

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KIRMIZI ÇAMURDAN DEMİR VE ALUMİNYUMUN
SÜLFÜRİK ASİT ÇÖZELTİSİNDEKİ
ÇÖZÜNME KİNETİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Değer UZUN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN

Haziran 2006
T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KIRMIZI ÇAMURDAN DEMİR VE ALUMİNYUMUN
SÜLFÜRİK ASİT ÇÖZELTİSİNDEKİ
ÇÖZÜNME KİNETİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Değer UZUN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 08 / 06 / 2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali Osman AYDIN
Jüri Başkanı

Yrd.Doç.Dr. Mustafa GÜLFEN
Üye

Yrd.Doç.Dr. Kenan YILDIZ
Üye

Bu alışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 06-FBY-023)

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında teővik ve yardımlarından dolayı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a teőekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma sırasında hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, her türlü destek ve teőviklerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Desteklerinden ve yardımlarından dolayı Araştırma Görevlisi Sayın Semra YILMAZER'e ve Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Tez çalıőmam sırasında manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Değer UZUN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ_.....	xi
ÖZET.._.....	xiii
SUMMARY_.....	xiv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

BOKSİT VE ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1. Boksit ve Mineralleri.....	4
2.1.1. Alumina.....	6
2.1.2. Gibsit.....	7
2.1.3. Böhmit.....	8
2.1.4. Diasporit.....	8
2.2. Boksitte Bulunan Safsızlıklar.....	9
2.2.1. Silisyum.....	9
2.2.2. Demir.....	10
2.2.3. Titan.....	11
2.2.4. Kalsiyum.....	11
2.2.5. Diğer safsızlıklar.....	11
2.3. Boksitlerin Jeolojik Oluşumu.....	12

2.4. Boksitin Kullanım Alanları.....	12
2.5. Boksit Kaynakları.....	13
2.5.1. Dünya boksit kaynakları.....	13
2.5.2. Türkiye boksit kaynakları.....	14

BÖLÜM 3.

KIRMIZI ÇAMUR VE OLUŞUMU.....	16
3.1. Alumina Üretimi.....	16
3.1.1. Bayer prosesi.....	17
3.1.1.1. Bayer prosesinin bölümleri.....	19
3.2. Kırmızı Çamurun Oluşum ve Özellikleri.....	23
3.2.1. Kimyasal bileşimi.....	23
3.2.2. Minerolojik bileşimi.....	24
3.2.3. Boksit artığının hacmi.....	24
3.3. Kırmızı Çamurun Çevreye Etkileri.....	25
3.4. Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi.....	26
3.4.1. Kırmızı çamurun inşaat sektöründe kullanılması.....	28
3.4.2. Kırmızı çamurun yol inşaatında ve hafif yapı malzemesi üretiminde kullanılması.....	29
3.4.3. Kırmızı çamurun seramik üretiminde kullanılması.....	30
3.4.4. Kırmızı çamurun kimya sektöründe kullanılması.....	30
3.4.5. Kırmızı çamur ile ilgili yapılan diğer çalışmalar.....	31
3.5. Kırmızı Çamurun ve Boksit Cevherlerinin Asidik Ortamdaki Çözünürlük Çalışmaları.....	33

BÖLÜM 4.

ÇÖZÜNME KİNETİĞİ.....	36
4.1. Sınır Film Difüzyonu.....	37
4.2. Arayüzey Kimyasal Reaksiyonu.....	38
4.3. Ürün Katmanındaki Difüzyon.....	39
4.4. Birden Fazla Adımın Kontrol Ettiği Kinetik İfade.....	40
4.5. Aktivasyon Enerjisi.....	40

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT.....	42
5.1. Numunelerin Temini ve Hazırlanması.....	42
5.2. Kimyasal Analizler.....	42
5.2.1. SiO ₂ tayini	42
5.2.2. Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ bütününün tayini.....	43
5.2.3. Fe ₂ O ₃ tayini.....	43
5.2.4. Al ₂ O ₃ tayini.....	44
5.2.5. TiO ₂ tayini.....	44
5.2.6. CaO tayini.....	44
5.2.7. Na ₂ O tayini.....	44
5.2.8. Kızdırma kaybı.....	44
5.3. Kalsinasyon Çalışmaları.....	45
5.4. Çözünürlük Çalışmaları.....	45
5.4.1. Çözünürlük üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	45
5.4.2. Çözünürlük üzerine karıştırma hızının etkisi	46
5.4.3. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin çözünürlüğe etkisi.....	46
5.4.4. Sülfürik asit konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi.....	46
5.4.5. Çözünme sıcaklığı ve süresinin çözünürlüğe etkisi.....	47
5.4.6. Çözünme kinetiğinin incelenmesi.....	47

BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR.....	48
6.1. Kırmızı Çamurun Kimyasal Analizi.....	48
6.2. Kalsinasyon Çalışmaları.....	48
6.3. Çözünürlük Çalışmaları.....	50
6.3.1. Çözünürlük üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	50
6.3.2. Çözünürlük üzerine karıştırma hızının etkisi.....	51
6.3.3. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin çözünürlüğe etkisi.....	52
6.3.4. Sülfürik asit konsantrasyonunun incelenmesi.....	53
6.3.5. Çözünme sıcaklığı ve süresinin incelenmesi.....	55
6.3.5.1. Demirin çözünürlüğünün incelenmesi.....	55
6.3.5.2. Aluminyumun çözünürlüğünün incelenmesi.....	56

6.4. Kırmızı Çamurda Demir ve Aluminyumun Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi.....	58
6.4.1. Demirin çözünme kinetiği.....	58
6.4.2. Aluminyumun çözünme kinetiği.....	62
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR.....	69
BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	71
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

k'	: Gözlenen hız sabiti
%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
dk	: Dakika
α	: Reaksiyona giren madde kesri
σ	: Stokiyometrik faktör
r	: Yarıçap
r_0	: Başlangıçtaki katı taneciğın yarıçapı
s	: Saniye
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
k	: Hız sabiti
K	: Kelvin
Kg	: Kilogram
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
m	: Metre
mm	: Milimetre
M	: Molarite
mL	: Mililitre
M_{Si}	: Silis modülü
Mohs	: Sertlik birimi
n	: Mol sayısı
N	: Normalite
R	: Gaz sabiti
R^2	: Regrasyon sabiti
P	: Basınç
μm	: Mikrometre
A	: Arrhenius sabiti
atm	: Atmosfer basıncı

cm	: Santimetre
cal	: Kalori
x	: Uzaklık
A	: Alan
(ç)	: Çözelti
(k)	: Katı
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
BDT	: Birleşik Devletler Topluluğu
MTA	: Maden Tetkik Arama Enstitüsü
USA	: Amerika Birleşik Devletleri
vb	: ve benzeri

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Bayer prosesi akım şeması	22
Şekil 4.1. Katı-çözeltili arayüzey konsantrasyon değişimi.....	37
Şekil 4.2. Bir katı taneciğin reaksiyon esnasındaki kesiti.....	39
Şekil 6.1. Kırmızı çamurun sıcaklık ve süreye bağlı olarak % ağırlık azalması.....	49
Şekil 6.2. Çözünürlük üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	50
Şekil 6.3. Çözünürlük üzerine karıştırma hızının etkisi.....	51
Şekil 6.4. Kalsinasyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak % çözünürlük değişimi.....	52
Şekil 6.5. H ₂ SO ₄ konsantrasyonunun Fe ₂ O ₃ çözünürlüğüne etkisi.....	53
Şekil 6.6. H ₂ SO ₄ konsantrasyonunun Al ₂ O ₃ çözünürlüğüne etkisi.....	54
Şekil 6.7. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak Fe ₂ O ₃ in % çözünürlük eğrileri.....	56
Şekil 6.8. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak Al ₂ O ₃ in % çözünürlük eğrileri.....	57
Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda Fe ₂ O ₃ için $y=1-(1-\alpha)^{1/3} - t$ grafiği.....	59
Şekil 6.10. Fe ₂ O ₃ için $y=1-(1-\alpha)^{1/3}$ denkleminde göre $\ln k-1/T$ grafiği.....	60
Şekil 6.11. Farklı sıcaklıklarda Fe ₂ O ₃ için $y= -\ln(1-\alpha) - t$ grafiği.....	61
Şekil 6.12. Fe ₂ O ₃ için $y= -\ln(1-\alpha)$ denkleminde göre $\ln k-1/T$ grafiği.....	62
Şekil 6.13. Farklı sıcaklıklarda Al ₂ O ₃ için $y=1-(1-\alpha)^{1/3} - t$ grafiği.....	64
Şekil 6.14. Al ₂ O ₃ için $y=1-(1-\alpha)^{1/3}$ denkleminde göre $\ln k-1/T$ grafiği.....	65
Şekil 6.15. Farklı sıcaklıklarda Al ₂ O ₃ için $y= -\ln(1-\alpha) - t$ grafiği.....	66
Şekil 6.16. Al ₂ O ₃ için $y= -\ln(1-\alpha)$ denkleminde göre $\ln k-1/T$ grafiği.....	67

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Boksitin kimyasal bileşimi.....	5
Tablo 2.2. Boksitin silis modülü (% Al ₂ O ₃ / % SiO ₂) ile % Fe ₂ O ₃ tenörüne göre sınıflandırılması.....	5
Tablo 2.3. Boksitin %Al ₂ O ₃ ve % SiO ₂ oranına göre sınıflandırılması.....	10
Tablo 2.4. Demir içeriği bakımından boksitlerin sınıflandırılması.....	10
Tablo 2.5. Dünya boksit rezervleri.....	14
Tablo 2.6. Türkiye boksit rezervleri.....	15
Tablo 3.1. Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi.....	23
Tablo 4.1. Farklı kinetik proseslerin karşılaştırılması.....	41
Tablo 6.1. Orjinal kırmızı çamurun kimyasal bileşimi.....	48
Tablo 6.2. 873 K 1 saat kalsine kırmızı çamurun kimyasal bileşimi.....	48
Tablo 6.3. Kırmızı çamurun sıcaklık ve süreye bağlı olarak % ağırlık azalmaları.....	49
Tablo 6.4. Çözünürlük üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	50
Tablo 6.5. Çözünürlük üzerine karıştırma hızının etkisi.....	51
Tablo 6.6. Kalsinasyon sıcaklık ve süresine bağlı olarak kırmızı çamurun % çözünürlük değerleri.....	52
Tablo 6.7. Fe ₂ O ₃ in çözünürlüğünün asit konsantrasyonuna göre değişimi.....	53
Tablo 6.8. Al ₂ O ₃ in çözünürlüğünün asit konsantrasyonuna göre değişimi.....	54
Tablo 6.9. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak Fe ₂ O ₃ in % çözünme değerleri.....	55
Tablo 6.10. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak Al ₂ O ₃ in % çözünme değerleri.....	57
Tablo 6.11. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak Fe ₂ O ₃ in α değerleri.....	58
Tablo 6.12. Farklı sıcaklıklarda Fe ₂ O ₃ için $y=1-(1-\alpha)^{1/3}$ değerleri.....	59
Tablo 6.13. Farklı sıcaklıklarda Fe ₂ O ₃ için k hız sabitleri ve regrasyon analizi.....	60
Tablo 6.14. Farklı sıcaklıklarda Fe ₂ O ₃ için $y= -\ln(1-\alpha)$ değerleri.....	61
Tablo 6.15. Farklı sıcaklıklarda Fe ₂ O ₃ için k hız sabitleri ve regrasyon analizi.....	62
Tablo 6.16. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak Al ₂ O ₃ in α değerleri.....	63
Tablo 6.17. Farklı sıcaklıklarda Al ₂ O ₃ için $y=1-(1-\alpha)^{1/3}$ değerleri.....	63
Tablo 6.18. Farklı sıcaklıklarda Al ₂ O ₃ için k hız sabitleri ve regrasyon analizi.....	64
Tablo 6.19. Farklı sıcaklıklarda Al ₂ O ₃ için $y= -\ln(1-\alpha)$ değerleri.....	66
Tablo 6.20. Farklı sıcaklıklarda Al ₂ O ₃ için k hız sabitleri ve regrasyon analizi.....	67

Tablo 6.21. Fe₂O₃ ve Al₂O₃ için aktivasyon enerjileri (E_a) ve R² değerleri.....68

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Kırmızı Çamur, Çözünme Kinetiği, Aluminyum, Demir, Sülfürik Asit Çözeltisi

Bu çalışmada, Etibank Seydişehir Aluminyum Tesisleri'nden temin edilen ve Bayer prosesi atığı olan kırmızı çamurdan demir ve aluminyumun sülfürik asit çözeltisindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, sülfürik asit konsantrasyonu ve çözündürme sıcaklığı ve süresi deneysel olarak çalışılmıştır. Kırmızı çamurun 873 K'de 1 saat süre ile kalsine edilmesinin ve 6 M sülfürik asit çözeltisi kullanılmasının uygun olacağı bulunmuştur. Sıcaklığın çözündürme üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. % 97,46 Fe₂O₃ ve % 64,4 Al₂O₃ çözünürlüklerine ulaşılmıştır. Yapılan kinetik değerlendirmeler sonunda demir ve aluminyum çözünmesinin arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü çözünme olduğu bulunmuş ve çözünme aktivasyon enerjileri Fe₂O₃ için 61,42 kJ/mol ve Al₂O₃ için 7,39 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

DISSOLUTION KINETICS OF IRON AND ALUMINIUM FROM RED MUD IN SULFURIC ACID SOLUTION

SUMMARY

Keywords: Red mud, Dissolution Kinetics, Iron, Aluminium, Sulfuric acid solution.

In this work, the dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud, a waste from Bayer Process and obtained from Seydişehir Aluminium Factory, were investigated in sulfuric acid solution. Calcination temperature and time, solid/liquid ratio, agitation rate, sulfuric acid concentration and dissolution temperature and time were studied as experimental work. As the optimum condition, calcination temperature and time were chosen as 1 hour at 873 K, and sulfuric acid concentration was 6 M. It was found that temperature was very effective in the dissolution and the maximum dissolutions were 97.46 % for Fe_2O_3 and 64.40 % for Al_2O_3 . Moreover, it was found that the dissolutions were controlled by interface chemical reaction and activation energies were 61.42 and 7.39 kJ/mole for Fe_2O_3 and Al_2O_3 , respectively.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Aluminyum % 8 oranıyla mineralleri halinde tabiatta en çok bulunan metal olarak bilinmektedir. Element olarak bolluk sırasında ise oksijen ve silisyumdan sonra gelmektedir [1]. Endüstride demirden sonra en yaygın kullanım alanına sahip olan aluminyum tabiatta çok değişik mineraller halinde bulunmaktadır [2]. Aluminyum metalinin elektrik ve ısı iletkenliği, düşük yoğunluğu, ince levha haline getirilebilmesi, alaşımlarının özelliklerinin tercih edilmesi, korozyona dirençli olması nedeni ile kullanım alanı çok geniştir. Aluminyum metalinin üretimi Al_2O_3 üretimine bağlı olmakta ve Al_2O_3 üretimi ise en ekonomik olarak boksit cevherlerinden yapılmaktadır [3]. % 50-60 Al_2O_3 içeren cevherler işlenmektedir. Boksit cevherleri içerisinde bulunan diğer maddeler TiO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 ile düşük miktarlarda CaO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Mn_2O_3 , P_2O_5 , ZnO 'dir [4].

Aluminyumun endüstri alanına girmesi, insan tarihinin ilk zamanlarında keşfedilip kullanılan diğer metallere göre oldukça yenidir. Element olarak aluminyum 1807'ler de H. Davy tarafından bulunmuş ve aluminyum tuzlarının elektrolizi ile bir demir – aluminyum alaşımı elde edilmiştir. Daha sonra H. C. Oersted ve F. Wöhler tarafından farklı yollarla elementel aluminyum elde edilmiştir. Bu konuda H. St. C. Deville tarafından yapılan çalışmalar ile aluminyum üretimi endüstriye mal edilmiştir. Günümüzdeki aluminyum üretim metodu 1886'lar da P. L. T. Herault (Fr) ve C. M. Hall (USA) tarafından ortaya konmuştur. Metodun esası kriyolit - alumina (Na_3AlF_6 - Al_2O_3) banyosunun elektrolizine dayanmaktadır. Karışımın erime noktasını düşürmek için aluminyum florür, kalsiyum florür gibi katkı maddeleri kullanılmıştır. Böylece aluminyum üretimi için temel hammadde olarak alumina önem kazanmıştır. 1892'lerde Karl. J. Bayer boksitin alkali ortamda yüksek sıcaklık ve basınç altında çözünürleştirilebilmesinin prensiplerini ortaya koymuştur. Bu yöntem halen Bayer metodu olarak kullanılır [4].

1990 yılında dünyada alüminyum üretimi 17.832.000 ton, 2001 yılında 20,5 milyon ton ve 2004 yılında ise 24 milyon ton olmuştur [5].

Ülkemizde alüminyum ile ilgili çalışmalar 1960 dan sonra başlamıştır. Konya Seydişehir bölgesinde (Martaş, Doğanlı) bulunan boksit rezervlerini işlemek amacıyla kurulan tesis 1974'de üretime geçmiştir [3].

Tesisler yılda yaklaşık 117 bin ton alumina kullanarak, 60 bin ton sıvı alüminyum üretebilecek kapasitededir. 1984 yılında alüminyum üretimi 36.000 ton/yıl olarak gerçekleşmiştir [4].

Dünyada alüminyum kullanım alanlarının gittikçe artması, dolaylı olarak alüminyum olan ihtiyacı arttırmıştır. Üretilen bir ton alumina veya 0,5 ton alüminyum metaline karşılık yaklaşık olarak bir ton kırmızı çamur (kuru baza göre) meydana gelir. Başka bir deyişle de Bayer prosesi ile işlenen her ton boksitin yaklaşık olarak % 40'ı kırmızı çamura geçmektedir.

Kırmızı çamurun tiksotropik, kolloidal yapışkan özellikleri ve ayrıca yüksek nem içeriği, çok ince tane büyüklüğü (% 60'ı 1µ dan küçük) ve bağımsız mineral fazların iç içe geçmiş olması, kırmızı çamurun işlenmesinde bir dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır [6].

Kırmızı çamurun alüminyum üretim endüstrisinde önemli bir atık problemi haline gelmesi çamurun değerlendirilmesi için çok sayıda çalışma yapılmasına neden olmuştur. Kırmızı çamurun değerlendirilmesi ile çevre kirliliği önlenecek, depolama sorunu ortadan kaldırılacak, alüminyum üretim maliyeti düşürülebilecek ve metalurji, inşaat ve kimya sektörüne ekonomik katkı sağlanabilecektir [4].

Kırmızı çamurda % 30-60 Fe₂O₃, % 5-20 Al₂O₃, % 1-20 SiO₂, % 1-10 Na₂O, eser - % 10 TiO₂ bulunmaktadır. Kırmızı çamur içinde demir, alüminyum ve titanyum bileşenlerinin kazanılmasından sonra atık olarak kullanılması daha ekonomik olacaktır.

Kırmızı çamurdaki demir, aluminyum ve titanyumun kazanılmasına yönelik liç çalışmaları önemli olmaktadır. Bu çalışmada kırmızı çamurdan sülfürik asit çözeltisinde liç şartları ve çözünme kinetiği incelenmiştir.

BÖLÜM 2. BOKSİT VE ÖZELLİKLERİ

Aluminyum üretiminin başlangıç hammaddesi alüminadır. Alüminanın günümüzde % 90'dan fazlası boksit tipi cevherlerden elde edilmektedir. Aluminyumun boksitten başka kaynakları da vardır. Örneğin; bazı killer ancak bu kaynaklar aluminyum üretimi için yeterli olmadığından günümüzde sadece boksit tipi cevherlerden yapılmaktadır [4].

2.1. Boksit ve Mineralleri

Yeryüzünde en çok bulunan metal olan ve çok çeşitli minerallere sahip olan aluminyum, ekonomik açıdan daha çok boksit cevherlerinden yola çıkılarak elde edilmektedir. Boksit, adını Fransa'nın Les Baux maden yataklarından almaktadır. Boksit cevherlerinin ana bileşeni olan aluminyum hidratlar genel olarak $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ veya $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ şeklinde gösterilmektedir. Aslında $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ molekül yapısında bir mineral yoktur. Boksit $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ve $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ molekülüne sahip minerallerin her ikisini de temsilen kullanılmıştır [7].

Boksitin temel içeriği olan aluminyum oksitler yanında demir, silisyum ve titanyum oksitler de bulunur. Eser miktarda vanadyum, nikel, fosfor, çinko elementlerini de içerir [8].

Boksitlerin kimyasal bileşimi genellikle ana bileşenlerinin ağırlık yüzde aralığı olarak karakterize edilir ve Tablo 2.1'de gösterilmiştir [4].

Tablo 2.1. Boksitin kimyasal bileşimi

Al_2O_3	: % 38 – 65
SiO_2	: % 0,5 – 12
Fe_2O_3	: % 3 – 30
TiO_2	: % 0,5 – 8
H_2O	: % 10 – 34

Boksitin kalitesi bir çok kritere göre tarif edilmiştir. Fakat en çok kullanılan kriter silis modülü ($\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2$) ile $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ tenörüne göre sınıflandırılmadır ve Tablo 2.3’de gösterilmiştir [6].

Tablo 2.2. Boksitin silis modülü ($\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2$) ile $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ tenörüne göre sınıflandırılması

$\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2 = 20$	Yüksek alüminalı cevher
$\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2 = 10-20$	Alüminalı cevher
$\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2 = 4-10$	Silisli cevher (endüstriyel cevher)
$\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2 = 4$	Yüksek silisli cevher
$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 25$	Çok demirli cevher
$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 10 - 25$	Demirli cevher
$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 10$	Az demirli cevher

Dünya alumina üretiminin $\% 90$ dan fazlası Bayer metodu ile gerçekleştiğinden, boksit rezervlerini sınıflandırırken bu proses teknolojisinin özellikleri dikkate alınır. Bayer projesi ile işlenecek boksitlerin değerlendirilmesinde kullanılan iki ana kriter; çözünebilen alumina ile reaktif ve kostikte çözünebilen silis bileşenleridir. Önceleri $\% 5$ ’den fazla SiO_2 içeren cevherlerin işlenmesi ekonomik görülmemekteydi, ancak bugün için teknolojinin seviyesi ve teçhizat $\% 6,5-7 \text{SiO}_2$ içerikli boksitlerin bile ekonomik olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır.

Cevherde bulunması gereken alumina miktarının alt limiti diğer faktörlere bağlı olarak $\% 30$ kabul edilebilmektedir. Ayrıca boksitin silis modülünün 7 den büyük olması gerekir [4].

M_{Si} (Silis Modülü): % Al_2O_3 / % SiO_2

Boksitlerin kimyasal bileşimi hiçbir suretle aynı olmayıp, teşekkül ettiği mevkiye ve meydana geldiği kayaca göre değişir [4].

Boksit cevherleri, renk olarak toprak beyazı gri renkten kırmızı – kahverengine kadar değişen renklerde bulunmaktadır. Ergime noktası 2093 K civarında olan boksitin sertliği 1 – 4 mohs, özgül ağırlığı 2,5 – 3,5 g/cm³ olarak verilmiştir [9, 10].

Alumina ve hidratları beyaz renklidir. Ancak boksit cevherlerinin renkli ve renklerinin değişken olması diğer tali bileşenlerden ileri gelmektedir. Örneğin demir oksitlerinin oranı yüksek olduğunda daha kırmızımsı – kahverengi boksit cevheri, az olduğunda ise daha beyaza yakın gri renkli boksit cevheri ile karşılaşılmaktadır [9].

Boksit cevherleri ihtiva ettiği alumina mineralleri bakımından farklı sınıflandırılmaya tabi tutulmuştur. Bu açıdan boksit cevheri alumina (Al_2O_3), gibsit ($\gamma-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), böhmit ($\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$) ve diasporit ($\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$) aluminyum oksit hidrat minerallerini bulundurabilmektedir. Örneğin, gibsit minerali bulunduran boksit cevherleri gibsitik boksit cevherleri olarak anılmaktadır [11].

