini

Çözünürleştirme sonunda elde edilen çözelti hidroklorik asit ile birkaç kez kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra kalıntıya bir miktar asit katılarak, üzerine 300 ml destile su ilave edilmiş ve bir süre kaynatılmıştır. Bir gece bekletilen karışım mavi banttan süzülerek SiO₂ nin bulunduğu katı faz ayrılmıştır. Kalıntı 900 °C de yakılarak tartılmış ve platin kroze içinde H₂SO₄ ile muamele edilip bir süre asit buharlaştırılmıştır. Daha sonra üzerine H₂SO₄+HF ilave edilip kuruluğa kadar

buharlaştırma işlemi birkaç kez tekrarlanarak mevcut SiO_2 in SiF_4 şeklinde uzaklaşması sağlanmıştır. Son işlem olarak kalıntı 900°C de bir süre tutularak tartılmıştır. Böylece silis kalıntısı içinde çözünmeden kalmış boksit bileşenleri SiO_2 den ayrılmış olmaktadır. Bu kalıntı tekrar çözündürülerek SiO_2 süzüntüsü olan ana çözeltiye katılmıştır.

Herbir işlem sonrası örneklerin tartımları $\pm 0,1$ mg hassasiyete sahip bir terazide tartılmıştır. Boksit numunesinin SiO_2 içeriği kantitatif olarak aşağıdaki formül ile bulunmuştur.

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{(M_1 - M_2)}{M_b} \times 100$$

Burada,

M_1 : Kalıntının 900°C de kızdırılması sonucu alınan ilk tartımı,

M_2 : SiO_2 buharlaştırması sonunda 900°C de kızdırılan kütlenin tartımı,

M_b : Analiz için alınan boksit örneğinin tartımı olmaktadır.

Ekstraksiyon çalışmaları sonunda elde edilen liç çözeltilerinde SiO_2 tayininde ise gene belirli miktarda çözelti alınıp yukarıda belirtildiği gibi birkaç kez kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra soğutulan kütleye 450-500 ml destile su ve nitrat asidi ilave edilip kaynatılmıştır. İyice seyrelmiş olan karışım 1 gece bekletilerek SiO_2 nin çökmesi sağlanmıştır. Berrak olan sulu faz dekante edilerek ayrıldıktan sonra düşük hacimli SiO_2 li kısım su banyosunda tekrar kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Bu kütle asitlendirilerek su ilavesi ile bir süre kaynatılmıştır. Böylece SiO_2 nin absorblamış olduğu bileşikler çözelti fazına çekilmiştir. Karışım mavi bant filtre kağıdından süzülerek çökelti önce klorlu takiben kaynar destile su ile iyice yıkanmıştır. Daha sonra filtre kül edilerek içeriği tartılmıştır.

4.1.1.2. Al_2O_3 - Fe_2O_3 - TiO_2 Bütününün Tayini

Boksit örneğinin çözülmesi sonucu elde edilen ana çözeltiden alınan belirli hacim çözeltiye bir iki damla HNO_3 katarak üzerine amonyum klorür ilave edilmiştir. Karışım kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır. Sıcak çözeltiye devamlı karıştırarak metil kırmızısı indikatörlüğünde seyreltik amonyak çözeltisi damlatılmıştır. Çöktürme sonunda çözelti gayet az amonyak kokusu vermekte, renk

hafif sarıya dönmektedir. Bundan sonra bir süre su banyosunda tutulan karışım süzölmüş ve filtre üzerindeki çökelti seyreltik amonyak çözeltisi ile iyice yıkanmıştır. Çökelti süzgeç kağıdı ile beraber platin kroze içinde kül edilmiştir. Sabit tartıma getirilen kütle tartılarak ağırlığı gravimetrik olarak tesbit edilmiştir [119].

4.1.1.3. Fe_2O_3 Tayini

Ana çözeltiden alınan belirli hacimdeki örnek NaOH yardımıyla pH sı yaklaşık 2,5 yapılmıştır. Sulfasalasil asit katılan çözeltinin kırmızı rengi, ayarlı EDTA çözeltisi ile renk sarıya dönünceye kadar titre edilmiştir. Daha sonra EDTA sarfiyatından % Fe_2O_3 değeri hesaplanmıştır.

4.1.1.4. Al_2O_3 Tayini

Aluminyum tayininde uygulanan yöntem boksit numunesinin ve liç çözeltilerinin analizinde temel olarak aynı olmakla birlikte, detayda bazı farklılıklar arzeden bir yol izlenmiştir.

Cevherin analizi için uygulanan volumetrik yöntemde ana çözeltiden belirli miktar kısım derişik NaOH çözeltisi ile pH 14 ü aşacak şekilde kuvvetli kalevi yapılmıştır. Bu sırada çöken $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeltisi süzölerek ayrılmıştır. Ortamda bulunan aluminyum iyonları ise kuvvetli kalevi ortam nedeni ile sodyum aluminat çözeltisi olarak süzöntüye geçmiştir. Bu şekilde demirin daha sonra kompleksometrik olarak yapılacak aluminyum tayinine olan zararlı etkisi önlenmiştir.

Bundan sonra ele geçen süzöntüye ve liç işlemleri sonunda elde edilen çözeltilere uygulanan işlemlerde aynı yol izlenmiştir. Kuvvetli kalevi çözeltiliye klorür asidi katarak pH sı yaklaşık 4 civarına getirilip, 0,1 M titripleks III çözeltisinden belirli hacimde katılarak bir süre kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır. Su banyosunda 10 dk bekletilen karışıma soğutulduktan sonra aynı hacimde metanol, 10-15 ml standart asetat tampon çözeltisi (pH=4,62) ve 3-4 ml ditizon çözeltisi katılmıştır. Karışımındaki EDTA fazlası 0,1 M ZnSO_4 çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyonun dönüm noktası mor kahverenginin pembemsi kırmızıya dönüştüğü andır. Böylece çözeltide bulunan aluminyum için sarfedilen 0,1 M

titripleks III miktarı bulunmaktadır. Bu sarfiyat ve alınan çözelti hacminden hareket edilerek Al_2O_3 yüzdeleri hesaplanmıştır [120].

Gravimetrik olarak yapılan alüminyum tayinlerinde gerek demiri ayrılmış ana çözelti, gerekse SiO_2 i çöktürülerek ayrılmış liç çözeltilerine uygulanan işlemler aynı olmuştur. Asidik olan çözelti kaynamasına fırsat verilmeyecek şekilde ısıtılıp içine 2,00 g amonyum klorür katılmış ve seyreltik amonyak çözeltisi azar azar ilave edilmiştir. Bu işleme karışımdan hafif amonyak kokusu gelinceye kadar devam edilmiştir. Bir süre su banyosunda tutulan karışım süzülerek çöken alüminyum hidroksit ayrılmıştır. Filtre kağıdı kül edilerek kütle tartılmıştır.

4.1.1.5. TiO_2 Tayini

Boksit örneğinin çözündürülmesi sonucu elde edilen ana çözeltiden eşit hacimler alınarak, yukarıda belirtildiği şekilde Al_2O_3 , Fe_2O_3 ayrı ayrı olarak ve TiO_2 ile birlikte oksitler bütünü şeklinde tayin edilmiştir. Bu kısımda elde edilen oksitler bütününden Al_2O_3 ve Fe_2O_3 miktarlarının toplamını çıkarmak suretiyle TiO_2 miktarları saptanmıştır [119].

4.1.1.6. CaO Tayini

Ana çözeltiden alınan belirli hacimdeki örnekte Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve TiO_2 bütünü çökeltilerek ayrıldıktan sonra NaOH çözeltisi yardımıyla $\text{pH}=12$ yapılmıştır. Bundan sonra çözeltiye müreksit indikatörü katılarak 0,1 M titripleks III çözeltisiyle çözeltinin rengi pembe kırmızıdan menekşe rengine dönünceye kadar titre edilir. Ancak kalsiyum hidroksidin çökerek ayrılmasını önlemek için titrasyon mümkün olduğunca çabuk yapılmalıdır. Yapılan titripleks III çözeltisi sarfiyatından bilinen şekilde CaO miktarı hesaplanır.

4.1.1.7. FeS_2 Tayini

Ana çözeltiden alınan klorür asitli belirli hacimdeki sıcak çözeltiye derişik baryum klorür çözeltisi azar azar ilave edilerek ortamdaki tüm SO_4^{2-} iyonları BaSO_4 halinde çöktürülmüştür. Birkaç saat su banyosunda tutulan karışım mavi banttan

süzülerek iyice yıkanmış, kağıt ve içeriği 900 °C de kül edilerek tartılmıştır. Bulunan BaSO_4 miktarından cevherdeki FeS_2 miktarı stokiometrik olarak hesaplanmıştır.

4.1.1.8. CO_2 Tayini

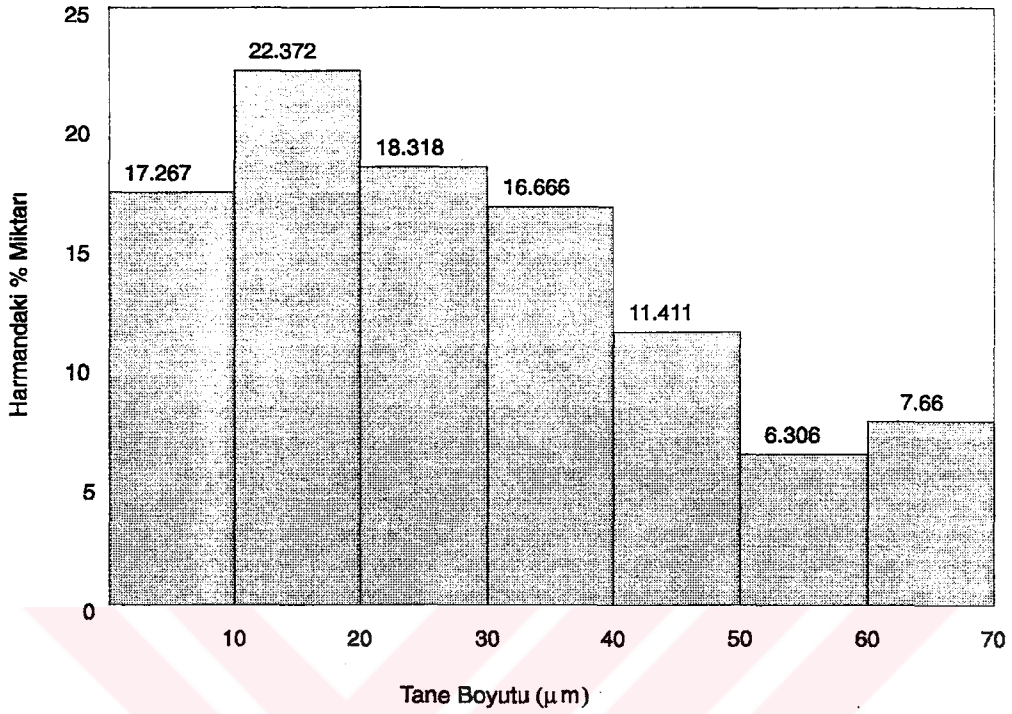
Boksit cevherinde CO_2 , karbonatlar halinde bulunabileceğinden cevherin doğrudan hidro klorik asit ile muamelesi sonucu karbon dioksitin ortamdan gaz olarak ayrılması sonunda toplam kütlede meydana gelen ağırlık azalmasından hesaplanmıştır. Bunun için, cevherin, klorür asidinin ayrı ayrı bölgelerde tutulduğu ve CO_2 in çıkmasına müsade eden bir çıkış borusu bulunan özel bir düzenek hazırlanmıştır. Reaksiyon odasındaki hava başlangıçta karbon dioksit ile yer değiştirilerek sistemin komple tartımı alınmıştır. 24 saat süren reaksiyon sonunda düzenek tekrar tartılarak iki tartım arasındaki farktan karbon dioksit hesaplanmıştır. Analizde kullanılan örnek 105 °C -de sabit tartıma gelinceye kadar uzun süre kurutulmuş ve heterojen fazlar gerçekleştirilecek reaksiyonun kolayca meydana gelmesi için agat havanda aşırı derecede öğütülmüştür.

4.1.1.9. Kızdırma Kaybı Tayini

Belirli bir miktar alınan boksit numunesi sabit tartımdaki platin kroze ile 1100 °C ye kadar iki saat süre ile ısıtılmıştır. Isıtma sonucu dehidratasyon ya da dekompozisyonla ileri gelen toplam kızdırma kaybı tesbit edilmiştir.

4.1.2. Boksit Harmanının Tane Boyut Analizi

200 mesh elek altı olacak şekilde öğütülen boksit harmanının tane boyut analizi optik mikroskopta tanelerin çaplarının değişik yönlerde mikrometre cinsinden ölçümleri sonucu tesbit edilmiştir. Çapları ölçülen tanelerin % tane boyut dağılımının çıkarılabilmesi için tane çapları 10 μm aralıktaki tanelerin sayısının toplam taneler içindeki yüzdeleri tesbit edilmiş ve bir histogram halinde Şekil 4-1 de gösterilmiştir.



Şekil 4-1. 200 mesh elek altı harmanın tane boyut dağılımı.

4.1.3. Boksit Harmanının Yoğunluğu

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanmış olan boksit harmanı 105 °C de sabit tartıma kadar kurutulmuştur. Yoğunluk tayini için kullanılacak piknometre iyice temizlenip bir etüvde kurutulduktan sonra tartılmıştır. Piknometre içine konulan numunenin önce ağırlığı daha sonra destile su kullanılarak hacmi bulunmuştur. Bulunan sayısal değerler ve aşağıdaki formül yardımıyla boksit harmanının yoğunluğu tesbit edilmiştir [110].

$$D = \frac{W - P}{(W - P) - (W_2 - W_1)}$$

Burada,

D = Numunenin yoğunluğu (g/cm³)

P = Boş piknometrenin ağırlığı (g),

W = Toz numune bulunan piknometrenin ağırlığı (g),

W₁ = Saf su dolu piknometrenin ağırlığı (g),

W₂ = Toz numune ve destile su dolu piknometrenin ağırlığı (g)

olmaktadır.

4.2. KALSİNASYON ÇALIŞMALARI

Kalsinasyon ya da termal analiz çalışmaları statik ve dinamik olmak üzere iki yöntemle gerçekleştirilmiştir. Statik metodla yapılan çalışmalarda belirli miktarlarda alınan numuneler tesbit edilmiş sıcaklıklarda tutularak sabit tartıma gelinceye kadar ısıtılır [121, 122]. Soğutulan numunenin tartımı alınarak numunelerin belirli sıcaklıklarda uğradığı dehidratasyon veya dekompozisyondan ileri gelen ağırlık değişimleri saptanmaktadır [123, 124]. Bu ağırlık değişimleri izotermal işlem nedeni ile zamana bağlı olarak da verilmektedir [125].

Dinamik metod ise, düzgün yükselen sıcaklıklarda belirli miktardaki maddede sıcaklık etkisiyle meydana gelen ve bir veya birkaç gazın dışarıya çıkması yahut bağlanması ile yani ağırlık kaybı veya artışları ile kendini gösteren reaksiyonların ısıtılan numunenin özel bir terazide sürekli olarak tartılması yardımıyla incelenmesi esasına dayanmaktadır [126, 127].

Termal analizin esası sıcaklık değişimlerine karşı bir katı maddenin fiziksel yada kimyasal olaylar sonucu özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Sıcaklığa bağlı değişkenin (enerji, ağırlık, boyut vb.) ne olduğuna bakılmaksızın ölçüm yapılmaktadır. Bütün termal analiz yöntemlerinde ölçümleri etkileyen iki değişken, atmosfer ve termal değişimdir. Yapılacak işleme bağlı olarak bütün termal analiz çalışmaları inert veya reaktif atmosfer, alçak veya yüksek basınç altında gerçekleştirilmektedir.

Günümüzde, numunelerdeki fiziksel ve kimyasal değişimleri elektriksel çıktı şeklinde veren ve bu verileri uygun elektronik değerlere yükselterek bir okuma aygıtına (rekorder, bilgisayar vb.) aktaran cihazlar kullanılmaktadır.

Fiziksel parametrenin sıcaklığın dinamik bir fonksiyonu olarak kaydedildiği termal metodlardan sadece birinin kullanımı örnek hakkında yeterli bilgiyi sağlamaya genellikle yetmemektedir. Çoğu analitik metodlar gibi yardımcı ve tamamlayıcı bilgileri verecek diğer termal analiz metodları gerekebilir. Genellikle termogravimetri (TG) çalışmaları diferansiyel termal analiz (DTA) veya DSC (differential scanning calorimetry) ile birlikte yapılmaktadır [121]. Eğer çıkan ürünler gaz halinde ise, bunları analiz eden EGA (evolved gas analysis) metodu problemin çözümünde çok iyi kalitatif ve kantitatif sonuçlar vermesi nedeni ile çok etkili bir metod olarak belirtilmektedir [128].

4.2.1. Statik Metod İle Yapılan Çalışmalar

Statik metod ile yapılan çalışmalar için ± 10 °C hassasiyetle çalışan Herraue marka bir elektrikli fırın kullanılmıştır. Belirli ağırlıktaki numuneler sabit sıcaklıklarda (100, 200, 300,....., 1100 °C) 2 saat süre ile platin kroze içinde ısıtılarak desikatörde soğutulup tartılmışlardır. Böylece dehidratasyon veya dekompozisyonun ileri gelen ağırlık kayıpları tesbit edilerek % ağırlık azalması hesaplanmıştır.

4.2.2. Dinamik Metod İle Yapılan Çalışmalar

Çalışmalarda aynı anda diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TG) ve derivatografik termogravimetrik analiz (DTG) eğrilerini sıcaklık değişimine paralel olarak çizebilen Netzch-429 marka bir termal analiz cihazı kullanılmıştır. Oda sıcaklığından itibaren 10 °C/dakikalık ısıtma hızı, 0,2 mV hassasiyetinde ve açık atmosferde yapılan çalışmalarda, numunelerde sıcaklık etkisi ile oluşan fiziksel ve kimyasal değişimler incelenmiştir.

Bu şekilde yapılan termal analiz çalışmaları 4 ayrı ocağa ait saf diasporitik boksit cevherlerine, bunların karıştırılmasıyla oluşturulan harmana ve belirli mol fraksiyonlarında alkali ($\text{CaO-Na}_2\text{CO}_3$) katkısı yapılmış boksit harmanına uygulanmıştır. Gerek orjinal numuneler ve gerekse alkali katkılı örneklerin 200 °C de 4 saat ısıtıldıktan sonra termogramları çekilirken, 0,5 mol kesrinde alkali katkılı örneğe doğrudan termal analiz uygulanmıştır.

Dinamik metodla kalsine edilen örneklerle uygulanan diferansiyel termal analiz yönteminin esası sabit bir hızla ısıtılan örnekte meydana gelen ekzotermik ve endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları kaydetmekten ibarettir. Bunun için, incelenen örnek ile pişmiş kaolen veya alumina gibi standart inert bir maddenin ısıtılmaları sırasında aralarındaki ısı farkının doğurduğu termoelektrik akımın değerlendirilmesi sonucu T ve ΔT arasında bir grafik çizilmektedir [129]. Bu eğri bir seri pik içermekte olup bunların pozisyonu maddenin kimyasal kompozisyonunu, kristal yapısını, meydana gelen reaksiyonlar sırasında alınıp verilen enerji durumlarını ortaya koymaktadır [92, 130].

Termoanalitik metodlarla (TG ve DTA) ölçme yapılırken termik dekompozisyon esnasındaki kinetik olayların aynı anda meydana gelmesi ölçme hataları meydana getirebilmektedir [131]. TG eğrisi ile bir numunedeki bileşenleri tanımak çok zordur. Ancak DTA ve TG nin beraber uygulanmaları halinde daha yararlı sonuçlar alınmaktadır. Buna rağmen bu metodlarla incelenen numunede ısı etkilerinin sebep olduğu ağırlık değişimlerinin hızı aynı anda ölçülememektedir. Bu yüzden derivatografik termal analiz (DTG) yöntemi geliştirilmiştir [132, 133]. Reaksiyonların başlangıç ve bitiş noktalarını gösteren bu metodda, incelenen numunenin asılı olduğu sisteme hassas bir şekilde bağlı magnet bulunmaktadır. Bu magnet bir bobinle çevrili olup sistem hareket ettiği zaman magnetin hareket hızına bağlı olarak bir indüksiyon akımı meydana gelmektedir. Bu akım bir kaydediciye aktarılarak eğri halinde elde edilmektedir.

4.3. X-IŞINI KIRINIM ÇALIŞMALARI

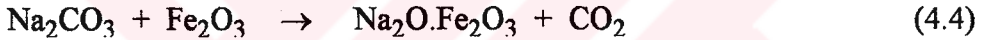
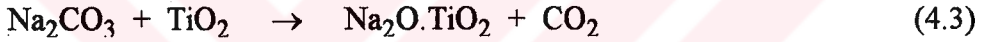
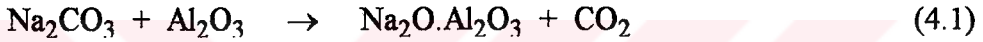
X-ışını kırınım çalışmaları orjinal ve 550 °C de ısıtılmış boksit harmanının kalitatif analizi ve alkali ilavesi yapılmış ve değişik sıcaklıklarda belirli sürelerde ısıtılmış alkali ilaveli numunelerde meydana gelebilecek katı faz reaksiyon ürünlerinin tesbiti amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların yapıldığı cihaz bilgisayar bağlantılı Philips 1710 marka bir toz spektrometresi olup, pikler SIE 1710 XRD adlı bilgisayar programı ile analiz edilmiştir. CuK_α radyasyonunun kullanıldığı çalışmalarda tarama açısı 10-85 dereceler arasında ve tarama hızı da 1 derece/dakika olarak seçilmiştir.

4.4. ALUMİNA EKSTRAKSİYON ÇALIŞMALARI

Kalsinasyon ve termal analiz çalışmalarından elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile boksit örneklerinin 550 °C de bir ön kalsinasyona tabi tutulmasının mineralin çözünürlüğünü kolaylaştıracağı anlaşılmıştır. Çünkü bu sıcaklıkta dehidratasyondan ileri gelen ağırlık azalmasında hızlı bir artış meydana gelmekte ve endotermik bir reaksiyonla mineralin entalpisi artarak kristal şebekesinin zayıfladığı saptanmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarının ilk kısmında bu sıcaklık temel olarak alınmıştır.

4.4.1. Alkali Mol Kesrinin İncelenmesi

Her seferinde 3,00 g cevher örneği alınarak yapılan alumina ekstraksiyon çalışmalarında, boksit numunelerine belirli mol oranlarında CaO ve Na₂CO₃ ilave edilerek bir agat havanda iyice harmanlanıp 2 saat süre ile 550 °C de kalsine edilmiştir. Çalışmalar için alınan cevherde bulunan Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ ve Fe₂O₃ bileşenlerinin tamamını alkali aluminat, silikat, titanat ve ferrat şekline dönüştürmek için gereken alkalinin (Na₂O ve/veya CaO) ekivalent miktarı hesaplanarak bunun % 20 fazlası katılmıştır. Bu değer 3,00 gram boksit cevheri için toplam 0,0289 mol olarak bulunmuştur. Söz konusu toplam alkali miktarının hesaplanmasında katı fazda meydana geldiği literatürde belirtilen şu dört temel reaksiyon göz önüne alınmıştır [74, 89, 98, 99].



Deneylerde toplam alkali mol miktarını karşılamak şartıyla CaO ve Na₂O mol fraksiyonları değiştirilerek kireç ve soda kullanılmıştır. Katılan CaO ve Na₂CO₃ mol fraksiyonları ile bunların ağırlık olarak miktarları Tablo 4-2 de verilmiştir.

Tablo 4-2. Cevhere katılan alkali miktarları.

CaO Mol Kesri	Na ₂ CO ₃ Mol Kesri	CaO Miktarı(g)	Na ₂ CO ₃ Miktarı(g)
1,0	0,0	1,6189	-
0,8	0,2	1,2951	0,6129
0,6	0,4	0,9713	1,2257
0,5	0,5	0,8094	1,5321
0,4	0,6	0,6475	1,8386
0,2	0,8	0,3238	2,4514
0,0	1,0	-	3,0643

Alkali katkılı kalsine edilmiş boksit örnekleri desikatörde soğutulduktan sonra 100 ml hacminde 150 g/l Na₂O konsantrasyonundaki NaOH çözeltisi ile 2 saat liç edilmiştir. Liç çalışmalarında manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerinde geri soğutucu bağlanmış paslanmaz çelikten yapılmış bir reaktör kullanılmıştır. Tüm deneylerde sabit bir karıştırma hızı uygulanmıştır. İşlemler sonunda dinlendirilen karışım G-3 tipi krozeden süzülerek katı-sıvı ayırımına tabi tutulmuştur. Süzüntüde SiO₂ ve

Al_2O_3 tayinleri yapılarak çözeltiye geçen % SiO_2 ve % Al_2O_3 miktarları hesaplanmıştır.

4.4.2. Kalsinasyon Sıcaklığının İncelenmesi

Daha sonra belirtileceği gibi, alkali katkılı örneklerin liç edilmesinde çözeltiye geçen SiO_2 miktarı bakımından $X_{\text{CaO}} = X_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,5$ alkali oranında liç yapılmasının uygun olacağı anlaşılmıştır. Bu oranda alkali katılmış örnekler 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C lerde 2 saat ısıtılarak, kalsinasyon sıcaklığının Al_2O_3 ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Soğutulan ürünler yukarıda belirtildiği şekilde liç edilerek gereken analiz ve hesaplamalar yapılmıştır.

4.4.3. Kalsinasyon Süresinin İncelenmesi

Önceki çalışmalarda elde edilen sonuçların incelenmesi ile 900 °C de yapılacak bir kalsinasyonun liç için uygun olacağı anlaşılmıştır. Bu nedenle 0,5 mol fraksiyonunda alkali ilave edilmiş 3,00 gramlık örnekler 1, 2, 3 ve 4 saatlik sürelerde kalsine edilmiştir. Kalsinasyon ürünleri gene yukarıda belirtildiği gibi liç işlemine tabi tutulmuştur.

