

**DİASPORİTİK BOKSİTLERDEN ALUMİNA ÜRETİMİNDE  
MEKANİK AKTİVASYONUN  
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**PROJE NO: 106M121**

DOÇ.DR. AHMET ALP  
YRD.DOÇ.DR. KENAN YILDIZ  
EBRU TAŞKIN  
ATILLA CEBECİ (SERKAN AYDIN)

**TEMMUZ 2008  
SAKARYA**

## ÖNSÖZ

Türkiye'nin en önemli boksit türlerinden birisi de diasporitik boksitlerdir. Bunlar arasında 17,5 milyon tonluk işletilebilir rezervi olan Muğla boksitleri yüksek alumina ve düşük silis içeriğine sahiptir. Isparta boksitleri ise 115 milyon tonluk toplam rezervi ile dikkat çekmektedir. Bunlar ise fakir cevherlerdir. Türkiye henüz bu tür boksit cevherlerini değerlendirememekte olup, bunların alumina üretiminde değerlendirilebilmesi, artan alüminyum ihtiyacımız nedeniyle mutlaka gereklidir.

106M121 nolu "Diasporik boksitlerden alumina üretiminde mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması" isimli bu çalışmamızı maddi olarak destekleyen TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu)' a teşekkür ve şükranlarımızı sunarız. Çalışmamızın her safhasında yakın ilgilerini eksik etmeyen TÜBİTAK MAG (Mühendislik Araştırma Grubu) yönetici ve çalışanlarına da teşekkür ederiz.

Proje Ekibi

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
Önsöz .....	ii
İçindekiler .....	iii
Tablo Listesi .....	vi
Şekil Listesi .....	vii
Özet .....	xi
Abstract .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Aluminyum Mineralleri .....	5
2.1.1. Boksit ve özellikleri .....	8
2.2. Alumina Üretimi .....	10
2.2.1. Asidik yöntemler .....	10
2.2.2. Elektrotermik yöntemler .....	13
2.2.3. İndirgeme metodu .....	14
2.2.4. Kavurma metodu .....	15
2.2.5. Bazik yöntemler .....	16
2.3. Termal Analiz Uygulamaları .....	20
2.3.1. Termal analiz yöntemleri .....	20
2.3.1.1. Termogravimetrik analiz (TG) .....	20
2.3.1.2. Diferansiyel termal analiz (DTA) .....	21
2.3.1.3. Derivatografik termogravimetrik analiz (DTG) .....	23
2.3.1.4. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) .....	24
2.3.1.5. Simultane metotların gelişmesi .....	25
2.3.2. Termal analiz ile ilgili literatürde yapılan çeşitli çalışmalar .....	25
2.4. Minerallerin Mekanik Aktivasyonu .....	28
2.4.1. Mekanik aktivasyon .....	28
2.4.2. Mekaniksel aktivasyon için kullanılan ekipmanlar .....	29
2.4.3. Mekanik aktivasyonla minerallerin artan çözünmesi .....	31

2.4.4. Mekanik aktivasyonun metalurji sektöründe kullanımı .....	33
2.4.4.1. Lurgi-Mitterberg prosesi .....	33
2.4.4.2. Activox™ prosesi .....	34
2.4.4.3. Irigetmet prosesi .....	34
2.4.4.4. Sunshine prosesi .....	34
2.4.4.5. Metprotech prosesi .....	34
2.4.4.6. Melt prosesi .....	35
2.4.5. Minerallerin mekanik aktivasyonu ile ilgili örnek çalışmalar .....	35
<b>3. GEREÇ VE YÖNTEM .....</b>	<b>38</b>
3.1. Numunelerin Hazırlanması .....	38
3.2. Kimyasal Analizler .....	38
3.2.1. SiO <sub>2</sub> tayini .....	38
3.2.2. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – TiO <sub>2</sub> bütünüünün tayini .....	39
3.2.3. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tayini .....	39
3.2.4. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tayini .....	39
3.2.5. TiO <sub>2</sub> tayini .....	40
3.2.6. K <sub>2</sub> O tayini .....	40
3.2.7. CaO tayini .....	40
3.2.8. CO <sub>2</sub> tayini .....	41
3.2.9. Kızdırma kaybı tayini .....	41
3.3. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları .....	41
3.4. SEM-EDS Çalışmaları .....	43
3.5. X-Işınları Difraktometresi Çalışmaları .....	43
3.6. Termal Analiz Çalışmaları .....	43
3.7. Yüzey Alanı (BET) Analiz Çalışmaları .....	44
3.7. Aktivasyon/Kalsinasyon ve Liç Çalışmaları .....	44
3.7.1. Gezegensel değirmen kullanılarak yapılan çalışmalar .....	44
3.7.2. Dikey atritör kullanılarak yapılan çalışmalar .....	45
3.7.3. Yatay atritör kullanılarak yapılan çalışmalar .....	46
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>48</b>
4.1. Cevherin Kimyasal Analizi .....	48

4.2. Gezegenel Değirmen Kullanılarak Yapılan Çalışmalar .....	49
4.2.1. SEM-EDS çalışmaları .....	49
4.2.2. Mekanik aktivasyonla sağlanan yapısal değişimler .....	55
4.2.3. Mekanik aktivasyonun Muğla boksitinin termal dekompozisyonuna etkisi .	60
4.2.4. Mekanik aktivasyon hızı ve ön kalsinasyon işleminin alumina ekstraksiyonuna etkisi .....	85
4.2.5. Doğrudan liç işleminde mekanik aktivasyon süresinin etkisi .....	87
4.2.6. Mekanik aktivasyonda numune/bilya ağırlık oranının doğrudan liç işlemindeki etkisi .....	88
4.2.7. Mekanik aktivasyonda katı/sıvı oranı ve liç süresinin doğrudan liç işlemindeki etkisi .....	89
4.2.8. Alkali katkısı ve ön kalsinasyonun mekanik aktivasyon alumina ekstraksiyonuna etkisi. ....	92
4.2.9. Alkali katkılı kalsinasyon sonrası liç parametrelerinin mekanik aktivasyonla alumina ekstraksiyonuna etkisi .....	93
4.3. Dikey Atritör Kullanılarak Yapılan Çalışmalar .....	96
4.3.1. SEM ve XRD ile karakterizasyon .....	96
4.3.2. Dikey atritörde yapılan mekanik aktivasyonun boksitin termal özelliğine Etkisi .....	99
4.3.3. Doğrudan liç işleminde mekanik aktivasyon süresi, liç sıcaklık ve süresinin etkisi.....	102
4.3.4. Mekanik aktivasyon, alkali katkısı, ön kalsinasyon ve liç parametrelerinin alumina ekstraksiyonuna etkisi .....	104
4.4. Yatay Atritör Kullanılarak Yapılan Çalışmalar .....	109
4.4.1. SEM ve XRD ile karakterizasyon .....	109
4.4.2. Alkali katkılı kalsinasyon+liç işlemleri .....	114
5. SONUÇLAR .....	115
5.1. Sonuçlar .....	115
5.2. Öneriler .....	120
KAYNAKLAR .....	120

## TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Aluminyum mineralleri .....	5
Tablo 2.2. Türkiye'nin boksit rezervleri .....	9
Tablo 2.3. Ozawa metoduna göre elde edilen orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyonuna ait aktivasyon enerjileri .....	36
Tablo 4.1. Isparta boksitinin kimyasal analizi .....	48
Tablo 4.2. Muğla boksitinin kimyasal analizi .....	48

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Bayer prosesi akış diyagramı .....	18
Şekil 2.2. Alüminyum üretimi akış diyagramı .....	19
Şekil 2.3. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli .....	28
Şekil 2.4. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri .....	30
Şekil 2.5. Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri .....	30
Şekil 2.6. Mineral yüzeylerinin Teras-Basamak-Köşe yapısının şematik gösterimi ....	32
Şekil 2.7. Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme (a) çözünme olan uç bölge, (b) basamak sayısının artması, (c) basamak artmasının devamı ve yeni basamak uçlarının oluşumu .....	32
Şekil 2.8. Lurgi-Mittenberg prosesinin akım şeması .....	33
Şekil 2.9. Ozawa metoduna göre orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin (a) dehidratasyonunun ve (b) desülfasyonunun aktivasyon enerjisindeki değişim .....	37
Şekil 3.1. Mekanik aktivasyonda kullanılan gezegensel değirmen .....	42
Şekil 3.2. Mekanik aktivasyonda kullanılan dikey atritör .....	42
Şekil 3.3. Mekanik aktivasyonda kullanılan yatay atritör .....	43
Şekil 4.1. (a)Orijinal, (b)600 devir/dakika dönme hızında 75 dakika aktive edilmiş Muğla numunesinin SEM görüntüsü .....	49
Şekil 4.2. Orijinal Muğla boksitinin mapping görüntüleri .....	51
Şekil 4.3. 600 dev/dak 75 dak aktive edilmiş Muğla boksitinin mapping görüntüleri	52
Şekil 4.4. Orijinal Muğla boksitinin EDS analiz değerleri .....	53
Şekil 4.5. 600 dev/dak 75 dak aktive edilmiş Muğla boksitinin EDS analiz değerleri	54
Şekil 4.6. Orijinal boksit numunesinin X-ışınları difraksiyon analizi .....	55
Şekil 4.7. Orijinal Muğla boksiti ile birlikte farklı sürelerde (15, 30, 60, 75 ve 300 dak) mekanik aktivite edilmiş boksit numunelerinin XRD analizi .....	56
Şekil 4.8. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi .....	57
Şekil 4.9. Difraksiyon pikinin genişlemesinin nedenleri .....	58
Şekil 4.10. Mekanik aktivasyon süresine bağlı Muğla boksitinin diaspor yapısındaki amorflaşma yüzdesi .....	59
Şekil 4.11. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş Muğla boksit numunelerinin yüzey	

alanı (BET) analizi .....	60
Şekil 4.12. Orijinal Muğla boksitin DTG ve TG grafiği .....	61
Şekil 4.13. Orijinal Muğla boksitinin TG-DTG-DTA-DSC grafiği .....	62
Şekil 4.14. Boksitin 200 dev/dak 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG grafiği.....	65
Şekil 4.15. Boksitin 200 dev/dak 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG-DTA-DSC grafiği .....	66
Şekil 4.16. Boksitin 600 dev/dak 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG grafiği .....	69
Şekil 4.17. Boksitin 600 dev/dak 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG-DTA-DSC grafiği .....	70
Şekil 4.18. Boksitin 600 dev/dak 30 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG grafiği .....	73
Şekil 4.19. Boksitin 600 dev/dak 30 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG-DTA-DSC grafiği .....	74
Şekil 4.20. Boksitin 600 dev/dak 300 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG grafiği .....	75
Şekil 4.21. Boksitin 600 dev/dak 300 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG-DTA-DSC grafiği .....	76
Şekil 4.22. Sodanın TG-DTG grafiği .....	78
Şekil 4.23. Sodanın TG-DTG-DTA-DSC grafiği .....	79
Şekil 4.24. Orijinal boksit+sodanın TG-DTG grafiği .....	80
Şekil 4.25. Orijinal boksit+sodanın TG-DTG-DTA-DSC grafiği .....	81
Şekil 4.26. 75 dakika aktive edilmiş boksit+sodanın TG-DTG grafiği .....	83
Şekil 4.27. 75 dakika aktive edilmiş boksit+sodanın TG-DTG-DTA-DSC grafiği ...	84
Şekil 4.28. Alumina verimine mekanik aktivasyon hızının etkisi .....	86
Şekil 4.29. Alumina verimine mekanik aktivasyon hızı ve ön kalsinasyonun etkisi ...	86
Şekil 4.30. Alumina verimine mekanik aktivasyon süresinin etkisi .....	87
Şekil 4.31. Alumina verimine numune/bilya ağırlık oranının etkisi .....	88
Şekil 4.32. Mekanik aktive edilmiş Muğla ve Isparta boksitlerinden alümina kazanımına Katı/sıvı oranının etkisi (Mekanik aktivasyon hızı: 600 d/d, Aktivasyon süresi: 75 dak, Liç Koşulları: 1,5 M Na <sub>2</sub> O, 105°C de 2 saat) .....	89
Şekil 4.33. Mekanik aktive edilmiş Muğla ve Isparta boksitlerinden alümina	



kazanımına liç süresinin etkisi.(Mekanik aktivasyon hızı: 600 d/d, Aktivasyon süresi: 75 dak, K/S: 1/30, 1.5M Na <sub>2</sub> O, 105°C) .....	91
Şekil 4.34. Muğla boksitlerinden alümina kazanımına aktivasyon-alkali katkısı-kalsinasyonun etkisi .....	93
Şekil 4.35. Muğla boksitlerinden alkali katkılı kalsinasyon sonrasında alümina kazanımına liç sıcaklığının etkisi .....	94
Şekil 4.36. Muğla boksitlerinden alkali katkılı kalsinasyon sonrasında alümina kazanımına liç süresinin etkisi .....	95
Şekil 4.37. Muğla boksitlerinden alkali katkılı kalsinasyon sonrasında alümina kazanımına liç işlemindeki alkali konsantrasyonunun etkisi .....	95
Şekil 4.38. Orijinal (a) ve dikey atritörde 15 dakika aktive edilmiş boksidin (b) SEM görüntüleri .....	97
Şekil 4.39. Farklı sürelerde dikey atritörde mekanik aktive edilmiş boksidin X-ışını difraksiyon paternleri .....	98
Şekil 4.40. Dikey atritörde farklı sürelerdeki mekanik aktivasyonun sağladığı amorflaşma yüzdeleri .....	98
Şekil 4.41. Boksitin 850 dev/dak. hızındaki dikey atritörde 30 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG grafiği .....	100
Şekil 4.42. Boksitin 850 dev/dak. hızındaki dikey atritörde 30 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG-DTA-DSC grafiği .....	101
Şekil 4.43. Dikey atritörde farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş boksidin doğrudan alkali liçi .....	103
Şekil 4.44. Dikey atritörde 15 dakika mekanik aktive edilmiş boksitin doğrudan alkali liçinde liç süresinin alumina kazanımına etkisi .....	104
Şekil 4.45. Dikey atritörde farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş boksidin alkali katkılı kalsinasyon işlemiyle alumina kazanımı .....	105
Şekil 4.46. Orijinal (aktive edilmemiş) boksidin farklı sıcaklık ve sürelerde alkali katkılı kalsinasyonun alumina kazanımına etkisi .....	105
Şekil 4.47. 15 dakika aktive edilmiş boksitin farklı sıcaklık ve sürelerde alkali katkılı kalsinasyonun alumina kazanımına etkisi .....	106
Şekil 4.48. Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş boksidin 900°C de farklı sürelerde kalsinasyonu sonucu alumina kazanımları .....	107
Şekil 4.49. Orijinal ve 15 dakika aktive edilmiş boksidin 900°C de 60 dak alkali	

katkılı kalsinasyon sonrası liç sıcaklığının alumina kazanımına etkisi .....	108
Şekil 4.50. Orijinal ve 15 dakika aktive edilmiş boksidin 900°C de 60 dak alkali katkıli kalsinasyonu sonrası liç süresinin alumina kazanımına etkisi .....	108
Şekil 4.51. Orijinal ve 15 dakika aktive edilmiş boksidin 900°C de 60 dak alkali katkıli kalsinasyonu sonrası liç işleminde alkali konsantrasyonunun alumina kazanımına etkisi .....	109
Şekil 4.52. Yatay atritörde farklı sürelerde aktive edilen boksit numunelerinin XRD analizleri .....	110
Şekil 4.53. Yatay atritörde 15 dak aktive edilmiş boksidin SEM görüntüleri a) X100 b) X500 .....	111
Şekil 4.54. Yatay atritörde 30 dak aktive edilmiş boksidin SEM görüntüleri a) X100 b) X500 .....	112
Şekil 4.55. Yatay atritörde 60 dak aktive edilmiş boksidin SEM görüntüleri a) X100 b) X500 .....	113
Şekil 4.53. Yatay atritörde aktive edilmiş boksit numunelerinden alkali katkıli kalsinasyon sonrası elde edilen alumina kazanımları .....	114

## ÖZET

Bu projede, diasporik boksit cevheri bir gezegensel, yatay ve dikey değirmende mekanik aktivasyon ile ön işleme tabi tutulmuştur. Boksitteki yapısal değişimler X-ışını difraksiyon analizi ile incelenmiştir. Ayrıca yüzey alanı analizi (BET), taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDS) ve termal analiz (TG, DTA, DTG, DSC) çalışmaları da yapılmıştır.

Farklı sürelerde üç farklı tipteki değirmende (gezegensel değirmen, dikey atritör ve yatay atritör) mekanik aktive edilen diasporik boksit numuneleri, hem direkt olarak alkali çözeltisinde liç edilmiştir hem de alkali katkısı yapılarak ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek alkali çözeltisinde liç edilmiştir. Deneysel çalışmalarda boksitten alumina kazanımına mekanik aktivasyon, kalsinasyon ve liç parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Diasporik boksitin gezegensel değirmende 75 dakikalık mekanik aktivasyonu ve alkali çözeltisinde doğrudan liçi sonrasında yaklaşık %70 alumina kazanımı elde edilmiştir. Orijinal (aktive edilmemiş) boksit için bu değer yaklaşık %6 dır.

Anahtar Kelimeler: Diasporik boksit, mekanik aktivasyon, alumina ekstraksiyonu

## **ABSTRACT**

In this project, diasporic bauxite ore was pretreated by mechanical activation in planetary mill, horizontal attritor and vertical attritor. The structural changes in bauxite after mechanical activation were studied by X-ray diffraction analysis. In addition, surface area analysis (BET), scanning electron microscopy (SEM-EDS) and thermal analysis studies (TG, DTG, DTA, DSC) were also carried out.

The diasporic bauxite samples, which were activated mechanically in the different types of mills (planetary mill, vertical and horizontal attritor) for different times, were both directly leached in alkali solution and leached in alkali solution after calcination with addition of alkali at different temperatures. In the experimental studies, the effects of mechanical activation and the parameters of calcination and leaching on alumina extraction from diasporic bauxite were investigated. As a result of the studies, approximately 70 % of alumina extraction was obtained with directly leaching in alkali solution without calcination after 75 min of mechanical activation. This efficiency value for original (non-activated) bauxite was about %6.

Keywords: Diasporic bauxite, mechanical activation, alumina extraction

# 1. GİRİŞ

Yerkabuğunun %8'ini oluşturan alüminyum, günümüzde demirden sonra en çok kullanılan metal olarak bilinmektedir. Alüminyum boya tespit edici, ateşe karşı koruyucu anlamına gelen “alum” kelimesinden türemiştir. Hafif metaller sınıfından olan alüminyum, yumuşak ve demirden 3 kat daha hafif bir metaldir. Diğer metallerin katılması ile alaşım yoğunluğu çok az değişmesine karşılık mekanik dayanımında önemli oranda artışlar olması nedeniyle endüstride kullanım alanı her geçen gün artmaktadır. Alüminyumun mukavemetinin ağırlığına oranı çok yüksek olup, bu onun en önemli özelliğidir. Ayrıca yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip olması, kolay işlenebilirlik, korozyona dayanım, soğuk ve sıcak şekillendirilebilirlik gibi özellikleri nedeniyle kullanım alanı çok geniştir (Kazdal, 2000).

Yeryüzünde oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan üçüncü element olan alüminyum, doğada bileşikler halinde bulunur. Oksit ve silikat bileşikleri, pişmiş eşya olarak (çömlek, testi) binlerce yıldır insanoğlunun kullanımındadır. Varlığı 1808 yılında İngiliz Sir Humprey Davy tarafından tespit edilen bu metalin ticari anlamda üretim teknolojisi ancak 1886 yılında ABD’de Charles Martin Hall ve Fransa’da Paul T. Heroult’un birbirlerinden habersiz olarak yaptıkları elektroliz yöntemi ile başlamıştır. Günümüzde en çok kullanılan yöntem bu olduğundan, 1886 yılı alüminyum endüstrisinin başlangıç yılı kabul edilir. 1886 yılında W. Siemens’in dinamoyu keşfi, 1892 yılında K.J. Bayer’in, boksitten alumina eldesini sağlayan Bayer prosesini bulması ile alüminyumun endüstriyel çapta üretimi çok kolaylaşmış ve bu en genç metal, demir çelikten sonra dünyada en çok kullanılan ikinci metal olmuştur (Çamlıdere, 2005; [www.maden.gov.tr/www.mta.gov.tr](http://www.maden.gov.tr/www.mta.gov.tr)).

Alüminyum doğada silikat ve oksit mineralleri halinde bulunmaktadır. Günümüzde üretilen alüminyumun %90’dan fazlası bir oksit minerali olan boksit cevherine dayanmaktadır. Dünya boksit üretim kapasitesinin %46’sı, alumina üretim kapasitesinin %68’i, alüminyum üretiminin ise %49’u aşağıda belirtilen altı firma ve yan kuruluşlarına ait olup, bu şirketlerin işletme yüzdelerinin yaklaşık %11,5-15,5’i devlet kuruluşlarına, geri kalanı ise özel firmalara ait olduğu belirtilmiştir (Demirci, 1988).

a) ALCAN Aluminium Ltd. - Kanada

- b) ALCOA Aluminium Co. of America - ABD
- c) REYNOLDS Metals Company - ABD
- d) KAISER Aluminium and Chemical Corp. - ABD
- e) PECHINEY Ugine Kuhlmann Group - Fransa
- f) SWISS Aluminium Ltd. (ALUSUISSE) – İsviçre (Komisyon, 2000)

Aluminyumun elde edildiği "boksit" cevherinin Türkiye yeraltı zenginlikleri içinde olduğu 1938 yılından önce bilinmiyordu. MTA'nın 1935 yılında kuruluşundan sonra, 1938 yılında Antalya Akseki bölgesinden alınan numuneler incelenmiştir. 1962 yılında Seydişehir'in Mortaş ve Doğankuzu mevkieinde yapılan ayrıntılı jeolojik, sondaj, galeri, kuyu ve yarma çalışmaları sonucu sanayi için uygun kalitede 25 milyon ton işletilebilir boksit rezervi tesbit edilmiştir. 1965 yılından itibaren bu bölgelerdeki arama ve işletme faaliyetlerine Etibank tarafından devam edilmiş ve rezerv miktarı 44 milyon ton'a yükselmiştir (www.maden.gov.tr/www.mta.gov.tr).