2.1.1. Alumina

Alumina doğada saf kristal olarak rastlamak mümkün olup, korund adını almaktadır. Sentetik olarak hazırlanan alumina kristalleri ise aluminyum oksit olarak adlandırılmakta, ancak her ikisi için de alumina ismi kullanılmaktadır [1]. Saf alumina beyaz renklidir, fakat farklı renklerde ortaya çıkması eser miktarda dahi olsa içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Kırmızı renkli doğal alumina halk arasında yakut, mavi renkli olanı ise safir olarak bilinmektedir [12].

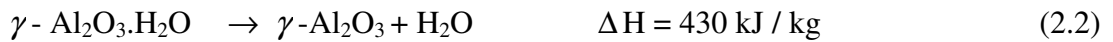
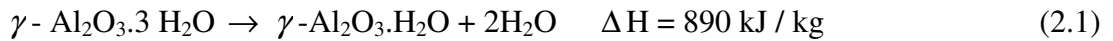
Alumina oranı yüksek boksit cevherlerinde ya da korund olarak isimlendirilen cevherlerde aluminyum oksit $\alpha-Al_2O_3$ şeklinde gösterilmiş olup hegzagonal kristal yapısına sahiptir. Bu kristal yapısındaki $\alpha-Al_2O_3$ tabiatta elmasın sonra en sert mineraldir. Sertliği 9 mohs olurken özgül ağırlığı 4,0 – 4,1 g/cm³ arasındadır [1].

Sentetik olarak elde edilen alumina, alüminyum metali eldesinde, seramik, refrakter ve pigment üretiminde, ayrıca katalizör ve kimyasal katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır. Kimyasal olarak elde edilen Al_2O_3 yüksek sıcaklıklarda kalsine edildiğinde α formuna sahip, 9 mohs sertliğindeki hegzagonal kristal yapısına dönüşmektedir. Al_2O_3 'ün diğer kristal yapısı ise γ - Al_2O_3 olarak gösterilen ortorombik sistemdir. Sertliği 8 mohs ve özgül ağırlığı $3,6 \text{ g/cm}^3$ dir. Yine γ - Al_2O_3 1200 K sıcaklığı üzerinde α - Al_2O_3 yapısına dönüşmektedir [1,13].

2.1.2. Gibsit

Gibsit, formülü $\text{Al}(\text{OH})_3$ veya γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olarak gösterilmekte olup bazen monoklinik ve bazen de hegzagonal sistemde kristallenen bir γ - alumina trihidrattır. Sertliği 2,5–3,5 mohs ve özgül ağırlığı $2,3 - 3,4 \text{ g/cm}^3$ arasında değişen bir boksit cevheridir [12].

Gibsit; korund, nefelin ($(\text{Na,K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) veya feldispat (KAlSi_2O_8) gibi alüminyumca zengin minerallerin bozunmasıyla meydana gelen sekonder bir mineraldir. Magmatik kayaların hidrotermal değişimi ile oluştuğu düşünülmektedir. γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mineralince zengin gibsitik boksitler ısıtıldığı zaman bünyesindeki kristal suyunu kademeli olarak, farklı sıcaklık aralıklarında kaybetmektedir. Mevcut üç mol kristal suyundan iki molü (2.1) reaksiyonuyla 583-603 K sıcaklık aralığında geriye kalan bir mol suyunun büyük bir kısmı (2.2) reaksiyonuyla 803–823 K sıcaklık aralığında ayrıldığı belirtilmektedir. 873 K sıcaklığından sonra, bir mol çok daha az kalan kristal suyu ise geniş sıcaklık aralığında ve uzun sürede ayrılmaktadır [1, 12].



Artan sıcaklığa bağlı olarak elde edilen gibsitin dehidratasyon ürünleri farklıdır. 603 K sıcaklığında böhmit ve γ - alumina karışımı, 823 K sıcaklığında büyük oranda γ - alumina ve 1203 K sıcaklığı üzerinde (2.4) reaksiyonu ile gösterilen, kristal yapısındaki dönüşüm ile α -alumina elde edilmektedir. Kristal suyunun ayrılması neticesinde gibsitik boksit cevherlerinin özgül yüzey alanı artmakta ve bu durum kullanım alanlarını genişletmektedir [1, 12].

2.1.3. Böhmit

Böhmit, γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiminde bir γ - alumina monohidrat olup, özgül ağırlığı $3,0 - 3,2 \text{ g/cm}^3$ ve sertliği $3,5 - 5,0$ mohs civarındadır. Tabiatta genellikle demir mineralleri ile karışık küçük kristaller halinde ortaya çıkan böhmit ortorombik kristal sistemine sahiptir [14]. Kırmızı kahverengiden grimsi kahverengine kadar değişen renklere görülmektedir [13].

Tabii olarak bulunan bir mineral olmasına rağmen, gibsitin dehidratasyonu ile ara ürün olarak ele geçmektedir. Böhmitik boksitler (γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 603 K üzerindeki gibsitik boksitlerin dehidratasyonu ile benzerlik gösterirler. 803 – 823 K sıcaklık aralığında (2.2) reaksiyonuna göre dehidratasyonun büyük bir kısmı gerçekleşmektedir. Gibsitteki gibi daha yüksek sıcaklıkta çok az kalan kristal suyu geniş sıcaklık aralığında ayrılmaktadır. Gene (2.4) reaksiyonu ile gösterilebilen kristal yapısındaki dönüşüm sonunda (1203 K üzerinde) α - Al_2O_3 oluşmaktadır [1].



2.1.4. Diasporit

Diasporit minerali α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (α -alumina monohidrat) yapısına sahip olup, ortorombik kristallerden meydana gelmiştir. Kimyasal bileşimi itibariyle böhmite benzemekte ancak kristal yapısının bakımından farklılık göstermektedir. Esasında, diasporit böhmitin diyajenez ve hafif metamorfizma ile değişmesinde meydana gelmiştir. Sertliği daha yüksek ($6,5 - 7,0$ mohs) bir boksit minerali olan diasporit

tabii olarak korund ve zımpara ile birlikte dolomit ve granüler kil taşları veya kristalize şistler içinde yer almaktadır [3, 10].

Diasporit boksitler kalsine edildiğinde böhmite benzer bir şekilde bünyesindeki kristal suyunu 803–823 K sıcaklık aralığında maksimum bir ağırlık azalması ile kaybeder. Daha yüksek sıcaklıklarda ise kalan % 5'lik kristal suyu yavaş olarak ayrılır. 823 K üzerinde kalsine boksit cevheri büyük oranda α -Al₂O₃ ihtiva etmektedir. Diğer kalsine boksit cevherlerinde olduğu gibi kalsine diasporitin yüzey alanı artmaktadır [11].

2.2. Boksitte Bulunan Safsızlıklar

Tabiatta bulunan diğer cevherler gibi boksit cevherleri gibsit, böhmit ve diasporit minerallerinin dışında safsızlık olarak belirtilen oksitleri ihtiva etmektedir. Bu safsızlıklar alumina üretimine etki ettiği gibi diğer kullanım alanlarında da etkili olmaktadır. Özellikle çözünme esnasında safsızlıklar açısından orijinal cevherin özellikleri önemli rol oynamaktadır. Bazı önemli safsızlıklar, silisyum oksitler, demir oksitler, titanyum dioksit, kalsiyum oksit ve daha az olarak da fosfor, kükürt ve diğer metal oksitler bulunmaktadır. Bu safsızlıklar yan ürün açısından da önem kazanabilmektedir.

2.2.1. Silisyum

Boksit cevherleri içerisindeki silisyum, kuvars ve kalsedon olarak bulunabilmektedir. Serbest halde (SiO₂) bulunabildiği gibi kaolinit ve aluminaya bağlı olarak silikatlar halinde de rastlanabilir. Boksit cevherlerinden alumina üretimi amacıyla bazik çözüdürmelerde silisyum çözültüye geçebilmekte ancak bu durum istenmemektedir. Bundan dolayı % Al₂O₃ ve % SiO₂ oranlarına göre boksit cevherleri için bir sınıflandırma yapılmış ve bu sınıflandırma Tablo 2.3.'de verilmiştir [1].

Tablo 2.3. Boksitin % Al₂O₃ ve % SiO₂ oranlarına göre sınıflandırılması

Yüksek alüminalı boksit	% Al ₂ O ₃ / % SiO ₂ > 20
Alüminalı boksit	% Al ₂ O ₃ / % SiO ₂ = 10 - 20
Silisli boksit	% Al ₂ O ₃ / % SiO ₂ = 4 - 10
Yüksek silisli boksit	% Al ₂ O ₃ / % SiO ₂ < 4

Asidik çözündürmede yalnızca atık olarak ayrılan silisyum oksitler, bazik çözündürmede alüminayla birlikte çözeltilmeye geçip, daha sonrasında (Na₂O.Al₂O₃.2SiO₂) sodyum alüminyum silikat şeklinde tekrar çökelerek çözeltilmeden katı faza geçmektedir. Bu durum cevher içindeki silisyuma dikkatin çekilmesine neden olmaktadır [1, 4].

2.2.2. Demir

Boksit cevherleri içinde önemli bir bileşen olan demir, hematit (Fe₂O₃), geotit (Fe₂O₃.H₂O), siderit (Fe₂CO₃), limonit (2Fe₂O₃.3H₂O), manyetit (Fe₃O₄) ve pirit (FeS₂), olmak üzere farklı mineraller halinde bulunmaktadır [11]. Demir minerallerinin cevher içindeki bulunma oranına göre, boksit cevherlerinin renkleri değişmektedir. Demir oranı yüksek boksit cevherleri Laterik boksit adını almakta ve daha kırmızı renkli olmaktadır. Aksi takdirde demir oranının düşük olduğu cevherde ise renk daha beyaza ve gri toprak rengine doğru değişmektedir. Gene demir içeriği bakımından boksit cevherleri sınıflandırmaya tabi tutulabilmektedir ve bu sınıflandırma Tablo 2.4'te verilmiştir [1, 9].

Tablo 2.4. Demir içeriği bakımından boksitlerin sınıflandırılması

Çok demirli boksit;	% Fe ₂ O ₃ > 25
Orta demirli boksit;	% Fe ₂ O ₃ = 10-25
Az demirli boksit;	% Fe ₂ O ₃ < 10

Boksit cevherleri eğer bazik proseslerle çözündürülerek işlenirse, demir bileşenleri atığa gitmekte ve kırmızı çamur olarak adlandırılmaktadır. Bu kırmızı çamur başka

amaçlar için değerlendirilebilmektedir. Asidik bir çözündürme esnasında demir içeriği büyük oranda çözeltilmeye geçmektedir [1, 11].

2.2.3. Titan

Boksitlerde ortalama olarak % 1-5 arasında bulunan titan, rutil (TiO_2) ve ilmenit ($FeO.TiO_2$) mineralleri halinde ortaya çıkmaktadır. Boksit cevherlerinin işlenmesinde bazik çözündürme yapılırsa bir dereceye kadar çözünmekte ancak daha sonra hidratlar halinde kırmızı çamura geçmektedir. Özellikle rutil (TiO_2) yapısındaki titan yüksek sıcaklıklarda çözünür hale getirilebilmektedir. Asidik proseslerde ise titan büyük oranda çözeltilmeye geçmektedir [1].

2.2.4. Kalsiyum

Boksit cevherlerindeki kalsiyum oranı çok değişkendir. Aynı yatağın farklı kısımlarında bile bu değişkenliğe rastlanmaktadır [11]. Ancak kalsiyum % 3 ve daha az oranda bulunur. Cevher içinde kalsiyum kalsit, apatit, ankorit, alumina hidro kalsit, dolomit, frankolit, jips, zeolit, sfen v.b. mineralleri halinde ortaya çıkmaktadır [1, 15].

2.2.5. Diğer safsızlıklar

Boksit cevherlerinde silisyum, demir, titan ve kalsiyum mineralleri dışında çok az olmak üzere magnezyum, fosfor, kükürt, galyum, çinko, krom, nikel ve mangan elementlerine de rastlanmaktadır [15].

Magnezyum; kalsiyuma nazaran daha az bulunur. Boksitin tipine, ana kayaca ve yan kayaca göre değişik miktarlarda bulunmaktadır [1].

Boksit içindeki fosfor, P_2O_5 olarak %3'e kadar değişik değerlerde bulunabilmektedir. Genellikle flor veya klor apatit ve alüminyum fosfatlar halinde ortaya çıkmaktadır [16].

Kükürt tenörü, yatağın minerolojik tipine bağlı olarak değişir. Boksitteki kükürt, başta pirit olmak üzere kalsiyum demir ve alüminyum sülfatlar halinde bulunmaktadır. Vanadyum, boksit içinde çok az bulunmaktadır [11, 16].

2.3. Boksitlerin Jeolojik Oluşumu

Boksit cevherleri, jeolojik oluşumuna göre iki gruba ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi lateritik diğeri ise karstik boksitlerdir. Lateritik boksitlere aynı zamanda silikat boksitleri adı da verilmekte olup, silikat kayalarının tropik koşullarda değişmelerinden oluşan bol hidrarjilitli boksitlerdir. Değişime uğrayan kaya bazik boksit olduğunda demir oranı da yüksek olmakta ve yalnızca laterit ismi verilmektedir. Boksitin orijini teşkil eden ana kayada önce nefelinli feldispatlar yüzeysel değişme ile kaolinleşmiş, daha sonra özellikle tropik yağmur tarafından silis, alkali ve toprak alkaliler yıkanıp giderken saf alüminyum mineralleri ise kılcal çatlaklar yolu ile hafif asitli sular tarafından yüzeye taşınmıştır [1, 10].

Karstik boksitlerin oluşumu ise asidik suların kireçtaşı yüzeylerden geçerken nötrleşmeleri ile çözülmüş alüminyumun karstik boşluklara çökmesi ile açıklanmaktadır. Bu tür boksitlerin tipik yüzey erozyonu gösteren kireçtaşlarının yüzeyinde bulunduğu tespit edilmiştir.

Laterik boksitler daha çok Amerika kıtasında rastlanırken, karstik boksitler özellikle Akdeniz ülkelerinde görülmektedir. Türkiye boksit yatakları ise karstik boksit grubuna girmektedir [10].

2.4. Boksitin Kullanım Alanları

Boksit cevherlerinin kullanımı incelendiğinde, cevher özelliğinde direkt kullanımı, alüminyum bileşikleri elde edilerek kullanımı ve alüminyum metali üretimi yapabilmek amacı ile Al_2O_3 üretiminde kullanılır.

Alüminyum metali endüstriyel olarak erimiş $Na_3AlF_6 + Al_2O_3$ banyosunda elektroliz ile gerçekleşmesi ve özellikle Al_2O_3 'ün saflığının ısrarla istenmesi Al_2O_3 üretimini

önemli kılmaktadır. Ekonomiklik ve işlenebilirlik özellikleri itibariyle boksit cevherleri en önemli Al_2O_3 kaynağı olduğu düşünülürse, Al metali içinde boksit cevheri önem arz etmektedir. Al metali, elektrik ve ısı iletkenliği, yoğunluk, korozyona direnci, ince levha haline getirilebilme ve çok sayıda alaşım yapabilme özelliklerinden dolayı, inşaat, kimya, gıda, ulaşım, elektrik, elektronik, ambalaj ve muhtelif eşya yapımında kullanılabilir [1, 17].

Boksit cevherlerinden gerek direkt olarak ve gerekse Al_2O_3 üretilerek alüminyum bileşenleri elde edilebilmektedir ve bu bileşikler de özelliklerine göre çok farklı alanlarda (kimya, tarım, ilaç sanayi v.b.) kullanılmaktadır. Ancak cevherin, alüminyum bileşeni ile beraber diğer safsızlıkları da ihtiva ettiği kullanım alanları da vardır. Adsorpsiyon özelliklerinin geliştirilmesi ile yağ ve şeker üretiminde renk giderici madde olarak kullanım alanı bulunmaktadır. Refrakter tuğla, çimento üretiminde kullanıldığı gibi, bazı ön bileşenler ile abrasiv olarak zımpara kağıdı ve zımpara taşı yapımında da kullanımı söz konusudur [1, 18, 19].

2.5. Boksit Kaynakları

2.5.1. Dünya boksit kaynakları

Dünya boksit rezervleri görünür muhtemel ve mümkün olmak üzere toplam 34.666 milyar ton civarında olduğu ve bu değer farklı kaynaklara göre % 20 değişebildiği anlaşılmıştır [12].

Dünya boksit rezervinin işletilebilir olan 29.2 milyar tonluk miktarına karşılık, üretim yılda 120 milyon ton seviyesine ulaştığı bilinmektedir. Buna göre, mevcut kapasitelerle, işletilebilir rezervlerin yaklaşık 240 yıl yeterli olacağı kesindir. Dünya işletilebilir cevherlerin 12.645 milyar tonu Afrika, 7.583 milyar tonu Amerika, 4.656 milyar tonu Asya, 3.883 milyar tonu Okyanusya ve 405 milyar tonu ise Avrupa da bulunmaktadır. Buna göre Afrika % 43,3 işletilebilir boksit cevheri potansiyeli ile birinci sırada yer almaktadır [6].

Dünya boksit rezervlerine ait bilgiler Tablo 2.5’de gösterilmiştir [6].

Tablo 2.5. Dünya boksit rezervleri (milyar ton)

Ülke	Toplam Rezerv	%	İşlenebilir Rezerv	%
Gine	10.700	30.9	9.095	31.2
Brezilya	5.624	16.2	4.780	16.4
Avustralya	4.200	12.1	3.570	12.2
Hindistan	1.716	5.0	1.459	5.0
Kamerun	1.500	4.3	1.275	4.4
Çin	1.290	3.7	1.097	3.8
Jamaika	1.200	3.5	1.020	3.5
Endonezya	1.069	3.1	909	3.1
Gana	900	2.6	765	2.6
Guyana	610	1.8	519	1.8
Mali	560	1.6	476	1.6
Surinam	500	1.4	425	1.5
Türkiye	427	1.2	66	0.2
Yunanistan	420	1.2	357	1.2
ABD	250	0.7	213	0.7
BDT	870	2.5	740	2.5
Diğer ülkeler	2830	8.2	2406	8.3
Toplam	34.666	100	29.172	100

2.5.2. Türkiye boksit kaynakları

Ülkemiz alüminyum sanayinin kuruluşu ve boksit potansiyelinin araştırılması 1960'lı yıllarda MTA tarafından yapılmıştır. Buna göre, Türkiye toplam boksit rezervinin 430 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir [12].

Türkiye'deki işletilebilir birinci öncelikli rezervler, Seydişehir – Akseki yöresinde 35,5 milyon ton, Muğla – Milas yöresinde 19,5 milyon ton olmak üzere toplam 55 milyon ton seviyesindedir. Ayrıca, Zonguldak–Kokaksu, Tufanbeyli–Saimbeyli yörelerindekiyle birlikte bu değer 67,5 milyon ton düzeyine çıkabilmektedir. Bu değerlerle Türkiye Dünya boksit potansiyelinin işletilebilir rezerv açısından sadece % 0.2'sine sahiptir. Mevcut kapasitesiyle Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri tek ve önemli alüminyum ve alumina üretim tesisleridir. Bu tesisler Seydişehir-Akseki boksit rezervlerini değerlendirmek amacı ile kurulmuştur [6, 12].

Ülkemize ait çeşitli bölgelerdeki boksit türleri, rezerv miktarı, ile % Al₂O₃ ve % SiO₂ miktarları Tablo 2.6’da gösterilmiştir [1].

Tablo 2.6.Türkiye boksit yatakları

Bölgesi	Boksit türü	Rezerv(x10 ³ ton)	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂
Seydişehir	Böhmitik	27.296	52-56	5-10
Antalya - Akseki	Böhmitik	15.229	50-62	4-10
Antalya - Alanya	Diasporitik	9.007	45-60	8-20
Adana - Saimbeyli	Diasporitik	11.500	50-52	8-11
Zonguldak - Kokaksu	Böhmitik	9.280	41-51	8-18
Mersin - Ayrancı - Bolkardağ	Diasporitik	3.930	55-58	3-8
Hatay - Payas	Demirli	69.720	18-30	15-24
Gaziantep -İslahiye	Demirli	145.800	30-46	9-22
Isparta - Yalvaç	Demirli-Diasporitik	115.585	30-40	17-25
Muğla - Milas - Bafa	Diasporitik	16.708	45-60	4-8
Muğla - Milas - Yatağan	Diasporitik	6.005	45-58	4-10

BÖLÜM 3. KIRMIZI ÇAMUR VE OLUŞUMU

3.1. Alumina Üretimi

Alumina üretimi için kullanılan yöntemleri üç ana grupta toplamak mümkündür.

a) Asidik yöntemler

Bu yöntemle elde edilen alumina saf değildir. Ayrıca çok pahalı cihazlar gerektirdiğinden ve kullanılan asidin geri kazanılması çok zor olduğundan ekonomik değildir.

b) Elektrotermik yöntemler

Bu yöntemde çok fazla elektrik enerjisi tüketimi söz konusudur. Ayrıca üretilen alumina yeterli saflıkta olmadığından uygulama alanı pek yoktur.

c) Bazik yöntemler

Günümüzde yaygın olarak kullanılan bu yöntemde boksit, ısı ve basınç altında NaOH veya Na₂CO₃ ile reaksiyona tabi tutulur ve sodyum aluminat çözeltisi elde edilir. Cevherdeki demir, titanyum ve kalsiyum oksitler bazik çözelti ile reaksiyona girmezler ve kalıntı olarak kalırlar. Silika ise kısmen reaksiyona girer ve sodyum alüminyum silikat bileşiği oluşturur. Dolayısı ile cevherin silika içeriğine bağlı olarak bir miktar alkali ve alumina kaybı söz konusudur. Bu nedenle bazik yöntemlerde cevherin silis modülü ($M_{Si} = \% Al_2O_3 / \% SiO_2$) çok önemlidir. Düşük silikalı cevherler için “Bayer prosesi”, yüksek silikalı cevherler için

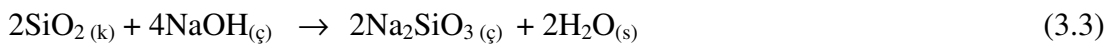
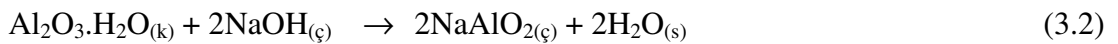
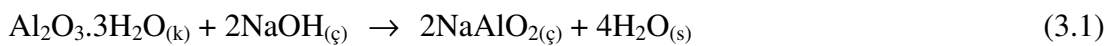
“Deville – Pechiney prosesi” olmak üzere iki tip bazik yöntem dünya da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak birde Bayer prosesi ile Spehani (Sinter) prosesinin birlikte tatbik edildiği “ Kombine prosesi” mevcuttur [6].

Karl Josef Bayer’in 1888 yılında boksitten alumina üretimi üzerine almış olduğu patentten bu yana Bayer prosesi, alumina elde edilmesinde kullanılan neredeyse tek yöntem haline gelmiştir [20].

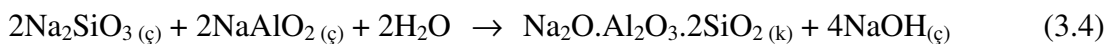
Kırmızı çamur, Bayer prosesi ile alumina üretimi sırasında oluşan atıktır. Üretime giren boksit cevherlerinin yaklaşık % 35 - 40’ı kırmızı çamur olarak atığa geçmekte ve daha sonra yıkanarak atık barajına pompalanmaktadır [6].

3.1.1. Bayer prosesi

1887 yılında Karl J. Bayer tarafından geliştirilmiş olan bu proste, boksit cevherleri yüksek sıcaklık ve basınç altında sodyum hidroksit çözeltisi ile çözündürme yapılır ve alüminyum içeriği çözeltilere alınır. Bu çözeltinin sıcakta bir süre daha tutulmasıyla çözeltinin desilikasyonu sağlanır. Bu yöntemdeki kimyasal olaylar sırası ile (3.1), (3.2), (3.3) ve (3.4) reaksiyonları ile gösterilmiştir. Böylece cevher yapısındaki alüminyum ve silisyum çözeltilere alınmaktadır [1, 4].



