

57081

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİLAS BOKSİT CEVHERLERİNİN SÜLFÜRİK ASİT
ÇÖZELTİSİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa GÜLFEN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 16/07/1996 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Doç.Dr. Ali Osman AYDIN

Jüri Başkanı


Prof.Dr. Osman TUTKUN

Jüri Üyesi


Prof.Dr. İ. Ayhan ŞENGİL

Jüri Üyesi

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarına yakın ilgi ve alaka gösteren, değerli fikirleriyle beni her zaman destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen SAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Osman TUTKUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Gene çalışmalarına yakın ilgi ve alaka gösteren, değerli fikirleriyle beni her zaman destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof.Dr. İ. Ayhan ŞENGİL'e ve Yrd.Doç.Dr. Murat TEKER'e teşekkürlerimi sunarım.

Teorik ve deneysel çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Dr. Ahmet ALP'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine, Araştırma Görevlilerine ve Yüksek Lisans arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımcı olan TÜVASAŞ Kalite Kontrol Daire Başkanlığı'ndan Teknik Uzman Ahmet YILDIZ'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım, kinetik değerlendirme ve tezin yazımı esnasında yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Kimya Blm. Uzm. Mahmut ÖZACAR'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimi ve tez çalışmalarım esnasında desteklerinden ve yardımlarından dolayı Eşim Kimyager Gülsemin GÜLFEN'e teşekkür ederim.

Mustafa GÜLFEN

İÇİNDEKİLER

SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi

BÖLÜM - I

1. GİRİŞ.....	1
---------------	---

BÖLÜM - II

2. BOKSİT VE ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1. Boksit ve Mineralleri.....	3
2.1.1. Alumina.....	3
2.1.2. Gibsit.....	4
2.1.3. Böhmit.....	5
2.1.4. Diasporit.....	6
2.2. Boksitte Bulunan Safsızlıklar.....	6
2.2.1. Silisyum.....	6
2.2.2. Demir.....	7
2.2.3. Titan.....	7
2.2.4. Kalsiyum.....	7
2.2.5. Diğer safsızlıklar.....	8
2.3. Boksitlerin Jeolojik Oluşumları.....	9
2.3.1. Lateritik boksitler.....	9
2.3.2. Karstik boksitler.....	9
2.4. Boksitin Kullanım Alanları.....	9
2.5. Boksit Kaynakları.....	10
2.5.1. Dünya boksit kaynakları.....	10
2.5.2. Türkiye boksit kaynakları.....	11

BÖLÜM -III

3. BOKSİTLERİN ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ.....	13
3.1. Bazik Çözündürme Yöntemleri.....	13
3.1.1. Bayer prosesi.....	14
3.1.2. Deville-Pechiney prosesi.....	15
3.1.3. Kombine metodlar.....	15
3.2. Asidik Çözündürme Yöntemleri.....	16
3.2.1. Hidroklorik asit prosesi.....	16
3.2.2. Nitrik asit prosesi.....	17
3.2.3. Sülfürik asit prosesi.....	18
3.2.4. Hidroflorik asit prosesi.....	20
3.2.5. Amonyum sülfat prosesi.....	21
3.3. Çözünme Kinetiği.....	21
3.3.1. Akışkan reaktiflerin katı yüzeyine difüzyonu.....	22
3.3.2. Arayüzey kimyasal reaksiyonu.....	24
3.3.3. Reaksiyon ürünü katmanında reaktif ve ürünlerin difüzyonu.....	25
3.3.4. Birden fazla basamakla sınırlanan reaksiyonlar.....	26
3.3.5. Çözünme kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	26
3.4. Boksitler Üzerinde Yapılan asidik Çözündürme Çalışmaları.....	27

BÖLÜM - IV

4. MATERYAL ve METOD.....	29
4.1. Numunelerin Temini ve Hazırlanması.....	29
4.2. Kimyasal Analizler.....	29
4.2.1. SiO ₂ tayini.....	29
4.2.2. Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ - TiO ₂ bütünüünün tayini.....	30
4.2.3. Fe ₂ O ₃ tayini.....	30
4.2.4. Al ₂ O ₃ tayini.....	30
4.2.5. TiO ₂ tayini.....	31
4.2.6. CaO tayini.....	31
4.2.7. Kızdırma kaybı.....	31
4.3. Kalsinasyon Çalışmaları.....	31
4.4. Çözünürlük Çalışmaları.....	32
4.4.1. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin çözünürlüğe etkisi.....	32
4.4.2. Sülfürik asit konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi.....	32

4.4.3. Çözünme sıcaklığı ve süresinin çözünürlüğe etkisi.....	33
---	----

BÖLÜM - V

5. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA.....	34
5.1. Boksit Cevherinin Kimyasal Bileşimi.....	34
5.2. Kalsinasyon Çalışmaları.....	34
5.2.1. Statik metodla yapılan çalışmalar.....	34
5.2.2. Dinamik metodla yapılan çalışmalar.....	36
5.3. Çözünürlük Çalışmaları.....	37
5.3.1. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin incelenmesi.....	37
5.3.2. Sülfürik asit konsantrasyonunun incelenmesi.....	40
5.3.3. Çözünme sıcaklığı ve süresinin incelenmesi.....	42
5.4. Boksit Cevherinin Çözünme Kinetiği.....	44

BÖLÜM - VI

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	49
6.1. Sonuçlar.....	49
6.2. Öneriler.....	50
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	55

SİMGELER LİSTESİ

A	Katı parçacığın yüzey alanı, cm^2
b	Bir mol akışkan ile reaksiyona giren katının mol sayısı
C	Konsantrasyon, mol/L
D	Difüzyon katsayısı, cm^2/s
d	Özgül ağırlık, g/cm^3
E_a	Aktivasyon enerjisi, kJ/mol
g	Gram
J	Difüzyon olan madde miktarı, $\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$
K	Kelvin sıcaklık derecesi
k	Genel hız sabiti, L/mol.s
kJ	Kilojoule
k_s	Reaksiyon hız sabiti, L/ $\text{cm}^2.\text{s}$
M	Molar, mol/L
M_1	Kalıntının ilk kızdırma sonundaki tartımı, g
M_2	SiO_2 buharlaştırması sonundaki tartım, g
M_b	Analiz için alınan boksit örneği, g
m	Metre
mL	Mililitre, cm^3
n	Mol sayısı, mol
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu aktifliğinin eksi logaritması
ppm	Milyonda bir oranı, mg/L
R	İdeal gaz sabiti, 8.314 J/mol K
R_1	Lineer hız sabiti,
r	Katı parçacığın t anındaki yarıçapı, cm
r_0	Katı parçacığın reaksiyon başlangıcındaki yarıçapı, cm
r^2	Regrasyon değeri
T	Sıcaklık, K
t	Zaman, saat
V	Molar hacim, cm^3/mol
Z	Arrhenius sabiti, s^{-1}
α	Reaksiyona giren madde miktarının kesri

ΔC	Konsantrasyon farkı
ΔH	Entalpi, kJ/mol
ΔX	Sıvı sınır katman kalınlığı, cm
x	Uzaklık
σ	Stokiyometrik katsayı
ρ	Katı reaktifin yoğunluğu, g/cm ³

Kısaltmalar

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
atm	Atmosfer basıncı
(ç)	Çözelti
DTA	Differansiyel Termal Analiz
(g)	Gaz
(k)	Katı
M.T.A.	Maden Tetkik Arama Enstitüsü
(s)	Sıvı
TG	Termogravimetri
v.b.	Ve benzeri

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Sürekli sülfürik asit prosesi.....	19
Şekil 3.2. Küresel katı taneciğin çözünme esnasındaki kesiti.....	22
Şekil 5.1. Boksitin sıcaklık ve süreye bağlı kalsinasyon eğrileri.....	35
Şekil 5.2. Boksit cevherinin TG ve DTA eğrileri.....	37
Şekil 5.3. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözünürlüğün değişimi.....	38
Şekil 5.4. 873 K de hazırlanan ürünlerdeki Fe_2O_3 ve Al_2O_3 in çözünürlük değişimi.....	40
Şekil 5.5. Kalsine boksitin % çözünürlük - asit konsantrasyonu değişimi....	41
Şekil 5.6. 873 K de hazırlanan kalsinedeki Fe_2O_3 ve Al_2O_3 in çözünürlük değişimi.....	42
Şekil 5.7. Kalsine boksitin % çözünürlük - sıcaklık değişimi.....	43
Şekil 5.8. Kalsine üründeki Fe_2O_3 ve Al_2O_3 in çözünürlük - sıcaklık değişimi.....	45
Şekil 5.9. Boksit cevherinin farklı sıcaklıklarda bağlı çözünürlük süre değişimi.....	45
Şekil 5.10. Farklı sıcaklıklar için $f(\alpha) = kt$ grafiği.....	47
Şekil 5.11. $\ln k$ ile $1/T$ değişimi.....	48

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Ülkelere göre boksit rezervleri ve özellikleri.....	11
Tablo 2.2. Türkiye boksit yatakları.....	12
Tablo 5.1. Orijinal boksit cevherinin kimyasal bileşimi.....	34
Tablo 5.2. Kalsine boksit cevherin teorik kimyasal bileşimi.....	34
Tablo 5.3. Boksitin sıcaklık ve süreye bağlı olarak % ağırlık kayıpları.....	35
Tablo 5.4. Kalsinasyon sıcaklık ve süresine bağlı olarak çözünürlük değerleri.....	38
Tablo 5.5. 873 K de hazırlanan ürünlerdeki Fe_2O_3 ve Al_2O_3 in çözünürlüğü.....	39
Tablo 5.6. Asit konsantrasyonu ve süreye bağlı olarak çözünürlük değerleri.....	40
Tablo 5.7. 873 K de hazırlanan kalsinedeki Fe_2O_3 ve Al_2O_3 in çözünürlüğü.....	42
Tablo 5.8. Kalsine ürünün sıcaklık ve süreye bağlı olarak çözünürlük değerleri.....	43
Tablo 5.9. Kalsinasyon üründeki Fe_2O_3 ve Al_2O_3 in sıcaklığa bağlı olarak çözünürlüğü.....	44
Tablo 5.10. Kalsine boksitin bağıl çözünme değerleri.....	46
Tablo 5.11. Farklı sıcaklıklar için hız sabitleri.....	47

ÖZET

Anahtar kelimeler: Boksit, alumina, kalsinasyon, çözündürme, çözündürme kinetiği.

Ülkemizdeki boksit yataklarının toplam 430 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bunun yaklaşık 23 milyon tonu Muğla-Milas bölgesinde bulunan diasporitik tür boksit cevherleridir. Bu çalışmada, söz konusu bölgeye ait Göbekdağı boksit cevherlerinin sülfürik asit çözeltisinde çözünürlüğü araştırılmıştır. 200 mesh elek altı olacak şekilde öğütülen cevher örnekleri ile yapılan çözünürlük çalışmalarında, atmosferik şartlarda ve katkı maddesi kullanılmadan kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, sülfürik asit konsantrasyonu, çözündürme sıcaklığı ve süresi parametreleri incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonunda, büyük oranda çözünmenin sağlanabilmesi için cevherin 873 K sıcaklığında kalsine edilmesi gerektiği, kalsinasyon süresi olarak da 3 saatlik sürenin kafi geleceği görülmüştür. Bu şartlarda hazırlanan örnekler üzerinde yapılan çözünürlük çalışmaları ile H_2SO_4 konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Uygun konsantrasyon olarak 8 M H_2SO_4 çözeltisinin belirlenmesiyle devam eden çalışmalarda çözünme sıcaklığı ve süresi incelenerek, 403 K sıcaklıkta ve 3 saat süren bir çalışma ile %40 oranında bir çözünme elde edilmiştir.

Çözünürlük çalışmalarından elde edilen sonuçların kinetik değerlendirilmesinin yapıldığı aşamada çözünme olayının ürün katmanındaki difüzyon kontrollü olduğu yapılan hesaplamalarla bulunmuştur. Bu çözünmeyi temsil eden kinetik ifadelerden aktivasyon enerjisi 71.458 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

SUMMARY

THE SOLUBILITY OF MILAS BAUXITE ORE IN SULPHURIC ACID SOLUTION

Key words: Bauxite, alumina, calcination, solubility, solubility kinetics.

It is expected that in our country the amount of bauxite reserve is approximately 430 million tons. Nearly 23 million tons of the bauxite reserve is diasporitic kind bauxite ore, and can be found at Mugla-Milas. In this study, the solubility of Göbekdağı bauxite ore in sulphuric acid solution is examined. Calcination temperature and time, sulphuric acid concentration solubility temperature and time parameters were investigated for the studies of solubility with 200 mesh particle size ore samples at atmospheric conditions and without an additive substances.

In the light of the foregoing studies, it has been seen that an efficient solubility was attained at 873 K calcination temperature and 3 hours long calcination time was enough. The effect of H_2SO_4 concentration on solubility was investigated for the samples prepared at these conditions. A 8 M H_2SO_4 solution concentration was found to be proper. At 403 K temperature and 3 hours long process gave a 40% solubility ratio.

At the kinetic examination stage of the results obtained from the solubility studies, it was evaluated that the solubility was dependent on diffusion at the product layer. And activation energy was calculated to be 71.458 kJ/mol for this solubility kinetic expression.

BÖLÜM - I

1. GİRİŞ

Tabiatta alumina silikatlar başta olmak üzere oksit, ve sülfatlar halinde bulunan aluminyum yaklaşık %8 oranıyla, oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan element olarak bilinmektedir [1]. Günümüze kadar yapılan araştırmalarda aluminyumun 250 den fazla mineralinin bulunduğu ortaya konulmuştur [2]. Düşük yoğunluğu, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, yüksek korozyon direnci, alaşımlandırmaya uygun ve üstün mekanik özelliklerinden dolayı, endüstride demirden sonra en yaygın kullanım alanına sahip olan aluminyumun üretiminde, ekonomik olarak kullanılacak mineralleri sınırlı olmaktadır. Buna rağmen çeşitli aluminyum minerallerinden hareketle alumina ve dolayısı ile metalik aluminyum üretimi konusunda yapılan araştırmalar büyük bir hacim tutmaktadır.

Aluminyum ilk defa, 1807 yılında H. Davy tarafından keşfedilmiş ve laboratuvar düzeyinde elde edilmiştir. Günümüzde endüstriyel olarak alumina üretiminin çoğu, 1886 yılında P.L.T. Herault ve C.M. Hall tarafından ortaya konan, erimiş kriyolit-alumina ($\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$) banyosunun elektrolizine dayanmaktadır. Gene bu proses için kullanılan aluminanın üretimi ise 1887 de Karl J. Bayer tarafından geliştirilen ve boksit cevherlerinin yüksek sıcaklık ve basınç altında sodyum hidroksit çözeltisinden çözündürülmesine dayanan Bayer metodu ile yapılmaktadır [3, 4].

Tabiatta bir çok aluminyum minerali bulunmasına rağmen, Hall-Herault elektrolitik indirgeme yöntemiyle metalik aluminyum üretiminde kullanılacak aluminanın büyük bir kısmı boksit cevherlerinin alkali ortamda çözündürülmesi ile hazırlanmaktadır. Gerek üretilen aluminanın saflığı gerekse boksit cevherlerinin çözündürülmesi sırasındaki istenilen verimlilik gibi nedenlerle alumina üretimi için kullanılacak cevherler, boksite ve hatta yüksek tenörlü ve düşük silisli boksit cevherlerine sınırlı kalmaktadır. Daha düşük tenörlü aluminyum cevherleri, aluminyum kaynağı olarak kullanılmadığından uzun yıllar alumina üretimi yüksek tenörlü boksit cevherlerine bağlı kalmıştır.

Boksitlerin bazik ortamda çözünmesiyle elde edilen çözeltideki sodyum aluminat ve gene aynı çözeltideki sodyum silikat reaksiyon ortamında çözünmeyen sodyum aluminyum silikat halinde çökmektedir. Bu durum, hem alumina kaybına, hem de çözücü kaybına sebep olarak verimi düşürmektedir. Sonuç olarak yüksek oranda silisyum ihtiva eden cevherlerde aluminyum miktarının ekstraksiyonu düşük olması, prosesi ekonomik olmaktan uzaklaştırmaktadır. Bu nedenle yüksek oranda silisyum ihtiva eden cevherlerin asidik proseslerle işlenmesi zorunlu hale gelmektedir.

Çeşitli aluminyum içeren cevherlerden asidik proseslerle alumina üretimi konusunda yapılan araştırmalar düşük tenörlü boksitler ve hatta boksit dışındaki aluminyum cevherlerinden de alumina üretilebileceğini ortaya koymaktadır. Böylece alumina ve dolayısıyla aluminyum kaynakları daha geniş bir potansiyele yayılmaktadır.

Toplam dünya rezervinin %1,24 lük kısmına sahip olan ülkemizde, toplam olarak 430 milyon ton boksit rezervi bulunmaktadır. Bu boksit rezervlerinin 51,805 milyon tonu böhmitik, 37,150 milyon tonu diasporitik, 215,520 milyon tonu demirli ve 115,585 milyon tonunun da demirli-diasporitik olduğu belirtilmiştir. Demirli ve demirli-diasporitik boksit cevherlerinin böhmitik ve diasporitik cevherlere nazaran daha düşük tenörlü olduğu bilinmektedir [5].

Daha çok böhmitik boksit cevherlerini işlemek amacıyla planlı kurulan Seydişehir Etibank Aluminyum Tesisleri, Bayer yöntemiyle çalışmakta ve 460.000 ton/yıl boksit kullanım kapasitesine sahiptir. İkinci derecede önemli bir rezerve sahip Muğla boksitleri ise ülke içinde işlenmemekte ve cevher özelliğinde ihraç edilmektedir. Çoğu düşük tenörlü olan diğer boksit yatakları halen kullanılmaya başlanmamış bulunmaktadır [6].

Ülkemizde aluminyum tüketiminin gitgide artması ve gelecekte artacak olma ihtimali, dolaylı olarak aluminaya olan ihtiyacı da her geçen gün artırmaktadır. Son yıllarda aluminyum metali ithalinin de söz konusu olduğu düşünülürse düşük tenörlü cevherlere yönelik asidik proseslerin incelenmesi büyük önem kazanmaktadır.

BÖLÜM - II

2. BOKSİT ve ÖZELLİKLERİ

2.1. Boksit ve Mineralleri

Günümüzde alumina üretiminin temel hammaddesi olan boksit, adını Fransa'nın Les Baux maden yataklarından almıştır. Genel olarak $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ formülü ile gösterilen boksit esasında bir dihidrat olmayıp, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ve $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ şeklindeki mono ve trihidratların bir karışımı halinde bulunmaktadır. Ancak çoğu kaynaklarda boksit cevheri $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ şeklinde belirtilmektedir [7]. Alumina üretiminde kullanılan cevherler arasında en ekonomik olarak değerlendirilebilen boksit, toprak beyazı, gri renkten kırmızı-kahverengiye kadar değişik renklerde olabilmektedir [6, 7]. Erime noktası 2093 K olan boksitin sertliği 1-3 mohs ve özgül ağırlığı $2.5-3.5 \text{ g/cm}^3$ olarak verilmiştir [7, 8].

Beyaz ve beyaza yakın renge sahip boksitler yüksek derecede aluminyum oksit (%66-74) ve düşük değerlerde demir oksitler (%2-4 Fe_2O_3 olarak) ihtiva ederken, kırmızı-kahverengi boksitler daha düşük miktarda aluminyum oksit (%50-66) ve yüksek derecede demir oksitler (%22-26 Fe_2O_3 olarak) içermektedir. Gene %10-16 Fe_2O_3 ihtiva eden kırmızımtrak renkte boksitler de bulunmaktadır [7].

Boksit cevherleri, gibsit ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), böhmit ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) ve diasporit ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) şekillerinde olduğu gibi, bunların karışımı halinde de bulunabilmektedir. Bu durum cevherin orjinine bağlı olarak değişebilmektedir [2, 6].

2.1.1. Alumina

Alumina'ya doğada saf kristal olarak rastlamak mümkün olup, korund adını almaktadır. Sentetik olarak hazırlanan alumina kristalleri ise aluminyum oksit olarak adlandırılmakta, ancak çoğu kez her ikisi içinde alumina ismi kullanılmaktadır [9].