4.4.4. Liç Süresinin İncelenmesi

Bundan sonraki çalışmalarda 0,5 mol fraksiyonunda CaO ve Na_2CO_3 katılmış 3,00 gram boksit örnekleri 900 °C de 2 saat kalsine edilmiştir. Soğutulan kalsinasyon ürünleri 1, 2, 3, 4 ve 5 saatlik sürelerde liç edilmiştir. Liç çözücüsü gene 100 ml hacimde 150 g/l Na_2O konsantrasyonunda NaOH çözeltisidir.

4.4.5. Liç Çözelti Konsantrasyonunun İncelenmesi

Yukarıda belirtildiği gibi hazırlanan kalsine ürünler 100 ml hacminde belirli konsantrasyonlardaki NaOH çözeltilerinde 3 saat liç edilmiştir. Çözücü konsantrasyonu olarak 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 ve 3,0 M Na_2O olacak şekilde seçilmiştir.

4.4.6. Katı/Sıvı Oranının İncelenmesi

Katı/sıvı oranının incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda 3,00 g boksit örneğine 0,5 mol fraksiyonunda CaO ve Na_2CO_3 katılarak hazırlanan alkali katkılı karışımların 900 °C de 2 saat kalsinasyonu ile elde edilen ürünleri liç etmek için 30, 60, 90, 120, 150, 180 ve 210 gramlık NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Çözelti konsantrasyonu 1,5 M Na_2O ($d=1,115$) olacak şekilde seçilmiştir.

Seçilerek yapılan liç işlemlerinde katı/sıvı oranı sırasıyla 1/10, 1/20, 1/30, 1/40, 1/50, 1/60 ve 1/70 şeklinde alınmıştır. Çalışmalarda liç süresi gene 3 saat olarak alınmıştır.

4.4.7. Tane Boyutunun İncelenmesi

Boksitin liç edilmesine, özellikle Al_2O_3 ekstraksiyon verimine cevher tane boyutunun etkisinin araştırılması amacı ile numune DIN 4188 e göre 180, 125, 90 ve 63 meshlik eleklerden elenmiştir. Böylece, -180+125, -125+90, -90+63 ve -63 meshlik olmak üzere dört farklı tane boyutu aralığındaki numunelere, iyice öğütülerek toz haline getirilmiş CaO ve Na_2CO_3 ilavesi yapılarak karışımlar hazırlanmıştır. Daha önce belirtildiği gibi kalsine edilen karışımlar katı/sıvı oranı 1/30 olacak şekilde 1,5 M Na_2O konsantrasyonundaki NaOH çözeltisinde 3 saat liç edilmiştir.

BÖLÜM V

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmaların ana materyalini teşkil eden boksit harmanının bileşimi kimyasal analizler sonucu tesbit edilmiş olup elde edilen sonuçlar bir tablo halinde verilmiştir (Tablo 5-1).

Tablo 5-1. Boksit harmanının kimyasal bileşimi.

Bileşenler	%	Bileşenler	%
Al ₂ O ₃	57,91	CaO	2,10
Fe ₂ O ₃	21,33	CO ₂	1,65
FeS ₂	1,02	Diğer	0,52
SiO ₂	3,84	K.Kaybı	11,08
TiO ₂	2,20	Toplam	100,00

Daha önce belirtildiği gibi boksit harmanının tane boyut analizi incelenmiş olup, % 86 sınıfın 50 µm, % 39,64 ünün ise 20 µm nin altında olduğu saptanmıştır. Tane iriliği belirtilen bu harmanın yoğunluğu da 3,435 g/cm³ olarak bulunmuştur.

5.1. KALSİNASYON ÇALIŞMALARI

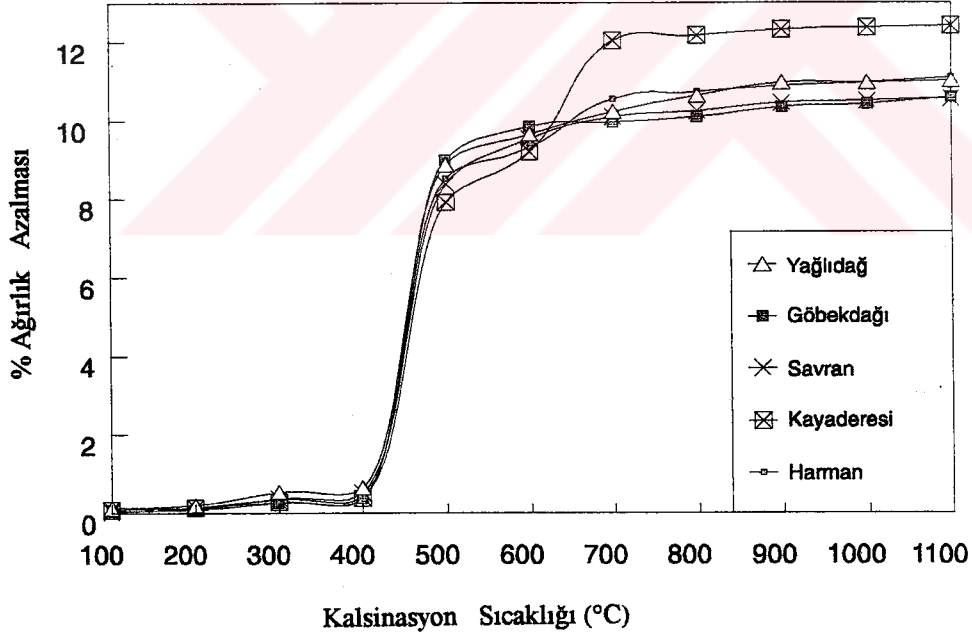
5.1.1. Statik Metodla Yapılan Çalışmalar

Prensipieri kısım 4-2 de anlatıldığı şekilde statik metodla yapılan ve dört ayrı ocaktan alınan cevher ve bunların eşit miktarlarda karışımı olan boksit harmanına uygulanan kalsinasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar bir tablo halinde gösterilmiştir (Tablo 5-2).

Tablo 5-2. Sıcaklığa bağlı olarak % ağırlık azalmaları.

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Ağırlık Azalması (%)				
	Yağlıdağ	Göbekdağı	Savran	Kayaderesi	Boksit Har.
100	0,130	0,057	0,037	0,094	0,054
200	0,204	0,093	0,137	0,144	0,114
300	0,540	0,268	0,374	0,288	0,349
400	0,657	0,376	0,532	0,386	0,438
500	8,873	8,994	8,381	7,912	8,518
600	9,658	9,848	9,527	9,207	9,314
700	10,222	9,956	10,087	12,025	10,548
800	10,628	10,087	10,234	12,156	10,723
900	10,954	10,339	10,446	12,309	10,877
1000	10,955	10,420	10,495	12,362	10,959
1100	10,999	10,589	10,556	12,406	11,080

Cevher örneklerinde kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak % ağırlık azalmasının daha kolay anlaşılması amacı ile Tablo 5-2 deki değerler yardımı ile çizilen grafikler Şekil 5-1 de gösterilmiştir.



Şekil 5-1. Boksit örneklerinin sıcaklık - % ağırlık kaybı ilişkisi.

Her bir cevher numunesi ve harmana ait kalsinasyon eğrileri (Şekil 5-1) incelendiğinde 400 °C ye kadar çok az bir ağırlık azalması gözlenirken, 400-500 °C ler arasında ağırlık azalması büyük bir artış ortaya çıkmaktadır. Toplam ağırlık azalmasının yaklaşık % 80 lik bir kısmı bu sıcaklık aralığında ortaya çıkmaktadır. 500 °C yi takiben ağırlık azalması giderek yavaşlamakta, 900 °C den sonra hemen

hemen bütün numunelerde dehidratasyon ve dekompozisyonun ileri gelen ağırlık azalmaları tamamlanmaktadır.

Yağlıdağ, Göbekdağı, Savran ve Kayaderesi ocaklarından alınan örneklerin kalsinasyon sırasında birbirine paralel davranış göstermeleri nedeni ile çalışmalarda ana materyal olarak bunlardan hazırlanan harman kullanılmıştır. Gerçekten herbir ocaktan alınan örnek ile boksit harmanının kalsinasyonu sonuçları birbirine çok benzemektedir. Ancak Kayaderesi örneğinin toplam kızdırma kaybının diğerlerinden % 1,5-2,0 kadar fazla olması harmanın toplam ağırlık kaybının % 11,08 olarak ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

Boksit harmanının analiz değerleri (Tablo 5-1) incelendiğinde örneğin içerdiği toplam suyun % 9,09 civarında olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda dehidratasyondan ileri gelen ağırlık azalmaları 500-600 °C ler arasında tamamlanmaktadır (Şekil 5-1). 600 °C den itibaren örnekte meydana gelen ağırlık kayıpları, pirit ve karbonatların bozunması sonucu ayrılan SO₂ ve CO₂ in sistemi terketmesinden kaynaklanmaktadır. Eğrinin incelenmesinden de görülebileceği gibi 400 °C ye kadar % 0,50 nin altında gerçekleşen ağırlık kaybı 500 °C de % 8,52, 600 °C de % 9,31 ve 700 °C de de % 10,55 e çıkmaktadır. Bu sıcaklıktan itibaren ise ağırlık kaybı yavaşlayarak 900 °C civarında hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu durumda toplam ağırlık azalmasının % 3,95 lik kısmı 400 °C ye kadar meydana gelirken, 400-700 °C ler arasında ise % 91,25 lik bir kısmı gerçekleşmektedir. Benzer yorumları herbir ocaktan alınan örneklerin kalsinasyonları için yapmak da mümkündür.

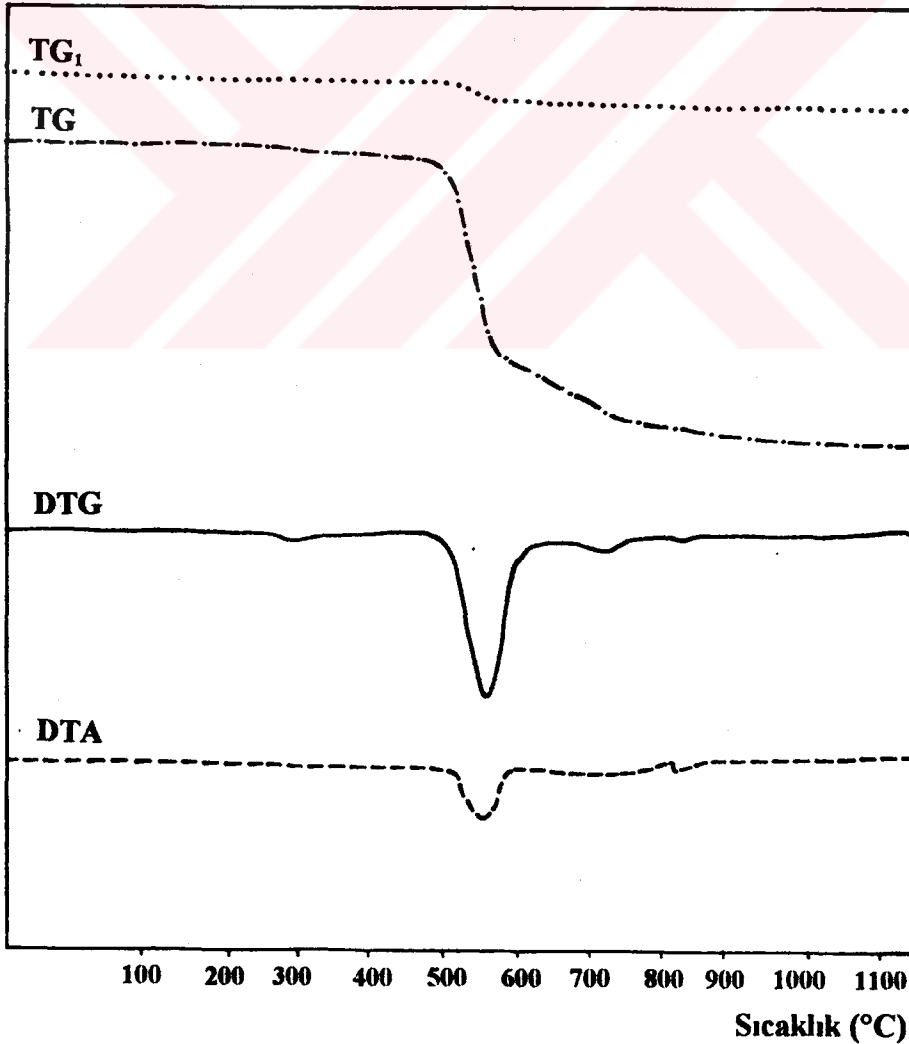
5.1.2. Dinamik Metodla Yapılan Çalışmalar

5.1.2.1. Orjinal Boksit Cevherleri ve Harmanın Kalsinasyonu

Yağlıdağ, Göbekdağı, Savran ve Kayaderesi yataklarından alınan orjinal boksit cevherleri ile bunların harmanına ait dinamik metodla yapılan kalsinasyon çalışmaları sonucu elde edilen TG, DTA ve DTG eğrileri sırasıyla Şekil 5-2, 5-3, 5-4, 5-5 ve 5-6 da verilmiştir. Çalışma sonuçlarının daha iyi anlaşılabilmesi için, bu şekillerde yer alan TG eğrileri yardımıyla herbir örnek için sıcaklığa bağlı olarak ortaya çıkan ağırlık kayıpları hesaplanarak Tablo 5-3 de topluca verilmiştir.

Tablo 5-3. Sıcaklığa bağlı % ağırlık kayıpları.

Kalsinasyon	Ağırlık Kaybı (%)				
Sıcaklığı(°C)	Yağlıdağ	Göbekdağı	Savran	Kayaderesi	Boksit Har.
100	0,063	0,189	-	0,378	0,010
200	0,138	0,440	-	0,755	0,050
300	0,377	0,755	-	1,006	0,126
400	0,753	1,132	-	1,258	0,252
500	2,134	2,264	1,509	2,515	1,032
600	7,781	8,869	8,803	7,922	8,912
700	9,162	9,750	9,507	9,180	9,642
800	9,588	10,190	9,645	11,192	10,760
900	9,889	10,361	9,759	11,318	10,850
1000	10,096	10,373	9,783	11,569	10,911
1100	10,130	10,380	9,808	11,682	10,926
1200	-	-	-	-	10,931

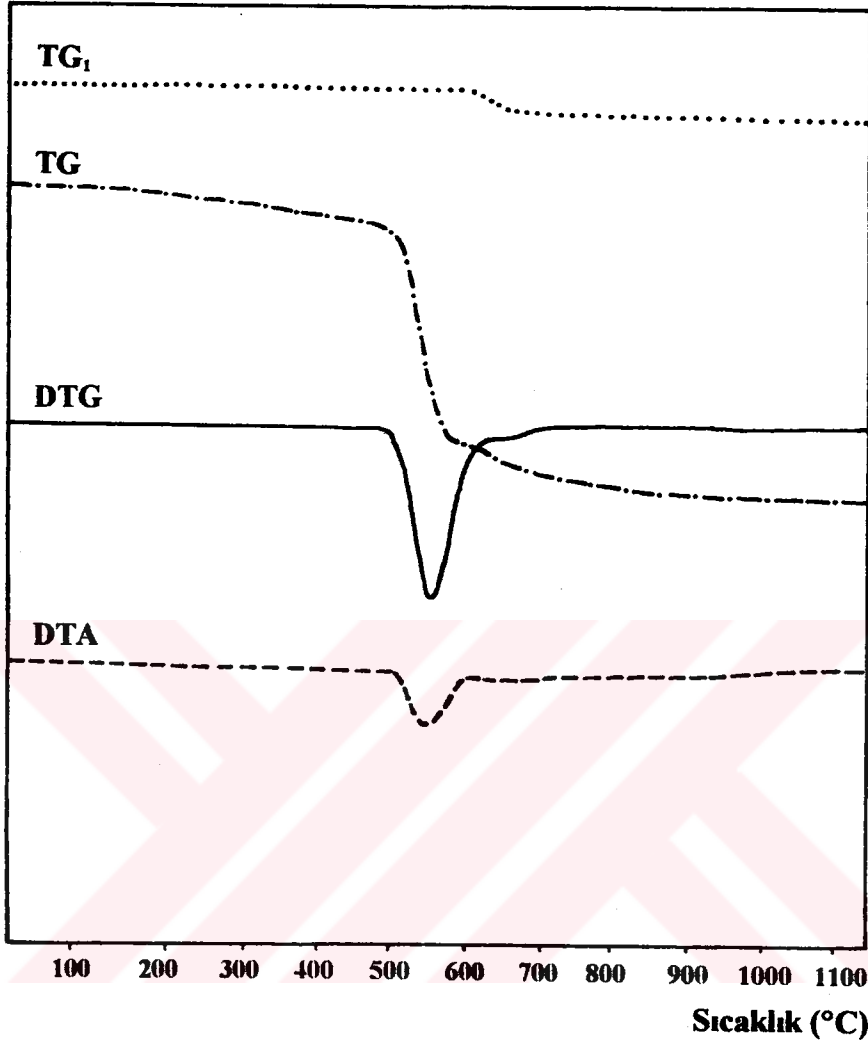


Şekil 5-2. Yağlıdağ boksit cevherinin termal analizi (Örnek=40 mg).

Şekil 5-2 incelendiğinde numunede meydana gelen asıl ağırlık kaybının 490-570 °C ler arasında meydana geldiği görülmektedir. Bu sıcaklıklar arasındaki ağırlık kaybı TG eğrisinden % 6,38 olarak hesaplanmıştır. Bu ağırlık kaybı DTG eğrisinde 490-620 °C ler arasında büyük bir pik halinde, DTA eğrisinde ise 550 °C de en büyük endotermik pik olarak ortaya çıkmaktadır. Böylece mineralin dehidratasyonunun büyük bir kısmı tamamlanmaktadır. Ağırlık azalmasının giderek yavaşladığı ve TG eğrisinde 570-720 °C ler arasında meydana gelen ağırlık kaybı % 2,13 değerinde bulunmuştur. Bu ağırlık kaybının 685-745 °C ler arasında nisbeten hızlı meydana gelişi DTG eğrisinde küçük bir pik halinde kendini göstermektedir. Bu durum DTA eğrisinde net bir şekilde görülmemekle birlikte 715 °C civarında çok küçük yayvan bir pikin varlığından bahsetmek mümkündür. DTA eğrisinde 820 °C de gözükken küçük bir endotermik pik DTG eğrisinde de 805-840 °C ler arasında kendini göstermektedir. Fakat TG eğrisinde ağırlık azalmasına işaret eden belirgin bir durum gözükmemektedir. Bu pikin kalsit yada alunitin dekompozisyonundan ileri geldiğine dair literatürde bilgiler bulunmaktadır [127]. Aynı şekilde DTG eğrisinde 265-300 °C ler arasında gözükken çok küçük bir piki açıklayan herhangi bir pik DTA eğrisinde olmamasına karşın, bu sıcaklık aralığında, boksitte eser miktarda bulunabilecek gipsitin dehidratasyonundan ileri geldiği sanılmaktadır. Asıl ağırlık kayıplarının meydana geldiği 490-720 °C ler arasında ortaya çıkan toplam ağırlık azalması % 8,51 olup, % 10,13 lük toplam ağırlık kaybının % 84 lük bir kısmına karşılık gelmektedir.

Aşağıda Şekil 5-3 de verilen Göbekdağına ait termal analiz eğrileri incelendiğinde, örnekte meydana gelen toplam ağırlık kaybının % 10,38 olduğu görülmektedir. Bu ağırlık kaybının önemli bir kısmı DTG eğrisinde, 495-630 °C ler arasında meydana gelen bir reaksiyonla gerçekleşmektedir. Bu durum, DTA eğrisinde 550 °C de maksimum veren endotermik bir pikle de doğrulanmaktadır. % 7,50 luk bir ağırlık azalmasıyla sonuçlanan bu olay toplam ağırlık azalmasının % 72,29 una karşılık gelmekte olup, diasporite bağlı kimyasal suyun ayrılmasından ileri gelmektedir.

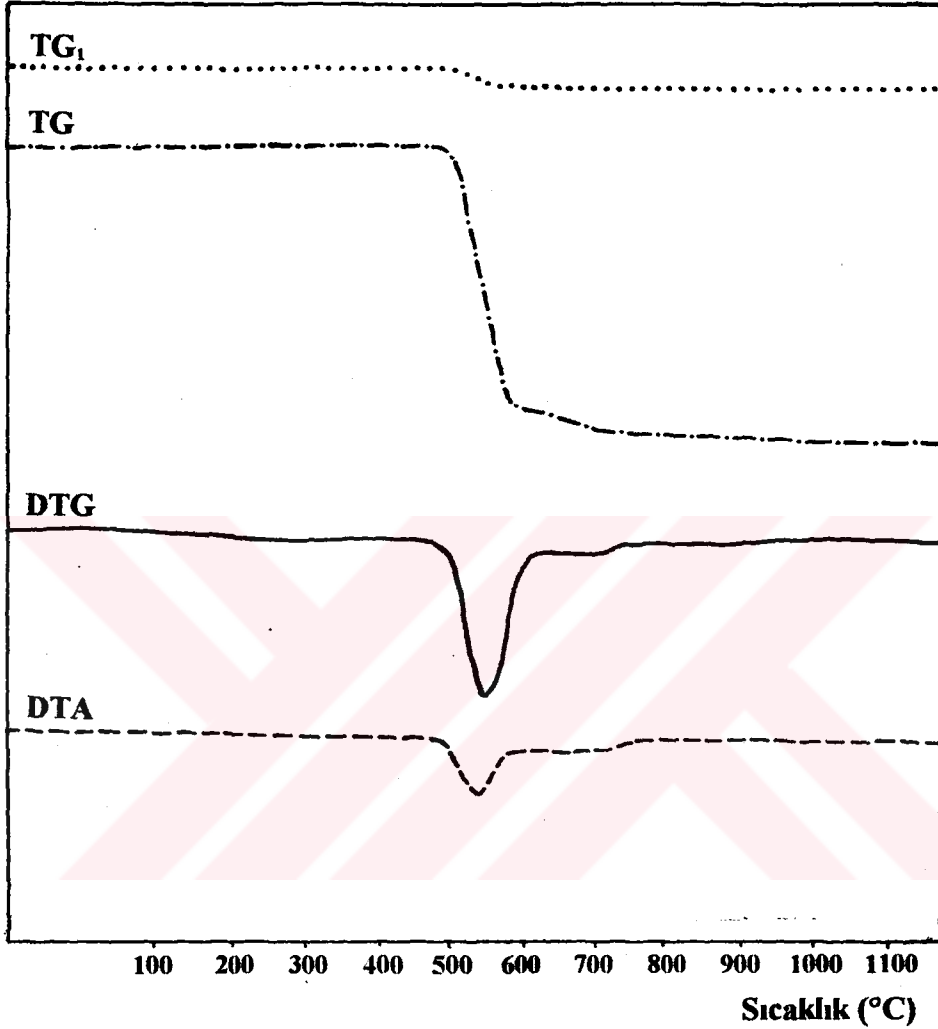
Ağırlık azalmasının geri kalan kısmı 630 °C yi takiben yavaşlayan bir hızla sürmektedir. Bu durum, DTG ve DTA eğrilerinde kendini pek göstermemekte olup, ancak birinci piklerin devamı niteliğinde hafif bir kırılma görülmektedir. Bununla birlikte TG eğrisinde görüldüğü gibi ağırlık azalması yaklaşık 900 °C ye kadar devam etmektedir.



Şekil 5-3. Göbekdağı boksit cevherinin termal analizi (Örnek=40 mg).

Savran yatağı boksit cevherinin termal analizine ait TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıdaki Şekil 5-4 de verilmiştir. TG ve DTG eğrileri yardımıyla hesaplanan toplam ağırlık kaybı % 9,81 olarak bulunmuştur. Bunun büyük bir kısmı DTG eğrisinde 470-625 °C sıcaklıklar arasında maksimum bir pik olarak kendini göstermektedir. Bu olay DTA eğrisinde de 540 °C de endotermik bir pik şeklinde ortaya çıkmıştır. Tanımlanan bu piklerle ortaya çıkan ağırlık kaybı % 9,38 olup toplam ağırlık kaybının % 95,62 sine tekabül etmektedir. Bu ağırlık kaybına sebep olan endotermik olay diasporite bağlı kristal suyunun çıkışına ek olarak, cevherde bir miktar dekompozisyonun da meydana geldiğini ortaya koymaktadır. DTG eğrisinde 625-765 °C ler arasında birinci pikin devamı niteliğinde gözükten olay, DTA eğrisinde 595-765 °C ler arasında yayvan endotermik bir pik olarak kendini

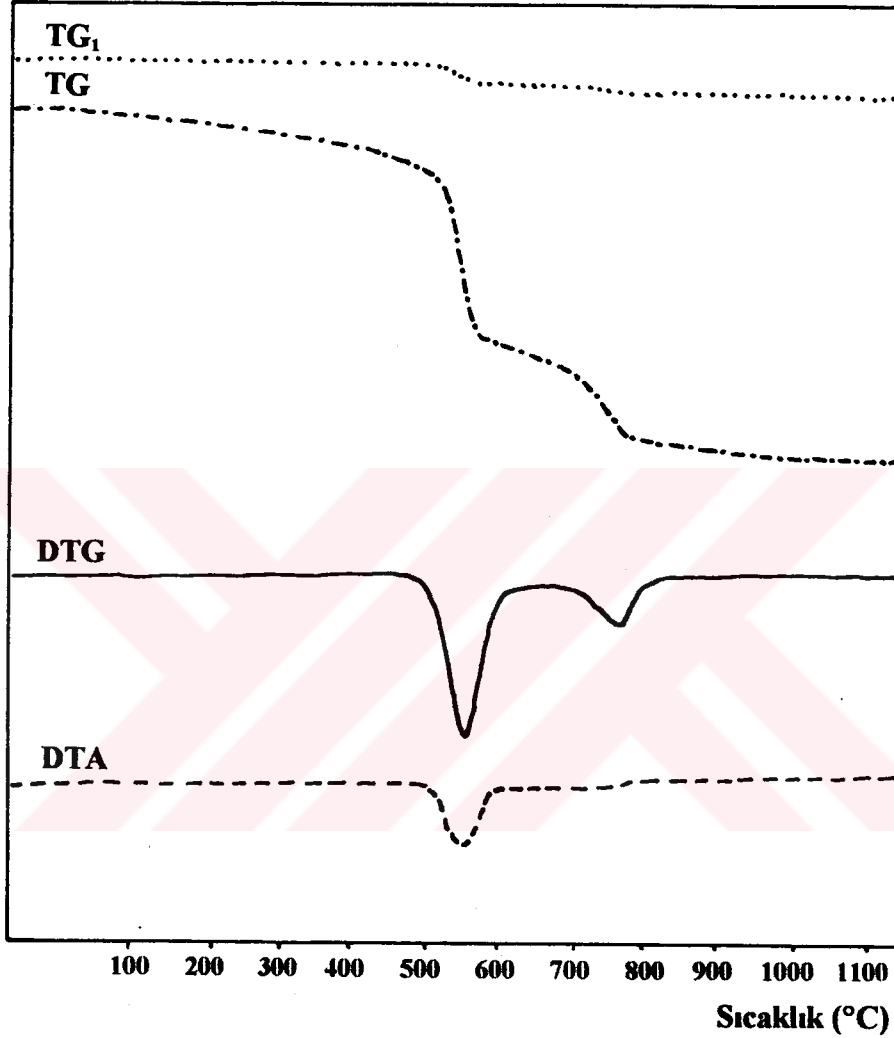
göstermektedir. Bu durumun cevherde bulunabilecek sülfat ve karbonatların bozunmasına ait olabileceği söylenebilir.