Bu çözündürme reaksiyonları gerçekleşikten sonra istenmeyen bir durum olarak (3.4) reaksiyonu gerçekleşmekte ve bir miktar çözülmüş alüminyum bazik ortamda silisyum ile birlikte geri çökmektedir. Çöken $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (sodyum alüminyum silikat) ile birlikte cevher içindeki alüminyum atığa gitmektedir. Bu nedenle, boksit cevherinin sınıflandırılması silis içeriği bakımından da yapılmaktadır. % Al_2O_3 / % SiO_2 oranının 7’den küçük olmaması istenmektedir [1].



Bayer prosesi sonucunda, sodyum aluminat çözeltisinden ayrılan ve bu çözünmeyen sodyum alüminyum silikatlar yanında ana bileşenler olarak demir ve titan oksitleri de içeren bu katı atık bunların yanında tesise beslenen boksitlerin yapısına bağlı olarak kalsiyum, magnezyum, vanadyum, galyum, zirkonyum, nadir toprak elementleri vs gibi elementleri çok daha düşük oranlarda da içerir. Bu katı atık içerdiği demir oksitten ileri gelen kırmızı rengi nedeniyle kırmızı çamur olarak adlandırılır [4].

Üretilen bir ton alumina veya 0,5 ton alüminyum metale karşılık yaklaşık olarak bir ton kırmızı çamur (kuru baza göre) meydana gelir. Başka bir deyişle de Bayer prosesi ile işlenen her ton boksitin yaklaşık olarak % 40'ı kırmızı çamura geçmektedir. Giderek artan alüminyum metali üretiminde kırmızı çamur bu endüstrinin en önemli atık problemidir. Önemli miktarda kostik soda ve alüminyum kaybına neden olduğu gibi içerdiği kostik nedeniyle güneş ışığında ve kuruyan kırmızı çamurların rüzgarla havayı kirletmesi gibi nedenlerle çevresel sorunlara da sebep olmaktadır. Büyük miktarlarda açığa çıkan bu çamurun depolanması da ayrı bir problemdir [4]. Birkaç alumina fabrikasında kırmızı çamur kurallara uygun olarak deniz altında depolanır. Kırmızı çamur atılışında çok rastlanan bir metotta karada set'li geçirgen olmayan bir alanda havuzlamaktır. Bir süre sonra, göllenmiş saha görsel kirlenmeyi gidermek için yeniden eklenebilir [21].

J. K. Bayer tarafından bulunan ve patenti alınan bu proses, dünyada en çok kullanılan bir proses olup yüksek kaliteli alumina üretir. Bayer prosesinin temelini teşkil eden prensibi, boksitteki sulu alüminyum oksitlerin kostik soda ve sıcaklık ile değişken olarak çözümleridir [4].

Bu prosesin ana reaksiyonu şöyledir.



Çözünmüş alumina, 90-150 g/L Na₂O içeren düşük kostik konsantrasyonlu aluminat çözeltilerinden, 318-348 K gibi düşük sıcaklıklarda kristalize edilerek ayrıştırılır [4].

3.1.1.1. Bayer prosesinin bölümleri

Bayer prosesi dört ana bölümden oluşmaktadır.

a) Boksit hazırlama

Boksit, alumina fabrikasına ya madenden çıkarıldığı gibi ya da yıkanıp kurutulduktan sonra sevk edilir. Boksit önce bir elekten geçirilerek içindeki büyük taşlar ve iri safsızlıklar atılır. Boksitin sertliğine bağlı olarak, kırma işlemi ile parça büyüklüğü yaklaşık 50 mm ye indirilir. Boksitin öğütülmesi her alumina fabrikasında yaş metotla kuvvetli çözelti kullanarak yapılır ve 300 – 1000 g/L katı ihtiva eden bir pulp meydana getirilir. Yine sertliğe bağlı olarak kapalı veya açık devre olarak çalışan çeşitli değirmenler kullanılır.

b) Çözünürleştirme

Silisin ürün kalitesindeki ve ısı transferindeki zararlı etkilerini azaltmak amacıyla öğütmeyi takiben bir desilikasyon işlemi yapılır. 373 K sıcaklıkta ve 6–10 saat bekleme süresi içinde silis çözündürülerek sıvı fazın sodyum alüminyum silikat halinde çökmesi sağlanır [4].

Ham pulp ön ısıtıcılarda ısıtıldıktan sonra, otoklavda basınç altında (36 atm) ve indirekt buharla (508 K) ısıtılarak reaksiyona sokulur. Burada boksitteki alumina, sodyum alüminat olarak sıvı faza geçer ve diğer bileşikler, özellikle demir, titan ve kalsiyum oksitler katı halde kalır. Çözünürleştirme zamanı 40 – 50 dakikadır [4, 6].

Otoklav pulpunun basıncı çok kademeli bir flaş sistemiyle (separatörler) atmosferik basınca düşürülür. Çıkan buharlar pulpun ön ısıtmasında ve proses çözeltisinin bir kısmının ısıtılmasında kullanılır [4].

Seyreltme karıştırıcılarında ise çözeltinin konsantrasyonu, çökmeyi kolaylaştıracak değere ayarlanır ve çözelti kırmızı çamur çöktürme tanklarına gönderilir. Alumina

çözeltiye alındıktan sonra geri kalan katı faza kırmızı çamur denir ve karmaşık bir sodyum alüminyum silikat ile demir oksitten oluşur [6].

c) Kırmızı çamurun ayrılması

Flaş edilen pulp, kristalizasyon için gereken Na_2O konsantrasyonuna seyreltilir, sonra kırmızı çamurun alüminat çözeltisinden çöktürme ile ayrıldığı çöktürücülere beslenir. Çöktürücü alt akımı olarak 200 – 500 g/L katı ihtiva eden kırmızı çamur pulpu elde edilir. Çöktürmeye yardımcı olmak ve ince kırmızı çamur tanelerinin sıklığını temin etmek için çeşitli tabii veya sentetik flokulantlar kullanılır. Çöktürme işleminden sonra alt akımdan alınan kırmızı çamur, ters akımlı yıkama sistemi ile yıkandıktan sonra atık barajına pompalanır [4, 6].

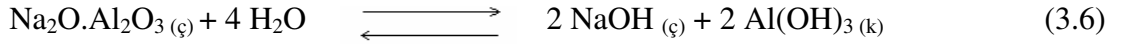
Kırmızı çamur pulpulun sıvı fazından kostik ve alüminanın geri kazanılması sonraki işlemlerin ana hedefidir. Ancak bu işlemler kırmızı çamur için seçilen depolama ve değerlendirme metotlarına uygun biçimde gerçekleştirilir.

Kırmızı çamur depolanmasının ve işleminin ekonomisi tüm tesisin ekonomisi içinde önemli bir faktördür ve fizikokimyasal özelliklerinin önemli ölçüde etkisi altındadır [4].

d) Alumina eldesi

Bu bölümde işleme hazır hale getirilen alüminat çözeltisi aşılama hidratıyla $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ karıştırılıp dekompozörlere (soğutma) gönderilir. Burada oluşan hidroliz olayı sonucu alüminyum hidroksit kristalleri elde edilir. Bu ürün çöktürülüp zayıf çözeltiden ayrılır, yıkanır ve filtre edilir. Filtre edildikten sonra 1273 – 1473 K'de döner fırınlarda kalsine edilir.

Dekompozörlerdeki hidroliz prosesi sonucu $\text{Al}(\text{OH})_3$ kristalizasyonu (3.6) reaksiyona göre olur ve reaksiyon tersinirdir.



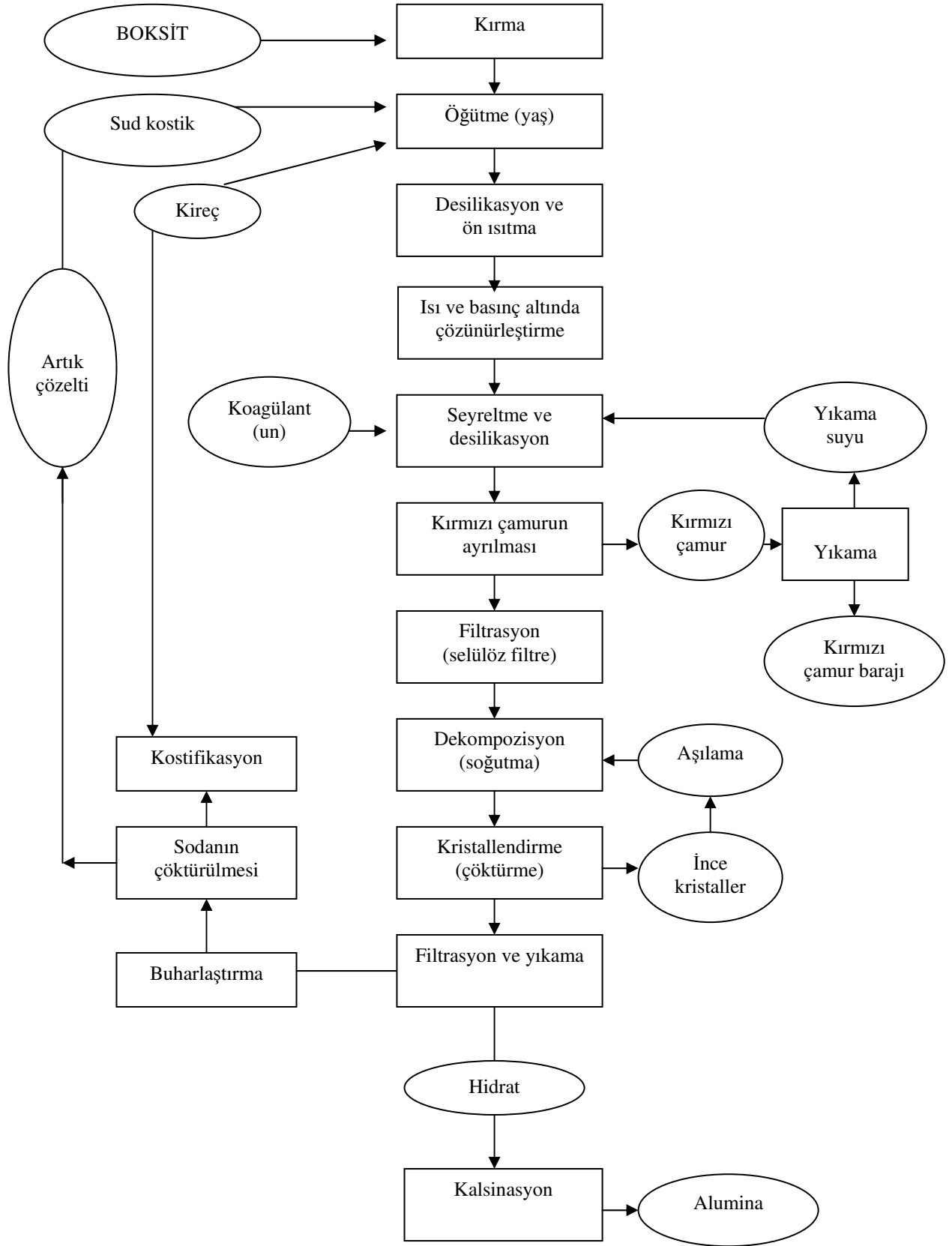
Buharlaştırma bölümünde devreye zorunlu olarak giren suların çözülden ayrılması veya kostik çözeltinin rejenerasyonu ve soda ayırımı (devrede varsa) işlemi yapılır. Ayrıca buharlaştırma işlemi sırasında ortaya çıkan sıcak sular kazan dairesinde ve çeşitli kademelerde kullanılmak üzere bölümlere gönderilir.

Elde edilen hidrat 50 – 150 m uzunluğunda 2 – 5 m çapında ve % 1 – 2 eğime sahip döner fırınlarda 1273 – 1473 K arasında kalsine edilerek fiziksel nemi ve kristal suyu uçurularak alüminyum metalinin temel üretim maddesi olan alumina elde edilir [4, 6].

Saf alüminyum ise elektroliz metodu ile elde edilir. Elektroliz hücresi karbon ile astarlanmış bir çelik kaptan ibarettir. Anot karbondur. Elektroliz esnasında katotta erimiş alüminyum üretilirken anotlar okside olarak CO₂ meydana getiriler. Hücrenin kendisi katot görevi görür [5].



Bayer prosesinin akım şeması Şekil 3.1’de verilmektedir [12, 22].



Şekil 3.1. Bayer prosesi akım şeması

3.2. Kırmızı Çamurun Oluşum ve Özellikleri

3.2.1. Kimyasal bileşimi

Kırmızı çamurun kimyasal ve minerolojik bileşimi boksitin ayrı kompozisyonlarından ve uygulanan teknolojiye etkilenir. Boksitlerin çözünürleştirilmeleri sırasında toplam alüminanın % 76–93 kadarı alüminat çözeltisinde sıvı faza geçer. Boksitteki silis, sodyum alüminat çözeltisiyle reaksiyona girerek çeşitli kompozisyonlardaki sodyum alüminyum silikatlar halinde katı faza geçer ve boksit artığının temelini oluşturur. Boksitin diğer ana bileşenleri, örneğin demir ve titanda katı fazda kalırlar. Ayrıca galyum, vanadyum, fosfor, nikel, krom, magnezyum gibi boksitte az miktarda bulunan diğer safsızlıklarda boksit artığında bulunur [21].

Boksit artığının iki ana bileşeni Na ve Ca genellikle boksitte bulunmayıp artığa teknolojik işlemler sonucu, kısmen desilikasyon reaksiyonuyla, kısmen çözünürleştirme katkı maddesi veya kısmen de sinterleştirilecek karışımın bileşeni olarak geçerler.

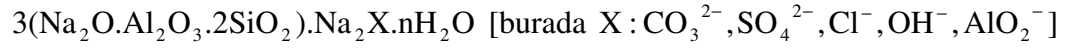
Boksit artığının kimyasal bileşimi çok değişmektedir. Bayer prosesinde oluşan kırmızı çamurların ana bileşenlerinin kimyasal kompozisyon aralığı Tablo 3.1’de verilmiştir [4].

Tablo 3.1. Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi

Bileşikler	Miktar (%) (Kuru bazda)
Fe ₂ O ₃	30 – 60
Al ₂ O ₃	5 – 20
SiO ₂	1 – 20
Na ₂ O	1 – 10
TiO ₂	eser – 10
CaO	2 – 8
Kızdırma Kaybı	5 – 15

3.2.2. Mineralojik bileşimi

Kırmızı çamurun mineralojik bileşimi kısmen boksitin değişmeyen fazlarından, kısmen de ani oluşan fazlarda ya da proses teknolojisi sırasındaki kontroller sırasında tayin edilir. Yeni mineral fazların oluşumuna en iyi örnek silisin aluminat çözeltisiyle yaptığı reaksiyondur. Bu reaksiyonla; sıcaklık, kostik konsantrasyonu, reaksiyon zamanı, katı bileşenler ve miktarları, çözeltideki safsızlıklar gibi teknolojik parametrelere bağlı olarak değişen kompozisyonlarda sodyum alüminyum silikatlar aşağıdaki formüle göre meydana gelir.



Belli şartlarda boksitteki TiO_2 de aluminat çözeltisiyle reaksiyona girerek değişen kompozisyonlarda sodyum titanatlar meydana getirmektedir. Demir bileşenleri, Bayer çözeltisinde katı fazda bulunur. Boksitlerde götit formunda bulunan demir bileşeni genellikle kırmızı çamurun çökme ve filtrasyon işlemlerine olumsuz yönde etki eder. Kırmızı çamur işleme teçhizatı, örneğin çöktürücüler, yıkayıcılar, filtreler, hematit tipi boksitlerin çamur teçhizatına nazaran daha büyük tutulmalıdır. Buda yatırım maliyetini ve işletme maliyetini ters yönde etkiler. Bu durumda çözünürleştirme işlemine CaO , sülfatlar, klorürler gibi katkı maddeleri ilave edilir. Kontrol edilen şartlar altında götit hematit haline dönüşür ve sonuç olarak çamurun çökme ve filtrasyon karakterleri iyileşir [14, 21].

3.2.3. Boksit artığının hacmi

Alumina proseslerinden çıkan boksit artıklarının miktarı değişmekte, boksit kalitesine ve proses teknolojisine bağlı olmaktadır. 1 ton kalsine alüminaya eş değer kırmızı çamur miktarı için karakteristik bir katsayı vardır. En az kırmızı çamur Surinam boksitlerinin işlenmesi sırasında çıkmaktadır. Rapor edildiğine göre 0,3 ton / ton alüminadır. Seydişehir kırmızı çamurları için bu oran 0,6 – 1 arasındadır.

Çeşitli kalitede boksit işleyen ve farklı proses teknolojileri uygulanan dünya alumina tesislerinden çıkan kırmızı çamurların ortalama miktarı düşünüldüğünde 1 ton

alumina için çıkarılacak kırmızı çamur miktarı 1 ton olmalıdır. Kırmızı çamurların yoğunlukları 2,7 – 3,2 ton/m³ arasındadır. Kırmızı çamurun yıkanmasında amaç sıvı fazda bulunan kostik ve alumina gibi değerleri geri kazanmaktır [4].

3.3. Kırmızı Çamurun Çevreye Etkileri

Kırmızı çamurun ekonomik olarak işlenmesi konusunda çeşitli metotlar bulunmuş ancak şimdiye kadar pratik bir çözüm geliştirilememiştir. Bu yüzden proses artığı olan kırmızı çamur faydasız bir atık olarak görülmekte ve depolanması her yerde çevresel sorunlara yol açmaktadır. Alumina fabrikaları kırmızı çamurları baraj olarak isimlendiren göl tipi alanlarda depolamakta, ancak depolama metotları fabrikadan fabrikaya değişmekte ve çoğu çevreye zarar vermektedir. Kırmızı çamur kolloidal yapısı nedeni ile bol miktarda su içerir. Bu haliyle barajlarda depolanan atık, rüzgarın ve çeşitli doğa olaylarının etkisiyle, çevreye taşınır. İçerdiği alkali ve mikron boyutlu partiküller (1µm – 2 mm arasında değişir) nedeniyle çevre sağlığı konusunda endişe uyandırmaktadır [21].

Kirlenmenin diğer bir etkisi de tozlanmadır. Yazın kuruyan tozlar rüzgarla uçarak havayı kirletmekte ve alkali içeriği sorunu büyütmemektedir. Bu sorun yeniden yeşillendirme veya periyodik sulama ile önlenmelidir [22].

Son yıllarda çevre kontrolü hizmetlerinin göz ardı edilemeyeceği ve bütünüyle ele alınması gerektiği açıkça görülmektedir. Yaşadığımız atmosferin kirlenmesi; yer kabuğunda, su ve hava da yer alan proseslerin özelliklerinin bilinmesiyle ve karşı tedbirler alınmak suretiyle kontrol edilebilir. Bu tür düşünce şekli alumina üretimi ve özellikle kırmızı çamur depolama sorununun çözümü içinde benimsenmelidir.

Kırmızı çamurun teknolojiye ve depolamadaki davranımını tayin eden karakteristikleri, proses teknolojisinden ziyade boksitin kalitesiyle belirlenir. Bununla beraber, çeşitli çözünürleştirme katkı maddelerinin ilavesiyle, zayıf çökme ve sıklık özellikleri gösteren kırmızı çamurların elde edildiği bazı boksitlerin teknolojik davranımlarında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Aynı gelişmeler depolama alanında da mevcuttur ancak henüz ispat edilememiştir.

Birkaç alumina fabrikasında kırmızı çamur kurallara uygun olarak deniz altında depolanır. Kırmızı çamur atılışında çok rastlanan bir metotta karada set'li geçirgen olmayan bir alanda havuzlamaktır. Bir süre sonra, göllenmiş saha görsel kirlenmeyi gidermek için yeniden eklenebilir. Kırmızı çamur kullanımları için çeşitli araştırma ve geliştirmeye büyük bir çaba harcanmış olmasına rağmen bunların hiçbiri ticari bazda önemli miktardaki kullanıma ümit vermemektedir [21].

Denizde depolama sorunu yalnızca ekonomi bazına göre halledilemez. Deniz dibi test sonuçlarına göre dipteki depolama sahasının uzun bir süre sonunda biyolojik dengeyi olumsuz yönde etkileyip etkilemediği konusunun detaylı olarak araştırılması gerekmektedir [23].

Kırmızı çamurla ilgili olan çevresel sorunların en köklü çözüm yolu çamurun değerlendirilerek ortadan kaldırılmasıdır [22]. Bunun neticesi olarak miktarı azalacağı için kirlenme üzerindeki etkisi de zayıflayacaktır [23].

3.4. Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi

Kırmızı çamurun değerlendirilmesi üzerine çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar;

- Kırmızı çamurdaki birden fazla bileşenin değerlendirildiği prosesler,
- Kırmızı çamurdaki bir tek bileşenin değerlendirildiği prosesler,
- Kırmızı çamurun değişik alanlarda değerlendirilmesi üzerine prosesler,
- Kırmızı çamurun susuzlandırılması ve çevre etkilerinin azaltılması üzerine olan prosesler şeklinde sıralanabilir.

Kırmızı çamurun % 90'ının 10 mikronun altında tane boyutuna sahip olması, değerlerin kazanımı açısından gravitasyonel, magnetik ve boyutsal ayırmaların etkili olmadığı önceki çalışmalarda saptanmıştır [22].

Kırmızı çamurun toplu değerlendirilmesini hedef alan sinter ya da izabe yöntemiyle pik demir üretimi ve cürufun işlenmesi yolu dışında pek çok değerlendirme seçenekleri vardır. Bunların başlıcaları kırmızı çamurun,

- Atık su ve gaz arıtımı için adsorban,
- Vanadyum içeren konverter cüruflarının yükseltgen kavrulmasında inert katkı maddesi,
- Kauçuk endüstrisinde dolgu maddesi,
- Aşındırıcı,
- Seramik yer karosu pigmenti,
- Çimentoya katkı maddesi,
- Yapay agregat ham maddesi,
- Kömürün sıvılaştırılmasında katalizör,
- Radyoaktif atıkların giderilmesinde ham madde,
- Karayolu yapımında yatak malzemesi,
- Hafif inşaat malzemesi ve ısı izolasyon malzemesi olarak,
- Ekilebilir toprak ıslahında kullanımlarıdır.

Çok çeşitlilik gösteren bu uygulama alanlarının ortak özellikleri, kırmızı çamurun içerdiği bütün değerlerin bir arada kazanımına olanak vermemeleridir. Bu nedenle son yıllarda giderek önem kazanan çözüm şekillerinden biri, kırmızı çamuru sinter ve izabe işlemleriyle pik demire indirgeyerek demiri kazanmak, izabe sırasında cürufa geçen alumina, sodyum oksit, titan dioksit, zirkonyum, uranyum, toryum ve nadir toprak metalleri niç işleme, hidrolitik çöktürme, klorinasyon, kristalizasyon ve sıvı – sıvı ekstraksiyonu gibi çeşitli yöntemlerle elde etmektedir. Sayılan bu maddeler alındıktan sonra cürufun niç artığı gübre, çimento vb. yapımında kullanılmaktadır.

Kırmızı çamurdan öncelikle demir ve aluminyum değerlerinin kazanımı için önde gelen iki yol; karbon – kireç – soda sinterleme prosesi ve kok–kireç taşı ile yapılan elektrik ark fırını izabe prosesidir. Bu proseslerin yatırım maliyetlerinin ve enerji tüketimlerinin yüksek olması bir dezavantajdır. Kırmızı çamurun mevcut demir yataklarının içerdiği demir tenöründen (% 50) daha düşük demir tenörüne sahip olması ve proseslerin sahip oldukları dezavantajlar nedeni ile kırmızı çamurdaki

demir bileşeninin eldesi yönündeki çalışmalar bugün için ekonomik değildir. Dünya hammadde kaynaklarının devamlı azalması kırmızı çamuru değerli maddelerin elde edilebileceği alternatif bir kaynak olarak sürekli gündemde tutmaktadır.

Kırmızı çamurun değerlendirilmesi; çevre kirliliğinin önlenmesi, depolama sorununu ve maliyetini düşürmesi, çok çeşitli uygulama alanlarına alternatif bir hammadde kaynağı olması açısından büyük önem taşımaktadır. Geliştirilen pek çok proses ekonomik olmadığı için uygulama imkanı bulamamışsa da araştırmalar halen sürmektedir [22].