Saf alumina beyaz renkte olup, farklı renklerde ortaya çıkması eser miktarda içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Kırmızı renkte olanı yakut, mavi renkte olanı safir

Saf alumina beyaz renkte olup, farklı renklerde ortaya çıkması eser miktarda içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Kırmızı renkte olanı yakut, mavi renkte olanı safir adını almaktadır [4, 10]. Manyetit, hematit ve kuvars ihtiva eden türlerine ise zımpara taşı adı verilmektedir [4]. Söz konusu doğal alumina, yani korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristal yapısında olup, hegzagonal sistemde kristallenmektedir. Yeşilimsi ve yarı şeffaf yoğun granüler kütleler halinde bulunan korund, elmastan sonra en sert doğal mineral olup sertliği 9 mohs ve özgül ağırlığı $4.0\text{-}4.1\text{ g/cm}^3$ arasında değişmektedir [4, 11].

Sentetik olarak hazırlanan alumina, alüminyum metali eldesinde, seramik, refrakter ve pigment üretiminde, ayrıca katalizör ve kimyasal katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır. Üretim şartlarına bağlı olarak değişik kristal yapılarında bulunabilen alumina yüksek sıcaklıkta kalsine edildiği zaman, hegzagonal sistemde kristallenen α -alüminaya dönüşmektedir. Bu α -alüminanın sertliği gene 9 mohs, özgül ağırlığı 4.0 g/cm^3 civarındadır [4].

Alumina trihidratın α -alüminaya dönüştürülmesi sırasında, $823\text{-}1203\text{ K}$ sıcaklıklarında oluşan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ise ortorombik sistemde kristallenmektedir. Sertliği 8 mohs, özgül ağırlığı ise 3.6 g/cm^3 dür. Gene alumina trihidratın kısmen dehidrate olmuş haline aktif alumina adı verilmekte olup plastik, kozmetik, cam sanayii vb üretim alanlarında kullanılmaktadır [9].

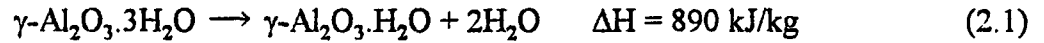
Doğal alumina minerallerinden korund Hindistan, Kanada, Güney Afrika Birliği, Madagaskar ve ABD'de, zımpara yatakları ise daha çok Yunanistan ve Batı Anadolu'da bulunmaktadır [8].

2.1.2. Gipsit

Formülü $\text{Al}(\text{OH})_3$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olarak gösterilen gipsit monoklinik sistemde kristallenen bir γ -alumina olup, bazen hegzagonal sistemde de kristallenmektedir. Toprağımsı beyaz açık griden kırmızımsı sarıya kadar değişen renklerde bulunabilir. Boksit grubu minerallerinden sertliği en düşük ($2.5\text{-}3.5$ mohs) olan gipsitin, özgül ağırlığı $2.3\text{-}3.4\text{ g/cm}^3$ arasındadır [4, 12].

Gipsit; korund, nefelin ($(\text{Na,K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) veya feldispat (KAlSi_3O_8) gibi alüminyumca zengin minerallerin bozunmasıyla meydana gelen sekonder bir mineral olup, magmatik kayaların hidrotermal değişimi ile oluştuğu düşünülmektedir [4, 8].

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mineralince zengin gibsitik boksitler ısıtıldığı zaman bünyesindeki kristal suyunu kademeli olarak, farklı sıcaklık aralıklarında kaybetmektedirler. Mevcut üç mol kristal suyundan iki molü (2.1) reaksiyonuyla 583-603 K sıcaklık aralığında, kalan bir mol suyunun büyük kısmı (2.2) reaksiyonuyla 803-823 K sıcaklık aralığında ayrılmaktadır. 873 K sıcaklığa kadar ayrılmayan çok az miktardaki kristal su miktarı, ancak geniş bir zaman ve sıcaklık aralığında ayrılabilir [12].



Gibsitin, 603 K sıcaklığındaki dehidratasyon ürünleri böhmite ve alumina karışımından, 823 K sıcaklığındaki dehidratasyon ürünleri ise büyük oranda γ -aluminadan ibarettir. Ancak 1203 K de kristal yapısında değişimler başlayıp γ -alumina α -aluminaya dönüşmektedir [13].

2.1.3. Böhmite

Böhmite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiminde bir γ -alumina monohidrat olup, özgül ağırlığı 3.0-3.2 g/cm^3 ve sertliği 3.5-5.0 mohs civarındadır [16]. Kahverengi kırmızıdan, grimsi kahverengi renklerde olan böhmite karstik boksitlerin ve Akdeniz çevresinde en yaygın bulunan cevherlerin önemli bir mineralidir. Gibsitin dehidratasyonu sonunda bir ara ürün olarak meydana gelmektedir. Tabiiatta genellikle demir mineralleri ile karışık küçük kristaller halinde ortaya çıkan böhmite ortorombik kristal sistemine sahiptir [11].

Böhmite boksitler ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 603 K üzerindeki gibsitik boksitlerin dehidratasyon ürünleriyle benzerlik göstermektedirler. 803-823 K sıcaklık aralığında (2.4) reaksiyonuna göre dehidratasyonun büyük bir kısmı gerçekleşmektedir. Ancak, geri kalan kısmının ayrılması daha yüksek sıcaklıkta ve yavaş bir hızla meydana gelmektedir [12, 14].



1203 K üzerindeki kalsinasyon işleminde ise $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristal yapısı itibarıyla $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısına dönüşmektedir [13].

2.1.4. Diasporit

Bir α -alumina monohidrat (α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) olan diasporit beyaz gri toprak renginden, sarı ve kahverengiye kadar değişen renklere bulunmaktadır. Gibsitten daha sert (6.5-7.0 mohs) olan diasporitin özgül ağırlığı 3.4-3.6 g/cm³ olarak verilmiştir [15]. Diasporit daha çok prizmatik veya ince levhalar halinde ortorombik kristallerden meydana gelmiştir [16].

Ticari yataklarda diasporit, toprağımsı granüller ve pisolitik yumrular halinde bulunmaktadır. Genellikle killer içinde ortaya çıkan diasporit, ekseriya korund ve zımpara ile birlikte dolomit ve granüler kil taşları veya kristalize şistler içinde yer almaktadır [4, 8].

Diasporitik boksitlerin dehidratasyon özelliği böhmitik boksitlerle benzerlik göstermektedirler. Diasporitik boksitler de 803-823 K arasında maksimum ağırlık azalması göstererek dehidratasyona uğramaktadırlar. Daha yüksek sıcaklıklarda ise gene çok az miktarda kalan kristal su daha uzun zamanda ayrılabilir [13, 14].

2.2. Boksitte Bulunan Safsızlıklar

Boksit cevherlerinde alumina ve alumina hidratlar dışında, metal oksitler başta olmak üzere çeşitli safsızlıklar bulunmaktadır. Bu safsızlıklar boksitin kullanım alanına göre önemli rol oynarlar. Boksitin işlendiği tesisin teknolojisi, üretim ekonomisi, üretilen ürünün kalitesi ve yan ürünler açısından etkili olmaktadır. Özellikle çözünme safhasında, safsızlıkların da çözünmesi veya çözünmeden kalmasının dikkate alınması gerekmektedir. Bu safsızlıklar önem sırasına göre aşağıda ele alınmıştır.

2.2.1. Silisyum

Alumina üretiminde boksit kalitesine olumsuz etkileri olan silisyum boksit cevherinde kuvars ve kalsedon halinde serbest silis (SiO_2) olarak bulunabildiği gibi genellikle kaolinit ve alumina ya da diğer safsızlıklar ile silikatlar halinde bulunmaktadır. Boksit cevherleri $\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2$ oranına bağlı olarak řu şekilde sınıflandırılmaktadır [17].

- Yüksek alüminalı boksit; $\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2 > 20$
- Alüminalı boksit; $\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2 = 10-20$
- Silisli boksit; $\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2 = 4-10$
- Yüksek silisli boksit; $\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2 < 4$

Asidik bir çözme işleminde silisin çözünmeyen bir bileşen olduğu bilinmektedir. Ancak boksitlerin bazik yöntemlerle değerlendirilmesi sırasında çözeltiliye geçen silis daha sonra çözünmeyen sodyum aluminyum silikat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) bileşimini oluşturarak alumina üretim prosesinde alumina ve alkali kayıplarına neden olmaktadır [4].

2.2.2. Demir

Boksitlerde demir genellikle, hematit (Fe_2O_3), geotit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), siderit (FeCO_3), limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), manyetit (Fe_3O_4) ve pirit (FeS_2) gibi çok değişik şekillerde bulunmaktadır. Demiri yüksek boksitlerin çoğu lateritik boksit olup, bunlarda demir oranı arttıkça renk daha kırmızı olurken, demir oranı düşük olan boksitler beyaza yakın açık renkli olmaktadır. Gene boksitleri demir içeriği bakımından aşağıdaki şekilde gruplandırmak mümkündür [6].

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

Boksitin işlendiği bazik proseslerde mevcut demirin çok büyük bir miktarı çözünmeden kalıp, kırmızı çamur olarak atılırken, asidik proseslerde demir bileşenleri çözünerek çözeltiliye geçmektedir.

2.2.3. Titan

Boksitlerin içinde bulunan titan, genellikle, Rutil (TiO_2) ve ilmenit ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bazik proses ile işlenen cevherlerde bulunan titan, bir dereceye kadar çözünürse de, daha sonraki işlem kademelerinde hidratlar oluşturarak kırmızı çamura geçmektedir. Boksitlerde $\%1-5$ arasında TiO_2 olarak bulunan titan, asidik proseslerde de büyük oranda çözünmektedir. Çözünmeden kalan kısım rutil (TiO_2) yapısındaki titan olup, bu da yüksek sıcaklık çözünürleştirilmesi ile çözeltiliye geçebilmektedir [18].

2.2.4. Kalsiyum

Boksit içindeki kalsiyum miktarı çok değişik olabilmektedir. Bu değişik miktarlara aynı yatağın farklı kısımlarında bile rastlanmaktadır. Cevherdeki kalsiyum, minerolojik olarak kalsit, apatit, ankorit, alumina hidro kalsit, dolomit, frankolit, jips, zeolit, sfen,

perovskit v.b. mineraller şeklinde bulunur. Fakat bunlardan sadece kalsit önem arz etmekte olup, genellikle, CaO olarak %0.1-3.0 oranında değişmektedir [19].

2.2.5. Diğer safsızlıklar

Boksitin yapısında, yukarıda belirtilen, silisyum, demir, titan ve kalsiyum elementleri dışında magnezyum, fosfor, vanadyum, flor, kükürt, galyum, çinko, krom, nikel ve mangan elementlerine de rastlanmaktadır [19].

Boksitlerin ihtiva ettiği magnezyum miktarı, kalsiyuma göre daha az bulunur. Söz konusu magnezyumlu mineraller genellikle, boksitin yeniden kristallenmiş olan tiplerinde rastlanmaktadır. Boksitin tipine, ana kayaca ve yan kayacın karakterine göre değişik miktarlarda bulunmaktadır [19, 20].

Fosfor boksit içinde P_2O_5 olarak %3'e kadar değişik değerlerde bulunabilmekte, ancak çoğu kez bu değer in altında bulunmaktadır. Boksit içindeki fosfor genellikle flor veya klor apatit ve alumina fosfatlar halinde ortaya çıkmaktadır. Bazı cevherlerin fosfor açısından zengin olması iki farklı şekilde açıklanmıştır. Bunlardan birincisi fosfor bakımından zengin kayaların lateritleşmesi, ikincisi ise fosfat iyonları bakımından zengin olan deniz suyunun killi kayalar üzerine etkisi şeklinde açıklanmaktadır [20]. Boksitlerde bulunan vanadyum, fosfora benzer özellikler arz etmekte olup, ancak miktar olarak çok daha az bulunmaktadır. Fakat, kıymetli bir bileşen olduğundan dolayı oksitlerin değerlendirilmesi işlemi sırasında vanadyumun azalması önem kazanmaktadır [21].

Boksit içindeki kükürt tenörü, yatağın minerolojik tipine bağlı olarak değişmektedir. Diasporitli boksitlerde yüksek, böhmitik ve gibsitik boksitlerde ise düşük oranlarda ya da hiç bulunmamaktadır. Boksitteki kükürt, başta pirit olmak üzere kalsiyum, demir ve alüminyum sülfatlar halinde bulunmaktadır [20].

Yukarıda belirtilen safsızlıklardan, mangan %0.00-0.07 MnO şeklinde, galyum 2.75×10^{-3} - 5.5×10^{-3} , zirkonyum 388-572 ppm, çinko 71-762 ppm, nikel 192-468 ppm ve krom 41-60 ppm değerlerinde bulunabilmektedir [19].

2.3. Boksitlerin Jeolojik Oluşumları

2.3.1. Lateritik boksitler

Lateritik boksitler, değişik silikat kayalarının tropik koşullarda değişmelerinden oluşan bol hidrarjilitli boksitler olup, silikat boksitleri adını da almaktadır. Değişime uğrayan kayacın bazik kaya olması halinde boksitin demir tenörü daha yüksek olmakta ve çoğu kez boksit yerine laterit ismi verilen tortul cevherler ortaya çıkmaktadır. Bunların en karakteristik örneği Amerika kıtasında yer almaktadır [8].

Boksitin orijini teşkil eden ana kayaçta önce nefelinli feldispatlar yüzeysel değişme ile kaolinleşmiş, daha sonra özellikle tropik yağmur tarafından silis, alkali ve toprak alkaliler yıkanıp giderken, saf alüminyum bileşikleri ise kılcal çatlakçıklar yoluyla hafif asitli sular tarafından yüzeye taşınarak zenginleşmişlerdir. Bu suretle %50-59 Al_2O_3 , %5 SiO_2 ve %2-6 Fe_2O_3 tenörlü zengin boksitler ortalama 3-4 m kalınlığında bir katman olarak kayacın üstünü örtmüştür. Gerçekten, yerdeğiştirmemiş bütün laterik boksitler, kökenleri olan kayacın üzerinde kabuk, yumru ve tabaka biçiminde görünmektedir. Ancak bu şekildeki bir örtünün taşınarak uygun tortullaşma ortamlarında toplanması mümkün olduğundan lateritik boksitlere her zaman köken kayacın üzerinde rastlamak mümkün değildir [17].

2.3.2. Karstik boksitler

Alüminyum çözmüş asidik suların kireçtaşı yüzeylerden geçerken nötralleşmeleriyle çözdükleri alüminyumun karstik boşluklarda çökmesi sonucu oluşmuşlardır. Suların çözdüğü alüminyum bileşiklerinin kireçtaşı çevresindeki alüminyum silikatlardan mı geldiği sorusu, cevaplandırılmamıştır. Ancak karstik boksitler tipik yüzey erozyonu gösteren kireçtaşlarının yüzeyinde bulunmaktadır. Bu durumda, alüminyum bileşiklerinin çevredeki kayalardan geldiğini kabul etmek gerekmektedir [17].

Karstik boksitlerin dünya boksit üretimindeki payları yüksek olup özellikle Akdeniz ülkeleri için tipik boksit cinsidir. Ülkemizde de Seydişehir bölgesinde yer alan boksitler bu tür cevherlerdir [8].

2.4. Boksitin Kullanım Alanları

Boksit cevherleri diğer alüminyum cevherleri arasında, yüksek derecede alüminyum veya alüminyum oksit ihtiva ettiğinden ve teknolojik olarak işlenebilirliği nedeniyle

en ekonomik alüminyum kaynağıdır. Endüstride boksitten saf alüminyum oksit ve bunun elektrolitik indirgenmesiyle alüminyum metali üretilmektedir. Metalik alüminyum inşaat, kimya, gıda, ulaştırma, elektrik-elektronik, makina-ekipman, ve muhtelif eşya üretimi alanlarında gerek saf metal olarak ve gerekse çeşitli alaşımları halinde çok fazla kullanıldığı düşünüldüğünde, saf alüminyum oksit ihtiyacı ve dolayısıyla boksit kullanımı giderek artmaktadır. Bundan dolayı boksit cevherlerinin çok büyük bir kısmı alüminyum oksit üretiminde değerlendirilmektedir.

Boksit cevherleri saf alumina üretiminin dışında sentetik mullit yüksek alüminalı ateş tuğlası, döküm sanayiinde kullanılan bazı ekipmanın hazırlanmasında, monolit çimento ve demir çelik sanayiinde, fırın tuğlası boşluklarının doldurulmasında harç maddesi olarak kullanılmaktadır [17].

Bundan başka sertliği yüksek olan, özellikle diasporitik boksitler, bazı ön işlemlere tabi tutulduktan sonra abrasiv olarak zımpara kağıdı, bileme için zımpara taşı v.b. malzemelerin üretiminde kullanımı söz konusudur [22].

Ayrıca alüminyum sülfat, sodyum alüminat ve alüminyum klorür gibi kimyasalların hazırlanmasında ve bazı kaliteli boksitlerin ham şeker renginin giderilmesi ve yağlama yağlarının filtrasyonu gibi süzme işlemlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılmaktadır [9, 23].

2.5. Boksit Kaynakları

2.5.1. Dünya boksit kaynakları

Dünya boksit rezervleri görünür muhtemel ve mümkün olmak üzere toplam 34.676 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [15]. Dünyadaki boksit rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Tablo 2.1 de verilmiştir [24]. Ancak tabloda verilen değerler farklı kaynaklarda %20 oranında değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin dünya boksit rezervlerinin toplam 42.000 milyon ton şeklinde olduğuna dair literatürde bilgiler bulunmaktadır [17]. Dünya boksit üretiminin büyük bir kısmı gelişmekte olan ülkelerde üretildiği halde, metalik alüminyum üretimi daha çok gelişmiş ülkelerde yapılmaktadır. En önemli boksit ihracatçısı olan ülkeler Avustralya, Gine, Brezilya ve Jamaika'dır [4].

Tablo 2.1. Ülkelere göre boksit rezervleri ve özellikleri (Demirci, 1988)

Ülke	Rezerv tipi	Toplam (x10 ⁶ ton)	%
Fransa	Karstik	240	0,69
İtalya	Karstik	20	0,06
Yunanistan	Karstik	427	1,23
Doğu Avrupa	Karstik	870	2,51
AVRUPA	Karstik	1.557	4,49
Türkiye	Karstik	430	1,24
Hindistan	Karstik -Lateritik	1.716	4,94
Endonezya	Lateritik	1.069	3,08
Çin	Karstik	1.290	3,72
Filipinler	Karstik -Lateritik	106	0,31
ASYA	Karstik -Lateritik	4.611	13,29
Avustralya	Lateritik	4.200	12,11
OKYANUSYA	Lateritik	4.200	12,11
ABD	Karstik -Lateritik	250	0,72
Dominik	Karstik -Lateritik	110	0,32
Jamaika	Karstik -Lateritik	1.200	3,46
Surinam	Lateritik	500	1,44
Malpasy	Lateritik	200	0,58
Brezilya	Karstik	5.624	16,22
Güyan	Karstik	610	1,76
AMERİKA	Karstik -Lateritik	8.494	24,51
Gana	Lateritik	900	2,60
Gine	Lateritik	10.700	30,85
Kamerun	Lateritik	1.500	4,32
Mali	Lateritik	560	1,62
AFRİKA	Lateritik	13.660	39,39
Diğer ülkeler	-	2.154	6,21
DÜNYA	-	34.676	100,00

2.5.2. Türkiye boksit kaynakları

Ülkemizde alüminyum sanayiinin kuruluşu ve hammaddesi boksit potansiyelinin araştırılması 1960 lı yıllarda önem kazanmıştır. MTA Enstitüsü'nün yapmakta olduğu bu araştırmalar 1965 yılından itibaren, özellikle Seydişehir - Akseki boksit sahalarının

Etibank'a devredilmeye başlanmasından sonra durmuştur. Daha sonra alüminyum tesisleri grup başkanları bünyesinde kurulan boksit araştırma geliştirme müdürlüğü 1972 yılından 1991 yılına kadar yaptığı çalışmalarla Seydişehir ve Akseki bölgelerindeki yatakların rezerv durumunu açıklığa kavuşturmuştur. Ülkemizdeki boksit yataklarının toplam rezervi 430 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye genelindeki boksit cevherleri rezerv, Al_2O_3 ve SiO_2 içeriği, mineral türünü gösteren bilgiler Tablo 2.2 de verilmiştir [5].