Şekil 5-4. Savran boksit cevherinin termal analizi (Örnek=40 mg).

Aşağıda Şekil 5-5 de verilen TG, DTG ve DTA eğrileri Kayaderesi boksit cevherine ait olup, bunlar incelendiğinde toplam ağırlık kaybının % 11,68 olduğu kolayca hesaplanabilir. Bu kaybın büyük bir kısmı DTG eğrisinde 480-645 °C ler arasında ortaya çıkan maksimum bir pik ile meydana gelmektedir. DTA eğrisinde 550 °C de maksimum endotermik bir pik veren bu reaksiyon sonunda meydana gelen ağırlık kaybı % 6,44 kadar olup, toplam ağırlık kaybının % 55,14 ine karşılık gelmektedir. Bundan sonra ağırlık azalmasında bir yavaşlama göze çarpmaktadır. Ancak DTG eğrisinde 690-840 °C ler arasında yeni bir pik ile kendini belli eden nisbeten hızlı ikinci bir ağırlık kaybı olayı TG eğrisinde net bir şekilde gözükmemektedir. Bu durumu, DTA eğrisinde 780 °C de ortaya çıkan yayvan bir

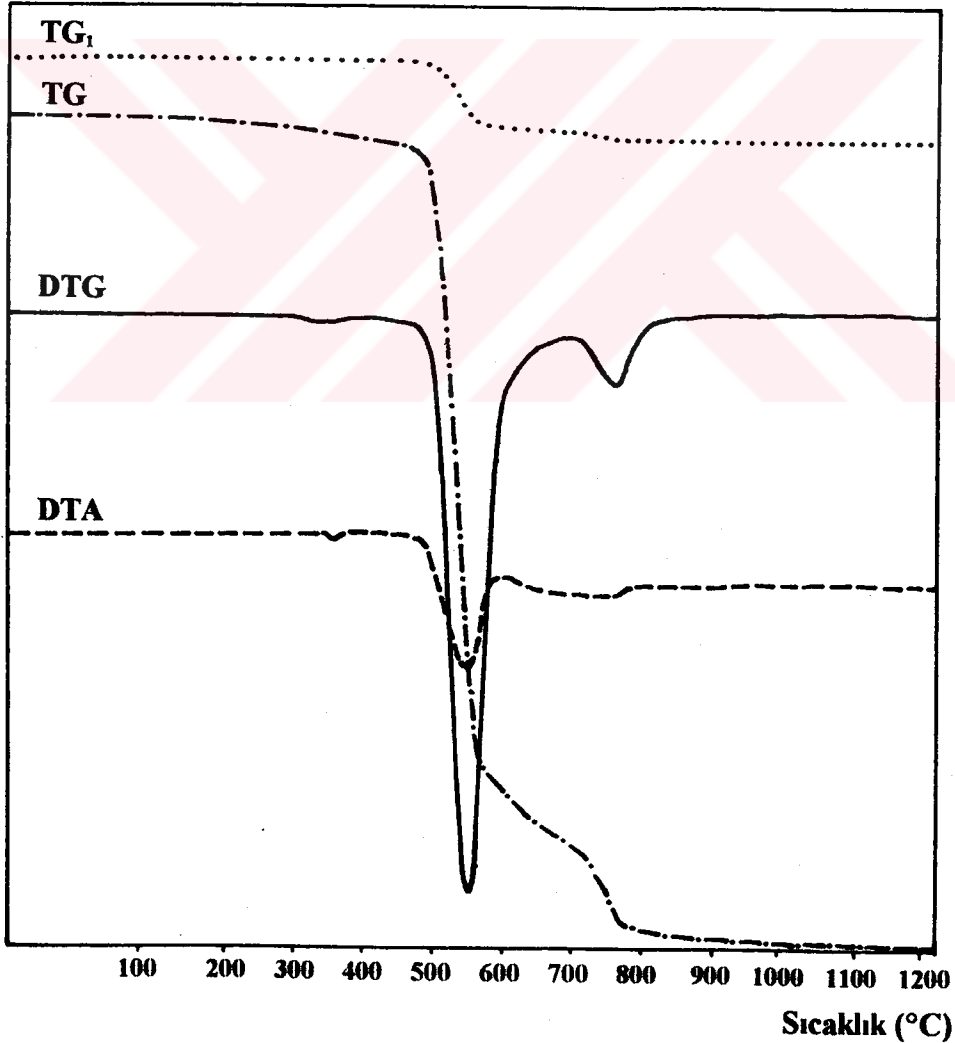
endotermik pik doğrulamaktadır. Bu son olayda toplam ağırlık azalmasının yaklaşık % 24,47 si gerçekleşmekte olup, dehidratasyon olayının tamamlanmasına yakın, dekompozisyon reaksiyonları sonucu ağırlık kaybının ortaya çıktığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5-5. Kayaderesi boksit cevherinin termal analizi (Örnek=40 mg).

Yağlıdağ, Göbekdağı, Savran ve Kayaderesi ocaklarından alınan boksit cevheri örneklerinin karıştırılması ile hazırlanan harmanın dinamik metodla yapılan termal analiz eğrileri Şekil 5-6 da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi boksit harmanının kalsinasyonunda meydana gelen toplam ağırlık azalması % 10,93 olarak bulunmuştur. Bu ağırlık azalmasının yaklaşık % 9,33 lük bir kısmı DTG eğrisinden de görüldüğü gibi 455-700 °C ler arasında gerçekleşmekte olup, toplam ağırlık azalmasının % 85,35 lik bir kısmına karşılık gelmektedir. TG eğrisinde 585 °C ye kadar hızlı bir şekilde devam eden ağırlık kaybı, harmanın kimyasal bileşimi göz önüne alındığında da kolayca hesaplanabileceği gibi, cevherin dehidratasyonunun

tamamlandığını göstermektedir. Bu durum, gene 550 °C de maksimum veren endotermik pikin görüldüğü DTA eğrisi ile de doğrulanmaktadır. 585 °C den sonra 700 °C ye kadar örnekteki ağırlık kaybı yavaş bir hızla sürmektedir. Ancak 700-830 °C ler arasında ağırlık kaybı hızında artış gözlenmektedir. 585 °C yi takiben meydana gelen toplam ağırlık kaybı yaklaşık % 2,00 olup harmanın kimyasal analizinde verilen % CO₂ ve piritten kaynaklanan ağırlık azalmasının toplamına karşılık gelmektedir. Bu durum, cevherdeki SiO₂ ve Fe₂O₃ gibi bileşenlerin katalitik etkisi ile pirit ve karbonatların olması gerekenden daha düşük sıcaklıkta dekompozisyona uğradığını ortaya koymaktadır [134, 135]. DTA eğrisinde görülen ve 585 °C de başlayıp 780 °C de sona eren yayvan endotermik pik, esasında CO₂ ve SO₂ çıkışına ait iki olayın birbirine girişim yapmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5-6. Boksit harmanın termal analizi (Örnek=100 mg).

5.1.2.2. Alkali Katkılı Boksit Harmanının Kalsinasyonu

Boksit harmanının içerdği bileşenleri alkali aluminat, silikat, ferrat ve titanat oluşturmak için gereken alkali (CaO ve/veya Na_2CO_3) değişik mol fraksiyonlarında katılarak hazırlanmış örnekler ile esas kısm 4.2.2 de anlatıldığı gibi, termal analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda detaylı bir şekilde irdelenmiş bulunmaktadır. Ancak her bir çalışmada elde edilen grafiklerin ayrı ayrı incelenmesine geçmeden önce, özellikle ağırlık kayıplarının daha iyi mukayese edilmesi amacıyla, TG eğrileri yardımıyla sıcaklığa bağlı ağırlık kayıpları hesaplanarak aşağıda bir tablo halinde verilmiştir (Tablo 5-4).

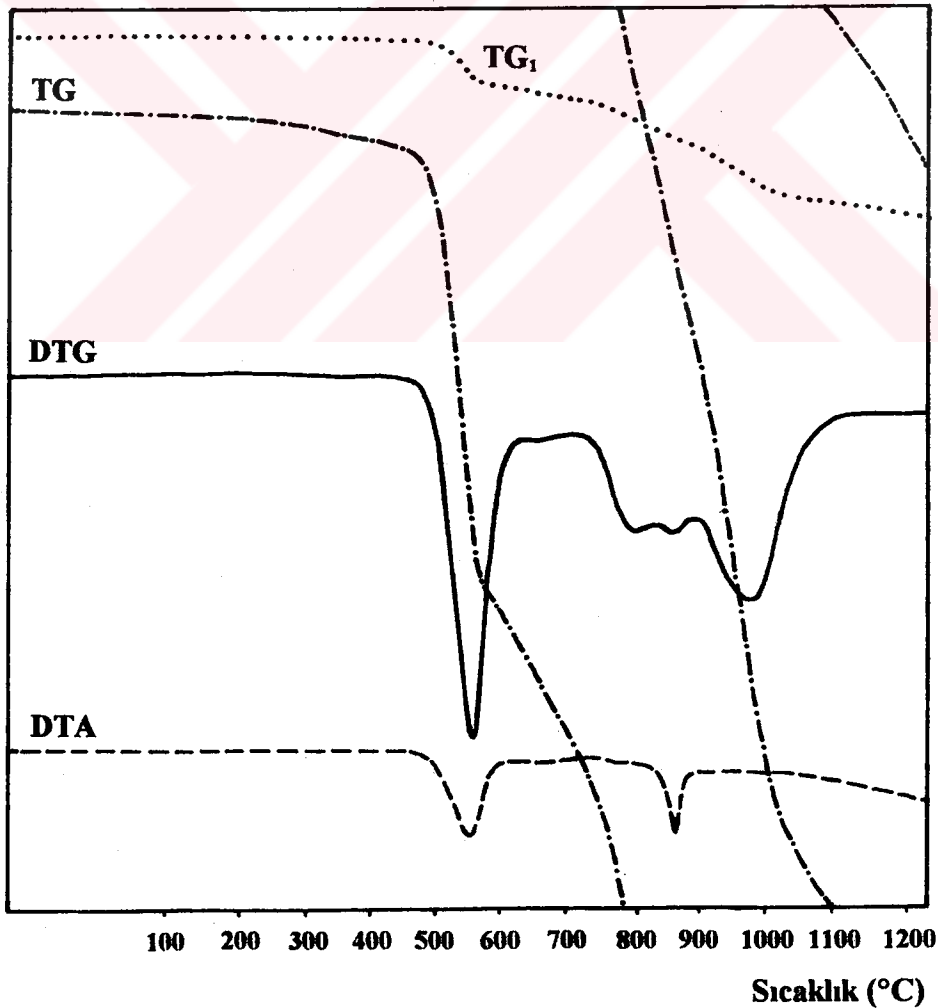
Tablo 5-4. Alkali katkı boksitin sıcaklığa bağlı % ağırlık kayıpları.

Kalsinasyon	Ağırlık Kaybı (%)						
Sıcaklığı(°C)	$X_{\text{CaO}:0,0}$	$X_{\text{CaO}:0,2}$	$X_{\text{CaO}:0,4}$	$X_{\text{CaO}:0,5}$	$X_{\text{CaO}:0,6}$	$X_{\text{CaO}:0,8}$	$X_{\text{CaO}:1,0}$
100	0,026	0,040	0,101	0,438	0,130	0,141	0,015
200	0,079	0,045	0,176	3,435	0,191	0,241	0,035
300	0,026	0,096	0,211	3,591	0,236	0,327	0,075
400	0,414	0,221	0,279	3,697	0,261	0,412	0,135
500	1,023	1,202	2,253	5,165	3,862	4,476	4,326
600	6,981	6,619	6,698	9,418	8,276	9,280	11,516
700	8,654	8,380	7,829	10,929	9,230	10,033	12,370
800	12,016	11,036	11,374	14,504	13,368	15,615	15,732
900	15,824	16,619	17,618	21,888	19,111	21,704	16,946
1000	21,950	21,574	21,027	26,224	22,557	21,940	17,001
1100	23,576	25,648	24,567	26,783	22,803	22,131	17,023
1200	25,130	26,540	24,620	27,032	22,943	22,181	17,036

CaO mol kesrinin sıfır ($X_{\text{Na}_2\text{CO}_3:1,0}$) olduğu yani sadece soda katılarak hazırlanan örneğin kalsinasyonu sonucu elde edilen TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 5-7 de verilmiştir (Örnek=100 mg). Eğriler incelendiğinde toplam ağırlık kaybının 1200 °C civarında % 25,13 olduğu görülmektedir. TG ve DTG eğrileri incelendiğinde ağırlık azalması 460 °C yi takiben hızlı bir şekilde meydana gelerek, örnekte % 6,53 lük ağırlık kaybı ortaya çıkmakta ve bu durum 570 °C yi takiben yavaşlamaktadır. Bu ağırlık azalması alınan karışımdaki orjinal boksit bazına göre hesaplanacak olursa % 13,20 değeri bulunmaktadır. Halbuki orjinal boksit harmanının toplam ağırlık kaybı % 10,93 olarak bulunmuştur. Bu durum söz konusu sıcaklık aralığında boksitin dehidratasyonuna, sodanın dekompozisyonunun da eşlik ettiğini göstermektedir. Bu olay DTG eğrisinde 460-620 °C ler arasında büyük bir pik ve DTA eğrisinde 555 °C de maksimum veren endotermik bir pik

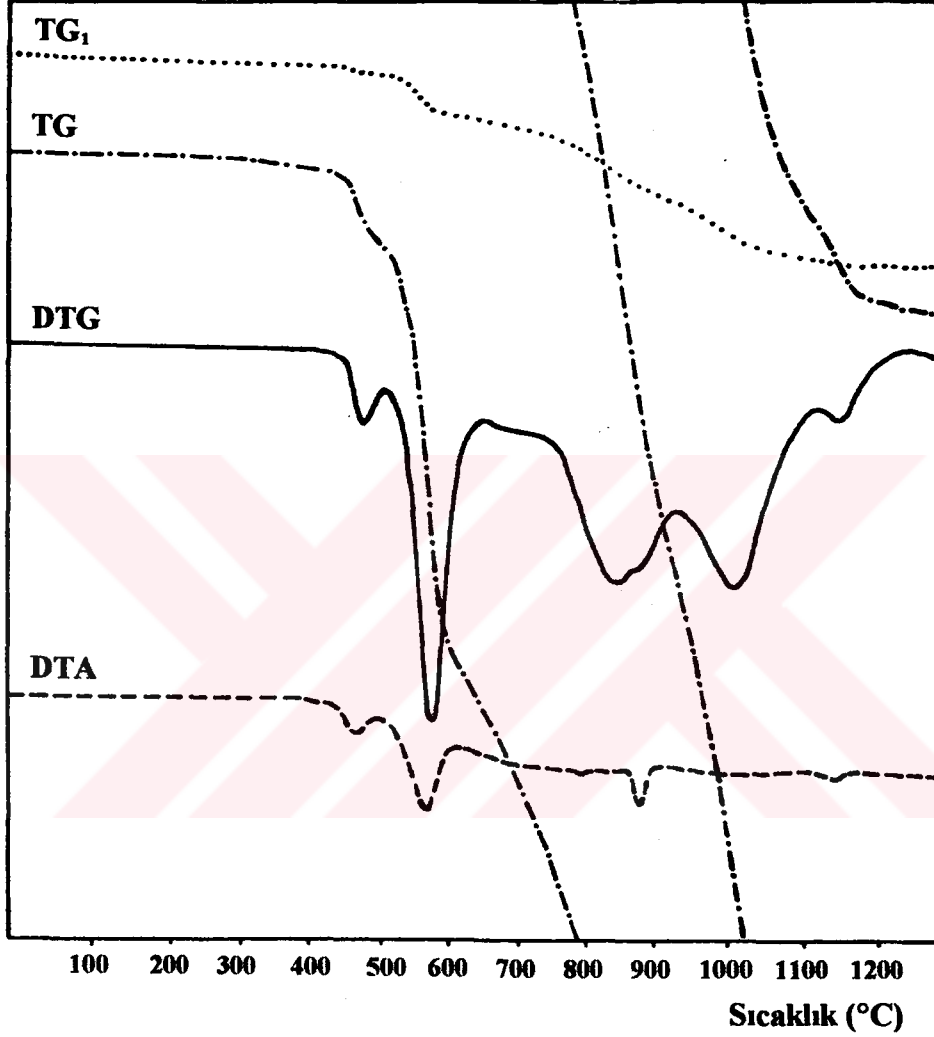
şeklinde kendini göstermektedir. Literatürde sodanın 851 °C de eridiği daha sonraki sıcaklıklarda dekompozisyona uğradığı belirtilmiştir. Yapılan çalışmada ise boksitin 570 °C ye kadar olan dehidratasyonuna sodanın bozunmasının eşlik etmesi, boksitin içerdiği bileşenlerin katalitik etkisi ile açıklanabilir.

570 °C den itibaren TG eğrisinin görünüşü Şekil 5-6 da verilen orjinal boksit harmanının TG eğrisine benzemesine rağmen, burada ağırlık azalması ciddi bir şekilde artış göstermektedir. 570-1200 °C sıcaklıklar arasında toplam ağırlık kaybı % 18,60 olmasına rağmen, bu olayın hala tamamlanmadığı eğrilerden anlaşılmaktadır. TG eğrisinde ağırlık kaybının ikinci kez hızlandığı, 725 °C den itibaren DTG eğrisinde irili ufaklı peşpeşe 3 pikin olduğu görülmektedir. DTA eğrisinde ise 860 °C de maksimum veren endotermik pik sodanın yada katı fazda oluşan bazı ürünlerin erimesi ile açıklanabilir.



Şekil 5-7. $X_{CaO}:0,0$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu.

CaO mol kesri 0,2 ($X_{Na_2CO_3}:0,8$) olacak şekilde alkali katılarak hazırlanan örneğin termal analiz sonucu elde edilen TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 5-8 de verilmiştir (Örnek=100 mg).



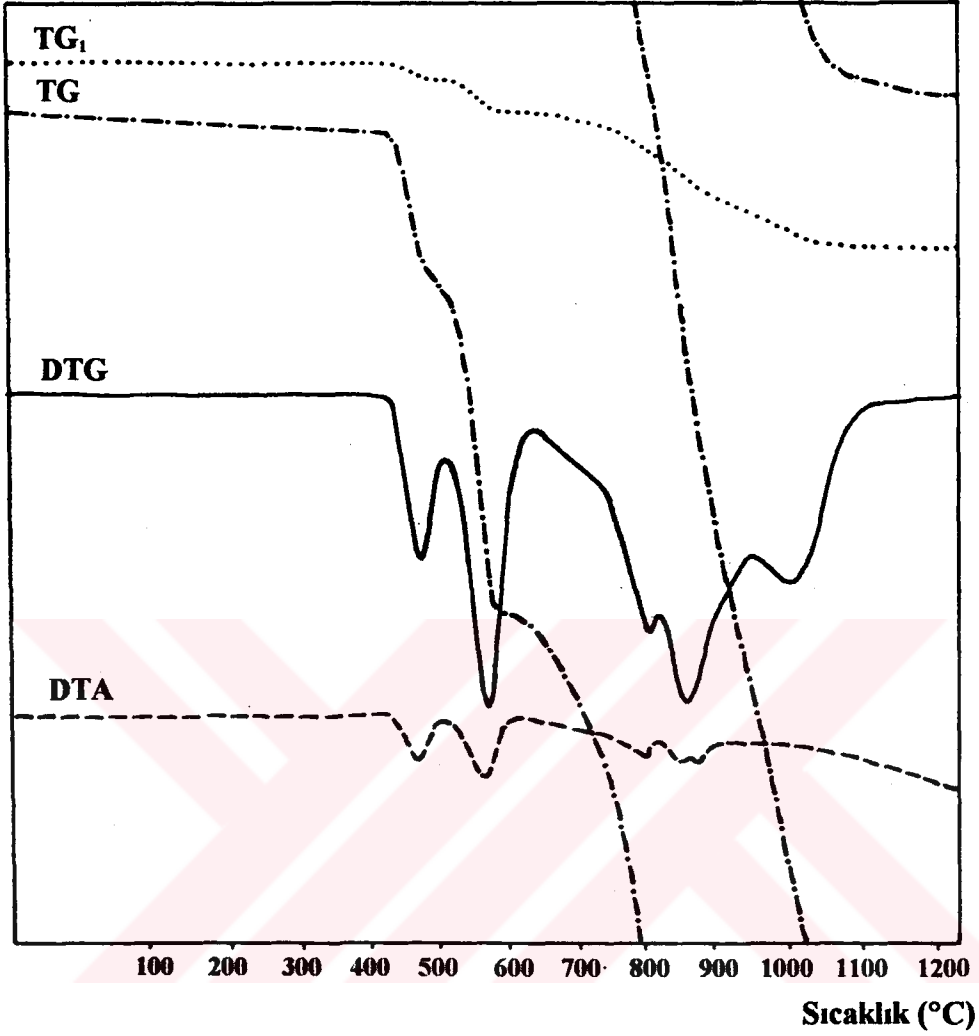
Şekil 5-8. $X_{CaO}:0,2$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu.

Şekil 5-8 den görüldüğü gibi numunenin toplam % 26,54 oranında bir ağırlık kaybına uğradığı, bunun 440 °C den başlayarak 1200 °C ye kadar sürdüğü anlaşılmaktadır. Ağırlık azalmasının hızlı geliştiği bölgeler DTG eğrisinde 440-500, 500-645, 735-930, 930-1110 ve 1110-1200 °C ler arasında peşpeşe pikler halinde görülmektedir. DTA eğrisinde ise, görülen irili ufaklı bütün pikler endotermik olup 460, 570, 880 ve 1130 °C lerde maksimum vermektedir. Bunlardan en ilgi çeken 460 °C de ortaya çıkan pik olup, sadece soda ilavesi yapılmış boksitin termal analizinde (Şekil 5-7) böyle bir pik yer almamaktadır. Bu farklılığın CaO ilavesinden kaynaklandığı açıktır. CaO in gerek bulunduğu şartlarda gerekse boksitle

öğütülmesi sırasında çevreden nem absorblayarak kısmen Ca(OH)_2 haline dönüştüğü ve kısmen de boksitteki Al_2O_3 ile hidrate bileşikleri oluşturduğu düşünülmektedir. Bu muhtemel bileşikler $460\text{ }^\circ\text{C}$ de maksimum veren endotermik pikin belirttiği reaksiyon sonucu dehidratasyona uğramaktadır. DTG eğrisinde $500\text{--}645\text{ }^\circ\text{C}$ ler arasında ortaya çıkan ağırlık kaybı, yapılan hesaplamalar sonunda boksitin dehidratasyonuna paralel bir şekilde sodanın da dekompozisyona uğradığını ortaya koymaktadır. Bu durum DTA eğrisinde $570\text{ }^\circ\text{C}$ deki pik ile belirgin bir hal almaktadır. $930\text{ }^\circ\text{C}$ den sonra meydana gelen ağırlık azalması soda ve boksitin dekompozisyonuna ilave olarak ortamda oluşan Na_2O in süblimleşmesine karşılık gelmektedir. TG eğrisinin son kısmında yer alan ve DTG de $1100\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ ler arasında pik verecek şekilde ortaya çıkan ağırlık kaybı gene Na_2O in süblimasyonu ile ilgilidir. Bu olay DTA eğrisinde $1130\text{ }^\circ\text{C}$ de küçük bir endotermik pik ile doğrulanmakta ve arı sodyum oksidin $917\text{ }^\circ\text{C}$ yi takiben süblimleşeceği de literatürde belirtilmiş bulunmaktadır.