3.4.1. Kırmızı çamurun inşaat sektöründe kullanılması

Çimentolar kalitelerine bağlı olarak az veya çok miktarlarda Fe_2O_3 içermektedir. Klasik çimento üretim yöntemlerinde Fe_2O_3 % 1–2 pirit sinteri ilavesiyle yapılmaktadır. Çimentonun içine az miktarda kırmızı çamurun ilave edildiği değişik çalışmalar yapılmıştır.

Katayama ve Horiguchi çimento içine % 1–20 oranında kırmızı çamur ilavesi yapmış ve çimentonun donma hızının arttığını görmüştür. Akma hızı ise azalmaktadır. Çimentolarda çatlama ve deformasyon olmamaktadır. % 1–5 kırmızı çamur ilavesiyle çimentonun sertliği ilk 91 günde % 5 azalmakta, 1 yıl sonunda ise tekrar % 5 artmaktadır. Daha fazla miktarlarda kırmızı çamur ilavesiyle sertlik azalmaktadır. Katayama ve Horiguchi sülfüroz asitle ve karbonik asitle muamele edilmiş kırmızı çamuru çimento içine ilave etmişlerdir. Kırmızı çamurun az miktarda ilavesiyle donma hızlanmakta, %5'in üzerindeki ilaveler ise donmayı geciktirmektedir. Kırmızı çamurun % 10–20 arasında ilavesiyle çimentoların sertliği azalmaktadır.

Katayama ve Horiguchi'nin bir Japon patentinde, kırmızı çamur SO_2 ile bir saat muamele edilmiş böylece Na_2O ve Al_2O_3 'ün bir kısmı çözeltiliye alınmıştır. Katı kısım kurutulmuş ve öğütülmüştür. Bundan portland çimentosuna % 2 ilave edildiği zaman çimentonun 3. ve 7. günden sonra sertliği % 46 ve % 36 artmıştır.

Satalkin ve Solntseva, gunite harçlarının ilk sertleşmesini sağlayacak hızlandırıcılar arasında (% 0,5–5 miktarında) kırmızı çamur veya kırmızı çamur, NaF, CaO karışımlarını da kullanmıştır.

Bir Japon firması kırmızı çamuru % 30 nem içerecek şekilde süzmüş ve çimento üretiminde 1 ton çimento için 30 – 45 kg kırmızı çamur kullanmıştır [24].

3.4.2. Kırmızı çamurun yol inşaatında ve hafif yapı malzemesi üretiminde kullanılması

Kırmızı çamurun ziraata elverişli toprakların geliştirilmesinde kullanılabileceği, ancak böyle bir uygulamanın kırmızı çamurun taşıma masrafları nedeni ile olmayacağı belirtilmektedir.

Kırmızı çamur yol inşaatında dolgu maddesi olarak çok iyi bir şekilde kullanılabilir. Vaw (GFR) ile Building Material Research Institutü birlikte 1972'ye kadar bu şekilde 30.000 m² deneme yolu inşa etmiştir.

Başka bir çalışmada kırmızı çamurun % 40 – 45 dikalsiyum silikat içeriği nedeni ile yapıştırıcı özelliğine sahip olduğu, ayrıca yüksek sıkıştırılabilme, düşük geçirgenlik ve yüksek çimentolaşma özelliklerine sahip olduğu belirtilmekte, aynı zamanda uzun süre bekletmenin özelliklerini etkilemediği ve şehirler arası yol inşaatı için tavsiye edilmektedir [24].

Kırmızı çamurun hafif yapı malzemesi ve ısı izolasyon maddesi üretiminde kullanılması amacı ile bazı çalışmalar yapılmıştır. Kırmızı çamurdan tuğla yapım tekniği üzerinde ilk kez Almanya'da çalışılmıştır. Metot, bir tuğla fabrikasında yıllardan beri uygulanmaktadır. Tuğlaların mukavemeti normal yollarla yapılanlarınkinden fazla olup, yüksek binaların inşaatında bile kullanılabilmektedir [25].

Yalnız kırmızı çamurun nakliyesi bir parça sorun olmaktadır. Tauber ve arkadaşları kırmızı çamurla killi şisti karıştırıp pişirmek suretiyle iyi kaliteli tuğla üretmişlerdir [24].

Kırmızı çamurun tane boyutu ve içerdiği fazı oluşturan bileşiklerde dikkate alınarak, bu atığın yapı malzemesi olarak kullanılabileceğinden yola çıkılarak yapılan çalışmalarda kırmızı çamurun tek başına veya katkı malzemeleriyle birlikte tuğla, kiremit ve seramik malzeme üretimine uygunluğu araştırılmıştır [26].

3.4.3. Kırmızı çamurun seramik üretiminde kullanılması

Kırmızı çamurun kimyasal analizinde bulunan ve sinterleme sonrası camsı faz oluşturan SiO_2 , CaO , Na_2O gibi oksitleri içermektedir. Bu özellik kırmızı çamurdan sağlam yapılı seramik yapılabileceğini göstermektedir. Yüksek orandaki amorf malzemenin mukavemeti düşüreceği düşünülebilir, fakat amorf hematit ısıtma ve soğutma aşamalarında kristallenir.

Kırmızı çamurun seramik üretiminde değerlendirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, kurutulmuş ve 1mm'lik elekten elenmiş numuneden özel kalıp kullanılarak dikdörtgen prizma şeklinde ve 5x10x60 mm ebatlarında çubuklar hazırlanmıştır. Çubuklar hidrolik preste 32 kg/cm^2 basınçta ve oda sıcaklığında preslenmiştir. Bu şekilde hazırlanan ve etüvde $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir gece bekletilen numuneler elektrik ısıtmalı fırına konulmuştur. Fırının saatte $300 \text{ }^\circ\text{C}$ artış hızı ile istenen sıcaklığa ulaşması sağlanmıştır. Pişirme sıcaklığı $950\text{-}1150 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında $50 \text{ }^\circ\text{C}$ lik aralıklarla değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar numunenin basma mukavemetinin $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar değişmediğini bu sıcaklıktan itibaren mukavemetinin hızla artarak $90\text{-}135 \text{ MN/m}^2$ arasında değiştiğini göstermektedir [27].

3.4.4. Kırmızı çamurun kimya sektöründe kullanılması

Kırmızı çamurun gazlardan ve sıvılardan S, SO_2 , H_2S giderilmesi işlemlerinde gaz temizleme maddesi olarak ve sulardan arsenik giderilmesinde kullanılması amacıyla yapılan çalışmalarda vardır.

Kauçuk endüstrisinde kırmızı çamurun dolgu maddesi olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar da gerçekleştirilmiştir.

Fanke ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada 1 kg kırmızı çamurun kurutulduktan sonra 6,35 kg % 6,3'luk sulu HCl ile 90°C'da 30 dakika süreyle ısıtılmıştır. Meydana gelen atıktan ısıtma ile Fe₂O₃ pigmenti hazırlanmıştır. Pigmentin süzülerek ayrılmasından alumina, silikat ve az miktarda Fe₂O₃ içeren filtrat ise 110 °C'de kurutulmuş ve öğütülerek kauçukla karıştırılmış ve güçlendirilmiş kauçuk üretilmiştir.

Kırmızı çamur ile doymamış poliestherler, stiren ve sisal elyafından polimerizasyon ile fiziksel özellikleri kuvvetli bir malzeme Yuan H. C. ve diğerleri tarafından 60 CO radyasyonu ile hazırlanmış ve bu malzemenin boru yapımında, depo kaplamasında vs. kullanılabileceği söylenmiştir.

Kırmızı çamurun boya sektöründe pigment olarak kullanılması ile ilgili araştırmalar yapılmış olup ayrıca az miktarda endüstriyel bir uygulamadan da bahsedilmiştir. Kırmızı çamurun yüksek su ve alkali içeriği pigment olarak kullanılmasında bir dezavantaj olmaktadır. Ramanuyan kırmızı çamurun çok şiddetli olmayan koşullarda daha değerli olan kurşun kırmızısı yerine korozyonu önleyici boyalarda kullanılma olasılığını arttırmıştır. Kırmızı çamurun astar olarak ve üst boya formülleri ve kullanışı ile ilgili tavsiyeler yapılmıştır. Kırmızı çamurun kimya sektöründe başka bir uygulama alanı da atık suların arıtılmasında kullanılmasıdır [24].

3.4.5. Kırmızı çamur ile ilgili yapılan diğer çalışmalar

Kırmızı çamurlarla ilgili çalışmalar yukarıda sayılanlarla sınırlı değildir. Gerek kırmızı çamurun daha değişik alanlarda kullanılması, gerekse kırmızı çamurdan bileşenlerinin geri kazanılmasında kullanılacak farklı yöntemler ile ilgili çalışmalar devam etmektedir [6].

Gaz temizleyici pastası (Lux-paste) da yine kırmızı çamurdan yapılmaktadır. Bir Alman firması, kırmızı çamur kullanarak su temizleme işlemi için flokülant üretimi

üzerinde çalışmıştır. “Ferriflac” diye bilinen bileşik demir ve alüminyum sülfatlardan oluşur. Pozitif yüklü yüksek moleküllü metal hidroksit kompleks bileşikleri, katkılarının negatif yüklü moleküllerini yakalayarak sudan ayırır. Yüksek titan ihtiva eden kırmızı çamurların işlenmesiyle pigmentler üretilebilir. Ayrıca kırmızı çamur kullanılarak adsorplayıcı, katalistlerin üretimi ile ilgili araştırmalar gelişme safhasındadır [28].

Fosfatik maden cevherinden kaolin çamuru ve kırmızı çamur gibi mineral çamurlarının suyunu çıkarmak üzerine yapılan bir çalışmada, çamurların suları sıvı bir karışım veya akrilamid polimer çöktürücü, topaklaştırıcı emülsiyon elemanı ve mikro fiber katkı maddeleri eklenerek çıkarılmıştır. Çok çabuk bir şekilde bu çamurların suları çıkarılmış ve % 25-35 katı malzeme elde edilmiştir. Bu malzeme tekrar işlenerek % 60 katı hale getirilebilir.

Boksitler ve oldukça karışık birleşmiş kil taşları, ısıl işlemde ve organoalüminyum bileşikli işlemde sonra etilenin polimerizasyonundan dolgu ve katalizör olarak kullanılabilirliği belirlenmiştir. Kırmızı çamur, asidik iyon değiştirme işleminden sonra oldukça etkili dolgu ve katalizör olmaktadır.

Kırmızı çamurdan manyetik demir konsantresi hazırlama ile ilgili bir çalışmada demir mineralleri ıslak ve titreşimli bir meyilde manyetik ayırıştırma ile kırmızı çamurdan ayırıştırılmıştır. Kırmızı çamur, % 13 Fe₂O₃ içeren pişirilmiş boksitin Bayer işlemine tabi tutulması ile elde edilmiştir.

Kırmızı çamura sıvılaştırılmış yatak kömür külü ilavesi ile şekillendirme, sinterleme, sırlama ve sır tabakalarının pişirilmesi ile suni mermer imali yapılmıştır.

Kırmızı çamur dolgulu PVC üretimi ile ilgili yapılan bir çalışmada özel kompozisyon, 150-170 °C altında % 70-75 oranında PVC, % 20-25 oranında kırmızı çamur ve % 5-10 oranında plastikleştiricinin karıştırılması ile hazırlanmıştır. Kırmızı çamur partiküllerinin karışıma bir direnç sağladığı tespit edilmiştir.

Kırmızı çamur altın cevherlerinin hazırlanmasında da kullanılmıştır. Altının siyanürizasyonunda bir pH modifikatör olan boksit atık kırmızı çamurunun rölatif etkinliği araştırılmıştır. Sonuçta kırmızı çamurun altın madeni cevherinin pH'sını modifiye etmekte çok etkili olduğu görülmüştür. Altın ihtiva eden bir kırmızı çamur kolaylıkla ayrıştırılabilir [24].

3.5. Kırmızı Çamurun ve Boksit Cevherlerinin Asidik Ortamdaki Çözünürlük Çalışmaları

Boksit cevherlerinin asidik çözeltiler içindeki çözündürme çalışmaları, düşük tenörlü ve yüksek silisli boksit cevherlerinin değerlendirilmesi amacıyla yapılmaktadır. Bazik proseslerdeki silisyum bileşeninin çözünme sonrasında tekrar çöken $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ den ileri gelen problemin asidik proseslerde olmaması dikkate değer bulunmuştur. Böylece yüksek silisli ve düşük tenörlü boksit cevherlerinin ve hatta diğer alüminyum cevherlerinin kullanılmasına imkan veren asidik prosesler araştırma konusu olmuştur. Ayrıca asidik çözündürme sonrasında kısa yoldan farklı alüminyum bileşiklerinin (AlCl_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gibi) ve demir bileşiklerinin (FeCl_3 ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gibi) elde edilebilmesi, ayrıca alüminyum bileşikleri kalsinasyonunun Al_2O_3 üretimine imkan vermesi açısından asidik çalışmalar önem kazanmıştır [29, 30].

Cohen ve Adjemian tarafından 1979 yılında yapılmış olan bu çalışmada; alüminyum cevheri HCl ve H_2SO_4 çözeltileri karışımı kullanılarak çözündürme yapılmıştır. Ele geçen çözeltide HCl gazı doyurularak soğutma sonrasında $\text{AlSO}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristalleri ayrılmış ve 873 K üzerine çıkmayan bir kalsinasyon ile Al_2O_3 üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma şartlarında % 40-60 konsantrasyonunda H_2SO_4 çözeltisi ile atmosferik basınçta ve 5 saatlik sürede kaynatılarak çözündürme yapılmıştır [31].

Çeşitli alüminyum kaynaklarından alumina üretimi amacıyla yüksek sıcaklıkta kalsine edilen cevherler % 30'luk H_2SO_4 çözeltisiyle muamele edilmiştir. Elde edilen çözeltinin kuruluğa kadar buharlaştırılıp kalsinasyonu ile ve tekrar çözündürülmesi ile saf alumina üretilmiştir [29].

Derişik H_2SO_4 kullanılan bir çalışmada 373 K civarında yapılan çözünürlük çalışmalarında alüminli şist, kil, alum taşı ve boksit kullanılarak cevher içindeki mevcut alüminyum oksidin % 95 oranında ekstrakte edilebildiği belirlenmiştir [30].

Az miktarda diasporit ihtiva eden böhmitik boksitlerden alumina üretimi için yapılan bir çalışmada, cevher önce % 15'lik sülfürik asit çözeltisiyle atmosferik basınçta ve kaynama noktasına yakın sıcaklıkta 2 saat süre ile çözündürülerek demir oksitler liç edilmiştir. Cevherdeki alüminanın büyük bir kısmı % 30'luk H_2SO_4 özeltisiyle basınç altında daha yüksek bir sıcaklıkta ikinci bir işlemlle çözündürme yapılmıştır. % 99,75 saflıktaki Al_2O_3 % 85 verimle elde edilmiştir [32].

Kırmızı amur numunesi üzerinde yapılmış bu çalışmada kırmızı çamurun hidroklorik asit çözeltisindeki çözünürlüğü incelenmiştir. Buna göre; uygun asit konsantrasyonunun 6M, gerekli kalsinasyon sıcaklığının 1173 K, optimum çözündürme süresinin 3 saat olduğu tespit edilirken demir bileşenin % 97 ve alüminyum bileşenin % 52,2 civarında çözünme olduğu görülmüştür [4].

Rand tarafından abrasiv alumina üretimi amacıyla yapılmış bir çalışmada boksit cevherleri H_2SO_4 ile muamele edilmiş ve ele geçen özeltiden $Al_2(SO_4)_3$ ayrılarak, SO_3 ve alumina vermek üzere 1283 K sıcaklığında ve sonra da alumina vermek üzere 1623 – 1823 K sıcaklığında kalsine edilmiştir. Kullanılan % 35 H_2SO_4 özeltisi ile 378 K sıcaklığında çözündürme yapılmıştır [33].

Yang ve Ready tarafından yapılmış olan US patentinde 75 – 78 g Al_2O_3 , 8 – 16 g Fe_2O_3 , 7 – 9 g silika, 4 g TiO_2 ihtiva eden 200 g boksit cevheri 20 g H_2SO_4 ihtiva eden derişik asit ile karıştırılarak paslanmaz çelikte önce buharlaştırma ve sonra da 823 K de kalsinasyon yapılmıştır. Elde edilen ürün kolonlara doldurularak $AlCl_3$ mevcudiyetinde alkil benzenlerin adsorpsiyonu incelenmiştir [34].

Sutyryn tarafından yapılmış olan bu çalışmada düşük tenörlü kaolinli, gibsitik boksitler 823 K de kalsine edilmiş, 150 g/L konsantrasyonundaki HNO_3 özeltisi ile basınçlı ortamda ve 433-473 K sıcaklığında liç edilmiştir. % 85 civarında bir verim

elde edilerek ele geçen $Al(NO_3)_3$ çözeltisinde hidrolitik çökeltme ile alüminyum ayrılmıştır [35].

Kasliwal tarafından liç ortamında yapılan bir çalışmada kırmızı çamurdaki alüminanın % çözünürlüğü üzerine, kavurma zamanı ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır [36].

Vachon ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; sülfürik asit, sitrik ve okzalik asit karışımları kullanılarak kırmızı çamurun kimyasal liçingi ile alüminyum % 96'sının geri kazanılabildiği görülmüştür [37].

E. Şayan ve M. Bayramoğlu tarafından yapılan bir çalışmada H_2SO_4 ile kırmızı çamurda bulunan titanyum liç edilmiştir. TiO_2 nin elde edilmesinde sıcaklığın, liç süresinin, asit konsantrasyonunun, katı-sıvı oranının ve karıştırma zamanının etkili olduğu görülmüştür [38].

Çalışmaların devamında, titanyumun sülfürik asit liçinde ultrasound gücünün etkisi araştırılmıştır. TiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 ün eldesinde ultrasound gücü, sıcaklık, liç süresi, asit konsantrasyonu ve katı - sıvı oranı etkileyici parametreler olsada, asit konsantrasyonu ve sıcaklık TiO_2 'nin liç edilmesinde en önemli faktördür. Ultrasound kullanıldığında TiO_2 'nin kazanılmasında % 20 artış gözlenmiştir [39].

BÖLÜM 4. ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

Kimyasal reaksiyonlar genel olarak homojen ve heterojen olmak üzere iki grupta incelenebilmektedir. Homojen reaksiyonlar tek bir fazda meydana gelirken, heterojen reaksiyonlar birden fazla fazda gerçekleşmektedir. Cevher çözünme reaksiyonları katı – sıvı veya katı – gaz – sıvı fazlarında cereyan etmekte olup heterojen reaksiyon özelliği göstermektedirler. Katı–sıvı çözünme reaksiyonlarına örnek olarak cevherlerin asit, baz veya tuz çözünmesi verilebilirken katı – sıvı – gaz heterojen çözünme reaksiyonları için bir sıvı çözücü ile karıştırılmasından sonra Cl_2 , SO_2 ve bunun gibi gazların süspansiyona gönderilerek yapılan çalışmalar gösterilebilir [1].

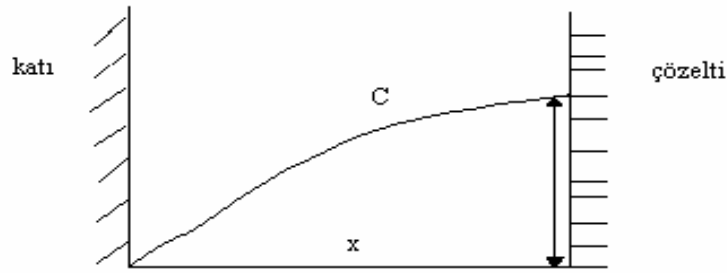
Çözünme reaksiyonlarının kinetik incelemesinde reaksiyon hızını kontrol eden olaylar aşağıdaki şekilde belirtilmiştir [40, 41].

- a) Katı tanecik çevresindeki akışkanın oluşturduğu film içinden reaktifin difüzyonu (Sınır film difüzyonu)
- b) Akışkan ve katı arasındaki arayüzey kimyasal reaksiyonu (Arayüzey kimyasal reaksiyonu)
- c) Reaksiyon ürününün oluşturduğu gözenekli katı ve akışkanın oluşturduğu film içinden reaktif ve ürünlerin difüzyonu (Ürün fazı difüzyonu)

Bir çözünme reaksiyonunda sınır film difüzyonu, arayüzey kimyasal reaksiyonu veya ürün fazı difüzyonu kinetik açıdan bütün çözünme olayında etkili olabilmektedir. Difüzyon fiziksel bir olay olup çözünme esnasında daha düşük aktivasyon enerjisi gerektirirken arayüzey kimyasal reaksiyonu ise daha yüksek aktivasyon enerjisi gerektirmektedir [41, 42].

4.1. Sınır Film Difüzyonu

Difüzyon, bir faz içinde konsantrasyonun eşit olma eğilimini gösteren bir prosestir. Katı-çözelti ortamlarda katı yüzeyindeki çözelti fazında, konsantrasyon farkı oluşabilmektedir. Şekil 4.1'de katı-çözelti arayüzey konsantrasyon değişimi verilmiştir [40]. Şekil 4.1'den de anlaşıldığı üzere katıya daha yakın yerde daha düşük konsantrasyon ve uzakta daha yüksek konsantrasyon olabilmektedir. Bu konsantrasyon farkından dolayı difüzyon söz konusudur.



Şekil 4.1. Katı-çözelti arayüzey konsantrasyon değişimi

Sınır film difüzyon kontrollü reaksiyonlar için genel kinetik ifade (4.1) ile gösterilmiştir. Buna göre, α ; reaksiyon boyunca reaksiyona giren maddelerin dönüşüm kesrini, k' ; gözlenen hız sabitini, t ; zamanı ifade etmektedir.

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = k'.t \quad (4.1)$$

Bu durumda çözücü konsantrasyonu (C), yüksek konsantrasyonlar için sabit olup, yine sabit küresel taneciğin başlangıç yarıçapı (r_0) dikkate alınarak $1-(1-\alpha)^{1/3}$ ile t arasında çizilecek grafikler lineer olacak ve bu grafik eğimleri ise k' gözlenen hız sabitlerini verecektir [11, 40].

Bir katının çözünmesi sırasında katı taneciğin sahip olduğu geometri şekline (düz levha, küresel, silindirik ve kübik) göre reaksiyon boyunca alan (A) değişkenlik gösterebilmektedir. Difüzyon kontrollü reaksiyonlar için değişik tanecik yapısına göre türetilmiş kinetik ifadeler (4.2-6) denklemleri ile gösterilmiştir [11, 40, 42].

$$\text{Düz levha} \quad ; \quad \alpha^2 = k't \quad (\text{tek boyutlu difüzyon}) \quad (4.2)$$

$$\text{Silindirik, tel} \quad ; \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k't \quad (L \gg r) \quad (4.3)$$

$$\text{Silindirik} \quad ; \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k't \quad (L = r) \quad (4.4)$$

$$\text{Küresel} \quad ; \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k't \quad (4.5)$$

$$\text{Kübik} \quad ; \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k't \quad (4.6)$$

4.2. Arayüzey Kimyasal Reaksiyonu

Küresel geometriye sahip bir katı ile akışkan arasındaki kimyasal olayın arayüzey reaksiyon kontrollü kinetik ifadesi (4.7) eşitliği ile gösterilebilir.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k'.t \quad (4.7)$$

Bu kinetik ifade türetilirken katının küresel geometriye sahip, akışkan reaktife göre birinci mertebeye reaksiyon, akışkan konsantrasyonu sabit ve katının taneciğinin başlangıç yarıçapı sabit olduğu göz önüne alınmıştır.