Tablo 2.2. Türkiye boksit yatakları (Aydın ve diğerleri, 1985)

Bölgesi	Boksit türü	Rezerv ($\times 10^3$ ton)	% Al_2O_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-İsrahiye	Demirli	145.800	30-46	9-22
İsparta-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 - III

3. BOKSİTLERİN ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

Boksit cevherlerinin kullanımı dikkate alındığında, bazı kullanım alanlarında cevher kısmen zenginleştirilip veya kısmen modifikasyona uğratarak çözünmeyen kısım kullanılırken, bazı kullanım alanlarında ise mümkün olduğunca çözülerek çözünen kısım değerlendirilmektedir. Özellikle saf alumina üretiminde boksit içindeki alüminyum mümkün olduğunca çözülüp, safsızlıklardan alüminyum bileşikleri ayrılarak alumina elde edilir. Çözülme sonrasında, elde edilen alüminyum bileşikleri dışındaki safsızlıklar da değerlendirilebilmektedir [17, 22].

Boksite, sodyum alüminat (NaAlO_2), alüminyum klorür ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) veya alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) gibi maddeler elde etmek için, farklı ortamlarda çözündürme uygulanmaktadır [2]. Al_2O_3 ün amfoter özellikte bir oksit olmasından dolayı, boksitlerin hem asidik hem de bazik ortamlarda çözünürlüğü incelenebilmektedir. Asit ve bazik ortamlarda çözünen boksit ürünlerinin farklı kimyasal maddeler olması nedeniyle işlem sonunda farklı alüminyum ve safsızlık bileşikleri elde edilebilmektedir [25].

3.1. Bazik Çözündürme Yöntemleri

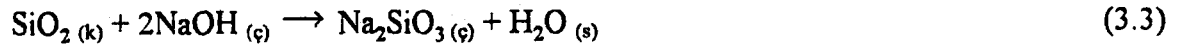
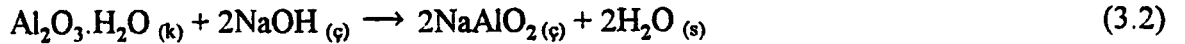
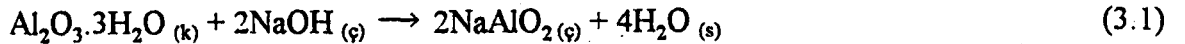
Bazik yöntemler, günümüzde yaygın olarak uygulanan en önemli alumina üretim prosesleridir. Bu yöntemlerde boksit, değişik şartlar altında NaOH veya Na_2CO_3 çözeltilerinde çözündürülmektedir. Bazı durumlarda CaO veya CaCO_3 katılarak kalsine edilir ve sonra çözündürmeye tabi tutulur [22]. Cevherdeki alüminyum, sodyum alüminat (NaAlO_2) halinde çözelti fazına geçmektedir. Silisyumun çözünürlüğü cevher içindeki minerolojik kompozisyonuna bağlıdır. Serbest silis (kuvars) durumundaki silisyumun bazik liç şartlarında düşük oranda çözünürken, silikatlar halinde bağlı bulunan silisyum (aktif silis) çok büyük oranda çözeltilmeye geçmektedir. Ancak her iki silis bileşeni bazik eritiş şartlarında tamamen çözünür hale gelmektedir. Bazik proseslerde, boksit içindeki

demir oksitler çözünmeden kalır. Kırmızı çamur adı verilen bu atık titan ile birlikte bazı safsızlıklarıda içermektedir. Cevherde daha az miktardaki safsızlıklardan alkali metaller, V, Cr ve Ga ise çözeltilmeye geçmektedir [15].

Bazık çözündürme işlemlerinde çözünmüş haldeki sodyum alüminat (NaAlO_2) ve gene çözünmüş haldeki sodyum silikat (Na_2SiO_3) reaksiyon vererek çözünmeyen sodyum alüminyum silikat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşturarak, çözünürlüğü etkilemektedir. Dolayısıyla cevher içindeki çözünen hem çözünmüş alüminyum, hem de sodyum hidroksit reaktifinin harcanmasına sebep olmaktadır [2]. Bir alumina trihidrat olan gipsit, diğer monohidrat alumina minerallerine (böhmite ve diasporite) göre bazık ortamda daha kolay çözünmektedir. Bu nedenle gipsitik boksitlerin çözündürülmesi için daha düşük sıcaklık ve sodyum hidroksit konsantrasyonu yeterli olmaktadır [15, 22].

3.1.1. Bayer prosesi

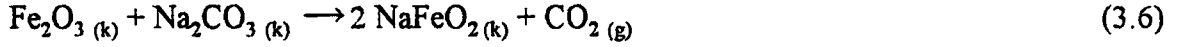
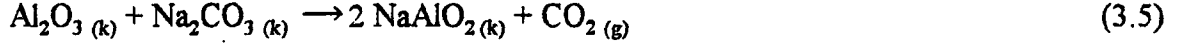
Bayer prosesi 1887 yılında geliştirilmiş olup, prensibi yüksek basınç ve sıcaklık altında sodyum hidroksit çözeltisi ile çözündürülmesi esasına dayanır. Bu proses temel ilkelerde sabit kalınarak geliştirilmiş ve halen alumina üretimi için kullanılmaktadır. Cevher içinde alüminyum ile birlikte silisyumun da çözünmesi istenmeyen bir durum olduğundan, bu proses için kullanılan boksitlerin düşük silis oranına sahip olması istenmektedir. Çözünme olayının reaksiyonlarını şöyle sıralamak mümkündür.



Boksitteki alüminyum hidratların ve silisyumun çözünmesi sırasıyla (3.1), (3.2) ve (3.3) reaksiyonları ile belirtilirken, çözünmeyi engelleyen ve çözünmeyen sodyum alüminyum silikat oluşumu (3.4) reaksiyonu ile gösterilmiştir [2, 15].

3.1.2. Deville-Pechiney prosesi

Bu yöntemde, boksit, Na_2CO_3 ile karıştırılıp 1273-1373 K ne kadar kalsine edilip, elde edilen kalsine ürün sıcak su ile çözündürülmektedir. Çözelti fazına geçen NaAlO_2 çözünmeyen atıklardan süzülerek ayrılır. Gene demir ve titan oksitleri kırmızı çamur adı verilen katı faz içinde kalır.



Boksitteki Al_2O_3 ve Fe_2O_3 yüksek sıcaklıkta Na_2CO_3 ile (3.5) ve (3.6) reaksiyonları gereğince çözünür hale gelirken, ele geçen ürünün sıcak su ile elde edilmesi olayı (3.7) ve (3.8) reaksiyonları ile gösterilmiştir [4].

Deville-Pechiney yöntemi ile elde edilen sodyum alüminat çözeltisi Bayer yöntemi ile elde edilen çözeltiye benzerlik gösterir ve aynı şekilde alüminyum metali üretmek üzere saf alümina üretiminde değerlendirilmektedir.

3.1.3. Kombine metodlar

Silisli veya yüksek silisli boksitlerin sodyum hidroksit çözeltisi ile çözündürülmesinde, düşük silisli boksitlere göre daha az çözünmüş NaAlO_2 elde edilmektedir. Kombine metodlarda, sodyum hidroksitle çözündürme esnasında silisden ileri gelen, atıklar içine giden sodyum alüminyum silikatın da çözünmesi amaç edinilmektedir. Bu metodlar gene alümina üretimi için kullanılır.

Kombine metodlar paralel ve seri olarak uygulanabilmektedir. Paralel kombine proseste düşük silisli cevherler Bayer prosesi ile, yüksek silisli cevherler ise sinter işlemi uygulanarak çözündürülür ve elde edilen çözeltiler birleştirilir. Seri kombine proseste,

Bayer prosesi atıklarına sinter işlemi uygulanarak daha ileri bir alüminyum çözünmesi elde edilir ve çözeltiler değerlendirilir

Sinter işlemi Na_2CO_3 ve/veya CaCO_3 ile karıştırılmış boksitin yüksek sıcaklıklara (1273-1373) ısıtılması ve elde edilen ürünün sıcak su ile çözündürmesine dayanmaktadır [2].

3.2. Asidik Çözündürme Yöntemleri

Bayer prosesi ile ekonomik olarak işlenebilen boksit cevherlerinden silis oranının nispeten düşük olması istenmektedir. Bu nedenle dünya boksit rezervlerinin belirli bir kısmı bazik proses ile değerlendirilirken, büyük bir kısmı doğrudan alümina üretiminde kullanılmaktadır [20].

Bazı ülkelerin büyük oranda yüksek silisli cevherlere sahip olması, bu ülkeleri bazik prosesler dışında başka yöntemler araştırmaya zorlamıştır. Bayer prosesinin yüzünlü aşkın süredir geliştirilerek kullanılmasına rağmen, muhtemel stratejik dönemlerde söz konusu düşük tenörlü cevherlerin kullanılması amacıyla yapılan araştırmalar asidik çözündürme yöntemleri üzerine yoğunlaşmaktadır [26].

Asidik çözündürme işlemlerinde, hazırlanan cevher, doğrudan hidroklorik asit, nitrik asit, sülfirik asit ve sülfüroz asit v.b. mineral asit çözeltileri ile muamele edilmektedir. İşlemler sonunda kullanılan asidin cinsine bağlı olarak alüminyum klorür, alüminyum nitrat ve alüminyum sülfat gibi alüminyum bileşikleriyle yan ürünler ele geçmektedir. Hazırlanan bileşikler saflaştırılarak doğrudan kullanılabilirdiği gibi kalsinasyon sonunda metalik alüminyum eldesine imkan veren alüminaya da dönüştürülebilmektedir. Ancak asidik prosesler, korozyon nedeniyle çözündürme ve kalsinasyon ekipmanlarının korunması, elde edilen karışım çözeltilerden ana bileşen ve yan bileşenlerin ayrılması ve kalsinasyon adımlarındaki farklılık gibi bazı zorluklara sahiptir [27].

3.2.1. Hidroklorik asit prosesi

Boksit cevherlerine 1023- 1123 K de 30 dakika süre ile uygulanan kalsinasyon sonunda, bünyesindeki hidrate alüminyum mineralleri olan diasporit, böhmite ve gibsite γ -alüminaya dönüştürülmektedir. Çünkü dehidrate olmuş γ -alüminanın asit çözeltilerinde orijinal boksit mineraline göre daha kolay çözünmektedir. Bu durumun sebebi dehidratasyon

sırasında cevherin entalpisinin ve yüzey alanının artması, bağlı oksitlerin serbest oksit karışımları haline gelmiş olmasıdır [13, 28].

Kalsine ürünün hidroklorik asit çözeltisinde çözündürme şartları, cevherin özelliğine göre sıcakta, atmosferik basınçta veya yüksek basınç altında, seyreltik veya daha derişik asit konsantrasyonlarında olabilmektedir. Atmosferik şartlarda yapılan çözündürmede 383 K civarında %20-25 konsantrasyonda asit çözeltisi kullanılarak, 4-6 saatlik süre içinde boksitteki alüminyumun yaklaşık %90 ı çözünebilmektedir. Basınç altındaki çözündürme işlemleri ise 403-423 K sıcaklıkta, birkaç saat içinde doğrudan veya kademeli olarak yapılmaktadır [29, 30].

Çözünme ürünleri, alüminyum, demir, titan, daha az olarak alkali ve toprak alkali metaller ile eser miktarda bulunan diğer metal klorürlerden ibarettir. Çözünmeyen kısım ise silisyumun tamamı ve az miktarda çözümeden kalan boksit minerallerini içermektedir. Katı fazdaki demir çözünmeyen mağnetitden, titan rutilden ve alüminyum da mağnetit ve rutil kafesleri arasında kalmış alüminyum oksitler veya çözünme esnasındaki katı-sıvı arayüzey reaksiyonlarını engelleyici faktörlerden kaynaklanmaktadır.

Proses sonunda ele geçen çözeltiden ürünler farklı şekilde ayrılarak değerlendirilmektedir. Örneğin, çözelti içinden sıcakta HCl gazı geçirilerek soğutulduğunda, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ kristalleri oluşturularak çözelti fazından ayrılmaktadır. Gene ana çözeltiden hidroklorik asitli ortamda ikinci bileşen demir iyonları organik bir çözücü ile ekstrakte edilerek ayrılmaktadır [31, 32]. Bir başka usül de alüminyum $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ halinde ayrıldıktan sonra geride kalan çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılarak kalan kütle kalsine edilir. Kalsinasyon ürünü içinde oluşan Fe_2O_3 lerin çözünmeyen özelliğinden yararlanarak yeni ürünler elde edilebilmektedir [33, 34].

3.2.2. Nitrik asit prosesi

Buchner veya Nuvalon prosesi olarak adlandırılan bu proseste öğütülen cevher, nitrik asit ile çözündürülmektedir. Cevher içindeki demir muhtevasının mümkün olduğunca az çözünmesi için stokiyometrik olarak gereken asitin %85'i kullanılarak uygulanır. Ancak cevherin bütün bileşenlerine yönelik çözündürülmesinde stokiyometrik değerden daha fazla asit kullanılmaktadır.

Prosesin uygulanmasında kalsine edilen cevher %30-55 konsantrasyonda HNO₃ çözeltisi, 5-6 atm basınç, 433-473 K sıcaklık şartlarında 6 saat süre ile çözündürülmektedir. Prosesin verimi, genel olarak, %80-90 alumina olup kalsinasyon sıcaklığına ve asit miktarına göre cevher içindeki demir bileşenleri de nitrat tuzları halinde çözünmektedir. Gene cevherdeki silisyum ve çözünmeyen kısımlar katı fazı teşkil etmektedir. Proses sonunda ele geçen ana çözeltiden aluminyum ve demirin nitratları ayrılarak ya olduğu gibi ya da aluminyum metali üretiminde kullanılmak üzere aluminaya dönüştürülmektedir [35, 36].

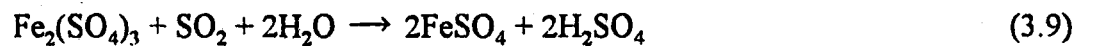
3.2.3. Sülfürik asit prosesi

Cevher özelliklerine bağlı olarak 573-1173 K arasında kalsine edildikten sonra %30-70 H₂SO₄ çözeltisiyle muamele edilmektedir. Çözündürme işlemleri, basınçlı şartlarda 453-493 K veya atmosferik basınçta 403-413 K sıcaklıklarda, 3 saat süre ile uygulanmaktadır. Bazı proseslerde ise önce atmosferik şartlar uygulanıp, ardından çözünmeyen kısım üzerine basınçlı şartlar tatbik edilmektedir.

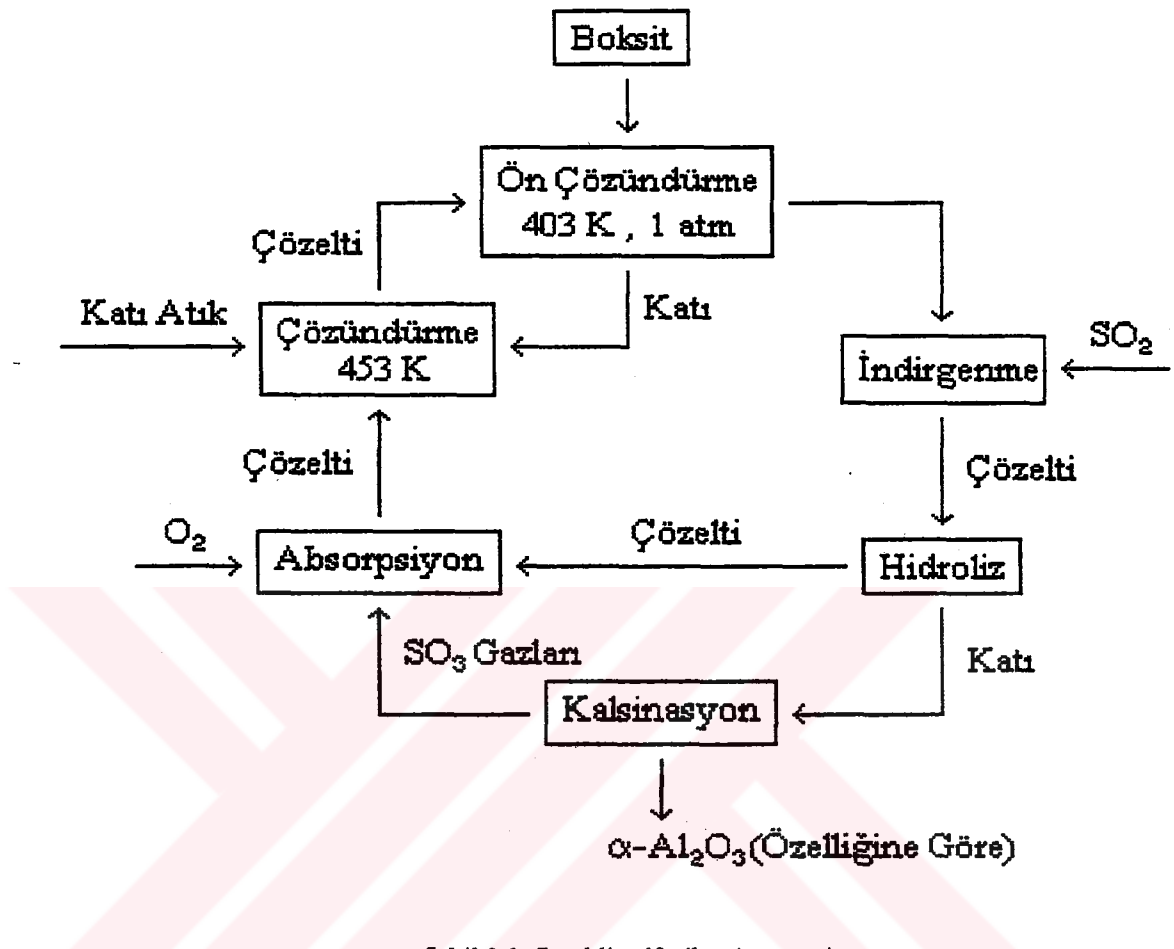
Sülfürik asit çözündürme prosesleri diğer asit yöntemlerine göre daha ekonomik olup, boksitlerden aluminyum sülfat veya aluminyum oksit ve yan ürün olarak da demir (II) sülfat üretilmesi amaçlanmaktadır. Sülfirik asitle çözündürülen cevherden elde edilen aluminyumca zengin çözeltiler HCl gazı ile doyurularak kristalize AlCl₃.6H₂O elde etmek de mümkündür.

Sülfürik asidin kullanıldığı sürekli prosesler geliştirilmiş olup, daha düşük tenörlü cevherler de kullanılarak alumina üretimi yapılabilmektedir. Geliştirilen böyle bir prosesin akım şeması Şekil 3.1 de verilmiştir [26].

CSIRO prosesi olarak bilinen bu yöntemde, boksit cevherine 403 K sıcaklıkta, atmosferik basınçta ve SO₃/Al₂O₃ ağırlık oranının 1,90- 3,40 olduğu şartlarda bir ön çözündürme işlemi uygulanmaktadır. Çözünmeyen atıklar, esas çözündürme safhasına gönderilirken, ele geçen çözeltideki Fe³⁺, SO₂ gazı ile aşağıdaki reaksiyon (3.9) gereğince indirgenmektedir.



Elde edilen çözeltilerden $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristalleri yan ürün olarak ayrılabilir [26].



Şekil 3.1. Sürekli sülfürik asit prosesi

İndirgenme işleminden hidroliz ünitesine gelen derişik çözeltiler seyreltilerek hidrolize tabii tutulmaktadır. Daha sonra yapılan işlemler ile $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ kristallendirilerek ayrılmaktadır. Süzme işlemi sonunda ayrılan çözeltiler ise absorpsiyon ünitesine sevk edilmektedir. Katı ürün olarak ayrılan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, istenilen ürüne bağılı olarak, belirli şartlarda kalsine edilmektedir. Kalsinasyon adımının yan ürünü olan SO_3 yüklü gazlar absorpsiyon ünitesinde hidroliz bölümünden gelen çözeltiler tarafından tutularak H_2SO_4 geri kazanılmaktadır.