CaO mol kesrinin 0,4 olduğu boksit harmanının termal analizi sonucu elde edilen TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 5-9 da verilmiştir (Örnek=100 mg). Şekil 5-9 un incelenmesi sonucu TG eğrisi yardımıyla toplam ağırlık kaybı % 24,62 olarak hesaplanmıştır. DTG eğrisinde $425\text{--}515\text{ }^\circ\text{C}$ ler arasında pik veren ağırlık kaybı hidratize olmuş CaO in dehidratasyonuna ait olup toplam % 2,15 ağırlık kaybına tekabül etmektedir. Bu olay DTA eğrisinde $470\text{ }^\circ\text{C}$ de endotermik pik şeklinde ortaya çıkmaktadır. DTG eğrisinde $515\text{--}630\text{ }^\circ\text{C}$ ler arasında ortaya çıkan pike karşılık gelen ağırlık kaybı TG eğrisinden hesaplanmış ve bunun karışımındaki boksitin dehidratasyonuna ait olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca DTA eğrisinde bu olayı karakterize eden endotermik pikin $570\text{ }^\circ\text{C}$ de ortaya çıkması olayı doğrulamaktadır. DTG eğrisinde $630\text{--}820$ ve $820\text{--}960\text{ }^\circ\text{C}$ lerde ortaya çıkan piklerden hesaplanan ağırlık kayıpları boksit ve sodanın dekompozisyonuna ait olup, DTA eğrisinde 800 ve $870\text{ }^\circ\text{C}$ lerde maksimum veren endotermik pikler halinde gözükmemektedir. $960\text{--}1110\text{ }^\circ\text{C}$ ler arasında meydana gelen ağırlık kaybı soda dekompozisyonu sonucu oluşan Na_2O in süblimasyonu ile açıklanabilir.

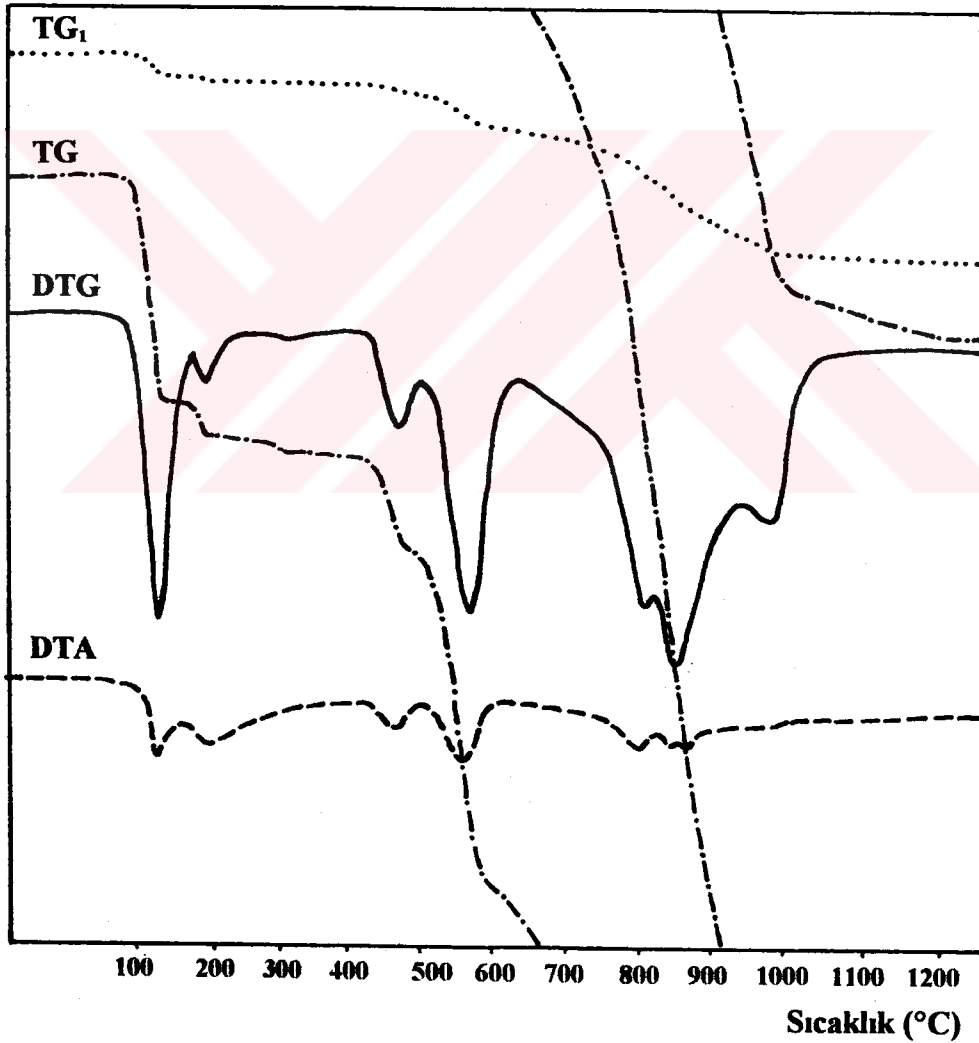
CaO mol kesri 0,5 olacak şekilde CaO ve Na_2CO_3 katılmış boksit harmanının kalsinasyonuna ait termal analiz eğrileri Şekil 5-10 da verilmiştir (Örnek=100 mg). Şekilden de görüldüğü gibi herhangi bir ön işlem uygulanmamış karışımın oda sıcaklığından itibaren meydana gelen toplam ağırlık azalması % 27,03 olarak hesaplanmıştır. DTG eğrisinde $80\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ ler arasında meydana gelen pikin ortaya



Şekil 5-9. $X_{CaO}:0,4$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu.

koyduğu ağırlık kaybı TG eğrisinden % 3,05 olarak hesaplanmış olup, karışımın absorblanmış olduğu fiziksel suyun ayrılmasına aittir. Olayı tanımlayan endotermik pik DTA eğrisinde 130 °C de maksimum vermektedir. DTG eğrisinde 180 °C yi takiben meydana gelen pikin ortaya koyduğu ağırlık kaybı TG eğrisinden % 0,58 olarak hesaplanmıştır. DTA eğrisinde 200 °C de ortaya çıkan bu olay, karışıma, özellikle CaO e sıkıca bağlı nemin uzaklaşmasına aittir. Bu reaksiyonun tamamlanması 430 °C ye kadar sürmektedir. DTG eğrisinde 430-515 °C ler arasında ortaya çıkan pikin tanımladığı ağırlık kaybı DTG eğrisinden % 1,50 olarak hesaplanmış olup, ortamda oluşan $Ca(OH)_2$ in dehidratasyonu ile ilgilidir. Bu reaksiyon DTA eğrisinde 470 °C de ortaya çıkan bir pik ile görülmektedir. Bu tür karışımlarda oluşan $Ca(OH)_2$ ve hidratize ürünlerin 400-600 °C ler arasında dehidratasyona uğradığına dair bilgiler literatürde bulunmaktadır [136]. DTG

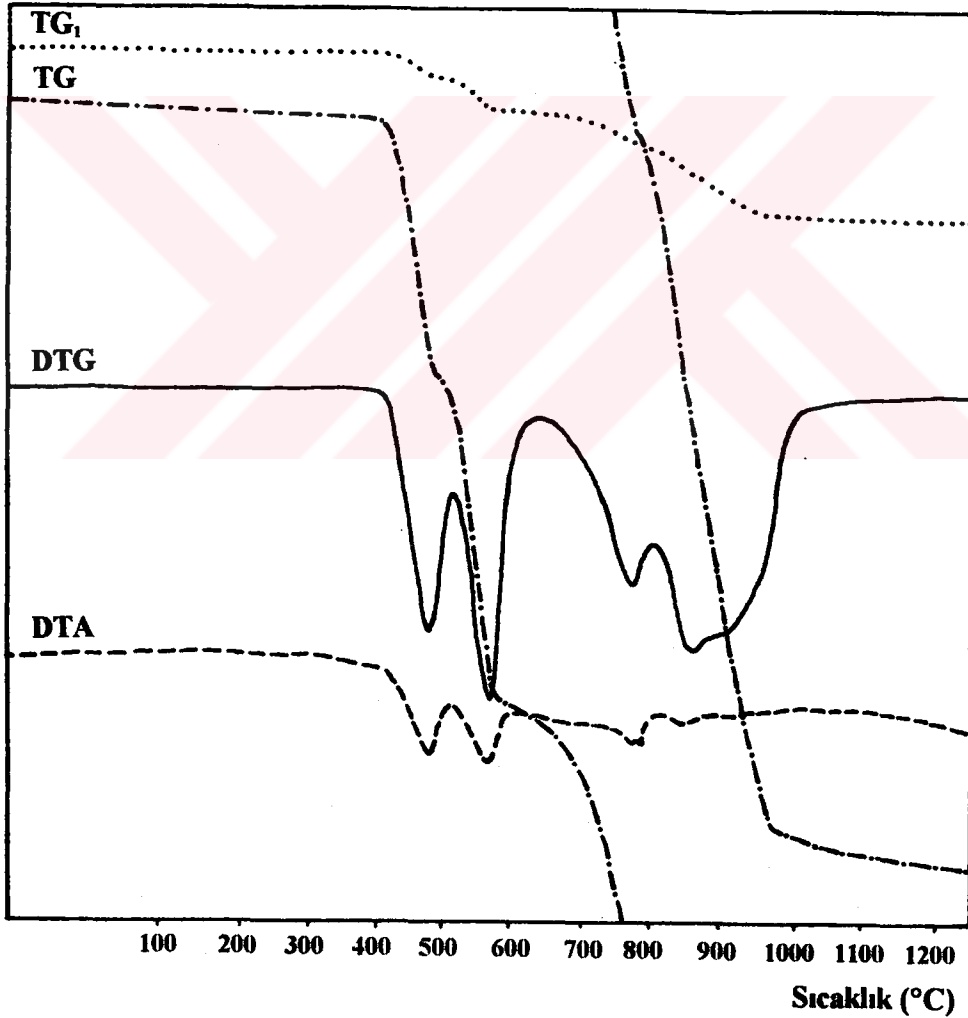
eğrisinde 515-645 °C ler arasında kendini gösteren reaksiyon sonucunda meydana gelen ağırlık kaybı TG eğrisinden % 4,68 olarak hesaplanmıştır. Bu değer boksitin dehidratasyonuna ait olup, DTA eğrisinde 570 °C de endotermik bir pik vermiştir. 645-950 °C ler arasında meydana gelen reaksiyonlarda boksitin dekompozisyonuna ilave olarak sodanın dekompozisyonu da olmaktadır. Bu sırada DTA eğrisinde 805, 850 ve 875 °C lerde küçük endotermik pikler yer almaktadır. Bu piklerin irili ufaklı olmasının sebebi, boksit ve sodanın dekompozisyonuna paralel olarak ekzotermik reaksiyon ile oluşacak bileşikler nedeni ile ekzotermik ve endotermik olayların çakışması şeklinde açıklanabilir. 950 °C yi takiben meydana gelen olayın ortamdaki Na_2O in süblimasyonu ile ilgili olduğu daha önce de belirtilmiştir.



Şekil 5-10. $X_{\text{CaO}}:0,5$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu.

CaO mol kesri 0,6 olacak şekilde CaO ve Na_2CO_3 katılmış boksit harmanının termal analiz eğrileri Şekil 5-11 de verilmiştir (Örnek=100 mg). Toplam ağırlık

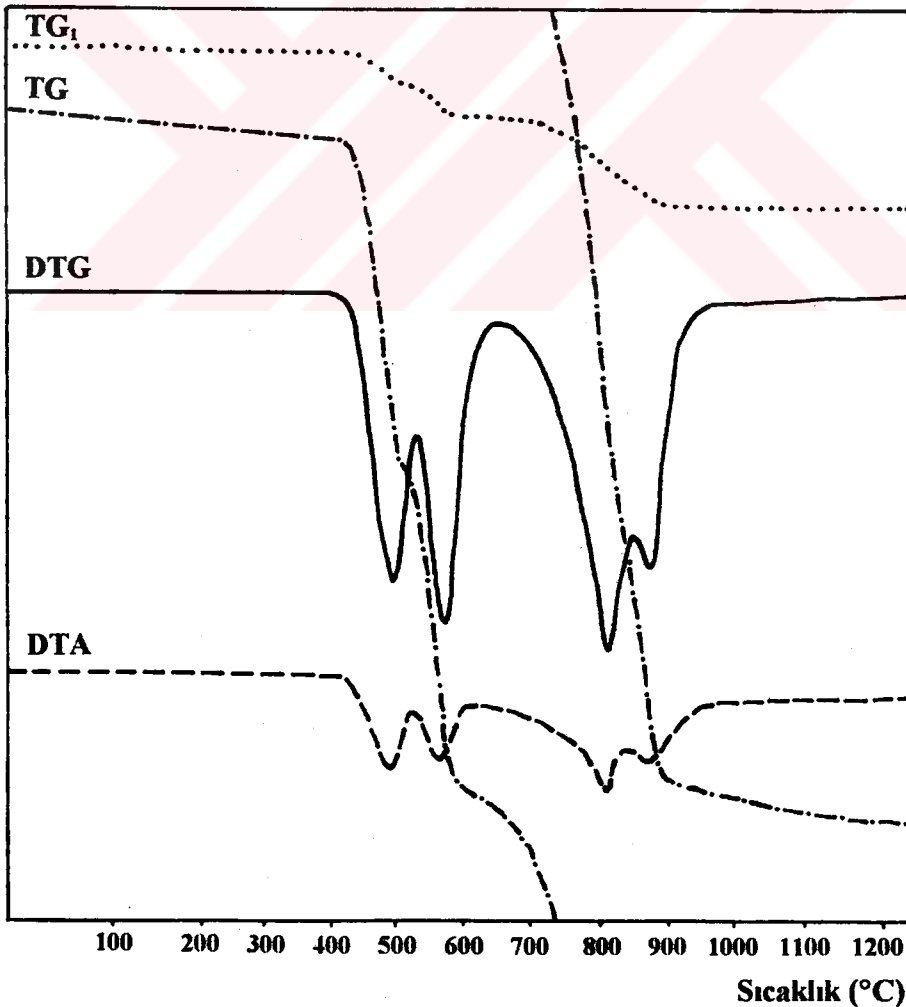
kaybının % 22,94 olduğu Şekil 5-11 deki TG eğrisinden hesaplanmıştır. 410-515 °C ler arasında meydana gelen ilk ağırlık kaybı karışımdaki nemin ve oluşan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in ayrışmasına ait olup DTA eğrisinde 480 °C de endotermik bir pik şeklinde gözükmemektedir. 515 °C yi takiben meydana gelen ağırlık azalması boksitin dehidratasyonuna ait olup, DTA eğrisinde 560 °C de maksimum veren endotermik bir pik şeklinde ortaya çıkmaktadır. Ancak TG eğrisinden hesaplanan miktardan boksitin dehidratasyonunun hala tamamlanmadığı saptanmıştır. 640-890 °C ler arasında hızla meydana gelen ağırlık kayıpları sonunda boksitin dehidratasyonunu takiben dekompozisyonu ile birlikte bir miktar sodanın dekompozisyonunun da gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu arada meydana gelen olaylar DTA eğrisinde 780 ve 850 °C lerde endotermik pikler halinde ortaya çıkmıştır.



Şekil 5-11. $X_{\text{CaO}}:0,6$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu.

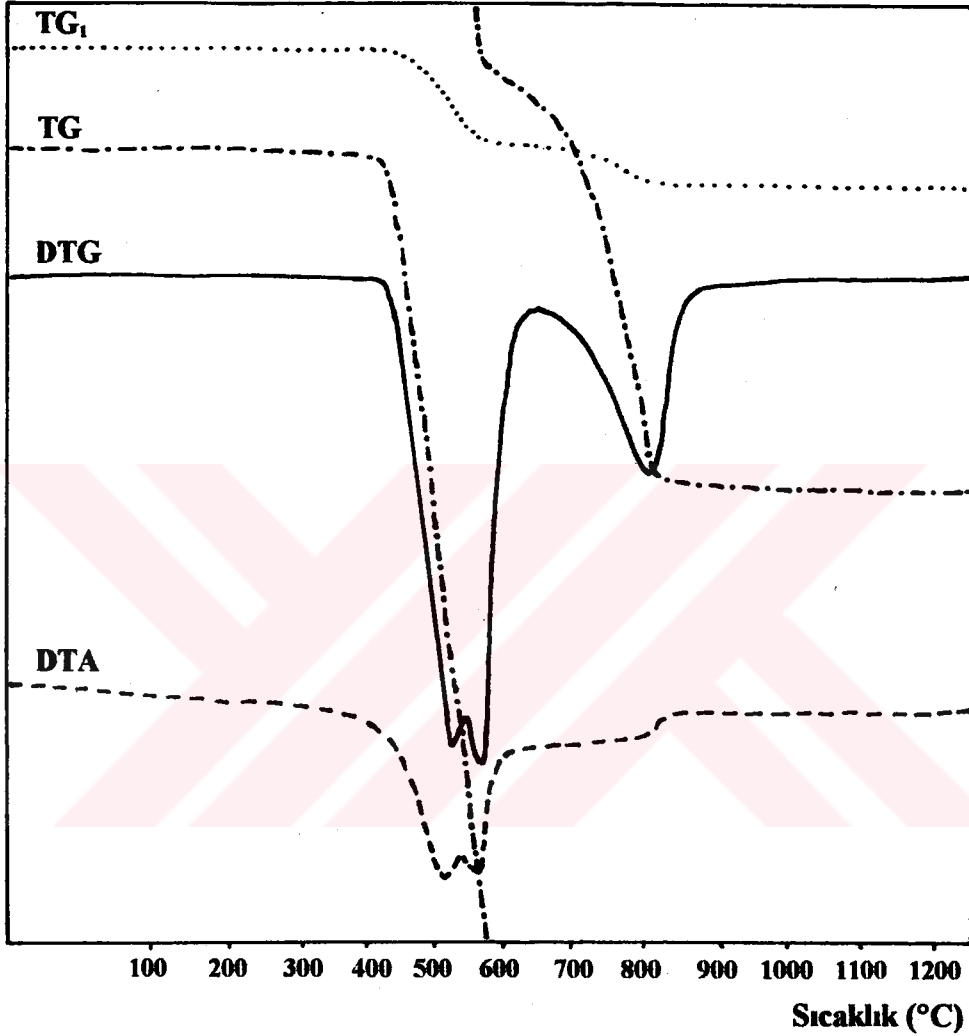
CaO mol kesri 0,8 olacak biçimde CaO ve Na_2CO_3 katılmış boksit harmanının termal analizine ait eğriler Şekil 5-12 de verilmiştir (Örnek=100 mg). Aşağıda

Şekil 5-12 de TG eğrisinin ortaya koyduğu toplam ağırlık kaybı % 22,18 olarak hesaplanmıştır. DTG eğrisinde 420-535 °C ler arasında pik verecek şekilde gelişen ilk ağırlık kaybı TG eğrisinden % 5,28 olarak bulunmuş olup, karışımın absorblanmış olduğu fiziksel su ve oluşan kalsiyum hidroksitin dehidratasyonuna aittir. Endotermik olan bu olay DTA eğrisinde 490 °C de maksimum veren bir pik halinde gözükmemektedir. DTG eğrisinde 535-655 °C ler arasında yer alan pikin belirlediği ikinci ağırlık kaybı boksitin dehidratasyonuna ait olup, DTA eğrisinde 570 °C de endotermik bir pik vermiştir. Ancak yapılan hesaplamalar boksitin dehidratasyonunun bu sıcaklık aralığında bitmediği ve yavaş bir hızla devam ettiği bulunmuştur. 655 °C den sonra meydana gelen ağırlık kayıpları boksitin dekompozisyonu, sodanın dekompozisyonu ve oluşan Na_2O in süblimasyonuna ait olup, reaksiyonlar birbiri içine girmiş durumdadır. Boksit ve sodanın dekompozisyonunu karakterize eden endotermik pik 810 °C de ve Na_2O in süblimasyonunu karakterize eden pik ise 875 °C civarında gözükmemektedir.



Şekil 5-12. $\text{X}_{\text{CaO}}:0,8$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu.

CaO mol kesrinin 1,0 olduğu yani sadece CaO katılarak hazırlanan boksit harmanının kalsinasyonu sonucu elde edilen TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 5-13 de verilmiştir (Örnek=100 mg).



Şekil 5-13. $X_{CaO}:1,0$ şeklinde alkali katılmış boksitin kalsinasyonu.

Eğrilerin incelenmesiyle toplam ağırlık kaybı % 17,04 olarak bulunmuştur. DTG eğrisinde 410-530 ve 530-640 °C ler arasında iki önemli ağırlık kaybını belirten pik birbirine girmiş durumdadır. Bu bölgeye ait TG eğrisinden hesaplanan ağırlık kaybı fiziksel su, kalsiyum oksidin absorbladığı su ve kısmen de boksitin dehidratasyonuna ait olmaktadır. Bu olaylara ait endotermik reaksiyonları belirten pikler DTA eğrisinde de hemen hemen birleşmiş durumdadır. DTG eğrisinde 640-880 °C ler arasında meydana gelen pike karşılık gelen ağırlık kaybı TG eğrisinden hesaplanarak % 5,28 olarak bulunmuştur. Karışımında bulunan boksitin dekompozisyonundan ileri gelecek maksimum ağırlık kaybı analiz değerlerinden

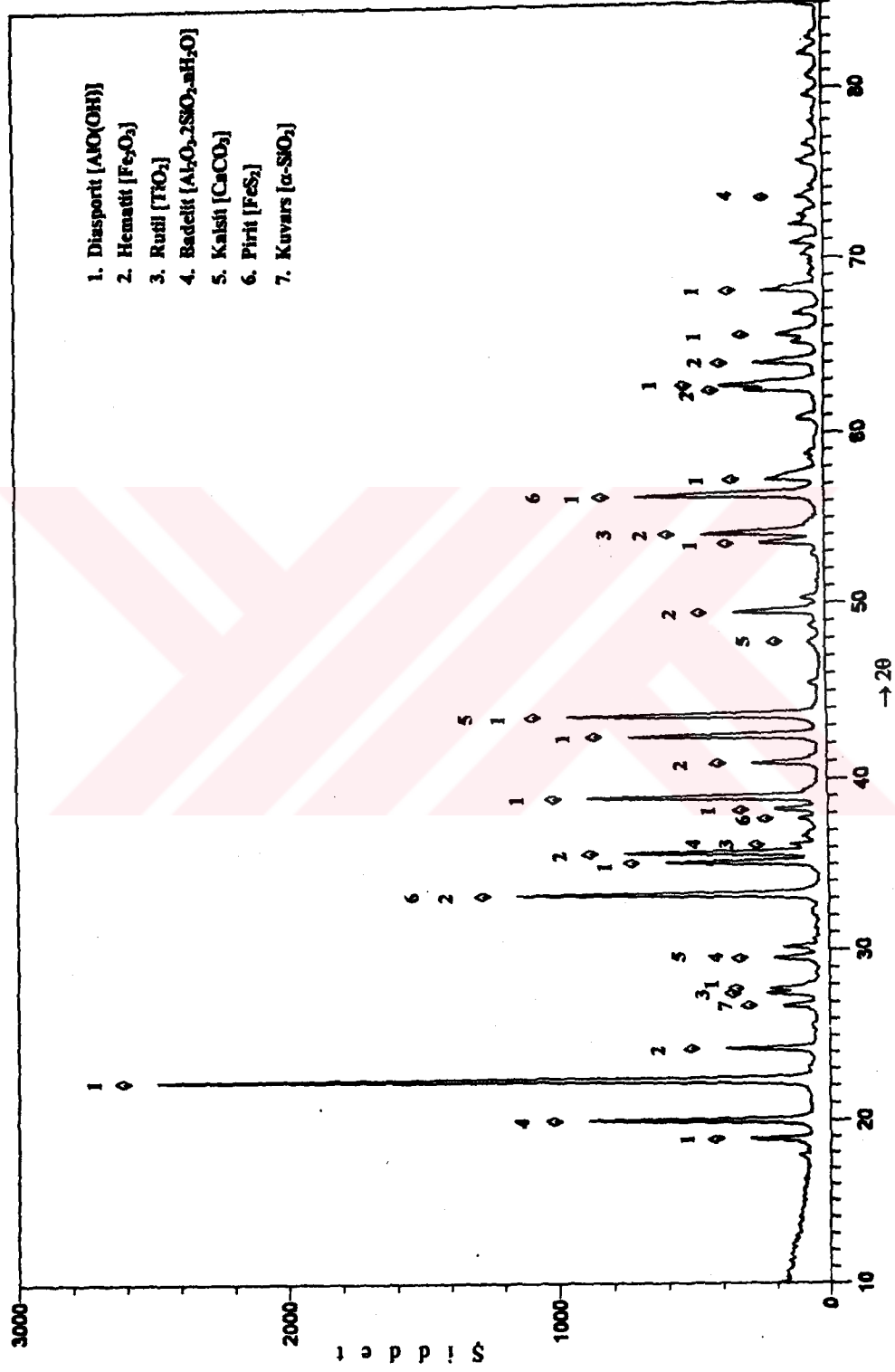
% 1,28 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden anlaşıldığı gibi, boksitin dehidratasyonunun son bölgede de devam ettiği anlaşılmaktadır. Daha önce belirtilen sodalı karışımlara ait grafiklerde, TG eğrisinde son ağırlık kaybına karşılık gelen, DTG eğrisinde görülen parçalanmalar burada gözükmemektedir. Bu da önceki çalışmalarda belirtilen Na_2O süblimasyonunu doğrulamaktadır. 900 °C yi takiben karışımın kararlılık kazandığı eğrilerden anlaşılmaktadır.

Alkali katkılı boksit numunelerinin termal analiz eğrileri incelendiğinde, DTA eğrilerinde görülen boksitin dehidratasyonuna ait endotermik piklerin maksimumlarını gösteren sıcaklıklar, CaO katılmış karışımlarda daha yüksek olmaktadır. Diğer taraftan CaO katılmış örneklerde boksitin dehidratasyonundan önce meydana gelen ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in dehidratasyonuna ait endotermik pik sıcaklıkları, katılan CaO miktarına paralel olarak artış göstermektedir. DTA eğrileri topluca değerlendirildiğinde, CaO 0,2 mol fraksiyonunda katıldığı zaman 460 °C de ortaya çıkan bu pikin 0,4 mol fraksiyonunda 470, 0,6 mol fraksiyonunda 480, 0,8 mol fraksiyonunda 490 ve 1,0 mol fraksiyonunda ise 505 °C olduğu anlaşılmaktadır.