Türkiye'de 2,5 kg/yıl olan kişi başına tüketim, gelişmiş ülkelerdeki 30 kg/yıl seviyesindeki tüketimin çok altındadır. Ancak kişi başına 30 kg/yıl gibi seviyelere çıkabilen kullanım, sektörün önünde büyük bir gelişme alanı olduğunu göstermektedir. Artan talebe bağlı olarak boksit cevherinin değerlendirilmesi amacı ile kurulacak bir birincil aluminyum tesisi için, bu alanda söz sahibi ülke ve kuruluşlarla yapılan temaslar sonucu, 1967 yılında Etibank ile Tiajpromexport (BDT) arasında proje, teçhizat ve gerekli diğer mühendislik konularını kapsayan bir anlaşma imzalanmıştır. 5 Ağustos 1967 tarihinde temeli atılan Seydişehir Aluminyum tesislerinden ilk alümina üretimi Mayıs 1973'de, ilk sıvı aluminyum üretimi de 21 Ekim 1974'de gerçekleştirilmiştir. Tesisler yılda 461.000 ton boksit işleyerek 200.000 ton alümina ve 60.000 ton sıvı aluminyum üretebilecek kapasitededir. Alüminanın 120.000 tonu sıvı aluminyum üretiminde kullanılmakta, kalan 80.000 tonun büyük çoğunluğu ise ihraç edilmektedir (Komisyon, 2000).

Aluminyum, kendisine has özellikleri ve hafifliği nedeni ile çok geniş bir uygulama alanına (uzay, uçak, taşıt, elektrik, inşaat, ambalaj, elektronik, ev gereçleri vs.) sahiptir ve "Çağın Metali" olarak adlandırılmaktadır. Aluminyum kullanımının en yaygın olduğu sektörlerden

biri olan ulaşım sektöründe en temel yarar düşük özgül ağırlığından dolayı hafifliği ile birlikte güzel görünüm, korozyon dayanımı ve mekanik dayanım özellikleridir. İnşaat sektöründe ise korozyon dayanımı ve görünüm ile birlikte düşük özgül ağırlık ve kısmen mekanik dayanım özellikleri önem taşır. Ambalaj sektöründe ise antitoksidan oluşu ile birlikte görünüm ve korozyon dayanımı, kısmen de ısıl ve elektriksel iletkenliği tercih nedenlerindedir.

Elektrik ve mekanik mühendisliği uygulamalarında da alüminyumun yaygın kullanımı vardır. Elektrik mühendisliği uygulamalarında elektriksel ve ısıl iletkenlik yanında başta korozyon dayanımı olmak üzere mekanik dayanım ve düşük özgül ağırlık; makine mühendisliği uygulamalarında ise mekanik dayanım, korozyon dayanımı ve düşük özgül ağırlık özellikleri geniş kullanım alanları yaratır.

Endüstri ve teknoloji geliştikçe, alüminyumun kullanımı da artmaktadır. Daha hafif, daha sağlam, daha verimli, daha uzun ömürlü ve sonuçta daha ekonomik ürünler için, alüminyum tercih edilmektedir. Uzay araçları dahil olmak üzere hava taşıtları, daha iyi binalar ve köprüler, elektrik nakil hatları, diğer mühendislik uygulamaları için alüminyum vazgeçilmez malzemedir. Alüminyum endüstrisi; yeni alaşımlar üretme, teknoloji geliştirme, yeni üretim metotları geliştirme, yeni ürün tasarımı ve kalite kontrol için araştırma-geliştirme çalışmalarına devam etmektedir ([www.maden.gov.tr/www.mta.gov.tr](http://www.maden.gov.tr/www.mta.gov.tr)).

Üretim, kullanım ve geri kazanılması irdelendiğinde, alüminyumu bekleyen geleceğin parlak olduğu görülmekte, ekolojik ağırlıklı bir dünyada alüminyum daha avantajlı hale gelmektedir. Özellikle kullanım ömrü dolan uç ürünlerin defalarca yeniden kazanılabilmesi dikkate alındığında, sadece çevre yönüyle değil, enerji balansı yönüyle de alüminyumun üretim ve kullanımının avantajları açıkça ortaya çıkmaktadır. Günümüzde işlem hurdalarının %100'ü, inşaat, elektrik/elektronik, makine ve otomotiv hurdalarının ise %90'ı geri kazanılmaktadır. Halen dünya alüminyum üretiminin %35'i ikincil üretim (hurda kullanımı) ile karşılanmaktadır. Gerçekten, birincil elektrik üretiminin sadece %5'i kadar enerjinin kullanıldığı ikincil alüminyum üretimi ile ciddi oranda enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Her yeniden değerlendirmede bu oranda bir enerji tüketmesi nedeniyle tam şarjlı bir akümülatör veya enerji bankası şeklinde, hatta enerjii kendisinde depo etmesi nedeniyle "enerji metali" olarak tanımlayan yaklaşımlar da bulunmaktadır. Birincil alüminyum tesislerinin çok enerji

tüketmesi nedeniyle ekonomik olmayan bir yatırım olduğu, hatta kapatılması gerektiği şeklinde görüşlerin var olduğu ülkemizde, bu savların geçerli olmadığı, aksine alüminyum üretimine yapılacak yatırımın üretilen alüminyumun bünyesinde kalacağı açıkça görülmektedir. Bu bağlamda, alüminyumun defalarca yeniden kullanılabilirliği dikkate alındığında, tasarruf yanında çevre atıklarının azalması yönüyle de üstünlüğü tartışmasızdır. Bugün çöp atıklarının daha çok gıda malzeme ambalajlarından oluştuğu gerçeği dikkate alındığında, son yıllarda iklim şartları, rutubet, mor ve kızıl ötesi ışınlar ile fiziki darbelere karşı dayanıklılığı yönüyle rakipsiz olan alüminyum folyonun ambalaj malzemesi olarak kullanımının artmasıyla, çöp miktarı da önemli ölçüde azalacaktır. Bu niteliğe sahip başka bir metal yoktur (Bildirge, 2003).



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Alüminyum Mineralleri

Bugün için tabiatta yaklaşık 250 cins alüminyum minerali bilinmektedir. Bunların %40'ını alüminyum silikatlar teşkil etmektedir. Daha çok silikat ve oksit karışımları halinde ortaya çıkan silikat mineralleri ve korund çok sağlam yapılı bileşikler oldukları için alüminyum üretiminde kullanılamazlar. Birincil oluşumlar olarak tanımlanan silikat bileşimli kayalardan meydana gelen minerallerin yüzey etkileri ile değişimleri sırasında alüminyum üretimi için uygun olan ikincil mineraller oluşmaktadır. Çeşitli alüminyum mineralleri ve bunların özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir (Alp, 1996).

Tablo 2.1 Alüminyum mineralleri (Alp, 1996)

	Adı	Formül	% Al	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
a)	Boksit mineralleri			
	Korund	$\alpha - Al_2O_3$	52,9	100
	Gibsit	$\alpha - Al_2O_3 \cdot H_2O$	34,6	65,4
	Diasporit	$\gamma - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	45,0	85,0
	Böhmit	$\gamma - Al_2O_3 \cdot H_2O$	45,0	85,0
b)	Alunit	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$	19,6	85,0
c)	Alum mineralleri			
	Alumojel	$Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$	15,8	29,8
	Aluminit	$Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$	15,7	29,7
	Kalinit	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	5,7	10,8
	Halotrikrit	$FeSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	5,8	11,0
d)	Diğer mineraller			
	Andaluzit	$Al_2SiO_5$	33,3	62,9
	Kiyanit	$Al_2SiO_5$	33,3	62,9
	Silimanit	$Al_2SiO_5$	33,3	62,9
	Kaolinit	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$	20,9	39,5
	Spinel	$MgO \cdot Al_2O_3$	38,0	71,8
	Ortoklaz	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	9,7	18,3
	Kriyolit	$3NaF \cdot AlF_3$	12,9	24,3
	Topaz	$Al_2[Fe(OH)_2]SiO_4$	22,7	42,9
	Beril	$BeAl_2(SiO_3)_6$	10,4	19,7
	Staurilit	$2 Al_2SiO_5 \cdot Fe(OH)_2$	26,0	49,0

Endüstriyel bazı alüminyum mineralleri hakkında kısa genel bilgiler aşağıda belirtilmiştir.

**a) Korund**

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

**b) Gibsit**

Toprağımsı beyaz, gri veya yeşilimsi renkli ve yarı şeffaf olan gibsit,  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  bileşiminde olan bir  $\gamma$ -alümin trihidrat olup, monoklinik sistemde kristalleşmekte ve her doğrultuda iyi dilinim vermektedir. Özgül ağırlığı  $2,3-3,4 \text{ g/cm}^3$  arasında değişen gibsit minerali korund, nefelin veya feldispat gibi alüminyumca zengin oluşumların hidrotermal alterasyonu ile meydana gelmiş ikincil bir mineraldir. Sertlik derecesi  $3,0-3,5$  mohs olan gibsitin monoklinik sistem ile birlikte triklinik kristal yapılarında da olduğu literatürde belirtilmiştir.

**c) Böhmit**

Kahverengimsi kırmızıdan grimsi kahverengiye kadar değişen renklerde bulunan böhmit,  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  bileşiminde olan bir  $\gamma$ -alümin monohidrat olup, özgül ağırlığı  $3,0-3,2 \text{ g/cm}^3$  ve sertliği  $3,5-4,0$  mohstur. Karstik boksitlerin önemli bir minerali olan böhmit Akdeniz çevresinde yaygın olarak bulunmaktadır. Gibsitin dehidratasyonu sırasında bir ara ürün olarak meydana gelen ve genellikle demir mineralleri ile karışık küçük kristaller oluşturan böhmit,

ortorombik sistemde kristallenmektedir. Böhmit birçok boksit yatağının başlıca minerallerinden birisi olup, değişik miktarlarda olmak üzere hemen bütün boksit yataklarında, genellikle amorf kümeler halinde bulunabilmektedir.

#### d) Diasporit

$Al_2O_3 \cdot H_2O$  bileşiminde  $\alpha$ -monohidrat olan diasporitin kristal şebekesinin böhmitten farklı olduğu optik incelemelerle ortaya konmuştur. Diasporit böhmitin diyajenez ve hafif metamorfizma ile değişmesinden meydana gelmiştir. Toprak renginden gri, beyaz ve sarıya kadar değişik renklerde bulunabilen diasporit şeffaf veya yarı şeffaf olabilmektedir. Prizmatik veya ince levhalar halinde ortorombik kristallerden oluşmakta olan diasporitin sertliği 6,5-7,0 mohs ve özgül ağırlığı 3,3-3,5 g/cm<sup>3</sup> olarak verilmiştir. Genellikle korund ve zımpara taşı ile birlikte dolomit ve granüler kil taşları veya kristalize şistler içinde bulunabilen diasporite, ticari yataklarda toprağımsı, granüler ve pisolitik yumrular halinde rastlanılmaktadır. Kalsine edilerek aşındırıcı olarak kullanılabildiği gibi, refrakter tuğla üretiminde de kullanılmaktadır.

#### e) Alunit

Beyaz, gri ve kırmızıya kadar değişik renklerde bulunan alunit bir potasyum alüminyum hidro sülfat olup  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$  bileşimindedir. Masif cevher opak, kristalin cevher ise şeffaf veya yarı şeffaf yapıdadır. Alunit minerali hidrotermal çözeltilerin volkanik kayalara etki etmesi ile oluşmakta olup, başlıca alüminyum sülfat, alümina, potasyum sülfat ve şapı, refrakter, çimento, gübre ve seramik gibi çok değişik üretim alanlarında kullanılmaktadır.

#### f) Alum mineralleri

Bunlar potasyum, sodyum, demir, alüminyum, krom ve diğer metallerin sülfatlarını içeren minerallerdir. Suda kolay çözünebilen alum mineralleri ağız buruşturan bir tada sahiptir. Tabiatta çok çeşidi bulunan bu minerallerden alümojel, alüminit, kalinit ve halotrikitin kimyasal bileşimi ve alüminyum içerikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

## g) Diğer mineraller

Tabiatta en çok silikatlar halinde bulunan alüminyum minerallerinden bazılarının bileşimleri ve alüminyum içerikleri Tablo 2.1’de verilmiştir. Bunlardan kili oluşturan mineraller çoğunlukla silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve sudan oluşan sulu silikatlardır. Kil mineralleri yaklaşık %16-38  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içermektedir. Alüminyum üretiminde kullanılabilmesi için araştırmalar yapılmakta olan bu mineraller saf iken beyaz renkte ve pul pul bir yapıdadır. Özellikle seramik yapımında ana madde olarak kullanılan bu mineraller boya, plastik, kauçuk ve portland çimentosu gibi değişik üretim alanlarında tüketilmektedir (Alp, 1996).

### 2.1.1. Boksit ve özellikleri

Günümüzde alüminyum üretiminde en yaygın olarak kullanılan ve bilinen teknolojik şartlarda ekonomik olarak değerlendirilen hammadde boksittir. Boksit, değişik kayaların, dış tesirlerle oluşmuş alüminyumca zengin bir mineral topluluğunun adıdır [8]. Boksit bir mineral ismi olmayıp gibsit, böhmit, diasporit ve alümojel minerallerinin bir karışımıdır.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  formülü ile gösterilmektedir. Ancak bazı kaynaklarda boksit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  şeklinde de belirtilmektedir. Fakat böyle bir mineralin varlığı kesin değildir. Bu nedenle boksit, gibsit gibi trihidrat ile böhmit ve diasporit gibi monohidratların bir karışımı olarak düşünülmektedir (Alp, 1996).

Boksit minerali ilk defa 1821’de Paris’te bir madencilik okuluna demir cevheri olduğu sanılan bir kayacın getirilmesiyle ortaya çıkmıştır. Cevher Fransa’nın Les Beaux bölgesinde bulunduğu için buraya izafeten “bauxite, boksit” olarak adlandırılmıştır (Komisyon, 2001). Boksit terimi alkali, toprak alkali ve silis içeriği düşük, alüminca zengin ürünler için kullanılmaktadır. Boksit cevheri terimi ise, halen ekonomik olarak değerlendirilebilen ya da gelecekte değerlendirilebilecek en az %45-50  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en fazla %20-25  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve %3-5  $\text{SiO}_2$  içeren boksitler için kullanılmaktadır. Boksitler genellikle çeşitli bileşenleri ve birçok elementleri bir arada içeren kompleks cevherlerdir. Bu konuda yapılan çalışmalar boksitin bileşiminde yaklaşık 43 elementin bulunduğunu ortaya koymuştur. Bunlardan alüminyum,

demir, silisyum, kalsiyum, magnezyum, titanyum, oksijen, hidrojen ve karbon tenörlerinin %1'in üzerinde, sodyum, potasyum, krom, fosfor ve vanadyum elementlerinin %1'in ve geri kalan elementlerin ise %0,1'in altında olduğu belirtilmiştir. Hematit, götit, siderit, limonit, manyetit ve pirit gibi demir mineralleri yanında kaolinit, tridimit, kristobalit, anatas, rutil ve kalsit gibi mineralleri de içerebilen boksitler 1-7 mohs sertliğinde ve 2,5-3,5 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğunda olup, genellikle rengi içerdiği demir miktarına bağlı olarak sarı, kahverengi ve kırmızı olabileceği gibi kirli-beyazdan griye kadar değişmektedir. Toprağımsı ve killi görünüme sahip boksitlerin yanında masif, oldukça sert ve parlak olanları ile oolitik, pisolitik nodüllü ve bantlı yapıları da mevcuttur. Boksitin yoğunluğunun ve renginin değişiklik göstermesi onun gözeneklerinin çokluğu veya azlığı ile içinde bulunan demirli minerallerin miktarından ileri gelmektedir (Alp, 1996).

Tablo 2.2. Türkiye'nin boksit rezervleri (\*1000 ton ) (Tümen, 2003)

Bölgeler	Tenör (%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Rezerv			
		Görünür	Muhtemel+ Mümkün	Toplam	İşletilebilir
Seydişehir-Akseki	56,68	35.251	1.253	36.504	31.000
Zongul.-Kokaksu	42	5.900	3.400	9.300	5.000
Yalvaç-Şarkıkara.	30-40	-	115.600	115.600	-
Payas-İslahiye	30-46	-	215.500	215.500	-
Tufan.-Saimbeyli	-	5.500	6.000	11.500	9.800
Muğ.-Milas-Yatağ.	35-55	9.400	11.200	20.600	17.500
Bolkardağı	55-58	-	3.900	3.900	-
Alanya	45-60	1.300	7.700	9.00	-
Toplam		57.351	364.553	421.904	63.300

Türkiye, 422 milyon tonluk rezerv potansiyeline (dünya boksit potansiyelinin %1'i) sahip olmakla birlikte bunun 57,3 milyon tonu görünür rezerv durumundadır. Dünya boksit üretimindeki ülke payımız ise %0,5 düzeyindedir. Türkiye boksit rezervleri üretimle oranlandığında yakın gelecekte yeterli görünmektedir. Özellikle ülkenin henüz tespit

edilmemiş olan boksit potansiyeli nazarı dikkate alındığında, ülkemizin gelecekte de ihtiyaç duyacağı boksit rezervine sahip olduğumuz ifade edilebilir (Komisyon, 2001). Tablo 2.2’de Türkiye’nin boksit rezervleri görülmektedir (Tümen, 2003).

## **2.2. Alumina Üretimi**

İstenilen özelliklerde ve çok küçük tane boyutlarında alumina tozlarının üretilmesi yönünde pek çok araştırma yapılmış olup, bu çalışmaların sonunda aranılan özellikleri verebilecek seramik tozlarının hazırlanması için değişik yöntemler geliştirilmiştir. Halen dünyanın ticari alumina ihtiyacının çoğu hammadde olarak boksitin kullanıldığı Bayer prosesi ile üretilen aluminadan karşılanmaktadır. Boksit rezervi bakımından farklı olan bazı ülkeler alumina ekstraksiyonu için alternatif metotlar geliştirmişlerdir. Alumina üretim yöntemlerini; asidik, elektrotermik, indirgeme, kavurma ve bazik yöntemler şeklinde sınıflandırmak mümkündür.

### **2.2.1. Asidik yöntemler**

Asidik metotlarla üretilen alümina Bayer ve diğer proseslerden elde edilen ürüne yakın kalitede olmaktadır. Bu metotlarda cevher genellikle kalsinasyon sonrası asidik ortamda liç edilmektedir (Alp, 1996). Boksit cevherlerinde silisyum bileşenlerinin yüksek olmasının fazlaca aluminyum kaybına neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle boksit cevherlerinin düşük silisli olması istenmektedir. Ancak yüksek silisli boksit cevherlerinden alüminanın daha yüksek verimle eldesi ve kullanılımı amacıyla asidik çözeltilerle çözündürme prosesleri geliştirmek üzere çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle büyük miktarlarda yüksek silisli boksit cevherlerine sahip olan ülkeler, asidik yöntemlerle boksit cevherlerini değerlendirmeye çalışmaktadırlar (Komisyon, 2000).

Asidik yöntemlerle boksit cevherlerinden doğrudan ya da kalsinasyon sonrasında HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri içinde liç işlemleri uygulanmaktadır. Kullanılan aside bağlı olarak AlCl<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> veya Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> çözeltileri elde edilirken demir oksitler de bu çözeltilerde çözüldüğünden çözeltilerde demir iyonları da bulunmaktadır. Bazik yöntemlerden farklı

olarak demir bileşenlerinin de çözelti fazında bulunması, yan ürün olarak demir bileşenlerinin de değerlendirilebilmesi imkanını sunmaktadır. Demir bileşenlerinin kristalizasyon vb. yöntemlerle ayrılmasından sonra geriye kalan  $AlCl_3$ ,  $Al(NO_3)_3$  veya  $Al_2(SO_4)_3$  çözeltilerinin önce buharlaştırılması ve ardından oluşan katı kristallerin kalsinasyonu ile  $Al_2O_3$  elde edilebilmektedir. Buharlaştırma esnasında asit çözeltileri geri kazanılabilmektedir. Asidik proseslerin zorlukları ise; çözünme esnasında kullanılan asidin korozyona sebep olması ve çözelti fazındaki alüminyum ve demir bileşenlerinin ayrılmasında ortaya çıkmaktadır (Gülfen, 1998). Asidik prosesler, çözündürme işleminde kullanılan çözeltinin türüne ve prosesin uygulanması biçimine bağlı olarak değişik isimler almaktadır (Alp, 1996). Bunlar:

**a) Amonyum sülfat prosesi**

Amonyum sülfat  $[(NH_4)_2SO_4]$  ile boksit cevherleri karıştırılarak  $370-400^{\circ}C$  sıcaklıklarında kalsine edildiğinde amonyum sülfat dekompoze olurken, cevher içindeki alüminyum ise alüminyum sülfat bileşiğine dönüşmektedir. Kalsine ürün  $95-100^{\circ}C$  de seyreltik  $H_2SO_4$  ile çözündürülmektedir. Ele geçen çözülden alüminyum,  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  halinde kristallendirilmektedir (Kara, 1998).

