

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MEKANİK OLARAK AKTİVE EDİLEN ALUNİTİN
SÜLFÜRİK ASİT ÇÖZELTİSİNDE LİÇ KİNETİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Güniz ERCENK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR

Ocak 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEKANİK OLARAK AKTİVE EDİLEN ALUNİTİN
SÜLFÜRİK ASİT ÇÖZELTİSİNDE LİÇ KİNETİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Güniz ERCENK

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya

Bu tez 21 / 01 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
Ali Osman AYDIN
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr.
Mahmut ÖZACAR
Üye**

**Yrd. Doç. Dr.
Kenan YILDIZ
Üye**

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılmasında ve sonuçlandırılmasında benimle ilgilenen ve yönlendiren değerli hocam Doç.Dr. Mahmut ÖZACAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın başından sonuna kadar her aşamasında hatta yazımında katkılarını esirgemeyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Kenan YILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı elemanlarına özellikle kardeşim Arş Gör. Ediz ERCENK'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak her zaman ilgi ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ALUNİT.....	3
2.1. Alunitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.2. Alunitin Termal Bozunma Reaksiyonları.....	4
2.3. Dünyada Alunit Rezervleri.....	6
2.4. Türkiye’de Alunit Rezervleri.....	7
2.5. Alunitin Kullanım Alanları.....	9
2.5.1. Gübre üretimi.....	9
2.5.2. Sülfat asidi üretimi.....	9
2.5.3. Refrakter madde üretimi.....	10
2.5.4. Galyum elementi üretimi.....	10
2.5.5. Gözenekli malzeme üretimi.....	10
2.5.6. Su tasfiyesi için koagülant üretimi.....	10
2.5.7. Çimento üretimi.....	11
2.6. Alunitten Al ₂ O ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , K-Şapı ve K ₂ SO ₄ Üretimi.....	11

2.6.1. Asidik çözünürleştirme ile üretim.....	12
2.6.1.1. 450-750 ⁰ C de kalsinasyonla üretim.....	12
2.6.1.2. 750-1250 ⁰ C de kalsinasyonla üretim.....	13
2.6.1.3. H ₂ SO ₄ ile birlikte kalsinasyonu takibeden üretim.....	13
2.6.2. Bazik çözünürleştirme ile üretim.....	13
2.6.2.1. Kalsinasyondan sonra NH ₃ çözeltisi ile muamele.....	14
2.6.2.2. Kalsinasyondan sonra NaOH çözeltisi ile muamele...	14
2.6.2.3. Kalsine edilmeden direkt NH ₃ çözeltisi ile muamele..	14
2.6.2.4. Kalsine edilmeden direkt NaOH ile muamele.....	15
2.6.2.5. Kalsinasyondan sonra NH ₃ ve NaOH çözeltisi ile birlikte muamele.....	15
2.6.2.6. Kalsinasyondan sonra Ca(OH) ₂ çözeltisiyle muamele	15
2.6.3. Alunit cevherinin indirgen atmosferde dekompozisyonu ile üretim.....	15
2.6.4. Alkali metal sülfür eritişi ile üretim.....	16
2.6.5. Kömür eritişi ile üretim.....	16
2.6.6. NaCl ve KCl ile kalsinasyon.....	16
2.6.7. Muhtelif metotlarla üretim.....	17

BÖLÜM 3.

KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU	18
3.1. Mekanik Aktivasyon.....	18
3.2. Mekanik Aktivasyon İçin Kullanılan Ekipmanlar.....	19
3.3. Mekanik Aktivasyonla Minerallerin Çözünürlüğünün Artması.....	21
3.4. Mekanik Aktivasyonun Endüstriyel Kullanımı.....	23
3.4.1. Lurgi-Mitterberg prosesi.....	23
3.4.2. Activox TM prosesi.....	24
3.4.3. Irigetmet prosesi.....	24
3.4.4. Sunshine prosesi.....	24
3.4.5. Metprotech prosesi.....	25
3.4.6. Melt prosesi.....	25
3.5. Minerallerin Mekanik Aktivasyonuna Örnek Çalışmalar.....	26

BÖLÜM 4.

LIÇ İŞLEMİ VE LIÇ KİNETİĞİ	29
4.1. Liç İşlemi.....	29
4.2. Liç Teknikleri.....	30
4.2.1. Maden yatağında liç işlemi.....	30
4.2.2. Yığın liçi.....	31
4.2.3. Süzme liç işlemi.....	31
4.2.4. Karıştırmalı liç işlemi.....	32
4.3. Liç Çözücüleri.....	33
4.3.1. Su.....	33
4.3.2. Asidik çözücüler.....	33
4.3.3. Bazik çözücüler.....	34
4.3.4. Bakteriyel çözücüler.....	34
4.4. Liç İşlemine Etki Eden Faktörler.....	34
4.4.1. Tanecik boyutunun etkisi.....	34
4.4.2. Çözelti konsantrasyonunun etkisi.....	35
4.4.3. Sıcaklığın etkisi.....	35
4.4.4. Karıştırma hızının etkisi.....	35
4.4.5. Katı-Sıvı oranının etkisi.....	36
4.5. Liç İşlemi Reaksiyon Türleri.....	36
4.5.1. Su ile çözündürme.....	36
4.5.2. Kompleks iyon oluşturarak çözündürme.....	36
4.5.3. Yükseltgenme indirgenme ile çözündürme.....	37
4.5.4. Katyon değiştirerek çözündürme.....	37
4.5.5. Oksit ve hidroksitlerin çözündürülmesi.....	37
4.6. Liç İşlemleri Kinetiği.....	38
4.6.1. Yüzey reaksiyonunun sınırlayıcı olması.....	39
4.6.2. Katı-sıvı ara yüzeyindeki çözelti sınır katmanındaki difüzyonun sınırlayıcı olması.....	41
4.6.3. Ürün katman içindeki difüzyonun sınırlayıcı olması.....	43
4.6.4. Liç işlemlerinde sıcaklığın etkisi.....	45

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT.....	47
5.1. Numunelerin Temini ve Hazırlanması.....	47
5.2. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları.....	47
5.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	48
5.4. Amorflaşma Yüzdesi (%A) Hesaplanması.....	48
5.5. Liç Çalışmaları.....	48
5.6. Çözeltilerde Alüminyum Analizi.....	49

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR.....	50
6.1. Karakterizasyon Çalışmaları.....	50
6.1.1. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi.....	50
6.1.2. X-ışınları difraksiyon analizi ve amorflaşma yüzdesi tayini.....	53
6.2. Mekanik Aktivasyon Süresinin Alumina Kazanımına Etkisi.....	61
6.3. Asit Konsantrasyonunun Alumina Kazanımına Etkisi.....	63
6.4. Mekanik Aktive Edilmiş Alunitin Liç Kinetiği.....	64

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	71
7.1. Sonuçlar.....	71
7.2. Öneriler.....	72

KAYNAKLAR.....	73
----------------	----

ÖZGEÇMİŞ.....	77
---------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	:Arrhenius sabiti, s^{-1}
A	:Katı parçacığın yüzey alanı, cm^2
b b ¹	:Sabit, sırası ile birimsiz ve cm/mol
C	:t anında sıvı reaktif derişimi, mol/L
C _b	:Çözelti fazındaki sıvı reaktif derişimi, mol/L
C _S	:Katı parçacık yüzeyinde sıvı reaktif derişimi, mol/L
C _S [']	:Katı parçacıkta reaksiyona girmemiş kısım yüzeyinde sıvı reaktif derişimi, mol/L
D	:Difüzyon katsayısı, cm^2/s
D	:Ürün katmanı içindeki etkin difüzyon katsayısı, cm^2/s
D _S	:Sıvı sınır katmanı içindeki difüzyon katsayısı, cm^2/s
E _a	:Aktivasyon enerjisi, $kcal/mol$
J	:Molar ortalama hıza göre akı, $mol/cm^2.s$
K	:Denge sabiti
k [']	:Yüzey reaksiyon hız sabiti, $L/mol.s$
k _{göz}	:Gözlenen reaksiyon hız sabiti, s^{-1}
k ₁	:Lineer hız sabiti, $L/mol.s$
k ₀	:Katı parçacığın birim yüzeyinde reaksiyona girebilecek reaktif merkezlerin sayısı, mol/cm^2
k ₀ [']	:Yüzey reaksiyon hız sabiti, $L/cm^2.s$
k _p	:Parabolik hız sabiti, $molL/cm^2.s$
k _s	:Yüzey reaksiyon hız sabiti, $L/cm^2.s$
k _T	:Toplam reaksiyon hız sabiti, $L/cm^2.s$
M	:Molekül ağırlığı, g/mol
n	:Katı parçacıktaki katı reaktifin t anındaki mol sayısı, mol
n _o	:Katı parçacıktaki reaksiyon başlangıcındaki mol sayısı, mol

R	:İdeal gaz sabiti, 8.314 J/mol K
r	:Katı parçacığın t anındaki yarıçapı, cm
r_0	:Katı parçacığın reaksiyon başlangıcındaki yarıçapı, cm
pH	:Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
pOH	:Çözeltideki hidroksit iyonu molar derişiminin eksi logaritması
T	:Sıcaklık, °C, K
t	:Zaman, s
V	:Molar hacim, cm ³ /mol
α	:Reaksiyona giren miktarın kesri
ΔX	:Sıvı sınır katman kalınlığı, cm
δ	:Limit sıvı sınır katman kalınlığı, cm
σ	:Stokiyometrik katsayısı
ρ	:Katı reaktifin yoğunluğu, g/cm ³
A	:Amorflaşma derecesi
B_0	:Mekanik aktive edilmemiş mineralin difraksiyon pikinin background değeri
B_x	:Mekanik aktive edilmiş mineralin difraksiyon pikinin background değeri
I_0	:Mekanik active edilmemiş mineralin difraksiyon pikinin alanı
I_x	:Mekanik active edilmiş mineralin difraksiyon pikinin alanı
ABD	:Amerika Birleşik Devletleri
A.Ş.	:Anonim Şirketi
Bkz.	:Bakınız
çöz.	:Çözelti
DTA	:Diferansiyel termik analiz
dk.	:Dakika
g	:gram
göz	:Gözlenen
J	:Joule
K/S	:Katı/sıvı

kJ	:Kilojoule
L	:Litre
M	:Molarite
ml	:Mililitre
mm	:Milimetre
mmol	:Milimol
M.T.A.	:Maden Tetkik Arama Enstitüsü
st	:Saat
TGA	:Termogravimetrik analiz
vd.	:Ve diğerleri
[]	:Molarite

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Alunitin termal analiz (TG ve DTA) grafiği.....	5
Şekil 3.1.	Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli.....	18
Şekil 3.2.	Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R ₁ -sıkıştırma, R ₂ -kesme, R ₃ -çarpma, R ₄ -çarpışma.....	20
Şekil 3.3.	Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A-Bilyalı değirmen, B-Gezegensel değirmen, C-Titreşimli değirmen, D-Karıştırmalı bilyalı değirmen (atritör), E-Mil değirmeni ve F-Haddeli değirmen.....	20
Şekil 3.4.	Mineral yüzeylerinin Teras-Basamak-Köşe yapısının şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.5.	Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme (a) çözünme olan uç bölge, (b) basamak sayısının artması, (c) basamak artmasının devamı ve yeni basamak uçlarının oluşumu.....	22
Şekil 3.6.	Lurgi Mitterberg prosesinin akım şeması.....	23
Şekil 3.7.	Activox prosesinin şematik görünümü.....	24
Şekil 3.8.	Mekanik aktive edilmemiş ve 15 ile 30 dakika mekanik aktive edilmiş alkali katkılı (Na ₂ CO ₃ +CaO) boksit cevherinin X-ışınları analizleri.....	26
Şekil 3.9.	Ozawa metoduna göre orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin (a) dehidratasyonunun ve (b) desülfasyonunun aktivasyon enerjisindeki değişim.....	27
Şekil 4.1.	Yerinde liç yönteminin genel şeması.....	31
Şekil 4.2.	Yığın liçi ile altın kazanımının şematik gösterimi.....	31
Şekil 4.3.	Süzme liç işleminde kullanılan persolasyon tankı.....	32
Şekil 4.4.	Çözünmeyen ürün katmanı oluşmuş küresel katı parçacığın görünümü.....	44

Şekil 5.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen.....	47
Şekil 6.1.	Orijinal alunitin SEM görüntüsü.....	51
Şekil 6.2.	15 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin SEM görüntüsü.....	51
Şekil 6.3.	30 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin SEM görüntüsü.....	52
Şekil 6.4.	60 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin SEM görüntüsü.....	52
Şekil 6.5.	120 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin SEM görüntüsü.....	53
Şekil 6.6.	Orijinal (mekanik aktive edilmemiş) alunitin X-ışını difraksiyon analizi.....	54
Şekil 6.7.	15 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin X-ışını difraksiyon analizi.....	55
Şekil 6.8.	30 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin X-ışını difraksiyon analizi.....	55
Şekil 6.9.	60 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin X-ışını difraksiyon analizi.....	56
Şekil 6.10.	120 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin X-ışını difraksiyon analizi.....	56
Şekil 6.11.	Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş alunitin $2\theta=25-32^{\circ}$ aralığındaki X-ışını difraksiyon analizleri.....	57
Şekil 6.12.	X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi.....	58
Şekil 6.13.	Difraksiyon pikinin genişlemesinin nedenleri.....	59
Şekil 6.14.	Mekanik aktivasyon süresiyle alunit yapısındaki amorflaşma eğilimi.....	61
Şekil 6.15.	Mekanik aktivasyon süresinin alumina kazanımına etkisi.....	62
Şekil 6.16.	Asit konsantrasyonunun alumina kazanımına etkisi.....	64
Şekil 6.17.	Mekanik aktive edilmiş alunitten farklı süre ve sıcaklıklardaki liç işlemiyle alumina kazanımları.....	65
Şekil 6.18.	İlk 20 dakika için $1-(1-x)^{1/3}$ -t grafiği.....	67
Şekil 6.19.	İlk 20 dakikadanın arrhenius eğrisi.....	67
Şekil 6.20.	20 dakika sonrası $[1-(1-x)^{1/3}]^2$ -t grafiği.....	69
Şekil 6.21.	20 dakika sonrası için arrhenius eğrisi.....	69

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Dünyadaki muhtelif alunit cevherlerinin bileşimleri.....	7
Tablo 2.2.	Türkiye'nin bilinen alunit yatakları.....	8
Tablo 3.1.	Ozawa metoduna göre elde edilen orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyonuna ait aktivasyon enerjileri.....	27
Tablo 6.1.	Farklı sürelerde (15,30,60, ve 120 dak) mekanik aktive edilmiş alunitte meydana gelen amorflaşma miktarları.....	60
Tablo 6.2.	Mekanik aktivasyon süresinin alumina kazanımına etkisi.....	62
Tablo 6.3.	Asit konsantrasyonunun alumina kazanımına etkisi.....	63
Tablo 6.4.	Mekanik aktive edilmiş alunitin farklı sıcaklık ve sürelerdeki liç verimler.....	65
Tablo 6.5.	Liç işleminin ilk 20 dakikası için hesaplanmış kinetik veriler.....	66
Tablo 6.6.	Mekanik aktive edilmiş alunitin 20 dakika sonrası liç kinetiği dataları	68

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Alunit, alumina, mekanik aktivasyon, liç kinetiği

Bu çalışmada Şaphane alunit cevherinin mekanik aktivasyonu ve sülfirik asit çözeltisindeki liç kinetiği incelenmiştir. Çalışmalarda, mekanik aktivasyon süreleri, asit konsantrasyonları, liç sıcaklık ve sürelerinin gibi parametrelerin değişimi ile çözeltiliye geçen alumina miktarları izlenerek söz konusu işlem için en uygun şartlar tespit edilmeye çalışılmıştır.

Çalışma sonunda mekanik aktivasyon süresi olarak 60 dk., asit konsantrasyonu olarak 1 M, liç işlem sıcaklığı olarak 80°C ve liç işlem süresi olarak 60 dk. en uygun şart olarak tespit edilmiş olup bu şartlarda elde edilen alumina kazanım değeri % 54,34'dür. Mekanik aktivasyon süresinin artışı ile alumina kazanımında bir artış gözlenmektedir. Alumina kazanım değerleri incelendiğinde 60 dakikadan sonraki mekanik aktivasyon işlemlerinde sürenin alumina kazanımında kayda değer bir artış meydana getirmediği görülmüştür.

Yapılan liç kinetiği çalışmalarında ise ilk 20 dakikalık bölümde ara yüzeyde gerçekleşen reaksiyonun kinetik mekanizmayı belirlediği daha sonra reaksiyonun difüzyon kontrollü hale dönüştüğü kabul edilmiştir. Elde edilen aktivasyon enerji değerlerinde bu durumu destekler nitelikte olup ilk 20 dakikada elde edilen aktivasyon enerjisi değeri 17,05 kJ/mol, 20 dakikadan sonraki aktivasyon enerjisi değeri ise 11,06 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

THE LEACH KINETIC OF MECHANICAL ACTIVATED ALUNITE WITH SULPHURIC ACID SOLUTION

SUMMARY

Key words: Alunite, alumina, mechanic activation, leach kinetic

In this study, both mechanic activation of Şaphane alunite's ore and leach kinetic which have been in the sulfuric acid solution are investigated. In the studies, the changes of parameters, such as the time of the mechanic activation, acid concentrations, the heat and time of the leach and in this mentioned operation are observed the amount of alumina are solving in order to determine the most appropriate condition.

The time of mechanic activation is determined 60 minutes, acid concentration is 1 M, the heat of leach operation is 80 C and the time of leach operation is 60 min. at the end of this investigation. The most appropriate condition is completely determined and alumina extraction is %54,34. Moreover, the increasing of the mechanic activation's time and the increasing at alumina extraction is observed.

When the alumina extractions are examined, it is observed the time is an unvaluable increase for alumina extractions, after 60 min. being mechaning activation.

Therefore, at the leach kinetic studies, at the interface reaction determine kinetic mechanism in the first 20 minutes section. After that it has been accepted that the reaction transform controlled diffusion. As a result of that acquiring activation energy values support the this condition and activation energy value is 17,05 K_j/mol, at first 20minute and activation energy value is 11,06 kJ/mol after the 20 minutes

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yeryüzünde en çok bulunan metaller içinde birinci sırayı alan alüminyum, bütün elementler içinde üçüncü sırayı almaktadır. Alüminyum yaklaşık % 8 oranıyla oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan element olarak bilinmektedir [1,2]. Yapılan araştırmalarda alüminyumun 250 den fazla mineralinin olduğu ortaya konulmuştur. Alüminyum üretiminde kullanılacak mineraller sınırlı olmasına rağmen üretimi hızla artmış ve demir dışı mineraller arasında önemli bir yere sahip olmuştur [3]. Düşük yoğunluğu, yüksek korozyon direnci, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, endüstride demirden sonra en yaygın kullanım alanına sahip alüminyum üretiminde, ekonomik olarak kullanılacak mineralleri sınırlı olmaktadır. Ancak yine de çeşitli alüminyum minerallerinden hareketle alumina ve dolayısı ile metalik alüminyum üretimi konusunda yapılan araştırmalar büyük bir yer tutmaktadır.

Elementel alüminyumun varlığı 1807 lerde ilk defa H. Davy tarafından ortaya konulmuş ve laboratuvar düzeyinde elde edilmiştir. Günümüzde endüstriyel olarak alumina üretiminin büyük bir kısmı, 1886 larda P.L.T. Herault ve C.M. Hall tarafından ortaya konmuş olan, erimiş kriyolit alumina banyosunun elektrolizine dayanmaktadır. Burada karışımın erime noktasını düşürmek için alüminyum florür (AlF_3), kalsiyum florür (CaF_2) gibi katkı maddeleri kullanılmıştır [1]. 1887 lerde Karl J. Bayer tarafından geliştirilen ve boksit cevherlerinin yüksek sıcaklık ve basınç altında sodyum hidroksit çözeltisinden çözündürülmesine dayanan Bayer metodu ile alüminanın üretimi günümüzde de kullanılmaktadır [2].

Alüminyumun bir çok özelliğe sahip olması endüstride geniş bir kullanım alanı bulabilmesini sağlamıştır. Yoğunluğu düşük olduğundan yüksek mukavemet / ağırlık oranına sahip mühendislik alaşımlarının hazırlanmasında büyük bir öneme sahiptir [4]. Özellikle duralüminyum ve hidronalyum gibi alaşımlar keşfedildikten sonra, elektrik, kimya, inşaat, tıp ve otomotiv sanayinde kullanımı yaygın hale getirmiştir

[5,6]. Yine alaşımlar halinde gıda, makine ve ekipman sanayinde, uçak ve motor parçaları ile takım aletleri yapımında geniş bir kullanım alanına sahiptir [7]. Isı iletkenliğinin yüksek olması sebebi ile mutfak ve ev aletleri yapımında kullanılmaktadır [5].

Aluminanın büyük bir kısmı ülkemizde Bayer metoduyla boksit cevherinden üretilmektedir. Bunun yanında ülkemizde geniş rezervleri bulunan alunit cevheri de alumina üretiminde kullanılabilir. Fakat bu cevher henüz alumina üretimi için değerlendirilmemektedir. Cevherlerin içlerindeki ganglardan temizlenerek kullanılabilir değerli minerallerin elde edilmesi ile ilgili pek çok zenginleştirme işlemleri vardır. Bu işlemlerin bazıları mekanik, bazıları ise kimyasal esaslara dayanır. Mekanik işlemlerden biri de mekanik aktivasyon işlemidir. Mekanik aktivasyon; çözünmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir proses olarak ifade edilmektedir. Bu işlem kalsinasyon gibi fırına ve sıcaklığa ihtiyaç duymaması bakımından avantajlı bir yöntemdir.

Bu çalışmada Şaphane alunit cevherinin mekanik aktive edilmesinden sonra asidik ortamda liç kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla sülfürik asit çözeltisi kullanılarak mekanik aktivasyon süresi, çözelti derişimi, liç süresi ve liç sıcaklığı değiştirilerek alumina kazanımları yapılan analizler sonunda tespit edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Böylece söz konusu cevherden alumina elde edilmesi için optimum şartlar belirlenmiştir.

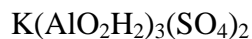
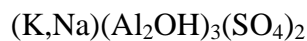
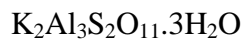
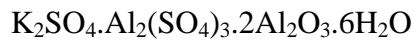
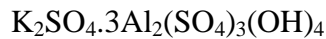
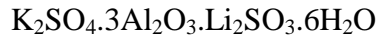
BÖLÜM 2. ALUNIT

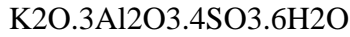
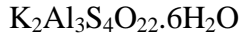
2.1. Alunitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Alunit, en önemli şap minerali olup kimyasal bileşimi sulu potasyum alüminyum sülfattır. $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ veya $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ formülü ile ifade edilir. Alunit saf halde renksizdir. Doğada gri-beyaz, sarımtırak ve kırmızı renklere bulunur. Bu renkler alunit içerisindeki safsızlıktan ileri gelir [8-10].

Alunit minerali bileşim ve yapı itibarıyla, jarosit adı verilen bir seri mineral grubundan sadece bir tanesidir. Alunit-Jarosit mineral grubu $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ genel formülü ile gösterilmektedir. Bu formülde yer alan A bir katyon olup, alunit mineralinde bu katyon (K) veya (Na) gibi tek değerlikli bir elementtir. Formüldeki B de diğer bir katyonu göstermekte olup, bu katyon alunit grubunda (Al), jarosit grubunda ise (Fe) dir. Alunit ve jarosit gruplarında formülde görülmekte olan $(XO)_4^-$ anyonu $(SO_4)^-$ dir [11].

Alunit doğada jarosit ve natrojarosit ile daha çok izomorf karışım halinde bulunmaktadır. Bazı araştırmacılar yaptıkları çalışmalar sonucunda alunit için birçok formül ileri sürmüşlerdir. Bu formüllerin başlıcaları [11-14];





Alunit mineralinin oluşumu hakkında çeşitli görüşler vardır. Bu görüşlerden biri volkanik arazilerde, volkanlardan çıkan kükürt buharlarının trakit, riyolit, dasit ve andezit gibi volkanik kayalara etki etmesi sonucunda oluşmuş olabilir. Bir başka görüşe göre ise alunit, pritik yapıdaki kayaların killer üzerine etkisinden meydana gelmiştir. Ancak şunu da ifade etmek gerekir ki bu minerale daha çok volkanik kayalarda rastlanmaktadır [11-13].

Saf alunit mineralinin kimyasal bileşimi %37,0Al₂O₃, %11,4K₂O, %38,6SO₃ ve %13,0H₂O şeklindedir. Alunitin kristal sistemi hegzagonal ve psedo-kübik, kristal biçimi genellikle masif, bazen levhamsı, taneseli yada kompakt; sertliği 3,5-4; özgül ağırlığı 2,6-2,9 g/cm³; beyaz, bazen gri ve kırmızımsı renkte, şeffaf-yarı şeffaf olup, doğada sülfirik asitle altere edilmiş potasyum feldspat içeren volkanik kayalarda ikincil olarak bulunmaktadır.