Orjinal boksit numunesinin kalsinasyonu incelendiğinde dehidratasyon ve dekompozisyona ait reaksiyonların 800 °C yi takiben bittiği gözlenmiştir. Aynı durum sadece CaO ilave edilmiş karışımda da gözlenmekte olup, tüm reaksiyonlar 850 °C civarında tamamlanmış olmaktadır. Halbuki sadece soda ve değişik mol fraksiyonlarında CaO ve Na_2CO_3 katılmış boksit harmanlarının kalsinasyonları sırasında ağırlık kayıpları ile sonuçlanan reaksiyonların tamamlanmaları 1200 °C ye kadar sürmektedir. Bu da sodanın dekompozisyonu ve oluşan Na_2O in süblimasyonunun bir sonucudur.

5.2. X-IŞINI KIRINIM ÇALIŞMALARI

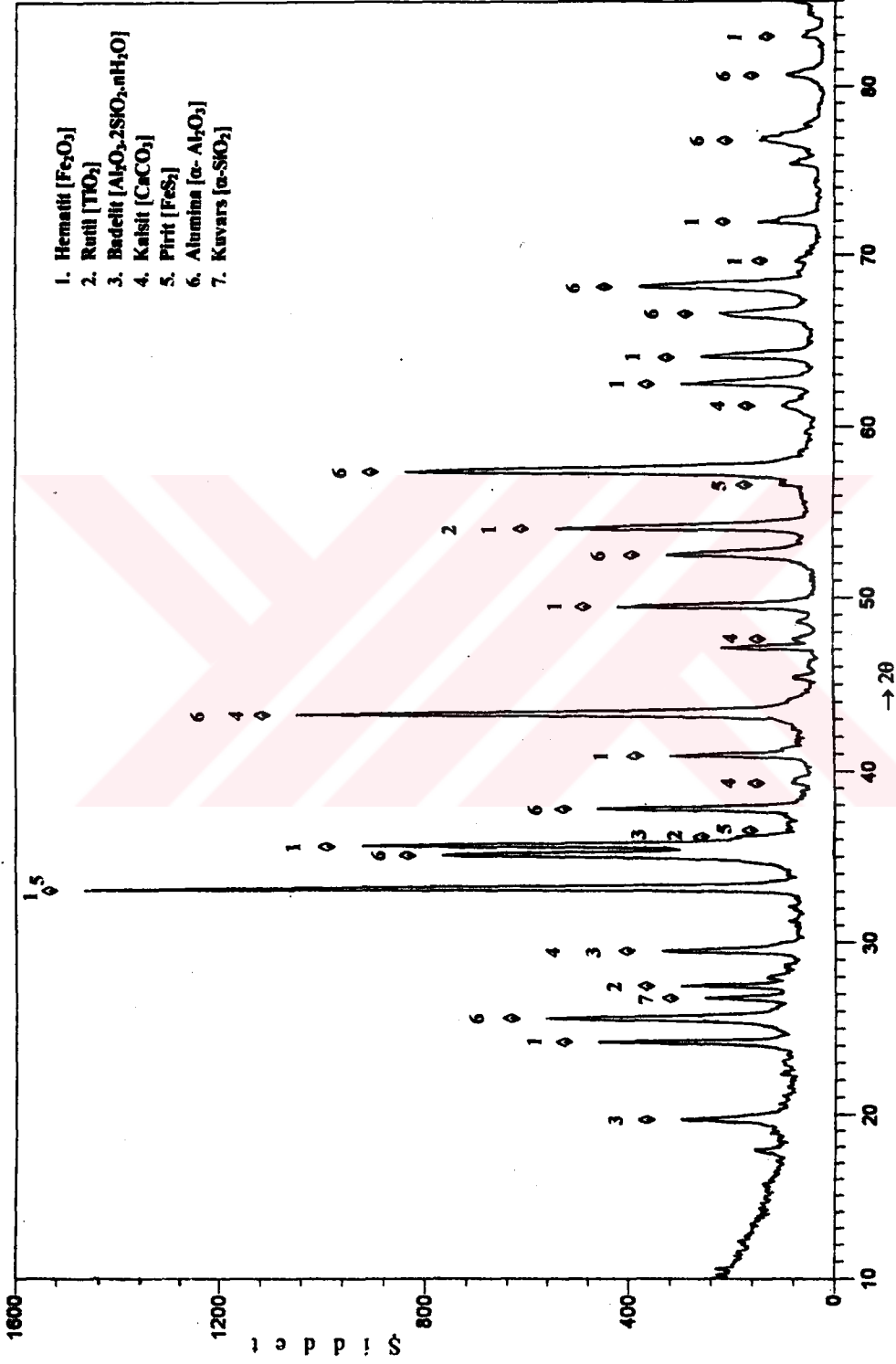
Prensipieri dördüncü bölümde (4.3) belirtildiği şekilde orjinal boksit harmanı ile bunun 550 °C de 2 saat kızdırılması ile elde edilen ürüne ve 0,5 mol kesrinde CaO ve Na_2CO_3 katılarak hazırlanan boksit karışımlarının 550, 800, 900 ve 1100 °C lere kalsinasyonu sonucu elde edilen ürünlere uygulanan X-ışını kırınım çalışmaları sonunda ele geçen eğriler sırasıyla Şekil 5-14, 5-15, 5-16, 5-17, 5-18 ve 5-19 da verilmiştir.



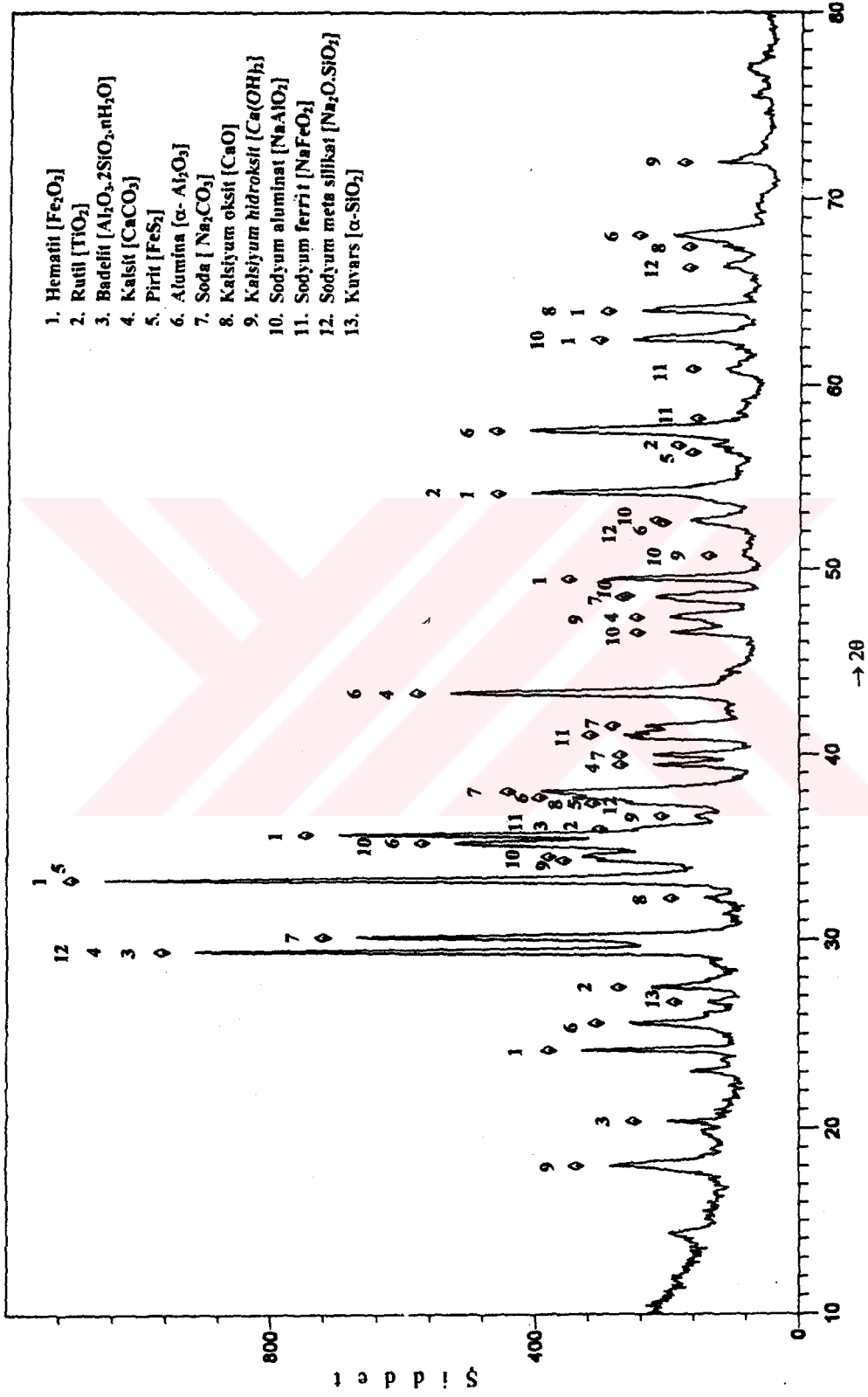
Şekil 5-14 deki nisbeten belirgin pikleri tanımlayan d (veya 2θ) ve oranlanmış şiddet değerleri ASTM kartlarıyla karşılaştırılmak suretiyle herbir pikin analizi yapılmış olup, pikleri temsil eden muhtemel fazlar şekil üzerinde belirtilmiştir. Bulunan bu fazların incelenmesinde orjinal boksit numunesinin içerdiği Al_2O_3 in diasporitik yapıda olduğu kesinlik kazanmaktadır. Boksitin içerdiği demir bileşeninin çok büyük bir kısmı hematit (Fe_2O_3) yapısında bulunurken yaklaşık % 3 kadarı pirit (FeS_2) ve titanyum dioksidin (TiO_2) de rutil şeklinde olduğu saptanmıştır. Silisyum dioksidin (SiO_2) ise daha çok aluminaya (Al_2O_3) bağlı silikat formlarında olduğu belirlenmiştir. Ancak, SiO_2 in kuvars halinde bulunduğuna işaret eden karakteristik bir pike de rastlanmıştır. Boksitte bulunan kalsiyum bileşeninin kalsit ($CaCO_3$) şeklinde bulunduğu gene karakteristik pikleri ile ortaya konmuştur.

Orjinal boksit harmanının 550 °C de 2 saat kızdırılması ile hazırlanan ürünün X-ışını kırınım yöntemi ile incelenmesi sonucu elde edilen grafik Şekil 5-15 de verilmiştir. Şekildeki pikler ASTM kartlarıyla karşılaştırılmak suretiyle analizleri yapılmış olup, piklerin karakterize ettiği bileşikler şekil üzerinde gösterilmiştir. Boksit cevherinin 550 °C de kalsinasyonu sonunda diasporitik yapıda aluminanın hemen tamamının $\alpha-Al_2O_3$ e dönüştüğü saptanmıştır. Orjinal boksitte varlığı belirlenen hidrate alüminyum silikat ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$), kalsit ve piritin kalsine üründe herhangi bir değişime uğramadığı gözlenmiştir.

Orjinal boksit örneğine 0,5 mol fraksiyonunda CaO ve Na_2CO_3 katılarak hazırlanan karışımın 550 °C de 2 saat ısıtılması ile hazırlanan ürünün X-ışını kırınım yöntemi ile incelenerek elde edilen grafiği Şekil 5-16 da görülmektedir. Şekildeki piklerin analizi sonucu karşılık geldikleri muhtemel fazlar şekil üzerine yazılarak belirtilmiştir. 550 °C de kalsine edilmiş orjinal boksit örneğinden farklı olarak, katılan alkali ve katı fazda meydana gelen reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlere ait yeni pikler ortaya çıkmıştır. Bunların en önemlileri kalsiyum hidroksit [$Ca(OH)_2$], sodyum alüminat ($NaAlO_2$), sodyum ferrit ($NaFeO_2$) ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) olmaktadır. Daha önce verilen termal analiz çalışmalarında, alkali katkılı karışımların kalsinasyonunda boksitin dehidratasyonu ile sodanın dekompozisyonu olaylarının birbirine karıştığı belirtilmiştir. Şekil 5-16 da görüldüğü gibi alkali alüminat ve ferritlerin oluşması, Na_2CO_3 ın 550 °C de reaksiyona girmeğe başladığını göstermektedir.



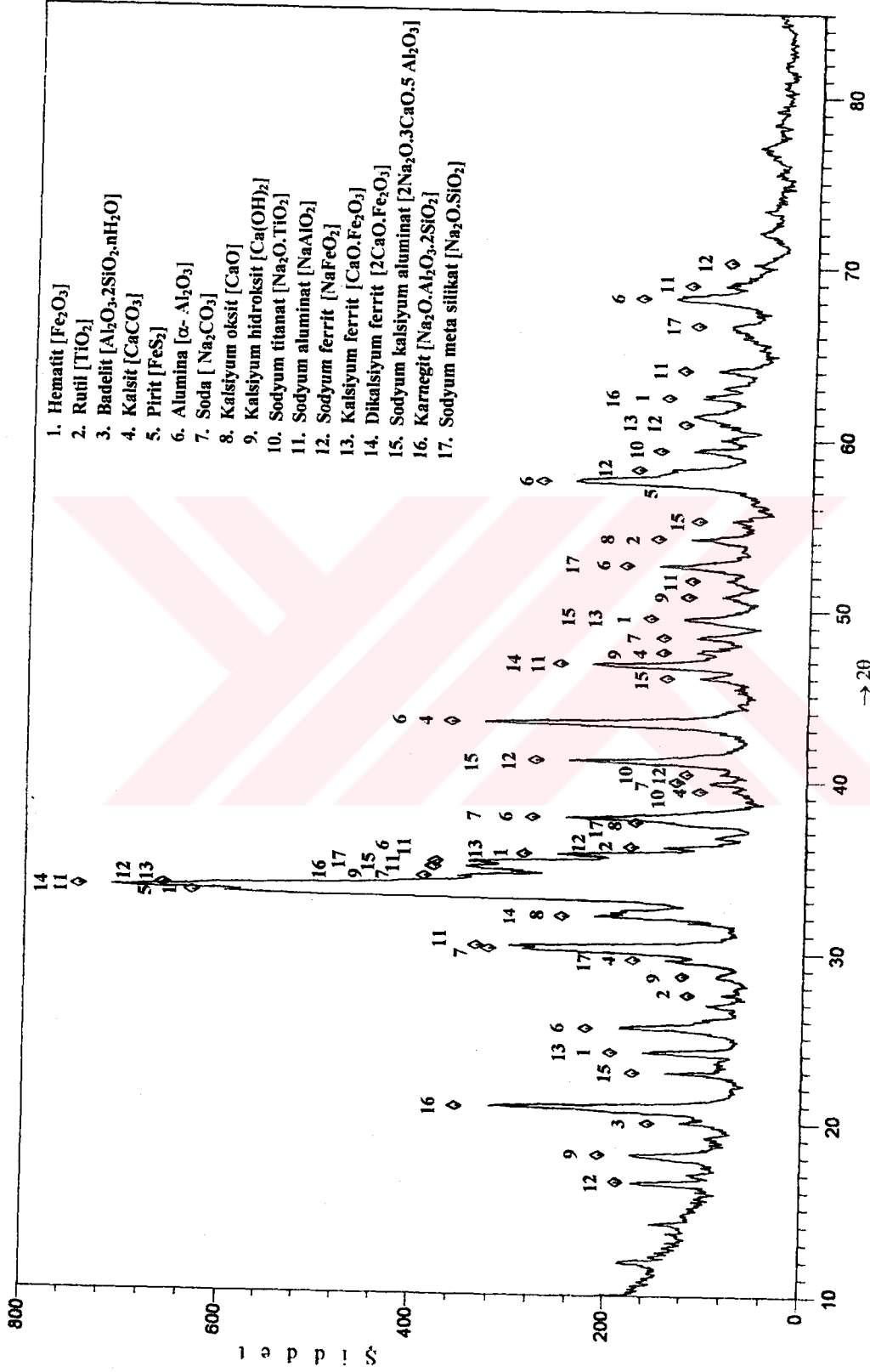
Şekil 5-15. Kalsine boksitin X-ışını grafiği (550 °C).



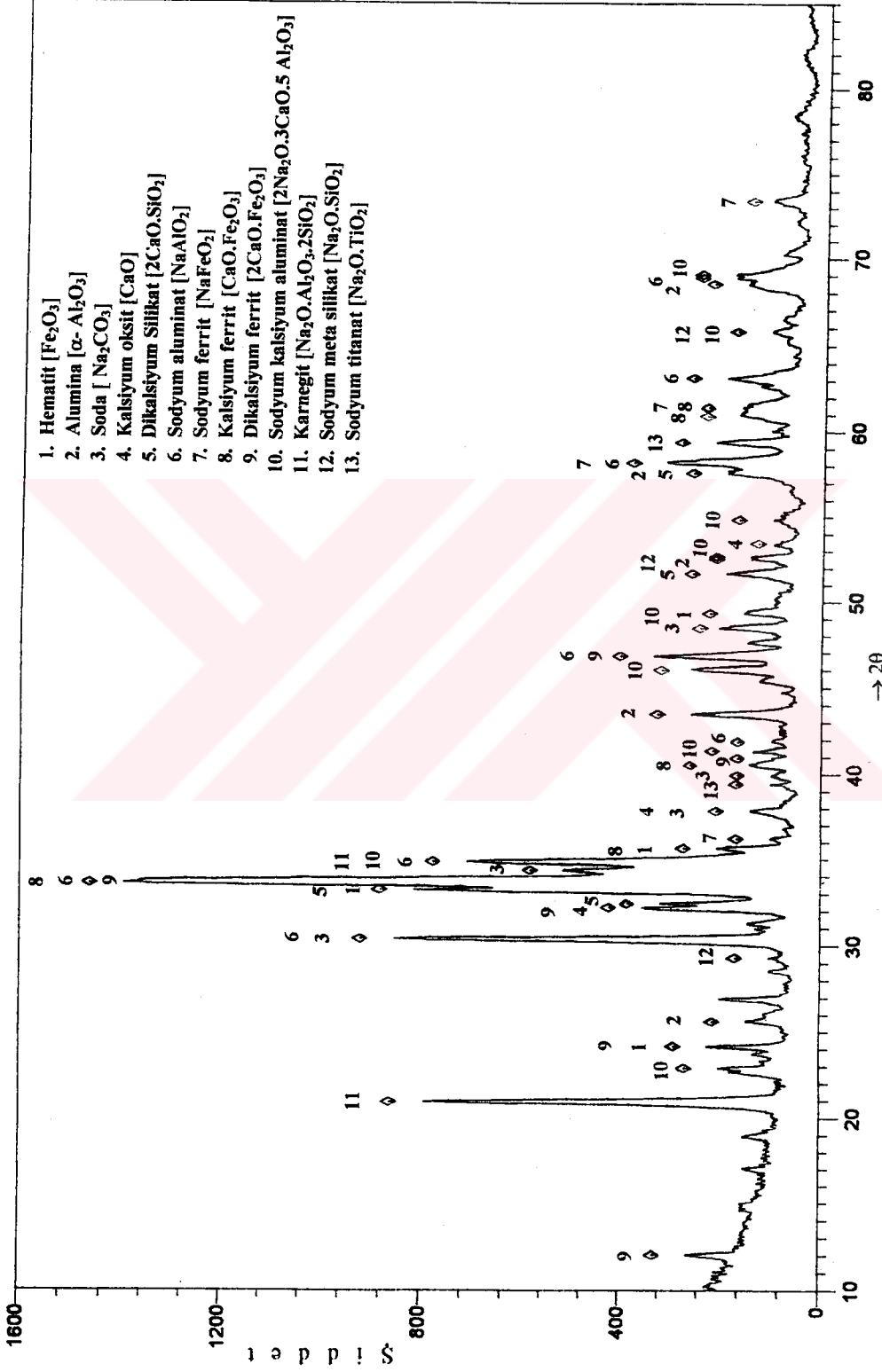
Şekil 5-16. X_{CaO}: 0,5 şeklinde alkali katkılı boksitin X-ışını diyagramı (550 °C).

Daha sonra belirtileceği gibi, liç veriminin nisbeten yüksek olduğu sıcaklıklarda meydana gelen ürünleri açıklamak amacıyla 0,5 mol kesrinde soda ve kalsiyum oksit katkılı örnekler hazırlanmıştır. Bunlar 800, 900 ve 1100 °C lerde 2 saat süre ile ısıtıldıktan sonra X-ışını kırınım yöntemiyle incelenmişlerdir. Yapılan analizler sonunda 800, 900 ve 1100 °C de kalsine edilen ürünlerin X-ışını diyagramları Şekil 5-17, 5-18 ve 5-19 da sırasıyla aşağıda verilmiş bulunmaktadır.

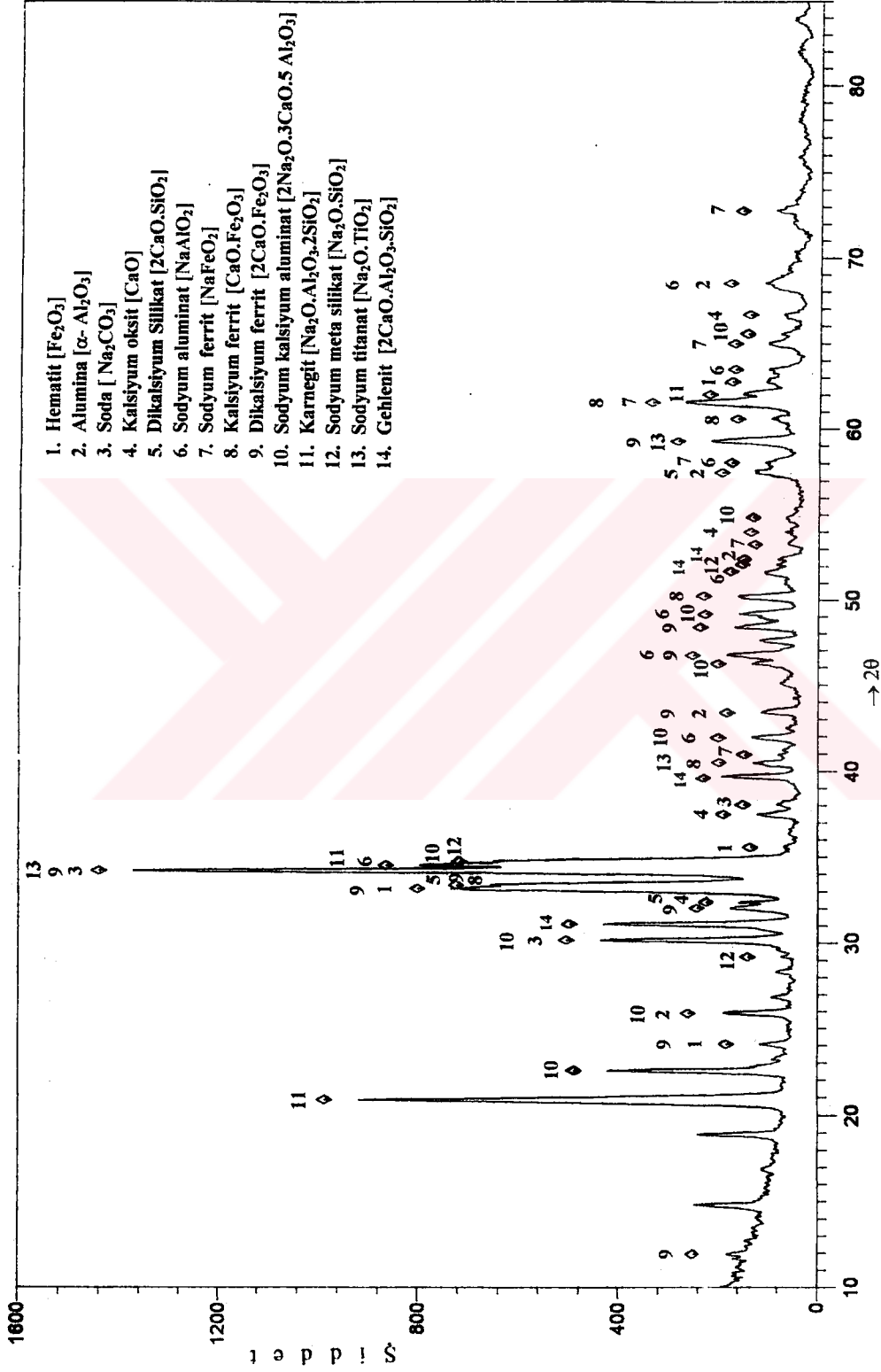
Eğriler incelendiğinde alkali katkılı örneklerin ısıtılması ile katı fazda meydana gelen olayların 800 °C den itibaren karmaşıktığı anlaşılmaktadır. Bu sıcaklıkta çekilen diyagramda hidrate alüminyum silikatın ancak bir adet karakteristik pikine rastlanmıştır. Bu durum alüminyum silikatın hemen hemen bozunduğunu ortaya koymaktadır. Boksitte bulunan pirit ve kalsitin de 800 °C den itibaren bozunduğu anlaşılmıştır. Gene çok az miktarda bulunduğu sanılan kuvarsın karakteristik pikine bu sıcaklıktan itibaren rastlanmamıştır. Katı fazda bir takım reaksiyonlar oluşmasına rağmen diasporitten meydana gelen α - Al_2O_3 ile boksitin bileşenlerinden olan Fe_2O_3 1100 °C de bile varlığını sürdürmektedir. Halbuki cevherde rutil halinde bulunan TiO_2 in bir kısmı 800 °C de ortama katılan sodanın dekompozisyonu sonucu çıkan Na_2O ile reaksiyona girerken, 900 °C den itibaren ise hemen tamamı Na_2O ile bağlanarak sodyum titanat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$) haline dönüştüğü anlaşılmıştır. Karışıma ilave edilmiş bulunan Na_2CO_3 ve CaO çekilen bütün diyagramlarda gözükmemektedir. Literatürde 580 °C de dehidratasyona uğradığı belirtilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 550 ve 800 °C de çekilen diyagramlarda belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Bu bileşiğin oluşumu ortama katılan aktif CaO in boksitin dehidratasyonu sırasında atılan suyu absorblaması sonucu yada kalsine edilen karışımların X-ışını diyagramları alınmaya kadar geçen süre içinde ortamdan nem çekmesi ile açıklanabilir. Boksit harmanına katılan soda 550 °C de reaktif hale geçerek sodyum alüminat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ve sodyum ferrit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) gibi ikili bileşikler oluşturmaya başladığı, 800 °C den itibaren de karnegit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ve sodyum kalsiyum alüminatı ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), 1100 °C de ise gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) gibi üçlü bileşikler oluşturduğu X-ışını diyagramlarının incelenmesi ile saptanmıştır. Sodyum alüminat ve sodyum ferritlerin 550 °C de olması, katı fazda sodanın CaO e göre daha fazla reaktif davrandığını ortaya koymaktadır. Ancak, 900 °C yi takiben çekilen diyagramlarda dikalsiyum silikata ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) ait piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Gene X-ışını diyagramlarının incelenmesinden, 800 °C den itibaren kalsiyum ferritlerin de ($\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ve $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) oluştuğu anlaşılmıştır.