**b) Hidroklorik asit prosesi**

Esas olarak yüksek silisli boksitlere uygulanan bu procese,  $HCl$  asit ile muamele edilen cevherdeki alüminyum ve demir çözünerek çözelti fazına geçmektedir (Komisyon, 2001). Çözündürme işlemi öncesinde cevherlerin özelliğine bağlı olarak, kalsinasyon ya da kurutma yapılmaktadır. Kalsinasyondaki amaç mevcut kristal sularının uzaklaştırılması ve bunun sonucu olarak mikro yapıda gözeneklerin oluşması ile yüzey alanının artması, yani kristal sulu kararlı yapının bozulmasıdır. Çözündürme işlemi; genel olarak %20-25 oranında  $HCl$  çözeltileri ile kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda 3-4 saatlik sürelerde yapılmaktadır. Demir ve alüminyum bileşenleri istenen oranda çözültüye geçtikten sonra filtrasyon yapıp, çözünmeyen silisyum ve diğer kirlilikler ayrılmaktadır. Demir (III) klorür bu çözelti karışımından ekstraksiyon veya demir (III) klorür ile alüminyum çözünürlük farkından yararlanılarak kristalizasyon ile ayrılabilir (Gülfen, 1998).

#### c) Nitrik asit prosesi

Bu prosesler Buchner ve Nuvalon prosesi olarak da adlandırılmakta olup, boksit cevherleri  $\text{HNO}_3$  çözeltisi içinde çözündürülmektedir. Kalsine boksit cevherleri %30-35 asit konsantrasyonunda 5-6 atm basınçta, 160-200<sup>0</sup>C sıcaklık şartlarında, 6 saat süre ile çözündürme yapılmaktadır. Demir ve alüminyumun nitrat çözeltisi ele geçerken silisyum ve çözünmeyen kısımlar katı fazda kalmaktadır. Ele geçen çözeltiden  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  veya  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3$  ayrılarak,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  kalsinasyon ile alüminyum metali üretimde kullanılmak amacıyla  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüştürülebilmektedir (Gülfen, 1998).

#### d) Sülfürik asit prosesi

Boksit cevherlerinin özelliklerine bağlı olarak 300-900<sup>0</sup>C sıcaklıklarında kalsine edilip, %30-70  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ile muamele edilmektedir. Çözündürme işlemleri basınçlı veya atmosferik şartlar olmak üzere iki farklı şekilde uygulanabilmektedir. Prosesle ele geçen daha çok  $\text{Al}^{3+}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarının sülfat çözeltisi karışımına HCl gazı gönderilerek  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kristalizasyonu yapılmaktadır. Kristalize  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltiden ayrılarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  üretimi için kalsinasyon yapılmaktadır (Gülfen, 1998).

#### e) Hidroflorik asit prosesi

Hidroflorik asit çözeltisi ile düşük tenörlü alüminyum cevherlerinde yüksek çözünme elde edilebilmektedir. Alüminyumun florür ile kompleks oluşturması ve bu kompleks iyonun kuvvetli olması çözünürlüğe olumlu yönde bir etki yapmaktadır. Bu proseste asit proseslerinin aksine silisyum çözünmekte ve kaynatılan çözeltiden  $\text{SiF}_4$  buharlaşmaktadır (Gülfen, 1998).



### 2.2.2. Elektrotermik yöntemler

Bu yöntemlerde cevher ve indirgeyici bir madde karışımına bazen  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{BaCO}_3$  gibi katkıları yapıp bir elektrik fırınında beraberce eritilmektedir. Sıvı bir faz olarak ve katkı maddesine bağlı olarak kalsiyum alüminat ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) yahut baryum alüminat ( $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) şeklinde oluşan alumina, alkalizasyon işlemine tabi tutularak çözündürülmektedir. Ayrılan çözeltiden alumina, daha sonra trihidrat şeklinde kristallendirilmektedir. Bu prosesler çok fazla elektrik enerjisi gerektirdiğinden ekonomik olmayıp, sadece enerjinin çok ucuz olduğu yerlerde uygulanabilmektedir. Bunun yanında üretilen alumina elektroliz yoluyla alüminyum üretimi için gereken özellikleri tam olarak karşılayamamaktadır (Pehlivan, 1983). Bazı elektrotermik yöntemler aşağıda verilmiştir:

#### a) Serpek prosesi

Belirli boyuta öğütülmüş boksit-kömür karışımı azot atmosferinde  $1600-1800^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sinterlenerek (2.1) reaksiyonuna göre alüminyum nitrid oluşturulmaktadır. Karışım daha sonra suyla liç edilerek alüminyum nitrid, alüminyum hidroksit ve amonyağa dönüştürülmektedir (Alp, 1996).



#### b) Haglund prosesi

Teknik olarak bu metot 1929-1936 yılları arasında İtalya'da kullanılmıştır. Üretimi 10-13 bin ton alüminyum oksit civarında olmuştur. Proses ABD'de bir süre denenmiş fakat ekonomik olmadığı gerekçesiyle terk edilmiştir (Kara, 1998; Orhan, 2003). Bu metotta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  metot boyunca hiç değişikliğe uğramaz. Buna karşılık alüminyum oksidin yanındaki alt ürünler demir ve demir alaşımları şeklinde değerlendirilirler. Ancak, boksitin tamamen

değerlendirilmesi düşünülürken önemli miktarda  $Al_2O_3$  kaybı meydana gelmektedir.  $Al_2O_3$ 'in ancak %75'i değerlendirilebilmekte alüminanın fiziksel ve kimyasal özelliği Bayer oksidinden çok farklıdır. Fiziksel olarak eriyik halindeki küçük kristallerden oluşmuştur. Kimyasal olarak alüminyumdaki Si ve Ti oranı fazladır. Ti miktarı yaklaşık %0,13 olup bu da elektroliz sırasında alüminyuma geçerek direncini artırır, iletkenliğini azaltır. Bu yüzden alüminyumdaki Ti oranı rafinasyonla %0,03'e indirilmelidir (Taşkın, 2005).

### c) Hall prosesi

Öğütülmüş boksit ve kömür karışımı yaklaşık  $1000^{\circ}C$ 'de kavrulup soğutulmaktadır. Safsızlıkları indirgemek için biraz daha kok ilave edilerek oluşturulan karışım, fırında yaklaşık  $2500^{\circ}C$ 'de eritilir. Bu sırada oluşan ferro silis ve ferro titan sıvı halde dibe çökmekte ve buradan alınmaktadır. Saf alumina ise fırının üzerindeki bir borudan buhar ve basınçlı hava üflenerek demir bir hücreye aktarılmaktadır. Alumina burada patlamış mısır görünümünde katılaşmaktadır. Alumina soğutulduktan sonra eser miktardaki titanyum oksitten arındırmak için sıcak su ve seyreltik  $H_2SO_4$  ile çözündürülür. Karışım filtre edildikten sonra alümin trihidratın kristallendirilmesi için gerekli işlemlere tabi tutulur (Pehlivan, 1983).

### 2.2.3. İndirgeme metodu

Bu yöntemle endüstrideki yan ürünler değerlendirilebilmektedir. Çok çeşitli indirgeme yöntemleri içinde bazıları kısaca aşağıda açıklanmıştır:

#### a) Pedersen prosesi

Pedersen Prosesi, erimiş kalsiyum alüminat ( $CaO.Al_2O_3$ ) curufunun üretimi üzerine kurulmuş olup, ek olarak pik demir üreten bir prosestir. Boksit, kireç ve kok ile birlikte bir elektrik fırınında eritilmektedir. Oluşan kalsiyum alüminat curufu spontane bir işlemle aynı zamanda soğutulmaktadır. Bu curuf soda çözeltisi ile liç edilerek, kireç kalsiyum karbonat olarak çöktürülürken alumina sodyum alüminat halinde çözeltiye geçmektedir.



Çözünmeyen curuf bileşenleri ve kalsiyum karbonatın süzülmesiyle ayrılan sodyum alüminat çözeltisine karbondioksit üfleyerek alümin trihidrat çöktürülmektedir. Ayrılan alümin trihidrat kalsine edilerek alüminaya dönüştürülmektedir (Pehlivan, 1983).



Büyük enerji tüketimine ihtiyaç gösteren bu prosesin, elektrik enerjisinin ucuz olduğu yerlerde kullanılabilmesi bir dezavantajdır. Pedersen prosesi, Bayer metodu ile işlenmesi çok zor olan, diasporlu boksit cevherlerini işleyebilme özelliğine sahiptir. Boksitin soda ile çözündürülmesi bugün artık tek başına yapılmamakta, Bayer metodu ile birlikte uygulanmaktadır. Pedersen prosesi, Bayer ile ancak yeterli derecede düşük enerji fiyatı garanti edildiği takdirde rekabet edebilir. Alumina randımanı, Bayerin %90'ı kadar, kalitesi ise aynıdır (Kara, 1998).

#### b) Baryum prosesi

Uygulama için tek teşebbüs, 1930 ve 1931'de Moskova yakınında yapılan endüstriyel Rus prosesidir. Bu proses endüstriyel alanda uygulanamamıştır. Boksit cevheri baryum karbonat, kömür ve hurda demir karışımı elektrik fırınında beraberce eritilmektedir. İşlem sonunda demir-silisyum alaşımı ile alumina içeren curuf meydana gelmektedir. Bu curuf yaş öğütme işlemini takiben otoklavlardan geçirilerek alumina, baryum alüminat olarak çözeltilmektedir. Çözeltideki alumina kostik soda ilavesi ile sodyum alüminat haline gelirken, baryum karbonat da çökelti olarak alınıp tekrar işleme katılmaktadır. Sodyum alüminat çözeltisi bilinen şekilde değerlendirilmektedir (Pehlivan, 1983).

#### 2.2.4. Kavurma metodu

Prensip olarak boksit, kireç taşı, baryum karbonat, sodyum sülfat ve benzeri maddelerden birisi ile karıştırılır. Bu karışım fırınlarda kavru olarak suda çözünebilir alkali alüminat oluşturduktan sonra trihidroksit alumina çöktürülür. Bazı kavurma metotları aşağıda verilmiştir:

### a) Kireç-soda prosesi

Boksit cevherleri, kireç ve soda ile birlikte 1000-1100<sup>0</sup>C'de kavrulmaktadır. Otoklavlarda alkali tarafından kısmen veya hiç reaksiyona uğramayan Al bileşikleri burada ekstraksiyona müsait aluminatlara dönüşmektedir. Kavurmada elde edilen ürün su ile çözündürmeye tabi tutulmaktadır. Sodyum aluminat bu kademedeki solüsyona geçmekte, tali maddelerden sodyum ferrit ise hidroliz olarak Fe(OH)<sub>3</sub> şekline dönüşmektedir. Gelen gazların temizlenmesi ile elde edilen CO<sub>2</sub> gazı ile karbonatlaştırma yapılmaktadır. Karbonatlaştırmayla oluşan Al(OH)<sub>3</sub> 1100-1200<sup>0</sup>C'de kalsine edilerek alüminyum oksit üretilmektedir.

### b) Sülfat-soda prosesi

Soda metodunda kullanılan soda yerine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmaktadır. Bu düşünce tarzı pratikte, karışıma Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yanında kömür ilave edilerek uygulama alanı bulmuştur. Bu metodun, kireç-soda metoduna göre ekonomiklik durumu uzun zaman tartışma konusu olmuştur. Bu metod ancak soda fiyatının Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fiyatına oranı 1,1'den büyük olduğu zaman ekonomik olabilmektedir (Taşkın, 2005).

## 2.2.5. Bazik yöntemler

Bazik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan en önemli alümina üretim prosesleridir. Bu yöntemlerde temel prensip; alüminanın basınç ve sıcaklık yardımıyla boksitten bir alkali çözücü kullanılarak çözündürülmesi, daha sonra doymuş çözeltiden kristallendirmek suretiyle tekrar elde edilmesine dayanır. Bu yöntemlerde değişik şartlarda NaOH ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltilerinde çözündürme yapılır. Boksit cevheri doğrudan kullanıldığı gibi bazen CaO veya CaCO<sub>3</sub> ile kalsine edilmiş olarak kullanılmaktadır.

Cevherdeki diğer bileşenlerden silis ise kısmen çözeltiye geçmekte ve bu kısım aktif silis olarak bilinmektedir. Çözünmeyen SiO<sub>2</sub>'e ise serbest silis adı verilmektedir. Aktif silis, silikat halinde bağlı bulunan silisyum ve serbest silis ise kuvars halindeki silisyum bileşiklerini

temsil etmektedir. Kuvars bazik çözelti içinde değil ancak yüksek sıcaklıklarda bazik eritiş ile çözeltiye alınabilmektedir (Gülfen, 1998).

#### a) Bayer prosesi

Avusturyalı Karl Joseph Bayer tarafından 1887 yılında uygulanmaya başlanmıştır. Günümüzde halen kullanılan en genel prostestir (Pehlivan, 1983). Dünya alumina üretiminin %90'dan fazlası, yüksek saflıkta ürün veren, genel olarak basit bir teknolojiye sahip olan Bayer prosesi ile sağlanmaktadır (Gençer, 1979). Prosesin beş ana bölümü vardır;

- Hammadde hazırlama bölümü,
- Çözündürme ve kırmızı çamur bölümü,
- Ayrışma ve hidrat filtrasyonu bölümü,
- Buharlaştırma bölümü,
- Kalsinasyon bölümü.

Aluminyum üretimi için boksit cevheri önce yıkanarak kil gibi kaba kirleticilerden arındırılır. Kırılmış boksit cevheri, sodyum hidroksitle karıştırılıp yaş olarak öğütülür. Pülpün içindeki silisin desilikasyon işlemi ile uzaklaştırılmasını takiben, gibsitler 3,6 atm. basınç ve 140°C sıcaklık altında, böhmitler ise 28-30 atm. de 230-235°C de tutularak çözünme sağlanır. Böylece aluminadan sodyum aluminat elde edilir ve aluminyum çözeltiye geçer. Safsızlıklar çökeltiye kalır.



Kalan kırmızı renkli katı atık, "kırmızı çamur" olarak isimlendirilmekte olup, temel olarak demir oksit, silisyum oksit ve titanyum oksit içerir. Çamur, çöktürme ve filtrasyonla giderilir. İnert kırmızı çamur kimyasal metotla bertaraf edilir.

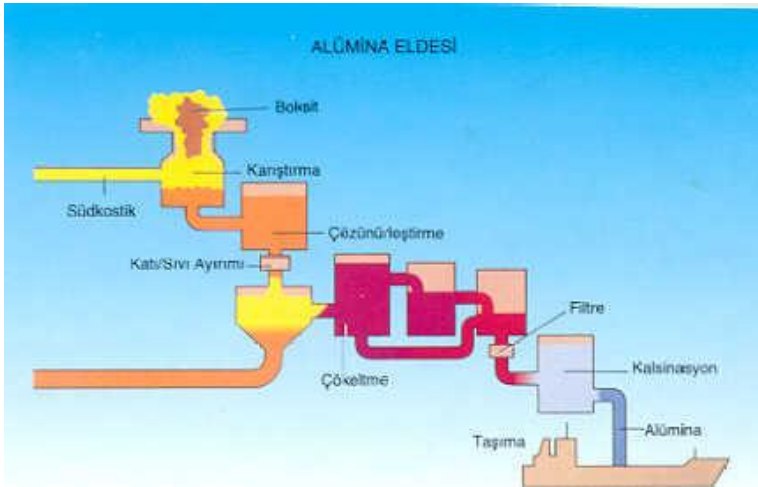
Sodyum aluminat çözeltisi çok incedir. Saf alumina hidrat, aşılandıktan sonra dik tanklara pompalanır. Çözeltide kristallenen alumina trihidratlar, çalkalama ve tedrici olarak yavaş yavaş soğutmayla çöktürülür. Sonra trihidrat katıları, çözeltiden çöktürülerek ve vakum filtrasyonu ile ayrıştırılır. Çözeltiden kostik soda geri kazanılarak tekrar kullanılır.



Trihidrat çözeltisi yüksek sıcaklıkta yani 900-1100°C'de kalsine edilerek kristal suyu uzaklaştırılır. Hidroskopik olmayan saf beyaz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tozu elde edilir.



4-5 ton boksit madeninden yaklaşık olarak 2 ton alumina üretilir. Şekil 2.1'de bayer prosesi akım şeması verilmektedir (Taşkın, 2005).

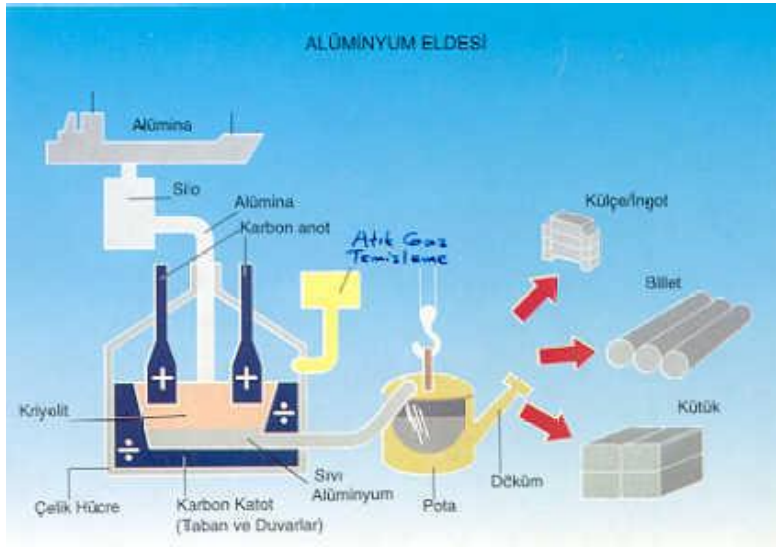


Şekil 2.1. Bayer prosesi akış diyagramı (Taşkın, 2005)

Saf alüminyum ise elektroliz metodu ile elde edilir. Elektroliz hücresi karbon ile astarlanmış bir çelik kaptan ibarettir. Anot karbondur. Elektroliz esnasında katotta erimiş alüminyum üretilirken anotlar okside olarak  $\text{CO}_2$  meydana getirirler. Hücrenin kendisi katot görevi görür.



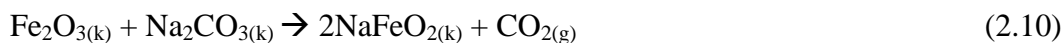
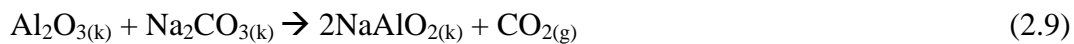
Elektroliz hücresinde anot ile katot arasında 20.000-50.000 amperlik akım uygulanır. Çalışma şartlarında sıcaklık 1000°C'nin biraz altındadır. Alumina eriyik kriyolit tuzu içinde sıvı halde olup, erime sıcaklığını düşürmek ve alışkanlığı sağlamak için bir miktar CaF<sub>2</sub> de ilave edilir. Erimiş hale gelen aluminyum hücrenin tabanında toplanır ve buradan alınarak kalıplara dökülür. 3970 kg boksitten 910 kg aluminyum metali üretilmektedir. Aluminyum üretimi akım şeması Şekil 2.2'de verilmiştir (Taşkın, 2005).



Şekil 2.2. Alüminyum üretimi akış diyagramı (Taşkın, 2005)

### b) Deville-pechiney prosesi

Bu proseste boksit cevheri Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile karıştırılıp 1000-1100<sup>0</sup>C lerde kalsine edilip, elde edilen ürün sıcak su ile çözündürülmektedir. Çözelti fazına geçen NaAlO<sub>2</sub>, çözünmeyen atıklardan süzülerek ayrılır. Demir oksitler ise kırmızı çamur ile birlikte katı atığa gitmektedir. Bu yöntemdeki kimyasal reaksiyonlar şöyledir:



$Al_2O_3$  ve  $Fe_2O_3$  yüksek sıcaklıklarda  $Na_2CO_3$  ile kalsine edildiğinde çözünür hale gelirken, su ile liç edildiğinde ise yalnızca  $NaAlO_2$  çözünmektedir. Demir muhteviyatı  $Fe(OH)_{3(k)}$  şeklinde atığa gitmektedir.

## **2.3. Termal Analiz Uygulamaları**

### **2.3.1. Termal Analiz Yöntemleri**

Termal analizin esası, sıcaklık değişmesine karşı bir katı maddenin fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Sıcaklığa bağlı değişkenin ne olduğuna (enerji, ağırlık, boyut, vs) bakılmaksızın ölçüm yapılır (Popescu, 1982).

Bilinen en yaygın üç termal analiz yöntemi, diferansiyel tarama kalorimetrisi, (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik (TGA) analizdir.

Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapı analizlerinde, saflıklarının kontrolünde, periyodik cetvelde bir periyotta veya grupta kafes enerjilerindeki eğilimlerin belirlenmesinde, özellikle kil, seramik, cam ve diğer dolgu maddelerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Termal analiz çalışmalarının mineral ve cevherlerin yanı sıra diğer pek çok uygulaması da bulunmaktadır. Özellikle faz dönüşümlerinin termal analizi DTA ve DSC gibi tekniklerle, XRD yardımıyla yapılabilmektedir (Cebeci, 2007).

#### **2.3.1.1. Termogravimetrik analiz (TG)**

Bir maddenin değişik şartlarda kütlesini koruyabilme kabiliyetini (termal stabilite) incelemek için "Termobalans" uygun bir teknik olmaktadır (Cebeci, 2007; Walton, 1979). Termogravimetrisinin esası, bir maddede sıcaklık tesiri ile vuku bulan bir veya birkaç gazın dışarıya çıkması veya bağlanması ile yani ağırlık kayıpları veya artışları ile kendini gösteren bir veya birkaç reaksiyonun, ısıtılan numunenin özel bir terazide sürekli olarak tartılması yardımı ile incelenmesidir. Bu gibi cihazlara da Termobalans denilmektedir (Ewing, 1974;



Terem, 1975). Kısaca, termogravimetrik analiz (TG), numunenin kütlesindeki değişmeyi sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir.