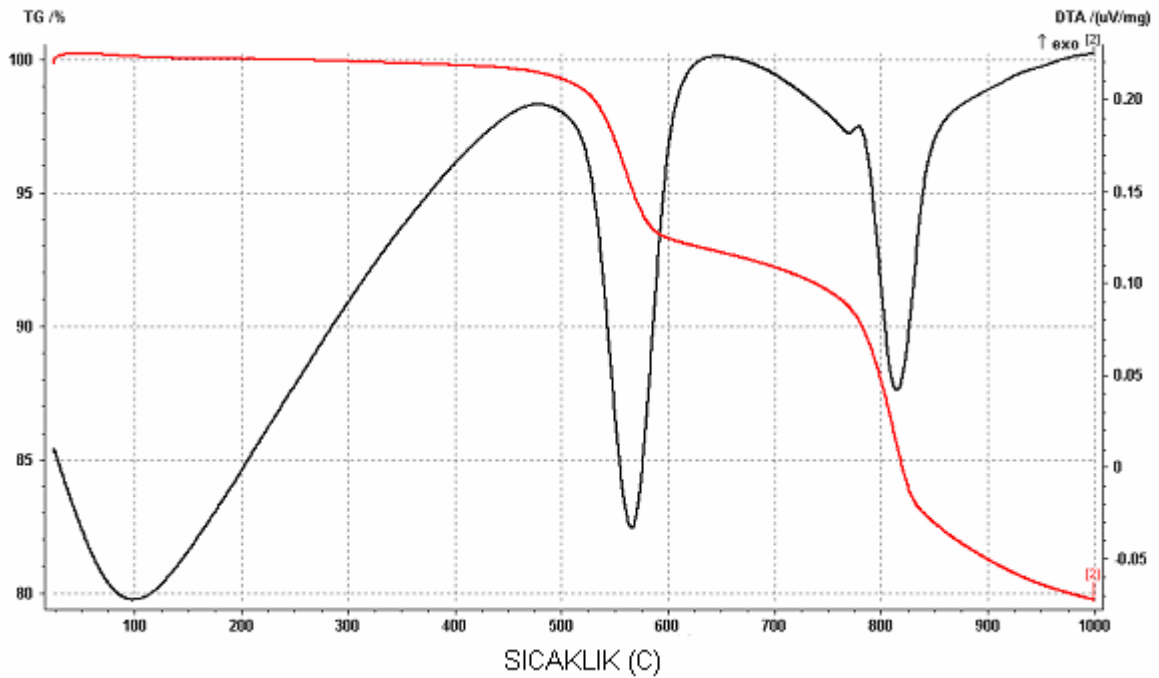
Kayaçlar içinde tanecikler halinde, bazen de cep ve damar şeklinde yer almaktadır. Kristal şekli rombohedral olmasına rağmen, bu şekilde yaygın olarak görülmez. Çoğunlukla kütlemsi, taneli, lifsi ve zaman zaman da beyaz kırmızımsı yada toprak renklidir. Kristal yapısında olanlar ise, parlak ve camsı görünümde izlenir. Yoğunluğu 2,58-2,75 g/cm³'dür. Isıtıldığında suyunu kaybeder. Kobalt nitratla ısıtılırsa mavi renkli ayırıcı alev verir [15].

2.2. Alunitin Termal Bozunma Reaksiyonları

Alunitler bünyelerinde Al₂(SO₄)₃ ve K₂SO₄ gibi suda kolay çözünen iki bileşik içermelerine rağmen, strüktürel yapılarından dolayı suda kolay çözünmezler. Bu nedenle de ekonomik şap yatakları oluşturabilirler. Atmosfer şartlarında bozularak suda çözünebilir şekle dönüşen oluşum, dilde ekşi tat bırakır ve ikincil oluşumlu bu türe gerçek anlamda şap adı verilir. Alunit, alüminyum metali ve alüminyum sülfat üretiminde kullanılan bir hammaddedir [9-11-14].

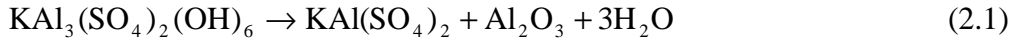
Şekil 2.1 de alunit cevherinin termogravimetri (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri gösterilmiştir[15]. Şekil 2.1 incelendiğinde, yaklaşık 500°C den itibaren dehidratasyon olayından dolayı bir ağırlık azalması olduğu görülecektir. İkinci ağırlık kaybı ise yaklaşık 780°C den itibaren başlamakta olup desülfatasyon reaksiyonu nedeniyle meydana gelmektedir.

Alunit cevheri suda, asidik ve bazik ortamlarda kalsine edilmedikleri sürece çözünme eğilimi göstermezler. Bu nedenle ilk yapılan işlem alunit cevherinin termal dekompozisyonu işlemidir. Şaphane yöresi aluniti üzerine yapılan bir çalışmada, alunit cevherinin 973-1023 K (700-750°C) sıcaklık aralığında kalsine edildiği zaman Al_2O_3 , $Al_2(SO_4)_3$ ve K_2SO_4 ürünlerini verdiği ifade edilmektedir [15-19]. Buna karşılık Küçük ve Gülaboğlu [20], Şaphane aluniti üzerine yaptıkları çalışmada verilen termal analiz sonuçlarına göre nihai parçalanmanın 810°C de olduğu ifade edilmiştir.



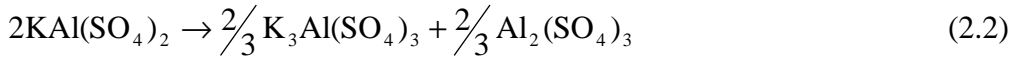
Şekil 2.1. Alunitin termal analiz (TG ve DTA) grafiği [15,16,18]

Şekil 2.1 deki orijinal alunitte, yaklaşık 560°C de gözlenen endotermik pik, kristal suyun ayrılması ve alunitin $KAl(SO_4)_2$ ve amorf Al_2O_3 e dönüşümüdür.

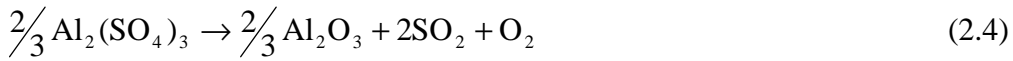
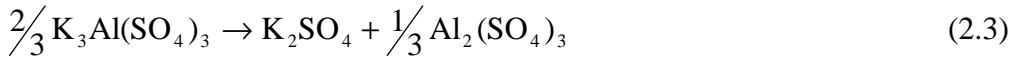


İkinci endotermikten hemen önce küçük bir egzotermik reaksiyon gerçekleşmektedir.

Bu reaksiyonun,



olduğu ifade edilmektedir. İkinci endotermik pikin görüldüğü yaklaşık 810°C de gerçekleşen reaksiyonlar ise,



şeklinde dir. Kalsinasyon sonucu elde edilen ürünler K_2SO_4 ve Al_2O_3 olacaktır. Bu arada cevherden gelen SiO_2 de ortamda bulunacaktır [15-20].

2.3. Dünyada Alunit Rezervleri

Yer kabuğunda en bol olarak bulunan element alüminyumdur. En önemli alüminyum hammaddesi ise boksittir. Boksite alternatif olan alüminyum hammaddelerinin başında alunit gelmektedir. Dünyada bilinen birçok alunit yatağı vardır. En büyük alunit yataklarından iki tanesi Amerika Birleşik Devletleri'ndedir. Utah'ın güneybatısındaki alunit yatağının rezervi, 118 milyon ton olup Al_2O_3 tenörü %10'dan fazladır. İkinci yatak Colorado'da olup her iki yatakta %9-15 Al_2O_3 tenörlü 20 milyon ton alüminyum rezervi vardır. Tablo 2.1 de dünyadaki muhtelif alunit cevherlerinin bileşimleri verilmiştir.

Tablo 2.1 Dünyadaki muhtelif alunit cevherlerinin bileşimleri [11]

No	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	SiO ₂	H ₂ O	P ₂ O ₅	Diğer
1	34,85	0,60	10,00	0,37	37,80	1,07	12,53	2,55	-
2	18,07	1,60	3,67	0,83	17,32	46,11	3,46	-	1,23
3	18,50	-	4,72	0,60	18,40	51,20	6,58	-	-
4	37,95	0,65	7,44	0,40	38,36	1,20	12,72	-	0,55
5	37	-	11,27	-	38,45	0,23	13,05	-	-
6	36,51	0,05	6,73	0,92	38,30	0,06	16,39	0,40	0,63
7	33,65	0,57	8,64	0,36	28,86	18,00	10,00	-	0,22
8	36,77	-	10,20	0,94	38,05	1,04	13,00	-	-
9	20,71	1,35	3,07	-	13,29	54,63	6,95	-	-
10	36,07	0,63	4,30	3,51	36,80	2,57	15,26	-	0,39
11	39,58	0,62	4,18	-	14,23	19,99	22,93	-	0,30
12	37,30	0,12	8,06	-	27,44	0,66	27,80	-	0,08
13	35,29	0,73	9,72	-	37,46	1,37	13,42	1,26	0,75
14	30,70	0,90	6,30	0,54	35,00	12,00	13,60	-	0,96
15	26,51	-	5,30	1,57	25,49	29,34	11,79	-	-
16	26,83	0,43	6,95	0,60	24,47	32,20	8,54	-	-
17	18,21	0,81	3,23	-	13,73	56,96	7,07	-	-

1. Chatkal ve Kurama (Rusya), 2. Ermenistan, 3. Beregov (Rusya), 4. Arman Nehri (Rusya), 5. Began (Rusya), 6. Khairdarkan (Rusya), 7. Pingyang (Çin), 8. Pegam (Kore), 9. Okmai San (Kore), 10. Tolfa (İtalya), 11. Nyirad (Macaristan), 12. Hosszuharasztos (Macaristan), 13. Sovolusk (Çekoslovakya), 14. Aspen Dağı (ABD), 15. Bahia Camarones (Arjantin), 16. Gedehor (Şebinkarahisar-Türkiye), 17. Şaphane (Kütahya-Türkiye)

Bunlar dışında bilinen alunit yataklarının Rusya, Fransa, Macaristan, İtalya, Çin, Japonya, Avustralya ve Türkiye’de olduğu belirtilebilir. Azerbaycan’daki Kirovabad alüminyum tesislerinde alumina üretiminde alunit kullanılmaktadır [8].

2.4. Türkiye’de Alunit Rezervleri

Türkiye’nin en önemli ve halen işletilmekte olan alunit yatağı, Kütahya-Gediz Şaphane’dedir. Riyolit ve riyolitik tüflerin kırık, çatlak ve boşluklarında oluşan alunitler, iki tip cevherleşme göstermektedir. Birinci tip cevherleşmede alunitler, 3-10 cm kalınlığında çatlak dolguları şeklindedir. Balmumu renginde olup romboedrik kristaller şeklinde bulunmaktadır.

İkinci tip oluşum ise, alkali feldspat içeren kayalık ve tüflerde ramplasman ile oluşmuştur. Bu tip yataklar masif olup alunitler kirli beyaz renktedir. Tenörün düşük olmasına rağmen (%7,54 K₂O), 4 milyon ton rezerve sahip olması nedeniyle ekonomik önem taşımaktadır. Bunun dışında kaolin yatakları içinde gözlenen alunit oluşumları da vardır. Örneğin halen özel sektör tarafından işletilmekte olan Aksaray ili Gelveri bucağındaki kaolenlerin içinde sarı renkli, camsı alunit kristalleri yaygın

olarak izlenmektedir. Ancak kaolenlerin içindeki alunitlerin değerlendirildiğine dair bilgi edinilememiştir [8,15,16].

Ülkemizde Şebinkarahisar ve Foça'daki alunit yatakları, eski çağlarda işletilmiş yataklardır. Bu yataklardaki alunitçe zengin kısımlardan üretim yapılmıştır. Ancak yataklardaki ortalama alunit tenörü düşük olduğundan, günümüzde ekonomik görülmemektedir. Türkiye'nin bilinen alunit yatakları, rezervleri ve tenörlerine ait bilgiler Tablo 2.2 de verilmektedir.

Tablo 2.2 Türkiye'nin bilinen alunit yatakları [8,15,16]

Yeri	Rezervi (ton)	Tenörü
Giresun-Şebinkarahisar	7.826.000 (gör+muh)	%1,67 K ₂ O
Kütahya-Gediz-Şaphane	4.000.000 (gör+muh)	%7,54 K ₂ O
İzmir-Yeni Foça	5.400.000(muh)	-----

Diğer taraftan alunit cevheri, değerli bir potasyum gübresi (K₂SO₄) kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca amonyum sülfat veya fosfatla karışık gübre üretiminde kullanılmaktadır. Alunit ve alüminyum sülfatın kullanım alanları şunlardır:

- a) Gübre sanayi
- b) Alüminyum üretimi
- c) Çimento sanayi
- d) Eczacılık ve tıp
- e) Deri sanayi
- f) Tekstil sanayi
- g) Kağıt sanayi
- h) Koku ve renk giderici olarak
- i) Suların arıtılmasında
- J) Alçı katkı maddesi olarak
- k) Şeker sanayi
- l) Yangın söndürücülerde katkı maddesi olarak

m) Boya, lak ve vernik imalatında [8,15,16]

2.5. Alunitin Kullanım Alanları

2.5.1. Gübre üretimi

Alunit cevheri öğütüldükten ve kalsine edildikten sonra direkt olarak ya da azot ihtiva eden asitlerle muamele edildikten sonra toprağa tatbik edilebilir.

Alunit ve nepheline cevherleri karışımından da K- gübresi üretilebilir. Alunit cevheri 700 °C üzerinde kalsine edildikten ve sulu sülfat asidi ile muamele edildikten sonra fosfat kayası ilavesiyle uygun bir gübre karışımı elde edilmiş olur. Alunit cevherine ortoklas, yeşil kum, fosfat kayası veya bazik curuf karıştırılmak suretiyle çeşitli kalitelere gübre üretimleri yapılmıştır.

Diğer bir üretim şeklide, kızdırılmış alunit cevheri fosfat kayası ile karıştırılır ve 60 mesh'e öğütülür. Bu işlemlerin arkasından % 30 luk HNO₃ ilave edilir ve daha sonra da karışımın içinden NH₃ gazı geçirilir. Alunit cevheri ile kireç taşı karışımlarından da gübre üretimleri yapılmıştır [15,16,21].

2.5.2. Sülfat asidi üretimi

İnce öğütülmüş cevher, bir ocakta S buharı mevcudiyetinde 450-500 °C de indirgenir. Çıkan gazlar kükürt buharı, SO₃, su buharı ve H₂S ihtiva eder. Bu gazlar toz tutuculardan geçirildikten sonra bir ocakta yakılırlar. Böylece kükürt ve H₂S, %35 SO₂, % 2-3 SO₃, %51-52 N, ve %9-10 su buharı vermek üzere yanarlar. Bu gaz karışımından kontakt metotla sülfat asidi üretilebilir.

Alunitin bünyesinde bulunan Al₂(SO₄)₃ ın bozunmasına dayanarak bu cevherden sülfat asidi üretimi de önem taşımaktadır. Cevherin direkt olarak uygun bir sıcaklık aralığında kalsine edilmesiyle açığa çıkan kükürt oksitlerinden sülfat asidi üretimi daha genel olarak uygulanmaktadır [15,16,21].

2.5.3. Refrakter madde üretimi

Alunit cevheri 900 °C de kalsine edilir ve çözünebilir sülfatlar uzaklaştırılır. Çözünmeyen kısım 1 saat süreyle 1600 °C de ısıtılır. Cevher 900 °C de ısıtılınca SO₂-SO₃ karışımı tamamen uzaklaştırılmış olmaktadır. 1600 °C de ısıtma sonucunda da genellikle mullit teşekkül eder. SiO₂ si az olan kalıntılardan da α-Al₂O₃ meydana gelmektedir.

Ayrıca, alunit cevheri ile kil karışımından da refrakter maddeler üretilmektedir. Kile karıştırılan cevher miktarı azami % 20 oranında olmalıdır. Fazla cevher ilavesi kükürt gazlarının çıkışı nedeniyle kabarma ve çatlamalara sebep olur [15,16,21].

2.5.4. Galyum elementi üretimi

Alunit cevherinde bazen % 0,03 civarında Ga bulunabilmektedir. Bu elementin kazanılması için ileri sürülen metodlardan biri şöyle özetlenebilir. Alunit cevheri 600 °C de kalsine edilir ve sulu HNO₃ ile muamele edilerek Ga'ca zengin bir kalıntı elde edilir. Kalıntı HCl ile dekompoze edildikten sonra elde edilen çözeltiden çeşitli çözücülerle ekstraksiyon yapılarak Ga tuzu kazanılır [15,16,21].

2.5.5. Gözenekli malzeme üretimi

SiO₂ miktarı fazla olan (%55-57 gibi) alunit cevherinden gözenekli beton agregaları üretilebilir. Üretim için alunit cevheri P elektrotermal erimiş cürufu ile karıştırılıp 1200-1380 °C de kavrulur. Gözenekli bu ürünler ısı izolasyon maddesi olarak da kullanılmaktadır. Gözeneklendirilmiş alunit cevheri ayrıca boyar madde adsorbsiyonunda veya mineral yağların rafinasyonunda da kullanılabilir [15,16,21].

2.5.6. Su tasfiyesi için koagülant üretimi

520-620°C de kalsine edilen alunit cevheri, H₂SO₄ ile muamele edildikten sonra su tasfiyesinde koagülant olarak kullanılabilir. Bu durumda elde edilen ürün, Al₂(SO₄)₃'a benzer özellikler göstermektedir. Koagülasyon etkisini artırmak için

alunitten elde edilen bu ürüne büyük molekül ağırlıklı flokülantlar ilave edilebilir [15,16,21,22].

2.5.7. Çimento üretimi

Dehidrate edilmiş alunit cevherinin mükemmel bir bağlayıcılık özelliğine sahip olduğu ifade edilmiştir. Alunit minerali CaO, CaCO₃ veya Ca(OH)₂ katıldıktan sonra, karışım 900 °C de kalsine edilir ve bunu takiben su ilave edilip NH₃ ve CO₂ gazı gönderilirse, süzüntüden (K-NH₄) gübresi, kalıntıdan da 2 saat süreyle 1300-1400 °C de kalsine ederek bir alumina çimentosu elde edilir. Alunit ile alunit-kireçtaşı çimentoları, alunit-dolomit çimentoları ve alunit-jips çimentoları da elde edilmektedir. Bununla beraber portland çimentosunun özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla da alunit kullanılmaktadır [15,16,23].

2.6. Alunitten Al₂O₃, Al₂(SO₄)₃, K-Şapı ve K₂SO₄ Üretimi

Bu maddelerin ve bilhassa metalik Al eldesinde kullanılacak olan Al₂O₃'ün üretimi için, alunit cevherinin tenör durumu üretime uygun bir değerde olmalıdır. Aksi takdirde flotasyonla zenginleştirme işleminde NaOH muamelesi ile silis ve opal tasfiyesi yapılabildiği gibi, oleik asid yardımıyla yüzdürme yapmak da mümkündür. Söz konusu maddelerin üretim şekilleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

- a) Asidik çözünürleştirme
- b) Bazik çözünürleştirme
- c) İndirgen atmosferde dekompozisyon
- d) Alkali metal sülfürleri ile eritiş
- e) Kömür ile eritiş
- f) NaCl ve KCl ile kalsinasyon
- g) Muhtelif metodlar [15,16].

2.6.1. Asidik çözünürleştirme ile üretim

Bu metodla alunit cevherlerinden Al_2O_3 , $Al_2(SO_4)_3$, K-şapı ve K_2SO_4 üretimleri, kalsinasyon türüne göre başlıca üç şekilde yapılmaktadır.

2.6.1.1. 450-750 °C de kalsinasyonla üretim

Alunit, 450-750 °C sıcaklık aralığında kalsine edildikten sonra, belli bir sıcaklıkta H_2SO_4 çözeltisi ile muamele edilir. Bu suretle K ve Al elementleri, sülfatları şeklinde çözünür duruma getirilmiş olur. Cevherin kalsinasyondan önce öğütülerek belli bir tane boyutuna getirilmesi gerekir. Yapılan çalışmalarda, cevher öğütüldükten sonra 0,42 mm den daha büyük taneler elenip uzaklaştırıldığı takdirde, SiO_2 miktarında azalma olduğu anlaşılmıştır. H_2SO_4 muamelesinden sonra silisli bir çamur ayrılmaktadır. Silisin çabuk çökmesi için genellikle bazı flokülantlar kullanılır. Ayrıca sıcaklık 90 °C civarında sabit tutulurken, aynı zamanda sıvı/katı oranı arttırılacak olursa fazların ayrılması kolaylaşmaktadır. Silisin çöktürülerek ayrılmasını takiben K-şapı kristallendirilerek alınır. Şapı kristallendirmek için çözeltiye $(NH_4)SO_4$ veya $K_2SO_4+(NH_4)_2SO_4$ karışımı da ilave edilebilir. Şapın kristallendirilmesinden sonra geriye kalan çözelti yoğunlaştırılarak $Al_2(SO_4)_3$ üretilmektedir.

Al_2O_3 ve K_2SO_4 üretiminde izlenen diğer bir yol da kristallendirilerek ayrılan K-şapının bir otoklavda bazik tuz şekline getirilmesidir. Bu tuz 950-1000 °C de kalsine edilerek Al_2O_3 ve K_2SO_4 şekline dönüştürüldükten sonra sıcak su ile muamele edilerek K_2SO_4 ile Al_2O_3 birbirinden ayrılır.

Alüminyum oksit elde etmenin diğer bir yolu, H_2SO_4 ekstraksiyonundan sonra ele geçen çözeltiyi NH_4OH ile nötralize etmek ve kireç içeren $NaOH$ veya Na_2CO_3 ile muamele ederek Na-aluminat üretmektir. Daha sonra Na-aluminat bilinen metodla Al_2O_3 'e dönüştürülür. Cevherde yüksek oranda Fe_2O_3 var ise, üretilen Al_2O_3 saf olmaz. Bu durumda cevherin kalsinasyonu 550 °C de daha uzun süre yapılmalıdır. Ayrıca, Fe_2O_3 'ü uzaklaştırmak için magnetik seperatörler de kullanılmaktadır [15,21].

2.6.1.2. 750-1250 °C de kalsinasyonla üretim

Yukarıda sözü edilen bu sıcaklık aralığındaki kalsinasyondan sonra, sıcak su muamelesi ile K_2SO_4 çözeltiye alınır ve kristallendirilir. Daha sonra çözünmeyen kısım % 2 lik sıcak H_2SO_4 çözeltisi ile çözülerek $Al_2(SO_4)_3$ elde edilir. Ayrıca istenirse % 30 luk HCl çözeltisi ile $AlCl_3$ de üretilebilir. Böyle bir kalsinasyonda 1100 °C nin aşılması K_2SO_4 bileşeninin bozulması bakımından pek istenmez. Böyle bir bozunma cevherde mevcut olabilen SiO_2 ve Al_2O_3 yardımıyla daha da kolaylaştırılacaktır [15,21].

2.6.1.3. H_2SO_4 ile birlikte kalsinasyonu takibeden üretim

Cevher kalsine edilmeden önce yani başlangıçta, derişik veya % 30 luk sülfat asidi ile hamur haline getirilir ve daha sonra ısıtılır. 3 saat 150-300 °C de ısıtma yapılırsa, Al_2O_3 ün % 95 den fazlası kazanılabilir. Isıtma 360 °C den daha yüksek sıcaklıklarda uzun süre yapılırsa, Fe_2O_3 ekstraksiyonu azalmış olur. Cevher ısıtma işleminden sonra ılık su ile muamele edilir. Çözünmeyen silis ve diğer safsızlıklar filtre edilerek ayrılır. Kalsinasyon işleminin bir başka şekilde, % 15 lik H_2SO_4 ile cevher karışımını 1 saat müddetle 103 °C de tutmak suretiyle veya 500-820 °C de akışkan yataklı bir fırında da gerçekleştirilebileceği belirtilmektedir. Bunu takiben $NaOH$ ilavesiyle Na -aluminat ve bundan da ayrıca çöktürülerek $Al(OH)_3$ elde edilebildiği bildirilmektedir. Bu metodların uygulanmasıyla Al_2O_3 kazanma verimi % 90-98 oranları arasında değişirken, K_2SO_4 kazanma verimi de %80-85 seviyesinde olmaktadır [21].

2.6.2. Bazik çözünürleştirme ile üretim

Bu metoda çözücü olarak NH_3 veya $NaOH$ çözeltileri kullanılmaktadır. Bu yolla 6 şekilde üretim yapılmaktadır.

2.6.2.1. Kalsinasyondan sonra NH₃ çözeltilisi ile muamele

Cevher 500-600 °C de kalsine edildikten sonra NH₄OH çözeltilisiyle çözündürülür. Burada kullanılan NH₄OH % 8 lik, kalsinasyon süresi 40-60 dakika, çözeltili sıcaklığı 80°C, muamele süresi 50-70 dakikadır. Çözünürleştirmeden sonra Al₂O₃, (NH₄)₂SO₄, ve K₂SO₄ elde edilir. Çözeltiliyi kristallendirmekle % 97 lik K₂SO₄ ve %86 lık (NH₄)₂SO₄ üretilmiş olur. Çözünmeden kalan kısım ise Al₂O₃, SiO₂, ve Fe₂O₃ dür. NH₄OH'ın fazlası, Al₂O₃'ün bir kısmını çözebilir. Kullanılacak NH₄OH miktarı, teorik değerin yaklaşık 2.5 katıdır. Çözünmeyen kısım ağırlıkça 20-400 misli su ile karıştırılarak 60-70 °C de 3-5 saat SO₂ ile muamele edilir. Al₂O₃'ün % 90'ı Al-sülfid olarak çözünür. Filtrasyon yapılır. SO₂ 100 °C de ısıtmakla uzaklaştırıldıktan sonra çöken alüminyum sülfid 900 °C de kızdırılarak Al₂O₃ elde edilir. NH₄OH muamelesinden sonra ele geçen çözeltili CaO ile reaksiyona sokulur. Bu sırada NH₃ açığa çıkar. CaSO₄ çöker ve K₂SO₄ çözeltilide kalır. Karışım filtre edilir. Süzüntüden K₂SO₄ kristallendirilir. CaSO₄ çökeltisi, NH₄OH ve CO₂ ile muamele edilerek ayrıca (NH₄)₂SO₄ üretimi yapılır [15,21].