Şekil 5-17. X_{CaO} : 0,5 şeklinde alkali katkılı boksitin X-ışını diyagramı (800 °C).



Şekil 5-18. $X_{CaO} : 0,5$ şeklinde alkali katkılı boksitin X-ışını diyagramı (900 °C).



Şekil 5-19. X_{CaO} : 0,5 şeklinde alkali katkı boksitin X-ışını diyagramı (1100 °C).

5.3. ALUMİNA EKSTRAKSİYON ÇALIŞMALARI

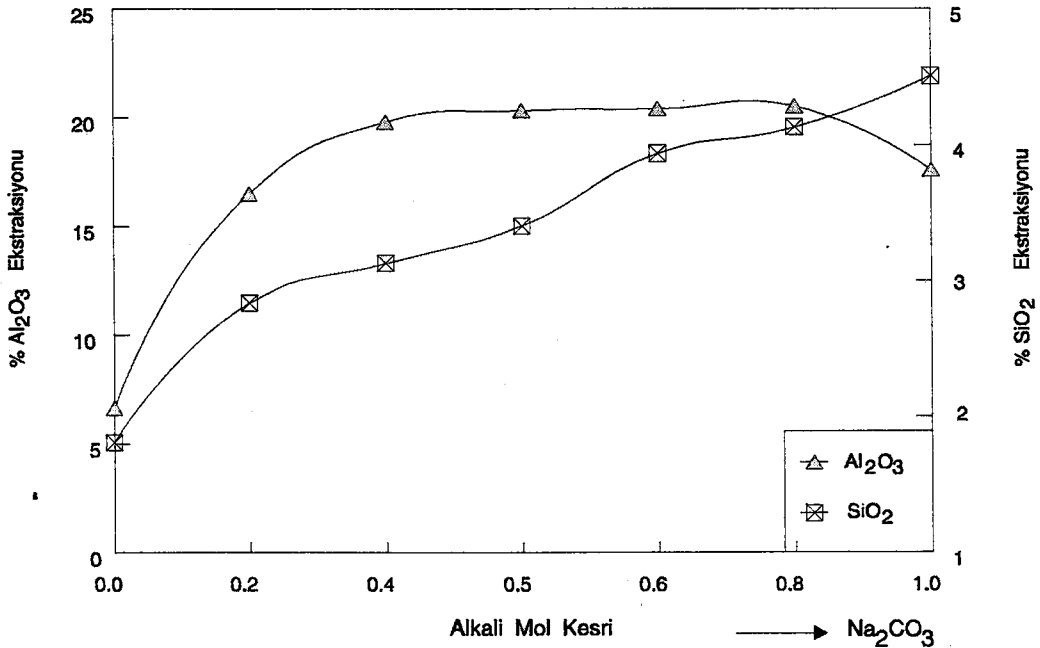
5.3.1. Katılan Alkali Mol Kesrinin İncelenmesi

DeneySEL çalışma prensipleri kısım 4.4 de verildiği şekilde gerçekleştirilen liç işlemleri ile elde edilen çözeltilerde yapılan kimyasal analizler sonunda Al_2O_3 ekstraksiyon verimleri ve çözeltiliye geçen SiO_2 miktarları bulunmuştur. Alkali mol kesrinin alumina ekstraksiyonuna etkisinin incelendiği ilk liç çalışmalarında elde edilen sonuçlar Tablo 5-5 de verilmiştir.

Tablo 5-5. Alkali mol kesrine bağlı liç verimleri.

% Ekst-raksiyon	ALKALİ MOL KESRİ (X_{CaO})						
	1,0	0,8	0,6	0,5	0,4	0,2	0,0
Al_2O_3	6,636	16,507	19,803	20,333	20,417	20,530	17,600
SiO_2	1,808	2,836	3,128	3,404	3,937	4,131	4,508

Boksit'e ilave edilen soda ve CaO mol kesrine bağlı olarak ekstraksiyon verimlerinin değişiminin daha iyi incelenebilmesi amacıyla Tablo 5-5 deki değerler yardımıyla çizilen eğriler Şekil 5-20 de verilmiştir.



Şekil 5-20. Alkali mol kesri - % ekstraksiyon ilişkisi.

Tablodaki değerler yada şekildeki eğriler incelendiğinde, ortama katılan Na_2CO_3 mol kesrine bağlı olarak cevherin çözünürlüğünün arttığı anlaşılmaktadır. Bu durum sodanın çözündürücü etkisinden kaynaklanmaktadır. Ancak ortamda CaO bulunmadığı zaman cevherden çözünen silis miktarı maksimum olurken ekstrakte edilen Al_2O_3 miktarında bir düşüş gözlenmektedir. Bu yanıltıcı durum çözeltiye geçen Al_2O_3 in sodyum alüminyum silikat halinde katı faza geçmesi nedeni ile olmaktadır. Fakat bu durum ortama 0,2 mol fraksiyonunda CaO ilavesi ile ortadan kalkmaktadır. Ortama katılan CaO miktarı arttıkça çözelti fazına geçen SiO_2 miktarında bir azalma olmaktadır. Ortama sadece CaO katıldığı zaman çözeltiye çekilen Al_2O_3 ve SiO_2 miktarlarının düşük olması, cevherin çözünürlüğünün düşük olduğunu ve kalsinasyon sırasında ortama CaO yanında sodanın da katılması gerektiğini ortaya koymaktadır. Elde edilen liç verimleri mukayese edildiğinde, Al_2O_3 ekstraksiyonunun yüksek, buna karşılık çözeltiye geçen SiO_2 oranının nisbeten düşük olduğu $X_{\text{Na}_2\text{O}}:0,5$ mol kesri daha sonraki çalışmalar için uygun nokta olarak kabul edilmiştir.

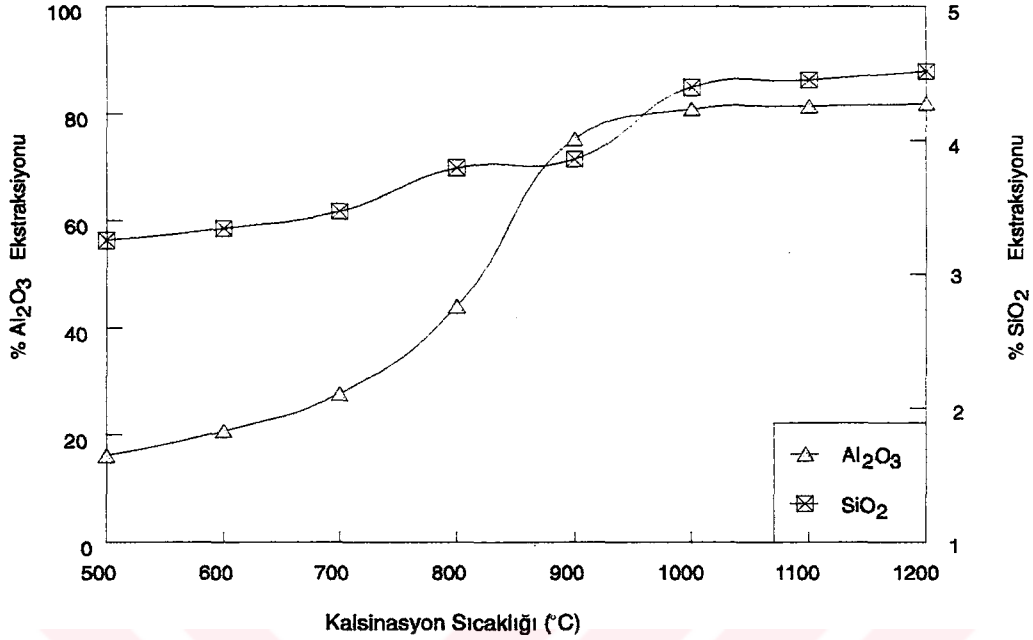
5.3.2. Kalsinasyon Sıcaklığının İncelenmesi

Her seferinde cevhere alkali mol kesri 0,5 olacak biçimde CaO ve Na_2CO_3 katılarak hazırlanan karışımların değişik sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu hazırlanan ürünler gene 150 g/l Na_2O konsantrasyonundaki çözeltide liç edilmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonunda ekstrakte edilen Al_2O_3 ve SiO_2 in % değerleri Tablo 5-6 da verilmiştir.

Tablo 5-6. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı liç verimleri ($X_{\text{CaO}}:0,5$).

% Ekst-raksiyon	KALSİNASYON SICAKLIĞI (°C)							
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
Al_2O_3	16,193	20,754	27,720	44,000	75,290	80,816	81,344	81,769
SiO_2	3,255	3,342	3,471	3,796	3,860	4,397	4,450	4,511

Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak elde edilen ve Tablo 5-6 da verilen Al_2O_3 ve SiO_2 ekstraksiyon verimlerindeki değişim aşağıda eğriler halinde gösterilmiştir (Şekil 5-21).



Şekil 5-21. Kalsinasyon sıcaklığı - % ekstraksiyon ilişkisi.

Şekil 5-21 den görüldüğü gibi yükselen kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak Al_2O_3 ekstraksiyonunda artış olmaktadır. Bu artışın hızı özellikle 700-900 °C ler arasında kalsine edilen ürünlerde büyük olmaktadır. Kalsinasyon sırasında katı fazda meydana gelen olayların yada oluşan muhtemel bileşiklerin 800 °C de maksimuma ulaşması (Şekil 5-17) liç işlemi sırasında çözünebilen aluminatların ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) daha fazla miktarda meydana gelmiş olması 700-900 °C lerde kalsine edilen ürünlerde liç verimini artırmaktadır. 700 °C nin altında ve 900 °C nin üzerinde hazırlanan kalsinasyon ürünlerine uygulanan liç işlemleri sonunda Al_2O_3 ekstraksiyon hızında ciddi bir artış olmamaktadır. Buna karşılık kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözeltilmeye geçen SiO_2 yüzdesindeki artış 500-1200 °C ler arasında yaklaşık % 1,20 kadar olmaktadır. Al_2O_3 ekstraksiyonunda yaklaşık % 65,6 lık artışa karşılık SiO_2 in çözeltilmeye geçen % miktarının bu kadar düşük kalması, ortama katılan CaO in SiO_2 i liç sırasında çözünmeyen bileşikler halinde bağladığını göstermektedir. Na_2CO_3 ve CaO in 0,5 mol fraksiyonlarında katılmasıyla hazırlanan ürünlerde Al_2O_3 ekstraksiyon verimi 1200 °C de en fazla (% 81,77) olmasına rağmen 900 °C den sonra verimde ciddi bir artış olmamaktadır. Ayrıca endüstride yüksek sıcaklıkta çalışmanın güçlükleri ve liç işlemi sırasında çözeltilmeye geçen SiO_2 miktarları göz önüne alındığında, uygulanacak kalsinasyon sıcaklığının 900 °C civarında olması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

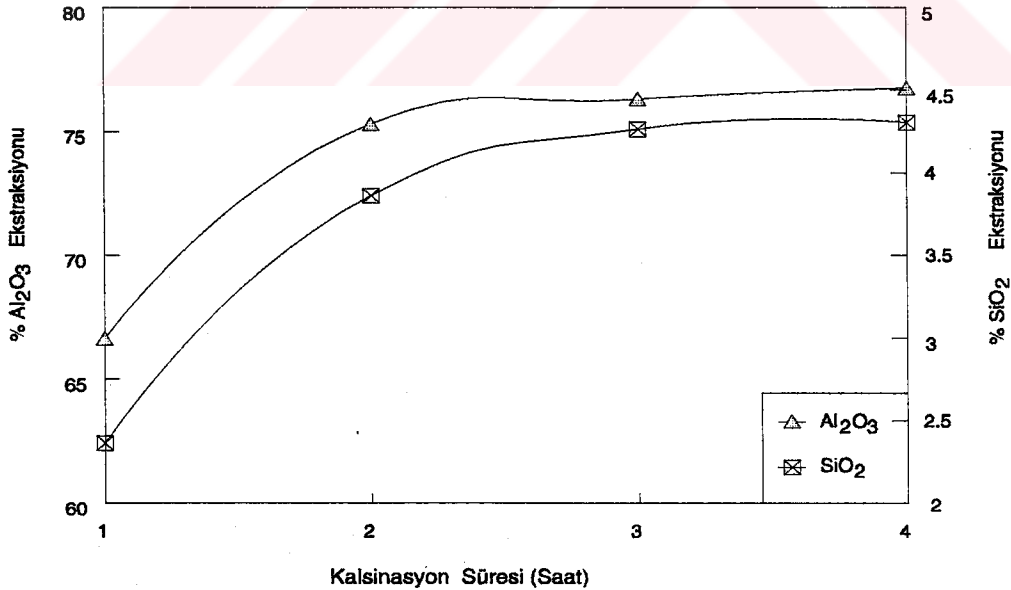
5.3.3. Kalsinasyon Süresinin İncelenmesi

Yukarıdaki açıklamalardan da anlaşılacağı üzere, bundan sonraki çalışmalarda kalsinasyon sıcaklığı olarak 900 °C seçilerek 1,2,3 ve 4 saat olarak uygulanan kalsinasyon süresinin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen Al_2O_3 ve SiO_2 ekstraksiyon % leri aşağıda bir tablo halinde verilmiştir (Tablo 5-7).

Tablo 5-7. Kalsinasyon süresine bağlı liç verimleri ($X_{\text{CaO}}:0,5$).

% Ekstraksiyon	KALSİNASYON SÜRESİ (Saat)			
	1	2	3	4
Al_2O_3	66,642	75,290	75,799	77,736
SiO_2	2,363	3,860	4,264	4,305

Tablo 5-7 de verilen değerler yardımıyla çizilen eğriler Şekil 5-22 de gösterilmiştir.



Şekil 5-22. Kalsinasyon süresi - % ekstraksiyon ilişkisi.

Kalsinasyon süresine bağlı olarak hem Al_2O_3 hem de SiO_2 ekstraksiyonunda artış olduğu eğrilerden (Şekil 5-22) açıkça görülmektedir. Al_2O_3 ekstraksiyonundaki artış, ilk iki saat kalsine edilen örneklerde çok hızlı olmasına rağmen 3 ve 4 saat süre

ile kalsine edilen örneklerdeki ekstraksiyon yüzdesi birbirine yakın değerlerde ortaya çıkmıştır. Bu da, söz konusu cevherden alumina üretimi durumunda yapılacak bir ön kalsinasyonun 2 saatten fazla bir süre olmasının ciddi bir yararının olmayacağını ortaya koymaktadır. Kalsinasyon süresinin artırılmasıyla Al_2O_3 ekstraksiyon veriminin yaklaşık % 77 civarında kalması cevherin mineralojik kompozisyonuna bağlı olarak bir miktar α - Al_2O_3 in çözünmeden kaldığı ve bunun yanı sıra çözünebilen Al_2O_3 in ortamdaki SiO_2 in bir kısmıyla çözünmeyen silikatlar oluşturarak katı faza geçtiği şeklinde açıklanabilir. Kalsinasyon sırasında diasporitten oluşan α - Al_2O_3 in sıcaklığın 1000 °C nin üzerine çıkarılmasıyla bile ortamda varlığını sürdürdüğü daha önce açıklanan X-ışını kırınım çalışmalarıyla ortaya konmuştur (Şekil 5-19). 4 saat süre ile kalsine edilen karışımın liç işleminde Al_2O_3 ekstraksiyonu % 77,74 olurken cevherdeki SiO_2 in en fazla % 4,31 inin çözeltiye geçmiş olması ortama katılan CaO in SiO_2 in büyük bir kısmını kalsiyum silikatlar şeklinde katı faza sürüklemiş olduğunu ortaya koymaktadır. Söz konusu liç koşullarında $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde kalsiyum silikat hidratların oluştuğuna dair bilgiler literatürde bulunmaktadır [89].

5.3.4. Liç Süresinin İncelenmesi

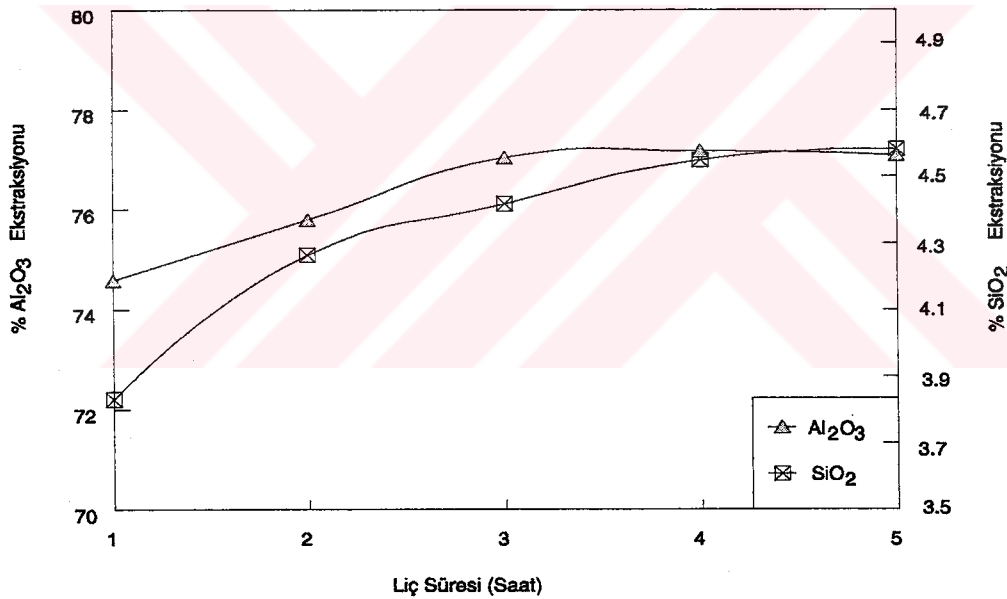
Liç süresinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda her seferinde $\text{X}_{\text{CaO}}:0,5$ olacak şekilde CaO ve Na_2CO_3 katılarak hazırlanmış örneklerle 900 °C de 2 saat süre ile ön kalsinasyon uygulanmıştır. Elde edilen kalsineler değişik sürelerde liç edilerek ekstraksiyon verimine liç süresinin etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5-8 de verilmiştir.

Tablo 5-8. Liç süresine bağlı ekstraksiyon verimleri.

% Ekstraksiyon	L İ Ç S Ü R E S İ (Saat)				
	1	2	3	4	5
Al_2O_3	74,582	75,290	77,039	77,173	77,088
SiO_2	3,832	4,264	4,417	4,549	4,581

Liç süresine bağlı olarak elde edilen Al_2O_3 ve SiO_2 % ekstraksiyon verimleri yardımıyla çizilen eğrileri içeren grafik Şekil 5-23 de verilmiştir.

Şekil 5-23 incelendiğinde liç süresinin artmasıyla çözeltiye çekilen SiO_2 miktarında sürekli bir artış gözlenirken, Al_2O_3 liç verimi üçüncü saatten sonra hemen hemen aynı kalmaktadır. Al_2O_3 veriminin yüksek (% 77,04), sıvı faza çekilen SiO_2 miktarının nisbeten düşük olduğu bu nokta alumina ekstraksiyon çalışmaları için uygun bir süre olarak kabul edilebilir. Çünkü liç süresinin çok uzun tutulması alumina ekstraksiyonunu artırmak yerine istenmeyen bir bileşen olan SiO_2 in sıvı faza geçen miktarını artırmaktadır. 5 saat süre ile liç edilen çalışmadan elde edilen Al_2O_3 ekstraksiyonundaki çok az miktardaki düşüş, çözeltiye artan bir oranda geçen silisin sodyum alüminyum silikat şeklinde katı faza geçtiğinden ileri gelmektedir. Bu durum 5 saat süre ile liç edilen örnekten çözelti fazına geçen SiO_2 % miktarının şekilde gösterilen değerden daha da fazla olması gerektiğini açıklamaktadır.



Şekil 5-23. Liç süresi - % ekstraksiyon ilişkisi.

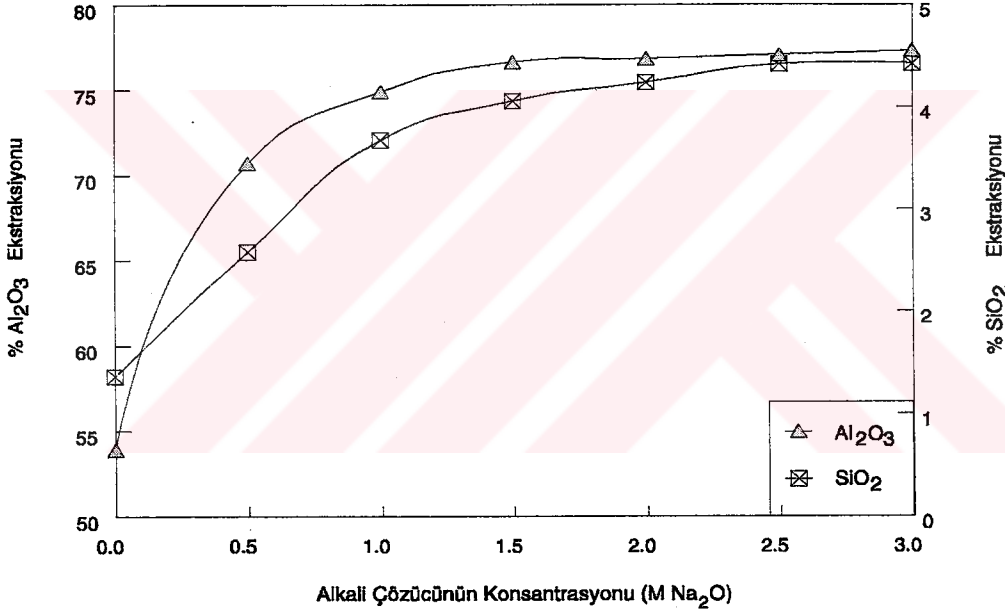
5.3.5. Liç Çözelti Konsantrasyonunun İncelenmesi

Buraya kadar açıklanan ve sabit bir alkali konsantrasyonunda (150 g/l Na_2O) yapılan liç çalışmalarında, alumina ekstraksiyon verimi üzerine alkali mol fraksiyonu, kalsinasyon sıcaklığı ve liç süresinin etkisi araştırılarak bu parametrelerin optimum değerleri saptanmıştır. Ortaya konan bu verimli noktalarda liç çözelti konsantrasyonunun alumina ekstraksiyonuna etkisini araştırmak amacıyla hazırlanan

örnekler değişik konsantrasyona sahip NaOH çözeltilerinde 3 saat süre ile liç edilmiştir. Yapılan deneyler sonunda elde edilen Al_2O_3 ve SiO_2 ekstraksiyon verimleri Tablo 5-9 da ve tablodaki değerler yardımıyla çizilen eğriler Şekil 5-24 de verilmiştir.

Tablo 5-9. Liç çözelti konsantrasyonuna bağlı ekstraksiyon verimleri.

% Ekst-raksiyon	MOLAR ALKALİ KONSANTRASYONU (M)						
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Al_2O_3	53,902	70,692	74,899	76,636	76,822	77,039	77,283
SiO_2	1,367	2,583	3,675	4,059	4,240	4,417	4,420



Şekil 5-24. Çözücü konsantrasyonu - % ekstraksiyon ilişkisi.

Liç çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak hem Al_2O_3 hem de SiO_2 ekstraksiyonunda ciddi bir artış olduğu Şekil 5-24 deki eğrilerden açıkça görülmektedir. Ancak çözelti konsantrasyonu 1,5 M Na_2O olduğu zaman ekstraksiyon hızında yavaşlama söz konusu olup, 2 M Na_2O konsantrasyonunu takiben Al_2O_3 ve SiO_2 liç verimleri hemen hemen sabit kalmaktadır. 900 °C de kızdırılarak hazırlanan kalsinenin sadece su içinde liç edilmesiyle Al_2O_3 ekstraksiyon veriminin % 53,90 değerine ulaşması, bu şartlarda kolayca çözünebilen alkali aluminatların kalsinasyon sırasında oluşan katı faz reaksiyonları sonucu meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum 800 ve 900 °C lerde hazırlanan kalsinelerin X-ışını kırınım çalışmalarında da açıkça görülmektedir. Bundan dolayı düşük alkali

konsantrasyonunda bile oldukça yüksek verimlere ulaşılabilmiştir. Çözücü molar konsantrasyonunun 1,5 dan 3 e çıkması alumina ekstraksiyon verimini % 76,64 den % 77,28 e çıkarmaktadır. Gerek grafik gerekse tablodaki değerler (Tablo 5-9, Şekil 5-24), çözücü konsantrasyonunu daha fazla artırmanın liç verimi üzerine fazla bir etkisinin olmayacağını ortaya koymaktadır. 1,5 M konsantrasyonundaki Na_2O çözeltisi (93 g/l) böyle bir cevherden alumina üretimi söz konusu olduğunda, optimum konsantrasyon olarak gözükmektedir. Halbuki pratikte Bayer yöntemi ile alumina üretimi yapan proseslerde liç çözelti konsantrasyonunun 200-250 g/l Na_2O şeklinde olduğu literatürde belirtilmektedir. Çalışmalarda kullanılan materyalin diasporitik bir cevher olduğu göz önüne alınırsa, 1,5 M Na_2O konsantrasyonundaki liç çözeltisiyle % 76 dan daha fazla bir verimin elde edilmesi endüstriyel açıdan önemli bir sonuç olmaktadır. Alkali konsantrasyonunun artması ile başlangıçta çözeltiye geçen SiO_2 miktarında hızlı bir artış gözlenmekte ise de, bu değer cevherdeki toplam SiO_2 nin yaklaşık % 4 ü gibi düşük bir değerde kalmaktadır.