TG eğrisiyle bir numunedeki bileşenleri tanımak çok zordur. Buna rağmen kantitatif analiz amacı ile yapılacak termal analiz metotları içinde en uygun olanı termogravimetridir. Ölçülmüş ağırlık değişimlerinin sayısal değerleri, reaksiyonların stokiometrik ilgilerini açıklar ve kesin hesaplamalar yapılabilir (Mackentze, 1970). Termogravimetrik analiz için olağan sıcaklık alanı 1200°C'ye kadardır. Örnek ağırlıkları 1–300 mg. arasında, ağırlık değişimi duyarlılığı ise birkaç mikrogram mertebesinde olmalıdır (Levy, 1971).

### **2.3.1.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)**

DTA, incelenecek maddeyi sabit bir hızda ısıtırken meydana gelen ekzotermik ve endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları kaydetmekten ibarettir. DTA ile analizde esas, deney maddesi ile standart inert bir maddenin ( $Al_2O_3$ ) ısıtılmaları sırasında aralarındaki ısı farklarının doğurduğu termoelektrik akımın değerlendirilmesi sonucu T ve  $\Delta T$  arasında çizilen grafiğe dayanır (Popescu, 1982). Minerallerin belirlenmesi ve özelliklerinin tespiti için uygulanan fiziksel dinamik bir metot olan DTA' in sonuçları, daha çok deneysel şartlara bağlıdır (Symkatz, 1974; Whttehead, 1950).

DTA sonuçlarının çok önemli bir özelliği pik sıcaklığıdır ki bu sıcaklık çok kesin bir şekilde ölçülebilir. Bu yüzden pik sıcaklığı DTA'in en karakteristik özelliği olarak bilinmektedir (Whttehead, 1950). Fakat bir reaksiyonun başlangıcı olan ilk sıcaklık da gerçekten önemlidir. Çünkü termodinamik olarak bu daha doğru bir noktadır. Hâlbuki bu sıcaklık çok doğru olarak ölçülemeyebilir (Gorbacev, 1980). Pik sıcaklığı, numune kabının yapısı, termokupl bölgesi, ısıtma hızı, paketlenme yoğunluğu ve maddenin miktarı gibi numuneler ve aparatlarla ilgili birçok faktöre bağlıdır (Whttehead, 1950). DTA çalışma sıcaklık aralığı oldukça geniştir. Hücreler, sıvı azot sıcaklığından (-190°C) 1600°C sıcaklığa geçişlere izin verecek özelliktedir. Örnek miktarları 0,1–100 mg arasında değişmekte, daha az miktarlar ise örnek içindeki termal yükselmeleri düşürme gayesiyle tavsiye edilmektedir. Yaklaşık 0,002°C ye kadar termal duyarlılık söz konusudur (Levy, 1971).

DTA yöntemi ile genelde katı ve sıvı bir numunenin ısıtılması ve yahut soğutulması esnasında enerjideki bir değişmeyi içeren prosesler ile tüm reaksiyonlar incelenebilir. DTA ve DSC ile entalpideki değişimlerin belirlenebilmesi yönünde çalışmalar da gerçekleştirilmektedir (Marti, 1982). Çeşitli mineral ve kayalar hakkında DTA yöntemi kullanılarak aşağıdaki prosesler incelenebilmektedir (Walton, 1979; Symkatz, 1974; Whttehead, 1950).

1) Isıtma süresince endotermik reaksiyonların oluştuğu prosesler :

- a) Dehidrasyon,
- b) Dehidroksilasyon,
- c) Dekompozisyon,
- d) Transformasyon,
- e) Manyetik değişim,
- f) Sinterleme ve ergime,
- g) Minerallerin buharlaştırılması ve yoğunlaştırılması.

2) Ekzotermik reaksiyonların oluştuğu prosesler :

- a) Oksidasyon
- b) Amorf halden kristal yapı oluşumu
- c) Yanma
- d) Kristalin halde dönüşümler.

Tabiatta mevcut olan binlerce mineralin %80'den fazlası en azından bu termal etkilerin birine sahiptir. Bu ise DTA' in bu mineralleri belirlemek için kullanılabileceği manasına gelmektedir (Ewing, 1974; Shiskin, 1983; Osvald, 1977). Diğer taraftan, çeşitli termoanalitik metotların kullanıldığı katı yakıtların termal dekompozisyonunun incelenmesinde de en çok kullanılan TG ve DTA olmaktadır (Iwanciw, 1972). DTA diyagramlarında sıcaklık, sıcaklık farkı ( $\Delta T$ ) ve pik alanları ölçülebilmektedir. Eğriler, fırın atmosferi, numune krozesinin ve termokuplların düzeni ve çeşidi, numunenin paketlenme yoğunluğu ve tane büyüklüğü, inert malzemenin çeşidi, ısıtma hızı, numunenin miktarı vb. faktörlerden etkilenebilecektir (Symkatz, 1974; Shiskin, 1983; Osvald, 1977).

Minerallerin belirlenmesi ve değerlendirilmesi amacı için iki çok önemli özellik olan pik sıcaklığı ve pik yüksekliği ( $\Delta T$ ) oldukça yüksek standardize edilmiş analiz şartlarında elde edilmesi gerekmektedir (Redfem, 1983). DTA analizinde birinci adım, pik sıcaklığı bilinen çeşitli minerallerin belirgin özelliklerini gösteren kimlik diyagramları ile bilinmeyen bir mineralin datasını karşılaştırmaktır. Bu diyagramlardaki her iki parametre de 100 mg ağırlığındaki mineralden elde edilmişlerdir. Eğer çalışılan numune herhangi bir mineralin (örneğin minerallerin bir karışımında) 100 mg'dan daha azını içerir ise, aynı mineralin pik sıcaklıkları standart diyagramlarda verilen  $\Delta T$  ve pik sıcaklıkları değerlerinden farklı olacaktır. Diğer zorluk yapısal hatalar nedeniyledir. Düşük sıcaklıklarda oluşmuş çeşitli kristal ya da fiziksel hatalar içeren mineraller, anahtar (kimlik) diyagramlarda bir noktadan bir çizgiye kadar değişiklik göstermektedir (Symkatz, 1974).

### **2.3.1.3. Derivatografik termogravimetrik analiz (DTG)**

Termoanalitik metotlarla (TG ve DTA) ölçme yapılırken termik dekompozisyon esnasındaki kinetik olayların aynı anda meydana gelmesi, ölçme hataları meydana getirebilmektedir (Kirk-Oethmer, 1967). TG eğrisi ile bir numunedeki bileşenleri tanımak çok zordur. Ancak DTA ve TG'in beraber uygulanmaları halinde daha iyi sonuçlar alınmaktadır. Buna rağmen, bu metotla incelenen numunede ısı etkilerinin sebep olduğu ağırlık değişmelerinin hızı aynı anda ölçülememektedir. Bu yüzden, termo analitik çalışmalarda yeni ölçme prensiplerinin ortaya konulması ve yeni metotların geliştirilmesi gerekmiştir. Bu maksatla da derivatografik termal analiz (DTG) metodu geliştirilmiştir (Walton, 1979; Mackenzie, 1981). Derivatografi tek kâğıt üzerine numunenin DTA, TG, DTG ve sıcaklık grafiklerini kaydedebilen termal analiz sistemidir. Bu sistem analitik terazi, fırın, sıcaklık programlayıcısı, numune ve referans madde krezeleri, voltaj regülatörü, galvanometrik ışık kirişi, fotografik kaydediciden ibarettir. Çalışılan miktar 10 mg–10 g arasındadır. Fırın atmosferik basınçta olduğunda yalnızca N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar gazı kullanılabilir (Cebeci, 2007). Bir mıknatıs ve indüksiyon bobini içeren çok basit bir aletten oluşmaktadır. Mıknatıs bir çubuk bir terazinin koluna asılıdır ve bunun her iki kutbu da çok geniş bir dönme miktarına sahip iki bobin ile çevrelenmiştir. Terazi hareket etmediği sürece voltaj bobinlerde elektrik akımı meydana getirmez. Bir ağırlık değişimi vuku bulduğu zaman magnet hareket eder ve ağırlık değişimi ile orantılı olarak voltaj bobinde bir elektrik akımı meydana getirir. Böylece hareketlilikle onun oranı arasında derivativ bir ilgi olur. Bobinin sonuna birleştirilmiş galvanometre ağırlık değişim oranını (DTG) kaydederken,

terazinin ağırlık değişimini ölçüp kaydettiğini görmek kolaylaşır. Aynı zamanda derivatograf bir DTA aleti olarak da işler. Örnek ve referans maddesi özel şekilli platin potaya konur ve termokupllarla birleştirilmiş sayıcı, potanın altındaki girişe yerleştirilir. Termokupl devresindeki bir galvanometre, referans maddesi ve örnek arasındaki sıcaklık farkını ( $\Delta T$ ) ölçerken, örneğe birleştirilmiş başka termokupl ise örneğin sıcaklığını gösterir. Kantitatif tayin TG, kalitatif değerlendirme ise DTG eğrisi üzerinden yapılır. Fakat DTG eğrisi yardımıyla daha yüksek bir doğruluğa ulaşılabilir. DTG, ağırlık değişimi sırasında meydana gelen dönüşümleri ve onların karakteristik sıcaklıklarını, özellikle dönüşümlerin başlangıç ve bitişini DTA eğrisinden daha kesin bir şekilde gösterir (Alp, 1997).

#### **2.3.1.4. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)**

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetri ile diferansiyel termal analiz arasındaki fark; birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. Her iki yöntemde kullanılan sıcaklık programları birbirine benzerdir. Diferansiyel taramalı kalorimetri, termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır. DSC tekniğinde kontrollü ısıtılan veya soğutulan bir ortamda belirli bir sıcaklık rejimine tabi tutulan referans malzeme ile numune arasındaki sıfıra yakın sıcaklık farkını sağlayacak enerji ölçülür. İki tip DSC tekniği bulunmaktadır:

a)Güç kompanzasyonlu DSC

b)Isı akışlı DSC

Isı akışlı DSC' de referans ile numune aynı blokta bulunur ve iyi bir termal kontak halindedirler. Isı akışlı DSC, DTA'nın modifiye edilmiş halidir. DSC' de enerji farkı ( $\Delta H$ ) sıcaklık veya zamana bağlı olarak çizilir ve DSC eğrileri elde edilir. Isı akışlı DSC' de ise çizim şekli DTA' daki gibidir.

### 2.3.1.5. Simültane metotların gelişmesi

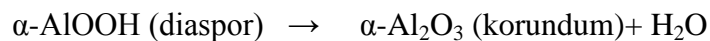
Tek bir termal analiz metodunun kullanımı çoğunlukla verilen sistem hakkında yeterli bilgiyi sağlayamaz. Bazen analitik metotlar gibi yardımcı ve tamamlayıcı bilgileri verecek diğer termal analiz metotları gerekebilir. Örneğin tüm DTA ve DSC verileri termogravimetri tarafından tamamlanır (Wendland, 1974). Eğer çıkan ürünler gaz halinde ise, çıkan gazı analiz metodu (EGA) problemin çözümünde çok iyi kalitatif ve uygun kantitatif sonuçlar vermesi nedeni ile çok etkili bir metottur (Emmerich, 1996). Aynı şekilde Termogravimetri (TG) eğrisi mevcut bileşenleri yalnız başına göstermeyebilir. Numunenin TG eğrisi yanında aynı zamanda derivativ termogravimetri (DTG) eğrisi de kaydedilirse içerik daha açık hale gelir. DTG piki farklı mineral komponentlerinin karakteristik tek sıcaklık değerlerini TG eğrisinden daha kesin bir şekilde gösterir. DTA eğrisi bize biraz daha ilave önemli bilgiler sunar (Paulik, 1993; Paulik, 1971).

### 2.3.2. Termal analiz ile ilgili literatürde yapılan çeşitli çalışmalar

Termal analiz çalışmalarında alüminyum hidroksitlerin  $Al_2O_3$ 'e termal dönüşümü de incelenmiş olup, birinde hidrarjilitin (gibsitin) iki farklı rota izleyerek termal dönüşüme uğradığı, diğerinde ise dört farklı yolu izleyerek  $\alpha-Al_2O_3$ 'e dönüştüğü ifade edilmiştir (Dexpert, 1985; Mehta, 1991).

Laskou ve arkadaşları tarafından Yunanistandaki Atalandi bölgesinin gibsitik, böhmitik ve diasporitik boksitleri üzerinde yapılan bir çalışmada termal analiz yöntemleri kullanılarak (TG/DTG, DTA, X-ray) 20-1250°C sıcaklık aralığında çalışmalar yapılmış, cevherin mineralojik bileşimi ve kararlı fazların durumu araştırılmıştır (Laskou, 2006).

J. Garcia ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise mavi ve beyaz renkli olmak üzere iki farklı İspanyol diasporiti üzerinde çalışmalar yapılmış olup, XRD, TG-DTA ve SEM uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Burada diasporun dehidroksilasyonunun iki adımda gerçekleştiği ve birinci adımda;



reaksiyonunun yaklaşık 500°C’de gerçekleştiği ve ikinci adımda ise belirli bir bölgede tetrahedral yapıdaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerisindeki Al un α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içinde oktahedral yapıya dönüştüğü ve kafes yapılarının değiştiği saptanmıştır (Garcia, 2005).

Korneva ve arkadaşları gibsitik, böhmitik ve diasporitik boksitlerin ısıtılmaları esnasında meydana gelen bütün termal değişimleri TG, DTG ve DTA analizi, X-ışını ve IR spektroskopisi tekniklerinin uygulanması ile incelemiş, özellikle gibsitik ve diasporitik boksitlerin öğütülme şekillerinin (havada veya suda) ve sürelerinin TG, DTG ve DTA eğrileri üzerine etkilerini de belirlemişlerdir (Korneva, 1974).

Çeşitli mineral ve kayalardaki karbonat, sülfat, pirit ve organik maddelerin simültane TG, DTG, DTA ve EGA metotlarının birlikte kullanımı ile belirlenmesi çalışmaları Paulik tarafından gerçekleştirilmiştir (Paulik, 1993; Paulik, 1982). Saf gibsit, böhmit ve kaolin ve bunların bir veya birkaçını veya tümünü içeren beş ayrı boksit cevherinin TG, DTG, DTA metotları ve kalorimetri çalışmaları ile termal analizi yapılmış, ayrıca sonuçlar X-ışınları analiz sonuçları ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir (Quinson, 1976). İzotermal ve dinamik şartlar altında boksitte bulunan demir oksidin hidrojen ile indirgenmesi ve boksitin dehidratasyonu incelenmiştir. Dehidratasyonun 3 adımda gerçekleştiği, 1. adımda 580 °K civarında suyun %80 inin, 690-850 °K deki 2. adımda suyun %15 inin ayrıldığı, kalan %5’lik su yüzdesinin tamamen bünyeden ayrılmasının sürekli ve çok yavaş olarak ancak 1470 °K gibi yüksek sıcaklık istediği, bu sıcaklıkta dehidratasyona uğrayan numunelerin yüzey alanının ise çok azaldığı gözlenmiştir (Macejevski, 1985). Gerek piritik, gerekse sideritik boksitlerin termogravimetrik analizinin yapıldığı çalışmada aynı zamanda DTA, DTG, X-ışınları ve gaz titrimetri metotları ile de numuneler incelenmiş, elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak ayrıca irdelenmiştir (Suke, 1982).

Değişik ülkelere ait gibsitik, böhmitik ve diasporitik boksitlerin TG, DTG, DTA, DSC ve termosonimetri metotları ile termal analizi yapılmış olup, her bir boksitin endotermik reaksiyonların pik sıcaklık aralıkları, boksitlerin aktif hale geldikleri sıcaklık aralıkları, belirli sıcaklığa kadarki ağırlık kayıpları tablo halinde verilmiş ve analizlerden elde edilen eğriler de gösterilmiştir (Holm, 1982). Jammu (Hindistan) boksitlerinde (kaolinit, böhmit ve diasporit) 950–1900 °C arasındaki değişik sıcaklıklarda meydana gelen termal reaksiyonlar X-ray toz

difraksiyonu metodu ile incelenmiş, 1200-1400 °C lerde müllitin oluştuğu, daha sonra müllitin 1900 °C'ler civarında camı faza dönüştüğü, 950°C'den itibaren de yapıdaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ün tamamının α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklinde olduğu gözlenmiştir (Mehta, 1992).

Hindistan'ın Salal bölgesi boksitleri üzerinde yapılan kimyasal, dehidratasyon, diferansiyel termal ve X-ışınları analiz çalışmaları sonucu elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi sonucu boksitin kaolin, böhmit, diasporit, dikit ve biraz da serbest silis içerdiği tespit edilmiştir (Khosla, 1985).

Bor içerikli kordierit (Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) ile Esmat ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ağırlıkça %30-70 oranında borasilikat camı ilavesiyle kordierit bazlı cam seramiklerin yoğunlaşma davranışının iyileştiği, seramik malzemelere bor ilavesinin yoğunlaşmayı teşvik edici ve α-kordierit formunun kristalizasyonunu hızlandırıcı rol oynadığı tespit edilmiştir. Bor ihtiva eden kolemanit üzerine yapılan bir başka çalışmada, kolemanitin termal analizi (2CaO.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O) alınmıştır. İşlenmiş ve işlenmemiş malzemelerde kolemanitin dehidratasyonu 335 ve 370°C'de gerçekleşmektedir (Yıldız, 2004).

Elbeyli ve arkadaşlarının Boragibsiyum (Ca<sub>2</sub>[B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) için yaptıkları bir diğer çalışmada ise, Boragibsiyum'un DTA VE DTG termal analiz eğrileri alınmıştır. Başlıca gibsiyum, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve bazı empüriteler ihtiva etmektedir. DTA eğrisinde 170 ve 200°C'lerde gerçekleşmiş belli başlı iki tane endotermik pik görülmüştür. TG eğrisinde ise birkaç adım boyunca kütle kaybının oluştuğu ifade edilmiştir. İlk kütle kaybının, numunedeki nemle ilişkili olduğu ve 70 ve 140°C arasında %1,6 kayıpla oluştuğu, ikinci kütle kaybı ise 140 ve 190°C arasında %13,5'luk kayıpla gerçekleştiği ifade edilmiştir. Üçüncü aşama ise 190°C ile başlayıp, 220°C'de son bulmaktadır. Bu nokta %4,5 kütle kaybına denk gelmektedir (Elbeyli, 2003).

Bermanec ve arkadaşları tuzlat (NaCa[B<sub>5</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>].3H<sub>2</sub>O) üzerinde çalışmışlardır. Tuzlat, Bosna-Hersek bölgesinde bulunan bir çeşit pentaborattır. DSC eğrisi 3 endotermik ve bir ekzotermik pik vermiştir. Buradan, oluşan ilk endotermik reaksiyonun 191°C'de, tuzlatın bünyesindeki 2 su molekülünü kaybetmesinden ötürü olduğu, ekzotermik pikin ise 280 °C'de kristal yapının dekompozisyonu sonucu oluştuğu, 300 ile 600°C arsında gerçekleşen diğer

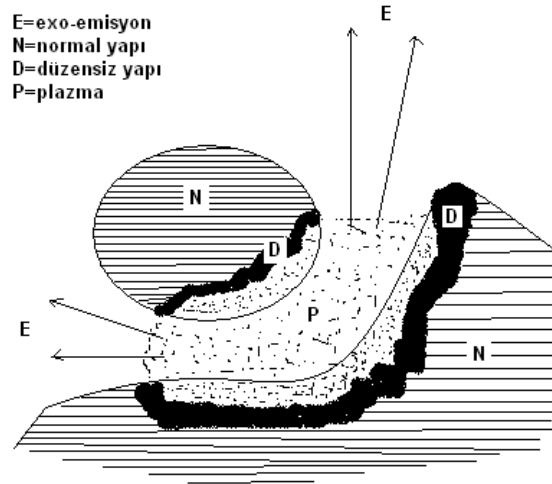
endotermik piklerin ise muhtemelen dehidroksilasyon ve üçüncü su molekülünün dehidratasyonu ile oluştuğu ifade edilmiştir (Bermanec, 2003).

## 2.4. Minerallerin Mekanik Aktivasyonu

### 2.4.1. Mekanik aktivasyon

Katı maddelerin mekanik aktivasyonu, mekanokimyanın içeriklerinden biridir. Günümüzde mekanokimya, geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olmuştur. Ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilir. Mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalurjide özel bir öneme sahiptir.

Günümüzde Heinicke adlı bilim adamının tarifi geniş kabul görmektedir. “Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili, kimyanın bir dalıdır” demektedir (Balaz, 2000).



Şekil 2.3. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli (Balaz, 2000a)

Mekanokimyada ilk model Thiessen isimli bir araştırmacı tarafından altmışlı yıllarda “Magma-Plazma Modeli” olarak ortaya konmuştur. Bu modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların emisyonuyla



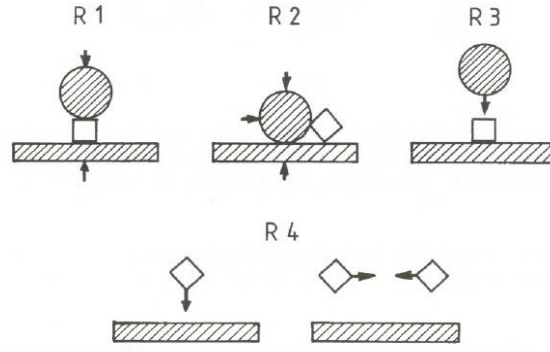
(yayılmasıyla) karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır (Şekil 2.3). Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000°C nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekaniksel aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur.