2.6.2.2. Kalsinasyondan sonra NaOH çözeltilisi ile muamele

Alunit cevheri 550 °C de 2 saat süreyle kalsine edilir. Daha sonra % 5 lik NaOH çözeltilisi ile 60 dakika muamele edilir. Bu işlemde, Na ve K oksitleri sırasıyla % 87 ve % 93 oranında çözeltiliye geçerler [15,21].

2.6.2.3. Kalsine edilmeden direkt NH₃ çözeltilisi ile muamele

Cevher direkt olarak NH₄OH çözeltilisi ile muamele edilerek K₂SO₄ ve (NH₄)₂SO₄ karışımı üretilir. Bu karışım gübre olarak kullanılır. Kalıntı, % 45-50 Al₂O₃, %25-30 SiO₂ ve % 10-15 (Fe₂O₃+nem) içerir. Kalıntıdaki alumina Na-aluminat haline getirildikten sonra CO₂ ile Al(OH)₃ çöktürülür [15,21].

2.6.2.4. Kalsine edilmeden direkt NaOH ile muamele

Alunit cevherinin direkt olarak 80 °C de ½ saatte derişik NaOH veya KOH çözeltilisiyle muamelesi sonucunda cevherdeki Al₂O₃ ün yüksek oranda aluminat olarak çözeltiye alındığı bildirilmiştir. Çökelti filtre edilip ayrıldıktan sonra, Al(OH)₃ ü aluminat halinde çöktürmek için süzüntü CO₂ ile muamele edilir. Oluşan Al(OH)₃ süzülerek ayrılır. Süzüntüdeki K₂SO₄ kristallendirilerek alınır [15,21].

2.6.2.5. Kalsinasyondan sonra NH₃ ve NaOH çözeltileri ile birlikte muamele

Alunit cevheri 500-650 °C de 6 saat süreyle kalsine edildikten sonra % 5-12 lik NH₃ çözeltilisi ile yaklaşık 100 °C de 2 saat muamele edilir. Böylece SO₃ ün % 94 den fazlası ekstrakte edilmiş ve K₂SO₄ ile (NH₄)₂SO₄ elde edilmiş olur. Al₂O₃ içeren kısım ayrılır. 2 saat müddetle 80-100 °C de 300 g NaOH/litre konsantrasyonundaki derişik bir çözeltiyle muamele edilir. Böylece Al₂O₃ ün % 93 den fazlası sodyum aluminat olarak çözeltiye geçer. Bu çözelti ısıtılır ve sodyum sodyum alüminyum silikatın aşırı kristalleri ilave edilir. 90-200 °C de, 7 atm de SiO₂ silikat olarak çöktürülür. Düşük oranda SiO₂ içeren sodyum aluminattan Al(OH)₃ ayrılır. Al(OH)₃ den de metalik Al üretimine uygun nitelikte Al₂O₃ elde edilir [15,21].

2.6.2.6. Kalsinasyondan sonra Ca(OH)₂ çözeltilisiyle muamele

Alunit cevheri 500-600 °C de kalsine edildikten sonra Ca(OH)₂ çözeltilisiyle muamele edilir. K₂O nun % 91-95 i çözeltiye geçer. Arta kalan kısım NH₃ ve CO₂ ile reaksiyona sokularak sülfatın % 92-98 i (NH₄)₂SO₄ şeklinde kazanılır. Arta kalan kısımdaki Al₂O₃, SO₂ etkisiyle Al-sülfid olarak çözümlenir. Filtrasyondan sonra kaynatılarak SO₂ uzaklaştırılır ve alüminyum sülfidün çökmesi sağlanır. 900 °C de kalsine edilerek, bu tuzdan Al₂O₃ elde edilir [15,21].

2.6.3. Alunit cevherinin indirgen atmosferde dekompozisyonu ile üretim

Bu yöntemde önce alunit cevheri dehidrate edilir. Sonra yüksek sıcaklıkta indirgen bir ortama maruz bırakılır ve indirgenmiş cevher sirküle ettirilen bir alkali

çözeltiliyle muamele edilir. Elde edilen aluminat çözeltilisi 105 °C de desilikate edilip, $Al(OH)_3$ çöktürülür. $Al(OH)_3$ bilahare kalsine edilip Al_2O_3 üretilir. Optimum dehidratasyon sıcaklığı 520-540 °C, indirgeme sıcaklığı ise 540-560 °C civarında olmakla birlikte, literatürde verilen optimum şartlar, kullanılan indirgen gaz ve alunit cevheri bileşimine bağlı olarak değişiklik arz etmektedir. NaOH çözeltilisiyle optimum muamele şartları; sıcaklık 98 °C, süre 45 dakika, NaOH konsantrasyonu 100-150 g Na_2O /litre olarak verilebilir [15,21].

2.6.4. Alkali metal sülfür eritişi ile üretim

Alunit cevheri alkali metal sülfür eritişi ile eritilerek ayrıştırılabilir. Eritiş için Na_2S veya (kömür+ Na_2SO_4) karışımı kullanılır. Sinterlenmiş yapı su ile muamele edildikten sonra meydana gelen alkali metal aluminatından Al_2O_3 ü çöktürmek için, çözeltiliden CO_2 gazı geçirilir. Al_2O_3 ayrıldıktan sonra ana çözeltili K_2SO_4 ve K_2CO_3 içerir. Bu çözeltili daha sonra buharlaştırılarak yüksek saflıkta K_2SO_4 üretilir [15,21].

2.6.5. Kömür eritişi ile üretim

100 mesh'lik alunit cevheri yaklaşık % 10 oranında kok ile karıştırılıp 580-800 °C de ısıtılır. 430 °C de SO_2 çıkışı başlar. SO_2 çıkışı tamamlanınca kütle soğutulur. Daha sonra bu kütle su ile muamele edilerek K_2SO_4 ekstrakte edilir. Kalan kısım, 900 °C de Na_2CO_3 veya ($CaO-Na_2CO_3$) karışımı ile kızdırılarak Al_2O_3 üretimi yapılır [15,21].

2.6.6. NaCl ve KCl ile kalsinasyon

NaCl ve KCl mevcudiyetinde cevher, 590 °C civarında kalsine edilir. Daha sonra sıcak su ile K_2SO_4 uzaklaştırılır. Kalıntıdaki Al_2O_3 sulu HCl de çözülür ve daha sonra meydana gelen $AlCl_3$ kalsine edilerek, Al_2O_3 ve HCl elde edilir. Geri kazanılan HCl üretimde tekrar geri kullanılır [15,21].

2.6.7. Muhtelif metodlarla üretim

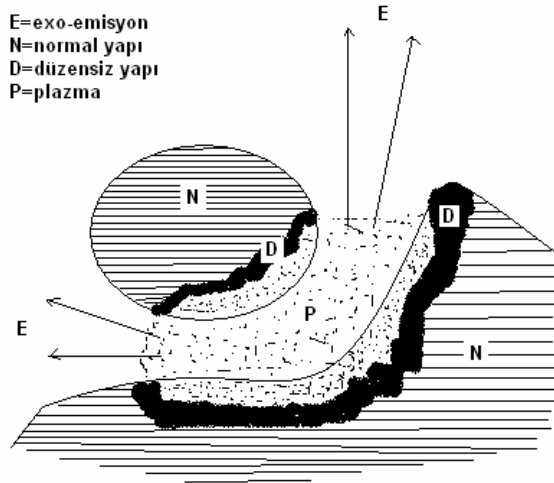
Alunit cevheri yeterli miktarda $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ile karıştırılır. Karışım 400-500 °C de ısıtılır. Isıtmadan sonra su ile ekstrakte edilir. Bir başka çalışmada alunit cevheri 400-800°C de kalsine edildikten sonra sulu CaCl_2 ile sıcakta karıştırılarak Al_2O_3 ün %98,9 u kazanılır. Diğer bir metotta cevher 575 °C de kalsine edildikten sonra K_2CO_3 çözeltisi ile kaynatılır. Böylece $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ komponentinin sülfat muhtevası K_2SO_4 'e dönüştürülmüş olur. Bir diğerinde de cevher borik asit ile karıştırılarak 1100 °C de kalsine edilir. Ele geçen kütle suyla sıcakta ve basınç altında çözülür. K_2SO_4 ve H_3BO_3 çözeltiye geçer. Kalıntı Bayer metodu için uygun bir bileşimdedir [15,21].

BÖLÜM 3. KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU

3.1. Mekanik Aktivasyon

Katı maddelerin mekanik aktivasyonu mekanokimyanın proseslerinden biridir. Mekanokimya günümüzde geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilimdir. Ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalizörlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilir. Ayrıca mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalurjide özel bir öneme sahiptir.

Günümüzde Heinicke adlı bilim adamının tarifi geniş kabul görmektedir. Bilim adamı “mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili kimyanın bir dalıdır.” diye tanımlamaktadır [24].



Şekil 3.1. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli [24]

Mekanokimyada ilk model Thissen isimli bir araştırmacı tarafından altmışlı yıllarda Magma-Plazma Modeli olarak ortaya konmuştur. Modele göre, birbirleriyle çarpışan

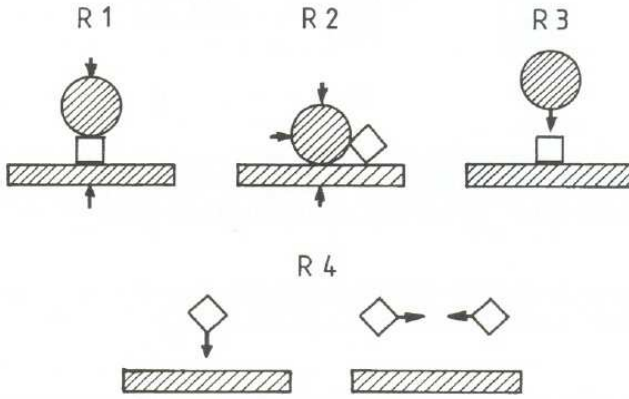
partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların yayılmasıyla karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır (Şekil 3.1). Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000°C nin üzerine çıkabilmektedir. Thissen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekaniksel aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur [24].

Smekal adlı bir bilim adamı tarafından ortaya konmuş olan mekanik aktivasyon terimi, değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde bir artış sağlayan proses olarak ifade edilmektedir. Yapıda ya da kompozisyonda bir değişim mevcutsa bu mekanokimyasal bir prosestir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu ilerletmekte ancak bu reaksiyonun oluşumu esnasında etki etmemektedir.

Butjagin adlı bilim adamı ise mekaniksel enerjinin etkisini üç ana görüş noktasından hareketle izah etmektedir. Bunlar: yapısal düzensizlik, yapı gevşemesi ve yapısal mobilite. Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktifliğine eş zamanlı etki etmektedir. Bu bilim adamı mekanik aktivasyonu katı yapısında stabil değişimler nedeniyle reaksiyon kabiliyetinde bir artış olarak tarif etmiştir [24,25].

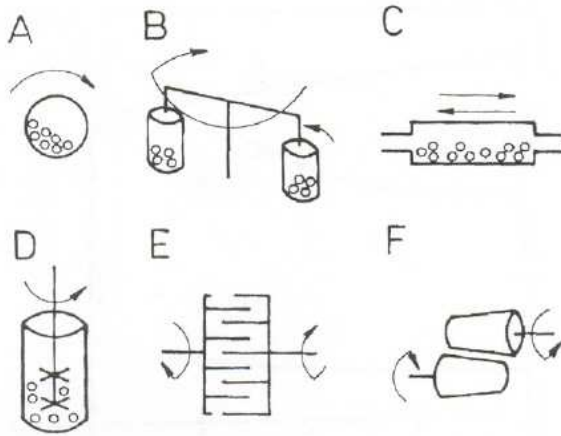
3.2. Mekanik Aktivasyon İçin Kullanılan Ekipmanlar

Mekanik aktivasyonun çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duymaktadır. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrasyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışmadır. Bunlar şekil 3.2 de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıştırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpışma [24].

Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Kullanılan farklı değirmen tipleri Şekil 3.3 de verilmiştir.



Şekil 3.3. Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A-Bilyalı değirmen, B-Gezegensel değirmen, C-Titreşimli değirmen, D-Karıştırmalı bilyalı değirmen (atritör), E-Mil değirmeni ve F-Haddeli değirmen [24,25,26]

Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden çeşitli faktörler vardır. Bunlar;

- değirmen tipi
- öğütme tipi (bilya, çubuk vb)
- öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, tunsten karbür, alümina vb)
- öğütme atmosferi (hava, inert gaz, redükleyici gaz)
- öğütme türü (kuru veya yaş)

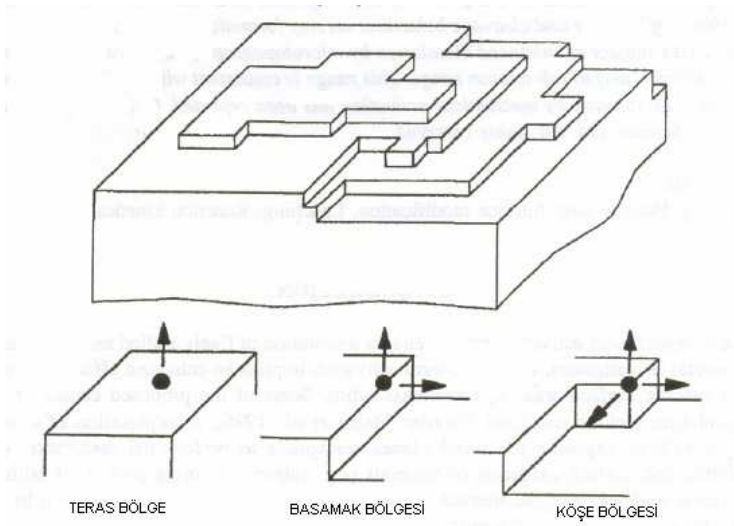
- bilya/aktive olacak malzeme boyut oranı
- bilya/aktive olacak malzeme ağırlık oranı
- öğütme sıcaklığı
- değirmen hızı
- öğütme zamanıdır [15,25,26].

3.3. Mekanik Aktivasyonla Minerallerin Çözünürlüğünün Artması

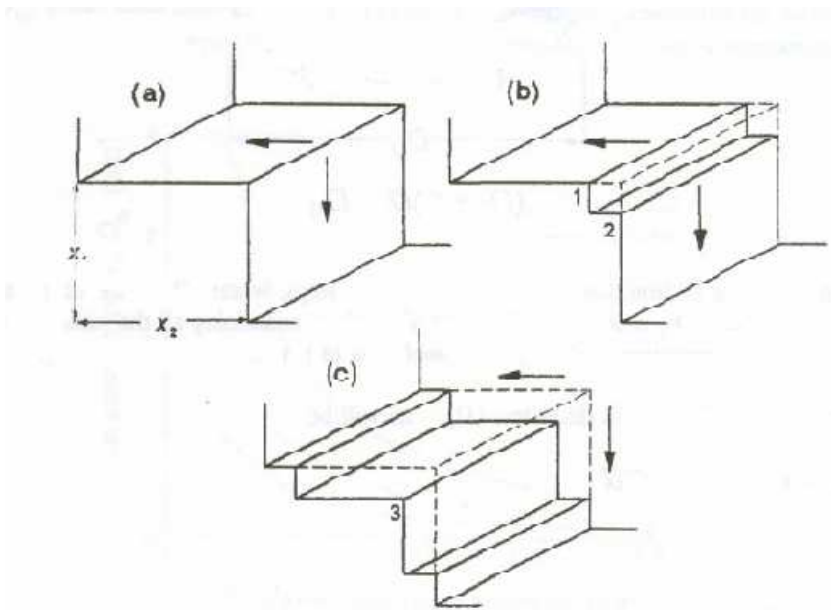
İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Buradaki aktivasyon terimi, artan spesifik yüzey alanına (S_A ; alan/kütle oranı) ilave olarak artırılmış etkiyi ifade etmektedir. Mekaniksel yolla çözünmenin ortaya konan başlıca sebepleri olarak;

- yapısal düzensizlik
- mineral partiküllerinin amorflaşması
- tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması
- uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu gösterilmiştir [27,28].

Kristal yüzeyleri atomik olarak pürüzsüz değildir. Çok fazla sayıda mikrotopografik özellikler içerirler. Bu özelliklerden en önemli olanları Şekil 3.4 de şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi mineralin yüzey yapısında atomik olarak düz bölgeler olarak kristalin teraslar, ayrıca basamak ve köşeler bulunmaktadır. Şekilde gösterilen oklar ise çözünme yönlerini göstermektedir. Özellikle basamakların yüksekliği tek atom boyutundan poli-atomik yani çok atom boyutlu yüksekliğe sahip olabilirler. Minerallerin öğütülmeleri, özellikle mekanik aktive edilmeleri sayesinde, Şekil 3.5 de gösterildiği gibi, mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması esnasında üretilen, değişik boyutta ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Bu durum mineralin çözünme kabiliyetini arttırmaktadır.



Şekil 3.4. Mineral yüzeylerinin Teras-Basamak-Köşe yapısının şematik gösterimi [15,27]



Şekil 3.5. Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme (a) çözünme olan uç bölge, (b) basamak sayısının artması, (c) basamak artmasının devamı ve yeni basamak uçlarının oluşumu [15,27]

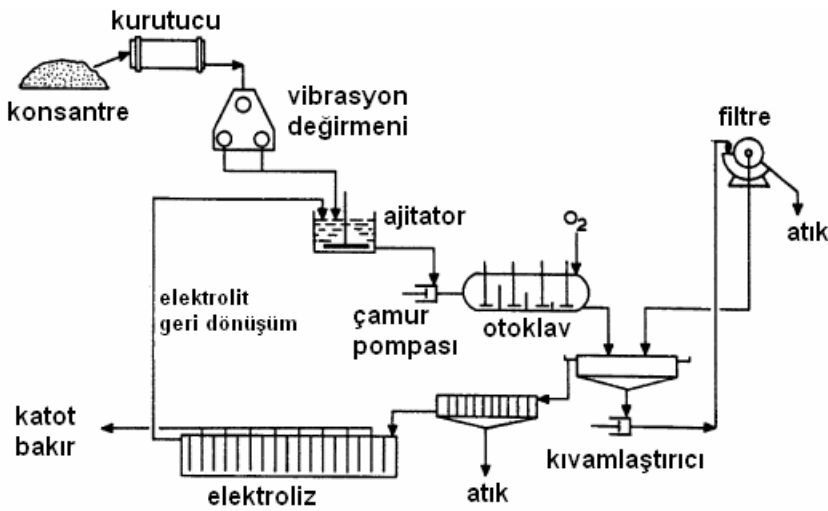
Yüzey mikroyapısı mekanik olarak aktive edilmiş partiküllerin çözünmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Diğer bir ifadeyle düz yüzeylere (teras bölgeleri) nazaran basamak uçlarında reaksiyon hızı daha fazladır. Bunun nedenlerinin partiküllerdeki depolanan enerji ile amorf-polimorf dönüşümler olduğu ifade edilmiştir [15,27,28].

3.4. Mekanik Aktivasyonun Endüstriyel Kullanımı

Çözünürlük miktarının ve hızının artırılması, reaksiyon sıcaklıklarının düşürülmesi, suda çözünebilen maddelerin oluşturulması, daha basit ve daha ekonomik reaktör gerekliliği ve daha kısa reaksiyon süreleri mekanik aktivasyonun avantajlarından bazılarıdır. Birçok avantajı olan mekanik aktivasyonun endüstriyel bazdaki uygulamalarının bazıları aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

3.4.1. Lurgi-Mitterberg prosesi

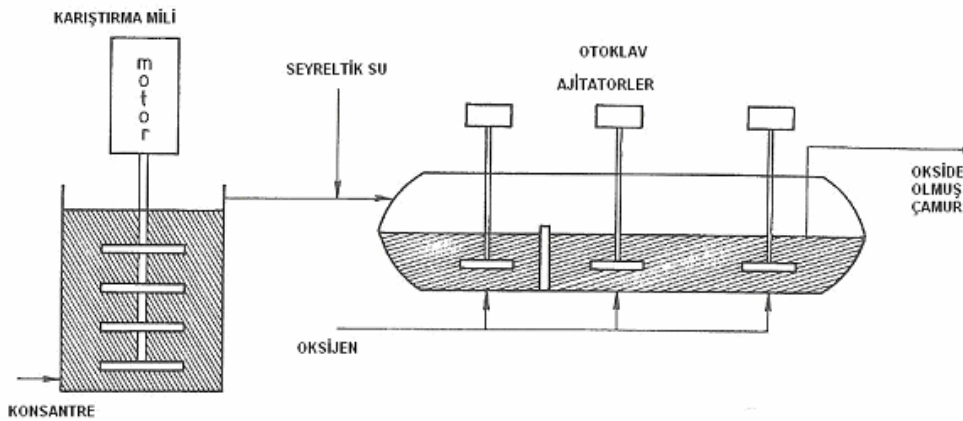
Kalkopirit (CuFeS_2) konsantresinin liç işlemi endüstriyel skalada lurgi-mitterberg prosesinde test edilmiştir (Şekil 3.6). Kalkopirit, liç edici maddelere karşı oldukça refrakterik özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık % 20 ler seviyesindedir. Bu proste bakırın liç edilebilirliği, bir vibrasyon (titreşimli) değirmeni vasıtasıyla mekanik aktive edilerek artırılmıştır. Kalkopirit konsantresinden bu yöntemle % 96 civarında bakır kazanımı sağlanmıştır. Yetmişli yıllarda kullanımda olan bu prosteden yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir [24].



Şekil 3.6. Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması [24]

3.4.2. Activox™ prosesi

Son yıllarda Avustralya’da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiş olan Activox prosesinin şematik görünümü Şekil 3.7 de verilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme altında basınçlı oksidasyon olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademedede gerçekleşir. İlk kademededen gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer [24].



Şekil 3.7. Activox prosesinin şematik görünümü [24]

3.4.3. Irigetmet prosesi

Eski Sovyetler Birliği’nde altın içeren bazı sülfürlü minerallerin siyanürleştirme liçi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi üzerine yoğun çalışmalar, ırigetmet prosesinde denenmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında siyanürleştirme süresinin azaldığı bulunmuştur. Öğütme işlemi önemlidir zira uzayan aktivasyon işlemiyle NaCN tüketimi de artmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımı % 11 civarında artmış, siyanürleştirme prosesi kısalmıştır. İlginç olanı ise NaCN tüketiminde artma gözlenmemiştir [24].

3.4.4. Sunshine prosesi

Sunshine Mining & Refining Company isimli şirket 1984 yılında antimuan, bakır ve gümüş içeren sülfürlü kompleks cevherlerin hidrometalurjik işlemine yeni bir yaklaşım ortaya koymuştur. Bu çalışma, nitrik asit uygulamalı sülfürik asit oksijen

basınç liçine dayanmaktadır. Bu işlem, tetrahidritin alkali liçinden sonra oluşan katı atıktan gümüş ve bakır kazanımına izin vermektedir [24].

3.4.5. Metprotech prosesi

Çok sayıdaki altın yataklarından elde edilen cevherler, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Bu proste ise öğütme işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi yapılmakta ve altının siyanürleştirilmesi değirmen içinde gerçekleştirilmektedir. Bu mekanokimyasal liç işlemi, altının bir kısmının doğrudan değirmende kazanılmasını sağlamaktadır. Bu faktör de siyanürle yapılan kimyasal liç işlemiyle altın kazanımı maliyetinde önemli avantaj sağlamaktadır. Bu prosesin ilk endüstriyel uygulaması 1988 yılında yapılmış, 1988-1998 yılları arasında Güney Afrika, Avustralya ve Yeni Zelanda da hizmete girmiştir [24].

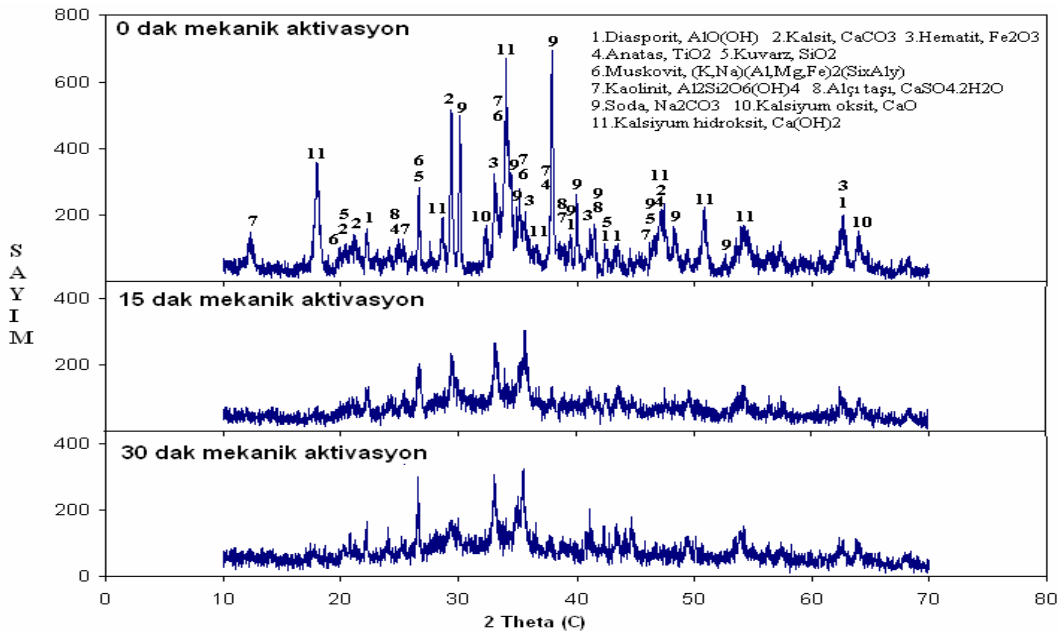
3.4.6. Melt prosesi

Tetrahedrit, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, en fazla bilinen sülfürlü minerallerden biridir. Bu mineral bakır ve antimuan için önemli kaynak olup gümüş ve civa içermesi nedeniyle de özel bir öneme sahiptirler. Krompachy'de (Slovakya) bulunan endüstriyel bir komplekste bakır pirometalurjik yöntemle üretilmektedir. Bu proses için kalkopirit konsantreleri, atık bakır ve tetrahedrit konsantreleri kullanılmaktadır. Tetrahedrit konsantreleri flotasyon işleminden sonra yaklaşık % 27 bakır, % 16 antimuan ve 4000 g/t gümüş içermektedir. Bununla beraber Krompachy'deki tesiste işlenecek konsantrede antimuan miktarı % 1'i aşmamalıdır. Bu amaçla uçucu kavurma, klorlayıcı kavurma gibi birkaç pirometalurjik işlem uygulanmış ancak antimuan miktarı bu sınırlara çekilememiştir. Bu tetrahedrit konsantresinden birçok değerli metali kazanmak için alternatif prosesler geliştirmek amacıyla hidrometalurjik prosesler de denenmiştir. Örneğin sodyum sülfür ortamında yapılan alkali liç işlemiyle seçici olarak çözünürken bakır ve demir katı çökeltide kalmaktadır. Asidik oksitleyici liç işlemiyle de bakır ve demir çözeltiye geçerken antimuan kısmen çözünme göstermiştir. Alkali liçinde arsenik ve civa da kompleks anyonlar oluşturarak çözünmektedir [24].