Absorpsiyon ünitesinde rejeneresyona tabii tutulan dönüş çözeltileri ile ön çözündürme işleminden artı kalan katı kısım karıştırılarak çözündürülür. 453 K sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilen bu esas çözündürme işlemi sonunda ayrılan katı faz atılmaktadır. Ana çözeltiler ise ön çözündürme işlemine sevk edilerek proses tamamlanmaktadır. Böyle

bir proste mevcut alüminyumun %90 oranında Al_2O_3 veya $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ olarak kazanılabilmektedir.

Çözündürülecek alüminyum cevherlerinin birbirinden çok farklı olması nedeniyle, sülfürik asit prosesleri bütün cevherler için genelleştirilemez. Gene bu asit ile yapılan çalışmalarda, alüminyum büyük oranda çözünürken, demirin çözünmesi veya çözünmemesinin istenmesine göre çalışma şartlarında değişiklik yapılabilmektedir. Diğer taraftan ortamda K^+ , Na^+ ve NH_4^+ gibi iyonların varlığında çözünmesi güç olan $M_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ bileşiminde bir alunit yapısının oluşması çözünme üzerine olumsuz etkide bulunmaktadır.

Sülfürik asit proseslerinde sülfüroz asit kullanılarak daha iyi bir çözünmenin sağlanması amacıyla araştırmalar yapılmıştır. Örneğin cevher H_2SO_3 ile muamele edilerek $Al_2(SO_3)_3$ H_2SO_4 ile işleme tabi tutularak $Al_2(SO_4)_3$ elde edilmektedir. İki çözelti karıştırılarak $5Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$ kompozisyonunun oluşumu sağlanan çözeltiden SO_2 gazı geçirilerek $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ çöktürülmekte ve Fe^{3+} iyonları da Fe^{2+} ye indirgenmektedir[38].

Sülfürik asit ve hidroklorik asidin birlikte kullanıldığı proseslerde, cevher önce H_2SO_4 ile sıcakta çözündürüldükten sonra sıcak karışım HCl gazı ile doyurularak $AlClSO_4 \cdot 6H_2O$ bileşiğinin çökmesi sağlanmaktadır. Bunun kademeli kalsinasyonu ile $Al_2(SO_4)_3$ ya da Al_2O_3 elde edilmektedir. Ancak sülfürik asit prosesleri elde edilen alumina içinde SO_3 kirliliklerinin az da olsa kalması bir dezavantaj teşkil etmektedir [38].

3.2.4. Hidroflorik asit prosesi

Hidroflorik asit çözeltisi ile düşük derecede alüminyum oksit ihtiva eden cevherlerde bile yüksek oranda alüminyum ve demir çözünürülüğü elde edilebilmektedir. Gene diğer asit proseslerinden farklı olarak boksit içindeki silisyum da çözündürülmektedir[15]. Bu sırada oluşan SiF_4 ün buharlaştırılabilmesi nedeniyle diğer bileşenlerden kolaylıkla ayrılması da mümkün olmaktadır. Ayrıca, demir ve alüminyumun florür ile kararlı kompleksler oluşturması cevherin çözünmesine daha fazla yardımcı olmaktadır[26]. Bütün bunlara rağmen, pahalı olan reaktifin yüksek oranda kaybı ve proses donanımına olan korozif etkisi prosesin endüstriye uygulanmasını zorlaştırmaktadır.

3.2.5. Amonyum sülfat prosesi

Amonyum sülfat ile boksit cevheri karıştırılarak 643-673 K sıcaklıkta kalsine edilecek olursa, amonyum sülfat dekompoze olur ve cevher içindeki alüminyum bileşeni amonyum alüminyum sülfat bileşiğine dönüşür. Kalsine ürün 368-373 K de seyreltik H_2SO_4 ile çözündürülür. Karışımın süzülmesinden sonra $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kristallendirmek suretiyle ayrılır. Bunun dışında ele geçen alüminyum sülfat içeren çözelti, amaca uygun olarak saflaştırılıp değerlendirilmektedir [4, 40].

3.3. Çözünme Kinetiği

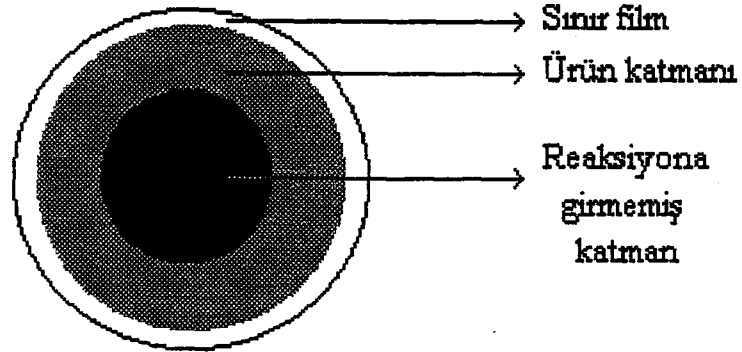
Kimyasal reaksiyonlar genel olarak homojen ve heterojen olmak üzere iki grupta incelenebilmektedir. Homojen reaksiyonlar tek bir fazda meydana gelirken, heterojen reaksiyonlar ise en az iki fazın bulunduğu ortamlarda cereyan etmektedirler. Gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı - katı ve sıvı-sıvı sistemlerinde meydana gelebilen heterojen reaksiyonlar, gazların ve katıların sıvılar içindeki çözünme reaksiyonlarını da içine almaktadır. Günümüzde endüstriyel olarak uygulanan, katıların sıvılar içindeki veya katıların çözeltiler içindeki çözünme reaksiyonları, farklı adımlar üzerinden yürüdüğü kabul edilmektedir [41, 42].

- 1- Akışkan reaktiflerin katı yüzeyine difüzyonu (Sınır film direnci)
- 2- Arayüzeyde oluşan çözünme olayları (Kimyasal reaksiyon)
- 3- Ürünlerin oluştuğu katmanda reaktif ve ürünlerin difüzyonu (Ürün katmanındaki difüzyon)

Ard arda gelen bu adımlarından yavaş olan adım çözünme olayının hızını belirlemektedir. Bahsedilen fizikokimyasal olayları tanımlayan adımlardan, genellikle kimyasal reaksiyon ile sonuçlanan ikinci adımın aktivasyon enerjisi diğerlerine göre daha yüksek olmaktadır. Bir çözünme kinetiğine sıcaklık, basınç, çözücü türü ve konsantrasyon ile karıştırma hızının yanında katı taneciklerin boyutu ve geometrik şekli de etki etmektedir.

Sıvı ya da gaz fazında olan bir reaktif içine atılan ve çözünmesi beklenen katı taneciği küresel olarak düşünmek mümkündür. Küçülen küre modeli olarak da tanımlanan bu modelde katı ile reaktif faz arasında meydana gelen olaylar Şekil 3.2 de şematik olarak

gösterilmiştir. Burada r_0 başlangıç taneciğinin yarıçapı ve r de herhangi bir t anındaki çözünmeden kalan küresel taneciğin yarıçapı olmaktadır [43].



Şekil 3.2. Küresel katı taneciğin çözünme esnasındaki kesiti

3.3.1. Akışkan reaktiflerin katı yüzeyine difüzyonu

Bir çözünme esnasında çözücü ve katı arasında oluşan bir sınır film tabakasının olayı sınırlaması halinde, çözünmenin bütünündeki hız ifadesini temsil etmektedir. Bu durumda partikülün geometrik şekli, I. Fick difüzyon kanunu ve reaksiyona giren kısım dikkate alınarak sınır film direnci ile kontrol edilen bir olayın hız ifadesi türetilebilmektedir.

I. Fick kanununa göre bir maddenin difüzyonu, D : difüzyon katsayısı, C : konsantrasyon, x : uzaklık, ve J : difüzyona uğrayan madde miktarı olmak üzere aşağıdaki bağıntı ile ifade edilmektedir.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.10)$$

Difüzyona uğrayan madde miktarı mol (n) cinsinden ifade edilirse, birim zamanda difüzyona uğrayan madde miktarını (3.10) denklemini yardımıyla şu şekilde yazmak mümkündür. Burada A : katının yüzey alanı olmaktadır.

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \quad (3.11)$$

(3.10) ve (3.11) denklemleri birbirine eşitlenerek,

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.12)$$

ifadesini elde etmek mümkündür. Çok kısa bir süre için değişimler göz önüne alınarak (3.12) bağıntısı, aşağıdaki şekilde de yazılabilmektedir.

$$\frac{dn}{dt} = -AD \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (3.13)$$

Burada ΔC akışkanın katı yüzeyinde ve katıdan uzak ortamdaki konsantrasyon farkı olmaktadır. Yüksek akışkan konsantrasyonlarında (C), fark konsantrasyonu (ΔC) doğrudan akışkan konsantrasyonu olarak alınabilmektedir ($C = \Delta C$). Bu durumda küresel geometri ve sınır film tabakasının kontrol ettiği bir çözünme için genel bir hız ifadesi (3.14) denklemi ile gösterilebilmektedir.

$$\frac{dn}{dt} = -ADC \quad (3.14)$$

Küresel katı yüzey alanı taneciğin yarıçapı r cinsinden ifade edilecek olursa (3.14) denklemi şu şekli almaktadır [41, 43].

$$\frac{dn}{dt} = -\pi r^2 DC \quad (3.15)$$

Katı partikülün hacmi, mol sayısı (n) ve bu madde için molar hacim (V) göz önüne alınırsa,

$$n = \frac{4\pi r^3}{3V} \quad (3.16)$$

$$dn = \frac{4\pi r^2}{V} dr \quad (3.17)$$

ifadeleri ve (3.15) denklemi yardımı ile aşağıdaki ifadeyi yazmak mümkündür.

$$R_1 = \frac{dr}{dt} = -VDC \quad (3.18)$$

Burada, R_1 lineer hız sabiti adını almaktadır.

Katının reaksiyona giren bağıl değerini (α), partikülün başlangıç ve son yarıçaplarını (r_0 ve r) bir fonksiyonu olarak ifade edilip, bu denklemin diferansiyeli alındığında aşağıdaki bağıntılar elde edilmektedir.

$$\alpha = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (3.19)$$

$$d\alpha = -\frac{3r^2}{r_0^3} dr \quad (3.20)$$

(3.18) ve (3.20) bağıntıları birleştirilecek olursa,

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{3VDC}{r_0} (1-\alpha)^{2/3} \quad (3.21)$$

eşitliğini elde etmek mümkündür. Bu denklem sınır değerleri arasında integre edilecek olursa, küresel simetride ve yüksek çözücü konsantrasyonunda bir katının çözünmesinde sınır film direncinin kontrol ettiği bir olayın kinetik denklemini elde edilmektedir [42, 43].

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = \frac{3VDC}{r_0} t = kt \quad (3.22)$$

Bu ifadeye göre çözünen bağıl değer (α) zaman (t) değişimine bağlı olarak çizilen grafiğin eğiminden k hız sabiti hesaplanabilmektedir.

3.3.2. Arayüzey kimyasal reaksiyonu

Eğer çözünme hızı katı ile reaktif akışkan arasındaki arayüzeyde meydana gelen kimyasal reaksiyon tarafından kontrol ediliyorsa, katının reaksiyona giren bağıl değeri (α) ile zaman (t) arasındaki kinetik ifade şu şekilde yazılabilmektedir.

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = \frac{bk_s C}{\rho r_0} t = kt \quad (3.23)$$

Burada,

b : Bir mol akışkan ile reaksiyona giren katının mol sayısı

C : Akışkanın konsantrasyonu

k_s : Reaksiyon hız sabiti

r_0 : Katı parçacık yarıçapı

ρ : Katı maddenin yoğunluğu

olmaktadır. Bu kinetik ifade türetilirken çözünen katı küresel taneciklerden ibaret ve izotermal şartlarda akışkan reaktife göre birinci mertebeden tersinmez bir reaksiyon olduğu düşünülmüştür. Sınır film direncinin sınırlayıcı olduğu kinetik ifade ile arayüzey reaksiyonunun kontrol ettiği, çözünme hızını belirten kinetik ifade benzerlik göstermektedir. Ancak arayüzey reaksiyonunun sınırlayıcı olduğu şartlarda aktivasyon enerjisi daha yüksek olmaktadır [42, 44].

3.3.3. Reaksiyon ürünü katmanında reaktif ve ürünlerin difüzyonu

Bir çözünme reaksiyonunda katı taneciğin kısmen çözünmesi ile oluşan ürün katmanındaki difüzyonun sınırlayıcı olması durumundaki kinetik ifade aşağıda belirtilmiştir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3VDC}{\sigma r_0^2} \frac{(1-\alpha)^{1/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}} \quad (3.24)$$

Bu ifade $t=0$ olduğu anda $\alpha=0$ olacağından sınır değerleri arasında integre edilecek olursa şu bağıntı elde edilmektedir [45].

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = \frac{2VDC}{\sigma r_0^2} t = kt \quad (3.25)$$

Küresel simetride ürün katmanındaki difüzyon kontrollü çözünme olaylarını tanımlayan daha başka hız ifadeleri de bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi Jander eşitliği olup, şu şekilde verilmiştir [43].

$$\left(1 - (1-\alpha)^{1/3}\right)^2 = kt \quad (3.26)$$

3.3.4. Birden fazla basamakla sınırlanan reaksiyonlar

Yukarıda açıklanan sınırlayıcı olaylardan bir veya bir kaçını aynı anda çözünme hızı üzerine etkili olabilmektedir. Çözünme hızını kontrol eden, sınır filmdeki difüzyon, ürün katmanındaki difüzyon ve arayüzey reaksiyonu durumunda hız ifadeleri çözünenin mol değişimi cinsinden aşağıda sırasıyla verilmiştir.

$$\text{Sınır filmdeki difüzyon} \quad \frac{dn}{dt} = \frac{4\pi r_0^2 D(\Delta C)}{\sigma \Delta x} \quad (3.27)$$

$$\text{Ürün katmandaki difüzyon} \quad \frac{dn}{dt} = \frac{4\pi r_0(\Delta C)}{\sigma(r_0 - r)} \quad (3.28)$$

$$\text{Arayüzey reaksiyonu} \quad \frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 C k_s \quad (3.29)$$

Bu bağıntılar yardımıyla ve gene küçülen küre modeli dikkate alınarak birden fazla hız sınırlayıcısının olduğu durumlar için aşağıdaki kinetik ifade çıkarılmıştır [43, 45].

$$\frac{\sigma \Delta x}{D} \alpha + \frac{3\sigma r_0}{2D} \left(1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \right) + \frac{1}{k_s} \left(1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right) = \frac{3VC}{r_0} t = kt \quad (3.30)$$

3.3.5. Çözünme kinetiğine sıcaklığın etkisi

Çözünme reaksiyonlarında da kullanılabilen ve Arrhenius denklemi olarak bilinen hız sabiti (k) ile sıcaklık (T) arasındaki ilişki (3.31) denkleminde verilmektedir.

$$k = Z e^{-E_a/RT} \quad (3.31)$$

Burada, Z Arrhenius faktörü, E_a aktivasyon enerjisi ve R de molar gaz sabiti olmaktadır. Arrhenius denkleminin her iki tarafının logaritması alınırsa,

$$\ln k = \ln Z - \frac{E_a}{RT} \quad (3.32)$$

ifadesi elde edilmektedir. Bu denklem yardımı ile değişik sıcaklıklardaki hız sabitleri için $\ln k - 1/T$ grafiğinden aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir [45, 46].

3.4. Boksitler Üzerinde Yapılan Asidik Çözündürme Çalışmaları

Asidik proseslerle boksitlerin çözündürülmesi konusunda yapılan bir çok araştırmalar, Bayer prosesinde kullanılmayan düşük tenörlü ve yüksek silis ihtiva eden boksit ve boksit dışı aluminyum cevherlerinden saf aluminyum bileşiklerinin üretiminde kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Bu durum daha geniş aluminyum kaynaklarının gerek maliyet ve gerekse stratejik açıdan değerlendirilmesine imkan vermektedir. Ayrıca ilk çözündürme ürünlerinin değişik aluminyum bileşikleri olması, ortamdan ayrılabilmesi ve bunlardan ikinci derece bileşiklerin kısa yoldan üretilmesi bu konuda yapılan araştırmaların önemini artırmaktadır.

Çeşitli aluminyum kaynaklarından alumina üretimi amacıyla yüksek sıcaklıkta kalsine edilen cevherler %30 luk H_2SO_4 çözeltisiyle muamele edilmiştir. Elde edilen çözeltinin kuruluğa kadar buharlaştırılıp kalsinasyonu ve tekrar çözündürülmesi ile saf alumina elde edilmiştir [47]. Gene derişik H_2SO_4 çözeltisi ile 373 K civarında yapılan çözünürlük çalışmalarında aluminli şist, kil, alum taşı ve boksit kullanılarak cevher içindeki mevcut aluminyum oksitin %95 oranında ekstrakte edilebildiği belirtilmiştir [48].

Bazı araştırmalarda sülfürik asit ve hidroklorik asit beraberce kullanılmaktadır. Bu çalışmalardan birinde cevher %40-60 konsantrasyonundaki H_2SO_4 çözeltisi ile karıştırılarak, kaynama noktasına yakın sıcaklıkta çözündürülmüştür. Elde edilen çözelti HCl gazı veya hidroklorik asit ve sülfürik asit karışımı ile doyurularak kristalizasyona tabi tutulmuştur [38]. Yüksek silisli boksitlere ve boksit dışı aluminyum cevherlerine uygulanan benzeri bir proseste cevher önce kömürle karıştırılıp bünyesindeki karbonatları, serbest karbonu ve suyu elimine etmek, sülfürleri ve demir bileşiklerini yükseltmek amacıyla kalsine edilmiştir. Kalsine ürün değişik konsantrasyonlardaki sıcak sülfürik asit çözeltisi ile atmosferik şartlarda çözündürülerek ele geçen çözelti HCl gazı ile doyurulmuştur. Kristalizasyon sonunda saf $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ kristalleri ayrılmıştır [27].

Sürekli sülfürik asit prosesi dikkate alınarak yapılan bir çalışmada, boksit cevherlerinden alumina üretimi ve çalışma şartları incelenmiştir. Ekstraksiyon verimliliğinin cevher yapısına, partikül büyüklüğüne, pulp yoğunluğuna, sıcaklığa, ısıtma süresine ve asit

fazlalığına bağlı olarak değiştiği ifade edilmiştir. Ayrıca çözündürme sonunda elde edilen çözeltilerin değerlendirilmesi de ele alınarak üretilebilecek ürünler ve kirliliklerin kontrolü yapılan deneylerle ortaya konmuştur [26]. Alüminyum sülfat üretimi amacıyla, alumina ihtiva eden cevherlerin sülfürik asitle çözündürülmesinin incelendiği diğer bir çalışmada ise %30-60 konsantrasyonunda sülfürik asit çözeltisi kullanılarak 383 K sıcaklıkta ve 1-3 atm basınçta yapılan çalışmalarda yaklaşık %90 oranında bir verim elde edilmiştir [49].

Az miktarda diasporit ihtiva eden böhmitik boksitlerden alumina üretimi için yapılan bir çalışmada cevher önce %15 lik sülfürik asit çözeltisi ile atmosferik basınçta ve kaynama noktasına yakın sıcaklıkta 2 saat süre ile çözündürülerek demir oksitler liç edilmektedir. Cevherdeki alüminanın büyük bir kısmı %30 luk H_2SO_4 çözeltisi ile basınç altında ve gene kaynama noktasına yakın sıcaklıkta ikinci bir işlemle çözündürülmüştür. Araştırmalar sonunda %85 dolayında bir verimle %99.75 saflıkta alumina elde edilebileceği belirtilmiştir [50]. Boksitlerin değişik konsantrasyonlardaki sülfürik asit çözeltileri ile çözündürülmesi üzerine yapılan diğer bir araştırmada en çok çözünmenin olduğu asit konsantrasyonu %60 olarak bulunmuştur [51].