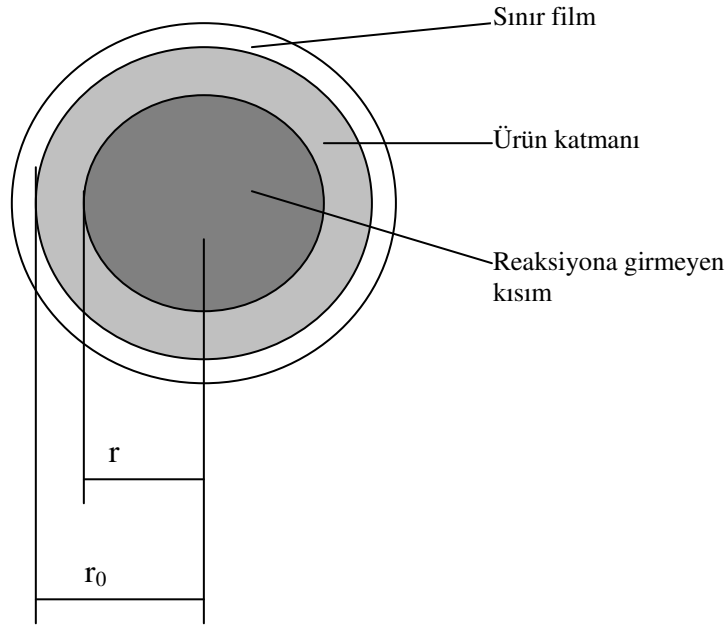
Görüldüğü gibi sınır film difüzyonu kontrollü reaksiyonların kinetik ifadesi ile arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü reaksiyonların kinetik ifadesi matematiksel olarak benzerdir. Ancak farklılık aktivasyon enerjilerinde ortaya çıkmaktadır. Sınır film difüzyon kontrollü reaksiyonların aktivasyon enerjileri daha düşüktür. Diğer taraftan difüzyon kontrollü kinetikte karıştırma veya akış hızı etkili olurken, arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü kinetikte sıcaklık etkili olmaktadır [43, 44].

Akışkanın reaktife göre birinci mertebeye reaksiyon olduğu göz önüne alındığında, bununla ilgili kinetik ifade (4.8) ile gösterilebilir.

$$-\ln(1 - \alpha) = k.t \quad (4.8)$$

4.3. Ürün Katmanındaki Difüzyon

Bazı katı-akışkan reaksiyonlarda reaksiyon sonunda katı ürün oluşabilmekte veya bazı katı bileşenler reaksiyona girmeden geriye kalan bir tabaka oluşabilmektedir. Bu tabaka reaksiyona girmemiş kısımdan ayrılmadan kaldığında reaksiyon hızını etkilemektedir. Bu tabaka içinden reaktif ve ürünlerin difüzyonu etkili olmaktadır. Bu katı ürün veya reaksiyon vermeyen bileşenlerin oluşturduğu tabaka gözenekli bir yapıya sahipse reaktif ve ürünlerin difüzyonu pek az bir dirençle karşılaşırken, gözeneksiz olduğunda difüzyona karşı önemli bir direnç söz konusudur. Katı ürün tabakasının meydana geldiği bir proses reaksiyonun herhangi bir anı için katı taneciğin kesiti Şekil 4.2’de verilmiştir [42, 45].



Şekil 4.2. Bir katı taneciğin reaksiyon esnasındaki kesiti

Ürün katmanının oluştuğu bir katı-akışkan reaksiyonda ürün tabakasında reaktif ve ürünlerin difüzyonu bütün bir prosesin hızını kontrol edebilir. Bu durumda katı taneciğin başlangıç yarıçapı (r_0) sabit olup, reaksiyona girmemiş kısmın yarı çapı reaksiyon esnasında değişkendir. Bundan dolayı oluşan ürün katmanı kalınlığı olan (r_0-r) değeri de değişken olacaktır. Bu durum dikkate alınarak ürün katmanındaki difüzyon için kinetik ifadeler genel olarak (4.9) ve (4.10) denklemi ile verilebilir.

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = k'.t \quad (4.9)$$

$$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = k'.t \quad (4.10)$$

4.4. Birden Fazla Adımın Kontrol Ettiği Kinetik İfade

Bir katı-akışkan reaksiyonunda reaksiyon hızı sınır film difüzyonu, arayüzey kimyasal reaksiyonu ve ürün katmanı difüzyonunun birlikte kontrol ettiği prosesler için verilen kinetik ifade denklem (4.10) ile gösterilmiştir.

$$\frac{\sigma\Delta x}{D_s}\alpha + \frac{3\sigma r_0}{2D'}\left(1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3}\right) + \frac{1}{k_s}\left(1 - (1-\alpha)^{1/3}\right) = \frac{3VC}{r_0}t \quad (4.10)$$

Burada, D_s çözeltideki difüzyon katsayısı, D' katı ürün katmanındaki difüzyon katsayısı, k_s arayüzey kimyasal reaksiyonu hız sabiti, σ stokiometrik faktör, r_0 katı taneciğin başlangıç yarıçapı, V molar hacim, C konsantrasyon, x uzunluk ve α dönüşüm kesri olarak tanımlanmıştır [42].

4.5. Aktivasyon enerjisi (E_a)

Katı-akışkan reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerini hesaplamak mümkündür. Uygun kinetik model ve kinetik denklem kullanılarak k hız sabitleri bulunur. Bulunan bu k hız sabitleri ve Arrhenius denklemi (4.11) yardımıyla reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.11)$$

Bunun için, (4.11) denkleminin tabanına göre logaritması alınır ve $\ln k - \frac{1}{T}$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.12)$$

Aktivasyon enerjisi açısından reaksiyon kinetiği incelendiğinde, aktivasyon enerjisi difüzyon kontrollü proseslerde düşük olurken, arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü proseslerde daha yüksektir. Difüzyon kontrollü proseslerde aktivasyon enerjisi $E_a \leq 25$ kJ/mol olduğu literatürde belirtilmiştir [46, 47].

Genel olarak çözünme kinetiği değerlendirilmesinde sınır film difüzyonu, arayüzey kimyasal reaksiyonu ve ürün katmanı difüzyonu kontrollü prosesler için karşılaştırma Tablo 4.1’de yapılmıştır [47].

Tablo 4.1 Farklı kinetik proseslerin karşılaştırılması

Sınır film difüzyonu	Arayüzey kimyasal reaksiyonu	Ürün katmanı difüzyonu
Karıştırma hızı etkili	Karıştırma hızı etkisiz	Karıştırma hızı etkisiz
$E_a \leq 25$ kJ/mol	E_a yüksek veya düşük	$E_a \leq 25$ kJ/mol
Lineer $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	Lineer $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ Lineer $-\ln(1 - \alpha)$	Lineer $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$ $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Tane büyüklüğü ile ters orantılı hız	Tane büyüklüğü ile ters orantılı hız	Tane büyüklüğü ile ters orantılı hız ve etkili
Reaktif konsantrasyonu ile orantılı	-----	-----
Sıcaklık etkisiz	Sıcaklık etkili	Sıcaklık etkisiz
Hız kütle transferine eşittir.	Hız kütle transferinden yavaştır.	Hız kütle transferine eşittir.

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Numunelerin Temini ve Hazırlanması

Kırmızı çamur numunesi Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nden temin edilmiştir. Belli bir miktar nem içeren kırmızı çamur etüvde 378 K de kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

Kırmızı çamur numunesi havanda öğütüldükten sonra 200 mesh elek altı olacak şekilde elenmiştir. Daha sonra yapılan bütün çalışmalarda bu stok numuneler kullanılmıştır.

5.2. Kimyasal Analizler

Hazırlanan kırmızı çamur numunesi etüvde 378 K sıcaklığında kurutulmuş ve buradan alınan örneklerle kimyasal analizler yapılmıştır. Kimyasal analizler için 1,00 gramlık kırmızı çamur numunesi, potasyum karbonat (K_2CO_3) ile 1073 K de eritiş yapılarak elde edilen kütle, 1/1 HCl çözeltisiyle muamele edilmiştir [48]. Çözünmeyen kısımlar için iki kere kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve HCl ilave edilmiştir. Daha sonra bu karışıma aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

5.2.1. SiO₂ tayini

Numunenin çözündürme işlemlerinin ardından hidroklorik asit çözeltisi ile muamele edilen karışım bir süre kaynatıldıktan sonra süzölmüş ve kalan katı kısımda SiO₂ tayin edilmiştir. Bunun için süzgeç kağıdı ve içindeki muhteviyatı bir platin krozede 1173 K'de sabit tartıma gelinceye kadar kızdırılmıştır. İşlem sonunda platin krozede bulunan kütle tartımı belirlenmiş (A) ve kroze içindeki kütle üzerine 3-5 damla H₂SO₄ ve 15 mL HF ilave edilmiştir. Karışım hotplate üzerinde çeker ocakta beyaz

dumanların sona ermesine kadar buharlaştırılmıştır. H_2SO_4 ve HF ilave edilip ikinci bir buharlaştırma yapıldıktan sonra kalan kütle 1173 K'de tekrar sabit tartıma getirilerek ağırlığı tespit edilmiştir (B). SiO_2 HF ile kaynatıldığında oluşan SiF_4 ün buharlaşarak kantitatif olarak ayrıldığı bilinmektedir. A ve B tartımı arasındaki farktan HF ile buharlaşan SiO_2 miktarı bulunmuştur.

SiO_2 tayini yapıldıktan sonra kalan oksitler üzerinde ikinci bir çözünürleştirme potasyum piro sülfat ($K_2S_2O_7$) ile yapılmıştır. Elde edilen çözelti ilk çözünürleştirme sonundaki çözelti ile birleştirilerek belli bir hacme tamamlanmıştır. Bu stok çözelti diğer kimyasal analizler için kullanılmıştır [48].

5.2.2. Al_2O_3 - Fe_2O_3 - TiO_2 bütünüün tayini

SiO_2 tayini yapıldıktan sonra elde edilen toplam ana çözültiden belirli bir hacim alınmıştır. Alınan çözültiye 5 mL % 3 lük H_2O_2 ilave edilerek bulunabilecek mevcut Fe^{+2} ve Ti^{+3} iyonlarının Fe^{+3} ve Ti^{+4} iyonlarına yükseltgenmesi sağlanmıştır. Çözültideki Al^{+3} , Fe^{+3} , Ti^{+4} iyonları amonyak ve amonyum klorür tamponunda çöktürülmüş, elde edilen çökelek süzülerek ayrılıp, önce kurutulmuş ve dikkatli olarak 1173 K sıcaklığında yakılmıştır. Bu şekilde yapılan bir gravimetrik analizle cevher içindeki Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve TiO_2 bütünüünün oranı hesaplanmıştır [49].

5.2.3. Fe_2O_3 tayini

Ana çözültiden alınan belirli bir hacim kullanılarak çözülti içindeki Fe^{+3} volumetrik olarak tayin edilmiştir. Bulunan sonuçtan numune içindeki toplam demir oksitler Fe_2O_3 'e eşdeğer olacak şekilde hesaplanmıştır. Fe^{+3} nın volumetrik analizi, 5-sülfosalisilik asit indikatörlüğünde pH=2,5 da EDTA (Etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu) kullanılarak kompleksometrik olarak yapılmıştır. Renk dönümü koyu kırmızıdan açık sarıya olması ve titrasyon şartlarında Al^{+3} iyonu ile EDTA çözültisinin kompleks oluşturmaması nedeniyle Fe^{+3} tayini kolaylıkla yapılabilmektedir [50, 51].

5.2.4. Al₂O₃ tayini

Fe⁺³ iyonunun kompleksometrik titrasyonundan kalan açık sarı renkli çözeltide Al⁺³ iyonu yine EDTA ile kompleksometrik olarak tayin edilmiştir. Ancak tayin için çözeltiye 0,1 M EDTA çözeltisinin fazlası ilave edilerek, birkaç dakika kaynatılmış ve reaksiyona girmeyen EDTA, 0,1 M ZnSO₄ çözeltisiyle, pH= 5 de ksilen oranj indikatörlüğünde geri titre edilmiştir. Bulunan Al⁺³ miktarından cevherdeki Al₂O₃ oranı hesaplanmıştır [51].

5.2.5. TiO₂ tayini

Cevher içindeki TiO₂ oranı, gravimetrik analizle tayin edilen Al₂O₃, Fe₂O₃ ve TiO₂ bütünüünün miktarından, ard arda volumetrik analizle tayin edilen Fe₂O₃ ve Al₂O₃ toplam miktarı çıkarılarak hesaplanmıştır [51].

5.2.6. CaO tayini

Numunenin eritiş ile çözündürülmesinden sonra elde edilen stok çözeltide Ca⁺² tayini yapılmıştır. Tayinler Shimadzu marka atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile yapılmıştır. Bulunan sonuçlardan numunedeki % CaO hesaplanmıştır

5.2.7. Na₂O tayini

Numunenin çözündürülmesinden sonra ele geçen ana stok çözeltide Na⁺ tayini yapılmıştır. Tayinler Shimadzu marka atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile yapılmıştır. Bulunan sonuçlardan numunedeki % Na₂O hesaplanmıştır.

5.2.8. Kızdırma kaybı

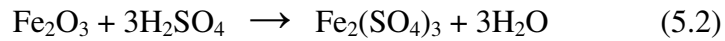
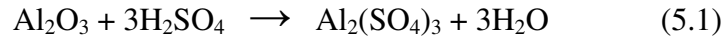
378 K sıcaklığında kurutulmuş kırmızı çamur numunesinden belirli bir miktar tartım alınarak 1373 K sıcaklığında, 2 saat süre ile kalsine edilmiştir. Dehidratasyon veya dekompozisyondan ileri gelen ağırlık azalması % kızdırma kaybı olarak hesaplanmıştır.

5.3. Kalsinasyon Çalışmaları

Kalsinasyon ya da termal analiz çalışmaları statik şekilde yapılmıştır. Statik metot ile yapılan çalışmalarda gene 378 K de kurutulmuş kırmızı çamur numuneleri 473, 573, 673, 773, 873, 973, 1073, 1173, 1273 K sıcaklıklarında 1, 2, 3, 4, saatlik sürelerde kalsine edilmiştir. Tespit edilen sıcaklık ve süreler için numunedeki ağırlık azalmaları belirlenmiştir.

5.4. Çözünürlük Çalışmaları

Kırmızı çamur numunesi üzerinde yapılan çözünürlük çalışmalarında sülfürik asit kullanılmıştır. Çözünürlük üzerine karıştırma hızının ve katı/sıvı oranının etkisi incelenirken saf su kullanılmıştır. Bu çalışmalarda numunenin çözünürlüğünde karıştırma hızının ve katı/sıvı oranının etkisi, kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi, sülfürik asit konsantrasyonu, çözünme süresi ve sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Çözünme esnasında numunedeki Al_2O_3 ve Fe_2O_3 ile sülfürik asit arasındaki reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



5.4.1. Çözünürlük üzerine katı/sıvı oranının etkisi

Bu aşamada çözünürlük üzerine katı/sıvı oranının etkisi incelenmiştir. Bunun için numuneden 1, 2, 3, 4, 5, ve 10 gram örnekler alınıp 100 mL saf suda çözündürülmüştür. Çözündürme süresi 30 dakikadır. Siyah bant süzgeç kağıdından numuneler süzülüş, kurutulmuş ve ağırlıkları kaydedilmiştir. Gerekli hesaplamalar yapıp % çözünürlük değerleri bulunmuştur.

5.4.2. Çözünürlük üzerine karıştırma hızının etkisi

Bu aşamada çözünürlük üzerine karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Bunun için 3 deneme yapılmıştır. 1,00 gram kırmızı çamur numunesi alınıp 100 mL saf su ilave edilmiştir. Sıcaklık 343 K'e ayarlanıp ilk numunede karıştırıcının hızı 300 rpm olarak ayarlanmıştır. İkinci numunede motor hızı 400 rpm, üçüncü numunede ise 600 rpm ayarlanmıştır. Karıştırma süresi 15 dakikadır. Karıştırma sonrası numuneler süzülüş, kurutulmuş ve ağırlık azalmaları hesaplanmıştır.

5.4.3. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin çözünürlüğe etkisi

Kalsinasyon çalışmalarında elde edilen farklı sıcaklık ve sürelerde kalsine edilmiş ürünlerin her biri için sülfürik asitteki çözünürlüğü incelenmiştir. Böyle bir çalışma için her kalsine üründen alınan 0,5 gramlık tartım, 100 mL 2M H₂SO₄ çözeltisi ile 2 saatlik bir sürede ve oda sıcaklığında çözülmeye tabi tutulmuştur. Çözündürme bir beher içinde mağnetik karıştırıcı ile sabit bir karıştırma hızında yapılmış ve işlem sonunda çözülmeyen kısım Gooch krozesinde süzülerek tartımı alınmıştır. Elde edilen en uygun çözümlenin olduğu kalsinasyon sıcaklığı ve süresi tespit edilmiştir.

5.4.4. Sülfürik asit konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi

Bu çalışmada bölüm 5.4.3 de tespit edilen uygun kalsinasyon sıcaklığı ve süresinde hazırlanan kalsine üründen alınan 1,00 gramlık örnekler kullanılmıştır. 2 M, 4 M, 6 M, 8 M ve 10 M konsantrasyonlarda 100 mL H₂SO₄ çözeltileri hazırlanmıştır. 298 K ve 378 K'de (kaynama noktası) 30 dakika mağnetik karıştırıcı ile sabit karıştırma hızında çözümlendirme yapılmıştır. İşlem sonunda numuneler Gooch krozesinde süzülüş ve süzüntü belli bir hacme tamamlanmıştır. Buradan alınan numunelerde çözeltiliye geçen Fe₂O₃ ve Al₂O₃ miktarları hesaplanmıştır. Bu hesaplara göre çözümlenin en fazla olduğu asit konsantrasyonu belirlenmiştir.

5.4.5. Çözünme sıcaklığı ve süresinin çözünürlüğe etkisi

Daha önce belirlenmiş olan 873 K sıcaklık ve 1 saat sürede hazırlanan kalsine kırmızı çamur numunesinin ve gene daha önce belirlenmiş olan 100 mL 6M H₂SO₄ çözeltisindeki, çözünürlükleri bu kez çözünme sıcaklık ve süresi değiştirilerek incelenmiştir. Bu safhada, belirtilen kalsine üründen 1,00 gramlık tartımlar alınarak 298, 313, 333, 353 ve 378 K sıcaklıkları ve bu sıcaklıkların her birinde 15, 30, 60 ve 90 dakika sürelerde çözünürlük çalışmaları yapılmıştır. Farklı sıcaklıklar ve farklı çözünme sürelerinde elde edilen çözeltilerde Al⁺³ ve Fe⁺³ miktarları tayin edilerek, orijinal kırmızı çamur numunesindeki Al₂O₃ ve Fe₂O₃ 'in ne oranda çözeltiliye geçtiği hesaplanmıştır.

5.4.6. Çözünme kinetiğinin incelenmesi

Farklı sıcaklık ve süreler için yapılmış olan çözünürlük çalışmaları elde edilen % çözünürlük değerleri α çözünme kesrine dönüştürülmüştür. Bu α değerleri, literatürden alınan (Bölüm 4) kinetik denklemlere uygulanarak demir ve alüminyumun ayrı ayrı çözünme aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Kinetik denklemin seçimi regresyon analizine göre yapılmıştır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR

6.1. Kırmızı Çamurun Kimyasal Analizi

Çalışmalarda kullanılan kırmızı çamur numunesinin kimyasal analizi yapılmış ve bulunan sonuçlar Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1. Orijinal kırmızı çamurun kimyasal bileşimi

Bileşen	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	Kızdırma kaybı
% Miktar	14,99	34,02	23,06	4,80	0,06	13,50	8,66

Sülfürik asit konsantrasyonunun ve çözünme sıcaklığı ile süresinin çözünürlüğe olan etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda kullanılan kırmızı çamur numunesinin 873 K sıcaklığında 1 saat kalsine edilmiş halinin teorik kimyasal bileşimi Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2. 873 K 1 saat kalsine kırmızı çamurun teorik kimyasal bileşimi

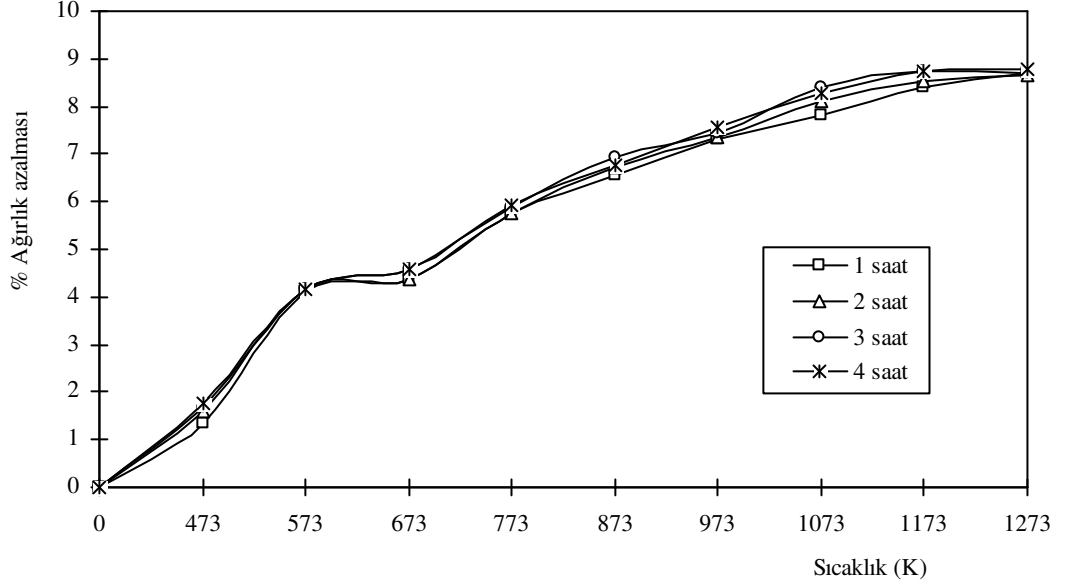
Bileşen	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	Kızdırma kaybı
% Miktar	15,95	36,21	24,55	5,11	0,06	14,37	3,70

6.2. Kalsinasyon Çalışmaları

Kırmızı çamur numunesi kalsine edildiğinde farklı sıcaklıklarda farklı ağırlık azalmalarına uğramaktadır. Kalsinasyon şartlarının çözünürlük üzerine etkisini inceleyebilmek amacıyla 473, 573, 673, 773, 873, 973, 1073, 1173 ve 1273 K sıcaklıklarında 1, 2, 3 ve 4 saatlik sürelerde önce kalsine edilmiştir. Kalsinasyon çalışmalarında elde edilen % ağırlık azalmaları kaydedilmiş ve sonuçlar Tablo 6.3’de verilmiştir. Bu ağırlık azalmaları aynı zamanda grafik halinde Şekil 6.1’de gösterilmektedir.

Tablo 6.3. Kırmızı çamurun sıcaklık ve süreye bağlı olarak % ağırlık azalmaları

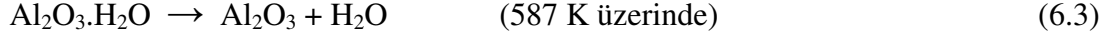
Kalsinasyon süresi (saat)	Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak % ağırlık azalmaları								
	473 K	573 K	673 K	773 K	873 K	973 K	1073 K	1173 K	1273 K
1	1,33	4,13	4,35	5,74	6,56	7,30	7,80	8,40	8,71
2	1,60	4,14	4,38	5,75	6,72	7,37	8,13	8,52	8,66
3	1,66	4,15	4,57	5,88	6,93	7,42	8,40	8,75	8,69
4	1,75	4,18	4,58	5,92	6,77	7,55	8,28	8,76	8,78



Şekil 6.1. Kırmızı çamurun sıcaklık ve süreye bağlı olarak % ağırlık azalması

Yapılan kalsinasyon çalışmalarında ortaya çıkan ağırlık azalmalarına göre mineral, yapısındaki kristal suyunun büyük bir kısmını 587 K de vermektedir. Bu durum 673 K de hemen hemen durarak mineral kısmı bir kararlılık kazanmaktadır. Geotit formundaki ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya $\text{FeO}(\text{OH})$) mineral bünyesindeki 1 mol kristal suyunu 630 K civarında verirken, trihidratik alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 2 mol kristal suyunu 587 K de vermektedir. 873 K den sonra 1 mol den daha az kalan kristal suyu ise geniş sıcaklık aralıklarında ve uzun sürede ayrılır. Daha yüksek sıcaklıklarda minerolojik yapıyı oluşturan uçucu maddeler ayrılmaya devam etmektedir [52]. Karbonatların dekompozisyonu ve oksitler arasındaki reaksiyon ile oksijen çıkışı yüksek sıcaklıklarda ağırlık azalmalarına neden olabilmektedir.