3.5. Minerallerin Mekanik Aktivasyonuna Örnek Çalışmalar

Taşkın ve arkadaşlarının [29,30,31] yaptığı bir seri çalışmada boksit mineralinin mekanik aktivasyonu üzerinde çalışılmıştır. Diasporik boksit mineraline CaO ve soda külü katkısından sonra 15 ve 30 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Bu işlemler sonrası elde ettikleri numunelerin X-ışını difraksiyon analizi Şekil 3.8 de verilmiştir. X-ışını analizi sonuçları, harmanda bulunan α -kuvarz ve muskovitin yapısal kararlılığını koruduğunu, diasporit yapısında kısmen amorflaşma gerçekleştiğini, bunlara karşılık kalsit, hematit, kaolinit, soda, CaO ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yapılarında ciddi oranda amorflaşma olduğunu ortaya koymuştur.

Aktive edilmemiş boksit harmanının 600, 700 ve 800°C de farklı sürelerdeki kalsinasyon ve oda sıcaklığındaki liç işlemleri sonrasında %8-18 aralığında alumina elde edildiği, buna karşılık 15 dakika süreyle mekanik aktive edilmiş harmanın 800°C deki kalsinasyonu ve oda sıcaklığındaki liç işlemi sonrası %70-77 aralığında alumina elde edildiği belirtilmiştir. Buradan da mekanik aktivasyon işleminin alumina kazanımını çok büyük bir hızla arttırdığını ortaya koymuşlardır [29,30,31].



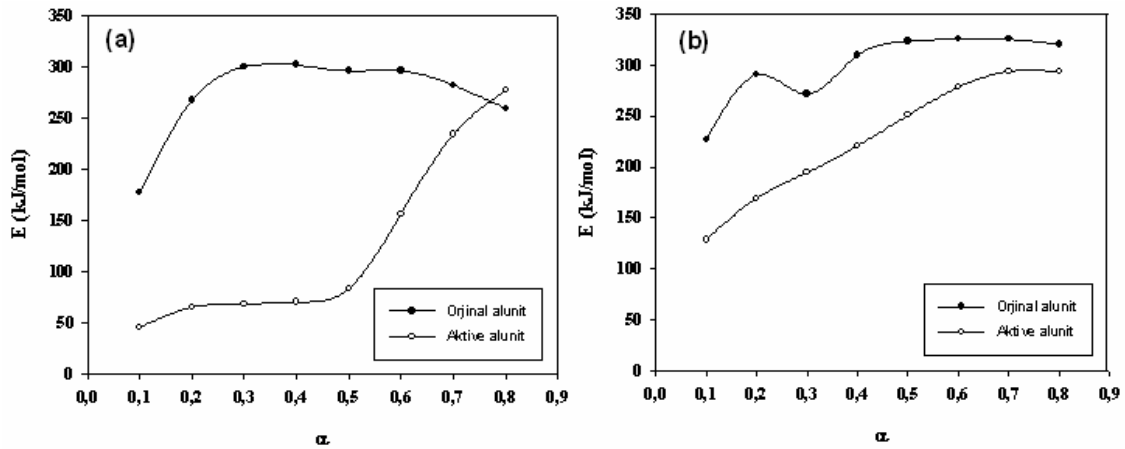
Şekil 3.8. Mekanik aktive edilmemiş ve 15 ile 30 dak mekanik aktive edilmiş alkali katkılı ($\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{CaO}$) boksit cevherinin X-ışınları analizleri [29,30,31]

Bir başka çalışmada [16], orijinal ve 15 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin farklı ısıtma hızlarında alınan TG analizinden kinetik incelemesi yapılmıştır. Ozawa yöntemine göre yapılan kinetik incelemede mekanik aktivasyon işleminin, alunitin dehidratasyon ve desülfatasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjilerine etkileri incelenmiştir.

Tablo 3.1. Ozawa metoduna göre elde edilen orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyonuna ait aktivasyon enerjileri [16].

α	Ozawa Metodu			
	Dehidratasyon		Desülfatasyon	
	Orijinal alunit	Mekanik aktive edilmiş alunit	Orijinal alunit	Mekanik aktive edilmiş alunit
	E (kJ/mol)		E (kJ/mol)	
0,1	177,3	45,67	226,3	128,89
0,2	267,4	65,36	290,7	169,32
0,3	300,1	68,11	271,3	194,72
0,4	302,0	70,44	309,8	220,80
0,5	296,1	83,12	323,4	250,94
0,6	296,1	156,63	325,6	278,32
0,7	281,9	233,95	325,3	293,85
0,8	259,4	277,24	320,3	293,90

Ozawa metodu gözönüne alınarak, orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin dehidratasyon ve desülfatasyon reaksiyonlarının reaksiyon gerçekleşme oranları ile aktivasyon enerjilerindeki değişimler karşılaştırmalı olarak Tablo 3.1 ve Şekil 3.9(a ve b) de verilmiştir.



Şekil 3.9. Ozawa metoduna göre orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin (a) dehidratasyonunun ve (b) desülfatasyonunun aktivasyon enerjisindeki değişim [16].

Şekilden görülmektedir ki mekanik aktivasyon işlemi aktivasyon enerjisindeki değerlerinde oldukça etkili olmuştur. Alunit cevherinin kısmen de olsa amorflaşması, özellikle dehidratasyon kademesinin gerekenden daha erken sıcaklıklarda başlatmakta, bu reaksiyon için gereken aktivasyon enerjisi ise düşmektedir. Amorflaşmanın %100 oranında olmaması, daha ileri derecedeki reaksiyon kademesinde aynı aktivasyon enerjisi değerlerini gösterdiği ifade edilmiştir [16].

BÖLÜM 4. LIÇ İŞLEMİ VE LIÇ KİNETİĞİ

4.1. Liç İşlemi

Çözünmeyen bir katı ile yapmış olduğu karışımdan çözünebilir maddenin bir sıvı çözücü yoluyla çözünmesine liç işlemi denir [32,33].

Liç işlemi en çok kullanan endüstri kolu, maden endüstrisidir. Bakır minerallerinin sülfürik asit veya amonyak çözeltileri ile cevherlerinden seçimli olarak çözündürülmesi, altının sodyum siyanür çözeltileri ile cevherlerinden ayrılması gibi elde edilmesi istenilen değerli bileşenlerin liç işlemi ile ayrılması sıkça kullanılan ayırma yöntemidir. Şekerin sıcak su ile şeker pancarından çözündürülmesi, bitkisel yağların soya fasulyesi ve pamuk çekirdeklerinden organik çözücüler ile ekstraksiyonu, taninin su ile çeşitli ağaç kabuklarından çözündürülmesi ve birçok eczacılık ürünlerinin bitki kökleri ve yapraklarından alınması gibi endüstriyel prosesler de liç işlemi esasına dayandırılmaktadır [33,34].

Liç işleminin verimi, katı üzerine uygulanan kırma, öğütme ve kalsinasyon gibi ön işlemlere sıkıca bağlıdır. Katı içinde çözünebilen küçük parçacıklar, çözünmeyen kısımlar ile tamamen çevrili olduğundan kırma ve öğütme işlemleriyle liç işlemi hızlandırılır. Bitkisel ve hayvansal dokular içindeki doğal ürünleri de en kısa zamanda çözünmeyen kısımlardan ayırmak için, ilgili doğal maddeler ince dilimlere haline getirilir. Böylece çözücü sıvı moleküllerinin, doku hücrelerine daha kısa zamanda ulaşmaları sağlanır. Çözünen madde, katı parçacıkların yüzeylerinde bulunduğu durumlarda ise kırma ve öğütme gibi ön işlemlere gereksinim olmadan çözücü ile çözündürülebilir [34].

Çözünmeyen bir katı maddedeki, bileşenlerinden birini çözünebilecek yapıya dönüştürmek amacıyla kalsine edilmesi gerekebilir. Kalsinasyon bundan başka, aşağıdaki sebepler için de liç işlemi öncesi uygulanan bir ön işlemdir [35,36].

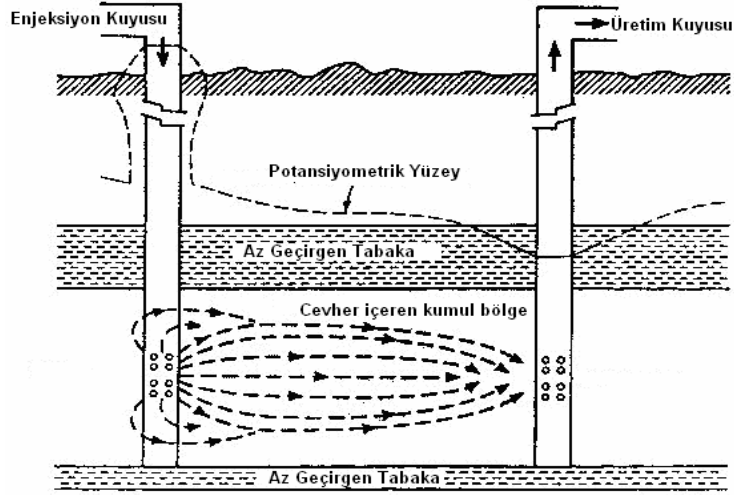
- a) Çözünebilecek safsızlıkları buharlaştırarak uzaklaştırmak,
- b) Çözünmesi istenmeyen bileşikler, çözünmeyen yapıya dönüştürmek,
- c) Çözücünün iç merkezlere girebilmesi için, katıyı gözenekli hale getirmek,
- d) SO₃ gibi bazı endüstriyel gazların üretimini sağlamak,
- e) Katı maddenin öğütülmesini kolaylaştırmak.

Liç işlemi; kesikli, yarı kesikli, sürekli şartlar altında yapılabilir. Katı üzerine sıvının damlatılması ve sıvı içerisine katının tamamen daldırılması şeklinde başlıca iki işletme tekniği kullanılmaktadır. Liç işlemi etkileyen faktörler; tanecik boyutu, reaktif derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı, bulamaç yoğunluğu, bulamaç vizkozitesi gibi faktörlerdir [33,34,37].

4.2. Liç Teknikleri

4.2.1. Maden yatağında liç işlemi

Maden yatağında liç işlemi, çözücünün maden yatağı üzerine ve içine gönderilmesi ile minerallerin çözündürülmesi işlemidir. Çözücü maden yatağına yerleştirilen boru sistemi içinden sürekli verilir. Çıkan sıvı ise, aynı boru sisteminden alınır. Bir başka uygulamada ise çözücü yatağa pompalanıp çıkan sıvı aynı boru sisteminden alınır. Bakır ve uranyum gibi mineraller bu yöntemle zenginleştirilirler [34,35].



Şekil 4.1. Yerinde liç yönteminin genel şeması [38].

4.2.2. Yıgın liçi

Su geçirmez tabakalar üzerinde, büyük tabakalar oluşturacak şekilde konulan maden parçalarının çözündürülmesi işlemidir. Çözücü, çeşitli sistemlerle mineral yığını üzerine dağıtılır. Bu teknik; genelde mineral değerleri kırma ve öğütme maliyetlerini karşılayamayan düşük sınıf cevherlere uygulanır. Bu liç tekniğinde % 60 dan büyük olmayan bir verim elde edilir. Bu verimin elde edilmesi için, gereken liç süresi, aylara ve yıllara kadar uzayabilir [34,39,40]

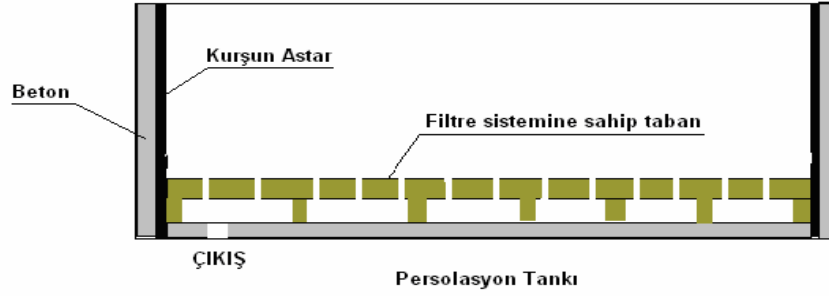


Şekil 4.2. Yıgın liçi ile altın kazanımının şematik gösterimi [41].

4.2.3. Süzme liç işlemi

Süzme liç işlemi, -3/4 +3/8 inç aralığında orta boyuttaki katılarla beslenen teknelerde veya tanklarda bir kesikli liç etme tekniğidir. Tankların yapısı katı ve

çözücünün tabiatına işletme boyutuna bağlıdır. Tanklar eşit boyuttaki katılarla, katı yatak içinde sıvının kanallaşmasını engelleyecek kadar boşluk oranında doldurulmalıdır. Çözücü katıyı daldıracak miktarda, belirli bir süre içinde tanka pompalanır. Sonra sıvı, katıdan tankın altında bulunan süzgeçten süzülerek ayrılır. Bu işlem, bütün çözünen bileşen çözününceye kadar tekrarlanabilir.



Şekil 4.3. Süzme liç işleminde kullanılan persolasyon tankı [41].

Diğer bir uygulamada; tanka sürekli bir çözücü alınıp, çıkan çözeltilinin bir kısmı tekrar prosese verilir veya verilmeyebilir. Böyle bir proses, birkaç kademeli prosese eşit olabilir. Süzme liç işlemi, tank serileriyle zıt akım yöntemiyle de gerçekleştirilebilir. 100-200 saat işletme süresinde % 95 verimle bakır oksit ve uranyum mineralleri zenginleştirilmektedir [34,40].

4.2.4. Karıştırmalı liç işlemi

Bu işlem, diğer liç tekniklerine göre daha ince öğütülmüş, % 75 katı içeren bulamacın bulunduğu karıştırmalı tanklarda yürütülen liç etme tekniğidir. Liç işlemi; atmosfer basıncındaki, atmosfer basıncının altındaki, atmosfer basıncının üzerindeki basınç orta ve yüksek sıcaklık şartları altında kesikli, paralel akım ve zıt akım modellerinde gerçekleştirilir.

Kesikli liç işlemi, özellikle az miktarda katı maddenin işletildiği durumlarda uygulanır. Sürekli paralel akım modelinde; liç işlemi süresince katı maddede çözünebilen bileşen derişimi ve çözeltildeki çözücü derişimi azalacağından, reaksiyon hızı azalır. Zıt akım modelinde; birinci basamaktaki taze katı, ikinci basamaktan verilen çözeltili ile kısmen çözündürülüp, sıvı ve katı ayrılır ve kısmen çözülmüş katı

ikinci basamağa verilir. Sıvı, proseste taze katı ile karışıp, çözünme sonucunda prosesten çözünen maddece derişimi artmış çözelti olarak alınırken, prosesin diğer ucundan katı atık olarak alınır. Zıt akımlı liç işleminin kapital maliyeti, her bir basamak arasında katı-sıvı ayırma sistemini gerektirdiğinden paralel akımlı liç işleminden daha yüksektir.

Liç kapları en basit şekilde, konik tabanlı uzun dairesel tanklardır. Katı-çözücü sıvı bulamacı, konik tabandan giren hava veya buhar akımı ile karıştırılır. Atmosfer basıncının üzerindeki proseslerde, üstü kapalı tanklar kullanılır. Karıştırmalı liç işlemi ile diğer liç tekniklerine göre, kısa zamanda daha yüksek verim sağlamakta; fakat yılda işlenen materyal başına yüksek kapital yatırımı gerektirmektedir [34,40].

4.3. Liç Çözücüleri

Katı karışımından ayrılması istenen bileşeni kolay ve hızlı şekilde çözebilmeli, pahalı olmamalı ve kolayca arıtılabilmelidir. Minerallerin liç işleminde yaygın olarak kullanılan çözücüler aşağıda açıklanmıştır [32,34,42].

4.3.1. Su

Su, mineral suda çözünebildiğinde veya mineral ön işlemlerle suda çözünebilen bir bileşime dönüştürüldüğünde uygun bir çözücüdür.

4.3.2. Asidik çözücüler

En yaygın kullanılan çözücüler asidik çözücülerdir. Sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve hidroflorik asit en çok kullanılan asidik çözücülerdir. Asit kullanımı çok miktarda asit tüketimi gerektirmeyen minerallerle sınırlıdır. Mineraller çeşitli tekniklerle doğrudan veya liç işlemi öncesi kalsinasyon gibi ön işlemlerden sonra asitle çözündürülür.

4.3.3. Bazik çözücüler

Bazlar özellikle çok miktarlarda asit tüketen mineraller için iyi çözücüdürler. Belirli mineral veya mineral karışımından istenen veya istenmeyen bileşenlerin etkin şekilde çözündürülmesini sağlarlar. Bazlar, genelde asitlere göre daha seçicidirler. Bu seçiciliklerine rağmen; baz ile daha düşük verimde çözündürmeler gerçekleştirilir. Sodyum hidroksit, sodyum karbonat, amonyum hidroksit, amonyum karbonat, potasyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve sodyum sülfid en yaygın olarak kullanılan bazik çözücülerdir.

4.3.4. Bakteriyel çözücüler

Bazı cevherlerin liç işleminde “Thiobacillus Ferrooxidans” diye bilinen organizmanın demirli ve kükürtlü bileşikleri yükseltgenmesinden yararlanır. Bu bakteri maden yığınlarında, maden ocaklarında veya yataklarındaki düşük sınıftaki cevherlerin liç işlemine yardım eder. Bu proses, diğer liç işlemlerine göre daha az emek ve kapital yatırımı gerektirdiğinden caziptir; fakat diğerlerine göre daha fazla zaman alır.

4.4. Liç İşlemine Etki Eden Faktörler

Liç işlemine etki eden faktörler; tanecik boyutu, reaktif derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı, bulamaç yoğunluğu, bulamaç vizkozitesi gibi faktörlerdir [34,37].

4.4.1. Tanecik boyutunun etkisi

Tanecik boyutu, diğer faktörlere göre liç hızı ve süresini daha çok etkileyen önemli bir faktördür. Genellikle ince öğütme, liç işlemi ile elde edilen miktarı artırır. Elde edilen miktar, öğütme maliyetini karşılayamadığı zaman ekonomik öğütme sınırı kavramı ortaya çıkar. Liç işlemi, tanecik boyutunu belirleyebilir. Liç işlemi için uygun boyutta tanecikler bulunduran bulamacın, karıştırmalı liç işleminde işlem görmesi için daha ince öğütmek gerekebilir. Çözünebilen bileşen, katı içinde çok veya daha az homojen şekilde dağıldığında; çözücü, kanallar vasıtasıyla katı içinden

geçebilir ve öğütme işlemine gerek kalmayabilir. Çözünebilen madde, katı parçacık yüzeyi üzerinde tutulduğunda katı öğütülmeyip, sadece parçalanır. Flotasyonla zenginleştirilmiş cevherler ince öğütmeyi gerektirmezler [34,37].

4.4.2. Çözelti konsantrasyonunun etkisi

Liç işleminde en önemli faktörlerdendir. Reaktif maliyetleri, işletme maliyetlerinin önemli bir kısmını oluşturduğundan, reaktif tüketimi azaltılmalıdır. Bu da liçi maksimumlaştırırken reaktif derişiminin optimumlaştırılmasıyla gerçekleştirilir [32,37].

4.4.3. Sıcaklığın etkisi

Sıvıların vizkozitesi küçük ve liç hızını arttıran difüzyon katsayıları büyük olacağından liç işlemi genellikle yüksek sıcaklıklarda büyük ölçüde gerçekleştirilir. Ancak yüksek sıcaklık fazla miktarda istenmeyen maddelerin çözünmesine veya katının tahrip olmasına neden olabilir. Difüzyon kontrollü liç reaksiyonlarında; sıcaklık artışı reaksiyon hızını genellikle lineer veya lineere yakın oranda arttırır. Yüzey reaksiyon kontrollü liç reaksiyonlarında; sıcaklık artışı, reaksiyon hızında üstel artış sağlar ve reaksiyon, difüzyon kontrollü olur [34,37].

4.4.4. Karıştırma hızının etkisi

Difüzyon kontrollü reaksiyonlarda karıştırma hızındaki artış, liç hızını bir limit değere attırır. Karıştırma hızındaki artış, difüzyon sınır katman kalınlığını azaltır. Karıştırmanın etkisi, genellikle bulamaçtaki tanecikler-çözelti arasındaki bağıl harekete, taneciğin gözenekleri içindeki difüzyonun tanecik yüzeyindeki çözelti hareketine önemli ölçüde bağılı olmaması nedenleriyle pek açık değildir. Karıştırma hızında difüzyon sınır katman kalınlığını ortadan kaldıracak kadar yapılan artış, liç hızını arttırır. Bundan sonra karıştırma hızındaki artış, liç hızında artış sağlayamaz [37,43].

4.4.5. Katı/Sıvı oranının etkisi

Karıştırmalı liç işleminde katı/sıvı oranı; katı madde türü, beslenen tanecik boyutu, prosesin özellikleri gibi faktörlerle, çözeltildeki çözücü sıvı miktarı, çözeltilye alınmak istenen çözünen bileşen miktarı gibi faktörler arasındaki ilişkiye bağlıdır [37].

Katı/sıvı karışımının viskozitesi bazı durumlarda önemlidir. Katı maddenin büyük bir kısmının asidik veya bazik çözeltilye alınması istendiği, oksijen gibi gazların bulamaç içinde çözünmesi istendiği durumlarda yüksek viskozite istenmez [37].

4.5. Liç İşlemi Reaksiyon Türleri

4.5.1. Su ile çözündürme

Su ile çözündürmede, bileşiklerin sulu ortamda çözünürlüklerinin birbirinden farklı olmasından yararlanır. Sulu ortamda çözünebilir bileşikler, çözünmeyen bileşiklerden su ile liç işlemi uygulanarak çözeltilye alınır. Çözünen kısım, çözünmeyen kısımdan süzülerek ayrılırlar. Çözeltilye alınan bileşik, gerekirse kristalizasyon yöntemi ile saf bileşik haline dönüştürülür.

Bu yöntemde, bileşiklerin çözünürlüklerinin sıcaklık ile değişimlerinden de yararlanır. Bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimi, çözünme entalpilerine bağlı olup, genel olarak hidratize olabilen bileşiklerin çözünürlüğü, hidratize olmayan bileşiklerin çözünürlüklerinden daha büyüktür. Sıcaklık artışı ile hidratize olan bileşiklerin çözünürlüğü artarken, hidratize olmayan bileşiklerin çözünürlükleri azalmaktadır [44].

4.5.2. Kompleks iyon oluşturarak çözündürme

Bu yöntemde metallerin kompleks halindeki iyonlarının diğer bileşiklerinin çözünürlüklerinden daha fazla olmasından yararlanır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir kompleksleştirici olarak klorür, siyanür, rodanür, tiyosülfat, karbonat, amonyak ve suda çok çözünen bazı organik maddeler kullanılır. Çözünen

metal miktarı, kompleksleştirici derişimine ve kompleksin ayrışma sabitine bağlıdır [35,43].

4.5.3. Yükseltgenme ve indirgenme ile çözündürme

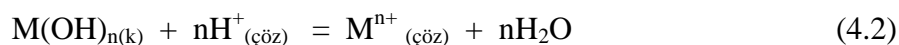
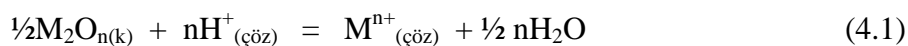
Metal bileşiklerinin çözünürlüğünün, metalin yükseltgenme basamağına bağlı olarak değişmesinden yararlanır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir indirgen veya yükseltgen madde ile ortamda daha fazla çözünen yükseltgenme basamağına indirgenir veya yükseltgenir. İndirgenme veya yükseltgenme reaksiyonunu takiben, çözünme olayı gerçekleşir. Metalin çözünürleştirilmesi indirgen veya yükseltgen maddenin potansiyeline ve derişimine bağlıdır. Çinko sülfürün asit çözeltilinde, bakır sülfürün amonyak çözeltilinde, altın cevherinin siyanür çözeltilinde, uranit mineralinin karbonat çözeltilinde çözündürülmesi bu tür işlemlerdir [35,43].

4.5.4. Katyon değiştirerek çözündürme

Alkali metal bileşikleri çok çözünen bileşiklerdendir. Doğal minerallerde çözünmeyen bileşikleri halinde bulunan grupların katyonları, alkali metal katyonları ile değiştirilerek çözünebilir bileşiklerine dönüştürülür. Doğal minerallerdeki katyonun da çözünmeyen bileşik haline dönüştürülmesi sağlanır. Bu liç işleminde yaygın olarak alkali metal karbonatları ve sülfatları kullanılır [43].