Alüminyum klorür hegzahidrat ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) üretmek amacıyla hidroklorik asit kullanarak yapılan bir araştırmada yaklaşık %30 Al_2O_3 ihtiva eden boksit veya boksit dışı cevher kalsine edilerek çözündürülmüştür. İşlemler %19-22 lik HCl çözeltisi ile 383 K de yapılmıştır. Katı fazdan ayrılan çözelti HCl gazı ile doyurularak 323 K de kristalizasyona tabi tutulmaktadır [28]. %40 alüminyum oksit ihtiva eden boksit cevherine hidroklorik asit çözeltisi ile uygulanan diğer bir çözünürlük çalışmasında 4 M HCl çözeltisi, katı/sıvı oranının 0.1 olduğu çalışma şartları seçilmiştir. 363 K de yapılan çözüdürmeler sonunda mevcut Fe_2O_3 in %96 sı ve Al_2O_3 in de yaklaşık %83 ü çözeltiliye çekilebilmiştir [52].

Çözündürme reaktifi olarak nitrik asitin kullanıldığı bir çalışmada kalsine edilmiş düşük tenörlü bir alüminyum cevheri %50-55 lik asit çözeltisi ile 398 K de çözündürülmüştür. Atmosferik basınçta yapılan araştırmalar sonunda cevherdeki alüminanın %90 oranında ekstrakte edilebileceği ortaya konmuştur [53].

BÖLÜM - IV

4. MATERYAL ve METOD

4.1. Numunelerin Temini ve Hazırlanması

Muğla ilinin Milas-Bafa yöresi Göbekdağı boksit yataklarından alınan cevher örnekleri kırılarak, bilyalı değirmende belirli büyüklüğe kadar öğütüldükten sonra 200 mesh elek altı olacak şekilde elenmiştir. Daha sonra yapılan bütün çalışmalarda bu stok cevherden alınan numuneler kullanılmıştır.

4.2. Kimyasal Analizler

Hazırlanan orijinal boksit cevheri etüvde 378 K sıcaklığında kurutulmuş ve buradan alınan örneklerle kimyasal analizler yapılmıştır. Kimyasal analizler için 1.00 gramlık boksit numunesi, sodyum karbonat ve potasyum karbonat karışımıyla ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$) 1073 K de eritiş yapılarak elde edilen kütle, 1/10 HCl çözeltisiyle muamele edilmiştir [54]. Elde edilen karışıma aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

4.2.1. SiO_2 tayini

Cevherin çözünürleştirilmesinin ardından hidroklorik asit çözeltisi ile muamele edilen karışım bir süre kaynatıldıktan sonra süzölmüş ve kalan katı kısımda SiO_2 tayin edilmiştir. Bunun için süzgeç kağıdı ve muhteviyatı bir platin krozede 1173 K sıcaklığında yakılmıştır. Daha sonra tartımı tespit edilen kütle üzerine H_2SO_4 ve HF ilave edilerek bir kaç kez uygulanan buharlaştırma işleminden sonra kalan kütle gene 1173 K de kızdırılmıştır. Soğutulan kütlenin tekrar tartımı alınmıştır. SiO_2 , HF ile kaynatıldığında oluşan SiF_4 ün buharlaşarak kantitatif olarak ayrıldığı bilinmektedir [54]. İki tartım arasındaki farktan SiO_2 miktarı şu bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{(M_1 - M_2)}{M_b} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada,

M_1 = Kalıntının ilk kızdırma sonundaki tartımı

M_2 = SiO_2 buharlaştırması sonunda kızdırılan kütlenin tartımı

M_b = Analiz için alınan boksit örneğinin tartımı

Silisyum tayini yapıldıktan sonra kalan oksitler üzerinde ikinci bir çözünürleştirme potasyum piro sülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) ile yapılmıştır. Elde edilen çözelti ilk çözünürleştirme sonundaki çözelti ile birleştirilerek belli bir hacme iblağ edilmiştir. Bu stok çözelti diğer kimyasal analizler için kullanılmıştır [54].

4.2.2. Al_2O_3 - Fe_2O_3 - TiO_2 bütünüünün tayini

SiO_2 tayini yapıldıktan sonra elde edilen toplam ana çözülden belirli bir hacim alınmıştır. Alınan çözüleğe 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. Çözeltideki Al^{3+} , Fe^{3+} ve 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 [55].

4.2.3. Fe_2O_3 tayini

Gene ana çözülden alınan belirli bir hacim kullanılarak çözelti içindeki Fe^{3+} volumetrik olarak tayin edilmiştir. Bulunan sonuçtan cevher içindeki toplam demir oksitler Fe_2O_3 e eşdeğer olacak şekilde hesaplanmıştır. Fe^{3+} nın volumetrik analizi, 5-sülfosalisilik asit indikatörlüğünde $\text{pH} = 2.5$ da EDTA kullanılarak kompleksometrik olarak yapılmıştır. Renk dönümünün koyu kırmızıdan açık sarıya olması ve titrasyon şartlarında Al^{3+} iyonu ile EDTA çözeltisinin kompleks oluşturmaması nedeniyle Fe^{3+} tayini kolaylıkla yapılabilmektedir [56, 57].

4.2.4. Al_2O_3 tayini

Fe^{3+} iyonunun kompleksometrik titrasyonundan kalan açık sarı renkli çözeltide Al^{3+} iyonu gene EDTA ile kompleksometrik olarak tayin edilmiştir. Ancak tayin için çözüleğe 0.1 M EDTA fazlası ilave edilerek, bir kaç dakika kaynatılmış ve reaksiyona girmeyen EDTA, 0.1 M Zn^{2+} çözeltisiyle, $\text{pH} = 5$ de ksilen oranj indikatörlüğünde geri titre edilmiştir. Bulunan Al^{3+} miktarından cevherdeki Al_2O_3 oranı hesaplanmıştır [57].

4.2.5. TiO₂ tayini

Cevher içindeki TiO₂ oranı, gravimetrik analizle tayin edilen Al₂O₃ , Fe₂O₃ ve TiO₂ bütününün miktarından, ard arda volumetrik analizle tayin edilen Fe₂O₃ ve Al₂O₃ toplam miktarı çıkarılarak hesaplanmıştır [57].

4.2.6. CaO tayini

Ana çözeltiden alınmış belirli bir hacimde Al₂O₃ , Fe₂O₃ ve TiO₂ bütününün gravimetrik olarak çöktürülmesinden sonra kalan çözeltide Ca²⁺ iyonları volumetrik olarak analiz edilmiştir. Bulunan sonuç cevher içindeki CaO oranına tekabül edecek şekilde hesaplanmıştır.

Ca²⁺ iyonlarının volumetrik analizi müreksit indikatörlüğünde pH = 12 de 0.1 M EDTA çözeltisi kullanılarak yapılmıştır [56].

4.2.7. Kızdırma kaybı

378 K sıcaklığında kurutulmuş boksit numunesinden belirli bir miktar tartım alınarak 1273 K sıcaklığında, 2 saat süre ile kalsine edilmiştir. Dehidratasyon veya dekompozisyondan ileri gelen ağırlık azalması yüzde kızdırma kaybı olarak hesaplanmıştır.

4.3. Kalsinasyon Çalışmaları

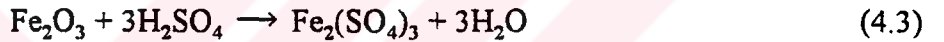
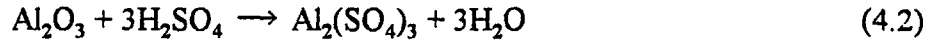
Kalsinasyon ya da termal analiz çalışmaları statik ve dinamik metod olmak üzere iki farklı şekilde yapılmıştır. Statik metod ile yapılan çalışmalarda gene 378 K de kurutulmuş boksit numuneleri 473, 573, 673, 773, 873, 973, 1073, 1173 ve 1273 K sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saatlik sürelerde kalsine edilmiştir. Tesbit edilen sıcaklık ve süreler için cevherdeki ağırlık azalmaları belirlenmiştir [58].

Dinamik yöntemle yapılan termal analiz çalışmalarında, boksit cevherinin termogravimetri (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri elde edilmiştir. 10 mg numune alınarak, 10 derece/dakika ısıtma hızı, azot atmosferi ve referans madde olarak alüminyum oksit (Al₂O₃) kullanıldığı şartlarda Rigaku marka termal analiz cihazı kullanılmıştır.

TG eğrisinden ısıtma dahilindeki sıcaklıklarda ağırlık azalmalarının ve DTA eğrisinden de değişik sıcaklıklardaki ekzotermik ve endotermik değişimleri görmek mümkündür [59].

4.4. Çözünürlük Çalışmaları

Göbekdağı boksit cevherleri üzerinde yapılan çözünürlük çalışmalarının tamamında sülfürik asit kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, cevherin kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi, sülfürik asit konsantrasyonu, çözünme süresi ve sıcaklığın çözünürlüğe etkileri araştırılmıştır [58]. Çözünme esnasında cevherdeki Al_2O_3 ve Fe_2O_3 ile sülfürik asit arasındaki reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [60].



4.4.1. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin çözünürlüğe etkisi

Kalsinasyon çalışmalarında elde edilen farklı sıcaklık ve sürelerdeki kalsine edilmiş ürünlerin her biri için sülfürik asitteki çözünürlüğü incelenmiştir. Böyle bir çalışma için her kalsine üründen alınan 1.00 gramlık tartım, 100 mL 2M H_2SO_4 çözeltisi ile 60 dakikalık bir sürede ve oda sıcaklığında çözündürmeye tabi tutulmuştur. Çözündürme bir beher içinde magnetik karıştırıcı ile sabit bir karıştırma hızında yapılmış ve işlem sonunda çözünmeyen kısım Gooch krozesinde süzülerek kurutulup tartımı alınmıştır. En çok çözünmenin olduğu kalsinasyon sıcaklığı ve süresi tespit edilerek çalışma sonunda elde edilen çözeltide Al^{3+} ve Fe^{3+} analizi yapılmış ve orijinal cevher içindeki mevcut Al_2O_3 ve Fe_2O_3 miktarlarının çözünme oranı hesaplanmıştır.

4.4.2. Sülfürik asit konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi

Bu çalışma için yukarıda tespit edilen uygun kalsinasyon sıcaklığı ve süresinde hazırlanan kalsineden alınan 1.00 gramlık örnekler kullanılmıştır. Gene oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda 100 mL hacimde ve 2, 4, 6, 8 ve 10 M konsantrasyonlarda sülfürik asit çözeltileri kullanılmıştır.

Bu çalışmalar sonunda gene en çok çözünmenin olduğu sülfürik asit konsantrasyonu tespit edilmiş ve elde edilen çözeltilerde Al^{3+} ve Fe^{3+} analizleri yapılarak Al_2O_3 ve Fe_2O_3 çözünme oranları hesaplanmıştır.

4.4.3. Çözünme sıcaklığı ve süresinin çözünürlüğe etkisi

Daha önce belirlenmiş olan 873 K sıcaklık ve 3 saat sürede hazırlanan kalsine boksit cevherlerinin ve gene daha önce belirlenmiş olan 100 mL 8 M H₂SO₄ çözeltisindeki çözünürlüklerin bu kez çözünme sıcaklık ve süresi değiştirilerek incelenmiştir. Bu safhada, belirtilen kalsine ürünlerden 1.00 gramlık tartımlar alınarak 323, 353, 373, 393 ve 403 K sıcaklıkları ve bu sıcaklıkların her birinde 1, 2, 3 ve 4 saat sürelerde çözünürlük çalışmaları yapılmıştır. Farklı sıcaklıklar için optimum çözünme sürelerinde elde edilen çözeltilerde gene Al³⁺ ve Fe³⁺ miktarları tayin edilerek, orijinal boksit cevherindeki Al₂O₃ ve Fe₂O₃ in ne oranda çözeltiye geçtiği hesaplanmıştır.



BÖLÜM V

5. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. Boksit Cevherinin Kimyasal Bileşimi

Çalışmalarda kullanılan orijinal boksit cevherinin kimyasal bileşimi yapılan analizler sonucunda tespit edilmiş ve bir tablo halinde verilmiştir (Tablo 5.1).

Tablo 5.1. Orijinal boksit cevherinin kimyasal bileşimi

Bileşenler	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Kızdırma kaybı	Diğer
% Miktarı	5.19	24.73	53.87	2.98	1.43	10.89	0.91

Sülfürik asit konsantrasyonu, çözünme sıcaklığı ve süresini incelemek amacıyla çözünürlük çalışmalarında kullanılan, 873 K sıcaklığında 3 saat süre ile kalsine edilmiş boksit cevherinin teorik kimyasal bileşimi Tablo 5.2 de verilmektedir.

Tablo 5.2. Kalsine boksit cevherin teorik kimyasal bileşimi

Bileşenler	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Kızdırma kaybı	Diğer
% Miktarı	5.78	27.53	59.96	3.32	1.59	0.81	1.01

5.2. Kalsinasyon Çalışmaları

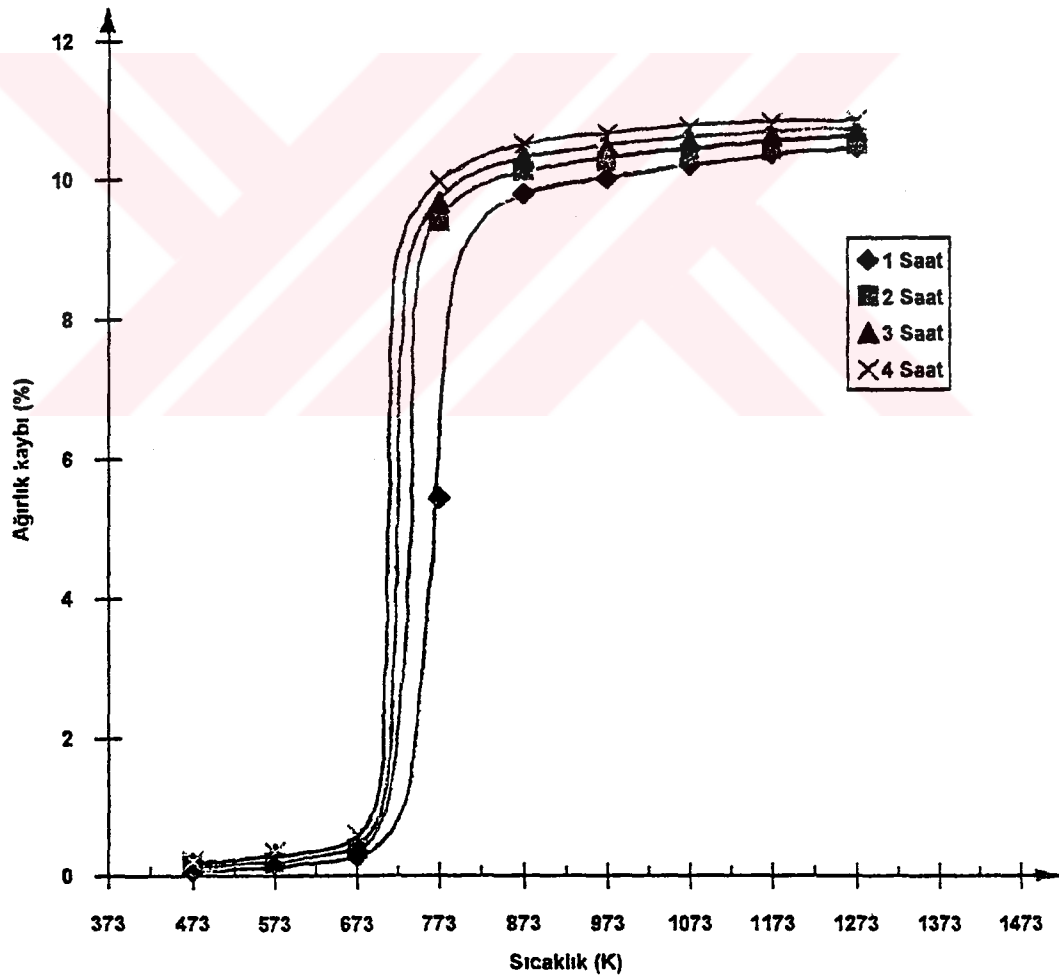
5.2.1. Statik metotla yapılan çalışmalar

Göbekdağı boksit cevherlerinin 378 K de kurutulmasından sonra statik metotla yapılan kalsinasyon çalışmalarından elde edilen % ağırlık azalmaları Tablo 5.3 de verilmiş bulunmaktadır.

Tablo 5.3. Boksitin sıcaklık ve süreye bağlı olarak % ağırlık kayıpları

Kalsinasyon Süresi (Saat)	Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak % ağırlık kayıpları								
	473 K	573 K	673 K	773 K	873 K	973 K	1073 K	1173 K	1273 K
1	0.07	0.18	0.28	5.45	9.83	10.05	10.24	10.40	10.50
2	0.15	0.19	0.38	9.43	10.15	10.30	10.40	10.45	10.55
3	0.19	0.32	0.40	9.70	10.36	10.50	10.60	10.68	10.73
4	0.23	0.35	0.60	10.00	10.55	10.70	10.80	10.85	10.89

Sıcaklığa bağlı olarak ağırlık azalmasının değişimini daha iyi değerlendirmek amacıyla Tablo 5.3 de verilen değerler yardımıyla çizilen eğriler Şekil 5.1 de görülmektedir.



Şekil 5.1. Boksitin sıcaklık ve süreye bağlı kalsinasyon eğrileri

bir artış göstermektedir. 773 K sıcaklığında bir saat süre ile yapılan kalsinasyonda ağırlık azalması %5.45 iken 4 saatlik kalsinasyon sonunda bu değer %10.00 a ulaşmaktadır. 873 K den itibaren dört ayrı sürede yapılan kalsinasyon çalışmalarında ortaya çıkan ağırlık kayıpları birbirine paralel olarak seyretmektedir. 4 saat sürede ve 1273 K de ortaya çıkan en büyük ağırlık kaybı %10.89 olmaktadır. Ancak eğrilerden de görüldüğü gibi mineralin dehidratasyon ve dekompozisyonundan ileri gelen toplam ağırlık kaybının yaklaşık % 86 gibi büyük bir kısmının 673-773 K sıcaklıkları arasında meydana geldiği görülmektedir. Teorik olarak %54 alumina içeren bir boksit cevherinde monohidrat şeklinde bağlı kristal suyun miktarı % 9.5 kadar olduğu göz önüne alınırsa 773 K de dehidratasyonun hemen hemen tamamlandığı, hatta ağırlık kaybının %10 civarında olması bazı dekompozisyon reaksiyonlarının da söz konusu olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, başka monohidrat aluminyum oksit mineralleri üzerinde yapılan termal analiz çalışmalarının sonuçları ile uyum içindedir.

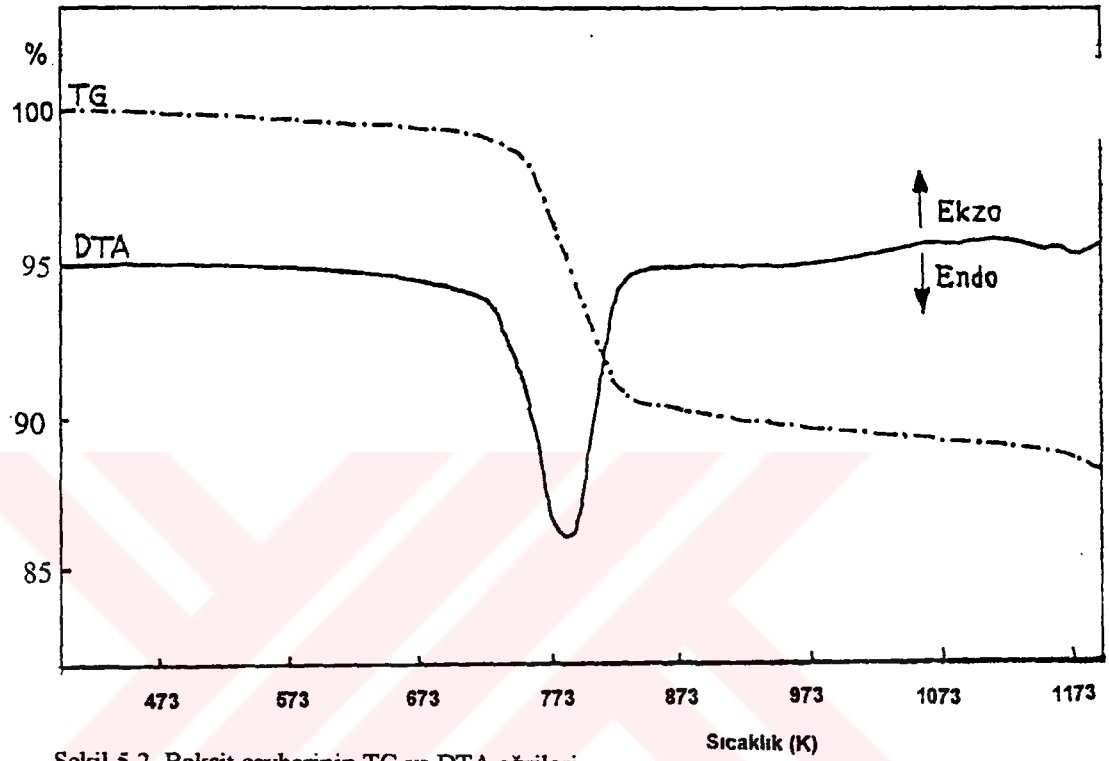
Şekil 5.1 den de anlaşıldığı gibi süreye bağlı olan ağırlık kayıpları birbirine benzer şekilde gelişme göstermektedir. Bilhassa 3 ve 4 saat süre için yapılan kalsinasyon sonuçları hemen hemen birbirine yakın olarak bulunmuştur.