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

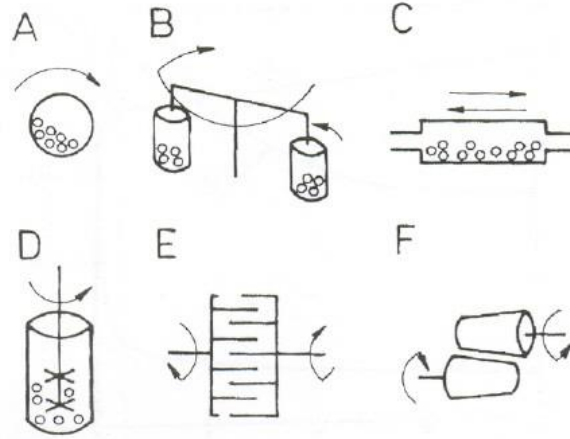
Butjagin adlı bilim adamı ise mekaniksel enerjinin etkisini üç ana görüş noktasından hareketle izah etmektedir: yapısal düzensizlik, yapı gevşemesi ve yapısal mobilite. Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktifliğine simultane olarak (eş zamanlı) etki etmektedir. Bu bilim adamı mekanik aktivasyonu katı yapısında stabil değişimler nedeniyle reaksiyon kabiliyetinde bir artış olarak tarif etmiştir (Balaz, 2000a; Küçük, 2006a; Erkuş, 2006).

#### **2.4.2. Mekaniksel aktivasyon için kullanılan ekipmanlar**

Mekanik aktivasyonu çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duymaktadır. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrisyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışmadır (Şekil 2.4). Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Kullanılan farklı değirmen tipleri Şekil 2.5 de verilmiştir.



Şekil 2.4. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıştırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpışma (Balaz, 2000a).



Şekil 2.5. Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A-Bilyalı değirmen, B-Gezegensel değirmen, C-Titreşimli değirmen, D-Karıştırmalı bilyalı değirmen (atritör), E-Mil değirmeni ve F-Haddeli değirmen (Balaz, 2000a; Küçük, 2006a; Erkuş, 2006; Balaz, 2003).

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

- değirmen tipi
- öğütme ortamı tipi (bilya, çubuk vd)
- öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, alumina vd.)
- öğütme atmosferi (hava, inert gaz, redükleyici gaz)
- öğütme türü (kuru veya yaş)
- bilya/aktive olacak malzeme boyut oranı
- bilya/aktive olacak malzeme ağırlık oranı
- öğütme sıcaklığı

- değirmen hızı
- öğütme zamanı (Balaz, 2000a; Küçük, 2006a; Erkuş, 2006; Yıldız, 2005).

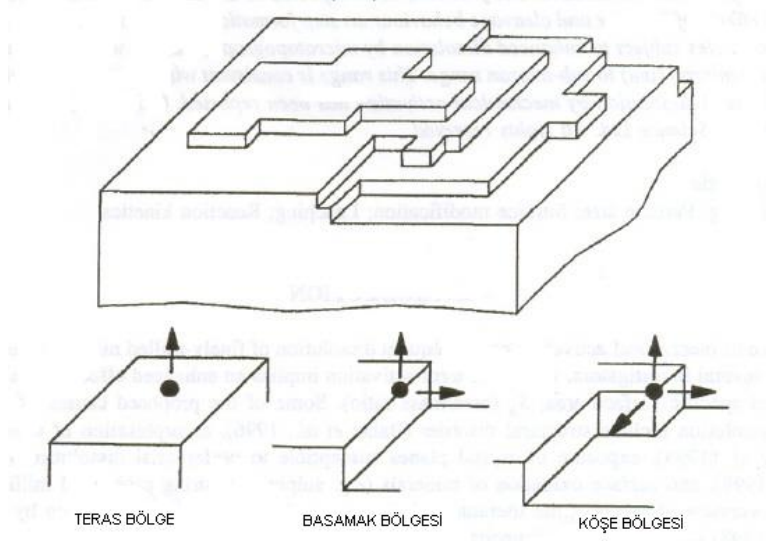
### 2.4.3. Mekanik aktivasyonla minerallerin artan çözünmesi

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

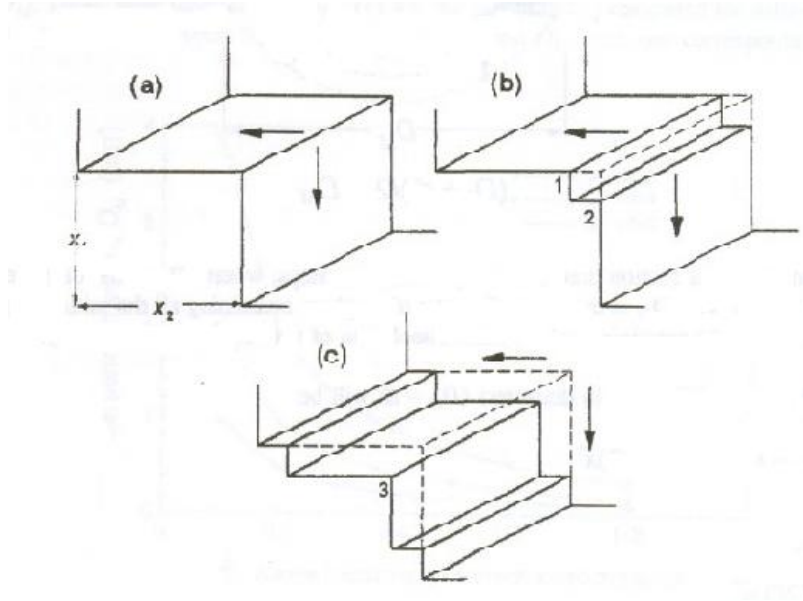
- yapısal düzensizlik
- mineral partiküllerinin amorflaşması
- tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması
- uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu

gösterilmiştir (Tromans, 1999; Tromans, 2001).

Kristal yüzeyleri atomik olarak pürüzsüz değildir. Çok fazla sayıda mikrotopografik özellikler içerirler. Bu özelliklerden en önemli olanları Şekil 2.6 da şematik olarak gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi mineralin yüzey yapısında atomik olarak düz bölgeler olarak kristalin teraslar, ayrıca basamak ve köşeler bulunmaktadır. Şekilde gösterilen oklar ise çözünme yönlerini göstermektedir. Özellikle basamakların yüksekliği tek atom boyutundan poli-atomik yani çok atom boyutlu yüksekliğe sahip olabilirler. Minerallerin öğütülmeleri, özellikle mekanik aktive edilmeleri sayesinde, Şekil 2.7 de gösterildiği gibi, mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması esnasında üretilen, değişik boyutta ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Bu durum mineralin çözünme kabiliyetini artırmaktadır.



Şekil 2.6. Mineral yüzeylerinin Teras-Basamak-Köşe yapısının şematik gösterimi (Tromans, 1999)



Şekil 2.7. Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme (a) çözünme olan uç bölge, (b) basamak sayısının artması, (c) basamak artmasının devamı ve yeni basamak uçlarının oluşumu (Tromans, 1999).

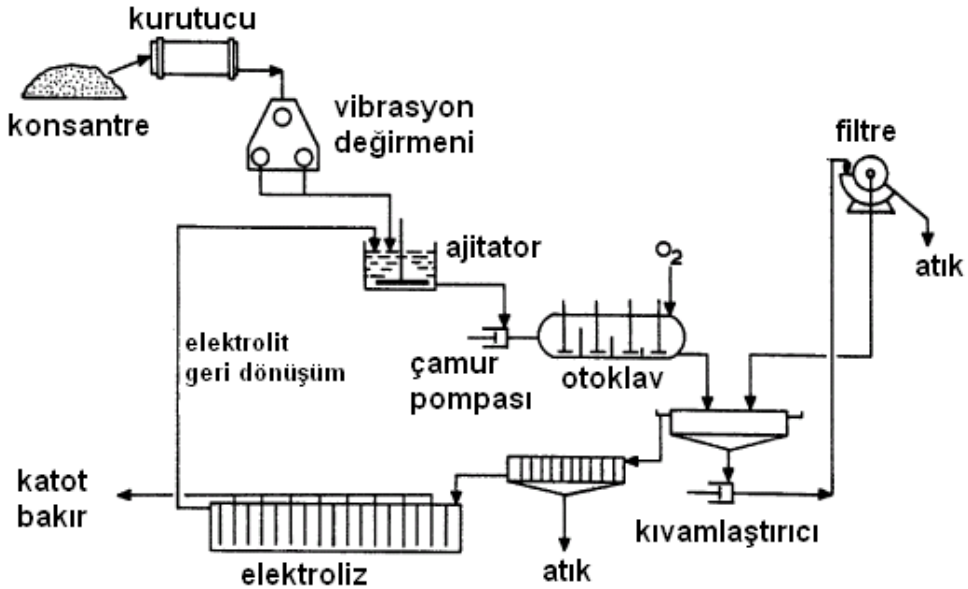
Yüzey mikroyapısı, mekanik olarak aktive edilmiş partiküllerin çözünmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Diğer bir ifadeyle düz yüzeylere (teras bölgeleri) nazaran basamak uçlarında reaksiyon hızı daha fazladır. Bunun nedenlerinin partiküllerdeki depolanan enerji ile amorf-polimorf dönüşümler olduğu ifade edilmiştir (Tromans, 1999; Tromans, 2001).

#### 2.4.4. Mekanik aktivasyonun metalurji sektöründe kullanımı

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

##### 2.4.4.1. Lurgi-Mitterberg prosesi

Kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) konsantresinin liç işlemi endüstriyel skalada LURGI-MITTERBERG prosesinde test edilmiştir (Şekil 2.8). Kalkopirit, liç edici maddelere karşı oldukça refraktör özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık %20 ler seviyesindedir. Bu proste bakırın liç edilebilirliği, bir vibrasyon (titreşimli) değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek artırılmıştır. Kalkopirit konsantresinden bu yöntemle %96 civarında bakır kazanımı sağlanmıştır. 70 li yıllarda kullanımda olan bu prostesten yüksek operasyon maliyeti ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir (Balaz, 2000a; Küçük, 2006a; Erkuş, 2006).



Şekil 2.8. Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması (Balaz, 2000a)

#### **2.4.4.2. Activox™ prosesi**

Activox prosesi, son yıllarda Avustralya'da sülfürlü cevher konsantrasyonlarının ön kavrulması işlemine alternatif olarak geliştirilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme altında basınçlı oksidasyon olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademe gerçekleşir. İlk kademedeki gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer. Activox prosesi, pentlandit konsantrasyonundan nikelin liç edilebilirliğini arttırmada kullanılan bir metottur. Halen Batı Avustralya'da kullanılan proses, ayrıca öğütülmüş sülfürlü minerallerde hapsolmuş altının serbest hale geçmesini sağlamada da kullanılmaktadır (Balaz, 2000a; Küçük, 2006a; Erkuş, 2006).

#### **2.4.4.3. Irigetmet prosesi**

Altın içeren bazı sülfürlü minerallerin siyanürleştirme liçi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi üzerine yoğun çalışmalar, eski Sovyetler Birliği'nde IRIGETMET prosesinde denenmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında siyanürleştirme süresinin azaldığı bulunmuştur. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımı %11 civarında artmış, İlginç olanı ise NaCN tüketiminde artma gözlenmemiştir (Balaz, 2000a; Küçük, 2006a; Erkuş, 2006).

#### **2.4.4.4. Sunshine prosesi**

1984 yılında Sunshine Mining & Refining Company isimli şirket, antimuan, bakır ve gümüş içeren sülfürlü kompleks cevherlerin nitrik asit uygulamalı sülfürik asit oksijen basınç liçine dayanmaktadır. Bu işlem, tetrahidritin alkali liçinden sonra oluşan katı atıktan gümüş ve bakır kazanımına izin vermektedir (Balaz, 2000a; Küçük, 2006a; Erkuş, 2006).

#### **2.4.4.5. Metprotech prosesi**

Yoğun bir laboratuvar ve pilot çalışmaları sonrasında madencilik ve metalurjik uygulamalar için uygun bir öğütme işlemi METPROTECH tarafından geliştirilmiştir. Çok sayıdaki altın yatağı, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Bu proseste ise öğütme işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi yapılmakta ve altının siyanürleştirilmesi değirmen içinde gerçekleştirilmektedir. Bu mekanokimyasal liç işlemi, altının bir kısmının doğrudan

değirmende kazanılmasını sağlamaktadır. Bu faktör de siyanürle yapılan kimyasal liç işlemiyle altın kazanımı maliyetinde önemli avantaj sağlamaktadır. METPROTECH prosesinin ilk endüstriyel uygulaması 1988 yılında yapılmış, 1988-1998 yılları arasında Güney Afrika, Avustralya ve Yeni Zelanda da hizmete girmiştir (Balaz, 2000a; Küçük, 2006a; Erkuş, 2006).

#### **2.4.4.6. Melt prosesi**

Tetrahedrit,  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ , en bilinen sülfürlü minerallerden biridir. Bu proses için kalkopirit konsantreleri, atık bakır ve tetrahedrit konsantreleri kullanılmaktadır. Tetrahedrit konsantreleri flotasyon işleminden sonra yaklaşık %27 bakır, %16 antimuan ve 4000 g/t gümüş içermektedir. Bununla beraber Krompachy'deki tesiste işlenecek konsantrede antimuan miktarı %1'i aşmamalıdır. Bu amaçla uçucu kavurma, klorlayıcı kavurma gibi birkaç pirometalurjik işlem uygulanmış ancak antimuan miktarı bu sınırlara çekilememiştir. Bu tetrahedrit konsantresinden birçok değerli metali kazanmak için alternatif prosesler geliştirmek amacıyla hidrometalurjik prosesler de denenmiştir. Örneğin sodyum sülfür ortamında yapılan alkali liç işlemiyle seçici olarak çözünürken bakır ve demir katı çökeltide kalmaktadır. Asidik oksitleyici liç işlemiyle de bakır ve demir çözeltiliye geçerken antimuan kısmen çözünme göstermiştir. Alkali liçinde arsenik ve cıva da kompleks anyonlar oluşturarak çözünmektedir. 1992 yılında Berlin Teknik Üniversitesi ile Slovakya Bilimler Akademisi ortaklaşa olarak yeni bir metodu test etmişlerdir. Bu yeni proses (MELT-Mechanochemical Leaching of Tetrahedrite) Slovakya'da yarı endüstriyel skaladaki atritörlerde denenmiştir (Balaz, 2000a; Küçük, 2006a; Erkuş, 2006).

#### **2.4.5. Minerallerin mekanik aktivasyonu ile ilgili örnek çalışmalar**

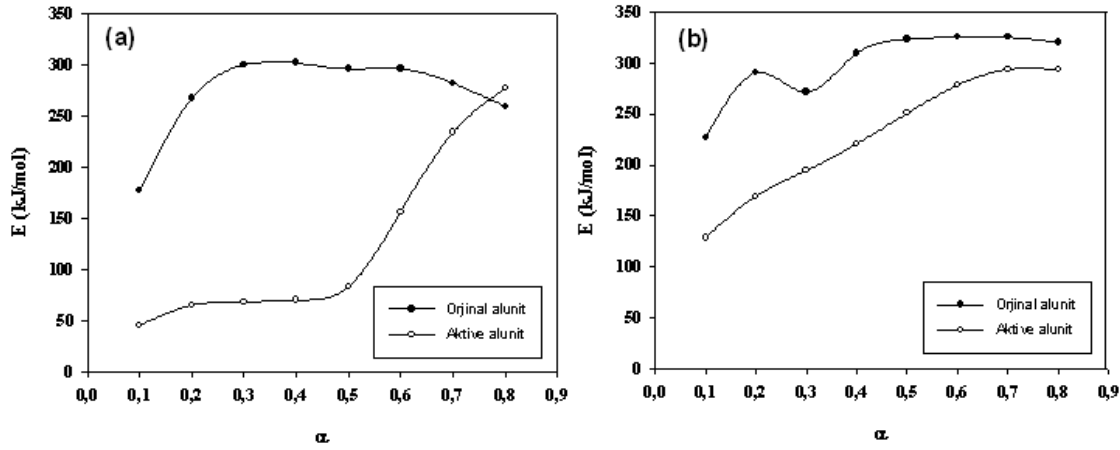
Alunit cevherinin mekanik aktivasyonu üzerine yapılan bir çalışmada (Küçük, 2006a; Küçük, 2006b), orijinal ve 15 dakika aktive edilmiş alunitin farklı ısıtma hızlarındaki TG analizinden Ozawa yöntemine göre yapılan kinetik incelemede, mekanik aktivasyon işleminin alunitin dehidratasyon ve desülfatasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjilerine etkileri incelenmiştir.

Tablo 2.3. Ozawa metoduna göre elde edilen orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyonuna ait aktivasyon enerjileri (Küçük, 2006a; Küçük, 2006b)

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

Ozawa metodu gözönüne alınarak, orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin dehidratasyon ve desülfatasyon reaksiyonlarının reaksiyon gerçekleşme oranları ile aktivasyon enerjilerindeki değişimler karşılaştırmalı olarak Tablo 2.3 ve Şekil 2.9(a ve b) de verilmiştir. Şekilden görülmektedir ki mekanik aktivasyon işlemi aktivasyon enerjisindeki değerlerinde oldukça etkili olmuştur. Alunit cevherinin kısmen de olsa amorflaşması, özellikle dehidratasyon kademesini gerekenden daha erken sıcaklıklarda başlatmakta, bu reaksiyon için gereken aktivasyon enerjisi ise düşmektedir (Küçük, 2006a; Küçük, 2006b). Arsenopirit üzerine yapılan bir çalışmada (Achimovicova, 2005), bu mineral farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş akabinde  $H_2SO_4$  çözeltisi ile doğrudan liç edilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi esnasında bu sülfürlü cevherin yüzeyinde mekanokimyasal değişimle oksitlenme olduğu gözlenmiştir. Bunun sonucunda da arsenopiritin asidik ortamda çözünürlüğünün arttığı ifade edilmiştir.





Şekil 2.9. Ozawa metoduna göre orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin (a) dehidratasyonunun ve (b) desülfatasyonunun aktivasyon enerjisindeki değişim (Küçük, 2006a).

İlmenit mineralinden rutil elde edilmesi üzerine çalışmalarda mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir. Orissa-Hindistan kaynaklı sahil kumundaki ilmenitin sülfürik asit liçine (Sasikumar, 2004) Çin-Panzhihua kaynaklı ilmenitin sülfürik asitle (Li, 2006) ve hidroklorik asitle (Li, 2008) liçine, Mısır-Rosetta bölgesi ilmenitin alkali basınç liçine (Amer, 2002), Hindistan-Manavalakurichi bölgesi ilmenitin hem sülfürik asitteki hem de hidroklorik asitteki çözünürlüğüne (Sasikumar, 2007) mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir. İlmenit üzerine yapılan bu çalışmalarda mekanik aktivasyonun ilmenitin çözünürlüğü üzerine olumlu etkileri gözlenmiştir.

Bunların yanı sıra enargit (Balaz, 2000b), pentlandit (Balaz, 2000c), kolumbit (Hoberg, 1985), millerit (Mulak, 2002), kompleks sülfürlü cevherler (Balaz, 2006), kalkopirit (Maurice, 1998) gibi birçok minerale mekanik aktivasyon işlemi uygulanarak farklı ortamlardaki çözünürlükleri incelenmiştir.

### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1. Numunelerin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan yaklaşık yumruk büyüklüğündeki Muğla ve Isparta bölgesi boksit numuneleri önce kırılmış, akabinde bir halkalı değirmende ön öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Aynı iki çalışma numunesi oluşturulmuş ve takip eden çalışmalarda bu numuneler kullanılmıştır.

#### 3.2. Kimyasal Analizler

Boksitin kimyasal analizi bilinen analitik metotlara göre gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla alınan 1,00 gramlık boksit numunesi bir platin kroze içinde 550 °C'de sodyum hidroksit ile bir saat ısıtılarak çözünürleştirilmiştir. İşlem sonunda karışım su ve hidroklorik asit ile çözülerek boksit numunesinin bileşenleri kantitatif olarak aşağıda belirtilen yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Isparta boksiti daha önce yapılan iki Yüksek Lisans çalışmasında kullanılan aynı numune olduğundan ve daha önceki tezlerde analizleri verilmiş olduğundan burada tekrar yapılmamıştır.

##### 3.2.1. SiO<sub>2</sub> tayini

Çözünürleştirme sonunda elde edilen çözelti hidroklorik asit ile birkaç kez kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra kalıntıya bir miktar asit katılarak, üzerine 300 ml destile su ilave edilmiş ve bir süre kaynatılmıştır. Bir gece bekletilen karışım mavi banttardan süzülerek SiO<sub>2</sub>'in bulunduğu katı faz ayrılmıştır. Kalıntı 900 °C'de yakılarak tartılmış ve platin kroze içinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile muamele edilip bir süre asit buharlaştırılmıştır. Daha sonra üzerine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+HF ilave edilip kuruluğa kadar buharlaştırma işlemi birkaç kez tekrarlanarak mevcut SiO<sub>2</sub>'in SiF<sub>4</sub> şeklinde uzaklaşması sağlanmıştır. Son işlem olarak kalıntı 900 °C'de bir süre tutularak tartılmıştır. Böylece silis kalıntısı içinde çözünmeden kalmış boksit bileşenleri SiO<sub>2</sub>'den ayrılmış olmaktadır. Bu kalıntı tekrar çözündürülerek SiO<sub>2</sub> süzüntüsü olan ana çözeltiliye katılmıştır. Her bir işlem sonrası örneklerin tartımları ± 0,1 mg hassasiyete sahip bir terazide tartılmıştır. Boksit numunesinin SiO<sub>2</sub> içeriği kantitatif olarak şu formül ile bulunmuştur (Alp, 1996).

$$\%SiO_2 = [(M_1 - M_2) / M_b].100$$

Burada,

$M_1$ : Silis kalıntısının 900 °C’de kızdırılması sonrası elde edilen tartımı,

$M_2$ : HF ile  $SiO_2$  buharlaştırması sonunda 900 °C’de kızdırılan kütlenin tartımı,

$M_b$ : Analiz için alınan boksit örneğinin tartımı olmaktadır.