4.5.5. Oksit ve hidroksitlerin çözündürülmesi

Suda az çözünen veya çözünmeyen oksit veya hidroksitlerin asidik veya bazik çözeltilerde liç yöntemi uygulanarak çözündürülmesi, yaygın olarak uygulanan işlemlerdir. Oksit veya hidroksitlerin asitli ortamda çözünmeleri, aşağıda verilen reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir..



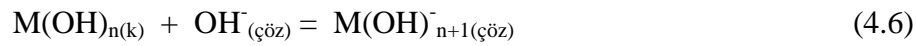
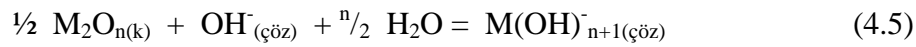
Çözünme reaksiyonuna ait denge sabiti,

$$K = \frac{[M^{n+}]}{[H^+]^n} \quad (4.3)$$

olup çözünen metal miktarı,

$$\log [M^{n+}] = \log K - n\text{pH} \quad (4.4)$$

Denklemleri gereği ortamın pH ına bağlıdır. Oksit ve hidroksitlerin bazik ortamda çözünmeleri de aşağıdaki reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir.



$$K = \frac{[M(OH)^+_{n+1}]}{[OH^-]} \quad (4.7)$$

olup çözünen metal miktarı,

$$\log [M(OH)^-_{n+1}] = \log K - \text{pOH} \quad (4.8)$$

$$\log [M(OH)^-_{n+1}] = \log K - 14 + \text{pH} \quad (4.9)$$

Denklemleri gereği ortamın pH ına bağlıdır. Denklem (4.4) de ve denklem (4.9) da görüldüğü gibi çözüldürme, ortamın pH değerinin artışı ile; metal katyon oluşturarak çözünen oksit ve hidroksitlerinin çözünlülüğü azalırken, anyon oluşturarak çözünen oksit ve hidroksitlerin çözünlülüğü artmaktadır [43,44].

4.6. Liç İşlemleri Kinetiği

Liç işlemleri heterojen reaksiyonlardır. Heterojen reaksiyonlar iki veya daha fazla fazdan oluşan sistemlerde gerçekleşir. Gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-sıvı, katı-sıvı sistemlerinde oluşan heterojen reaksiyonların çoğu katı-sıvı heterojen sistemlerinde gerçekleştirilmektedir. Heterojen reaksiyonların endüstride uygulamaları yaygındır. Liç işlemlerinin çoğu katı-sıvı heterojen sistemlerinde gerçekleştirilmektedir. Heterojen reaksiyonların gerçekleşmesi reaktiflerin, ürünlerin heterojen sistemin ve ortamın diğer özelliklerine bağlı olarak birden fazla basamak birbirini takip ederek

tamamlanmaktadır. Heterojen reaksiyon basamaklarındaki olayları aşağıdaki gibi gruplandırmak mümkündür [32,45].

- a) Akışkan ortam ve parçacık dış yüzeyi arasında reaktif ve ürünlerin kütle transferi,
- b) Katı gözenekler içinde reaktif ve ürünlerin difüzyon ile taşınması,
- c) Reaktif ve ürünlerin katı yüzey üzerinde adsorpsiyonu ve desorpsiyonu,
- d) Katı yüzey ve akışkan ortamdaki reaktifler arasındaki kimyasal reaksiyon.

Liç işlemlerinde 3. gruptaki olayların dışındaki olaylar ile karşılaşılması yaygındır. Heterojen reaksiyonların hızı söz konusu olan her bir basamaktaki olayın hızı ile farklı boyutta etkilenebilmektedir. Net reaksiyon hızı bir veya birden fazla basamak hızı ile sınırlanmış olabilir. Aşağıdaki bölümlerde net reaksiyon hızını sınırlayan olaylara göre liç işlemi reaksiyonları için kullanılan hız denklemleri verilmiştir.

4.6.1. Yüzey reaksiyonunun sınırlayıcı olması

Liç işlemlerinde farklı basamaklarda difüzyon, adsorpsiyon olaylarının sınırlayıcı olmaması durumunda; hız sınırlayıcı basamak, yüzey reaksiyonudur. Liç işlemi reaksiyonlarında genellikle kimyasal reaksiyona giren reaktiflerden biri katı fazda, diğeri ise sıvı fazda yer almaktadır. Net reaksiyon hızı her iki fazdaki reaktiflere göre birinci mertebeden olması durumunda, reaksiyon hızı denklem (4.10) ile verilir [46].

$$dn/dt = -ACk_0k^* \quad (4.10)$$

Denklemdaki k^* yüzey reaksiyon hız sabiti, A katının yüzey alanı, k_0 katı yüzeydeki reaktif derişimi, C çözelti fazındaki reaktif derişimidir. Katının yüzey alanı parçacıkların geometrik şekline, gözenekliliğine bağlıdır. k_0 , katı parçacığın birim yüzeyinde reaksiyona girebilecek reaktif merkezlerin sayısı (yüzey derişimi) dir. Katı gözenekli değilse veya gözeneklilik faktörü reaksiyon süresince sabit kalıyor ise gözeneklilik faktörü, k_0 içinde değerlendirilir. Bu durumda A , katı parçacığın geometrik yüzey alanı olacaktır. Katı parçacık geometrik yüzey alanı geometrik şekline bağlı olacağı için, önce küresel parçacıklar için hız denklemi elde edilecektir.

Küresel parçacıkların reaksiyon için uygun yüzey alanı denklem (4.11) ile, bu yüzeydeki reaktif merkezlerin toplam mol sayısı ise denklem (4.12) ile tanımlanabilir.

$$A = 4\pi r^2 \quad (4.11)$$

$$n = 4\pi r^3/3V \quad (4.12)$$

Denklemdaki r parçacığın yarıçapı, V reaktifin (mineralin) molar hacmidir. Molar hacim maddenin molekül ağırlığının yoğunluğuna oranı ile bulunabilir. Denklem (4.12) nin zamana göre türevi alınır, elde edilen bağıntı, denklem (4.10) ile birlikte denklem (4.11) ile birleştirilip, yeniden düzenlenmesi ile denklem (4.13) elde edilir [46].

$$dr/dt = -V C k_0 k^* = -k_1 C \quad (4.13)$$

Bu lineer hız ifadesi olup, katı yüzeydeki reaktif derişimi k_0 , sabit olduğu için lineer hız sabiti $k_1 = k^* \cdot k_0 \cdot V$ değerine eşittir.

t anında katı yüzeydeki reaktiflerin reaksiyona girme oranı (α) denklem (4.14) ile tanımlanabilir.

$$\alpha = 1 - r^3/r_0^3 \quad (4.14)$$

Denklem (4.14) zamana göre türevi alınıp, denklem (4.13) ile birleştirilip, düzenlenirse denklem (4.15) elde edilir.

$$d\alpha / dt = 3k_1 C / r_0 (1-\alpha)^{2/3} \quad (4.15)$$

$t = 0$ için $\alpha = 0$ ve $t = t$ için $\alpha = \alpha$ sınır değerleri arasında denklem (4.15) integre edilip, düzenlenirse denklem (4.16) elde edilir [46].

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = k_1 C / r_0 \cdot t = k_{göz} t \quad (4.16)$$

Çözelti fazındaki reaktif derişimi yüksek ve çözelti miktarı katı miktarına göre aşırı alınması durumunda, çözelti fazındaki reaktifin zamanla değişimi ihmal edilmiş ve sabit alınmıştır. Reaksiyonun gözlenen hız sabiti,

$$k_{göz} = k_1 C / r_0 \quad (4.17)$$

denklemi ile verilebilir. Denklem (4.16) küresel parçacıkların liç reaksiyonlarına uygulanabileceği gibi, küp ve küre gibi eş boyutlu geometrik yapılı parçacıkların liç reaksiyonlarına da uygulanabilir.

Benzer uygulamalar ile kalınlığı yarıçapından küçük ($h_0 \ll r_0$) ince disk veya plaka geometriye sahip parçacıkların liç reaksiyonları için denklem (4.18); kalınlığı yarıçapından çok büyük olan silindirik ve iğnemsî geometriye sahip parçacıkların liç reaksiyonları için ise denklem (4.19) benzer yolla türetilir [46].

$$\alpha = 2k_1 C / h_0 \cdot t = k_{göz} t \quad (4.18)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k_1 C / r_0 \cdot t = k_{göz} t \quad (4.19)$$

4.6.2. Katı-sıvı arayüzeyindeki çözelti sınır katmanındaki difüzyonun sınırlayıcı olması

Sıvı faz içinde bileşenlerden herhangi birinin bir noktadan bir başka noktaya taşınmasında etkili olan kuvvet; faz içindeki derişim gradyanı ve ortamın difüzyon katsayısını değiştiren sıcaklık ve derişimdir. Fick Difüzyon Kanunu olarak ifade edilen bağıntı denklem (4.20) ile verilmiştir.

$$J = -D (\delta C / \delta X) \quad (4.20)$$

Denklemdaki D difüzyon katsayısı, C derişim, X referans düzleme dik olarak alınan eksen pozisyonu olup, J birim kesit alanına sahip referans düzlemine dik yönde birim zamanda difüzlenen madde miktarını göstermektedir. J, denklem (4.21) ile de tanımlanabilir.

$$J=1/A \cdot dn/dt \quad (4.21)$$

Denklemdaki A referans düzlemin alanı, t zaman, n madde miktarıdır. Denklem (4.20) ve (4.21) birleştirilip düzenlenirse denklem (4.22) elde edilir.

$$dn/dt = -DA \cdot \delta C / \delta X \quad (4.22)$$

Sabit ajitasyon şartlarında difüzyon sınır katman kalınlığı ΔX için, sabit bir değer alınır. Çözeltideki reaktif derişimi yüksek ve çözelti miktarının katı miktarına oranı büyük olması durumunda $\Delta C = C_b$ sabit alınabilir. Bu şartlarda sıvı fazdan katı yüzeye difüzyon ile taşınan madde akışı sabit olacaktır.

$$1/A \cdot dn/dt = J = -D \Delta C / \Delta X \quad (4.23)$$

Katı-sıvı arayüzeyindeki difüzyon sınır katman kalınlığı sistemin ajitasyonu, bir başka ifade ile karıştırılma şiddeti arttıkça azalacaktır. Ajitasyon şiddetine bağlı olarak $\Delta X \rightarrow \delta$ limit değerine ulaşır. δ , katı yüzeye bitişik limit sınır katmanının etkin minimum kalınlığı olarak tanımlanır. δ değeri ortamın vizkozitesi, difüzyon katsayısı ve sıvı fazda çözeltinin akış hızının fonksiyonudur.

Liç reaksiyon hızının yüzey reaksiyonu tarafından sınırlandırılmasında elde edilen hız denklemlerine benzer olarak hız denklemleri, reaksiyonun limit sınır katman kalınlığındaki difüzyon tarafından sınırlandırılması durumunda da elde edilebilir. Bu bağıntılarda hız denklemlerinde stokiometrik katsayı terimi σ da bulunur.

Stokiometrik faktör terimi, reaksiyon ile mineralden bir mol metal çözüldürülmesi için, difüzyon ile taşınması gereken reaktiflerin mol sayısını ifade etmektedir. Buna göre genel reaksiyon hız ifadesi denklem (4.24) ile tanımlanır.

$$dn/dt = -DAC / \sigma \delta \quad (4.24)$$

Liç işleminde kullanılan parçacıkların küresel olması durumunda denklem (4.24), aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$dn/ dt=4\pi r^2 DC /\sigma\delta \quad (4.25)$$

Denklem (4.12), (4.14) ve zamanla değişen değerleri dikkate alınarak düzenlenen bağıntı, $t=0$ için $\alpha=0$ ve $t=t$ için $\alpha=\alpha$ sınır değerleri arasında integre edilirse denklem (4.26) elde edilir [46].

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=VDC /\sigma\delta r_0 .t=k_1C/r_0 .t \quad (4.26)$$

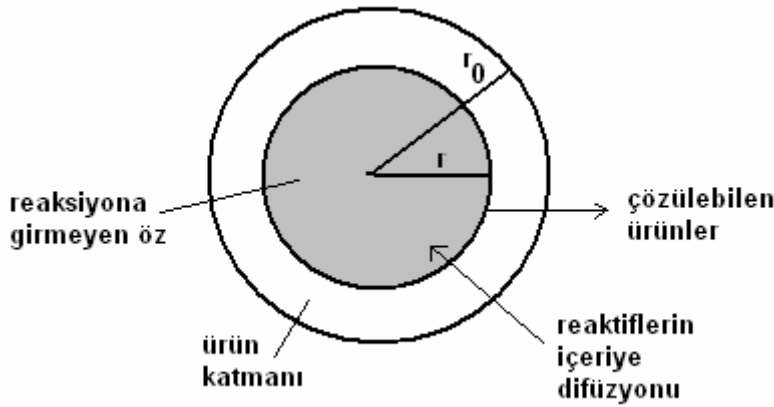
Denklemdaki $k_1=k^1k_0V=VD/\sigma\delta$ olduğu görölmektedir. Denklem (4.26) ile (4.19) in aynı olması sebebiyle, küresel parçacıkların liç işleminde sınırlayıcı basamağın yüzey reaksiyonu mu veya sınır katman kalınlığındaki difüzyon mu olduğu, sadece kinetik verilerden belirlemek mümkün değildir. Hangi olayın sınırlayıcı olduğunun belirlenmesi için gözlenen reaksiyon veya kütle transfer hızı üzerinde sıcaklığın etkisi araştırılmalıdır.

4.6.3. Ürün katman içindeki difüzyonun sınırlayıcı olması

Liç işlemlerinde doğal mineraldeki bazı bileşenler çözünerek sıvı faza geçerken, bazı bileşenler çözünmeden kalır. Çözünmeyen bileşen katı parçacıktan ayrılmıyor ise, orijinal mineralin dış yüzeyinde bir ürün katmanı olarak kalır. Liç işlemi devam ettikçe ürün katman kalınlığı artar. Liç işleminin devam edebilmesi için, çözelti fazındaki reaktif bu ürün katmanını geçerek reaksiyona girmemiş yüzeye ulaşması gerekir. Bazı doğal oksit veya sülfür minerallerinin liç işlemlerinde, reaksiyon hızı ürün katmanındaki difüzyon ile sınırlandırılmaktadır. Şekil 4.4'de ürün katmanı oluşmuş bir parçacık şematik olarak görölmektedir [32].

Ürün katmanı içindeki difüzyon, X yerine r alınarak denklem (4.20) aşığıdaki gibi yazılabilir.

$$J = -D. dC/dr \quad (4.27)$$



Şekil 4.4. Çözünmeyen ürün katmanı oluşmuş küresel katı parçacığın görünümü

r nin r_0 ile r arasındaki tüm değerlerinde yataşkın-hal şartları kabul edilerek integre edilip düzenlendiğinde denklem (4.28) elde edilir.

$$J = -DC \frac{r}{r_0(r_0-r)} \quad (4.28)$$

Difüzyon için verilen denklem (4.21) ile denklem (4.28) birleştirilip, stokiometrik katsayıda dikkate alınarak düzenleme yapılırsa, reaksiyon hızı için denklem (4.29) elde edilir.

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi DC r r_0 / \sigma (r_0-r) \quad (4.29)$$

Denklem (4.12) nin türevi alınmış şekli ile denklem (4.29) birleştirilerek düzenlenirse, aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{dr}{dt} = VDC r_0 / \sigma r (r_0-r) \quad (4.30)$$

Parçacık üzerinde çözünen bileşenin reaksiyona girme oranının (α) zamanla değişim değeri denklem (4.30) ile birleştirilerek düzenlendiğinde denklem (4.31) elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3VDC / \sigma r_0^2 \cdot (1-\alpha)^{1/3} / 1-(1-\alpha)^{1/3} \quad (4.31)$$

$t = 0$ için $\alpha = 0$ ve $t = t$ için $\alpha = \alpha$ sınır değerleri arasında denklem (4.31) integre edilip, yeniden düzenlenirse denklem (4.32) elde edilir [46].

$$1-2/3 \alpha - (1-\alpha)^{2/3} = 2VDC / \alpha r_0^2 \cdot t = k_{göz} \cdot t \quad (4.32)$$

Disk veya plaka şeklindeki parçacıklar için integre edilmiş hız denklemi ise, denklem (4.33) ile verilmektedir [47].

$$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2 = 2k / r_0^2 \cdot t \quad (4.33)$$

Denklem (4.16), (4.26) ve (4.32) çözelti ortamındaki reaktif derişiminin, sabit kaldığını kabul ederek elde edilmiştir. Liç işlemleri süresince sıvı fazdaki reaktif derişiminin değişmesi durumunda $C=C_0 (1-\sigma b \alpha)$ alınarak, denklem (4.15) ve (4.31) sırası ile aşağıdaki gibi düzenlenmelidir.

$$d\alpha/dt = 3k_1/r_0 (1-\alpha)^{2/3} C_0(1-\sigma b \alpha) \quad (4.34)$$

$$d\alpha/dt = 2VDC_0 / \sigma r_0^2 \cdot (1-\alpha)^{1/3} (1-\sigma b \alpha) / 1-(1-\alpha)^{1/3} \quad (4.35)$$

Denklemlerdeki $b=n_0/VsC_0$ ve n_0 mineraldeki çözünen bileşenin toplam mol sayısı, σ ise mineraldeki çözünen bileşenin molü başına gerekli reaktifin mol sayısıdır. Sıvı fazdaki reaktif çözünen bileşene göre stokiometrik oranda alınması ($\sigma b=1$) durumunda $t=0$ için $\alpha=0$ ve $t=t$ için $\alpha=\alpha$ sınır değerleri arasında denklem (4.34), (4.35) integre edilirse denklem (4.36) ve (4.37) elde edilir [46].

$$1-(1-\alpha)^{2/3} = - 2k_1/r_0 C_0 \cdot t \quad (4.36)$$

$$1/3 \ln (1-\alpha) - [1-(1-\alpha)^{1/3}] = VDC_0 / \sigma r_0^2 \cdot t \quad (4.37)$$

4.6.4. Liç işlemlerinde sıcaklığın etkisi

Liç işlemlerinde sıcaklığın etkisi, işlem reaksiyonunda etkili olan olayların sıcaklığa bağımlılıkları ile sınırlandırılmıştır. Liç işlemlerinde etkili olan difüzyonun ve yüzey reaksiyonu hızının sıcaklıkla değiştiği bilinen bir gerçektir. Olayların hız sabitleri,

sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Arrhenius tarafından verilen bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$k=Ae^{-E_a/RT} \quad (4.38)$$

Denklemden de verildiği gibi olayların hız sabitlerinin sıcaklıkla değişim hızı olayın aktivasyon enerjisine (E_a) bağlıdır. Olayın aktivasyon enerjisi büyüdükçe sıcaklığın etkisi daha da büyük olmaktadır. Liç işlemlerinde gözlenen olaylarda difüzyonun aktivasyon enerjisi 21 kJ/mol değerinden küçük iken, yüzey reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 41.84-83.68 kJ/mol ve hatta daha büyük değerler alabilmektedir [43]. Aktivasyon enerjileri dikkate alındığında, difüzyon ile sınırlandırılmış liç reaksiyonları sıcaklıktan daha az etkilenirken yüzey reaksiyonu ile sınırlandırılan proses reaksiyonları daha çok etkilenecektir.

Daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi, liç işlemleri aynı anda birden fazla olay hızı ile sınırlandırılmış olabilir. Bu durumda sıcaklığın net reaksiyon hızı üzerindeki etkisi oldukça karmaşıktır. Hızı sınırlayan olaylardan biri diğerlerinden soyutlanan şartlar altında incelenerek, her bir olay üzerindeki sıcaklığın etkisi ayrı ayrı araştırılmalıdır.

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Numunelerin Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan alunit cevheri Kütahya Şaphane yöresinde bulunan DOSTEL A.Ş.'den temin edilmiştir. Alunit cevheri önce 100 µm tane boyutunun altına öğütülmüş ve mümkün olduğunca homojen karışıma sahip olması sağlanmıştır. Alunitin kimyasal analizi %22,98 Al₂O₃, %4,66 K₂O, %45,56 SiO₂, %18,03 SO₃, %0,61 Fe₂O₃, %0,16 CaO+MgO and %8,00 H₂O dir.

5.2. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları

Öğütülmüş alunit cevheri, bir gezegensel değirmende (Fritsch Planetary Mono Mill Pulverisette 6) mekanik aktivasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu işlemler tungsten karbür (WC) kaplamalı çelik kap (250 ml) içerisinde, 10 mm çaplı WC bilyalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemleri kuru ortamda, 1/30 numune/bilya ağırlık oranı olacak şekilde ve 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika süreyle, 600 devir/dakika dönme hızında yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen Şekil 5.1 de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen

5.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Mekanik aktive edilmemiş alunit ile farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş alunitin X-ışını difraksiyon analizi, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan Rigaku DMAX serisi PC 2200 cihazında, Cu K α radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktive edilmemiş ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş alunitin Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) görüntüleri JEOL 6060 LV marka SEM cihazında alınmıştır.

5.4. Amorflaşma Yüzdesi (%A) Hesaplanması

Mekanik aktive edilmiş alunitteki Amorflaşma derecesi (%A) Denklem (5.1) ile hesaplanmıştır [19,24];

$$A = \left(1 - \frac{B_0 \cdot I_X}{B_X \cdot I_0} \right) \cdot 100\% \quad (5.1)$$

Burada I_0 aktive edilmemiş mineralin difraksiyon pikinin alanı, B_0 ise mekanik aktive edilmemiş mineralin difraksiyon pikinin background değeridir. I_X ve B_X değerleri ise mekanik aktive edilmiş mineralin difraksiyon pik alanı ve background değerleridir.

5.5. Liç Çalışmaları

Orijinal (mekanik aktive edilmemiş) alunitle birlikte farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş alunit 1M H₂SO₄ çözeltisinde 1 saat süreyle liç edilmiştir. Liç işlemi 500 cm³ lük bir cam kapta gerçekleştirilmiştir. Optimum mekanik aktivasyon süresinin tespitinin ardından asit konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla, 60 dakika süreyle mekanik aktive edilmiş alunit cevheri 0, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2 ve 3 M H₂SO₄ çözeltisinde 1 saat süreyle liç edilmişlerdir.

Liç kinetiğinin incelenmesi amacıyla orijinal 60 dakika süreyle mekanik aktive edilmiş alunit numunesi farklı sıcaklık (25, 40, 60 ve 80°C) ve farklı sürelerde (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90 ve 120 dak) 1M H₂SO₄ çözeltisinde liç edilmişlerdir.

Tüm liç işlemleri sonrası katı/sıvı ayrımı filtrasyon işlemiyle gerçekleştirilmiş, akabinde çözeltide alüminyum analizi yapılmıştır.

5.6. Çözeltilerde Alüminyum Analizi

Alüminyum tayininde uygulanan yöntemde, elde edilen liç çözeltisinin pH değeri 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. Karışımdaki EDTA fazlası 0,1 M ZnSO₄ çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyonun dönüm noktası mor kahverenginin pembemsi kırmızıya dönüştüğü andır. Böylece çözeltide bulunan alüminyum için sarf edilen 0,1 M titripleks III miktarı bulunmaktadır. Bu sarfiyat ve alınan çözelti hacminden hareket edilerek Al₂O₃ yüzdeleri hesaplanmıştır [48].