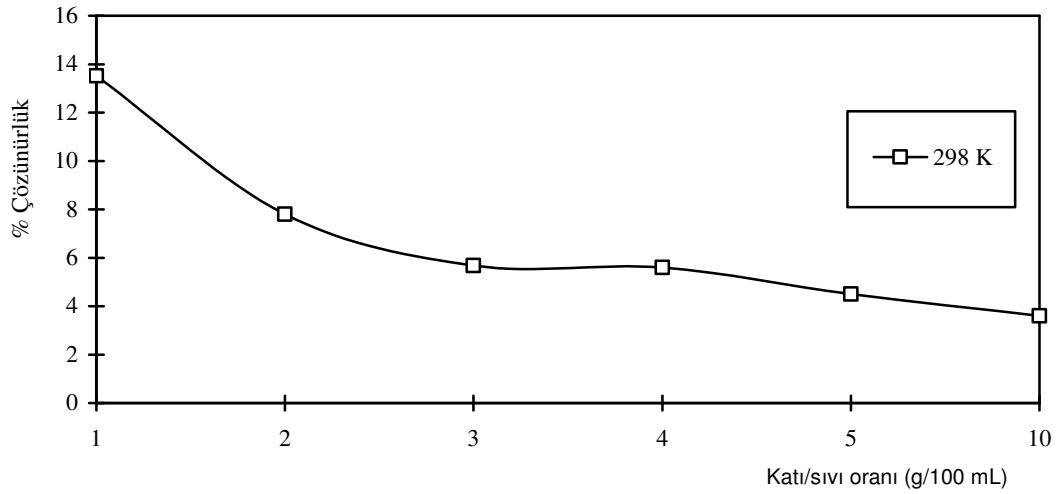
6.3.Çözünürlük Çalışmaları

6.3.1.Çözünürlük üzerine katı / sıvı oranının etkisi

Bu çalışmada katı/sıvı oranının çözünürlüğe etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 1, 2, 3, 4, 5 ve 10 gramlık numuneler alınmış ve oda sıcaklığında 100 mL suda 30 dakika süreyle sabit karıştırma hızında çözündürme çalışmaları yapılmıştır. Katı/sıvı oranı ile ilgili çalışma sonuçları Tablo 6.4 ve Şekil 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.4. Çözünürlük üzerine katı/sıvı oranının etkisi (100 mL suda 30 dk.,298 K)

Katı/sıvı oranı (g/100 mL çözelti)	% Çözünürlük
1	13,52
2	7,80
3	5,67
4	5,75
5	4,50
10	2,35



Şekil 6.2. Çözünürlük üzerine katı / sıvı oranının etkisi

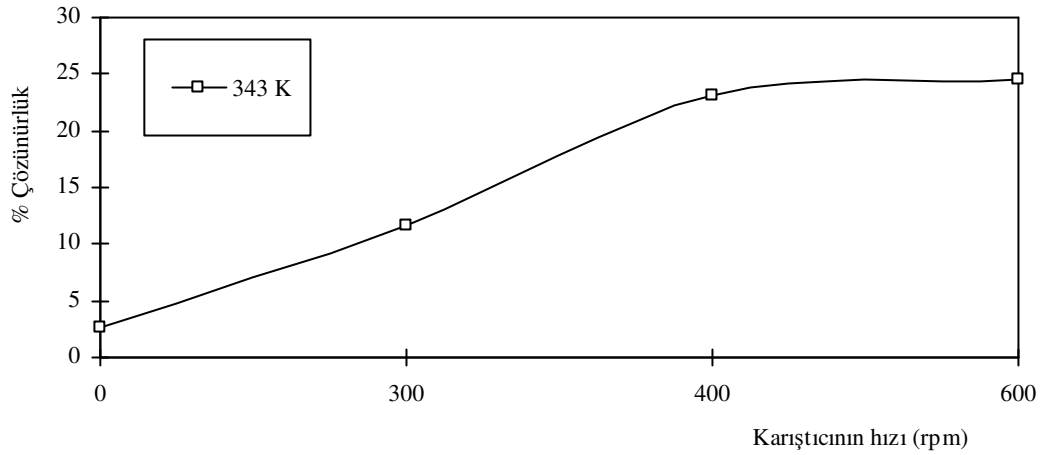
Şekil 6.2'deki eğriler incelendiğinde katı-sıvı oranı arttıkça, kırmızı çamurun çözünürlüğünün azaldığı görülmektedir. En yüksek çözünürlük en düşük katı miktarı olan 1 gramlık çalışmada % 13,52 olarak bulunmuştur.

6.3.2. Çözünürlük üzerine karıştırma hızının etkisi

Bu çalışmada karıştırma hızının kırmızı çamurun çözünürlüğüne olan etkisi incelenmiş. Bu amaçla belli miktarlarda alınan numuneler 343 K de 100 mL suda 300, 400 ve 600 rpm karıştırma hızlarında 15 dakika süre ile karıştırılmıştır. Yapılan çözündürme çalışmalarının sonunda elde edilen sonuçlar Tablo 6.5 ve Şekil 6.3'de verilmiştir.

Tablo 6.5. Çözünürlük üzerine karıştırma hızının etkisi (343 K' de 100 mL suda, 15 dk)

Karıştırma hızı (rpm)	% Çözünürlük
300	11,69
400	23,18
600	24,53



Şekil 6.3. Çözünürlük üzerine karıştırma hızının etkisi

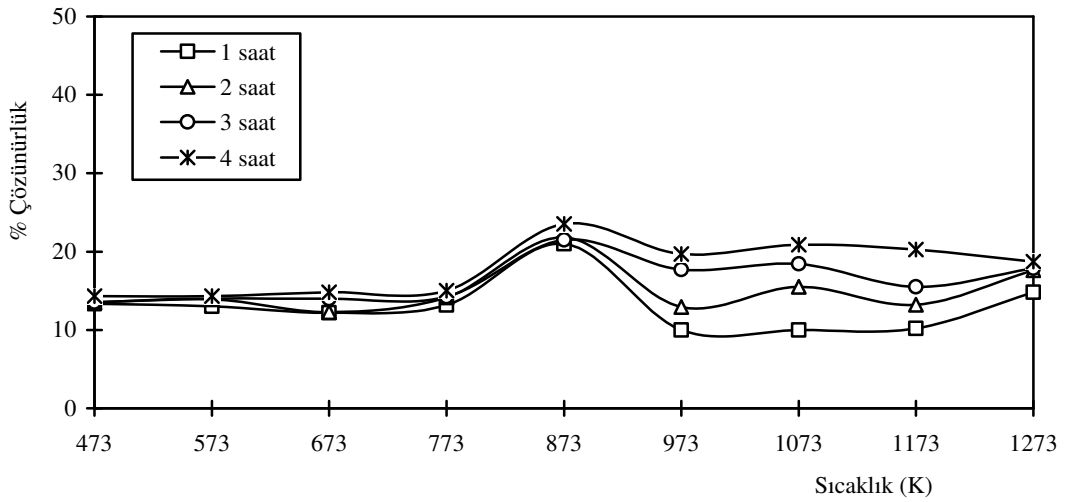
Şekil 6.3 incelendiğinde karıştırma hızının 400 rpm'e kadar etkili olduğu, üzerinde ise etkisinin az olduğu görülmektedir. Karıştırma hızının 400 rpm üzerinde etkisinin az olması çözünmenin difüzyon kontrollü olmadığını ortaya koymaktadır. 400 rpm üstünde katı-çözelti faz arasında kararlı ve durgun bir yapı oluştuğu görülmektedir.

6.3.3. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin çözünürlüğe etkisi

Kırmızı çamurun çözünürlük çalışmalarında öncelikle gerekli kalsinasyon şartları araştırılmış olup, 473, 573, 673, 773, 873, 1073, 1173 ve 1273 K sıcaklıklarında 1, 2, 3, ve 4 saatlik sürelerde kalsine ürünler elde edilmiştir. Bu ürünler 100 mL ve 2M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak oda sıcaklığında ve 2 saat çözündürme süresindeki çözünürlükleri incelenmiş ve % çözünürlük değerleri Tablo 6.6'da verilmiştir. 1, 2, 3 ve 4 saatlik kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak % çözünürlük değişimi Şekil 6.4'de verilmiştir.

Tablo 6.6. Kalsinasyon sıcaklık ve süresine bağlı olarak kırmızı çamurun % çözünürlük değerleri

Kalsinasyon süresi (saat)	Kalsinasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak % çözünürlük değerleri								
	473 K	573 K	673 K	773 K	873 K	973 K	1073 K	1173 K	1273 K
1	13,32	13,00	12,18	13,16	21,02	10,00	10,00	10,20	14,80
2	13,48	13,90	12,28	14,16	21,80	12,92	15,50	13,20	17,60
3	13,56	14,00	14,00	14,22	21,50	17,70	18,42	15,48	17,88
4	14,32	14,30	14,80	15,00	23,52	19,70	20,88	20,26	18,70



Şekil 6.4. Kalsinasyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak % çözünürlük değişimi

Yapılan çalışmalar sonunda en az % 13,00 ve en çok % 23,52 oranında çözünme olduğu gözlenmiştir. Şekil 6.4 incelendiğinde 873 K'de çözünürlüğün en yüksek olduğu görülmekte ve diğer sıcaklıklar arasındaki çözünürlük farklarından daha yüksek olduğu dikkati çekmektedir. 873 K sıcaklıkta kalsinasyon sırasında da önemli

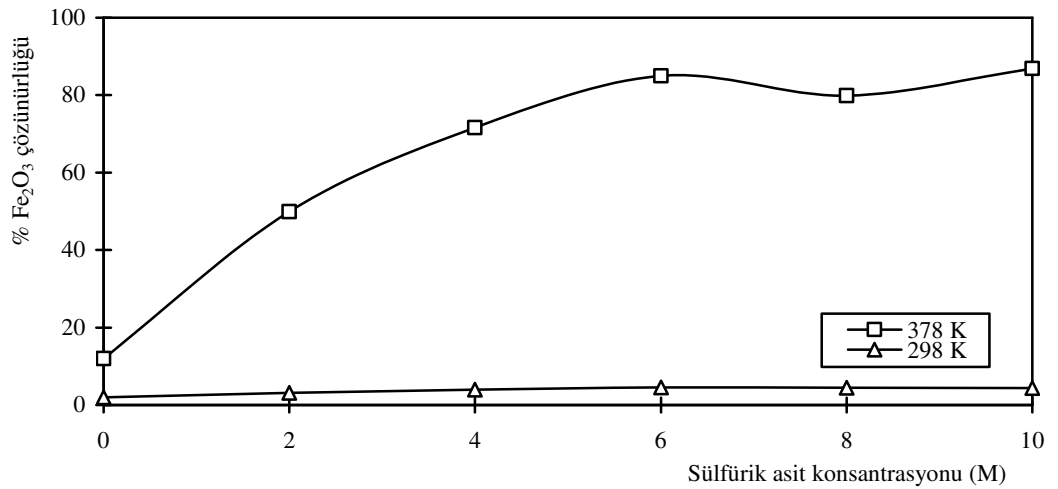
oranda (% 6,56 - 6,77) bir ağırlık azalması olmuştur. Böylece asit konsantrasyonu, çözünme sıcaklığı ve süresinin çözünürlüğe olan etkisinin incelenmesinde en uygun kalsinasyon sıcaklığının 873 K de 1 saatlik sürenin yeterli olduğu anlaşılmıştır.

6.3.4. Sülfürik asit konsantrasyonunun incelenmesi

873 K sıcaklığında 1 saat süre ile kalsine edilmiş kırmızı çamur numunesinin 2, 4, 6, 8 ve 10 M H₂SO₄ çözeltilerindeki çözünürlüğü incelenmiştir. Her çalışmada 1 gram kırmızı çamur numunesi ve 100 mL H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak 378 K (kaynama noktası) ve 298 K de, sabit karıştırma hızında ve 30 dakika sürede çalışılmıştır. Numuneler süzülüş ve süzüntü belli bir hacme tamamlanmıştır. Stok çözeltilerden alınan belli hacimdeki çözeltilerde Fe⁺³ ve Al⁺³ tayinleri yapılmıştır. Böylece çözeltilere geçen Fe₂O₃ ve Al₂O₃ miktarları hesaplanmış, bulunan sonuçlar Tablo 6.7 ve Tablo 6.8 'de gösterilmiştir. Ayrıca grafik halinde Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.7. Fe₂O₃ in çözünürlüğünün asit konsantrasyonuna göre değişimi (t=30 dk)

Çözündürme sıcaklığı (K)	H ₂ SO ₄ konsantrasyonuna göre Fe ₂ O ₃ in % çözünürlüğü				
	2 M	4 M	6 M	8 M	10 M
378	49,94	71,58	85,0	79,86	86,9
298	3,16	3,95	4,57	4,43	4,39

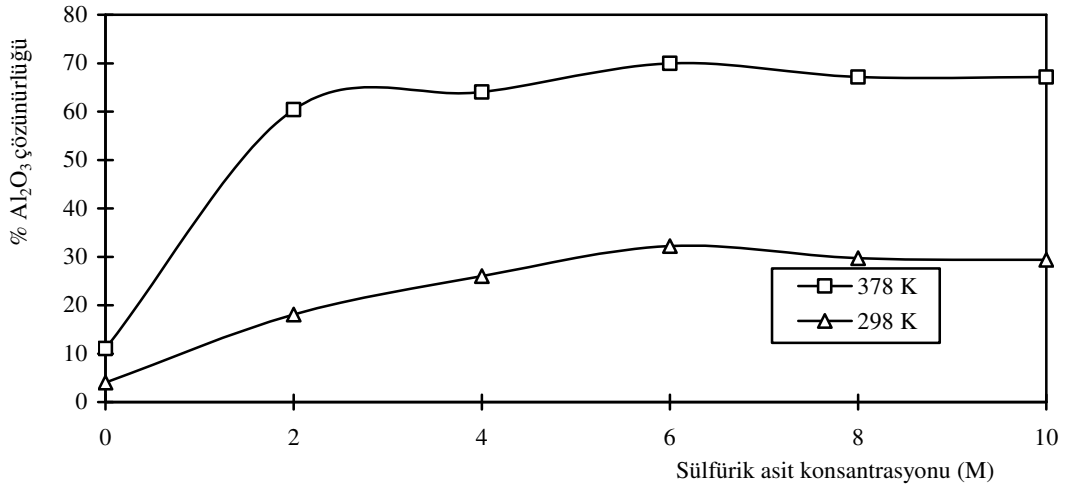


Şekil 6.5. H₂SO₄ konsantrasyonunun Fe₂O₃ in çözünürlüğüne etkisi

Şekil 6.5 incelendiğinde demir çözünürlüğünün sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olarak belirgin bir değişim gösterdiği görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda örneğin 298 K de demir çözünürlüğünde belirgin bir değişme gözlenmezken, sıcaklık arttığında (378 K'de) demirin çözünürlüğü % 86 değerine kadar ulaşmaktadır. Düşük sıcaklıklarda düşük çözünürlük elde edildiğinden uygun H₂SO₄ konsantrasyonunun belirlenmesinde yüksek sıcaklıkta (378 K) çalışılmıştır.

Tablo 6.8. Al₂O₃ in çözünürlüğünün asit konsantrasyonuna göre değişimi (t=30 dk)

Çözündürme sıcaklığı (K)	H ₂ SO ₄ konsantrasyonuna göre Al ₂ O ₃ in % çözünürlüğü				
	2 M	4 M	6 M	8 M	10 M
378	60,4	64,0	70,0	64,0	64,0
298	18,1	25,98	32,19	29,7	29,4



Şekil 6.6. H₂SO₄ konsantrasyonunun Al₂O₃ in çözünürlüğüne etkisi

Şekil 6.6 incelendiğinde oda sıcaklığında alüminyumun çözünürlüğünün demirin çözünürlüğüne oranla daha fazla olduğu görülmektedir. Fakat yüksek sıcaklıklarda (378 K'de) alüminyumun çözünürlüğü 6 M H₂SO₄ konsantrasyonunda % 70 iken, demirin çözünürlüğü % 85 değerindedir. Bu amaçla çözünme sıcaklığı ve süresinin incelenmesinde uygun asit konsantrasyonunun 6 M olduğu anlaşılmıştır.

6.3.5. Çözünme sıcaklığı ve süresinin incelenmesi

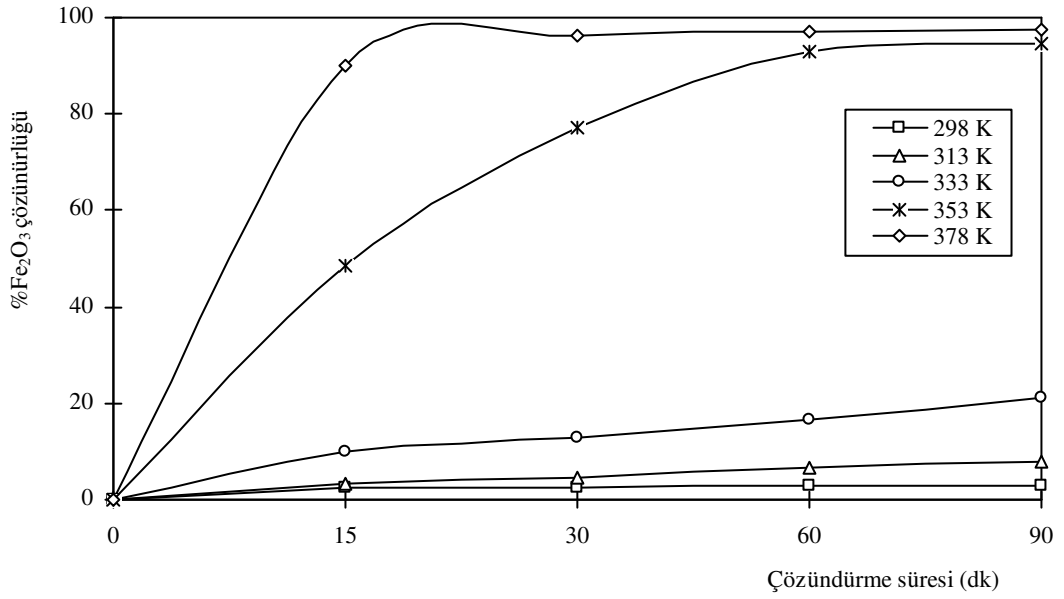
Bu çalışmada 873 K de 1 saat süre ile kalsine edilmiş kırmızı çamur numunesi 6M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak, çözünürlük sıcaklığı ve süresinin çözünürlüğe etkisi incelenmiştir. Bu safhada 298 K, 313 K, 333 K, 353 K, 378 K (kaynama noktası) sıcaklıklarda 15, 30, 60, 90 dakikalık sürelerde çözünürlük çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerde Al₂O₃ ve Fe₂O₃'in ne oranda çözeltiliye geçtiği hesaplanmıştır.

6.3.5.1. Demirin çözünürlüğünün incelenmesi

Kırmızı çamur numunesinin temel bileşenlerinden birisi Fe₂O₃ olup, 6 M H₂SO₄ çözeltisi ile yapılan çözünürlük sonunda Fe⁺³ halinde çözeltiliye geçmektedir. Yapılan çözünürlük çalışmalarında ele geçen çözeltilerde Fe⁺³ analizi yapılarak, mevcut Fe₂O₃ 'in çözünürlük oranları hesaplanmıştır. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak cevherdeki mevcut Fe₂O₃ 'in % çözünme değerleri Tablo 6.9'da ve bu değerlerin değişim grafiği ise Şekil 6.7'de verilmiştir.

Tablo 6.9. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak Fe₂O₃ in % çözünme değerleri

Sıcaklık (K)	Fe ₂ O ₃ in % çözünme değerleri				
	0 dk	15 dk	30 dk	60 dk	90 dk
298	0	2,47	2,53	2,86	2,97
313	0	3,31	4,41	6,62	7,87
333	0	10	12,9	16,57	20,98
353	0	48,6	77,35	92,79	94,45
378	0	90	96,11	97,26	97,46



Şekil 6.7. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak Fe_2O_3 in % çözünürlük eğrileri

Şekil 6.7 incelendiğinde oda sıcaklığında % 2,47 - 2,97 arasında bir çözünme elde edilirken 378 K sıcaklığında 90 dakikalık çözündürme süresinde mevcut demirin % 97,46 sının çözeltilmeye geçtiği anlaşılmaktadır. 353 K sıcaklığına kadar demirin çözünürlüğündeki artış çok fazla olmazken, 353 K ve 378 K sıcaklıklarında çözünürlüğün gözle görünür derecede artışı gözlenmektedir. Tüm bu şartlardaki bir çözünürlük sonunda atığa gidebilecek demir miktarı çok az olacaktır.

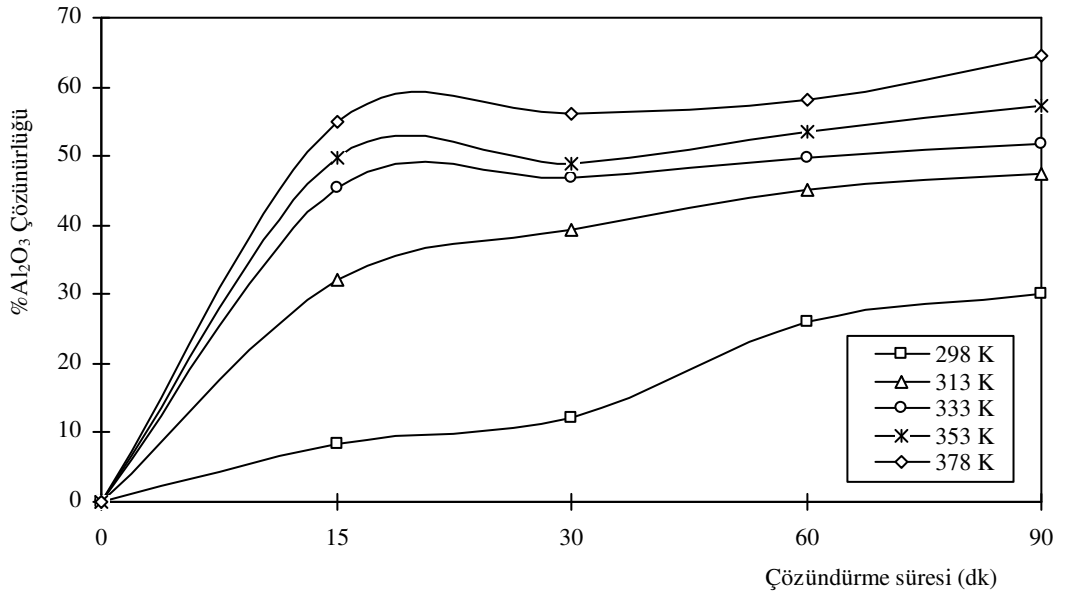
6.3.5.2. Alüminyumun çözünürlüğünün incelenmesi

Farklı sıcaklık ve sürelerde 6M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak yapılan çözünürlük çalışmalarında ele geçen çözeltilerde Al^{+3} analizi yapılmış ve cevherdeki mevcut Al_2O_3 'in çözünürlük oranları hesaplanmıştır. Elde edilen % çözünürlük değerleri Tablo 6.10 ve bu değerlerin değişim grafiği ise Şekil 6.8'de verilmiştir.