### 3.2.2. $Al_2O_3 - Fe_2O_3 - TiO_2$ bütününün tayini

Boksit örneğinin çözülmesi sonucu elde edilen ana çözülden alınan belirli hacim çözeltiye bir iki damla  $HNO_3$  katarak üzerine amonyum klorür ilave edilmiştir. Karışım kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır. Sürekli karıştırılan sıcak çözeltiye, metil kırmızısı indikatörlüğünde seyreltik amonyak çözeltisi damlatılmıştır. Çöktürme sonunda çözelti gayet az amonyak kokusu vermekte, renk hafif sarıya dönmektedir. Bundan sonra bir süre su banyosunda tutulan karışım süzölmüş ve filtre üzerindeki çökelti seyreltik amonyak çözeltisi ile iyice yıkanmıştır. Çökelti süzgeç kâğıdı ile beraber platin kroze içinde kül edilmiştir. Sabit tartıma getirilen kütle tartılarak ağırlığı gravimetrik olarak tespit edilmiştir (Alp, 1996).

### 3.2.3. $Fe_2O_3$ tayini

Ana çözülden alınan belirli hacimdeki örnek NaOH yardımıyla pH’ı yaklaşık 2,5 yapılmıştır. Sulfasalil asit katılan çözeltinin kırmızı rengi, ayarlı EDTA çözeltisi ile sarıya dönünceye kadar titre edilmiştir. Daha sonra EDTA sarfiyatından %  $Fe_2O_3$  değeri hesaplanmıştır.

### 3.2.4. $Al_2O_3$ tayini

Alüminyum tayininde uygulanan yöntem boksit numunesinin ve liç çözeltilerinin analizinde temel olarak aynı olmakla birlikte, detayda bazı farklılıklar arz eden bir yol izlenmiştir. Cevher analizi için uygulanan volumetrik yöntemde ana çözülden alınan belirli miktara derişik NaOH çözeltisi katılarak pH 14’ü aşacak şekilde kuvvetli kalevi yapılmıştır. Bu sırada çöken  $Fe(OH)_3$  çökeltisi süzülerek ayrılmıştır. Ortamda bulunan alüminyum iyonları ise kuvvetli kalevi ortam nedeni ile sodyum alüminat çözeltisi olarak süzüntüye geçmiştir. Bu

şekilde demirin daha sonra kompleksometrik olarak yapılacak alüminyum tayinine olan zararlı etkisi önlenmiştir. Bundan sonra ele geçen süzüntüye ve liç işlemleri sonunda elde edilen çözeltilere uygulanan işlemlerde aynı yol izlenmiştir. Kuvvetli kalevi çözeltiliye klorür asidi katarak pH'sı yaklaşık 4 civarına getirilip, 0,1 M Titripleks III çözeltilisinden belirli hacimde katılarak bir süre kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır. Su banyosunda 10 dk bekletilen karışıma soğutulduktan sonra aynı hacimde metanol, 10–15 ml standart asetat tampon çözeltilisi (pH=4,62) ve 3–4 ml ditizon çözeltilisi katılmıştır. Karışımdaki EDTA fazlası 0,1 M ZnSO<sub>4</sub> çözeltilisi ile titre edilmiş, dönüm noktası mor kahverenginin pembemsi kırmızıya döndüğü an olarak belirlenmiştir. Böylece çözeltide bulunan alüminyum için sarf edilen 0,1 M titripleks III miktarı bulunmuş, sarfiyat ve alınan çözeltili hacminden hareket edilerek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzdeleri hesaplanmıştır (Alp, 1996).

### **3.2.5. TiO<sub>2</sub> tayini**

Boksit örneğinin çözündürülmesi sonucu elde edilen ana çözeltiden eşit hacimlerde alınarak, yukarıda belirtildiği şekilde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayrı ayrı olarak ve TiO<sub>2</sub> ile birlikte oksitler bütünü şeklinde tayin edilmiştir. Bu kısımda elde edilen oksitler bütününden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarlarının toplamını çıkarmak suretiyle TiO<sub>2</sub> miktarları saptanmıştır (Alp, 1996).

### **3.2.6. K<sub>2</sub>O tayini**

Boksit cevherindeki potasyum miktarı tayini Shimadzu marka AA–670 1F model alevli AAS (atomik absorpsiyon spektrometre) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bulunan değerden stokiometrik olarak yapıda mevcut K<sub>2</sub>O hesaplanmıştır.

### **3.2.7. CaO tayini**

Ana eritiş çözeltilisinden alınan belirli hacimdeki örnekte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> bütünü çökelti olarak ayrıldıktan sonra NaOH çözeltilisi yardımıyla pH=12 yapılmıştır. Bundan sonra çözeltiliye müreksit indikatörü katılarak 0,1 M titripleks III çözeltilisiyle çözeltilinin rengi pembe kırmızıdan menekşe rengine dönünceye kadar titre edilmiştir. Ancak kalsiyum hidroksitin çökerek ayrılmasını önlemek için titrasyon mümkün olduğunca çabuk yapılmış ve titripleks III çözeltilisi sarfiyatından CaO hesaplanmıştır (Alp, 1996).

### **3.2.8. CO<sub>2</sub> tayini**

Cevher ile klorür asidin ayrı bölmelerde tutulduğu ve karbon dioksit çıkışına imkân veren bir çıkış borusu bulunan özel bir düzenek hazırlanmıştır. Reaksiyon odasındaki hava başlangıçta karbon dioksit ile yer değiştirilerek sistemin komple tartımı alınmıştır. 24 saat süren reaksiyon sonunda düzenek tekrar tartılarak iki tartım arasındaki farktan CO<sub>2</sub> hesaplanmıştır (Alp, 1996).

### **3.2.9. Kızdırma kaybı tayini**

Belirli bir miktar alınan boksit numunesi sabit tartımdaki platin kroze ile 1100 °C'ye kadar 0,5 saat süre ile ısıtılmıştır. Isıtma sonucu dehidratasyon ya da dekompozisyondan ileri gelen toplam kızdırma kaybı tespit edilmiştir (Alp, 1996).

## **3.3. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları**

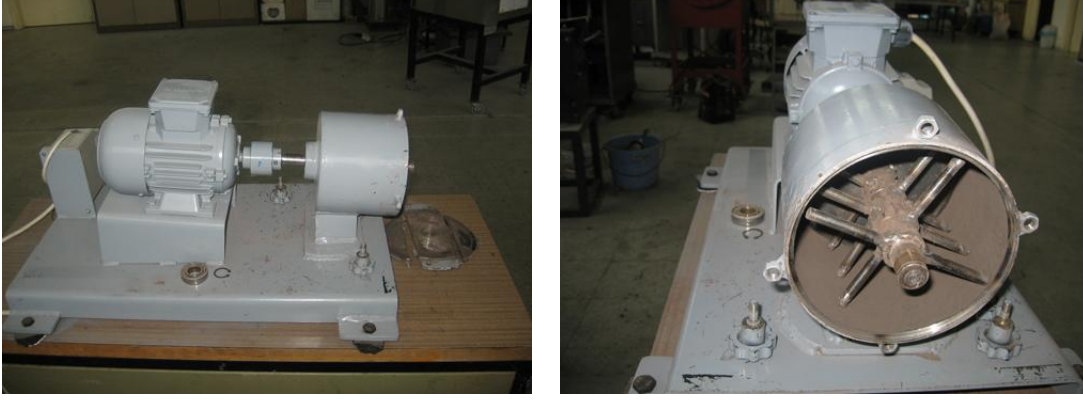
Boksit numunelerinin mekanik aktivasyon işlemleri gezegensel bilyalı değirmen (Şekil 3.1), dikey atritör (Şekil 3.2) ve yatay atritörde (Şekil 3.3) gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1 de gösterilen gezegensel değirmende aktivasyonun gerçekleştiği haznenin iç cidarı ve bilyalar aşınmaya dayanıklı ve sert tungsten karbürden (WC) olup, aktivasyon işleminde 10 mm çaplı bilyalar kullanılmıştır. Dikey ve yatay atritör ise paslanmaz çelik esaslı olup bilyalar da çeliktir. Bu farklı değirmen tiplerinde farklı süre ve hızlarda yapılan çalışmalar Bölüm 4 de sunulmuştur.



Şekil 3.1. Mekanik aktivasyonda kullanılan gezegensel değirmen



Şekil 3.2. Mekanik aktivasyonda kullanılan dikey atritör



Şekil 3.3. Mekanik aktivasyonda kullanılan yatay atritör

### 3.4. SEM-EDS Çalışmaları

Numunelerin JEOL marka JSM 6060 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu'nda farklı büyütmelelerde yüzey morfolojisine bakılarak, yüzey topografileri ve boyutları hakkında bilgi edinilirken, EDS ile yapıdaki mevcut elementler ve stokiometrilere hakkında bilgi edinilmiştir. Aktivasyon öncesi ve sonrası numunelerdeki birçok elementin mapping (haritalama) yönteminin kullanılması ile yapıdaki dağılımları da incelenmiştir.

### 3.5. X-Işınları Difraktometresi Çalışmaları

Çalışmalarda Rigaku marka D/MAX/2200/PC model X-ışını cihazı ile aktivasyon öncesi ve sonrası mineralojik analizlerin yapılmıştır. İlave olarak, elde edilen X-ray datalarından, numunelerdeki aktivasyon sonrası oluşan amorflaşma yüzdeleri tespit edilmiştir.

### 3.6. Termal Analiz Çalışmaları

Mekanik aktivasyonun Muğla boksitinin termal dekompozisyonuna etkisini incelemek amacıyla termal analizleri (TG, DTG, DTA ve DSC) yapılmıştır. Çalışmalar TA marka Q600 model simültane termal analiz cihazı kullanılarak 10°C/dak ısıtma hızında ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda yaklaşık 50 mg'lık numuneler kullanılmış olup, oda sıcaklığından 1300°C ye kadar dinamik bir işlem uygulanmıştır.

### **3.7. Yüzey Alanı (BET) Analiz Çalışmaları**

Mekanik aktive edilmiş ve edilmemiş numunelerin özellikle katı-sıvı reaksiyonları için son derece önem arzeden yüzey alanlarının tespiti suretiyle, yüzey alanı-mekanik aktivasyon ilişkileri ve alumina verimleriyle bağlantıları tespit edilmeye çalışılmıştır. Çalışmalar Gemini 2360 (Micromeritics, USA) marka cihazda ve düşük sıcaklıkta azot adsorbsiyon metoduyla gerçekleştirilmiştir.

### **3.7. Aktivasyon/Kalsinasyon ve Liç Çalışmaları**

#### **3.7.1. Gezegenel değirmen kullanılarak yapılan çalışmalar**

Başlangıç çalışmalarında mekanik aktivasyon hızını tespit etmek için 200, 400 ve 600 devir/dakika'da 1/30 numune/bilya ağırlık oranı kullanılarak boksit numunesi 15 ve 60 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin bir kısmı alkali katkısı olmadan 550°C de 2 saat süreyle kalsine edilmiş, akabinde alkali ortamda liç edilmiştir. Farklı hızlarda 60 dakika süreyle aktive edilen bir diğer kısım numune ise 550°C de kalsinasyonlu ve kalsinasyonsuz olmak üzere alkali katkılı ve katkısız şekilde kalsinasyon işlemlerine tabi tutulup alkali ortamda liç edilmiştir. Bu işlemlerin alüminyum çözünürlüğüne etkileri incelenmeye çalışılmıştır.

İkinci kademe çalışmalarda 600 dev/dak aktivasyon hızı sabit alınarak farklı sürelerde (15, 30, 60, 75, 90, 120, 180, 240 ve 300 dakika) mekanik aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu numuneler kalsinasyon işlemine tabi tutulmadan doğrudan alkali ortamda (1.5 M Na<sub>2</sub>O) 105°C de geri soğutucu altında liç edilmiştir.

Mekanik aktivasyonda numune/bilya ağırlık oranını incelemek amacıyla 600 dev/dak sabit hızda 75 dakika süreyle, 1/10, 1/20, 1/30, 1/40 ve 1/50 numune/bilya ağırlık oranları incelenmiştir. Aktivasyon işlemleri sonrası doğrudan alkali ortamda liç işlemi yapılarak alumina kazanımına etkisi araştırılmaya çalışılmıştır.



1/30 numune/bilya ağırlık oranında, 600 dev/dak hızda, 75 dakikalık mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş boksitin doğrudan alkali ile liç işleminde katı/sıvı oranının (1/10, 1/20, 1/30, 1/40 ve 1/50) ve liç süresinin (0.5, 1, 2, 3, 4 ve 5 saat) etkileri incelenmeye çalışılmıştır. Liç işlemleri 1.5 M Na<sub>2</sub>O çözeltisinde 105°C de gerçekleştirilmiştir.

Alkali katkısıyla yapılan kalsinasyon çalışmalarında, 600 dev/dak hızda 75 dakika süreyle mekanik aktive edilmiş numunelere alkali katkısı yapılarak ( $X_{CaO}=X_{Na_2CO_3}=0.5$  mol fraksiyonunda) 2 saat süreyle 600, 700, 800, 900 ve 1000°C de kalsine edilmiş, elde edilen numuneler 105°C de K/S oranı 1/30 olacak şekilde 2 saat süreyle 1.5 M Na<sub>2</sub>O çözeltisinde liç edilmişlerdir. Aynı işlem alkali katkısı olmadan da denenmiştir.

Aynı şartlarda mekanik aktive edilen boksit numunesi 900°C de alkali katkılı kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra aynı liç çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (25, 50, 75 ve 100°C) liç edilerek liç sıcaklığının etkisi, 25°C de farklı sürelerde (15, 30, 60, 120 ve 180 dak) liç edilerek liç süresinin etkisi, 25°C liç sıcaklığında ve 60 dakikalık liç süresinde, 0, 1, 2, 3 ve 4 M Na<sub>2</sub>O konsantrasyonlarında liç edilerek alkali konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

### **3.7.2. Dikey atritör kullanılarak yapılan çalışmalar**

Boksit numuneleri dikey atritörde, 850 dev/dak sabit hızda, numune/bilya oranı 1/30 olacak şekilde 15, 30 ve 60 dakika süreyle kuru ortamda mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş, elde edilen numunelerde XRD ve SEM analizleri yapılarak yapısal değişimler incelenmiştir.

Dikey atritörde farklı sürelerde mekanik aktive edilen boksit numuneleri geri soğutuculu sisteme sahip olan paslanmaz çelik reaktörde ve manyetik karıştırıcı-ısıtıcı üzerinde, 1,5 M Na<sub>2</sub>O çözeltisi kullanılarak K/S oranı 1/30 olacak şekilde, 350 dev/dak karıştırma hızında liç edilmişlerdir. Doğrudan liç işlemlerinde farklı sürelerde aktive edilen numuneler, 25 ve 100°C liç sıcaklığında 30 dakika süreyle liç işlemi yapılmıştır. 15 dakika aktive edilen numune ise 25°C liç sıcaklığında 15, 30, 60 ve 120 dakika süreyle liç edilerek liç süresinin etkisi incelenmeye çalışılmıştır.

Dikey atritör kullanılarak yapılan ikinci kademe çalışmalarda, orijinal, 15 ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş numunelere alkali katkısı yapılarak ( $X_{CaO}=X_{Na_2CO_3}=0.5$  mol fraksiyonunda) 2 saat süreyle 600, 700, 800, 900 ve 1000°C sıcaklıkta kalsinasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen numuneler 100°C sıcaklıktaki 1,5 M Na<sub>2</sub>O çözeltisinde 30 dakika süreyle K/S oranının 1/30 olduğu şartta 300 dev/dak karıştırma hızında liç edilmiştir.

Kalsinasyon süresinin incelenmesi amacıyla orijinal ve 15 dakika aktive edilmiş alkali katkılı numuneler 700, 800, 900 ve 1000°C sıcaklıklarda, 15, 30, 60, 120 ve 180 dakika kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ve kalsine edilen numuneler 100°C de 30 dakika süreyle 1,5 M Na<sub>2</sub>O çözeltisinde K/S oranı 1/30 olacak şekilde liç edilmiştir.

Kalsinasyon parametreleri sabit alınarak (kalsinasyon sıcaklığı 900°C, kalsinasyon süresi 60 dakika) liç parametreleri incelenmeye çalışılmıştır. Orijinal ve 15 dakika aktive edilmiş alkali katkılı numuneler 900°C de 60 dakika kalsine edildikten sonra farklı liç sıcaklıklarında (25, 50, 75, 100°C) ve farklı liç sürelerinde (0.5, 1, 2, 3 ve 4 saat) liç edilmişlerdir.

Liç işleminde alkali konsantrasyonunun incelenmesi amacıyla 15 dakika mekanik aktive edilmiş boksit numunesi 900°C de 60 dakika süreyle alkali katkısıyla kalsine edildikten sonra farklı alkali konsantrasyonlarına (0, 1, 2, 3, 4 M Na<sub>2</sub>O) sahip çözeltide 100°C de 30 dakika süreyle liç edilmiştir.

Yukarıda bahsedilen liç işlemleri sonrasında katı-sıvı ayrımı yapılmış ve elde edilen süzüntülerde (sıvı kısım) aluminyum analizi yaş yöntemle yapılmıştır.

### **3.7.3. Yatay atritör kullanılarak yapılan çalışmalar**

Yatay atritör çalışmalarında boksit numunesine 15 ve 30 dakika süreyle, 850 dev/dak değirmen hızında, numune/bilya ağırlık oranı 1/30 olacak şekilde yapılan mekanik aktivasyon işlemiyle elde edilen numuneler, direkt liç ve alkali katkılı kalsinasyon+liç işlemlerine tabi tutulmuştur.

Alkali katkılı kalsinasyon çalışmalarında ise, yatay atritörde 15 ve 30 dakika süreyle aktive edilmiş numunelere alkali katkısı yapılmış, akabinde 600, 700, 800, 900 ve 1000°C de 2 saat süreyle kalsinasyon işlemleri uygulanmıştır. Kalsinasyon sonrası numuneler aynı liç şartlarında ve sadece 100°C de liç edilmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Cevherin Kimyasal Analizi

Volumetrik, gravimetrik ve enstrümental (Bölüm 2 de verilen) analiz çalışmaları sonucu elde edilen boksitlerin kimyasal analizleri aşağıda Tablo 4.1 ve 4.2 de verilmiştir.

Tablo 4.1. Isparta boksitinin kimyasal analizi

Bileşenler	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,57
SiO <sub>2</sub>	20,86
TiO <sub>2</sub>	2,45
CaO	4,11
CO <sub>2</sub>	3,23
Kızdırma Kaybı	15,00
Diğer	1,58
Toplam	100

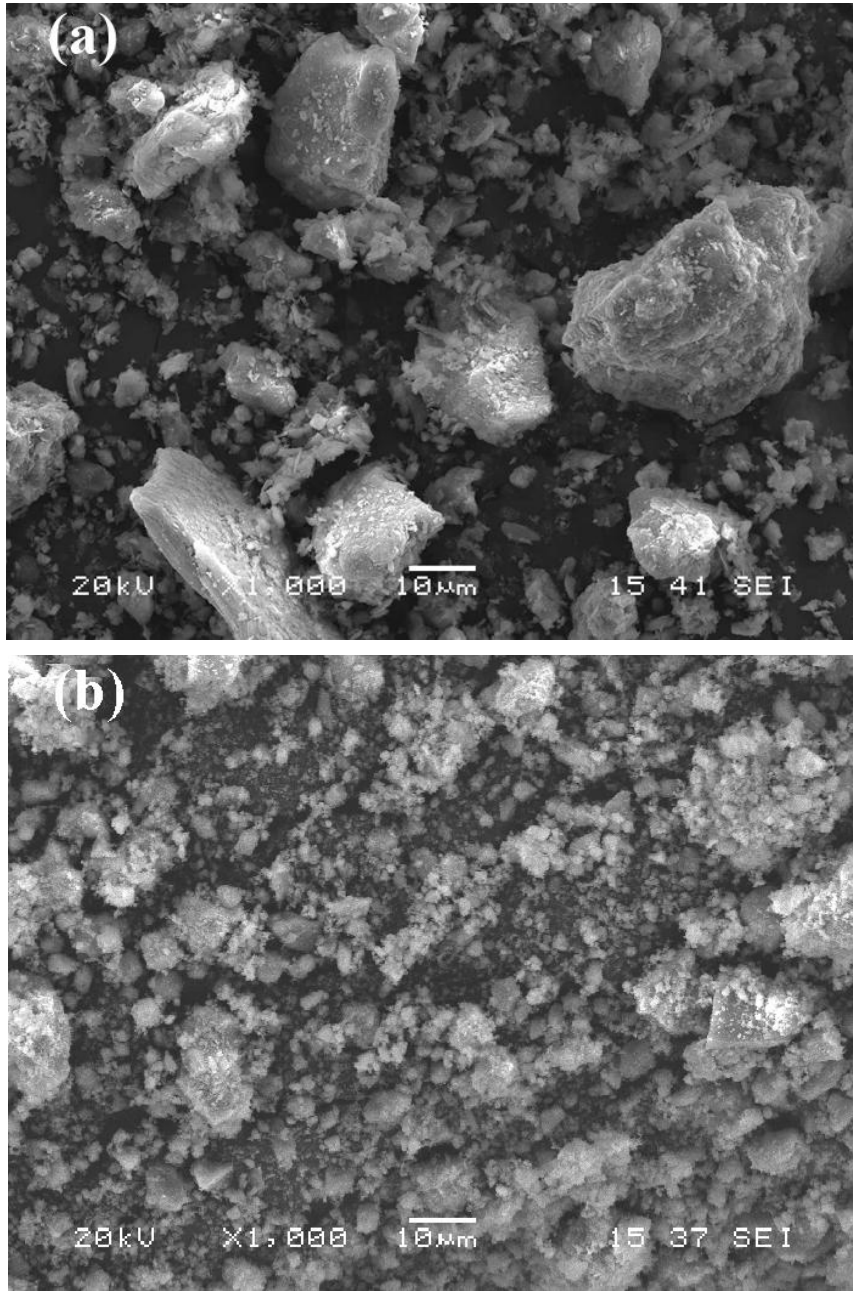
Tablo 4.2. Muğla boksitinin kimyasal analizi