5.2.2. Dinamik metodla yapılan çalışmalar

Dinamik metodla yapılan kalsinasyon çalışmaları sonunda boksit örneğinin termogravimetri (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri Şekil 5.2 de verilmiştir.

Şekil 5.2 de TG eğrileri incelendiğinde, sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kayıplarının seyri statik metodla yapılan çalışma sonuçları ile benzerlik arz etmektedir. Gene 710 K sıcaklığına kadar nispeten ağır seyreden ağırlık kaybı 710- 845 K sıcaklıkları arasında maksimum bir hıza ulaşarak toplam %9.65 lik bir ağırlık kaybına sebep olmaktadır. Bu durum, DTA eğrisi 796 K de maksimum veren bir endotermik pik ile kendini göstermektedir. Daha sonra ağırlık azalması yavaş bir hızla devam etmektedir. 1223 K e kadar sürdürülen çalışma sonunda toplam ağırlık kaybı %11.88 değerine ulaşmaktadır. Statik metoda göre ağırlık kaybında yaklaşık %1 kadar fazlalık ortaya çıkması, ön kurutma uygulanmayan numunenin adsorplamış olduğu nemden kaynaklanmaktadır. TG eğrisinin sonuna doğru ortaya çıkan hafif bükülme mineralde bulunan karbonatların dekompozisyonuna karşılık olabilir. Bu olayı tanımlayan ve 1173 K de ortaya çıkan küçük bir endotermik pik DTA eğrisinde görülmektedir. Gene DTA eğrisinde 1180 K sıcaklığında ortaya çıkan endotermik pik ise cevher içinde az

miktarda bulunan γ -alüminanın, α -alümina kristal yapısına dönüştüğünü göstermektedir.



5.3. Çözünürlük Çalışmaları

5.3.1. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin incelenmesi

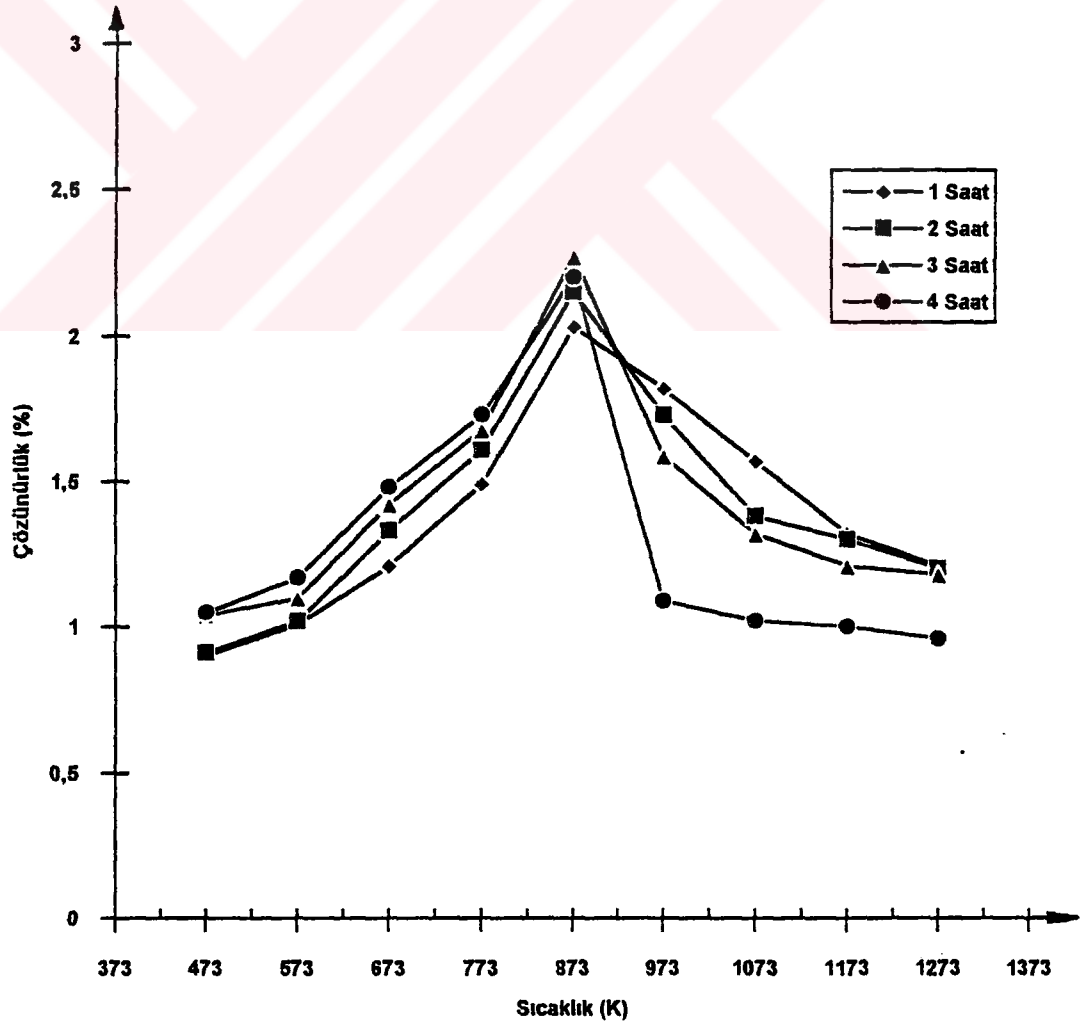
Farklı sıcaklık ve sürelerde kalsine edilen boksit ceherlerinin, 100 mL 2M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sürede çözünürlüğü incelenmiş olup, elde edilen % çözünme değerleri Tablo 5.4 de verilmiştir.

Tablo 5.4 de verilmiş olan % çözünürlük değerleri ile kalsinasyon sıcaklığı arasındaki değişimi gösteren eğriler her bir kalsinasyon sıcaklığı için ayrı ayrı verilmiştir.

Gerek Tablo 5.4 ve gerekse Şekil 5.3 den görüldüğü gibi boksit cevherinin sülfürik asit çözeltisinde çözünürlüğü kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak artmaktadır. 873K de maksimum değere ulaşan çözünürlük bu noktadan sonra kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak azalmaktadır. Termal analiz çalışmalarından da anlaşıldığı gibi, 873 K de mineralin entalpisi yükselmiş, kristal şebekesi zayıflamış ve aktif hale gelmiştir.

Tablo 5.4. Kalsinasyon sıcaklık ve süresine bağlı olarak çözünürlük değerleri

Kalsinasyon sıcaklığı (K)	Kalsinasyon süresine göre % çözünürlük değerleri			
	1 saat	2 saat	3 saat	4 saat
473	0.90	0.91	1.04	1.05
573	1.01	1.02	1.10	1.17
673	1.21	1.33	1.42	1.48
773	1.49	1.61	1.68	1.73
873	2.03	2.15	2.27	2.20
973	1.82	1.73	1.59	1.09
1073	1.57	1.38	1.32	1.02
1173	1.31	1.30	1.21	1.00
1273	1.21	1.20	1.18	0.96



Şekil 5.3. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözünürlüğün değişimi

Çözünürlüğün artışına dehidratasyon ve dekompozisyondan ileri gelen yüzey alanı artışının etkisinin de olduğu literatürde belirtilmektedir[13]. 873 K den daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen ürünlerde çözünürlüğü sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır. Bu durum sıcaklığın artışı ile mineralin kararlı hale gelmesi, TiO_2 gibi katalitik etki gösteren bileşenler nedeniyle, beklenenden daha düşük sıcaklıkta Fe_2O_3 in mağnetite dönüşmesi ve alüminanın kararlılık kazanması ile açıklanabilir.

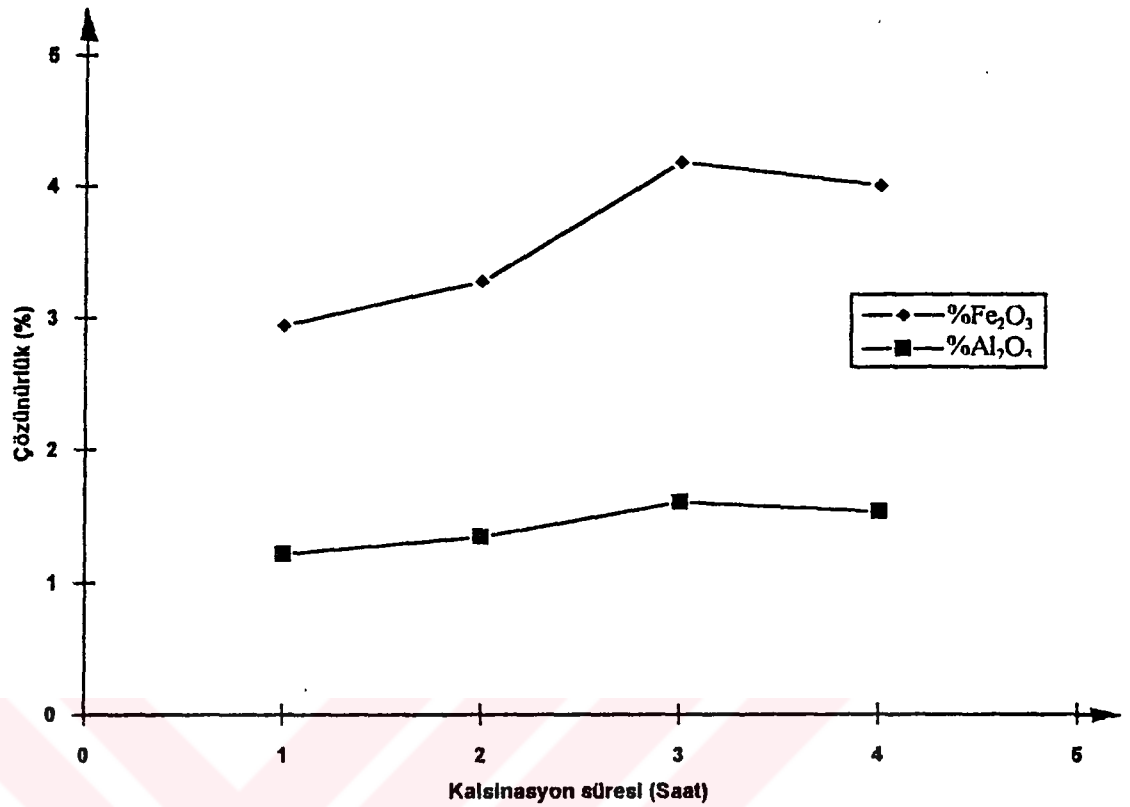
Çözünürlüğün kalsinasyon süresine bağlı olarak değişimi göz önüne alındığında 873 K e kadar ısıtılan örneklerde çözünürlük süreye bağlı olarak artmaktadır. Ancak bu sıcaklık değerinden sonra, tersi bir durum ortaya çıkarak çözünürlükte azalma gözlenmektedir. Bu durum yukarıda belirtilen ve mineralin kararlılık kazanmasına sebep olan olayların uzun sürede daha etkin bir şekilde meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

Çözünürlüğün değişimini bileşenler açısından incelemek amacıyla 873 K de yapılan çözünürlük çalışmaları sonunda ele geçen çözeltilerin Fe^{3+} ve Al^{3+} analizleri yapılarak bulunan sonuçlar Tablo 5.5 de ve bu değerler yardımıyla çizilen eğriler Şekil 5.4 de verilmiştir.

Tablo 5.5. 873 K de hazırlanan ürünlerdeki Fe_2O_3 ve Al_2O_3 in çözünürlüğü

Bileşen	Kalsinasyon süresine bağlı olarak % çözünme değerleri			
	1 saat	2 saat	3 saat	4 saat
Fe_2O_3	2.94	3.27	4.18	4.00
Al_2O_3	1.21	1.34	1.60	1.53

Şekil 5.4 incelendiğinde maksimum çözünürlük gösteren kalsine üründe en çok çözünen bileşenin Fe_2O_3 olduğu anlaşılmaktadır. Örnekte bulunan Fe_2O_3 in en fazla (%4,18) çözeltiliye geçerken Al_2O_3 bileşeninin en çok %1,60 ı geçebilmektedir. Bu sonuçlardan ortaya çıkan önemli bir husus da 4 saat süreyle kalsine edilen üründe hem Fe_2O_3 hem de Al_2O_3 bileşenlerinde çözünürlük azalmaktadır. Bu durum Tablo 5.4 de verilen mineralin toplam çözünürlük değerleriyle uyum içindedir.



Şekil 5.4. 873 K de hazırlanan ürünlerdeki Fe₂O₃ ve Al₂O₃ in çözünürlük değişimi

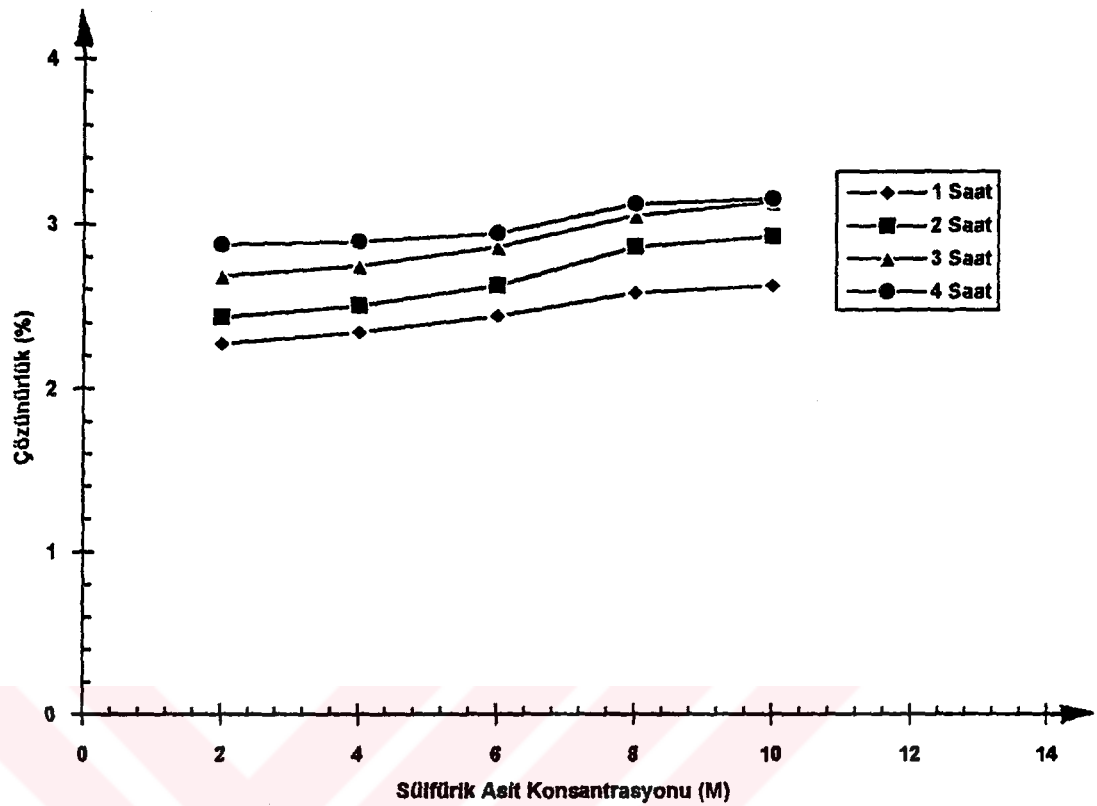
5.3.2. Sülfürik asit konsantrasyonunun incelenmesi

873 K sıcaklığında 3 saat süre ile kalsine edilerek hazırlanan örneklerin farklı konsantrasyonlardaki H₂SO₄ çözeltilerinde yapılan çözünürlük çalışmaları 1, 2, 3 ve 4 saatlik süreler için incelenmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen % çözünürlük değerleri Tablo 5.6 da verilmiştir.

Tablo 5.6. Asit konsantrasyonu ve süreye bağlı olarak çözünürlük değerleri

çözündürme süresi (saat)	H ₂ SO ₄ Konsantrasyonuna bağlı olarak %çözünme değerleri				
	2 M	4M	6M	8M	10M
1	2.27	2.34	2.44	2.58	2.62
2	2.43	2.50	2.62	2.86	2.92
3	2.68	2.74	2.86	3.05	3.13
4	2.87	2.89	2.94	3.12	3.15

Tablo 5.6 daki asit konsantrasyonuna bağlı olarak değişen çözünürlük değerleri, daha iyi anlaşılması amacıyla her bir süre için, Şekil 5.5 de eğriler halinde gösterilmiştir.



Şekil 5.5. Kalsine boksitin % çözünürlük - asit konsantrasyonu değişimi

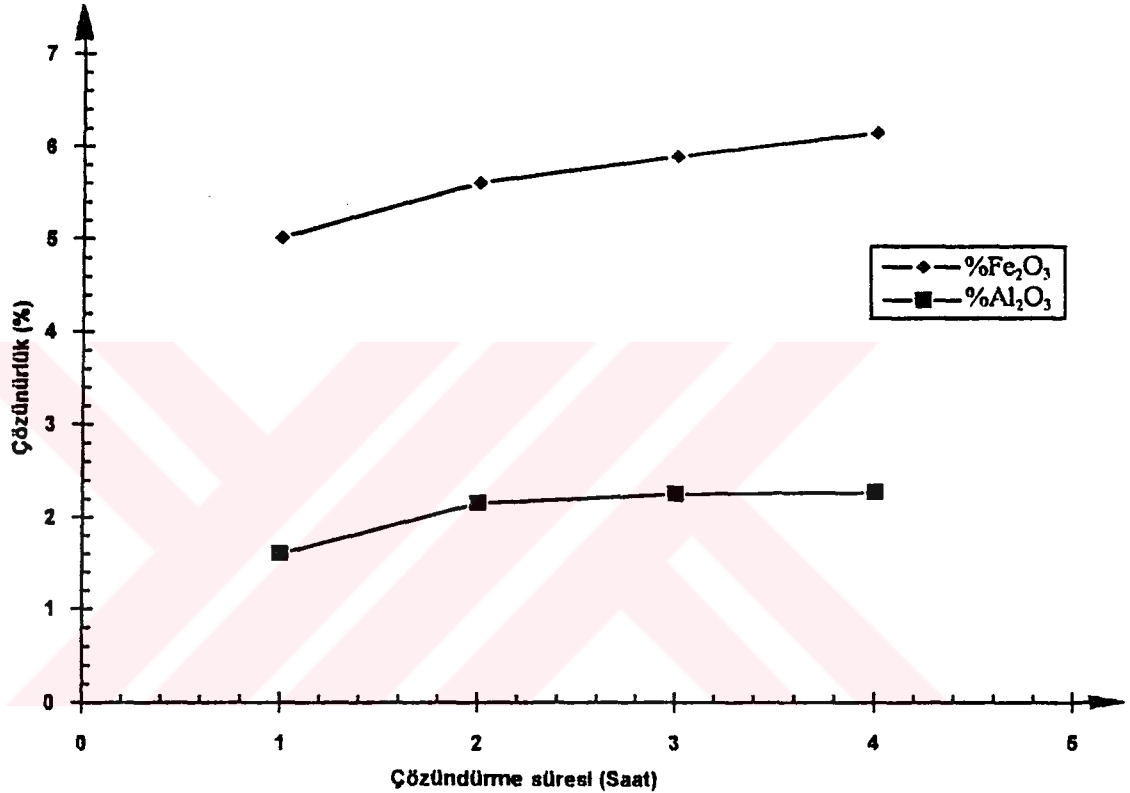
Şekil 5.5 deki eğrilerin incelenmesinden de anlaşılacağı gibi, kalsine ürünün çözünürlüğü hem asit konsantrasyonuna, hem de çözündürme süresine bağlı olarak artmaktadır. Bu artış 8 M ve 10 M H_2SO_4 çözeltiler ile yapılan çalışmalarda pek fazla olmamaktadır. Daha yüksek konsantrasyonlarda çözünürlüğün çok az da olsa artacağına dair bilgiler literatürde bulunmaktadır [53]. Ancak boksit bileşenlerinden birinin veya birkaçının ekstraksiyonu amacıyla yapılacak böyle bir çalışmada hem asit konsantrasyonu hem de çalışma şartları bakımından 8 M konsantrasyonun uygun olacağı anlaşılmaktadır.