Tablo 6.10. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak Al_2O_3 'in % çözünürlük değerleri

Sıcaklık (K)	Al_2O_3 in % çözünme değerleri				
	0 dk	15 dk	30 dk	60 dk	90 dk
298	0	8,45	12,2	25,98	30,17
313	0	32,23	39,47	45,26	47,54
333	0	45,37	46,89	49,66	51,78
353	0	49,85	48,82	53,62	57,13
378	0	55,05	56,01	58,16	64,4

Oda sıcaklığında cevherdeki mevcut Al_2O_3 'in % 8,45 - % 30,17'si çözeltiliye geçerken 378 K sıcaklığında ise en fazla % 64,4'ü çözeltiliye geçmektedir. 333-378 K sıcaklıkları arasında alüminyumun çözünürlüğündeki artış çok fazla olmazken, demirin çözünürlüğündeki artış şiddetli bir şekilde olmaktadır. Bu yüzden Al_2O_3 ' in çözünürlüğü aynı şartlardaki Fe_2O_3 çözünürlüğüne nazaran daha düşük olduğu gözlenmiştir.

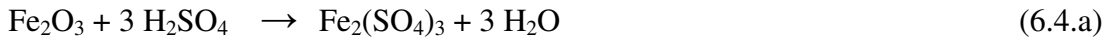


Şekil 6.8. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak Al_2O_3 in % çözünürlük eğrileri

6.4. Kırmızı Çamurda Demir ve Alüminyumun Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi

6.4.1. Demirin çözünme kinetiği

Kırmızı çamurdan demirin çözünme kinetiğinin incelenmesi amacıyla Tablo 6.9'da verilmiş olan % çözünürlük değerleri, çözünme kesri olan α (birde çözünme) değerlerine dönüştürülerek Tablo 6.11'de verilmiştir. Çözünme kinetiğinin incelenmesinde, çözünürlüğün sıcaklıkla etkin bir şekilde değişmesinden dolayı arayüzey kimyasal reaksiyonunun (denklem 6.4.a) çözünme hızını etkilediği düşünülmektedir. Eğer çözünürlük üzerinde sıcaklık etkisi az olmuş olsaydı, çözünmenin difüzyon kontrollü olacağı düşünülürdü ve başka kinetik denklemler üzerinde hesaplamalar yapılırdı. Böylece bulunan α değerleri arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü reaksiyonların kinetik denklemi olan $y = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k.t$ ve $y = -\ln(1 - \alpha) = k.t$ ifadeleri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Tablo 6.12 Fe₂O₃'e ait $y = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k.t$ değerlerini ve Şekil 6.9 ise $1 - (1 - \alpha)^{1/3} - t$ grafiğini göstermektedir.

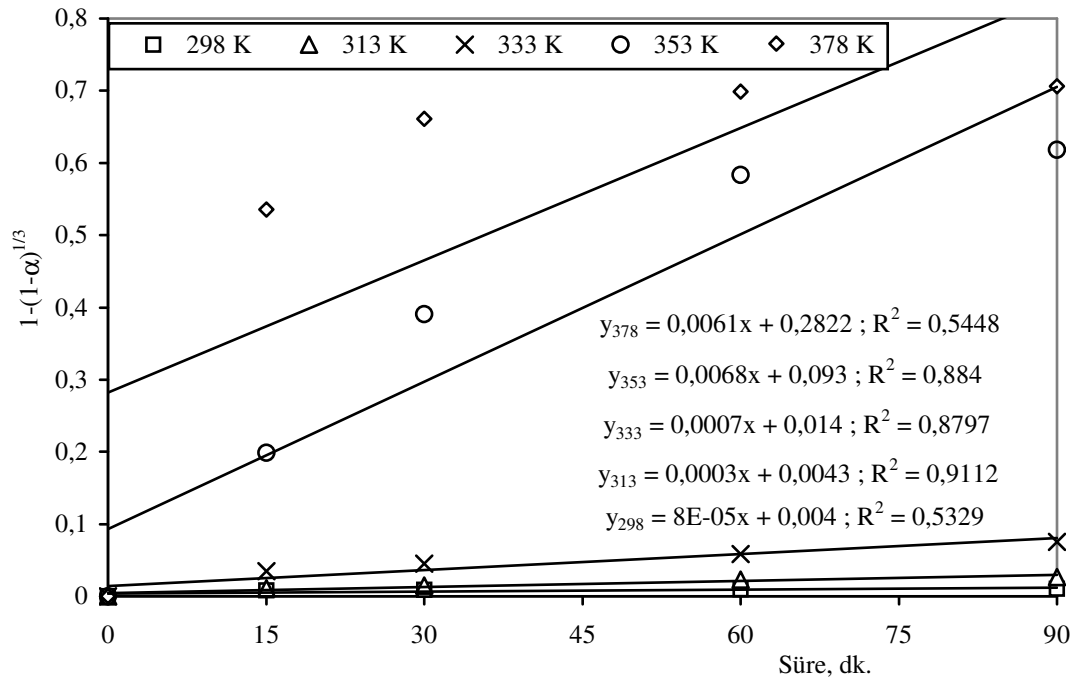


Tablo 6.11. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak Fe₂O₃ in α değerleri

Çözündürme sıcaklığı (K)	Fe ₂ O ₃ in α değerleri				
	0 dk	15 dk	30 dk	60 dk	90 dk
298	0	0,0247	0,0253	0,0286	0,0297
313	0	0,0331	0,0441	0,0662	0,0787
333	0	0,1000	0,1290	0,1657	0,2098
353	0	0,4860	0,7735	0,9279	0,9445
378	0	0,9000	0,9611	0,9726	0,9746

Tablo 6.12. Farklı sıcaklıklarda Fe₂O₃ için $y=1-(1-\alpha)^{1/3}$ değerleri

Çözündürme sıcaklığı (K)	Fe ₂ O ₃ in $y= 1-(1-\alpha)^{1/3}$ değerleri				
	0 dk	15 dk	30 dk	60 dk	90 dk
298	0	0,008302	0,008505	0,009626	0,01000
313	0	0,011157	0,014922	0,022572	0,026953
333	0	0,034511	0,044994	0,0586	0,075488
353	0	0,19896	0,390431	0,583791	0,618556
378	0	0,535841	0,661169	0,698526	0,706047



Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda Fe₂O₃ için $y=1-(1-\alpha)^{1/3}$ - t grafiği

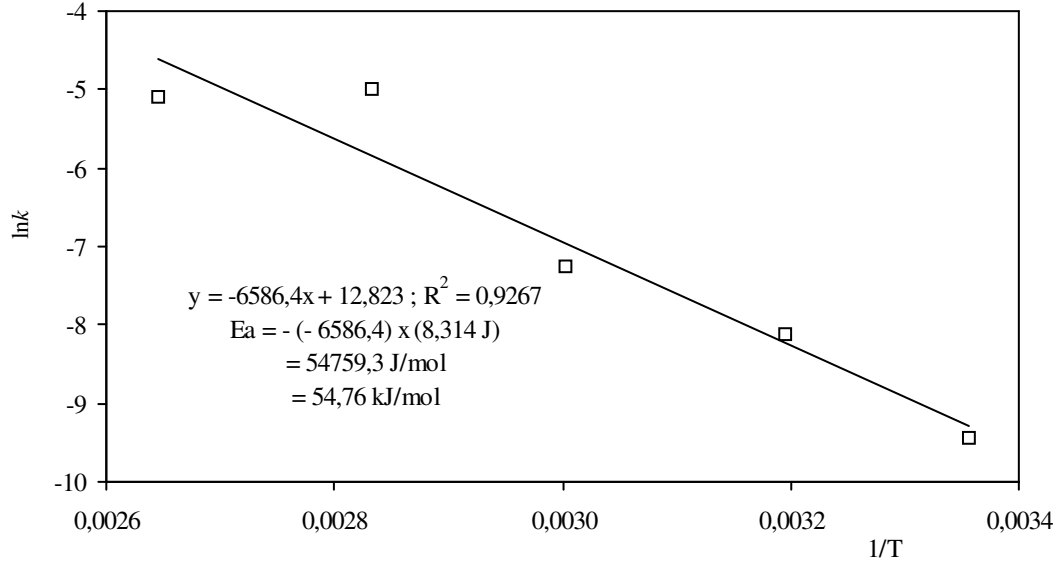
Şekil 6.9'daki farklı sıcaklıktaki grafiklerin eğimlerinden k hız sabitleri hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 6.13'de regrasyon analizleriyle birlikte verilmiştir. k hız sabitleri dikkate alınarak

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

Arrhenius denkleminde aktivasyon enerjisini (E_a) hesaplamak amacıyla $\ln k - 1/T$ grafiği çizilmiş ve Şekil 6.10'da verilmiştir.

Tablo 6.13. Farklı sıcaklıklara göre Fe₂O₃ için k hız sabitleri ve regrasyon analizi

Sıcaklık (T)	k	R ²	R ² ortalama	lnk	1/T
298	0,000080	0,5329	0,75052	-9,43348	0,003356
313	0,000300	0,9112		-8,11173	0,003195
333	0,000700	0,8797		-7,26443	0,003003
353	0,006800	0,884		-4,99083	0,002833
378	0,006100	0,5448		-5,09947	0,002646



Şekil 6.10. Fe₂O₃ için $y=1-(1-\alpha)^{1/3}$ denklemine göre lnk- 1/T grafiği

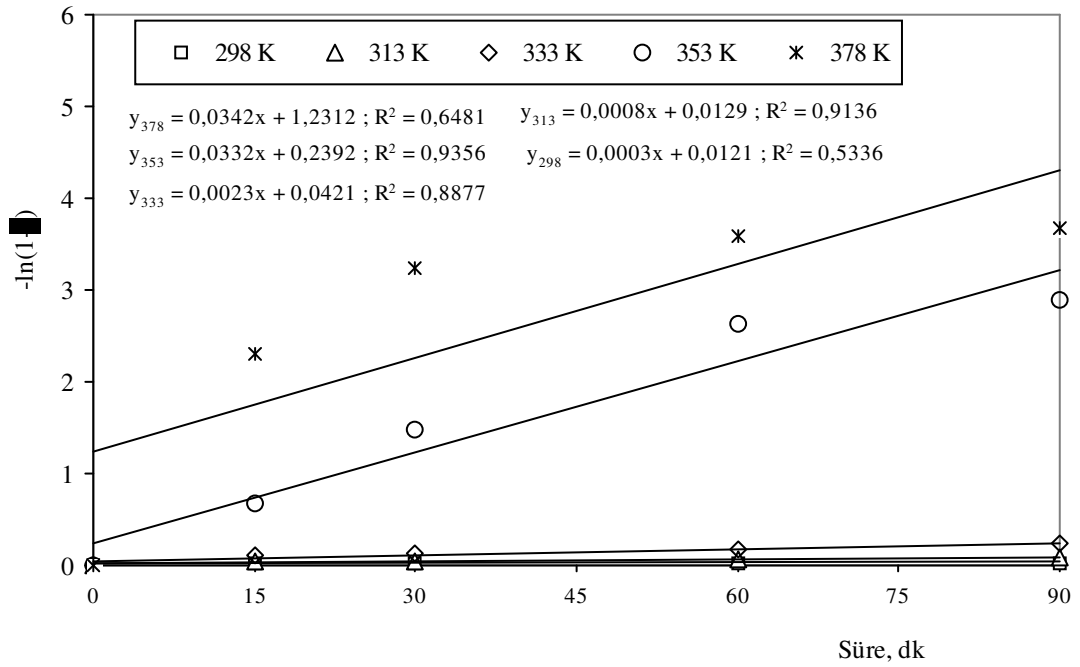
Şekil 6.10 'de gösterilmiş olan lnk -1/T grafiğinden lineer denklem $y = -6586,4x + 12,823$ ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0,9267$ olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi E_a , bu grafiğin eğiminden;

$E_a = -R \cdot (-6586,4) = - (8,314) \cdot (-6586,4) = 54759,3 \text{ J/mol} = 54,76 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.

Arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü reaksiyonlarında kullanılan diğer kinetik denklem $y = -\ln(1-\alpha) = k \cdot t$ şeklinde ifade edilmektedir. Bu denklemde α değerleri (birde çözünme) yerine konularak farklı sıcaklıklarda Fe₂O₃ için $y = -\ln(1-\alpha)$ değerleri hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 6.14'de, $-\ln(1-\alpha) - t$ grafiği ise Şekil 6.11'de verilmektedir.

Tablo 6.14. Farklı sıcaklıklarda Fe_2O_3 için $y = -\ln(1-\alpha)$ değerleri

Çözündürme sıcaklığı (K)	Fe_2O_3 in $y = -\ln(1-\alpha)$ değerleri				
	0 dk	15 dk	30 dk	60 dk	90 dk
298	0	0,02501	0,025626	0,029017	0,03015
313	0	0,03366	0,045102	0,068493	0,08197
333	0	0,105361	0,138113	0,181162	0,235469
353	0	0,665532	1,48501	2,629701	2,891372
378	0	2,302585	3,246761	3,597212	3,673006

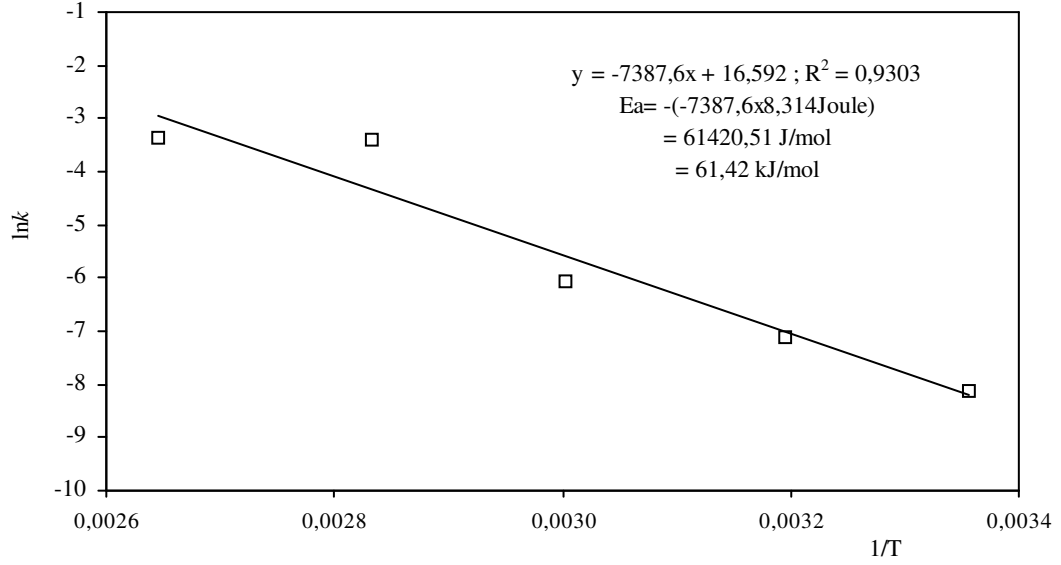


Şekil 6.11. Farklı sıcaklıklarda Fe_2O_3 için $y = -\ln(1-\alpha) - t$ grafiği

Şekil 6.11'de ki farklı sıcaklıklardaki grafiklerin eğimlerinden k hız sabitleri hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Tablo 6.15'de regresyon analizleriyle birlikte verilmiştir. k hız sabitleri dikkate alınarak Arrhenius denkleminde aktivasyon enerjisini (E_a) hesaplamak için $\ln k - 1/T$ grafiği çizilmiştir ve Şekil 6.12'de verilmiştir.

Tablo 6.15. Farklı sıcaklıklarda Fe₂O₃ için k hız sabitleri ve regrasyon analizi

Sıcaklık (T)	k	R ²	R ² ortalama	lnk	1/T
298	0,00030	0,5336	0,78372	-8,11173	0,003356
313	0,00080	0,9136		-7,1309	0,003195
333	0,00230	0,8877		-6,07485	0,003003
353	0,03320	0,9356		-3,40521	0,002833
378	0,03420	0,6481		-3,37553	0,002646



Şekil 6.12. Fe₂O₃ için $y = -\ln(1-\alpha)$ denklemine göre lnk – 1/T grafiği

Şekil 6.12’de gösterilmiş olan lnk -1/T grafiğinden lineer denklem $y = -7387,6x + 16,592$ ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0,9303$ olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi Ea, bu grafiğin eğiminden;

$E_a = -R \cdot (-7387,6) = - (8,314) \cdot (-7387,6) = 61420,51 \text{ J/mol} = 61,42 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.

6.4.2. Alüminyumun çözünme kinetiği

Kırmızı çamurdan alüminyumun çözünme kinetiğinin incelenmesi amacıyla Tablo 6.10’ da verilmiş olan % çözünürlük değerleri, çözünme kesri olan α (birde çözünme) değerlerine dönüştürülerek Tablo 6.16’da verilmiştir. Alüminyumun çözünmesinde sıcaklığın etkili olduğu görülmüştür. Alüminyumun çözünme kinetiğinin incelenmesinde de arayüzey kimyasal reaksiyonunun (denklem 6.4.b)

etkili olacağı düşünölmüştür. Böylece bulunan α değeri arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü reaksiyonların kinetik denklemleri olan $y=1-(1-\alpha)^{1/3}=k.t$ ve $y=-\ln(1-\alpha)=k.t$ ifadeleri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Tablo 6.17 Al_2O_3 'e ait $y=1-(1-\alpha)^{1/3}=k.t$ değeri ve Şekil 6.13 ise $1-(1-\alpha)^{1/3}-t$ grafiğini göstermektedir.

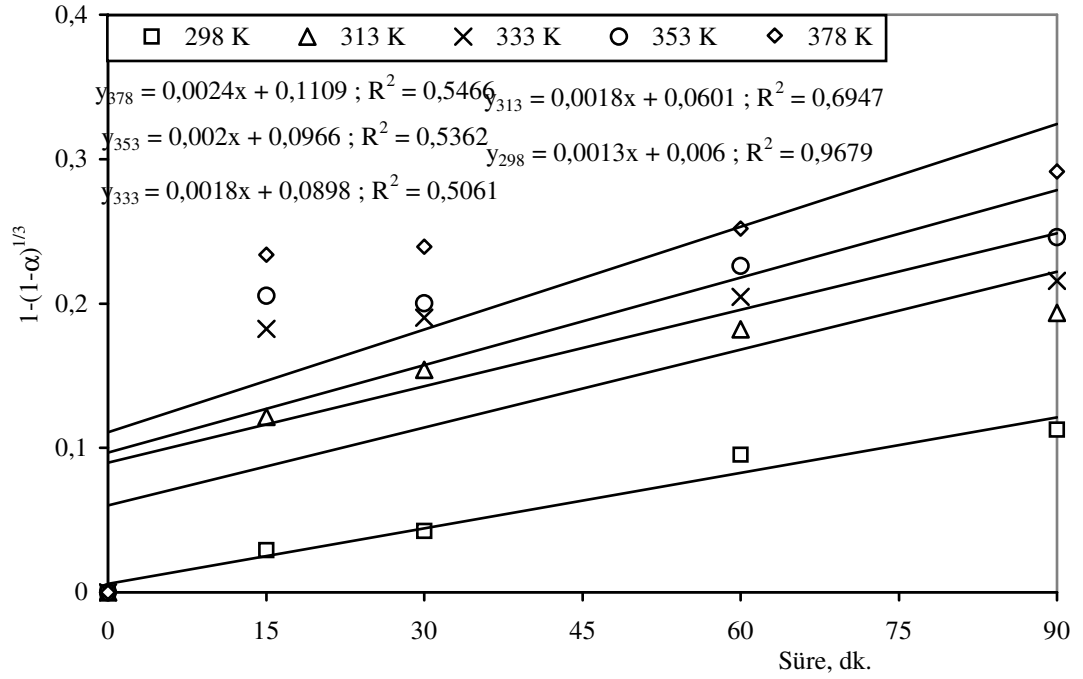


Tablo 6.16. Sıcaklık ve süreye bağılı olarak Al_2O_3 in α değeri

Çözündürme sıcaklığı (K)	Al_2O_3 in α değeri				
	0 dk	15 dk	30 dk	60 dk	90 dk
298	0	0,0845	0,122	0,2598	0,3017
313	0	0,3223	0,3947	0,4526	0,4754
333	0	0,4537	0,4689	0,4966	0,5178
353	0	0,4985	0,4882	0,5362	0,5713
378	0	0,5505	0,5601	0,5816	0,644

Tablo 6.17. Farklı sıcaklıklarda Al_2O_3 için $y=1-(1-\alpha)^{1/3}$ değeri

Çözündürme sıcaklığı (K)	Al_2O_3 in $y=1-(1-\alpha)^{1/3}$ değeri				
	0 dk	15 dk	30 dk	60 dk	90 dk
298	0	0,029	0,042443	0,095414	0,112815
313	0	0,121627	0,154091	0,181972	0,193491
333	0	0,18252	0,190173	0,204504	0,215832
353	0	0,205507	0,200104	0,225936	0,245977
378	0	0,233974	0,239467	0,252065	0,291266

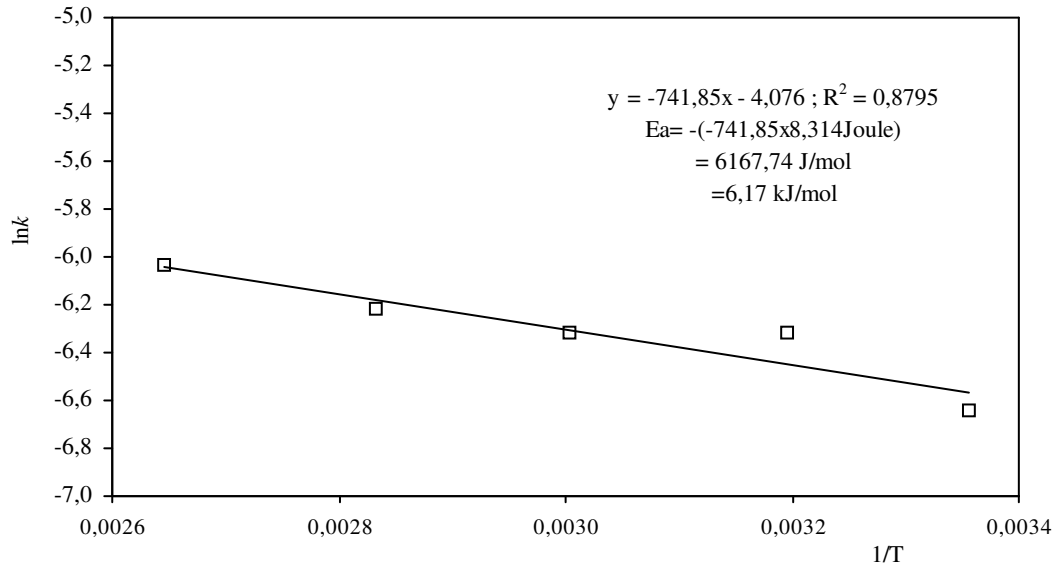


Şekil 6.13. Farklı sıcaklıklarda Al_2O_3 için $y=1-(1-\alpha)^{1/3} - t$ grafiği

Şekil 6.13'de ki farklı sıcaklıklardaki grafiklerin eğimlerinden k hız sabitleri hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Tablo 6.18'de regresyon analizleriyle birlikte verilmiştir. k hız sabitleri dikkate alınarak Arrhenius denkleminde aktivasyon enerjisini (E_a) hesaplamak için $\ln k - 1/T$ grafiği çizilmiştir ve Şekil 6.14'de verilmiştir

Tablo 6.18. Farklı sıcaklıklarda Al_2O_3 için k hız sabitleri ve regresyon analizi

Sıcaklık (T)	k	R^2	R^2 ortalama	$\ln k$	$1/T$
298	0,001300	0,9678	0,65028	-6,64539	0,003356
313	0,001800	0,6947		-6,31997	0,003195
333	0,001800	0,5061		-6,31997	0,003003
353	0,002000	0,5362		-6,21461	0,002833
378	0,002400	0,5466		-6,03229	0,002646



Şekil 6.14. Al_2O_3 için $y=1-(1-\alpha)^{1/3}$ denklemine göre $\ln k - 1/T$ grafiği

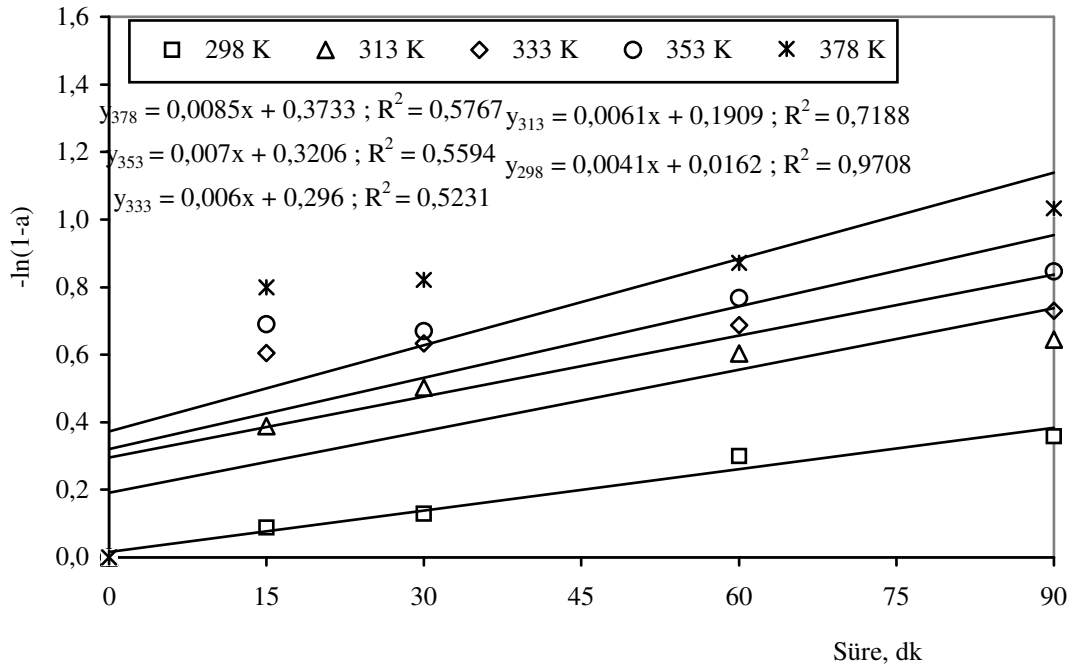
Şekil 6.14'de gösterilmiş olan $\ln k - 1/T$ grafiğinden lineer denklem $y = -741,85x - 4,076$ ve regresyon katsayısı $R^2 = 0,8795$ olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi E_a , bu grafiğin eğiminden;

$E_a = -R \cdot (-741,85) = - (8,314) \cdot (-741,85) = 6167,741 \text{ J/mol} = 6,17 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.

Arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü reaksiyonlarında kullanılan diğer kinetik denklem $y = -\ln(1-\alpha) = k \cdot t$ şeklinde ifade edilmektedir. Bu denklemde α değerleri (birde çözünme) yerine konularak farklı sıcaklıklarda Al_2O_3 için $y = -\ln(1-\alpha)$ değerleri hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 6.19'de, $-\ln(1-\alpha) - t$ grafiği ise Şekil 6.15'de verilmektedir.

Tablo 6.19. Farklı sıcaklıklarda Al₂O₃ için $y = -\ln(1-\alpha)$ değerleri

Çözündürme sıcaklığı (K)	Al ₂ O ₃ in $y = -\ln(1-\alpha)$ değerleri				
	0 dk	15 dk	30 dk	60 dk	90 dk
298	0	0,088285	0,130109	0,300835	0,359106
313	0	0,389051	0,502031	0,602575	0,645119
333	0	0,604587	0,632805	0,68637	0,729396
353	0	0,690152	0,669821	0,768302	0,846998
378	0	0,799619	0,821208	0,871317	1,032825



Şekil 6.15. Farklı sıcaklıklarda Al₂O₃ için $y = [-\ln(1-\alpha)] - t$ grafiği

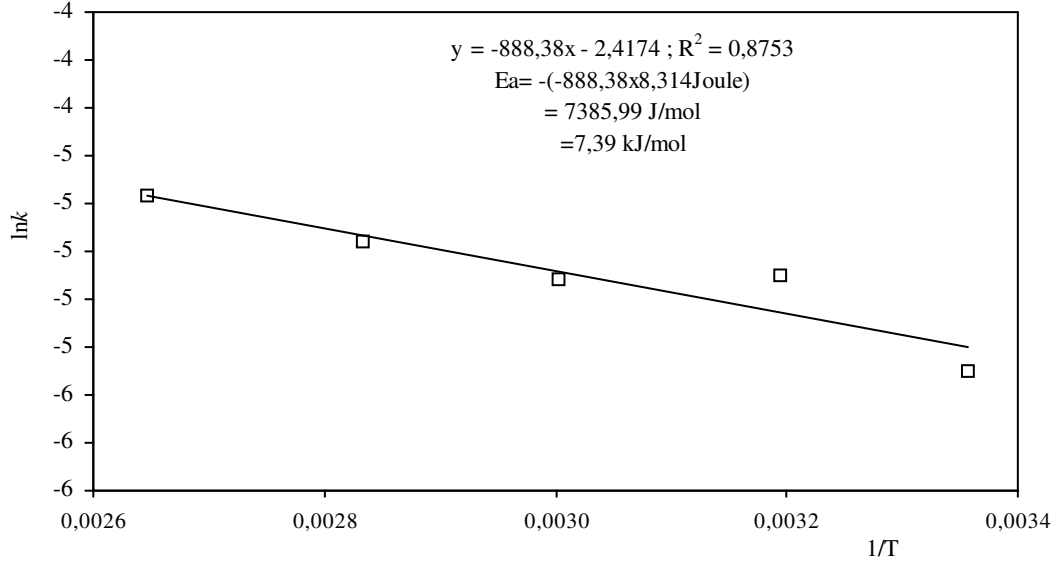
Al₂O₃ için verilen Şekil 6.15’de ki farklı sıcaklıklardaki grafiklerin eğimlerinden k hız sabitleri hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Tablo 6.20’de regresyon analizleriyle birlikte verilmiştir. k hız sabitleri dikkate alınarak

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

Arrhenius denkleminde aktivasyon enerjisini (E_a) hesaplamak için $\ln k - 1/T$ grafiği çizilmiş ve Şekil 6.16’de verilmiştir.

Tablo 6.20. Farklı sıcaklıklarda Al₂O₃ için k hız sabitleri ve regrasyon analizi

Sıcaklık (T)	k	R ²	R ² ortalama	lnk	1/T
298	0,00410	0,9708	0,66976	-5,496768	0,003356
313	0,00610	0,7188		-5,099467	0,003195
333	0,00600	0,5231		-5,115996	0,003003
353	0,00700	0,5594		-4,961845	0,002833
378	0,00850	0,5767		-4,767689	0,002646



Şekil 6.16. Al₂O₃ için $y = -\ln(1-\alpha)$ denklemine göre $\ln k - 1/T$ grafiği

Şekil 6.16'da gösterilmiş olan $\ln k - 1/T$ grafiğinden lineer denklem $y = -888,38x - 2,4174$ ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0,8753$ olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi E_a , bu grafiğin eğiminden;

$E_a = -R \cdot (-888,38) = - (8,314) \cdot (-888,38) = 7385,99 \text{ J/mol} = 7,39 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.

Kinetik hesaplamalarda kullanılan $y = 1 - (1-\alpha)^{1/3} = k \cdot t$ ve $y = -\ln(1-\alpha) = k \cdot t$ denklemlerinden Al₂O₃ ve Fe₂O₃ için hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve regrasyon analizi Tablo 6.21'de verilmiştir.

Tablo 6.21. Fe₂O₃ ve Al₂O₃ için $y=1-(1-\alpha)^{1/3}$, $y=-\ln(1-\alpha)$ denklemlerine göre Ea ve R² değerleri

Fe ₂ O ₃ için				Al ₂ O ₃ için			
$1-(1-\alpha)^{1/3}=kt$		$-\ln(1-\alpha)=kt$		$1-(1-\alpha)^{1/3}=kt$		$-\ln(1-\alpha)=kt$	
54,76 kJ/mol		61,42 kJ/mol		6,17 kJ/mol		7,39 kJ/mol	
k	R ²	k	R ²	k	R ²	k	R ²
0,000080	0,5329	0,00030	0,5336	0,001300	0,9678	0,00410	0,9708
0,000300	0,9112	0,00080	0,9136	0,001800	0,6947	0,00610	0,7188
0,000700	0,8797	0,00230	0,8877	0,001800	0,5061	0,00600	0,5231
0,006800	0,884	0,03320	0,9356	0,002000	0,5362	0,00700	0,5594
0,006100	0,5448	0,03420	0,6481	0,002400	0,5466	0,00850	0,5767
	0,75052 ort		0,78372 ort		0,65028 ort		0,66976 ort

Kinetik hesaplamalar sonucunda regresyon analizi yapılarak en yüksek R² değerinin elde edildiği denklem tespit edilmiştir. Bu denklemin $y=-\ln(1-\alpha)=kt$ denklemi olduğu anlaşılmıştır.

$y=-\ln(1-\alpha)=kt$ denklemine göre yapılan regresyon analizinde R² ortalama değeri Fe₂O₃ için 0,78372 iken, Al₂O₃ için 0,66976 bulunmuştur. Bu nedenle demir ve alüminyumun çözünme kinetiğinin incelenmesi sonucunda çözünme aktivasyon enerjisi Fe₂O₃ için 61,42 kJ/mol, Al₂O₃ için 7,39 kJ/mol bulunmuştur. Aynı zamanda prosesin arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu doğrulanmaktadır. Çünkü arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü proseslerde genellikle aktivasyon enerjisi 25 kJ/mol'den yüksek veya düşük bir değere sahiptir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada kırmızı çamurun sülfürik asit çözeltisinde çözünme kinetiği incelenmiş olup çalışmada elde edilen önemli sonuçlar sırasıyla özetlenmiştir.

Kırmızı çamurda % 34,02 Fe₂O₃, % 23,06 Al₂O₃ ve % 4,80 TiO₂ gibi kazanılabilir bileşenler bulunmuştur. Bazik çözündürme olan bayer prosesi atığı kırmızı çamurun asidik liç yapılması ile demir, alüminyum ve titanyum kazanılabilir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre Fe₂O₃ % 97,46 ve Al₂O₃ % 64,40 oranında çözülerek kazanılabileceği bulunmuştur.

Kırmızı çamurun kalsinasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre en çok ağırlık azalması % 8,78 olarak 1273 K'de bulunmuştur. Sülfürik asit çözeltisindeki çözünürlüğüne kalsinasyon sıcaklığının etkisine göre 873 K'de 1 saat kalsine edilmesinin uygun olacağı bulunmuştur.

Sülfürik asit çözeltisi ile çözüdümede sıcaklığın ve asit konsantrasyonunun etkili olduğu gözlenmiştir. 298-313 K sıcaklıklarında Fe₂O₃ çözünürlüğü % 10'un altında iken 353-378 K sıcaklıklarında % 90'ın üzerine çıkmaktadır. Al₂O₃ için 298 K 'de % 20 civarında çözünme olurken, 378 K 'de % 55-65 değerlerine ulaşmaktadır.

Yapılan çözünürlük çalışmalarında uygun sülfürik asit konsantrasyonunun 6M olması gerektiği anlaşılmıştır. Düşük sıcaklıklarda asit konsantrasyonunun etkili olmadığı, yüksek sıcaklıklarda daha etkili olduğu anlaşılmıştır.

Yapılan kinetik hesaplamalar sonucunda, çözünmenin arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü bir çözünme olduğu ve uygun kinetik denklemin

$$-\ln(1-\alpha) = k.t$$

olduğu, regrasyon analizi ve k hız sabitleri ile belirlenmiştir. Kırmızı çamurdan demir ve alüminyumun çözünmeye aktivasyon enerjileri sırasıyla 61,42 ve 7,39 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çözünmenin arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü bir çözünme olduğunun tespit edilmesi ile yüksek sıcaklıklarda çalışmanın çözünmeyi önemli derecede arttırdığı ortaya çıkmıştır.

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Kırmızı çamur, alumina üretiminin ana çevresel problemi olmasına karşın içerdiği değerli bileşenler nedeniyle önemli bir hammadde kaynağı olarak görülmektedir

Bayer prosesinden yüksek miktarda bazik kırmızı çamur üretilmektedir. Kimyasal bileşimi incelendiğinde demir, aluminyum ve titan içeren atık çıkmaktadır. Yurdumuz açısından bu atıklar titan bakımından önemlidir.

Bu atıklardan demir, aluminyum ve titan ayrıldıktan sonra yüksek miktarda SiO_2 atığa geçmektedir. Yüksek silis içerikli son atık daha çok kullanım alanı bulabilir ve daha değerli atık olabilir.

Bazik çözüldürme olan Bayer prosesi atığı kırmızı çamurun asidik liç edilmesi ile demir, aluminyum ve titanyum kazanılabilir. Bu çalışmada sülfürik asit liçi ile Fe_2O_3 % 97,46, Al_2O_3 % 64,40 oranında çözümlenerek kazanılabileceği bulunmuştur.

Kırmızı çamurun temel bileşenleri olan Fe_2O_3 ve Al_2O_3 'ün çözünme kinetiğinin incelendiği bu çalışmada asit çözeltisi olarak H_2SO_4 seçilmiştir. Fe_2O_3 için uygun olan bu asit Al_2O_3 için yeterli verimi sağlamamaktadır. Kırmızı çamurdan demir, aluminyum ve titanyumun başka liç çözeltileri ile kazanılması ayrı çalışmalar olabilir.

Demir, aluminyum ve titanyum'dan başka eser derecede bulunan diğer bileşenler üzerine de yeni çalışmalar yapılabilir.

Ağır metal kirliliği başlıca madencilik endüstrisinde uygulanan proseslerde ortaya çıkan atıklardan ileri gelmektedir. Atık bir madde olan kırmızı çamurda bu kirliliği sağlayan maddelerden biridir. Bu yüzden bertaraf edilmesi gerekmektedir. Kırmızı

Çamurun özünürlüğü, içindeki elementlerin geri kazanılması bakımından önemlidir.
Bu alışma bu amaçla gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] GÜLFEN, G., “Hidroklorik Asit Çözeltisinde Milas Boksit Cevherlerinin Çözünürlüğü”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 1998.
- [2] LIDDELL, D., M., “Handbook of Nonferrous Metalurgy Recovery of The Metals”, Staff of Specialists, 1945.
- [3] AKYIL, H., ALTIOK, V., “Boksitten Alumina Üretiminin Onuncu Yılı”, Etibank Bülteni, Sayı: 50, 3-4, Mayıs 1983
- [4] AKSU, S., “Kırmızı Çamur Bileşenlerinin Hidroklorik Asit Çözeltisindeki Çözünürlükleri”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül 2001.
- [5] ÖZTÜRK, M., “Kullanılmış Alüminyum Malzemelerinin Geri Kazanılması”, Çevre ve Orman Bakanlığı Projesi, Ankara, 2005
- [6] GÖRAL, M., S., “Kırmızı Çamurdan Alümina'nın Geri Kazanımında Verimlilik Koşullarının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Mart 1999.
- [7] BRADY, G., S., CLASER, H., R., “Metarials Handbook”, Mc Graw–Hill Book Company, 12th, New York, 1979.
- [8] PARAMGURU, R., K., RATH, P., C., MISRA, V., N., “Trends In Red Mud Utilization- A Review”, Taylor and Francis, Mineral Processing and Extractive Metal, Rev.26:1-29, 2005.
- [9] KOCAEFE, M., “Dünyada ve Türkiye’de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler”, 9. Alüminyum, MTA Ens., Yay., No:182, Ankara, 1982.
- [10] AYDOĞANLI, O., ERSOY, H., KOCAEFE, M., “Türkiye Alüminyum Envanteri”, MTA Ens. Yay. No:181, Ankara, 1982.
- [11] GÜLFEN, M., “Milas Boksit Cevherlerinin Sülfürik Asit Çözeltisindeki Çözünürlüğü” , Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Temmuz 1996.

- [12] ALP, A., “Zonguldak Boksitlerinin Alümina Üretiminde Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Ocak 1990.
- [13] TAGGART, A., F., “Handbook of Mineral Dressing-Taggart, Ores and Industrial Minerals”, Wiley Handbook Series, John Willey-Sons Inc., New York, 1945.
- [14] SIGMOND, G., SOLYMAR, K., TOTH, P., Çev.GENCER, E., NEMLİ, H. F., “Boksitten Alumina Üretiminin Kimyasal Temeli ve Teknolojisi”, Alümina Üretiminde Grup Eğitimi, United Nations Industrial Development Organization, Aluterv-FKI, 1979.
- [15] YALÇIN, Ü., SCHREYER, W., MEDENRACH, O., “Zn-Rich Högbomite Formed from Gahnit in the Metabauxites of the Menderes Massif ”, SW Turkey, Contributions to Mineralogy and Petrology, pp. 314-324, Springer-Verlag, 1993.
- [16] BAHÇECİ, A., “Türkiye Aluminyum Yataklarının Özellikleri, Ülke Olanakları, MTA'nın Aluminyum Aramacılığındaki Yeri, Bir Örnek Olarak Seydişehir Yatağı”, Maden Etüd ve Arama Dairesi MTA 50. Yıl Sempozyumu, 180-189, Ankara, Kasım 1985.
- [17] DEMİRCİ, A., “T.C. Başbakanlık-DPT-Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Aluminyum Hammaddeleri (Boksit)”, Yayın No: DPT 2121, ÖİK: 326, Ankara, Mart 1988.
- [18] Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, Kimya Sektör Araştırma , Yayın No: Kimya 10, İstanbul, Kasım 1979.
- [19] DENNIS, W. H., Çev. TULGAR, E., “Demirden Gayrı Metallerin Metalurjisi, Kısım-I, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Ofset Atolyesi, İstanbul 1987.
- [20] KVANDE, H., Çev. YALVAÇ, N., “Introduction to Aluminium Electrolysis”, Aluminium-Verlag, Dusseldorf, 1993.
- [21] AKINCI, A., “Polimer Matriksli Kompozitlerde Katkı Malzemelerinin Yapı ve Özelliklere Etkisi”, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya, Şubat 2004.
- [22] YALÇIN, N., “Kırmızı Çamurun Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi”, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Sakarya, 1995.
- [23] YEĞEN, A., “Sulardaki Fosfatın Kimyasal Atık Maddeler Kullanılarak Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Haziran 2002.

- [24] GÖZMEN, T., YÜZER, H., KALAFATOĞLU, E., BALKAŞ, T., “Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi”, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Kimya Araştırma Bölümü, Gebze, 1983.
- [25] KARA, M., EKERİM, A., EMRULLAHOĞLU, Ö. F., “Katkılı Kırmızı Çamurun Yapı Malzemesi Olarak Kullanım İmkanlarının Araştırılması”, 8. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi, II.Cilt, Sayfa 1435-1440, İstanbul 6-9, Haziran 1995.
- [26] KARA, M., EMRULLAHOĞLU, Ö. F., GÖKTAŞ, A. A., BAYKARA T., GÜNAY, V., ÖZKAN, T., “Çevreye Zararlı Atıkların Malzeme Olarak Değerlendirilmesi”, Metal Dünyası Dergisi, Sayı 35, Sayfa 33-39, Mart 1996.
- [27] KARA, M., EMRULLAHOĞLU, Ö. F., “ Seydişehir Kırmızı Çamurunun Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi”, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiri Kitabı, Cilt I, Sayfa 181-189, İstanbul, 1994.
- [28] FURSMAN, O. C., “Utilization of Red Mud Residues from Alumina Production”, Report of Investigation 7454, Bureau of Mines, Washington, 1970.
- [29] HAFF, R. C., “Recovery of Alumina from Alumina Bearing Ores”, US. Patent, No: 2, 551, 944, May-8, 1951.
- [30] SHIMANO, S., KOHNO, T., “Sulfuric Acid Method for Obtaining Pure Alumina Form Its Ores”, J. Electrochem. Assoc, CA.: 37, 3231, 1943.
- [31] COHEN, J. and ADJEMAN, A., “Method of Obtained Pure Alumina by Acid Attack on Aluminous Minerals Containing Other Elements”, US. Patent, No: 4, 177, 242, December 1979.
- [32] PLYGUNOV, A. S., ZAPOLSKY, A. K., SAFİEV, K., and BOLKVSKAYA, A.I., “Study of the Mineralogical Composition of Bauxites from the Vysokopolku Deposits and Their Slimes After Sulfuric Acid Lecahing”, Ukr. Khim. Zh., 42(5), 488-493, Russian, 1976.
- [33] RAND, D., “Aluminous Abrasives Manufacturing”, Eur.Pat.195.491, (CI.C09K3/14), Appl.24, September 1986.
- [34] YANG, K., and READY, J. D., “Color Precursor Removal From Detergent Alkyl-Benzenes”, US. Pat. 4.468.476 Appl.25, Jun, 1982.
- [35] SUTYRIN, Y. E., “Recovery of Alumina from Low-quality Ores”, 256(4), 920-2 (Chem.Tech.)SSSR, 1981.
- [36] KASLIWAL, P., SAI PST, “Enrichment of Titanium Dioxide in Red Mud: A Kinetic Study”, Hydrometallurgy 53:1 73-87, July 1999.

- [37] VACHON, P., TYAGİ, R., D., AUCLAİR, J. C., WILKINSON, K. J., “Chemical and Biological Leaching of Aluminium from Red Mud”, Environmental Science and Technology, January, 1994.
- [38] ŞAYAN, E., BAYRAMOĞLU, M., “Statistical Modeling of Sulfuric Acid Leaching of TiO₂ from Red Mud”, Hydrometallurgy 57, 181-186, April 2000.
- [39] ŞAYAN, E., BAYRAMOĞLU, M., “Statistical Modeling and Optimization of Ultrasound-Assisted Sulfuric Acid Leaching of TiO₂ from Red Mud, Hydrometallurgy 71, 397-401, 2004.
- [40] HABASHI, F., “Extractive Metallurgy”, General Principles, Gordon and Breach Science Publishers Inc., Vol:1, Paris, 1970.
- [41] BURKIN, A. R., “The Chemistry of Hydrometallurgical Processes”, E. & F. N. Spon Ltd., pp 34-42, London, 1966.
- [42] GÜLFEN, M., “Kalkopirit Cevherindeki Bakırın Sülfürik Asit Çözeltisinde Çözünürlüğünün İncelenmesi”, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Şubat 2002.
- [43] BARTLETT, R. W., “Metal Extraction from Ores by Heap Leaching”, Metallurgical and Transactions B, 28B, pp 529-545, August 1997.
- [44] PETERS, E., “The Mathematical Modelling of Leaching Systems”, Journal of Metal 47, pp 20-26, 1991.
- [45] İKİZ, D., “Kalkopirit Cevherinden Bakırın Hipoklorit Çözeltisi ile Çözünme Kinetiği”, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2005.
- [46] SMITH, J. M., “Chemical Engineering Kinetics”, Mc Graw-Hill Company, Third Edition, London, 1981.
- [47] PROSSER, A. P., “Review of Uncertainty in the Collection and Interpretation of Leaching Data”, Hydrometallurgy 41(2-3), pp 119-153, June 1996
- [48] GÜNDÜZ, T., “Kantitatif Analiz Laboratuar Kitabı”, Bilge Yayıncılık, 4. Baskı, Ankara, 1990.
- [49] GÜNDÜZ, T., “Kantitatif Analiz Ders Kitabı”, Bilge Yayıncılık, 3. Baskı, Ankara, 1990.
- [50] GÜLENSOY, H., “Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar”, Fatih Yayınevi Matbaası, 3. Baskı, İstanbul, 1984.
- [51] BATKUT, F., ERDEM, B., “Analitik Kimya”, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3. Baskı, Kurtuluş Matbaası, İstanbul, 1970.

- [52] ATASOY, A., “An Investigation on Characterization and Thermal Analysis of Aughinish Red Mud”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol 81, pp: 357-361, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

Değer UZUN 1981 yılında Sakarya'da doğdu. İlkokulu Sakarya Mehmet Akif Ersoy İlkokulu'nda bitirdi. Ortaokulu ve liseyi Sakarya Ali Dilmen Lisesi'nde 1998 yılında tamamladı. 2003 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Mehmet Akif Ersoy İlköğretim Okulu'nda sözleşmeli İngilizce Öğretmenliğine başladı ve 2,5 yıl görev yaptı. Şuan Gökay Madencilik San. ve Tic. Ltd Şti.'de kimyager olarak görev yapmaktadır.