Bileşenler	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,40
SiO <sub>2</sub>	4,89
K <sub>2</sub> O	3,41
TiO <sub>2</sub>	2,05
CaO	1,10
CO <sub>2</sub>	0,97
Kızdırma Kaybı	11,87
Diğer	0,95
Toplam	100

## 4.2. Gezegenel Değirmen Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

### 4.2.1. SEM-EDS çalışmaları

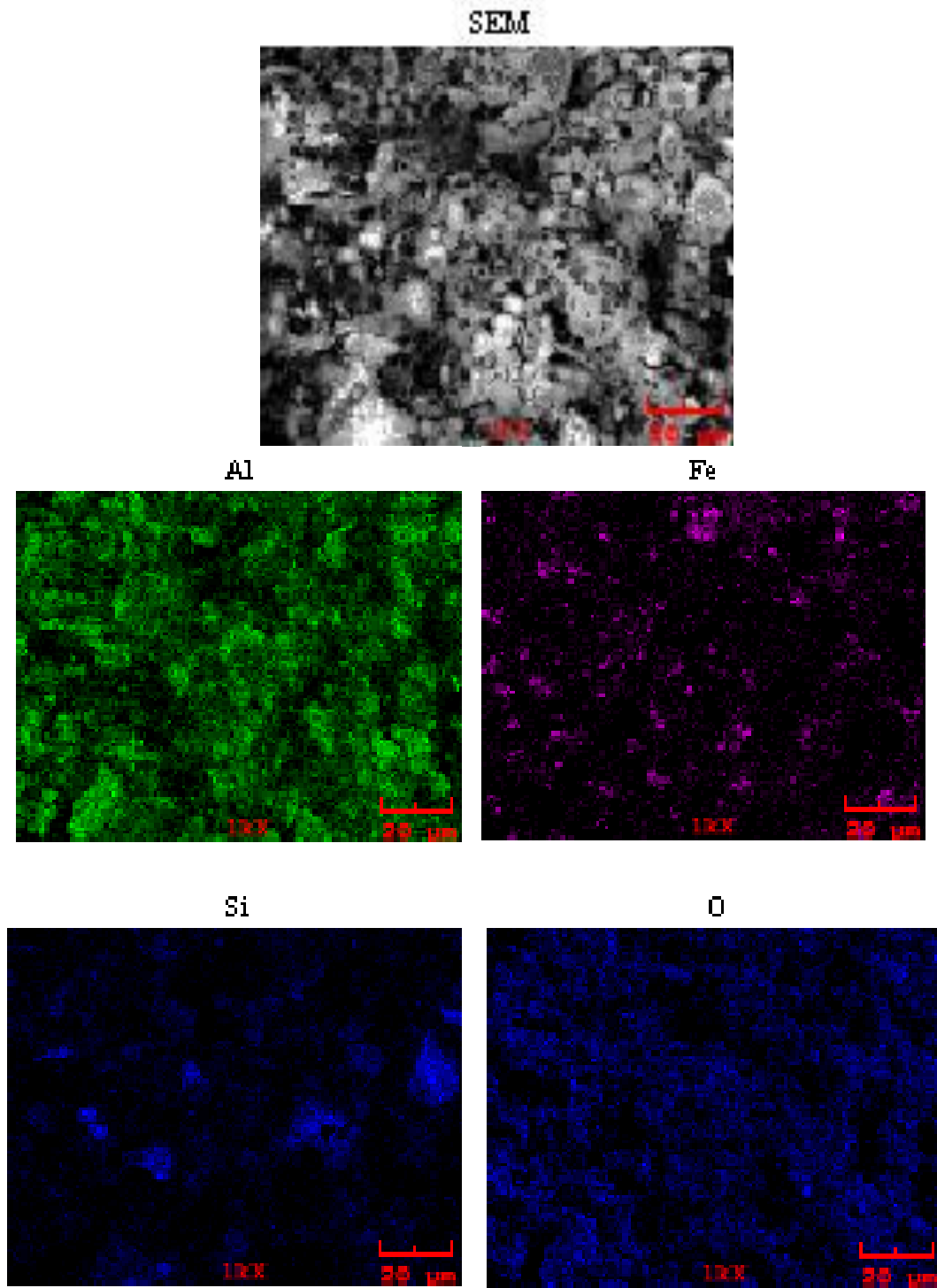
Bölüm 2 de belirtilen şartlarda, hem orijinal Muğla boksiti hem de 600 devir/dakika değirmen hızında 75 dakika aktivasyon sonucu elde edilen Muğla boksit numunelerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1 (a) ve (b) de görülmektedir.



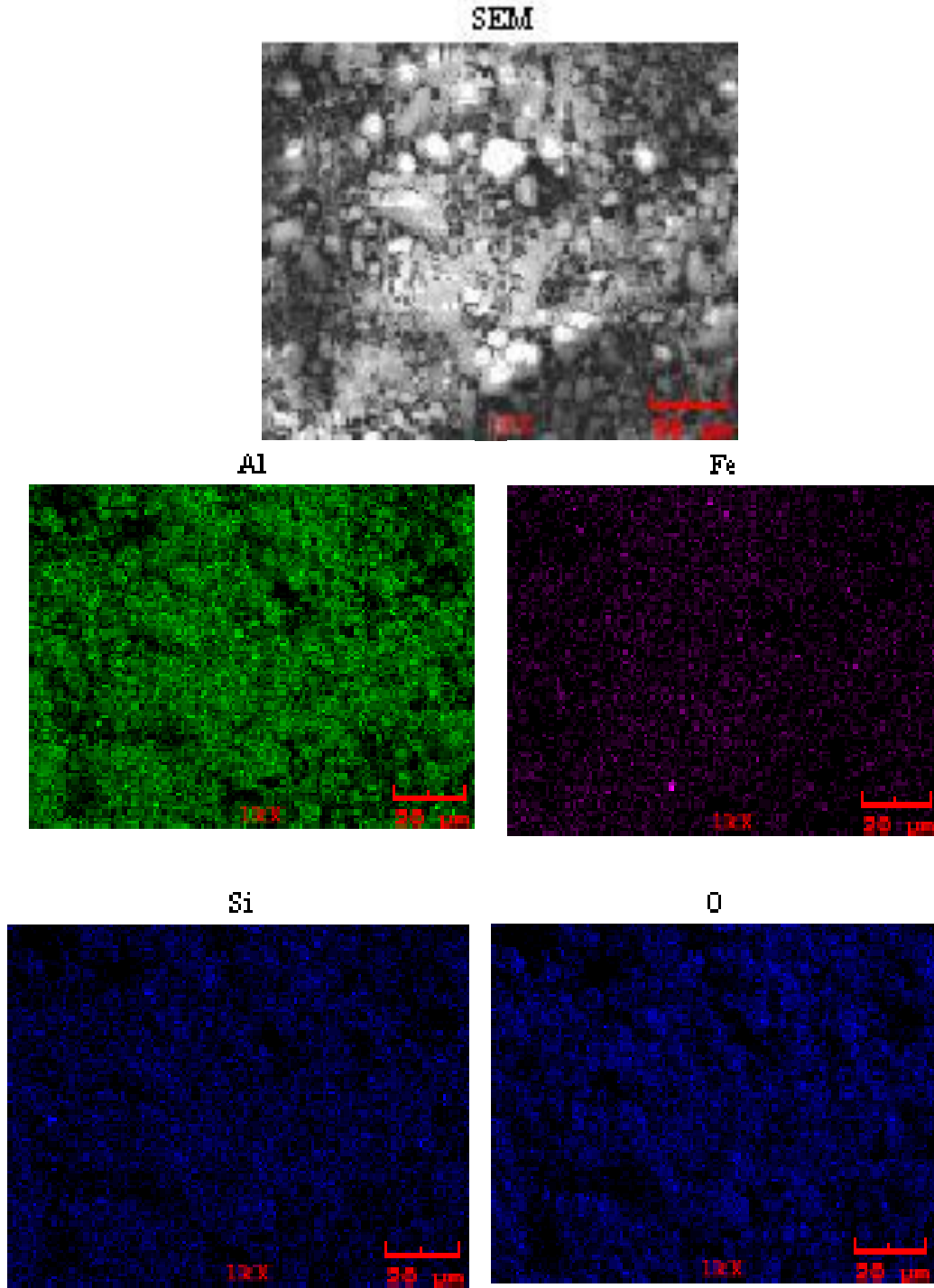
Şekil 4.1. (a)Orijinal, (b)600 devir/dakika dönme hızında 75 dakika aktive edilmiş Muğla numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 4.1 den görüldüğü gibi halkalı değirmende ön öğütme işleminin de katkısı ile orijinal Muğla boksitinin 10 µm altı ve üstü olmak üzere geniş bir tane dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Fakat genellikle tanelerin 10 µm ve üstü boyutlarında olduğu görülmektedir. Halbuki 600 devir/dakika değirmen hızında 75 dakika aktivasyon sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, tanelerin oldukça ufalandığı ve tane boyut dağılımının hem daha homojen hale geldiği, hem de tamamının 10 µm altına öğütüldüğü ve pülverize hale geldiği görülmektedir. Hatta tanelerin büyük kısmının çok küçük (yaklaşık 1 µm) hale geldiği, aktivasyonun etkisiyle de kısmen aglomere hale gelmeye başladığı anlaşılmaktadır. Aynı numunelerin SEM analizi yardımıyla, mapping (haritalama) yönteminin kullanımı ile Al, Fe ve Si'un aktivasyon öncesi ve sonrası yapıdaki dağılımları da incelenmiş ve aşağıda Şekil 4.2. ve Şekil 4.3. de verilmiştir.

Şekillerden görüldüğü gibi aktivasyon öncesi belirli bölgelerde yoğunluk arz eden Al, Fe ve Si'un aktivasyon sonrası daha homojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Partiküllerin ufalması ile tanelerin serbestleştiği, böylece cevhere uygulanacak ister pirometalurjik isterse hidrometalurjik proses için daha uygun bir fiziksel hale geldiği ifade edilebilir.



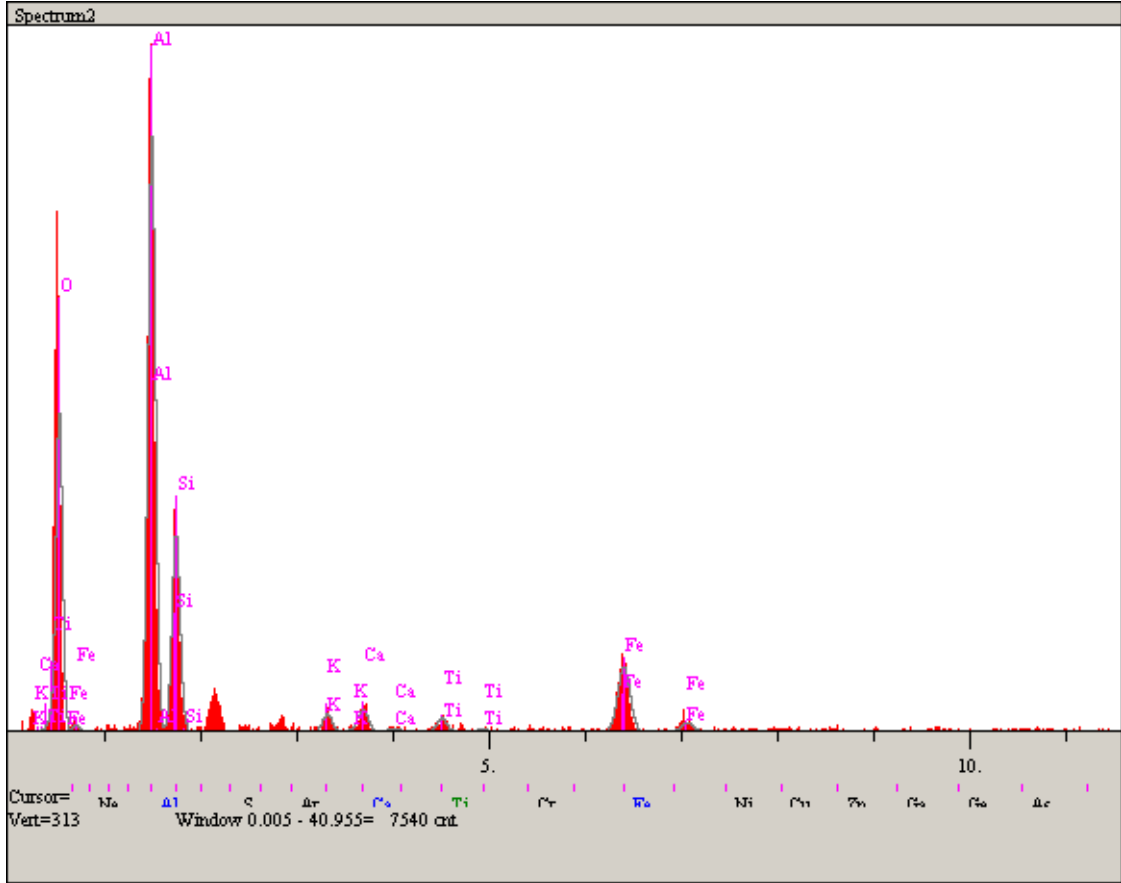
Şekil 4.2. Orijinal Muğla boksitinin mapping görüntüleri



Şekil 4.3. 600 dev/dak 75 dak aktive edilmiş Muğla boksitinin mapping görüntüleri

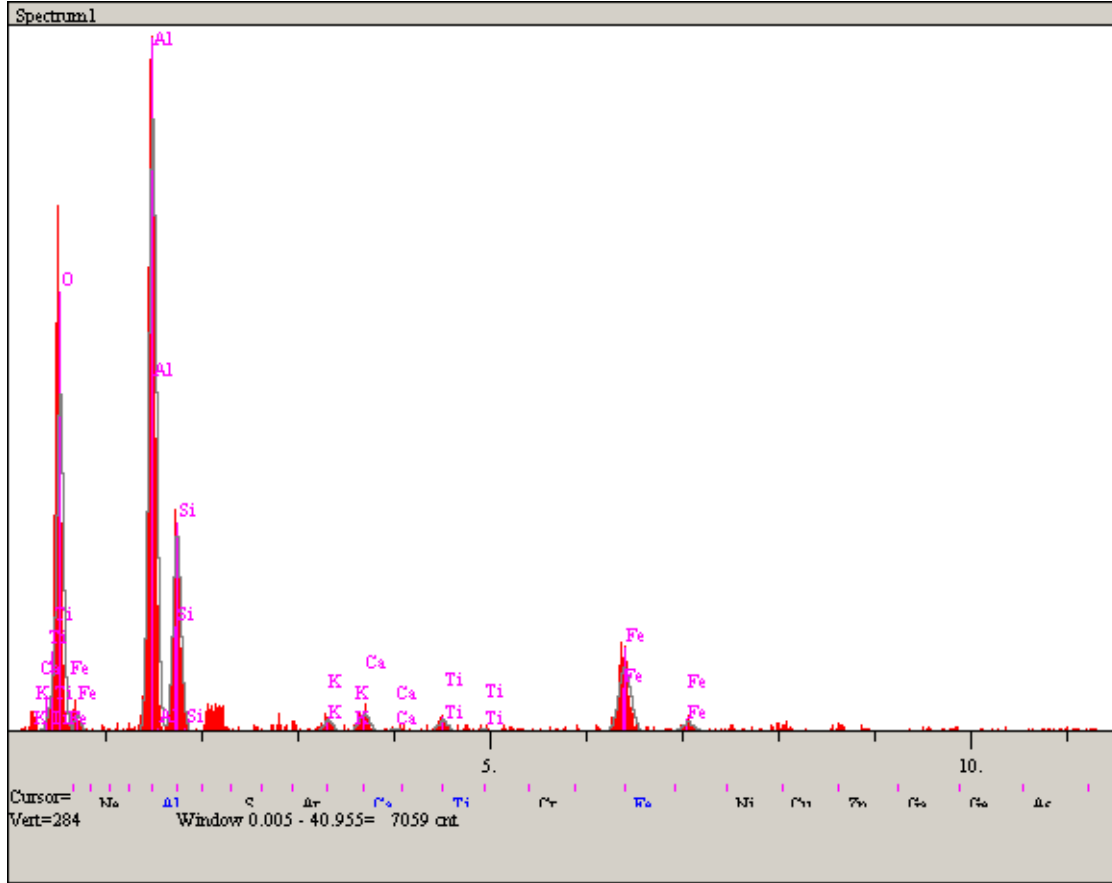
Aktive edilmiş ve edilmemiş numunelere EDS analizi de gerçekleştirilmiş olup, elde edilen grafikler Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de verilmiştir.





<i>El.</i>	<i>Line</i>	<i>Intensity</i> (c/s)	<i>Error</i> 2-sig	<i>Conc</i>	<i>Units</i>	
O	Ka	121.52	6.970	52.167	wt.%	
Al	Ka	263.89	10.271	24.845	wt.%	
Si	Ka	92.10	6.068	10.170	wt.%	
K	Ka	9.48	1.947	0.947	wt.%	
Ca	Ka	12.79	2.261	1.320	wt.%	
Ti	Ka	7.59	1.742	0.980	wt.%	
Fe	Ka	45.29	4.255	9.572	wt.%	
				100.000	wt.%	<b>Total</b>

Şekil 4.4. Orijinal Muğla boksitinin EDS analiz değerleri



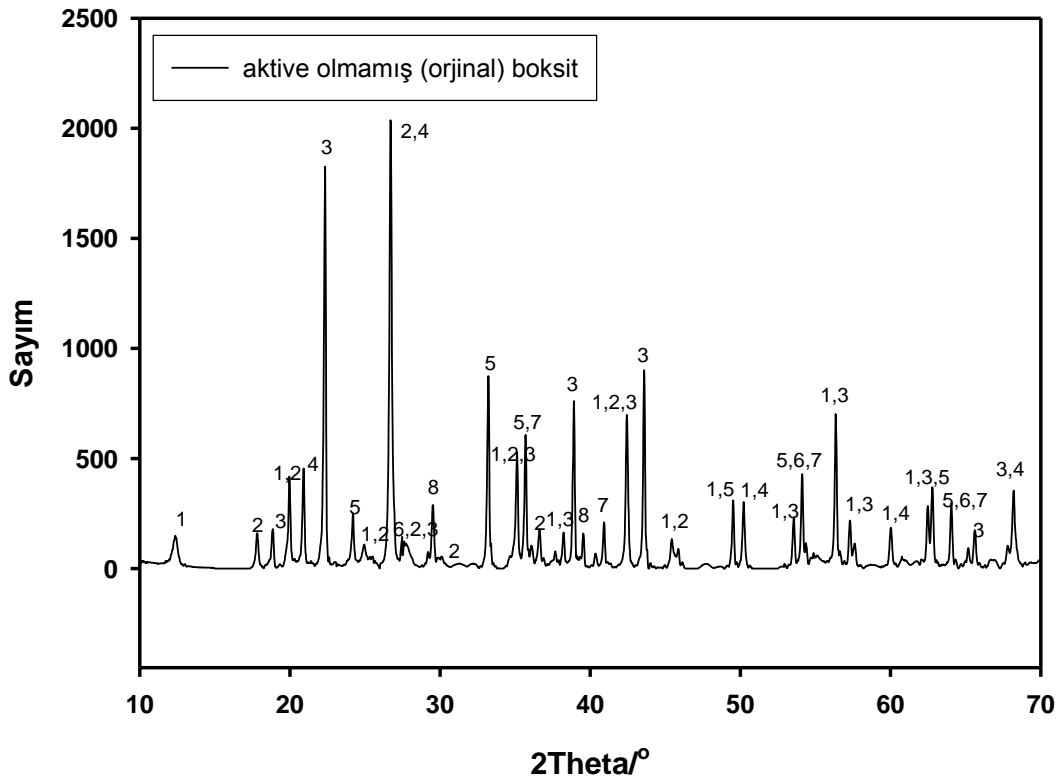
<i>El.</i>	<i>Line</i>	<i>Intensity</i> (c/s)	<i>Error</i> 2-sig	<i>Conc</i>	<i>Units</i>
O	Ka	117.00	6.838	52.896	wt.%
Al	Ka	246.03	9.917	25.139	wt.%
Si	Ka	83.50	5.777	10.052	wt.%
K	Ka	5.70	1.510	0.619	wt.%
Ca	Ka	9.45	1.943	1.058	wt.%
Ti	Ka	6.19	1.573	0.867	wt.%
Fe	Ka	40.80	4.038	9.368	wt.%
				100.000	wt.%
					<b>Total</b>

Şekil 4.5. 600 dev/dak 75 dak aktive edilmiş Muğla boksitinin EDS analiz değerleri

Şekiller incelendiğinde elde edilen spektrumlarından, numunede Al, Fe, Si, K, Ca, O, C ve Ti olduğu anlaşılmaktadır. Orijinal numunenin spektrumları, numunede en çok Al ve Fe olduğunu göstermektedir. Bu elementlere ait çeşitli bileşikler, yapılan X-ray analizinde tespit edilmiş ve bu veriler X-ray analizi tarafından da doğrulanmıştır. Aynı benzer sonuç aktive edilmiş numunenin EDS analizinde de görülmektedir

#### 4.2.2. Mekanik aktivasyonla sağlanan yapısal değişimler

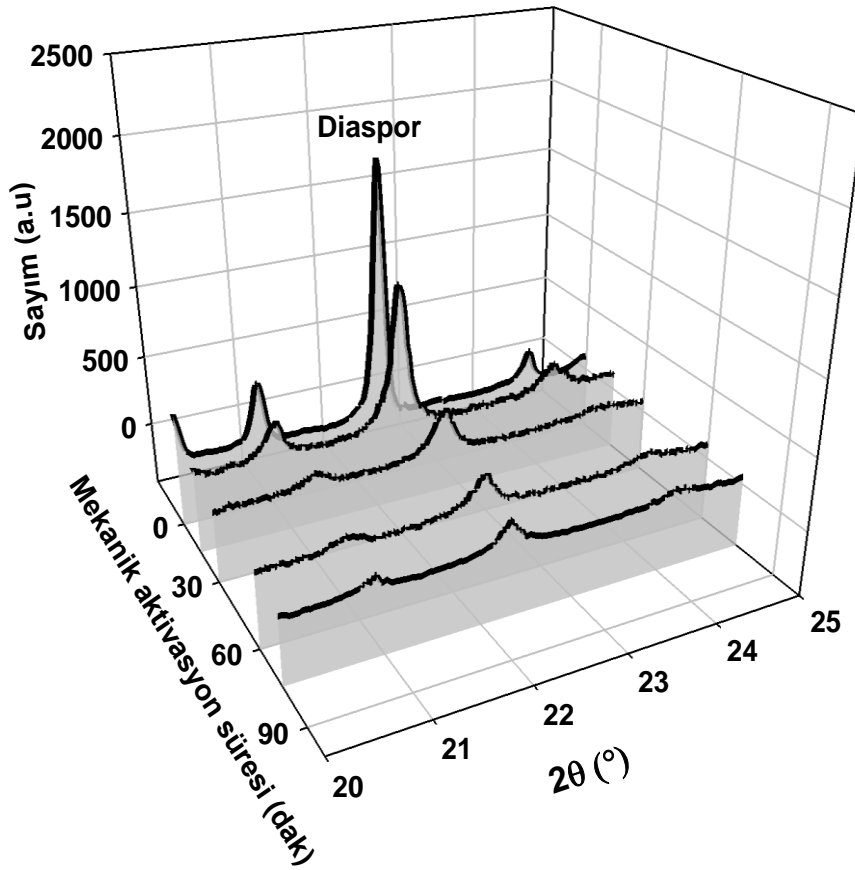
Şekil 4.6 da orijinal, diğer bir ifadeyle mekanik aktive edilmemiş boksitin X-ışınları difraksiyon analizi verilmiştir. Analiz incelendiğinde diasporla birlikte cevherde kaolinit, illit, kuartz, hematit, rutil gibi yapılarda bulunmaktadır.