5.3.6. Katı/Sıvı Oranının İncelenmesi

Bu kısımda yapılan çalışmalarda, her seferde alınan boksit miktarının alkali liç çözelti (1,5 M Na_2O) miktarına oranının (katı/sıvı oranı) ekstraksiyon verimine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda elde edilen değerler Tablo 5-10 da verilmiştir.

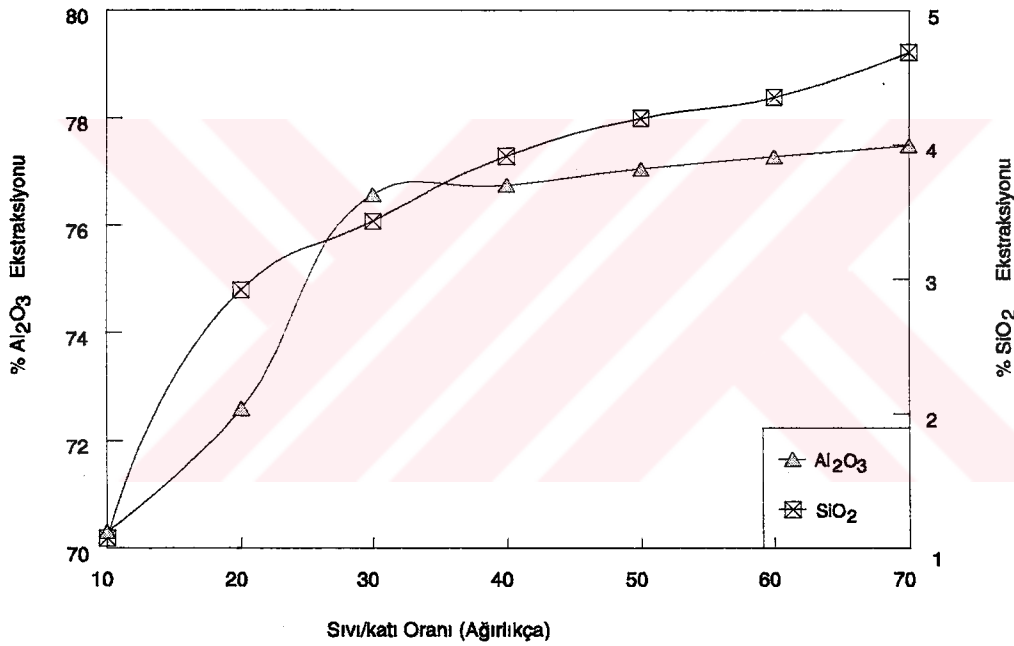
Tablo 5-10. Katı/sıvı oranına bağlı ekstraksiyon verimleri.

% Ekst-raksiyon	KATI / SIVI ORANI						
	1 / 10	1 / 20	1 / 30	1 / 40	1 / 50	1 / 60	1 / 70
Al_2O_3	70,302	72,587	76,562	76,738	77,036	77,266	77,475
SiO_2	1,073	2,910	3,428	3,911	4,192	4,349	4,687

Yapılan çalışmalar sonunda, Al_2O_3 ve SiO_2 liç verimleri değişiminin daha iyi ortaya konulması amacıyla, apside sıvı/katı oranı konularak, Tablo 5-10 daki değerler yardımıyla çizilen eğriler Şekil 5-25 de görülmektedir. Şekil'deki eğriler incelendiğinde sabit miktardaki kalsinasyon ürünlerine karşılık alınan liç çözelti miktarının artışına bağlı olarak çözeltiye geçen Al_2O_3 ve SiO_2 oranları başlangıçta artmaktadır. Ancak sıvı/katı oranının 30 dan daha fazla olması durumunda çözeltiye geçen Al_2O_3 miktarında pek fazla artma olmamaktadır. Buna karşılık SiO_2 nin çözeltiye geçen miktarında artış belli bir oranda devam etmektedir. Çözelti miktarının artışına karşılık alumina ekstraksiyon veriminde ciddi bir artışın olmaması,

boksitteki Fe_2O_3 in bir kısmının gerek katı fazda gerekse liç sırasında reaksiyona girmemesi nedeniyle, katı fazda kalan alüminanın çözünmesini engellediği sanılmaktadır. Bundan başka liç sırasında oluşabilecek kalsiyum titanatın ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$) cevher tanelerinin üzerine çökerek çözünmelerini engellediği konusunda literatürde bilgiler bulunmaktadır [82, 83].

Belirli ön işlemler uygulanan boksit cevherinin liç edilmesinde, ağırlıkça 30 katından fazla çözelti kullanılmasının Al_2O_3 ekstraksiyon verimini endüstriyel anlamda artırmadığı anlaşılmaktadır. Tersine, çözelti miktarı bu değerin altına düşürülecek olursa liç veriminin ciddi bir şekilde azalacağı açıktır.



Şekil 5-25. Sıvı/katı oranı - % ekstraksiyon ilişkisi.

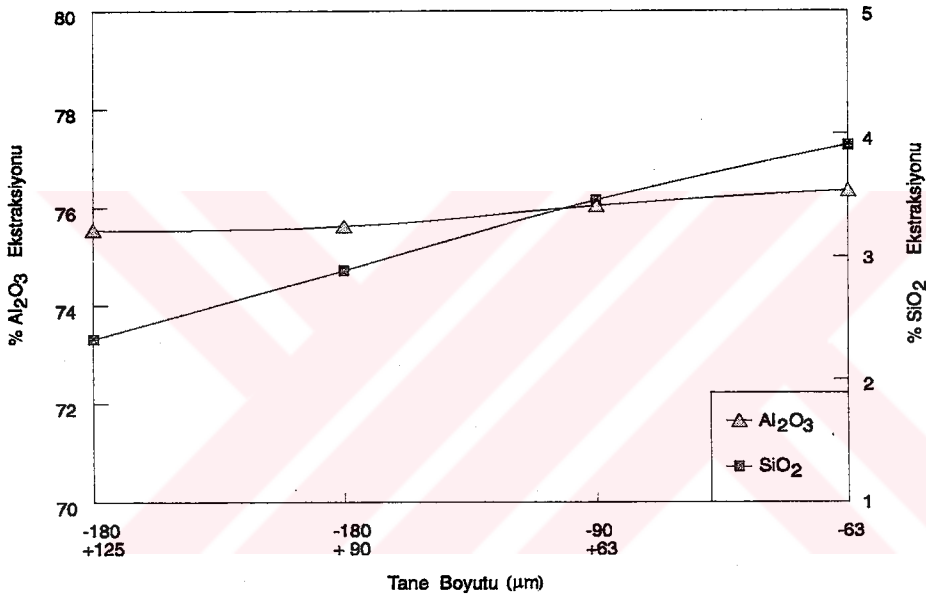
5.3.7. Tane Boyutunun İncelenmesi

Liç çözelti miktarının Al_2O_3 ekstraksiyon verimine etkisinin incelendiği çalışmalardan optimum sıvı/katı oranının 30/1 olduğu saptanarak yukarıda belirtilmişti. Değişik tane boyut aralığına sahip boksit örnekleri ile hazırlanan alkali katkılı kalsinelerin, belirlenen optimum sıvı/katı oranı alınarak, yapılan liç işlemleri sonunda çözeltiye geçen % Al_2O_3 ve % SiO_2 miktarları Tablo 5-11 de verilmiştir.

Tablo 5-11. Tane boyutuna bağı ekstraksiyon verimleri.

Ekstraksiyon %	TANE BOYUT ARALIĞI (μm)			
	-180+125	-125+90	-90+63	-63
Al_2O_3	75,535	75,609	76,035	76,349
SiO_2	2,325	2,885	3,457	3,905

Tane boyut dağılımına bağı olarak Tablo 5-11 de verilen ekstraksiyon değerleri ile çizilen eğriler Şekil 5-26 da görülmektedir.



Şekil 5-26. Tane boyutu - % ekstraksiyon ilişkisi.

Tane boyutunun Al_2O_3 ve SiO_2 % ekstraksiyonuna etkisini gösteren eğriler (Şekil 5-26) incelendiğinde, tane boyutunun azaltılması yani yüzey alanının artırılmasının alumina verimine fazla bir katkı sağlamadığı görülmektedir. Tane boyutunun küçültülmesiyle çözeltiye geçen SiO_2 oranındaki artış Al_2O_3 e göre nisbeten biraz fazla olmaktadır. Söz konusu sınırlar arasında yüzey alanının artırılmasının liç reaksiyonlarının verimini artırmadığı, yada çok az bir etkisinin olduğu şeklinde bir yorum yapmak mümkündür. Genel olarak reaksiyon kinetiği çalışmalarından yüzey alanının artırılmasının reaksiyon hızını artıracığı bilinmektedir. Ancak alkali katkılı cevher örneklerinin 900 °C de kalsinasyonu sırasında tanecik yüzeylerinde meydana gelen katı faz tepkimeleriyle oluşan bileşikler, ekstraksiyon veriminin bu sınırlı tane boyut değerleri arasında hemen hemen sabit kalmasının nedeni olabilir.

BÖLÜM VI

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. SONUÇLAR

Muğla-Milas yöresi Savran, Göbekdağı, Yağlıdağ ve Kayaderesi yataklarından temin edilen cevher örnekleri ve bunları karakterize edecek biçimde hazırlanan harman üzerinde yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir.

I- Boksit harmanının kimyasal analiz sonucu en büyük bileşen olarak % 57,91 alumina içerdiği, bunun da diasporite bağlı olduğu X-ışını analiz çalışmaları ile tesbit edilmiştir. Gene cevherdeki demirin büyük oranda (% 21,33) hematit (Fe_2O_3) şeklinde ve çok az da (% 1,02) pirit (FeS_2) halinde bulunduğu tesbit edilmiştir. Hem kuvars, hem de hidrate alüminyum silikat halinde bulunan silisin (SiO_2) % 3,84 oranında olduğu belirlenmiştir. Gene cevherde yaş analiz yöntemi ile bulunan CaO in, X-ışını analizi sonucu kalsit (CaCO_3) halinde olduğu saptanmıştır. Boksitin yaklaşık % 9 dolayında kimyasal su içerdiği yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır.

II- Analiz değerlerinden istifade ederek (2.1) nolu eşitlikten boksit harmanının silis modülü 15,08, (2.2) nolu eşitlikten baz numarasının 50,23 ve (2.3) nolu eşitlikten yararlanılarak da düzeltilmiş baz numarasının 48,13 olduğu hesaplanmıştır. Bulunan bu değerler, alumina üretimi açısından ve teknolojik olarak istenen sınırlar içinde kalmaktadır.

III- 200 mesh elek altı olacak şekilde öğütülmüş olan harmanın tane boyut dağılımı tesbit edilmiş olup, toplam tanelerin % 75 inin 40 μm nin altında olduğu saptanmıştır. Bu harmanın yoğunluğu ise 3,44 g/cm^3 olarak bulunmuştur.

IV- Gerek boksit cevher örneklerinin ve gerekse de harmanın kalsinasyon çalışmaları hem statik hem dinamik metodla gerçekleştirilmiş olup, 1100 °C de 2 saat süre ile kızdırılması sonucu numunelerde dehidratasyondan ve dekompozisyonundan ileri gelen toplam ağırlık kayıplarının % 10,56 ile % 12,41 arasında olduğu görülmüştür.

V- Boksit harmanının belirli mol fraksiyonlarında CaO ve Na₂CO₃ katıldıktan sonra, dinamik metodla yapılan kalsinasyon çalışmalarından (TG, DTG ve DTA) elde edilen eğriler incelendiğinde, DTA eğrilerinde görülen boksitin dehidratasyonuna ait endotermik pik sıcaklıkları, CaO katılmış karışımlarda daha yüksek olmaktadır. Katılan CaO miktarına paralel olarak, karışımlardaki boksitten daha önce meydana gelen Ca(OH)₂ in dehidratasyonuna ait endotermik pik sıcaklıklarında da yükselme görülmektedir. DTA eğrileri topluca değerlendirildiğinde, CaO 0,2 mol fraksiyonunda katıldığında 460 °C de ortaya çıkan endotermik pik, 0,4 mol fraksiyonunda 470, 0,6 mol fraksiyonunda 480, 0,8 mol fraksiyonunda 490, 1,0 mol fraksiyonunda ise 505 °C de gözükmemektedir. Orjinal boksit örneğinin ve sadece CaO katılarak hazırlanan numunenin kalsinasyonları sonunda dehidratasyon ve dekompozisyonundan ileri gelen reaksiyonların sırasıyla 800 ve 850 °C lerde hemen hemen tamamlandığı belirlenmiştir. Halbuki CaO ve Na₂CO₃ katılmış boksit harmanlarının kalsinasyonları sırasında ağırlık kayıpları ile sonuçlanan reaksiyonların tamamlanmaları 1200 °C ye kadar sürmektedir. Bu da sodanın dekompozisyonu ve oluşan Na₂O in süblimasyonunun bir sonucudur.

III- Orjinal boksit harmanının 550 °C de 2 saat ısıtılması sonucu diasporite bağlı alüminanın kristal suyunu tamamen kaybederek α -Al₂O₃ e dönüştüğü X-ışını ile tesbit edilmiştir. Hidrate alüminyum silikatların ise dönüşmeden kaldığı belirlenmiştir.

VIII- 0,5 mol fraksiyonunda CaO ve Na₂CO₃ ilave edilmiş karışımın 550 °C de ısıtılması sonucu oluşan üründe, kalsiyum hidroksit, sodyum alüminat, sodyum ferrit ve sodyum silikat pikleri ortaya çıkmıştır. Aynı karışımların 800, 900 ve 1100 °C lerde kalsinasyonu sonucu elde edilen ürünlerin X-ışını eğrilerinin tümünde, diasporitten oluşmuş α -Al₂O₃, boksitin bileşenlerinden olan Fe₂O₃ ve katılan CaO ve Na₂CO₃ nın piklerine rastlanmıştır. Halbuki cevherde rutil halinde bulunan TiO₂ in bir kısmı, ortama katılan sodanın dekompozisyonu sonucu ortaya çıkan Na₂O ile 800 °C de reaksiyona girerken, 900 °C den itibaren ise hemen

tamamı Na_2O ile bağlanarak sodyum titanat haine dönüştüğü anlaşılmıştır. $800\text{ }^\circ\text{C}$ de çekilen diyagram, hidrate alüminyum silikatın bu sıcaklıkta hemen hemen bozunduğunu ortaya koymaktadır. Boksitte bulunan pirit ve kalsitin de $800\text{ }^\circ\text{C}$ den itibaren bozunduğu anlaşılmıştır. Gene çok az miktarda bulunan kuvarsa bu sıcaklıktan itibaren rastlanamamıştır. Boksit harmanına katılan sodanın $550\text{ }^\circ\text{C}$ de reaktif hale geçerek sodyum alüminat ($\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$) ve sodyum ferriti ($\text{Na}_2\text{O}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) oluşturmaya başladığı, $800\text{ }^\circ\text{C}$ lik kalsinasyon sıcaklığından itibaren $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$, $2\text{Na}_2\text{O}.3\text{CaO}.5\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $1100\text{ }^\circ\text{C}$ de ise $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ şeklinde üçlü bileşiklerin olduğu saptanmıştır. Ayrıca, $800\text{ }^\circ\text{C}$ yi takiben çekilen diyagramlarda ise dikalsiyum silikat ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$) ve kalsiyum ferritlerin de ($\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) olduğu anlaşılmıştır.

IX- Kalsinasyon uygulanmış alkali katkılı örneklerin çözünürlüğünün katılan Na_2CO_3 miktarına paralel olarak arttığı bulunmuştur. Ortamda CaO bulunmadığı zaman cevherden çözünen silis miktarı maksimum olurken, ekstrakte edilen Al_2O_3 miktarında bir düşüş gözlenmektedir. Ancak, katılan CaO miktarı arttıkça çözelti fazına geçen SiO_2 miktarında bir azalma olmaktadır. Ortama sadece CaO katıldığı zaman ise, çözeltiye çekilen Al_2O_3 ve SiO_2 miktarlarının düşük bir değerde kaldığı anlaşılmıştır.

X- $X_{\text{CaO}}:0,5$ mol fraksiyonunda CaO ve Na_2CO_3 katılan örneklerin belirli sıcaklıklarda kalsinasyonunu takiben yapılan liç işlemleri sonunda, $700-900\text{ }^\circ\text{C}$ lerde kalsine edilen ürünlerde ekstraksiyon verimi artarken, $900\text{ }^\circ\text{C}$ nin üzerinde hazırlanan kalsinasyon ürünleri için ciddi bir artış olmamaktadır. En yüksek Al_2O_3 ekstraksiyon verimi $1200\text{ }^\circ\text{C}$ de kalsine edilen örnek için % 81,77 olarak gerçekleşmiştir.

XI- Kalsinasyon süresinin alumina ekstraksiyonu üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda, ilk iki saatlik sürelerde alumina ekstraksiyonundaki artış çok hızlı olmasına rağmen, 3 ve 4 saat süre ile kalsine edilen örneklerdeki ekstraksiyon yüzdesi birbirine yakın değerlerde ortaya çıkmıştır. 4 saat süre ile kalsine edilen karışımın liç işleminde Al_2O_3 ekstraksiyonu % 77,74 olurken, SiO_2 in en fazla % 4,31 inin çözeltiye geçmiş olması, ortama katılan CaO in SiO_2 in büyük bir kısmını kalsiyum silikatlar şeklinde katı faza sürüklemiş olduğunu göstermektedir.

XII- Liç süresinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda, liç süresinin artmasıyla çözeltiye çekilen SiO_2 miktarında sürekli bir artış gözlenirken, Al_2O_3 liç

verimi üçüncü saatten sonra hemen hemen aynı kalmaktadır. Al_2O_3 veriminin yüksek (% 77,04), sıvı faza geçen SiO_2 miktarının nisbeten düşük olduğu bu nokta alumina ekstraksiyon çalışmaları için uygun bir süre olarak kabul edilebilir.

XIII- Liç çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak hem Al_2O_3 hem de SiO_2 ekstraksiyonunda artış olmaktadır. Çözelti konsantrasyonu 1,5 M Na_2O olduğu zaman ekstraksiyon verimi hemen hemen en yüksek değere ulaşmaktadır. Çözücü molar konsantrasyonunun 1,5 dan 3 e çıkması alumina ekstraksiyon verimini % 76,64 den % 77,28 e çıkarmaktadır. 1,5 molar konsantrasyonundaki Na_2O çözeltisi (93 g/l) böyle bir cevherden alumina üretimi söz konusu olduğunda optimum konsantrasyon olarak gözükmektedir.

XIV- Ekstraksiyon verimine katı/sıvı oranının etkisinin araştırıldığı çalışmalarda, liç çözelti miktarının artışına bağlı olarak çözeltiye geçen Al_2O_3 ve SiO_2 oranları başlangıçta artmakta, ancak katı/sıvı oranının 1/30 dan daha küçük olması durumunda çözeltiye geçen Al_2O_3 miktarında pek fazla artış olmamaktadır. Tersine, oran bu değer üzerine çıkarılacak olursa liç veriminde ciddi bir şekilde azalma olacaktır.

XV- Tane boyutunun Al_2O_3 ve SiO_2 % ekstraksiyonuna etkisi incelendiğinde, tane boyutunun azaltılması alumina verimine fazla bir katkı sağlamadığı, çözeltiye geçen SiO_2 oranındaki artışın Al_2O_3 e göre nisbeten biraz fazla olduğu ortaya çıkmıştır.

6.2. ÖNERİLER

Günümüzde böhmitik boksitlerden alumina ekstraksiyonunun Bayer prosesi ile gerçekleştirildiği Seydişehir Alüminyum tesislerindeki ekstraksiyon verimi % 80 civarında olmaktadır. Bu değere, proses şartlarının kontrolünün çok güç olduğu, yüksek sıcaklık ve basınç sağlanarak otoklavlarda gerçekleştirilen işlemler sonucunda ulaşılabildiği göz önüne alındığında, alkali ilavesi (Na_2O ve/veya CaO) yapılmış cevherin ön kalsinasyonu sonrası % 76 oranında açık atmosferde liç edilebilmesi konunun önemini ortaya koymaktadır. Ön kalsinasyon sıcaklığının endüstriyel fırınlarda kolayca gerçekleştirilebilecek bir değer olarak (900 °C) seçilmesi ve liç çözelti konsantrasyonunun da Bayer prosesine göre 1/2 oranında düşük olması dikkati çeken bir husus olarak gözükmektedir. Ancak çalışmalarla

elde edilen sonuçların Bayer Presesi dataları ile karşılaştırılabilmesi için, alkali katkısı ve kalsinasyon gibi ön işlemler uygulanmış cevherin daha yüksek sıcaklıkta liç edilmesi gerektiği açıktır. Bulunan optimum değerler ışığında ve otoklav şartlarında gerçekleştirilecek bir çalışma ayrı bir araştırma konusu olacaktır.

Katı fazda meydana gelen bileşikler ve cevher bileşimi göz önüne alındığında, uygun katkılar yapılan karışıma uygulanacak bir klinkerleştirme işlemi sonunda çimento üretilebileceği kanısı ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla, bu cevherlerin alumina ekstraksiyonu dışında, çimento eldesinde yada çimentoya katkı maddesi olarak kullanılabilirliğinin detaylı olarak incelenmesi gerekmektedir. Söz konusu cevherler üzerinde gerek alumina ekstraksiyonu gerekse alumina dışı üretim alanlarında yapılacak çalışmalar ile yok pahasına yurt dışına parça cevher olarak satılan bu kaynakların ülke ekonomisine katkısı araştırılmış olacaktır.

Boksitteki mevcut demirin tümü, uygulanan alkali proses sonucu, liç işlemleri sırasında oluşan kırmızı çamura geçmektedir. Bu çamurdaki Al_2O_3 ve Na_2O in geri kazanımı veya Fe_2O_3 in kırmızı çamurdan ayrılarak demir üretiminde kullanılabilmesinin araştırılması da mevcut potansiyel bakımından büyük önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] BAHÇECİ, A., Türkiye Aluminyum Yataklarının Özellikleri, Ülke Olanakları, MTA' nın Aluminyum Aramacılığındaki Yeri, Bir Örnek Olarak Seydişehir Yatağı, Kasım-1985, Ankara.
- [2] Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Aluminyum Hammaddeleri (Boksit) Başbakanlık DPT, Yayın No: DPT: 2121-ÖİK: 326, Mart-1988, Ankara.
- [3] Madencilik Ana Planı Özel İhtisas Komisyonu Demir Dışı Metal Madenleri Çalışma Grubu Raporu, T.C. Başbakanlık DPT Müsteşarlığı, Yayın No: DPT: 2121-ÖİK: 326, Mart-1988, Ankara.
- [4] AKYIL, H., ALTIOK, V., Boksitlerden Alumina Üretimi , Etibank Bülteni, Sayı: 50, 5-10, Mayıs-1983.
- [5] SALVENDY, G., Handbook Of Industrial Engineering, 2.nd Edition, Jhon Wiley and Sons, New York, 1992.
- [6] HİSAR, R., Metal Kimyası Dersleri-II. Bölüm, I-VII Grup Metalleri, İTÜ Matbaası, İstanbul, 1964.
- [7] ÖZDEMİR, S., I.Ulusal Aluminyum Sanayi Kongresi, TMMOB Metalurji Mühendisliği Odası, Seydişehir, 7-10, 1978.
- [8] AKYIL, H., ALTIOK, V., Türkiye'de Alumina Üretiminin Onuncu Yılı , Etibank Bülteni, Sayı: 50, 3-4, Mayıs-1983.
- [9] GÜRSOY, N., I. Ulusal Aluminyum Sanayi Kongresi, TMMOB Metalurji Mühendisliği Odası, Seydişehir, 11-14, 1978.
- [10] ÇINAROĞLU, K., Dünyada ve Türkiye'de Aluminyum, Metalurji Dergisi, Sayı:92, 10-12, Ekim-1994.
- [11] YIKILMAZ, N., II. Ulusal Aluminyum Sanayi Kongresi, Etibank Aluminyum İşletmesi Müessese Müdürlüğü, Seydişehir, 9-11, 1984.