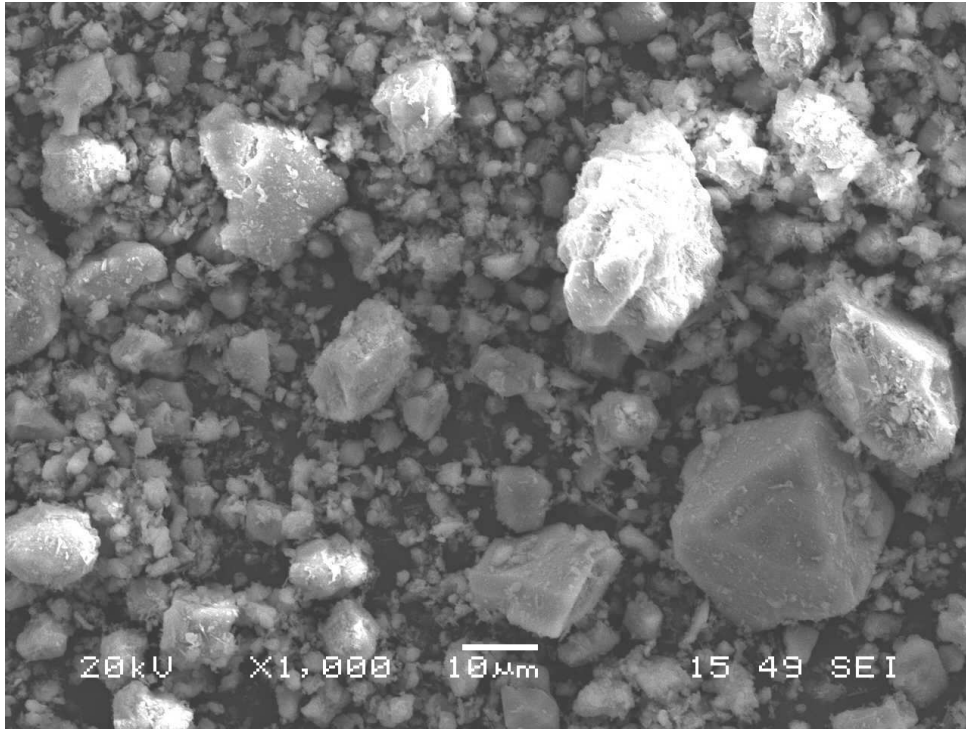
BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Karakterizasyon Çalışmaları

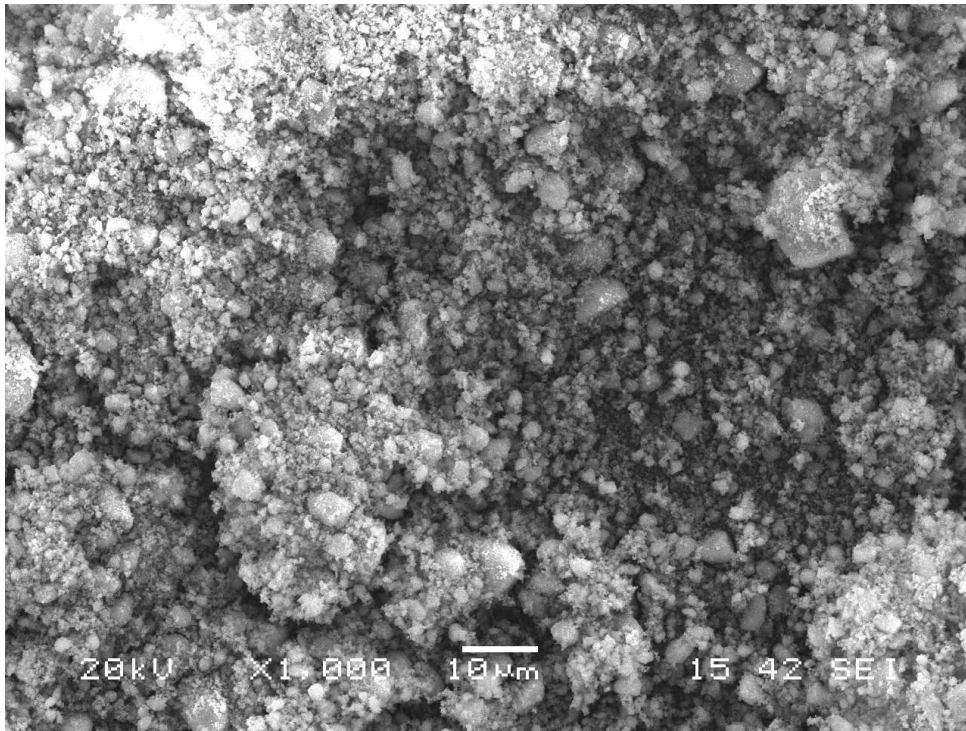
6.1.1. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi

Orijinal alunitin SEM görüntüsü Şekil 6.1 de, farklı sürelerde (15, 30, 60 ve 120 dakika) mekanik aktive edilmiş alunitin SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) görüntüleri sırasıyla Şekil 6.2, Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5 de sunulmuştur.

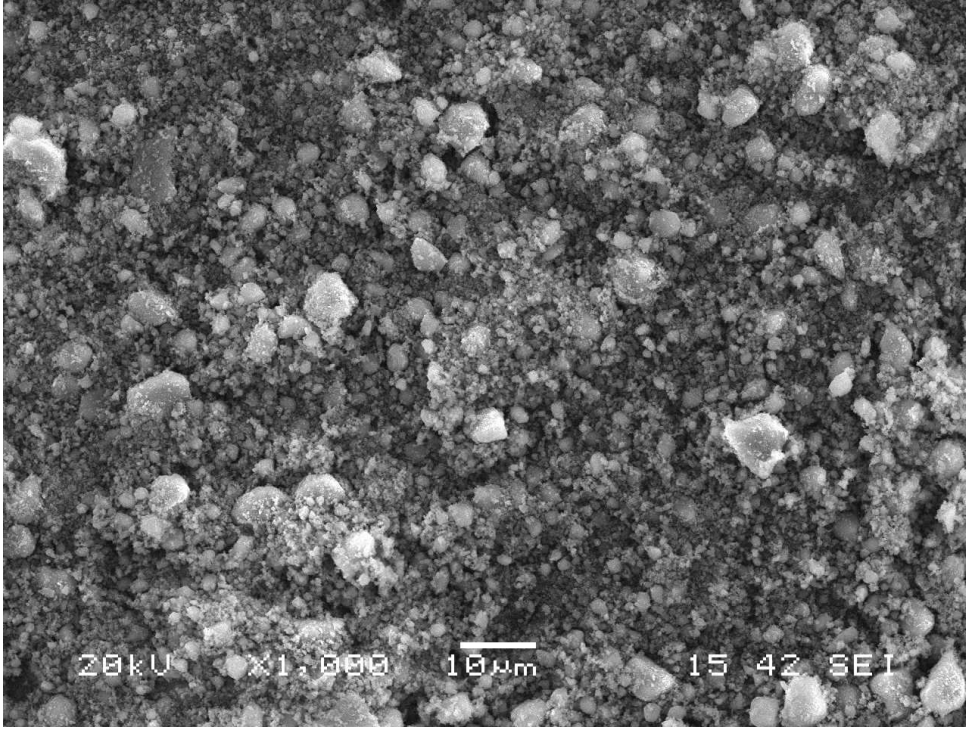
Şekil 6.1 den, orijinal alunitin tane boyutu yaklaşık 25 µm altı olarak gözlenmektedir. Mekanik aktive edilmiş alunit numunelerinde ise tane boyutunun 5 µm nin de altına indiği açıkça görülmektedir. Tane boyutundaki bu azalış, diğer yaklaşımla alunitteki yüzey alanının artışı, kinetik açıdan reaksiyon hızını arttıracaktır.



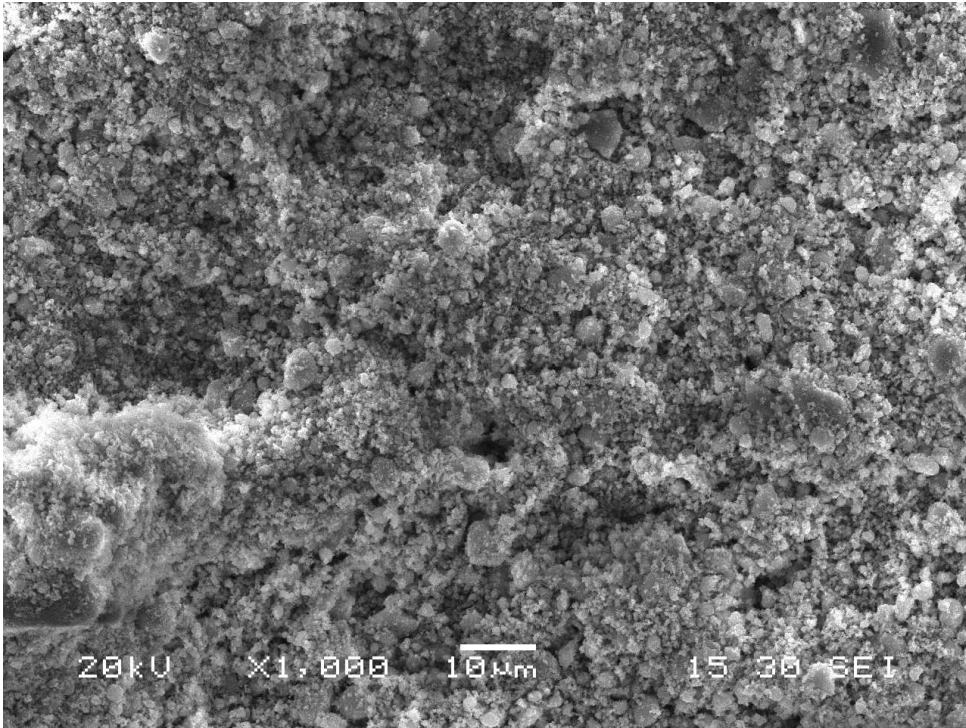
Şekil 6.1. Orijinal alunitin SEM görüntüsü



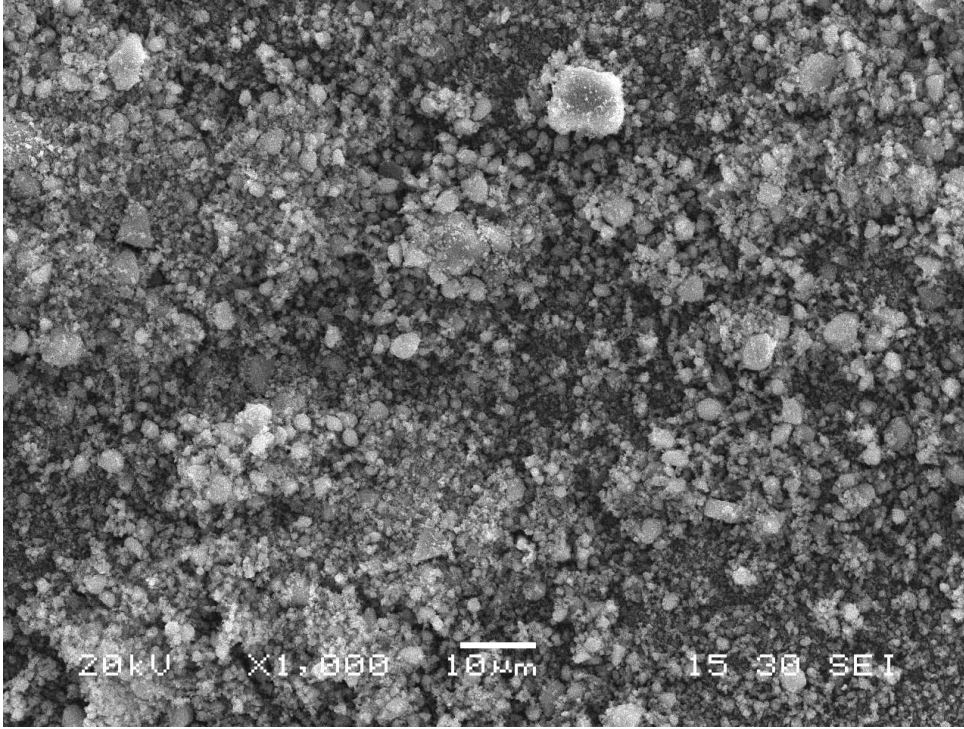
Şekil 6.2. 15 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin SEM görüntüsü



Şekil 6.3. 30 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin SEM görüntüsü



Şekil 6.4. 60 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin SEM görüntüsü

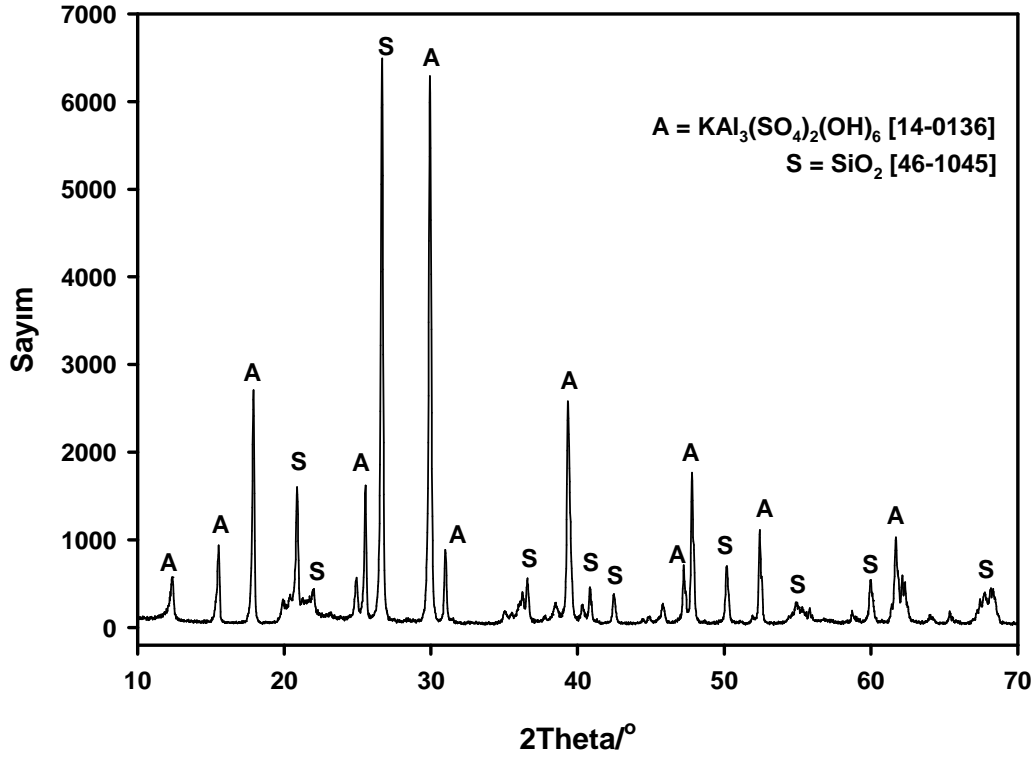


Şekil 6.5. 120 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin SEM görüntüsü

6.1.2. X-ışınları difraksiyon analizi ve amorflaşma yüzdesi tayini

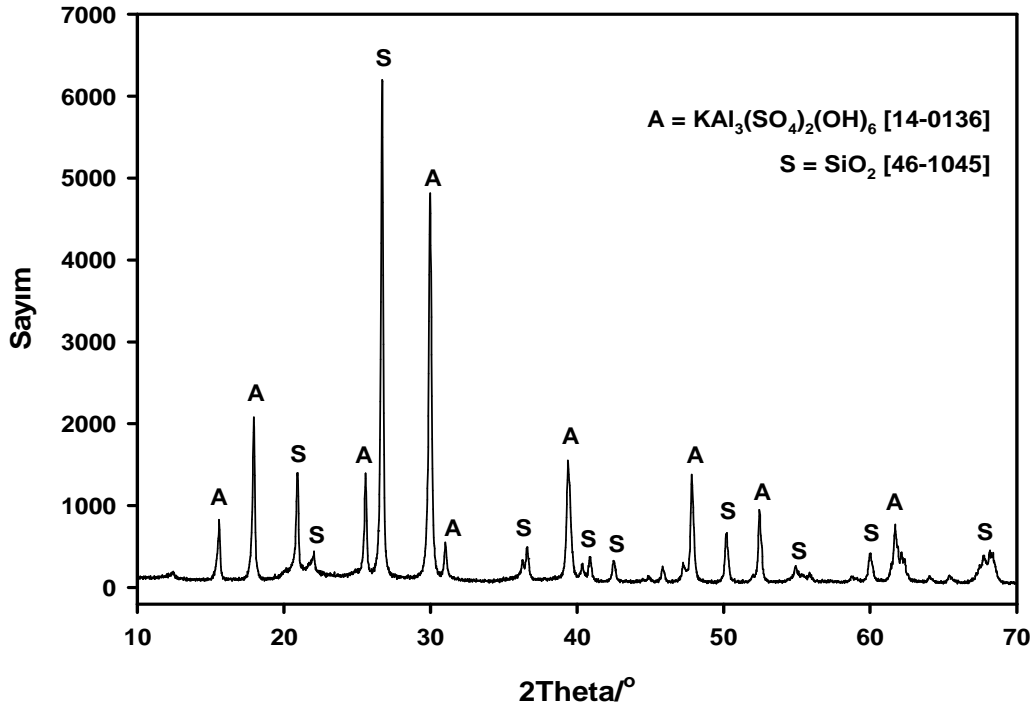
Orijinal alunitin x-ışınları difraksiyon analizi Şekil 6.6 da, 15, 30, 60 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin x-ışınları difraksiyon analizleri ise sırasıyla Şekil 6.7, Şekil 6.8, Şekil 6.9 ve Şekil 6.10 da verilmiştir. Bununla birlikte, karşılaştırma amacıyla bütün numunelerin x-ışınları analizleri, toplu olarak Şekil 6.11 de verilmiştir.

Şekil 6.6 da verilen orijinal alunit cevherinin X-ışını difraksiyon paterni incelendiğinde alunit cevherinde alunitle [Potasyum Aluminyum Sülfat Hidroksit: $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$] birlikte cevherde silisyum dioksit (SiO_2) bulunmaktadır.

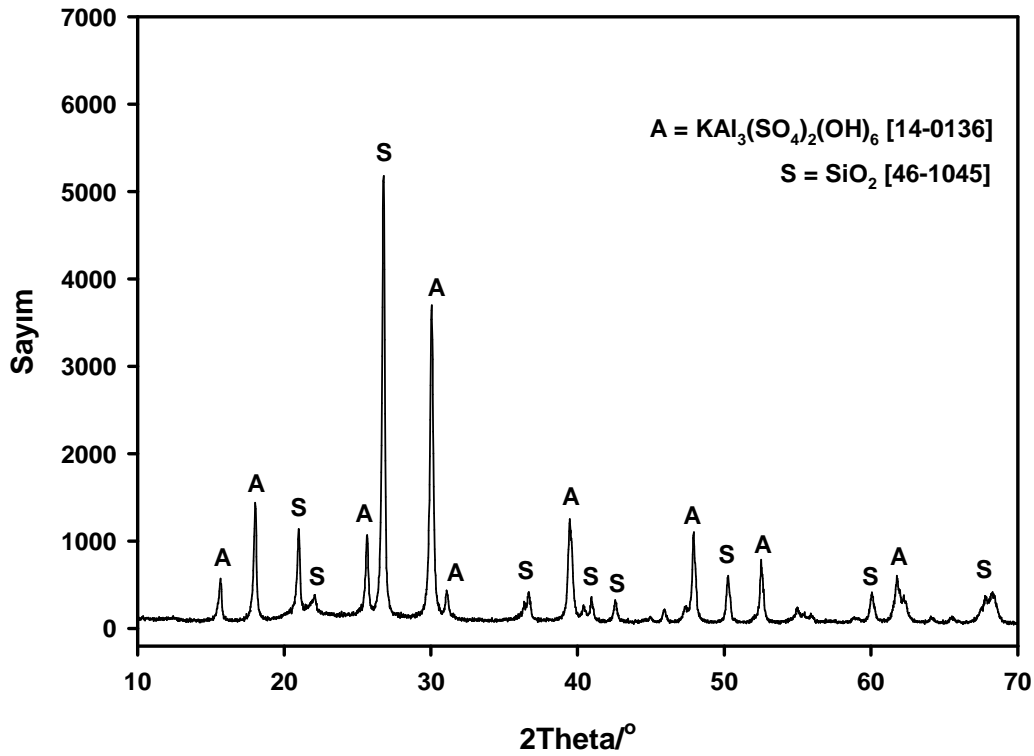


Şekil 6.6. Orijinal (mekanik aktive edilmemiş) alunitin X-Işımı difraksiyon analizi

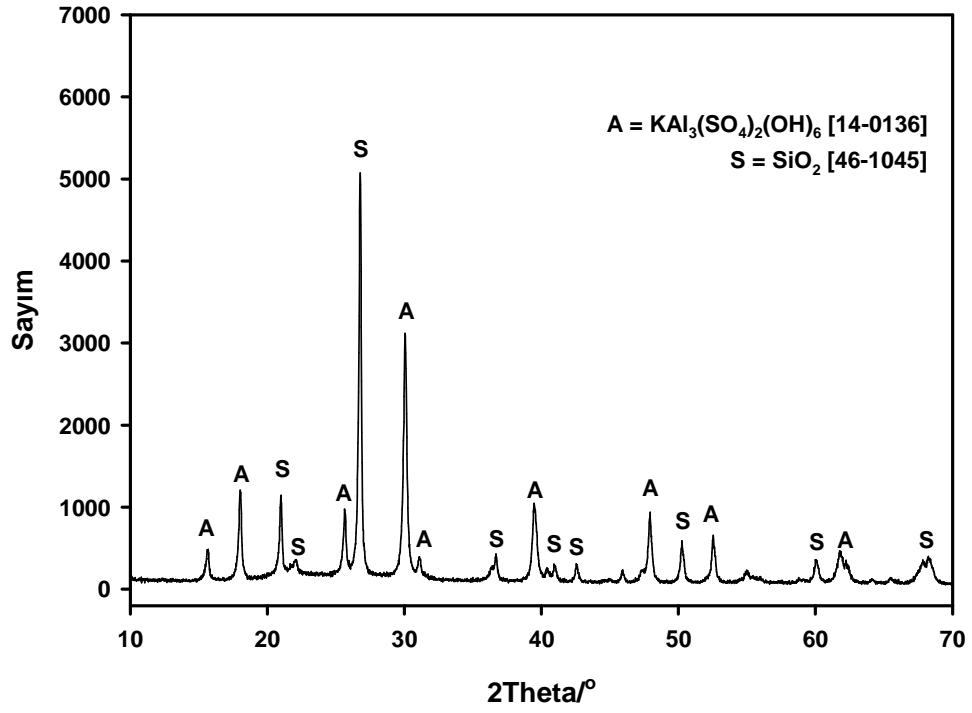
Şekil 6.7-6.10 incelendiğinde mekanik aktivasyon işleminin sonucu olarak özellikle alunite ait pik şiddetlerinde azalma olduğu görülmektedir. Bu da cevherdeki alunitin yavaş yavaş amorflaşmaya başladığı anlamına gelmektedir.



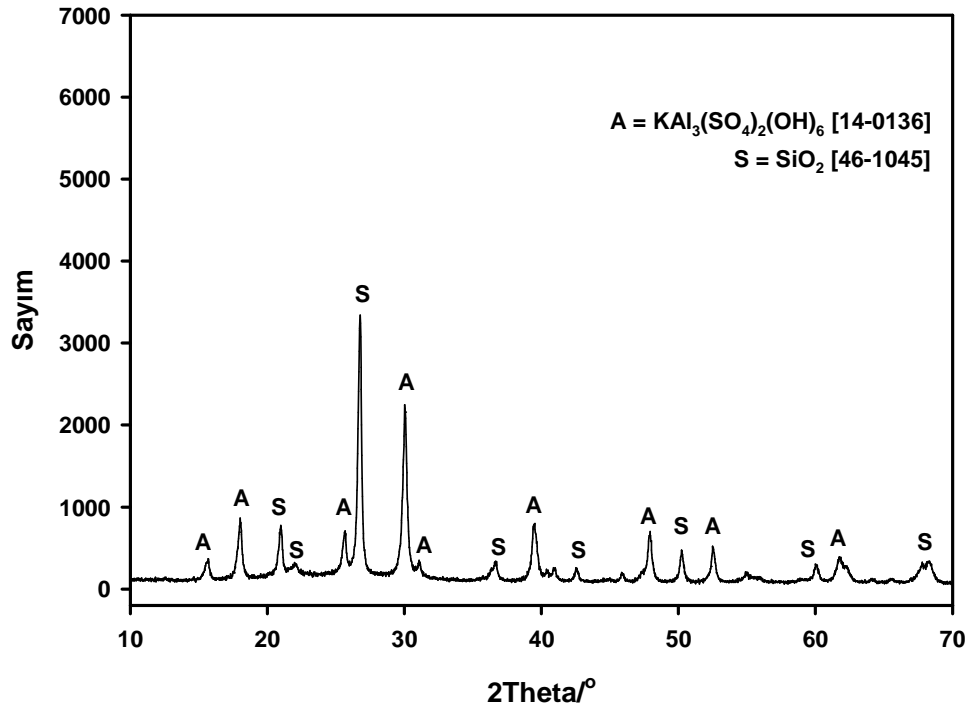
Şekil 6.7. 15 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin X-ışını difraksiyon analizi



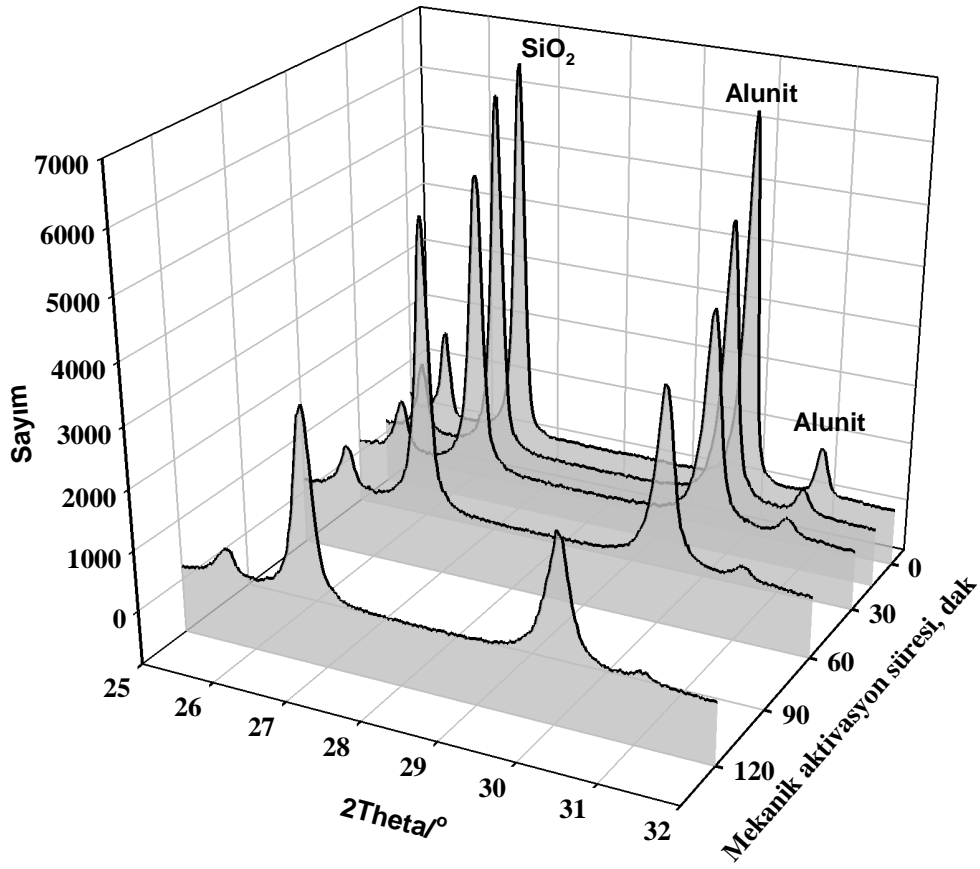
Şekil 6.8. 30 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin X-ışını difraksiyon analizi



Şekil 6.9. 60 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin X-ışını difraksiyon analizi



Şekil 6.10. 120 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin X-ışını difraksiyon analizi

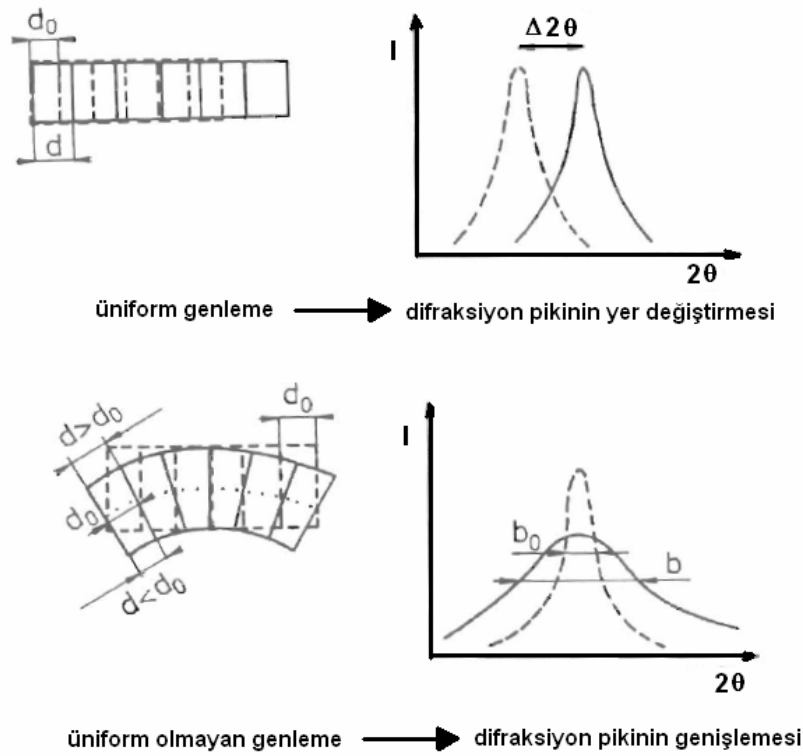


Şekil 6.11. Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş alunitin $2\theta=25-32^\circ$ aralığındaki X-ışını difraksiyon analizleri

Şekil 6.11 den, aktive edilmemiş ve farklı sürelerde aktive edilmiş alunit numunelerinin $2\theta=25-32^\circ$ aralığındaki pikleri karşılaştırıldığında, difraksiyon piklerinin mekanik aktivasyon işleminin artan süresiyle gitgide artan oranda kısaldığı gözlenecektir. Bunun da nedeni alunit yapısındaki kısmi amorflaşma ve yapısal düzensizliklerin artmasıdır. Literatürde mekanik aktivasyonun mineral partiküllerinde amorflaşma sağladığı ifade edilmiştir. Tromans ve Meech mekanik aktivasyon işleminin çok sayıda dislokasyon oluşumuna neden olduğunu, bunun da uzun mesafeli latis periyodikliğinde azalmaya ve ötelemelere önderlik ettiğini belirtmişlerdir. Uzayan öğütme işlemleri sonrasında X-ışını paternlerindeki difraksiyon piklerindeki azalma ve kaybolmaların meydana gelmesiyle bu durumun

yarı-kararlı bir amorf fazın oluşumu olarak sunulabileceğini de ifade etmişlerdir [27-28].