Çok düşük konsantrasyonlar ve işlem sonunda nötr çözümlendirme noktasına gelecek şartlarda ortaya çıkacak olan hidroliz sebebiyle baştan istenmemektedir. Bu nedenle hem muhtemel hidrolizin önüne geçmek ve hem de katı yüzeyinde oluşabilecek oksit tabakalarına kolayca etki etmesi için yüksek asit konsantrasyonları tercih edilmektedir.

Çözünürlüğün optimum olarak kabul edildiği, 8 M H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan çözünürlük çalışmaları sonunda ele geçen çözeltilerde Fe^{3+} ve Al^{3+} analizleri yapılmıştır. Bulunan değerlerden çözeltideki mevcut Fe_2O_3 ve Al_2O_3 in çözünme yüzdeleri hesaplanarak Tablo 5.7 de ve bu değerler yardımıyla çizilen eğriler Şekil 5.6 da verilmiştir.

Tablo 5.7. 873 K de hazırlanan kalsinedeki Fe_2O_3 ve Al_2O_3 in çözünürlüğü

Bileşen	Çözündürme süresine bağlı olarak % çözünürlük değerleri			
	1saat	2saat	3saat	4saat
Fe_2O_3	5.01	5.60	5.89	6.14
Al_2O_3	1.60	2.15	2.25	2.27

Şekil 5.6. 873 K de hazırlanan kalsinedeki Fe_2O_3 ve Al_2O_3 in çözünürlük değişimi

Şekil 5.6 dan da görüldüğü gibi hem Al_2O_3 ve hem de Fe_2O_3 bileşenlerinin ekstrakte edilen miktarları artan süreye bağlı olarak birbirine paralel bir şekilde artma göstermektedir. Ancak bu artış başlangıçta yüksek iken, çalışma süresi ilerledikçe azalmaktadır.

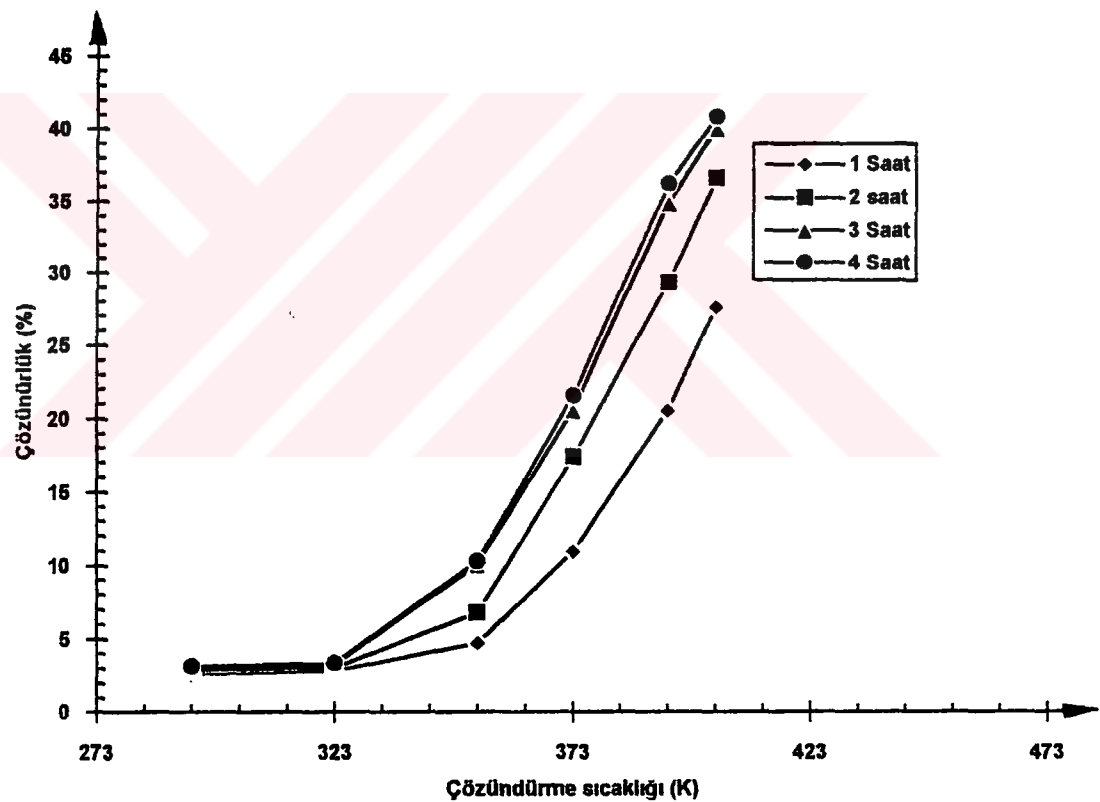
5.3.3. Çözünme sıcaklığı ve süresinin incelenmesi

Süreye bağlı olarak çözündürme sıcaklığının incelendiği çalışmalarda gene 873 K de 3 saat kalsine edilen boksit cevheri ve 8 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak elde edilen sonuçlar Tablo 5.8 de topluca verilmiştir.

Tablo 5.8. Kalsine ürünün sıcaklık ve süreye bağlı olarak çözünürlük değerleri

Çözündürme süresi (saat)	Sıcaklığa bağlı olarak % çözünürlük değerleri					
	293 K	323 K	353 K	373 K	393 K	403 K
1	2.58	2.82	4.70	10.94	20.50	27.58
2	2.86	3.04	6.78	17.36	29.30	36.61
3	3.05	3.28	10.07	20.56	34.86	39.99
4	3.12	3.35	10.28	21.53	36.20	40.81

Çalışma sıcaklığına bağlı olarak çözünürlük değişimleri her bir süre için Şekil 5.7 de eğriler halinde gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Kalsine boksitin % çözünürlük - sıcaklık değişimi

Gerek tablodaki değerler ve gerekse Şekil 5.7 deki değerler incelendiğinde 293 ve 323 K arasında çözünürlükte ciddi bir artış olmazken, 323 K den sonra sıcaklığa bağlı olarak çözünürlükte hızlı bir artış ortaya çıkmıştır. Özellikle 353 Kden itibaren çözünürlükteki bu artış, artan süreye bağlı olarak daha da artmaktadır. Ancak 3 ve 4 saat sürede yapılan çözünürlük çalışma sonuçları birbirine çok yakın değerler olarak ortaya çıkmıştır. Bu da söz konusu koşullarda 3 saatten daha fazla çalışmanın pek

yararı olmayacağını ortaya koymaktadır. Diğer taraftan 8 M konsantrasyondaki H_2SO_4 çözeltisiyle atmosferik şartlarda en fazla 403 K ne kadar çıkılabilmektedir. Eğrilerin seyrinden, daha yüksek sıcaklıkta ve basınç altında yapılacak bir çözünürlük çalışmasında çok daha yüksek değerlerin ortaya çıkacağı anlaşılmaktadır. 403 K sıcaklıkta ve 3 saat sürede gerçekleştirilen çalışmada kalsine ürünün çözünürlüğü %39.99 ve 4 saatlik sürede ise %40.81 olarak bulunmuştur.

873 K de kalsine edilen boksit cevheri ile 3 saat sürede yapılan çözünürlük çalışmaları sonunda, gene Fe_2O_3 ve Al_2O_3 bileşenlerinin ekstraksiyon değerlerini incelemek amacıyla, elde edilen çözeltilerde Fe^{3+} ve Al^{3+} analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan hesaplanan çözünürlük değerleri Tablo 5.9 da ve bu değerler yardımıyla çizilen eğriler Şekil 5.8 de gösterilmiştir.

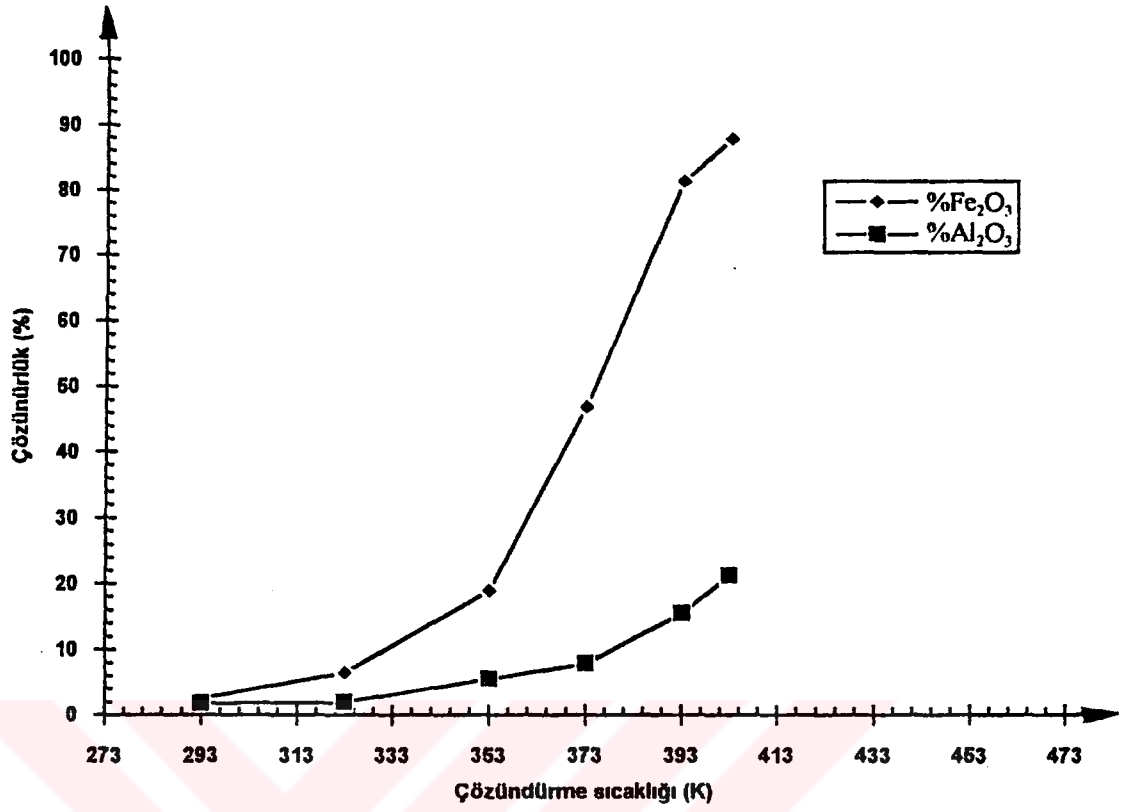
Tablo 5.9. Kalsinasyon üründeki Fe_2O_3 ve Al_2O_3 in sıcaklığa bağlı olarak çözünürlüğü

Bileşen	Sıcaklığa bağlı olarak % çözünürlük değerleri					
	293K	323K	353K	373K	393K	403K
Fe_2O_3	2.57	6.54	18.59	46.88	81.40	87.90
Al_2O_3	1.83	2.00	5.53	7.86	15.52	21.27

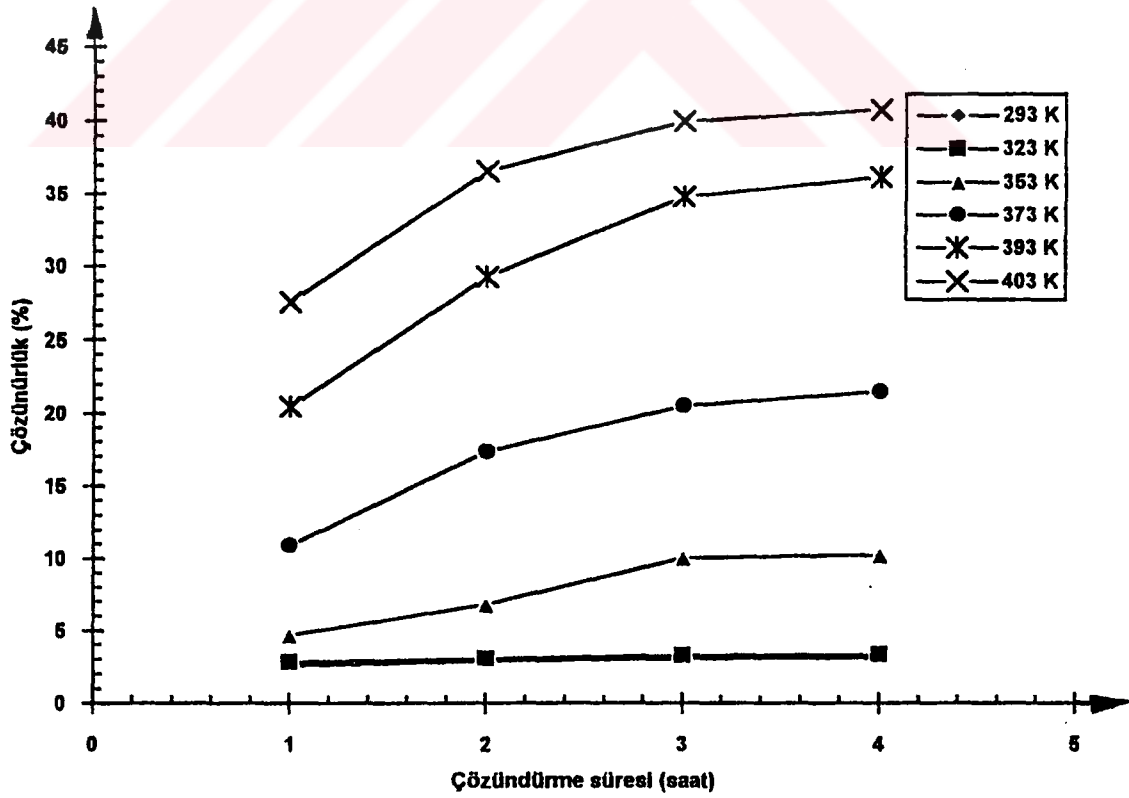
Kalsine boksit ile yapılan çözünürlük çalışmalarında genellikle Fe_2O_3 bileşeni Al_2O_3 den daha fazla çözünmektedir. Ancak çalışma sıcaklığına bağlı olarak çizilen %çözünürlük eğrileri (Şekil 5.8) incelendiğinde artan sıcaklığa bağlı olarak Fe_2O_3 in % çözünürlüğü hızlı bir artış göstermektedir. Bu sonuçlar, H_2SO_4 çözeltisinde Fe_2O_3 in kolayca çözünmesine karşılık Al_2O_3 in daha zor çözünen hidrate sülfatlar oluşturması ile açıklanabilir.

5.4. Boksit Cevherinin Çözünme Kinetiği

Boksit cevherinin çözünme kinetiğini incelemek amacıyla, 873 K sıcaklıkta 3 saat süre ile kalsine edilmiş ürünlerin 8 M H_2SO_4 çözeltisindeki çözünürlüğü, farklı sıcaklıklar için süreye bağlı olarak Şekil 5.9 da eğriler halinde gösterilmiştir



Şekil 5.8. Kalsine üründeki Fe₂O₃ ve Al₂O₃ in çözünürlük - sıcaklık değişimi



Şekil 5.9. Boksit cevherinin farklı sıcaklıklarda bağlı çözünürlük süre değişimi

Kinetik ifadelerde yer alan bağıl çözünme değerleri (α), Tablo 5.8 de verilen değerler göz önüne alınarak hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Tablo 5.10 da gösterilmiştir.

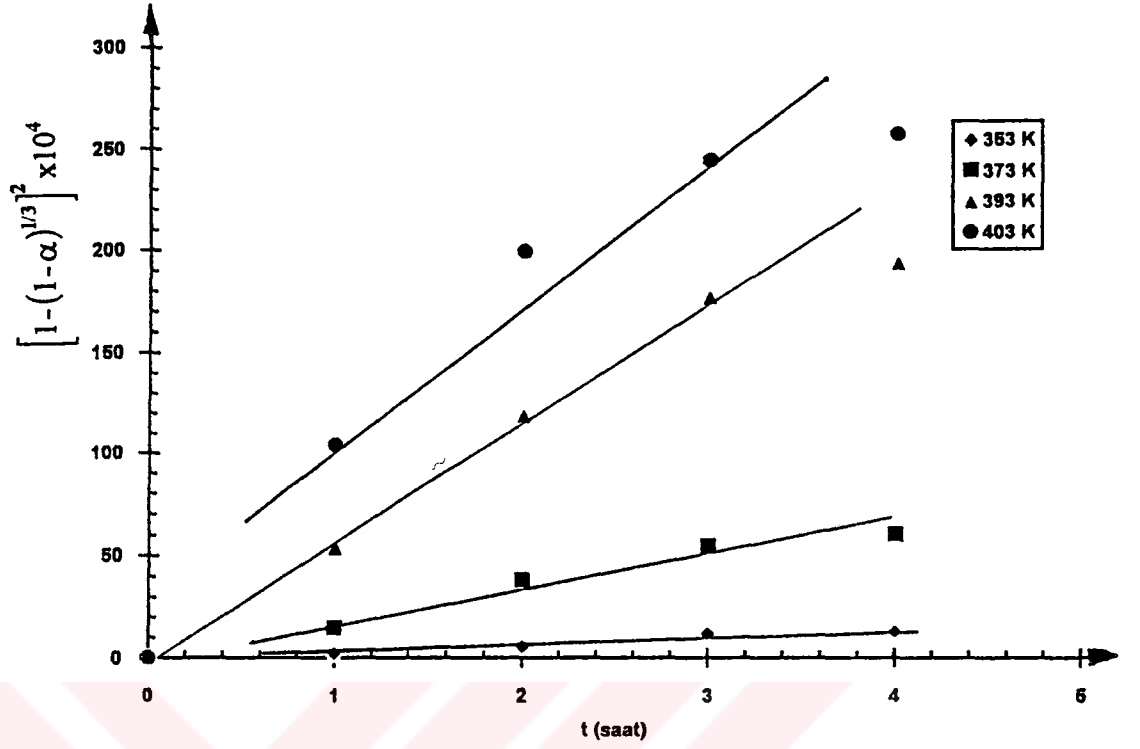
Tablo 5.10. Kalsine boksitin bağıl çözünme değerleri

Çözündürme süresi (saat)	Sıcaklığa bağlı olarak bağıl çözünme değerleri (α)					
	293 K	323 K	353 K	373 K	393 K	403 K
1	0.0258	0.0282	0.0470	0.1094	0.2050	0.2758
2	0.0286	0.0304	0.0678	0.1736	0.2930	0.3661
3	0.0305	0.0328	0.1007	0.2056	0.3486	0.3999
4	0.0312	0.0335	0.1028	0.2153	0.3620	0.4081

Bir çözünme olayı farklı hıza sahip adımlardan ibaret olabilmektedir. Bu adımlardan biri veya birkaçının esas prosesin çözünme hızını belirleyeceği çeşitli araştırmalarda ortaya konmuştur. Bu konuda ileri sürülen bağıl çözünme değeri (α) ve süre (t) arasındaki kinetik bağıntılara, deneysel olarak bulunan değerler uygulanmış ve regresyon analizi yapılmıştır. Çalışmalar sonunda çözünme hızını kontrol eden prosesin ürün katmanındaki difüzyon olduğu bulunmuştur. Bu olayı karakterize eden, katı taneciklerin küresel ve ürün katmanındaki difüzyonun üç boyutlu olduğu düşünülerek ileri sürülen Jander eşitliği (3.26) denklemiyle daha önce verilmiştir.

$$f(\alpha) = \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = kt$$

Bağıl çözünme değeri bir başka deyişle çözünme kesri olarak ifade edilen ve deneysel olarak bulunan α değerleri göz önüne alınarak, $\left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^2$ ile t arasında çizilen grafik Şekil 5.10 da görülmektedir.