- [12] TEPEBAŞI, E., Türkiye Boksit Rezervleri, Arama Çalışmaları ve Ülke Ekonomisi Açısından Geleceği, II. Ulusal Alüminyum Sanayi Kongresi, Etibank Alüminyum İşletmesi Müessese Müdürlüğü, Seydişehir, 41-67, 1984.
- [13] Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş., Alüminyum, Yayın No: Kimya-10, Araştırma Müdürlüğü, İstanbul, Kasım-1979.
- [14] VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Demir Dışı Metaller Özel İhtisas Komisyonu Alüminyum Çalışma Grubu Raporu (Özeti), Metalurji Dergisi, Sayı: 92, 13-35, Ekim-1994.
- [15] TEKİN, E., Demirdışı Metaller ve Alaşımlarının Uygulamalı Optik Metalografisi, Segem Genel Müdürlüğü, Yayın No: 101, Ankara, Ağustos-1984.
- [16] BROOKS, C.R., Heat Treatment Structure and Properties of Nonferrous Alloys, American Society for Metals, Ohio, 1982.
- [17] KARADAĞ, M.M., Akseki-Seydişehir Bölgesi Boksitlerinin Minerolojisi ve Jeokimyası, II. Ulusal Alüminyum Sanayi Kongresi, Seydişehir, 21-24, 1984.
- [18] Etibank ve Faaliyetleri, Yayın No: 103, Ankara, 36-41, 1982.
- [19] YILMAZ, F., Alaşımlar, İTÜ Sakarya Mühendislik Fakültesi Matbaası, 1985.
- [20] TMMOB Metalurji Müh.Odası, Türkiye Alüminyum Sanayiinde İki Dernek: Alsia ve Talsad, Metalurji Dergisi, Sayı: 80, 8-11, Aralık-1992.
- [21] ÇAMLIDERE, T., Alüminyum Endüstrisi ve Enerji Sorunları, Metalurji Dergisi, 106-111, Ekim-1994.
- [22] ERAKTAN, A., 1991 Yılı Türkiye Alüminyum Ürünleri Dış Ticareti, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi, Sayı: 80, 62-64, Aralık-1992.
- [23] ÇAMLIDERE, T., Birincil Alüminyumun Tesisleri Elektroliz Hücreleri Enerji Dengesi ve Bileşenleri, Metalurji Dergisi, Alüminyum Özel Sayısı, 93-99, Ekim-1994.
- [24] Etibank Alüminyum Tesisleri Grup Başkanlığı, Etibank Alüminyum Tesisleri Alumina Fabrikası Teknoloji Tanıtımı, Seydişehir, 1974.
- [25] AYDOĞANLI, O., ERSOY, H., KOCAEFE, M., Türkiye Alüminyum Envanteri, MTA Enstitüsü Yayınlarından, No: 181, Ankara, 1980.

- [26] VALETON, I., Developments in Soil Science:1, Bauxite, Elsevier Publishing Company, New York, 1972.
- [27] TAGGART, A.F., Handbook of Mineral Dressing-Taggart, Ores and Industrial Minerals Wiley Handbook Series, John Wiley-Sons, New York, 1945.
- [28] TEREM, H.N., Metalurji, İÜ Sınai Kimya Kürsüsü, 3.Baskı, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul, 1965.
- [29] SIGMOND, G., SOLYMAR, K., TOTH, P., Çeviren:GENÇER, E., NEMLİ, H.F., Boksitten Alumina Üretiminin Kimyasal Temeli ve Teknolojisi, Alumina Üretiminde Grup Eğitimi, United Nations Industrial Development Organization, Aluterv-FKI, 1979.
- [30] GÜLENSOY, H., ŞENGİL, İ.A., Alunit Cevheri, Oluşumu ve Bulunuşu Hakkında , Kimya ve Sanayi, 31, 116-131, 157-158, 1989.
- [31] ÖKE, Ü.Y., Boksitlerden Alumina Üretimi ve Seydişehir Alumina Fabrikası, Metalurji Dergisi, Aluminyum Özel Sayısı, 44-47, Ekim-1994.
- [32] TEPEBAŞI, E., Dünyada ve Türkiyede Boksit , Metalurji Dergisi, Aluminyum Özel Sayısı, 36-43, Ekim-1994.
- [33] DENNIS, W.H., Çeviren:TULGAR, E., Demirden Gayrı Metaller Metalurjisi, Kısım-I, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, 1987.
- [34] BRADY, G.S., CLAUSER, H.R., Materials Handbook Mc Graw-Hill Book Company, Thirteenth Edition, New York, 1991.
- [35] ÖZKOÇAK, O., Sedimenter Demir, Manganez ve Aluminyum Yataklarının Özellikleri ve Oluşum Koşulları, MTA Eğitim Serisi, No:22, Ankara, 1980.
- [36] KOCAEFE, M., Dünyada ve Türkiyede Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler, Aluminyum, MTA Enstitüsü Yayınlarından, No:182, Ankara, 1981.
- [37] STANDEN, A., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Volume:1, John Wiley and Sons, 1963.
- [38] KONT, R., Dünyada ve Türkiye’de Bakır ve Aluminyum, Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Yayın No: 32, 3-70, Haziran-1995.
- [39] NOVAK, C., POKOL, G., IZVEKOV, V., GAL, T., Studies on the Reactions of Aluminium Oxides and Hydroxides, Journal of Thermal Analysis, Vol.36, 1895-1909, 1990.

- [40] DEXPERT, H., LARUE, J.F., MUTIN, I., MORAWECK, B., BERTAUD, Y., and RENOUPREZ, A., Thermal Transformation of Transition Aluminas, Journal of Metals, 17-21, November-1985.
- [41] MEHTA, S.K., KALSATRO, A., Kinetics and Hydrothermal Transformation of Gibbsite, Journal of Thermal Analysis, Vol.367(1991), 267-275.
- [42] GENÇER, E., ÖKE, Ü.Y., Unumsu ve Kumumsu Alumina Üretiminde Hidrat Kristalizasyonunun Etkisi ve Bu Konuda Yapılan İyileştirme Çalışmaları, TMMOB Metalurji Müh. Odası, Sayı:80, 20-23, Aralık-1992.
- [43] SLEPPY, W.C., Formation and Properties of Alumina, the Metallurgical Society's Journal of Metals, 22-24, November-1985.
- [44] KAMATA, K., MOCHIZUKI, T., MATSUMOTO, S., YAMADA, A., MIYOKAMA, K., Preparation of Submicrometer Al_2O_3 Powder by Gas-Phase Oxidation of Tris(Acetylacetonato) aluminim(III), Journal American Ceramic Society, 68(8), C-193-C-194, 1985.
- [45] JOHNSON, D.W., Nonconventional Powder Preparation Techniques, Journal Ceramic Bulletin, Vol.60, 2, 221-224, 1981.
- [46] AGLIETTI, E.F., TAVANI, E.L., TEDESCO, P.H., and PORTO LOPEZ, J.M., Alumina Extraction from Northeastern Red Soils, Hydrometallurgy, 17, 167-176, 1987.
- [47] PEHLİVAN, M., Alumina Üretim Yöntemleri, Etibank Bülteni, Sayı:50, 11-14, Mayıs-1983.
- [48] LAMERANT, J.M., COHEN, J., US Patent No:4171205, Process for Obtaining an Aluminum Sulfate Hydrate from an Impure Sulfuric Acid Solution of Aluminum Sulfate, Oct.16, 1979.
- [49] ZAPOL'SKII, A.K., MAR'YANCHIK, L.V., and SAZHIN, V.S., Removing Iron from Aluminum Sulfate Solutions, the Soviet Journal of Nonferrous Metals, 24, (2), 43-46, 1983.
- [50] COHEN, J., ADJEMIAN, A., US Patent No:4177242, Method of Obtaining Pure Alumina by Acid Attack on Aluminous Minerals Containing Other Elements, Dec.4, 1979.
- [51] US Patent No:4222989, Method for the Manufacture of Pure Aluminum Oxide from Aluminum Ore, Sep.16, 1980.
- [52] LIDDEL, D.M., Handbook of Nonferrous Metallurgy Recovery of the Metals, Staff of Specialists, 1945.

- [53] DEWEY, J.L., Alumina from Clay-a Nitric Acid Process, Light Metals, Proceedings, A Publication of the Metallurgical Society of AIME, Dallas, Texas, Feb.14-18, 1982.
- [54] PHILLIPS, C.V., WILLIS, K.J., A Laboratory Study of the Extraction of Alumina of Smelter Grade from China Clay Micaceous Residues by a Nitric Acid Route, Hydrometallurgy, 9,15-28, 1982.
- [55] ELSNER, D., JENKINS, D.H., SINHA, H.N., Alumina via HCl Acid Leaching of High Silica Bauxites-Process Development, Light Met.(Warrendale, PA), pp.411-429, 1984.
- [56] NIELSEN, K., The Pedersen Proses-An Old Process in a New Light, Erzmetall, Bd.31,H11, 523-525, 1978.
- [57] PADILLA, R., SOHN, H.Y., Sintering Kinetics and Alumina Yield in Lime-Soda Sinter Process for Alumina from Coal Wastes, Metallurgical Transactions B, Volume 16B, 385-395, June-1985.
- [58] DASHKEVICH, R.Ya, BILENKO, L.F., KISELEV, A.I., A Rationalized System of Grinding Component for the Pruductin of Alumina by the Sintering Process, Soviet Journal of Non-Ferrous Metals, 26, 6, 57-59, June-1985.
- [59] PADILLA, R., SOHN, H.Y., Extraction of Alumina from Coal Wastes by the Lime-Soda Sinter Process, Light Metals 1982, Proceedings of Technical Sessions, 81-94, 1982.
- [60] PAUKER, V.I., ZUBAREV, V.I., PLOTNIKOVA, N.A., A New Flowsheet for Processing High-Ferruginous, High-Silicon Bauxites, Soviet Journal of Non-Ferrous Metals, 24(7), 61-63, 1983.
- [61] PADILLA, R., SOHN, H.Y., Sodium Aluminate Leaching and Desilication in Lime-Soda Sinter Process for Alumina from Coal Wastes, Metallurgical Transactions B, V:16 B, 707-713, December-1985.
- [62] Devlet Sanayi ve İşçi Yatırım Bankası A.Ş., Alüminyum ve Alüminyum Kimyasal Bileşikleri Sektör Araştırması, Araştırma ve Proje Geliştirme Müdürlüğü, Ankara, APG/Ağustos-1982.
- [63] ÖKE, Ü.Y., GENCER, E., Boksitlerden Alumina Üretimi ve Seydişehir Alumina Fabrikası, Metalurji Dergisi, Alüminyum Özel Sayısı, 44-47, Ekim-1994.
- [64] GENÇER, E., Bayer Metodu İle Alumina Üretiminde Boksit Kalitesinin Tüketim İndislerine Etkisi, II.Ulusal Alüminyum Sanayi Kongresi, Seydişehir, 89-101, 1984.

- [65] İMRE, M., VURAL, A., Seydişehirde Mortaş Boksitlerinden Bayer Prosesi İle Alumina Üretimi, Metalurji Dergisi, , Ankara, 19-24, Haziran-1975.
- [66] ROZENQVIST, T., Principles of Extractive Metallurgy, Mc. Graw-Hill Book Company, New York, 1974.
- [67] KELLEY, K.K., KING, E.G., Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy XIV. Entropies of the Element and Inorganic Compounds, Bureau of Mines United States Department of the Interior, Washington, 13-15, 1961.
- [68] AKÇAY, İ., Alumina Üretiminde Artık Madde Olan Kırmızı Çamurun Yıkınması, Etibank Bülteni, 50, 15, Mayıs-1983.
- [69] BENESLAVSKIY, I.S., TSEHOVOLSKAYA, I.D., MARENKOVA, M.B., Çeviren: Hamzaçebi, F., Alumina Üretim Teknolojisinin Bazı Sorunlarının Araştırılması için Enfrarüj Spektroskopisi Metodunun Uygulanması, Etibank Bülteni, 45, 16-19, Aralık-1982.
- [70] SOLYMAR, K., FERENCZI, T., New Possibilities for processing Diasporic Bauxites, Int. Congr. Study Bauxites, Alumina, Alum.(Prepr.), 4 th Vol.3, pp.388-403, 1978.
- [71] CHIN, L.A.D., Research Directions to Increase Alumina Recovery from Bauxites, Proc. Bauxite Symp., AIME, New York, 641-650, 1984.
- [72] SCHEPERS, B., Optimierung des Alkalischen Aufchlusses von Bauxiten mit Unterschiedlicher Mineralogischer und Chemischer Zusammensetzung, Erzmetall, Bd.29, H.2, 61-66, 1976.
- [73] MALTS, S.N., MEDVEDYEV, V.V., LEVINA, S.T., Çeviren:Hamzaçebi, F., Bayer Metoduna Göre Monohidratlı Boksitlerin Otoklav Reaksiyonuna Sokulması Sırasında Kirecin Yaptığı Etki, Etibank Bülteni, 39, 10-14,1982.
- [74] MUJAHED, S.B., PROSSER, A.P., MELLGREN, O., Mechanism of NaOH-Ca(OH)₂ Leaching Process for Extraction of Alumina from Aluminosilicate Minerals, Institution of Mining and Metallurgy Transactions, Section C, Vol.83, C241-C248, December-1974.
- [75] ROACH, G.I.D., The Influence of Mineralogy on the Dissolution Kinetics of Gibbsite, Proceedings, Light Metals, Metallurgical Society/AIMME Roach Gid, Pages:183-196, 1985.
- [76] BURKIN, A.R., Production of Aluminium and Alumina, Critical Reports on Applied Chemistry, Volume:20, John Wiley and Sons, London, 1987.
- [77] RAIZMAN, V.L., Determining the Thermodynamic Characteristics of Aluminate-Ions, Sov. Jour.of Non-Ferrous Met., 26(5), 62-64, May.-1985.

- [78] MALTS, N.S., KORNEEV, V.I., ZINKEVICH, Zh.D., KAZANSKAYA, E.N., Conditions on Its Interaction with Aluminate Solutions, Sov. Jour. of Non-Fer. Met., 25(5), 48-49, May.-1984.
- [79] RAIZMAN, V.L., Relationship Between Entropy and Temperature in Reversible Autoclave Processes, Sov.J.of Non-Fer.Met., 24, 8, 52-55, 1983.
- [80] BAKSA, G., BOROS, J., HORVATH, G., , Process for the Reduction of the Sodium Hydroxide Losses of the Bayer-Type Alumina Production, US Patent No:4486393, Feb.23, 1983.
- [81] ZOLDI, J., SOLYMAR, K., ZAMBO, J., JONAS, Miss K., Iron Hydrogarnets in the Bayer Process, Light Metal(Warrendale, PA), 105-111, 1987.
- [82] KOZA, F.G., Zonguldak(Kokaksu) Bölgesi Boksitlerinden Alumina Üretim Parametrelerinin Saptanması ve Ekonomik Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Matbaası, 1985.
- [83] UMPERTO, G., Çeşitli Proseslerde Boksit Cevherlerinden Alüminyum Oksit Üretimi, İTÜ Metalurji Fakültesi Diploma Çalışması, 1973.
- [84] HERRMAN, E., Über die Berechnung des Na_2O - Verbrauchs beim Alkalischen Aufschub von Bauxit nach dem Bayer-Verfahren, Erzmetall, Bd.31, H11, 526-529, 1978.
- [85] ALTIOK, V., Boksitteki V_2O_5 'in Bayer Çözeltilerinden Kazanılması, I.Ulusal Alüminyum Sanayi Kongresi, Seydişehir, 41-45, 1978.
- [86] SAMOILENKO, V.M., GRACHEV, V.V., Pasage of Sulfur from Bauxite into an Aluminate Solution, Sov. Jour. of Non-Fer. Met., 26(2), 40-42, February-1985.
- [87] RYAVKINA, T.A., GRACHEV, V.V., TSEKHOVOL'SKAYA, D.I., Effect of Sulfur Compounds in Aluminate Solutions upon the Compositions and Structure of Crystallizing Sodium Hydroalumosilicates, Sov. Jour. of Non-Fer. Met., 26(8), 73-75, Aug.-1985.
- [88] GENÇER, E., Alumina Üretimi Yan Ürünleri Vanadyum ve Galyum, Etibank Bülteni, 50, 18-21, Mayıs-1983.
- [89] MALTS, N.S., SHMORGUNENKO, N.S., SIZYAKOV, V.M., Production of Alumina by Combination Bayer-Sintering Method, AIME-Bauxite (Proc. Conf.), Los Angeles, Calif. USA, 775-787, Feb.-Mar.-1984.
- [90] SAZHIN, V.S., PAVLENKO, V.M., Integrated Processing of High Silicon Aluminum-Ores by Combined Methods, Sov. Jour. of Non-Fer. Met., 26, 1, 46-47, January-1985.

- [91] LEVY, P.F., Thermal Analysis-an Overview, International Laboratory, 61-71, Jan./Feb.-1971.
- [92] MACKENZIE, W.M., Thermal Methods of Analysis, Volume:1, Academic Press, London and New York, 1970.
- [93] KORNEVA, T.A., YUSUPOV, T.S., LUKJANOVA, L.G., GUSEV, G.M., Thermal Analysis of Mechanically Activated Bauxites, Thermal Analysis-Vol.2-Proceedings Fourt ICTA Budapest, 659-666,1974.
- [94] QUINSON, J.F., MURAT, M., BOUSTER, C., Thermal Evaluation of Bauxites. Compared Study by Calorimetry and by TG, DTG, DTA Methods, Analytical Implications, Trav. ICSOBA, Vol.13, 329-338, 1976.
- [95] HOLM, J.L., LONVIK, K., Investigation of Some European and South American Bauxites by Thermosonimetry, Proc. 7 th Int. Conf. on Thermal Analysis Vol:1, Ed. Miller,B., Jhon Wiley and Sons, a Wiley Heyden Publication, Wiley Heyden Ltd., 306-312, 1982.
- [96] SUKE, S.K., SOLYMAR, K., TOTH, P., Thermogravimetric Examination of Sideritic and Pyritic Bauxites, Erzmetall-35, Nr.11, 564-568, 1982.
- [97] MACIEJEWSKI, M., RICHARZ, W.H., Thermal Analysis of Bauxite, Chimia-39, Nr.2-3, 68-73, Feb.-Mar.-1985.
- [98] KHOSLA, S.N., KOUL, V.K., Chemical, Dehydration, Differantial Thermal and X-ray Analysis of Salal Bauxite Deposites, Journal of Thermal Analysis, Vol.30, 137-143, 1985.
- [99] MEHTA, S.K., KALSATRO, A., High Temperature Solid-State Transformation in Jammu Bauxite, Journal of Thermal Analysis, Vol.38, 2455-2458, 1992.
- [100] LEYKO, J., MACIEJEWSKI, M., SZUNIEWICZ, R., Determination of the Kinetic Parameters of the Multi-State Thermal Decomposition of Solids Under Non-Isothermal Conditions by the Non-Linear Estimation Approach, Journal of Thermal Analysis, Vol.17, 257-286, 1979.
- [101] ZIVKOVIC, Z.D., DOBOVISEK, B., Kinetics of Aluminium Hydroxide Dehydration, Journal of Thermal Analysis, Vol.12, 207-215, 1977.
- [102] MADARASZ, J., POKOL, G., NOVAK, C., MOSELHY, H., GAL, S., Comprehensive Kinetic Studies on Isothermal and Non-Isothermal Reactions of Some Aluminium Compounds, Journal of Thermal Analysis, Vol.40, 1367-1378, 1993.

- [103] PYSLAK, J., PACEWSKA, B., Thermal Dissociation of Basic Aluminium Ammonium Sulfate in Vacuum, Part II. Kinetics of the Process, Journal of Thermal Analysis, Vol.19, 89-97, 1980.
- [104] PYSLAK, J., PACEWSKA, B., Thermal Dissociation of Basic Aluminium Ammonium Sulfate in Vacuum, Part III. Mathematical Model of the Process, Journal of Thermal Analysis, Vol.19, 243-250, 1980.
- [105] GALWEY, A.E., The Interpretation of Solid State Kinetics, Thermal Analysis-Proceedings 7 th Int. Conf., Vol.1,Ed.:Miller,B., New Jersey, 38-53, 1982.
- [106] KING, W.R., Extraction of Alumina from Ores, USA Patent No:3737514, June 5, 1973.
- [107] FEATHERSTON, R.H., VA., R., FISHER, J.P., GARING, M.L., WRIGHT, J.R., Extraction of Alumina from Bauxite Ores, USA Patent No:3966874, June 29, 1976.
- [108] YAMADA, K., HARATO, T., KATO, H., Process for Extracting Alumina from Aluminous Ores, USA Patent No:4426363, Jan.17, 1984.
- [109] GRUBBS, D.K., Alumina from High Silica Bauxite,USA Patent No:4661328, Apr.28, 1987.
- [110] ERTEN, M.H., DOĞAN, M.Z., ÖZBAYOĞLU, G., BHAPPU, R., BERNARD, J.H., Payas Bölgesindeki Alüminalı Demir Cevherlerinin Teknolojik Araştırılması, TÜBİTAK Proje No:Mag-210, TÜBİTAK Yayınları No:327, MAG Seri No:41, TÜBİTAK Fotoğraf Kılış Laboratuvarı ve Ofset Tesisleri, 1977.
- [111] ONUR, A.E., Payas Boksitik Demir Cevheri Hakkında Ekstraksiyon Çalışmaları, ODTÜ MMLS Tezi, July-1972.
- [112] DELYANNIS, E., Alkaline Treatment of Diasporic Bauxites, Proceedings of the Second International Symposium of ICSOBA, Vol.3, pp.69-76, 1971.
- [113] WARGALLA, G., BRANDT, W., Processing of Diaspore Bauxites, Light Metals 1981, pp.83-100, 1981.
- [114] CRESSWELL, P.J., MILNE, D.J., A Hydrothermal Process for Recovery of Soda and Alumina from Red Mud, Light Metals 1982, Edited by J.E. Andersen, A Publication of the Metallurgical Society of AIME, February 14-18, 1982.

- [115] PAUKER, V.I., ZUBAREV, V.I., BASHLIKOVA, T.V., An Improvement in Bauxite Thermochemical Concentration, *Sov. Jour. Non Fer. Met.*, 24, (12), 40-41, 1983.
- [116] BANERJEE, G.N., DEY, D.N., JENA, P.K., An Alternate Route for Making Alumina by Soda Roasting of Bauxite Using Sintering Technique, *TMS/AIME-Light Metals 1989*, Las Vegas, Nevada, USA, 131-135, 1989.
- [117] PATERMARAKIS, G., PASPALIARIS, Y., The Leaching of Iron Oxides in Boehmitic Bauxite by Hydrochloric Acid, *Hydrometallurgy*, 23, 77-90, 1989.
- [118] PASPALIARIS, Y., TSOLAKIS, Y., Reaction Kinetics for the Leaching of Iron Oxides in Diasporic Bauxite from the Parnassus-Giona Zone(Greece) by Hydrochloric Acid, *Hydrometallurgy*, 19, 259-266, 1987.
- [119] ERDEM, B., BAYKUT, F., Analitik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayını No:1554, Kimya Fakültesi No:4, 3. Baskı, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 1970.
- [120] GÜLENSOY, H., Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, İstanbul Üniversitesi Yayını No:2352, Kimya Fakültesi No:32, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1977.
- [121] WENDLANDT, W.M., Thermal Methods of Analysis, Editors:Elving, P.J., Kolthoff, I.M., Jhon Wiley and Sons, USA(Toronto), 1974.
- [122] Kirk-Oethmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2.nd Edition, Editorial Board H.F.Mark, Vol.20, Jhon Wiley and Sons, 1967.
- [123] AYDIN, A.O., GÜLENSOY, H., Studies on Teruggite Mineral, *Chimica Acta Turcica*, Vol.11, No:3, 385-396, 1983.
- [124] ALP, A., AYDIN, A.O., ŞENGİL, İ.A., Zonguldak-Kokaksu Bölgesi Boksitlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi, *Gazi Üniv. Tek. Eğt. Dergisi*, 2, 2, 115, 1989.
- [125] EWING, G.W., Instrumental Methods of Chemical Analysis, Fourth Edition, Mc-Graw Hill Book Company, USA(Toronto), 1975.
- [126] TEREM, H.N., Termogravimetri ve Türkiye'deki Tatbikatı, TÜBİTAK V. Bilim Kongresi, Mühendislik Araştırma Grubu Tebliği, Kimya Seksiyonu, İstanbul, 1-15, 1975.
- [127] PAULIK, P., PAULIK, J., Simultaneous Techniques in Thermal Analysis, *The Analyst*, V.103, No:1226, 417-437, May-1978.

- [128] EMMERICH, W.D., KAISERSBERGER, E., Simultaneous TG-DTA Mass Spectrometry to 1550 ° , Journal of Thermal Analysis, Vol.17, 196-201, 1979.
- [129] WHITEHEAD, W.L., BREGER, I.A., Vakum Differential Thermal Analysis, Science, V:111, 272-281, 1950.
- [130] SYMKATZ-KLOSS, W., Differential Thermal Analysis-Application and Result in Mineralogy, New York, 1974.
- [131] ERDEY, F., PAULIK, J., PAULIK, F., Neuere Ergebnisse der Thermo-Derivatographie, Microchemie Acta, 4-5, 699-712, 1966.
- [132] PAULIK, F., WELTNER, M., Über die Derivative Thermogravimetrische Analyse von Torfen und Torfbestandteilen, Acta Chim.Hung., 16, 2, 159-184, 1958.
- [133] PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, F., Derivatography , A Complex Method in Thermal Analysis, Talanta Review, 13, 1405-1430, 1966.
- [134] TABERDAR, T., GÜLENSOY, H., AYDIN, A.O., Bolkardağı Plumbo-Yarosit Cevherinin Termogravimetrik, Mikrokaleorimetrik ve X-ışını Kırınım Yöntemleri İle Etüdü, M.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, Sayı:2, 76-93, Temmuz-1985..
- [135] ALP, A., AYDIN, A.O., Muğla Boksitlerinin liç İşleminde Alkali Katkısı ve Kalsinasyonun Etkisi, 8.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Cilt:1, 135-140, 6-5 Haziran-1995.
- [136] GÜLENSOY, H., BOYBAY, M., Betonların Dayanımları ve Yüksek Sıcaklıkların Dayanım Üzerindeki Tesirleri, SDMM Akademisi Dergisi, Yıl-4, Sayı:MMA-7, 75-91, Haziran-1979.

ÖZGEÇMİŞ

Yük.Müh. Ahmet ALP 1964 yılında doğmuştur. Doğum yeri olan İstanbul'da başladığı ilk öğrenimini Adapazarında tamamlamıştır. Orta öğrenimine Adapazarında devam ederek 1982 yılında liseyi birincilikle bitirmiş ve aynı yıl girdiği İTÜ Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünden bölüm ikincisi olarak 1986 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl İTÜ'de Master programına başlıyarak ilk yıl İngilizce hazırlık sınıfını okumuştur. 1987 yılında İTÜ Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği bölümüne Araştırma Görevlisi olarak girmiştir. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi programında Yüksek Lisans eğitimini Ocak-1990 yılında başarıyla tamamlayarak Şubat-1990 döneminde aynı anabilim dalında Doktora Eğitimine başlamıştır. Halen SAÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta olup evli ve bir çocuk babasıdır.