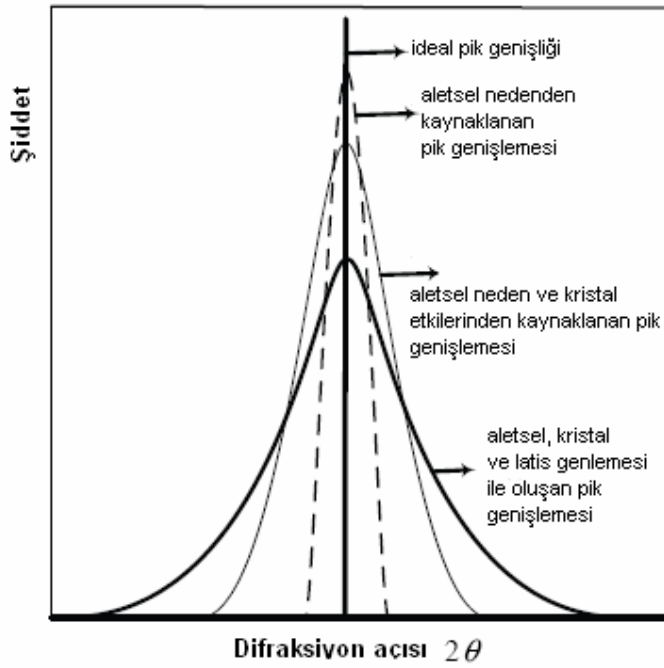
X-Işını difraksiyonu, kalitatif ve kantitatif faz analizlerini, birim hücre ve kristal yapı parametrelerinin hesaplanmasında, ayrıca kristal boyutu ve latis distorsiyonlarının tespit edilmesinde geniş şekilde kullanılmaktadır. Mekanik aktivasyonla katı yapılarda oluşturulan değişimlerin araştırılmasında da bu metottan yararlanılmaktadır. Bu değişimler, Şekil 6.12 de gösterildiği gibi difraksiyon piklerinin kayması ve/veya genişlemesi şeklinde kendini göstermektedir.



Şekil 6.12. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi [49].

Şekil 6.12 den görüleceği üzere, difraksiyon piklerindeki yer değişimi yapıda gerçekleşen uniform genlemenin (makro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşirken piklerdeki genişleme uniform olmayan genlemelerin (mikro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşmektedir [49].

Pourghahramani [50] benzer şekilde mekanik aktive edilmiş malzemelerde plastik deformasyon ve kristal yapının düzensizleşmesi yani latis distorsiyonunun olduğu, ayrıca latis hataları ve amorflaşmanın meydana geldiği, yapıda dislokasyon yoğunluğunun arttığı ifade etmiştir. Bu araştırmacı ideal bir pikin düz bir çizgiden ibaret olduğunu (Bkz Şekil 6.13), ancak aletsel kaynaklardan, kristal hataları ve latis genişlemesi nedeni ile difraksiyonun pikinin boyunun kısalıp genişleme gösterdiğini ifade etmiştir.



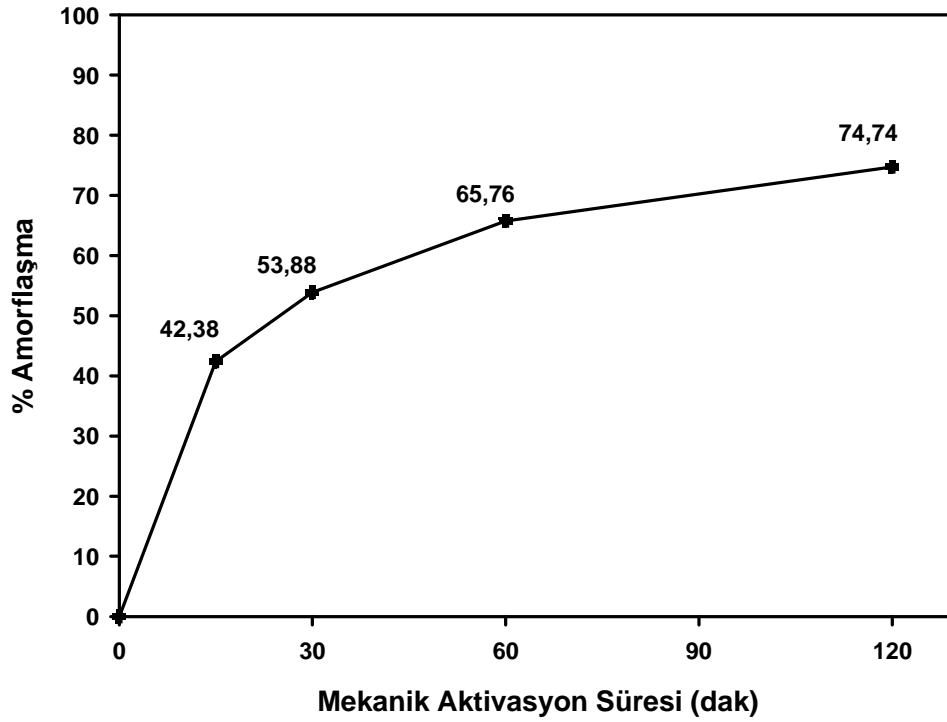
Şekil 6.13. Difraksiyon pikinin genişlemesinin nedenleri [50].

Pourghahramani ve Forssberg [50] hematit üzerine yaptıkları çalışmada mekanik aktivasyonla sağlanan kristal yapısındaki değişimlerin X-ışını difraksiyon pikleri üzerindeki etkilerini ortaya koymuşlardır. Burada da pik boylarında kısalma, piklerde genişleme ve bir miktar pik kaymaları gözlenmiştir.

Tablo 6.1 de farklı sürelerde (15, 30, 60 ve 120 dak) mekanik aktive edilmiş alunitte meydana gelen amorflaşma miktarları verilmiştir. Mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak gerçekleşen ortalama amorflaşma miktarlarının değişimi Şekil 6.14 de gösterilmiştir.

Tablo 6.1. Farklı sürelerde (15, 30, 60 ve 120 dak) mekanik aktive edilmiş alunitte meydana gelen amorflaşma miktarları

Orijinal Alunit			Aktive Alunit (15 dak)				Aktive Alunit (30 dak)				Aktive Alunit (60 dak)				Aktive Alunit (120 dak)			
2Theta	BG	ALAN	2Theta	BG	ALAN	%A	2Theta	BG	ALAN	%A	2Theta	BG	ALAN	%A	2Theta	BG	ALAN	%A
15,54	60	10012	15,58	95	9250	41,65	15,66	96	6799	57,56	15,68	116	6113	68,42	15,68	116	5465	71,77
17,92	53	26522	17,94	102	23437	54,08	18,02	108	17957	66,77	18,02	127	16998	73,25	18,02	148	13771	81,41
25,54	122	14443	25,55	193	12980	43,19	25,66	212	10633	57,63	25,64	250	9443	68,09	25,68	284	6289	81,29
29,94	78	70220	29,98	151	63271	53,46	30,06	170	54227	64,57	30,04	207	49271	73,56	30,02	225	39852	80,33
30,98	75	8204	31,02	150	3969	75,81	31,08	163	3181	82,16	31,09	202	2043	90,75	31,06	214	1057	95,48
39,34	125	32463	39,38	128	24094	27,52	39,48	134	20513	41,06	39,46	144	18340	50,96	39,52	152	14817	62,46
47,80	68	20010	47,82	77	20606	9,06	47,92	80	19218	18,36	47,92	103	16046	47,06	47,92	109	13207	58,82
52,42	48	13110	52,44	72	12922	34,29	52,52	74	11535	42,93	52,54	84	10565	53,95	52,5	93	8554	66,32
					ORT	42,38			ORT	53,88			ORT	65,76			ORT	74,74



Şekil 6.14. Mekanik aktivasyon süresiyle alunit yapısındaki amorflaşma eğilimi

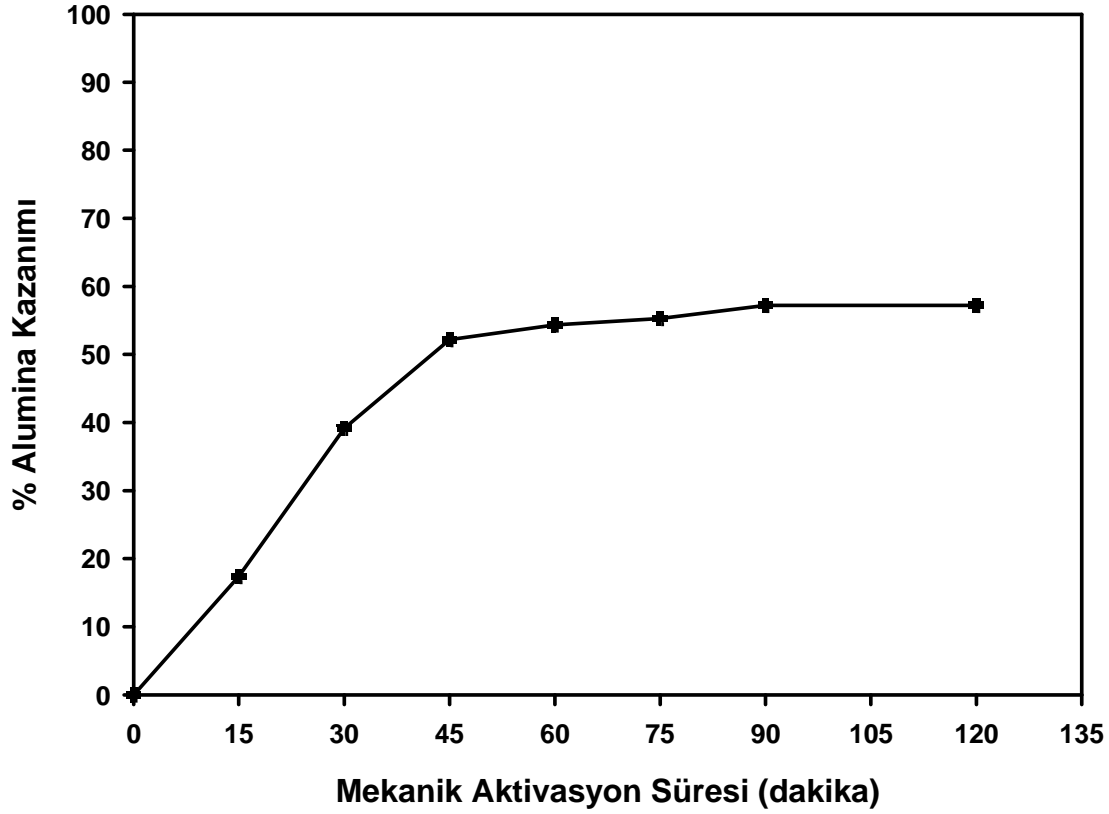
Şekil 6.14 den görüleceği üzere 15 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında alunit yapısında yaklaşık %42,38 lik amorflaşma görülmektedir. Bu değer 30 dakikalık mekanik aktivasyon sonrası yaklaşık %53,88'e, 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonrası yaklaşık %65,76 ya ve 120 dakikalık mekanik aktivasyon sonrası ise yaklaşık %74,74 lük bir değere ulaşmıştır. Yapıda amorflaşma olmasıyla alunitin reaksiyona girme kabiliyetinde artış olacağı ifade edilebilir.

6.2. Mekanik Aktivasyon Süresinin Alumina Kazanımına Etkisi

Mekanik aktivasyon süresinin alunitin doğrudan asidik ortamda liçine etkisini incelemek amacıyla, farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş alunit, oda sıcaklığında ve 1 M H₂SO₄ çözeltisinde liç edilmiş ve elde edilen veriler Tablo 6.2 ve Şekil 6.15 de sunulmuştur.

Tablo 6.2. Mekanik aktivasyon süresinin alumina kazanımına etkisi

Mekanik Aktivasyon Süresi (dak)	% Alumina Kazanımı
0	0
15	17,39
30	39,13
45	52,17
60	54,34
75	55,32
90	57,20
120	57,20



Şekil 6.15. Mekanik aktivasyon süresinin alumina kazanımına etkisi

Şekil 6.15 den görüleceği gibi, mekanik aktive edilmemiş alunitin 1M H₂SO₄ çözeltisinde direkt liçi sonrası alumina kazanımı olmamıştır. Buna karşılık 15 dakikalık mekanik aktivasyon sonrası bu değer %17,39 olarak gerçekleşmiştir. 60 dakikalık mekanik aktivasyon

işlemine kadar aktivasyon süresi arttıkça alumina kazanımı artmış bu noktada %54,34 lük alumina kazanımı sağlanmıştır. Daha uzun süreli mekanik aktivasyon işlemleri sonrasında bu değerler çok fazla artmadığı saptanmıştır. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda 60 dakikalık mekanik aktivasyon işlemi sabit kabul edilmiştir.

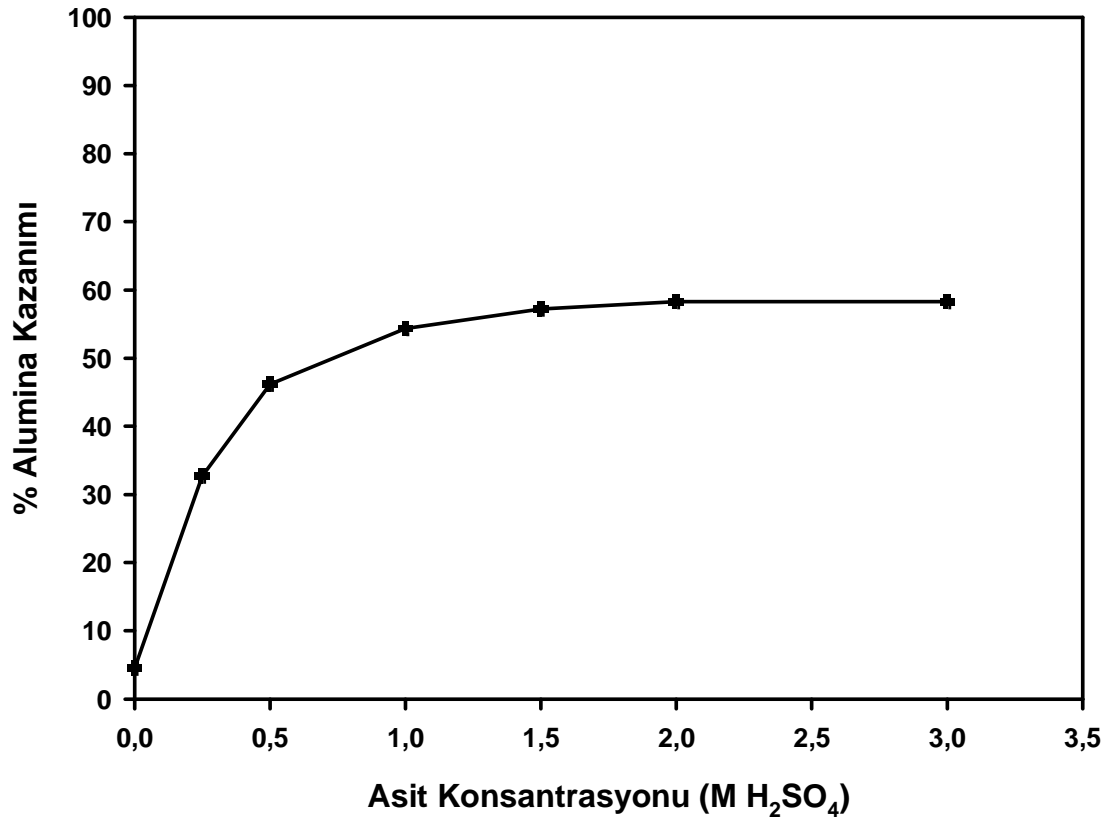
6.3. Asit Konsantrasyonunun Alumina Kazanımına Etkisi

60 dakikalık mekanik aktivasyonun sabit aktivasyon süresi olarak kabul edilmesinden sonra, bu sürede aktive edilmiş alunit numuneleri farklı asit konsantrasyonlarında oda sıcaklığında liç edilmişlerdir. Elde edilen alumina kazanımları Tablo 6.3 ve Şekil 6.16 da verilmiştir.

Tablo 6.3. Asit konsantrasyonunun alumina kazanımına etkisi

Asit Konsantrasyonu (M H ₂ SO ₄)	% Alumina Kazanımı
0	4,54
0,25	32,70
0,50	46,20
1,00	54,34
1,50	57,32
2,00	58,30
3,00	58,30

Şekil 6.16 dan görüleceği üzere mekanik aktive edilmiş alunitin suda liçinde %4,54 lük alumina kazanımı olmuştur. Asit konsantrasyonu arttıkça alumina kazanımında %58'e varan rakamlara ulaşılmıştır. Ancak 1M asit konsantrasyonundan daha yukarı konsantrasyon değerlerinde ciddi bir artış gözlenmediğinden, 1M H₂SO₄ konsantrasyonu daha sonraki çalışmalarda sabit olarak alınmıştır.



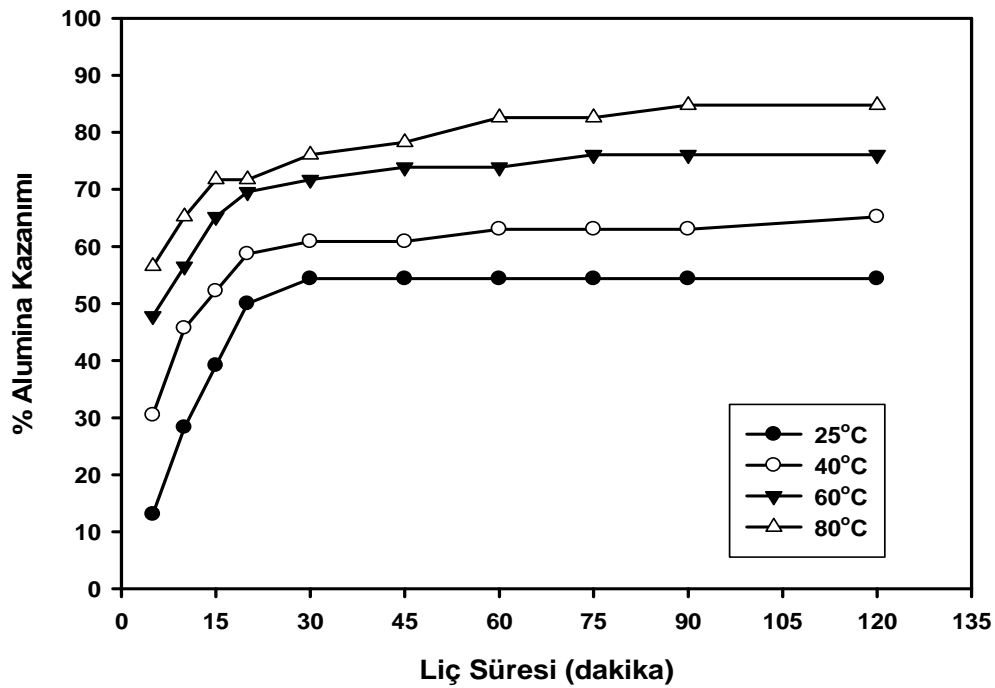
Şekil 6.16. Asit konsantrasyonunun alumina kazanımına etkisi

6.4. Mekanik Aktive Edilmiş Alunitin Liç Kinetiği

Mekanik aktive edilmiş alunitin asidik ortamda liç kinetiğini incelemek amacıyla 60 dakika süreyle mekanik aktive edilmiş alunit numuneleri 1 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı sıcaklık (25, 40, 60 ve 80°C) ve farklı sürelerde (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika) liç edilmişlerdir. Elde edilen deneysel datalar Tablo 6.6 ve Şekil 6.17 de sunulmuştur.