Şekil 5.10. Farklı sıcaklıklar için $f(\alpha) = kt$ grafiği

Şekil 5.10 da her bir sıcaklık için belirtilen doğruların eğiminden hız sabitleri (k), hesaplanarak Tablo 5.11 de gösterilmiştir.

Tablo 5.11. Farklı sıcaklıklar için hız sabitleri

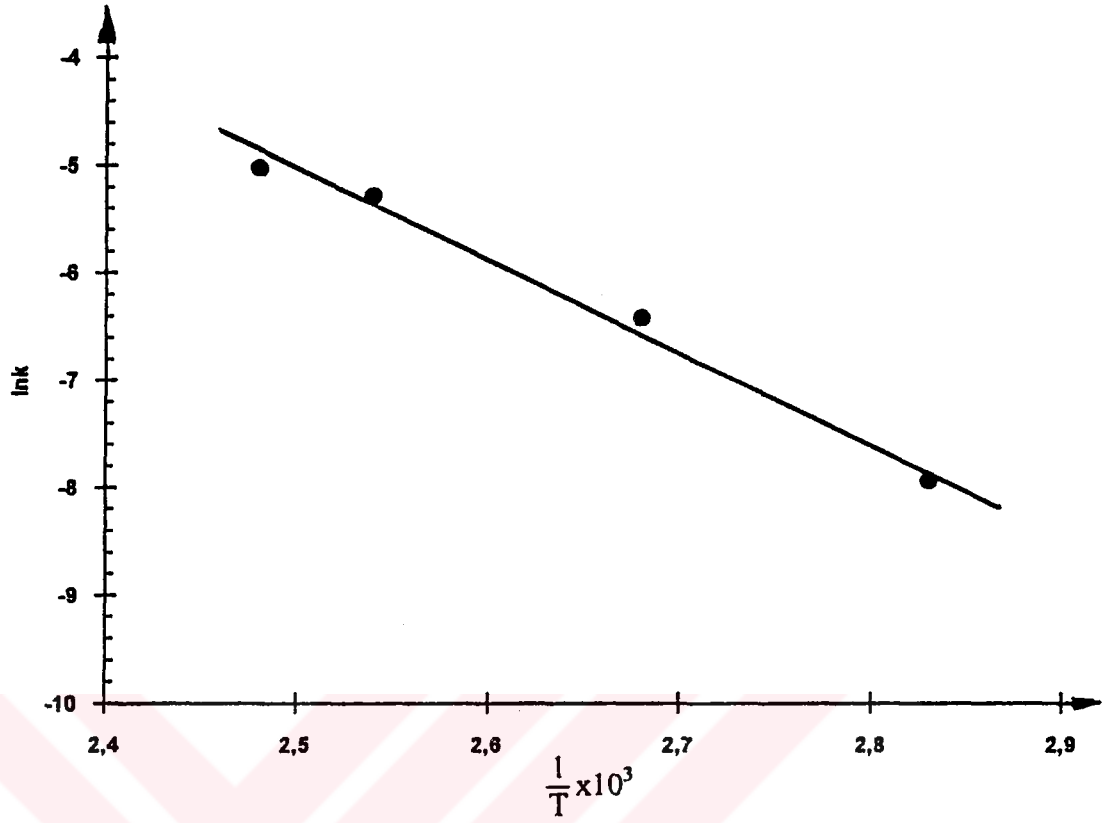
Sıcaklık (K)	353	373	393	403
Hız sabiti, k (1/saat)	3.55×10^{-4}	1.61×10^{-3}	5.11×10^{-3}	6.54×10^{-3}

Kısım 3.3.5 de verilen Arrhenius denklemi olarak bilinen ifade (3.31), hız sabiti k ve t arasında düzenlenecek olursa,

$$k = Z e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln Z - \frac{E_a}{RT}$$

denkleminin elde edileceği daha önce belirtilmiştir. Bu bağıntı ve Tablo 5.11 deki değerler göz önüne alınarak $\ln k$ ile $1/T$ arasında çizilen grafik Şekil 5.11 de görülmektedir. Grafikteki doğrunun eğiminden çözünme reaksiyonunun aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanarak 71.458 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 5.11. $\ln k$ ile $1/T$ değişimi

Genel olarak aktivasyon enerjisinin böyle yüksek değerlere sahip olması, çözünmeyi sınırlayan ve difüzyonu azaltan şartlar meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Göbekdağı boksit cevherinin çözünme kinetiğinde hızı kontrol eden basamağın ürün katmanındaki difüzyon olduğu göz önüne alınırsa çözünmeyi artırmak için ya daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmalı ya da aktivasyon enerjisini düşürecek katalizör gibi katkı maddeleri kullanılmalıdır. Kullanılacak katkı maddesinin, cevhere daha önce katılarak kalsinasyon sırasında dekompozisyonu da artıracak şekilde seçilmesi çok daha uygun olacaktır.

BÖLÜM - VI

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Muğla-Milas yöresi Göbekdağı boksit yataklarından temin edilen cevher örnekleri ile yapılan çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir.

1- Boksit cevherinin yapılan kimyasal analizi ile en büyük bileşen %53.87 oranıyla Al_2O_3 olurken, diğer bileşenler de sırasıyla %24.73 Fe_2O_3 , %5.19 SiO_2 , %2.98 TiO_2 ve %1.43 CaO olarak bulunmuştur.

2- Cevher üzerinde kalsinasyon çalışmaları yapıldığında, sıcaklıklara göre ağırlık azalmaları tespit edilmiş ve toplam kızdırma kaybı olarak, statik metodla %10.89 ve dinamik metodla %11.88 değerleri elde edilmiştir. Gene kalsinasyon çalışmaları ile toplam ağırlık azalmasının %86 sı 673-773 K sıcaklıkları arasında meydana geldiği tespit edilmiştir.

3- Çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilen boksit örneklerinden, 873 K de 3 saat sürede hazırlanan boksit cevherinin maksimum çözünürlüğe sahip olduğu anlaşılmıştır.

4- Oda koşullarında yapılan çözünürlük çalışmalarında söz konusu kalsine ürün için uygun çözücü konsantrasyonunun 8 M H_2SO_4 olduğu bulunmuştur.

5- Farklı sıcaklıklarda yapılan çözünürlük çalışmalarında, 3 saat çözündürme süresine karşılık sıcaklık ne kadar yüksek olursa çözünme veriminin o oranda büyük olacağı anlaşılmıştır. Atmosferik basınçta ve 403 K sıcaklıkta yapılan çözündürme çalışmaları sonunda en fazla çözünürlüğün yaklaşık %40 civarında olduğu tespit edilmiştir.

6- Çözündürme çalışmalarının belirli safhalarında elde edilen çözeltilerde Fe^{3+} ve Al^{3+} analizleri yapıldığında, Fe_2O_3 bileşeninin daima Al_2O_3 den daha fazla çözüldüğü bulunmuştur. Örneğin çözünürlüğün yaklaşık %40 olarak bulunduğu

çalışmada, cevherde bulunan Fe_2O_3 in yaklaşık %88 i çözünürken, Al_2O_3 in yaklaşık %21 i çözeltiliye çekilebilmektedir.

7- Çözünürlük çalışmalarından elde edilen sonuçların kinetik değerlendirilmesinin yapıldığı aşamada çözünme olayının ürün katmanında difüzyon kontrollü olduğu yapılan hesaplarla bulunmuştur. Bu çözünmeyi temsil eden kinetik ifadelerden, aktivasyon enerjisi 71.458 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

6.2. Öneriler

Boksit cevherleri yataktan yatağa farklı minerolojik yapı ve kimyasal bileşim arz etmektedir. Bu nedenle yapılan çalışmalar ile elde edilen sonuçları diğer boksit cevherleri üzerine genelleştirilmesi zor olmaktadır. Diğer taraftan ülkemiz boksit cevherleri üzerinde asidik proseslerle yapılan çalışmalar literatürde fazla yer işgal etmemektedir. Bundan dolayı hem sülfürik asit ile hem de diğer asitler çözücü olarak kullanılmak suretiyle çeşitli boksit oluşumları üzerinde araştırmalar yapılmalıdır.

Boksit cevherlerinin asidik proseslerle çözüldürülmesi konusunda, ileri sürülecek önerileri, tez kapsamında yapılan çalışmalar ışığında şöyle özetlemek mümkündür. Çözünmenin sıcaklıkla hızlı bir şekilde artış göstermesi çözünürlük çalışmalarını basınç altında yapmayı gerekli kılmaktadır. Gerek kalsinasyon sırasında dekompozisyona katkı sağlayacak, gerekse çözüldürme sırasında aktivasyon enerjisini düşürecek katkı maddelerinin araştırılması gerekmektedir. Sülfürik asitten başka maddelerin kullanılabilmesi gibi farklı asit karışımlarının çözücü olarak kullanılması da araştırılması gereken bir husustur. Gene boksit bileşenlerinden ayrılması istenen türe veya genel manada çözüldürme sonunda elde edilen çözeltilerin değerlendirilmesine yönelik araştırmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Özdemir, S., I. Ulusal Alüminyum Kongresi TMMOB Metalurji Mühendisliği Odası, Seydişehir, 7-10, 1978.
- [2] Ayrı, H., Altıok, V., Boksitlerden Alümina Üretiminin Onuncu Yılı, Etibank Bülteni, Sayı: 50, 3-4 Mayıs 1983.
- [3] Lidell, D.M., Handbook of Nonferrous Metallurgy Recovery of the Metals, Staff of Specialist 1945.
- [4] Alp, A., Zonguldak Boksitlerinin Alümina Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Ocak 1990.
- [5] Aydın, A., Gürgey, İ., Atabey, E., Bilgin, N., Kayalı, E.S., Alüminyum İhtisas Komisyonu Raporu, Müh. Araş. Grubu TÜBİTAK-Ankara, Temmuz 1985.
- [6] Kocaefe, M., Dünyada ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler, 9. Alüminyum, MTA Ens. Yay. No:182, Ankara 1982.
- [7] Brady, G.S., Clauser, H.R., Materials Handbook, McGraw-Hill Book Company, 12th, New York, 1979.
- [8] Aydoğanlı, O., Ersoy, H., Kocaefe, M., Türkiye Alüminyum Envanteri, MTA Ens. Yay. No: 181, Ankara, 1982.
- [9] Clausev, H.R., Brady, G.S., Materials Handbook, Thirteenth Edition, McGraw-Hill Inc., New York, 1991.
- [10] Terem, H.N., Metalurji, İ.Ü. Sınai Komisyon Kürsüsü, 3. Baskı, Şirketi Mürebbiye Basımevi, İstanbul, 1965.
- [11] Taggart, A.F., Handbook of Mineral Dressing-Taggart, Ores and Industrial Minerals, Wiley Handbook Series, John Wiley-Sons Inc, New York, 1945.
- [12] Galwey, A.E., The Interpretation of Solid State Kinetics, Thermal Analysis-Proceeding, 7th Int. Conference, Vol. 1, Ed. Miller B., 38-53, New Jersey, 1982.
- [13] Maciejewski, M., Richarz, W.H., Thermal Analysis of Bauxite, Chimia-39, Nr 2-3, 68-73, Feb.-Mar. 1985.
- [14] Novak, C., Pokol, G., Izvekoy, V., Gal, T., Studies on the Reactions of Al₂O₃ and Hydroxides, J Thermal Analysis, Vol. 36, 1885-1909, Hungary, 1990.

- [15] Alp, A., Muğla Boksitlerinden Alumina Üretiminde Verimlilik Koşullarının İncelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Nisan 1996.
- [16] Sigmund, G., Solymar, K., Toth, P., Çev. Gencer, E., Nemli, H.F., Boksitten Alumina Üretiminin Kimyasal Temeli ve Teknolojisi, Alumina Üretiminde Grup Eğitimi, United Nations Industrial Development Organization, Aluterv-FKI, 1979.
- [17] Demirci, A., T.C. Başbakanlık - DPT - Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Alüminyum Hammaddeleri (Boksit) Yayın No: DPT 2121 ÖİK: 326, Ankara, Mart 1988.
- [18] Şentürk, H.B., Türkiye'deki Titanlı demir Cevherlerinden Yararlanma yollarının Araştırılması, Doktora Tezi, Karadeniz Üniversitesi, Yayın No:12 Trabzon 1983.
- [19] Yalçın, 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.
- [20] Bahçeci, A., Türkiye Alüminyum Yataklarının Özellikleri, Ülke Olanakları, MTA'nın Alüminyum Aramacılığındaki Yeri, Bir Örnek Olarak Seydişehir Yatağı, Maden Etüd ve Arama Dairesi MTA 50. Yıl Sempozyumu, 180-189, Ankara, Kasım 1985.
- [21] Koza, F.G., Zonguldak (Kokaksu) Bölgesi Boksitlerinden Alumina Üretim Parametrelerinin Saptanması ve Ekonomik Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul 1985.
- [22] Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, Kimya Sektör araştırması, Yayın No: Kimya 10, İstanbul, Kasım 1979.
- [23] Dennis, W.H., Çev. Tulgar, E., Demirden Gayri Metallerin Metalurjisi, Kısım-I, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul 1987.
- [24] Tepebaşı, E., Dünyada ve Türkiye'de Boksit, Metalurji Dergisi, Alüminyum Özel Sayısı, 36-43, Ekim 1994.
- [25] Tunalı, N.K., Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yay. No: 185, Ankara, 1993.
- [26] Scott, T.R., A New Acid Alumina Process, Res. Apl. Ind., 14(2), 305-331, 1961.
- [27] Maurel, P., Duhart, P., Process for the Acid Treatment of Aluminous Ores for the Recovery of Alumina, US Pat., 3, 620, 671, Apl. No: 768, 240, 1968.
- [28] Method for the Manufacture of Pure Aluminium Oxide from Aluminium Ore, US. Patent, No: 4, 222, 989, Sep. 16, 1980.
- [29] Elsner, D., Jenkins, D.H., Sinha, H.N., Alumina Via HCl Acid Leaching of High silica Bauxites-Process Development, Light Metal Warrendale, 411-429, 1984.

- [30] Pechiney, A., Process for Continuous Acid Treatment of Days and Schists, US Patent No: 3, 862, 293, 1975.
- [31] Deutschman, E.J., A Process for Obtaining Alumina from Anorthosite by Acid Digestion, Light Metals Edited by Kaiser, I.E. Anderson, Aluminium and Chemical Corp., Feb. 1982.
- [32] Peters, F.A., Johnson, P.W. and Kirby, R.C., Methods for Production of Five Hydrochloric Acid Processes, USBM- RI.-6133, 1962.
- [33] Belsky, M., Method of Processing Aluminium Containing Ores, US. Patent, No: 3, 816, 605, Jun. 1974.
- [34] Ni., L.P., Goldman, N.M. and Besman, V.L., Complex Processing of High Silica Bauxites by Acid Leaching Methods, Paper form Extraction and Sorption in Non-Ferrous Metallurgy, ALMA-ATA, 1975.
- [35] Johnson, P.W., Peters, F.A. and Kirby, R.C., Methods for Producing Alumina from Clay, an Evaluation of a Nitric Acid Process, USBM-RI-6431, 1963.
- [36] Kelly, D.H. and Bruew, C.P., Aluminium Oxide Monohydrate from Alkaline Aluminium Nitrate, German Patent, No: 1, 921, 185, 1970.
- [37] Barret, P.J., Johnson, P.W. and Peters, F.A., Methods for Producing Alumina from Clay, an Evaluation of a Sulfurous-Sulfuric Acid Process, USBM-RI-7759, 1973.
- [38] Cohen, J. and Adjemian, A., Method of Obtaining Pure Alumina by Acid Attack on Aluminous Minerals Containing Other Elements, US. Patent, No: 4, 177, 242, Dec. 1979.
- [39] Meites, L., Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill Book Company, First Ed., New York, 1963.
- [40] Clair, H.W., The Recovery of Alumina Its Ores By An Amonium Sulphate Process, Trans AIME, 182-255, 1944.
- [41] Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, 2th Ed., Wiley Int. Ed., New York, 1972.
- [42] Abalı, Y., Çolak, S. and Ekmekyapar, A., Mağnezit Mineralinin Sulu Ortamda SO₂ Gazı ile Çözünme Kinetiği, Doğa-Tr. J. Engineering and Environmental Sciences, Tübitak, 1992.
- [43] Wadsworth, M.E. and Miller, J.D., Hydrometallurgical Processes, Rate Processes of Extractive Metallurgy, H.Y. Sohn and M.E. Wadsworth (Eds.), Plenum Press, New York, 1979.

- * [44] Bayrakçeken, S., yaşar, Y. and Çolak, S., Leaching of FeS in Aqueous Chlorine Solution, Hydrometallurgy, 25, 357-365, 1990.
- [45] Özacar, M., Alunit Cevherinin Kalsinasyon ve Alkali Ortamda Liç Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Haziran 1995.
- [46] Mahan, B.H., Üniversite Kimyası, Çev. C. Şenvar ve E. Edgüzer, Cilt 2, Hacettepe Üniversitesi Yayınları : A6, Ankara, 1983.
- [47] Haff, R.C., Recovery of Alumina from Alumina Bearing Ores, US. Patent, No: 2, 551, 944, May-8, 1951.
- [48] Shimano, S., Kohno, T., Sulfuric Acid Method for Obtaining Pure Alumina from Its Ores, J. Electrochem. Assoc., CA. : 37, 3231, 1943.
- [49] Huckabay, D.A., Aluminium Sulphate Manufacturing Process, US. Patent, No: 4, 160, 815, Jul. 10, 1979.
- [50] Kaminski, J. and Witek, B., Lublin Bauxites as Raw Material for the Production of Aluminium Oxide by an Acid Method, Prezgl. Geol., Polonia, 1980.
- [51] Plygunov, A.S., Zapolsky, A.K., Safiev, K. and Bolkovskaya, A.I., Study of the Mineralogical Composition of Bauxites from the Vysokopolku Deposits and Their Slimes After Sulfuric Acid Leaching, Ukr. Khim. Zh., 42(5), 488-493, Russian, 1976.
- [52] Ni, L.P., Goldman, N.M. and Besman, V.L., Complex Treatment of High Silicon Alumina Containing Materials by Acid Process, Tr. Inst. Metall., 1975.
- [53] Peters, F.A. and Johnson, P.W., Revised and Update Cost Estimates for Producing from Domestic Raw Materials, USBM-IC-8648, 1974.
- [54] Gündüz, T., Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, Bilge Yayıncılık., 4. Baskı, Ankara, 1990.
- [55] Gündüz, T., Kantitatif Analiz Ders Kitabı, Bilge Yayın., 3. Baskı, Ankara, 1990.
- [56] Gülensoy, H., Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, Fatih Yayınevi Matbaası, 3. Baskı, İstanbul, 1984.
- [57] Baykut, F. ve Erdem, B., Analitik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları No: 1554, 3. Baskı, Kurtuluş Matbaası, İstanbul, 1970.
- [58] Aydın, A.O., Terügit Minerali Üzerine İncelemeler, Doktora Tezi, İTÜ Sakarya Mühendislik Fakültesi, Sakarya, 1982.
- [59] Emmerich, W.O., Kaiserberger, E., Simultaneous TG-DTA Mass Spectrometry, J. Therm. Analysis, 17, 1979.
- [60] Arısoy, T., Metal Kimyası Ders Notları, Hacettepe Üniv. Yayın.. Ankara, 1976.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa GÜLFEN 1969 yılında İzmit'te doğdu. İlk ve ortaokulu İzmit-İshakçılar Köyü'nde tamamladı. 1986 yılında İzmit Endüstri Meslek Lisesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. Üniversite öğrenimini, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, 1990 yılında tamamladı. 1991 yılında Kırşehir, Kaman Lisesi'ne Kimya Öğretmeni olarak atandı ve 1991-1993 yılları arasında Samsun-Kavak ilçesi Mahmutlu Ortaokulu'nda Fen Bilgisi Öğretmeni olarak görev yaptı. 1994 yılında SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 1993 yılında atanmış olduğu Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, halen Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.