Tablo 6.4. Mekanik aktive edilmiş alunitin farklı sıcaklık ve sürelerdeki liç verimleri

Süre(dak)	% Alumina Kazanımı			
	25°C	40°C	60°C	80°C
5	13,04	30,43	47,83	56,52
10	28,26	45,65	56,52	65,22
15	39,13	52,17	65,22	71,74
20	50,00	58,70	69,57	71,74
30	54,35	60,87	71,74	76,09
45	54,35	60,87	73,91	78,26
60	54,35	63,04	73,91	82,61
75	54,35	63,04	76,09	82,61
90	54,35	65,22	76,09	84,78
120	54,35	65,22	76,09	84,78



Şekil 6.17. Mekanik aktive edilmiş alunitten farklı süre ve sıcaklıklardaki liç işlemiyle alumina kazanımları

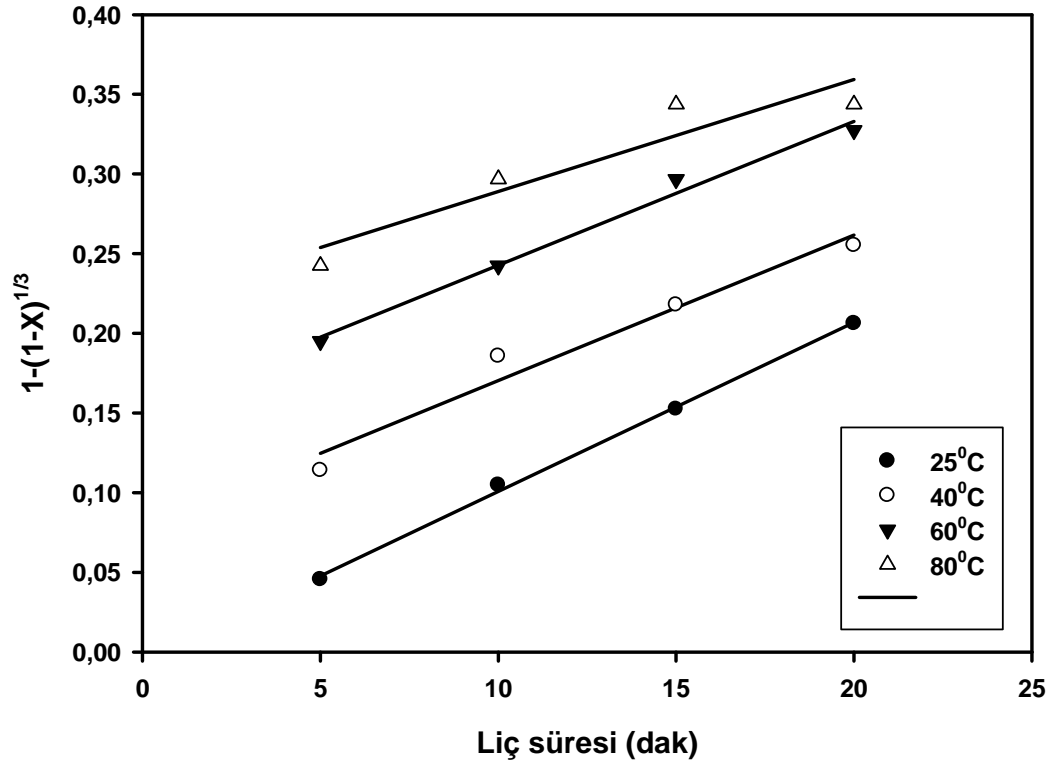
Şekil 6.17 den görüleceği üzere mekanik aktive edilmiş alunitin farklı sıcaklıklardaki liç işlemlerinde ilk 20 dakikada artan bir alumina kazanımı gerçekleşmektedir. 20 dakikadan sonra ise liç verimlerinde yaklaşık olarak sabitlenme gözlenmektedir. Bu nedenle reaksiyonun ilk 20 dakikalık bölümünde ara yüzeyde gerçekleşen reaksiyonun kinetik mekanizmayı belirlediği, daha sonra reaksiyonun difüzyon kontrollü hale dönüştüğü kabul edilmiştir. İlk 20 dakikalık bölümün,

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k \cdot t \quad (6-1)$$

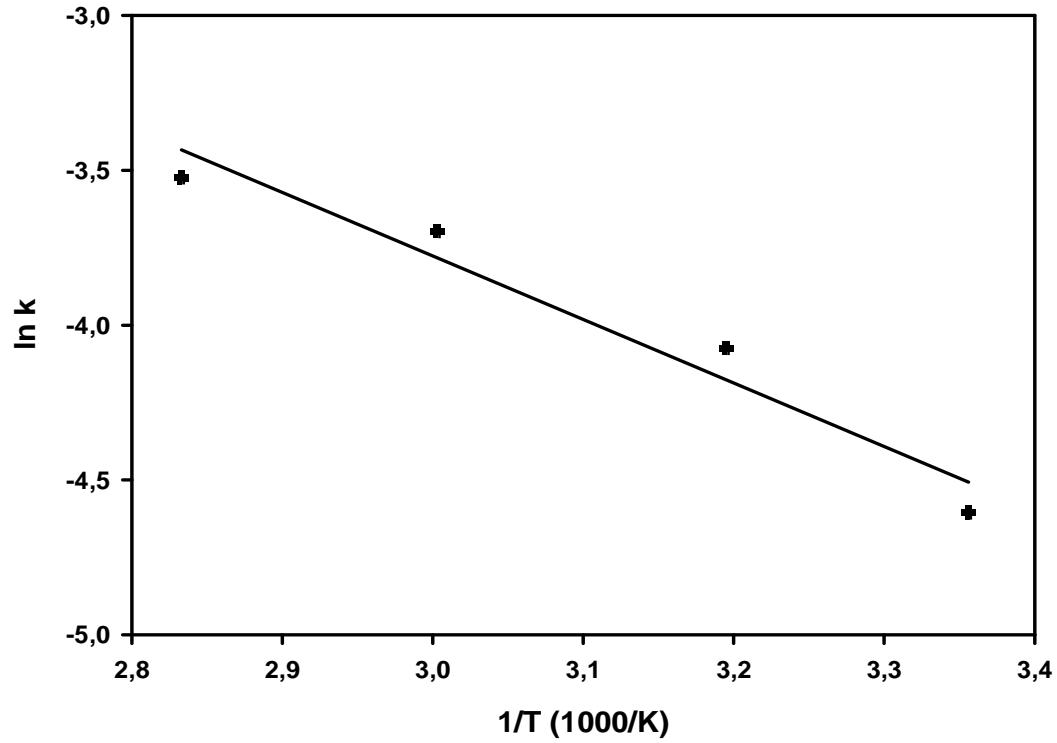
formülüne bağlı olarak, diğer bir ifadeyle sınır faz reaksiyonuna göre hesaplanmış değerler Tablo 6.7 de ve Şekil 6.18 de sunulmuştur. Bu formülde X alumina kazanım oranı, k reaksiyon hız sabiti ve t ise liç süresidir.

Tablo 6.5. Liç işleminin ilk 20 dakikası için hesaplanmış kinetik veriler

Sıcaklık, T(K)	Süre, t (dak)	X	$1-(1-X)^{1/3}$	k	k_{ort}	Ln k	1/T (x1000)
298	5	0,1304	0,0455	0,009101	0,010	-4,60517	3,356
	10	0,2826	0,1048	0,010480			
	15	0,3913	0,1525	0,010167			
	20	0,5000	0,2063	0,010315			
313	5	0,3043	0,1139	0,022784	0,017	-4,07454	3,195
	10	0,4600	0,1857	0,018567			
	15	0,5217	0,2179	0,014530			
	20	0,5870	0,2553	0,012765			
333	5	0,4783	0,1949	0,038996	0,0248	-3,69691	3,003
	10	0,5652	0,2424	0,024242			
	15	0,6522	0,2967	0,019783			
	20	0,6957	0,3274	0,016369			
353	5	0,5652	0,2424	0,048484	0,0295	-3,52337	2,833
	10	0,6522	0,2967	0,029675			
	15	0,7174	0,3437	0,022918			
	20	0,7174	0,3437	0,017188			



Şekil 6.18. İlk 20 dakika için $1-(1-X)^{1/3} - t$ grafiği



Şekil 6.19. İlk 20 dakikanın arrhenius eğrisi

Hesaplamalar sonrası elde edilen değerlerden $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi) Şekil 6.19 da gösterilmiştir. Bu grafikten,

$$\text{Eğim} = - E / R \quad (6-2)$$

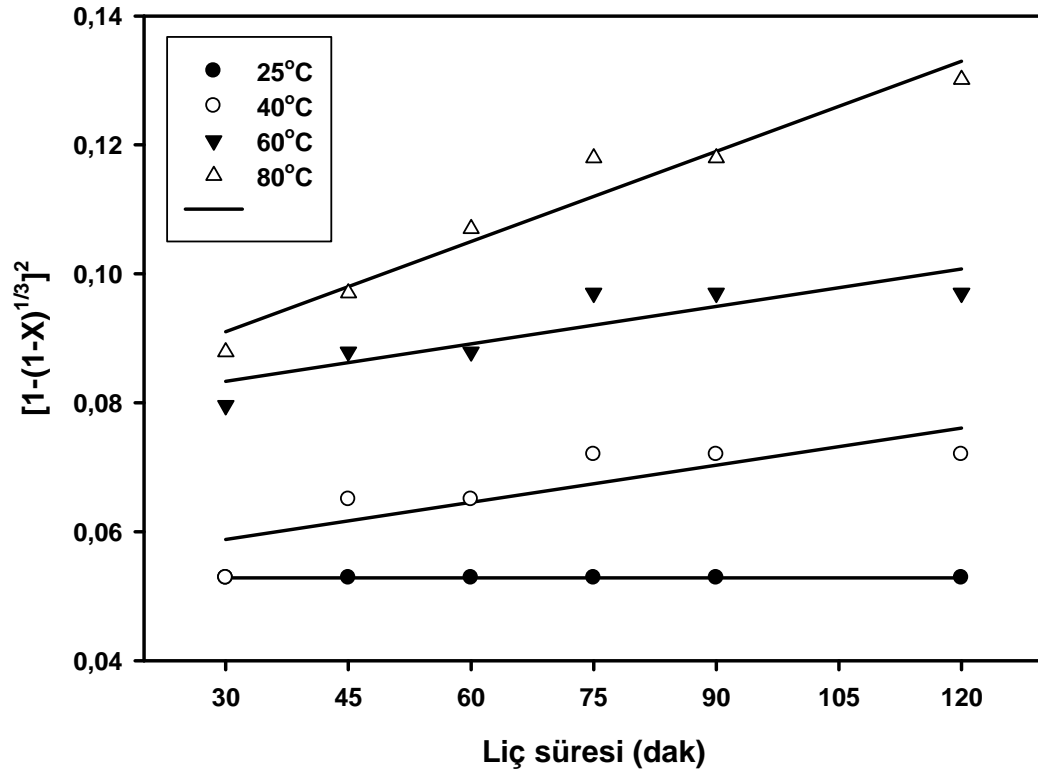
formülü yardımıyla aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Grafiğin eğimi yaklaşık olarak -2,0509 olup R değeri 8,314 J/mol.K alındığında hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri yaklaşık 17,05 kJ/mol dür. Mekanik aktive edilmiş alunitin liç kinetiğinin 20 dakikadan sonraki kısmında ise Jander eşitliği kullanılmıştır. Bu denklem üç boyutlu difüzyon kontrollü reaksiyonlarda geçerlidir.

$$[1 - (1 - X)^{1/3}]^2 = k \cdot t \quad (6-3)$$

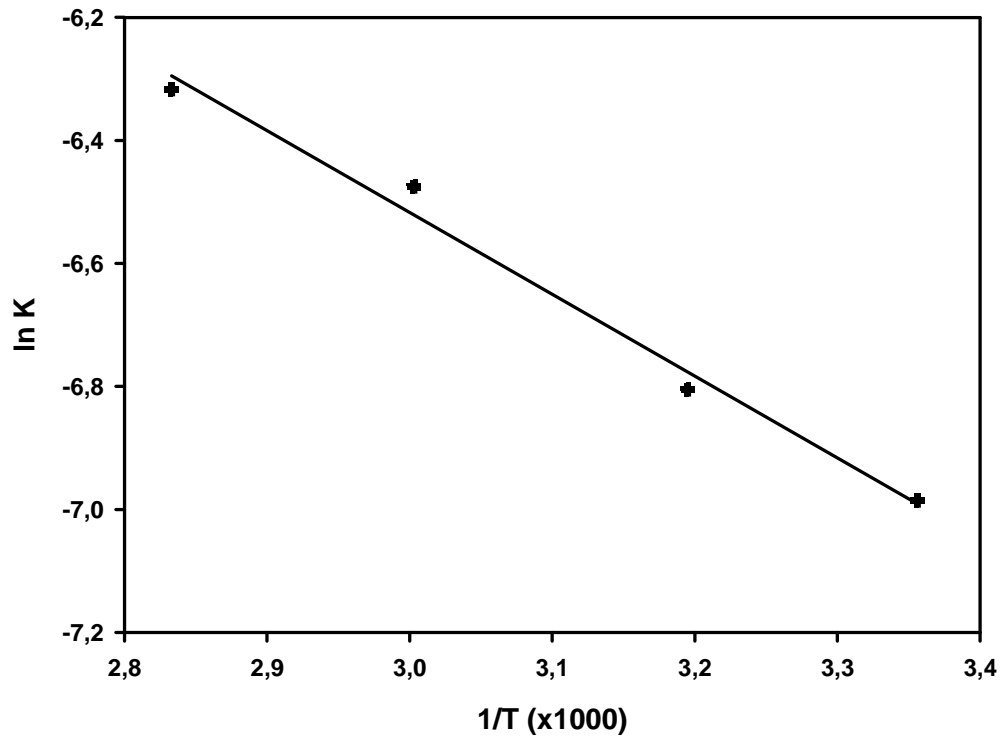
Denklem (6-3)'e göre hesaplanan kinetik veriler Tablo 6.8 ve Şekil 6.20 de verilmiştir.

Tablo 6.6. Mekanik aktive edilmiş alunitin 20 dakika sonrası liç kinetiği dataları

Sıcaklık T(K)	Süre t (dak)	X	$[1-(1-X)^{1/3}]^2$	k	k_{ort}	Ln k	1/T (x1000)
298	30	0,5437	0,05286	0,001762	0,000925	-6,98572	3,356
	45	0,5437	0,05286	0,001175			
	60	0,5437	0,05286	0,000881			
	75	0,5437	0,05286	0,000705			
	90	0,5437	0,05286	0,000587			
	120	0,5437	0,05286	0,000441			
313	30	0,5437	0,05286	0,001762	0,001108	-6,80520	3,195
	45	0,5869	0,06503	0,001445			
	60	0,5869	0,06503	0,001084			
	75	0,6086	0,07197	0,000960			
	90	0,6086	0,07197	0,000800			
	120	0,6086	0,07197	0,000600			
333	30	0,6304	0,07959	0,002653	0,001541	-6,47532	3,003
	45	0,6521	0,08787	0,001953			
	60	0,6521	0,08787	0,001465			
	75	0,6739	0,09699	0,001293			
	90	0,6739	0,09699	0,001078			
	120	0,6739	0,09699	0,000808			
353	30	0,6521	0,08787	0,002929	0,001805	-6,31719	2,833
	45	0,6739	0,09699	0,002155			
	60	0,6956	0,10695	0,001783			
	75	0,7174	0,11798	0,001573			
	90	0,7174	0,11798	0,001311			
	120	0,7391	0,13012	0,001084			



Şekil 6.20. 20 dakika sonrası $[1-(1-X)^{1/3}]^2 - t$ grafiği



Şekil 6.21. 20 dakika sonrası için Arrhenius eğrisi

Hesaplamalar sonrası elde edilen değerlerden $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi) Şekil 6.21 de gösterilmiştir. Bu grafiğin eğiminden (eğim = -1,33) aktivasyon enerjisinin yaklaşık olarak 11,06 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Mekanik aktivasyon işlemi minerallerin ve cevherlerin reaksiyona girme kabiliyetlerinde artışa neden olmaktadır. Bu artışın temel nedeni kristal yapısında meydana gelen bozunma yani amorflaşmadır. Bu çalışmada 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakikalık süreler ile 600 devir/dakika dönme hızında gezegensel değirmen kullanılarak mekanik aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece mekanik aktivasyon süresinin çalışmaya etkisi ortaya konmuştur. Daha sonra sülfürik asit çözeltisi ile en uygun asit konsantrasyonu tespit edilerek farklı süre ve sıcaklıklardaki liç işlemine geçilmiştir. Bu şekilde liç süresi ve sıcaklığının etkisi ortaya konmuştur. Yapılan tüm çalışmaların akabinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

a) Mekanik aktivasyon süresinin artışı ile alunit mineralinde amorflaşma giderek artmakta olup bu durum XRD sonuçları ile örtüşmektedir.

Genel olarak bakıldığında 60 dakikaya kadar uygulanan mekanik aktivasyon işleminin de sürekli ve ciddi bir artış gözlenirken 60 dakikadan sonra kayda değer bir artış olmaması sebebi ile mekanik aktivasyon süresi olarak 60 dakikanın yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

b) 60 dakika mekanik aktive edilmiş yapıdan elde edilen alumina ekstraksiyonu %54,34 olarak elde edilmiştir. Bu değer 120 dakikalık mekanik aktivasyon sonrası %2,86 lık bir artışla %57,20 ye ulaşmıştır.

c) Asit konsantrasyonunun artmasıyla alumina ekstraksiyonunda da artış olmaktadır.

d) Bununla beraber 1 M H₂SO₄ işleminin ekonomikliği açısından yeterli olduğuna karar verilmiştir.

e) Liç işleminde en uygun sıcaklık 80°C en uygun liç süresi ise 60 dakika olarak tespit edilmiştir.

f) Yapılan liç kinetiği çalışmalarında reaksiyonun ilk 20 dakikalık bölümünde ara yüzeyde gerçekleşen reaksiyonun kinetik mekanizmayı belirlediği daha sonra reaksiyonun difüzyon kontrollü hale dönüştüğü kabul edilmiştir.

g) İlk 20 dakika sonucunda elde edilen aktivasyon enerjisi değeri 17,05 kJ/mol, 20 dakikadan sonraki aktivasyon enerjisi değeri 11,06kJ/mol olduğu tespit edilmiştir.

7.2. Öneriler

Yapılan çalışmaya bağlı olarak önerilebilecek çalışmalar aşağıda verilmiştir.

a) Mekanik aktivasyonla boksit, kalkopirit gibi başka cevherlerin çözüldürülme çalışmaları yapılabilir.

b) Alunit cevheri mekanik olarak aktive edilirken NaCl, KF, KCl ve NH₄Cl gibi tuzların alumina çözünlüğüne etkisi araştırılabilir.

c) Mekanik aktivasyon ve kalsinasyonla hazırlanan alunit cevherlerinde alumina çözümlüleştirilmesi çalışmaları yapılarak, alumina çözünlüğüne mekanik aktivasyon ve kalsinasyonun etkisi karşılaştırılabilir.

d) Mekanik aktive edilmiş alunit cevherlerinde alumina çözünlüğüne çözücü olarak diğer asit ve bazların etkisi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ALP, A., “Zonguldak Boksitlerinin Alumina Üretiminde Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen BİL. Ens., Metalurji İstanbul, 1990.
- [2] ÖZDEMİR, S., “I. Ulusal Alüminyum Sanayi Kongresi”, T.M.M.O.B. Metalurji Mühendisliği Odası, Seydişehir, s. 7-10, 1978.
- [3] LİDDELL, D.M., “Handbook of Nonferrous Metalurgy Recovery of the Metals”, Staff of Specialists, 1945.
- [4] BROOKS, C.R., “Heat Treatment Structure and Properties of Nonferrous Alloys”, American Society for Metals, Ohio, 1982.
- [5] TEKİN, E., “Demirdışı Metaller ve Alaşımlarının Uygulamalı Optik Metalografisi”, Segem Genel Müdürlüğü, Yayın No:101, Ankara, Ağustos, 1984.
- [6] KARADAĞ M. M., “Akseki-Seydişehir Bölgesi Boksitlerinin Minerolojisi, II.Alüminyum Sanayi Kongresi”, Seydişehir, s. 21-41, 1984.
- [7] “Etibank ve Faaliyetleri”, Yayın No:103, s.36-41, Ankara, 1982.
- [8] Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Endüstriyel Hammaddeler-Kimya Sanayii Hammaddeleri, Cilt 1, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT:2607- ÖİK:618, s.111-119, Ankara 2001
- [9] GÜLENSOY, H., Türk alunitlerinin termogravimetrik ve mikroklorimetrik metotlarla etüdü ve piroliz ürünlerinin suda ve sülfat asidindeki çözünürlüklerinin tespiti, Maden Tetkik Arama Enstitüsü Dergisi, No.71, Ankara, 1968
- [10] www.mines.itu.edu.tr/mineral/D-11sulfatlar.htm
- [11] GÜLENSOY, H., ŞENGİL, İ.A., Alunit cevheri, oluşumu ve bulunuşu hakkında, Kimya ve Sanayi, Cilt:31, Sayı:157-158, s.116-131, Mart-Haziran 1989.
- [12] G.YILMAZ, “Kalsine Alunitin Üzerine Dispers Boyaların Adsorbsiyonu, Yüksel Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak-2002, SAKARYA.

- [13] M.ÖZACAR, “Alunit Cevherinin Kalsinasyon ve Alkali Ortamda Liç Kinetiği” Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz-1995 , SAKARYA.
- [14] KARAYAZICI, F.İ., TOPKAYA, M., SEZEN, S., Şap ve alüminyum sülfat, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. Kimya Sektör Araştırması, Yayını No.Kimya 24, 1980.
- [15] S.ERKUŞ, “Asidik Ortamda Alunitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi” Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Haziran-2006, SAKARYA
- [16] KÜÇÜK, F., Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyon kinetiğinin termogravimetri ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2006.
- [17] YILDIZ, K., ARSLANOĞLU, Z., TOPLAN, H.Ö., Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyonu, 12.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongre ve Fuarı, 28 Eylül-2 Ekim 2005, İstanbul
- [18] KÜÇÜK, F., YILDIZ, K., Non-isothermal kinetic study on the dehydration of mechanically activated alunite, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 10, Sayı 1, 37-42, 2006.
- [19] KÜÇÜK, F., YILDIZ, K., The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, 448, 107-110, 2006
- [20] KÜÇÜK, A., GÜLABOĞLU, M.Ş., Thermal Decomposition of Şaphane Alunite Ore, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6028-6032, 2002.
- [21] GÜLENSOY, H., ŞENGİL, İ.A., Alunit cevherinin değerlendirilmesi hakkında, *Kimya ve Sanayi*, Cilt:31, Sayı:159-160, s.67-83, Eylül-Aralık 1989.
- [22] ŞENGİL, İ. A., GÜLENSOY, H., GÖKNİL, H., Alunit cevherinin su tasfiyesinde pıhtılaştırıcı ve yumaklaştırıcı olarak kullanılması, *Marmara Ün. Fen Bil. Dergisi*, Sayı 4, s.139-152, 1987.
- [23] GÜLENSOY, H., ŞENGİL, İ.A., Alunit cevherinin çimento sanayiinde kullanılması, *Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Çimento Bülteni*, Cilt:25, Sayı:258, s.21-39, Aralık 1988.
- [24] BALAZ, P., *Extractive Metallurgy of Activated Mineral*, Elsevier Science B.V., 2000.
- [25] YILDIZ, K., ALP, A., Metalurjik proseslerde mekanik aktivasyon, *Metal Dünyası*, Sayı:146, s.119-121, Temmuz 2005.

- [26] BALAZ, P., Mechanical Activation in Hydrometallurgy, Int. J. Of Min. Proces., 72, 341-354, 2003.
- [27] TROMANS, D., MEECH, J.A., Enhanced Dissolution of Minerals: Microtopography and Mechanical Activation, Minerals Engineering, Vol.12, No.6, 609-625, 1999.
- [28] TROMANS, D., MEECH, J.A., Enhanced Dissolution of Minerals: Stored Energy, Amorphism and Mechanical Activation, Minerals Engineering, Vol.14, No.11, 1359-1377, 2001.
- [29] TAŞKIN, E., YILDIZ, K., ALP, A., Mekanik active edilmiş alkali katkılı boksit cevherinin karakterizasyonu, 4.Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı, 18-22 Mayıs 2005, Sakarya.
- [30] TAŞKIN, E., Boksitten alumina ekstraksiyonuna mekanik aktivasyonunun etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül 2005.
- [31] TAŞKIN, E., YILDIZ., ALP,A., Alkali katkılı boksitten alumina ekstraksiyonunun mekanik aktivasyonunun etkisi, 12. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongre ve Fuarı, 28 Eylül-2 Ekim 2005, İstanbul.
- [32] SMITH, J.M., “Chemical Engineering Kinetics”, Mc Graw-Hill International Book Company, 3, pp. 676, 1981.
- [33] PARKER, P. SYBIL, “Mc Graw-Hill Concise Encyclopedia of Science and Technology”, Mc Graw-Hill Publishing Company, pp. 2222, 1989.
- [34] TREYBAL, R.E., “Mass-Transfer Operations”, Mc Graw-Hill International Book Company, 3, pp. 767, 1981.
- [35] PEHLKE, R.D., “Unit Processes of Extractive Metallurgy”, American Elsevier Publishing Company, Inc., New York, 1973.
- [36] PICKETT, D.E., “Feed Preparation, SME Mineral Processing Hand-Book”, N.L. Weiss(Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Inc., New York, 2, 13, 3-6, 1985.
- [37] WOODCOCK, J.T., “Leaching Process Variables, SME Mineral Processing Handbook”, N.L. Weiss (Ed), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New-York, 2, 13, 23-26, 1985.
- [38] www.sea-us.org.au/images/isl/endaum.gif

- [39] SOHN, H.Y., “Fundamental of the Kinetics of Heterogeneous Reaction Systems in Extractive Metallurgy, Rate Processes of Extractive Metallurgy”, H.Y. Sohn and H.E. Wadworth (Eds.), Plenum Press, New-York, pp. 1-51,1979
- [40] FORWARD, F.A. AND WARREN, I.H., “Leaching Technology, SME Mineral Processing Handbook”, N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New-York, 2, 13, 12-17, 1985.
- [41] KENAN YILDIZ, Çözeltiyeye Alma Ders Notları, 2006, Metalurji ve Malz Müh, Sakarya Ün.
- [42] FLETCHER, A.W., FINKELSTEIN, N.P. AND DERRY, R., “Leaching Systems, SME Mineral Processing Handbook”, N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York 2, 13, 17-23, 1985.
- [43] FORWARD, F.A. AND PETERS, E., “Leaching Principles, SME Mineral Processing Handbook”, N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, 2, 13, 6-12, 1985.
- [44] ERDIK, E. VE SARICAKAYA, Y., “Temel Üniversite Kimyası”, Hacettepe- Taş Kitapçılık Ltd. Sti, Cilt 1, s. 455, 1984.
- [45] SATTERFIELD, C.N., “Heterogeneous Catalysis in Practice”, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1980.
- [46] WADSWORTH, M.E. AND MILLER, J.D., “Hydrometallurgical Processes, Rate Processes of Extractive Metallurgy”, H.Y. Sohn and M.E. Wadsworth (Eds.), Plenum Press, New York, 1979.
- [47] ROSS, G.J., “Kinetics of Acid Dissolution of an Orthochlorite Mineral”, Canadian Journal of Chemistry, 45, pp. 3031-3034, 1967.
- [48] GÜLENSOY, H., “Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar”, İstanbul Üniversitesi Yayını No: 2352, Kimya Fakültesi No: 32, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1977
- [49] PARVIZ POURGHAMRANI, Effects of grinding variables on structural changes and energy conversion during mechanical activation using line profil analysis, Licentiate Thesis, Lulea University of Technology, Dept. Of Chemical Eng. And Geosciences, Division of Mineral Processing, İsveç, 2006
- [50] PARVIZ POURGHAMRANI, ERIC FORSSBERG, Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening, Int. J. Mineral Processing, 79(2),106–119, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Güniz ERCENK 1971 yılında Akyazı Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve liseyi doğum yeri olan Akyazı-Sakarya'da tamamladı. 1989 yılında girdiği Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1993 yılında mezun oldu. Özel bir dershanede kimya öğretmenliği yaptıktan sonra 1996 yılında Milli Eğitim Bakanlığı tarafından sınıf öğretmeni olarak atandı. Halen Adapazarı-Sakarya'da sınıf öğretmeni olarak görev yapmaktadır.