Şekil 4.6. Orijinal boksit numunesinin X-ışınları difraksiyon analizi [1 Kaolinit  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ; 2 İllit  $K(Al_4Si_2O_9(OH)_3)$ ; 3 Diaspor  $AlO(OH)$ ; 4 Kuartz  $SiO_2$ ; 5 Hematit  $Fe_2O_3$ ; 6 Rutil  $TiO_2$ ; 7 Demir Mangan Oksit Hidroksit  $(Fe_{0.67}Mn_{0.33})OOH$ ; 8 Kalsit  $CaCO_3$ ]

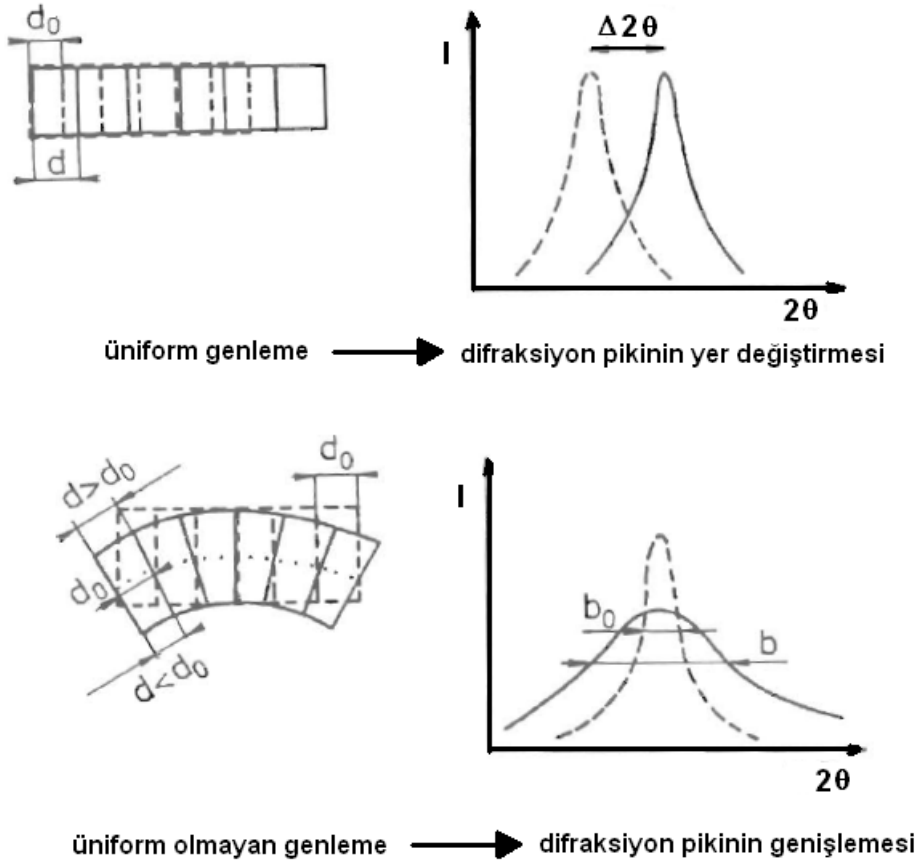
Aktive edilmemiş ve sırasıyla 15 ve 75 dakika süreyle mekanik aktive edilmiş diasporik boksitin X-ışını difraksiyon analizi Şekil 4.7 de verilmiştir. Aktive edilmiş ve aktive

edilmemiş boksit numunesinin pikleri karşılaştırıldığında, bütün difraksiyon pikleri mekanik aktivasyon işlemi sonrasında kısılmıştır. Bunun nedeni boksit yapısındaki kısmi amorflaşma ve yapısal düzensizliklerin artmasıdır. Literatürde (Balaz, 2000a; Küçük, 2006a ve 2006b) mekanik aktivasyonun mineral partiküllerinde amorflaşma sağladığı ifade edilmiştir. Tromans ve Meech (1999, 2001) mekanik aktivasyon işleminin çok sayıda dislokasyon oluşumuna neden olduğunu, bunun da uzun mesafeli latis periyodikliğinde azalmaya önderlik ettiğini belirtmişlerdir. Uzayan öğütme işlemleri sonrasında X-ışını paternlerindeki difraksiyon piklerinde azalma ve kaybolmaların meydana gelmesiyle bu durumun yarı-kararlı bir amorf fazın oluşumu olarak sunulabileceğini de ifade etmişlerdir.



Şekil 4.7. Orijinal Muğla boksiti ile birlikte farklı sürelerde (15, 30, 60 ve 75 dak) mekanik aktivite edilmiş boksit numunelerinin XRD analizi

X-Işını difraksiyonu, kalitatif ve kantitatif faz analizlerinin, kristal yapı parametrelerinin hesaplanması yanında kristal boyutu ve latis distorsiyonlarının tespit edilmesinde de geniş şekilde kullanılmaktadır. Mekanik aktivasyonla katı yapılarda oluşturulan değişimlerin araştırılmasında da bu metottan yararlanılmaktadır. Bu değişimler, Şekil 4.8 de gösterildiği gibi difraksiyon piklerinin kayması ve/veya genişlemesi şeklinde kendini göstermektedir.

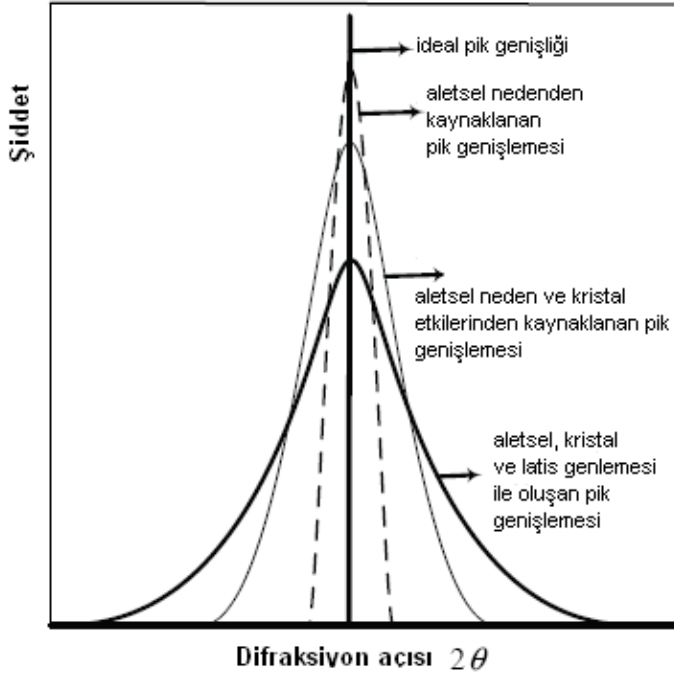


Şekil 4.8. X-Işını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi (Pourghahramani, 2006a).

Şekil 4.8 den görüleceği üzere, difraksiyon piklerindeki yer değişimi yapıda gerçekleşen uniform genlemenin (makro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşirken piklerdeki genişleme üniform olmayan genlemelerin (mikro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşmektedir (Pourghahramani, 2006a).

Pourghahramani (2006a) benzer şekilde mekanik aktive edilmiş malzemelerde plastik deformasyonun oluştuğunu, kristal yapının düzensizleştiğini yani latis distorsiyonunun oluştuğunu, ayrıca latis hataları ve amorflaşmanın meydana geldiğini ve yapıda dislokasyon

yoğunluğunun arttığını ifade etmiştir. Bu araştırmacı ideal pikin düz bir dikey çizgiden ibaret olduğunu (Bkz Şekil 4.9), ancak aletsel kaynaklardan, kristal hataları ve latis genişlemesinden difraksiyon pikinin boyunun kısalıp genişleme gösterdiğini ifade etmiştir.



Şekil 4.9. Difraksiyon pikinin genişlemesinin nedenleri (Pourghahramani, 2006a)

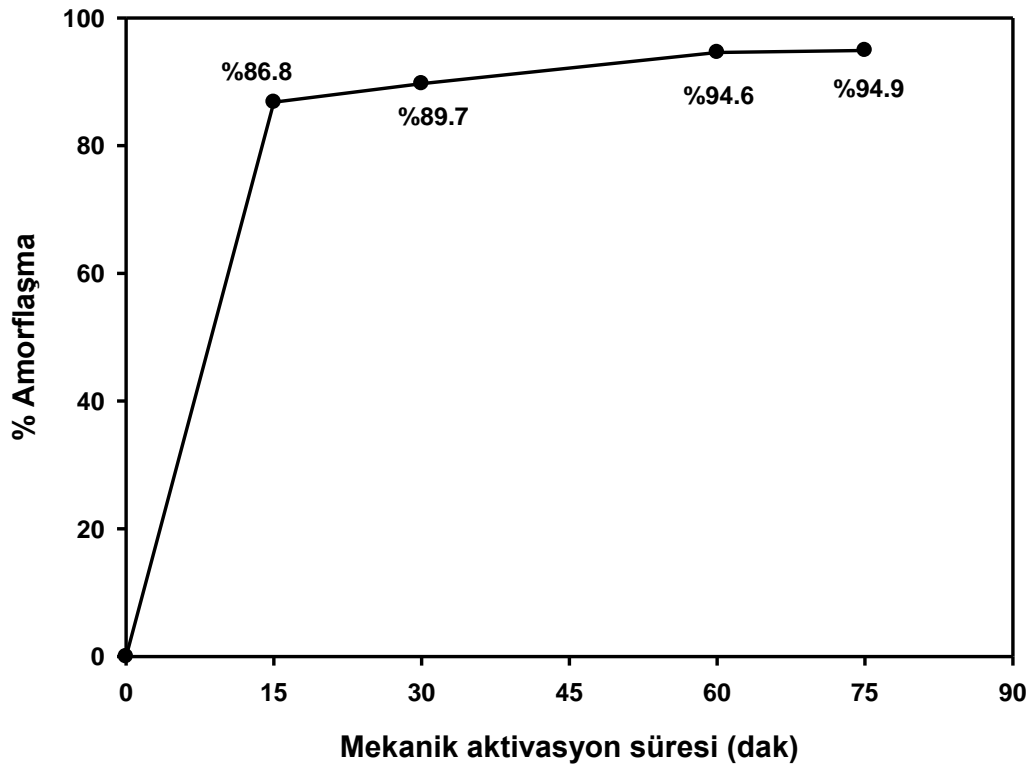
Pourghahramani ve Forssberg (2006b) hematit üzerine yaptıkları çalışmada mekanik aktivasyonla sağlanan kristal yapısındaki değişimlerin X-ışını difraksiyon pikleri üzerindeki etkilerini ortaya koymuşlardır. Burada da pik boylarında kısalma, piklerde genişleme ve bir miktar pik kaymaları gözlenmiştir.

Mekanik aktive edilmiş Muğla boksitindeki diasporun “Amorflaşma derecesi (%A)” denklem (3.1) ile hesaplanmıştır (Balaz, 2000a; Küçük, 2006a ve 2006b; Tkacova, 1989);

$$A = \left( 1 - \frac{B_0 \cdot I_X}{B_X \cdot I_0} \right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

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

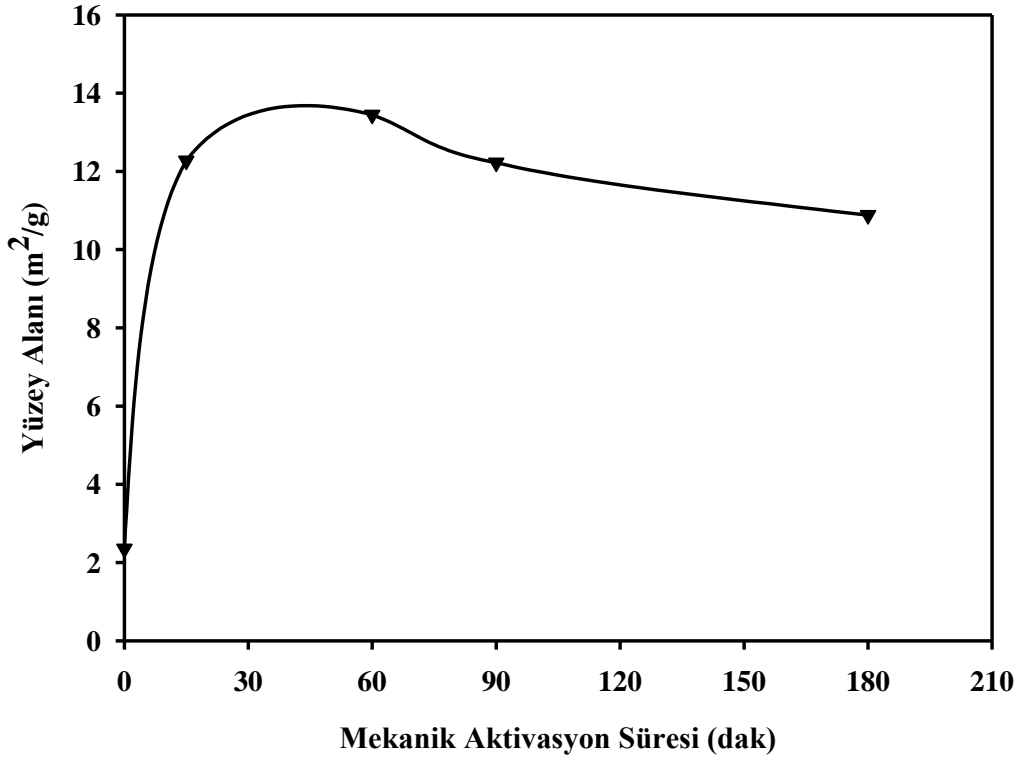
Amorflaşma derecesinin tespiti için aktive edilmemiş orijinal, 15, 30, 60 ve 75 dakika mekanik aktive edilmiş boksit numunelerindeki diasporların en yüksek tek piki göz önüne alınmıştır. Bunun temel nedeni, bu pikte diğer bileşenlerin pikleri ile çakışma olmamasıdır. 2 Theta 22,323 değerine karşılık gelen pik göz önüne alındığında 15 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında yaklaşık olarak %86,8 lik bir amorflaşma, 30 dakikalık mekanik aktivasyon sonunda %89.7 lik amorflaşma, 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonunda %94.6 lik amorflaşma ve 75 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında da yaklaşık %94.9 luk bir amorflaşma sağlanmıştır. 300 dakikalık mekanik aktivasyon işlemi sonunda bu 2theta açısındaki pik gözlenmemektedir. Dolayısıyla bu pik değeri göz önüne alındığında %100 e varan bir amorflaşma olduğu kabul edilebilir. Şekil 4.10 da mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak boksitteki diaspor yapısındaki amorflaşma yüzdesi verilmiştir.



Şekil 4.10. Mekanik aktivasyon süresine bağlı Muğla boksitinin diaspor yapısındaki amorflaşma yüzdesi

Şekil 4.11 de orijinal boksitle birlikte farklı sürelerde (15, 60, 90 ve 180 dakika) mekanik aktive edilmiş boksitin yüzey alanı analizi (BET) verilmiştir. Şekil incelendiğinde başlangıç yüzey alanı yaklaşık  $2,35 \text{ m}^2/\text{g}$  olan orijinal boksitin, 15 dakikalık mekanik aktivasyon

sonrasında 12,27 m<sup>2</sup>/g, 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında ise 13,45 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. 60 dakika sonrasında artan öğütme sürelerine yüzey alanının sabit kalması ya da çok az düşüş göstermesi, partiküllerin aglomerasyon eğilimi göstermesi nedeniyledir.

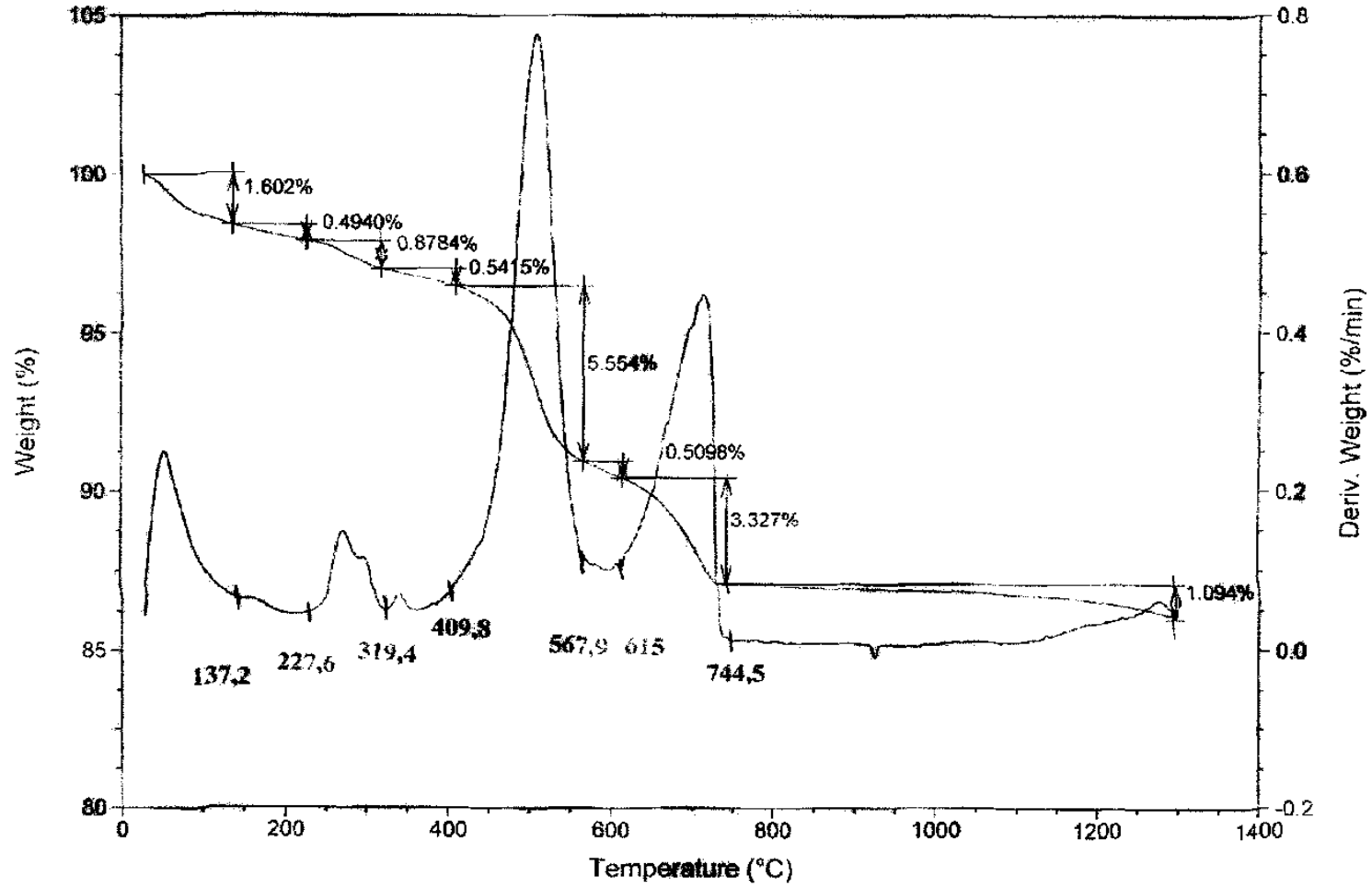


Şekil 4.11. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş Muğla boksit numunelerinin yüzey alanı (BET) analizi

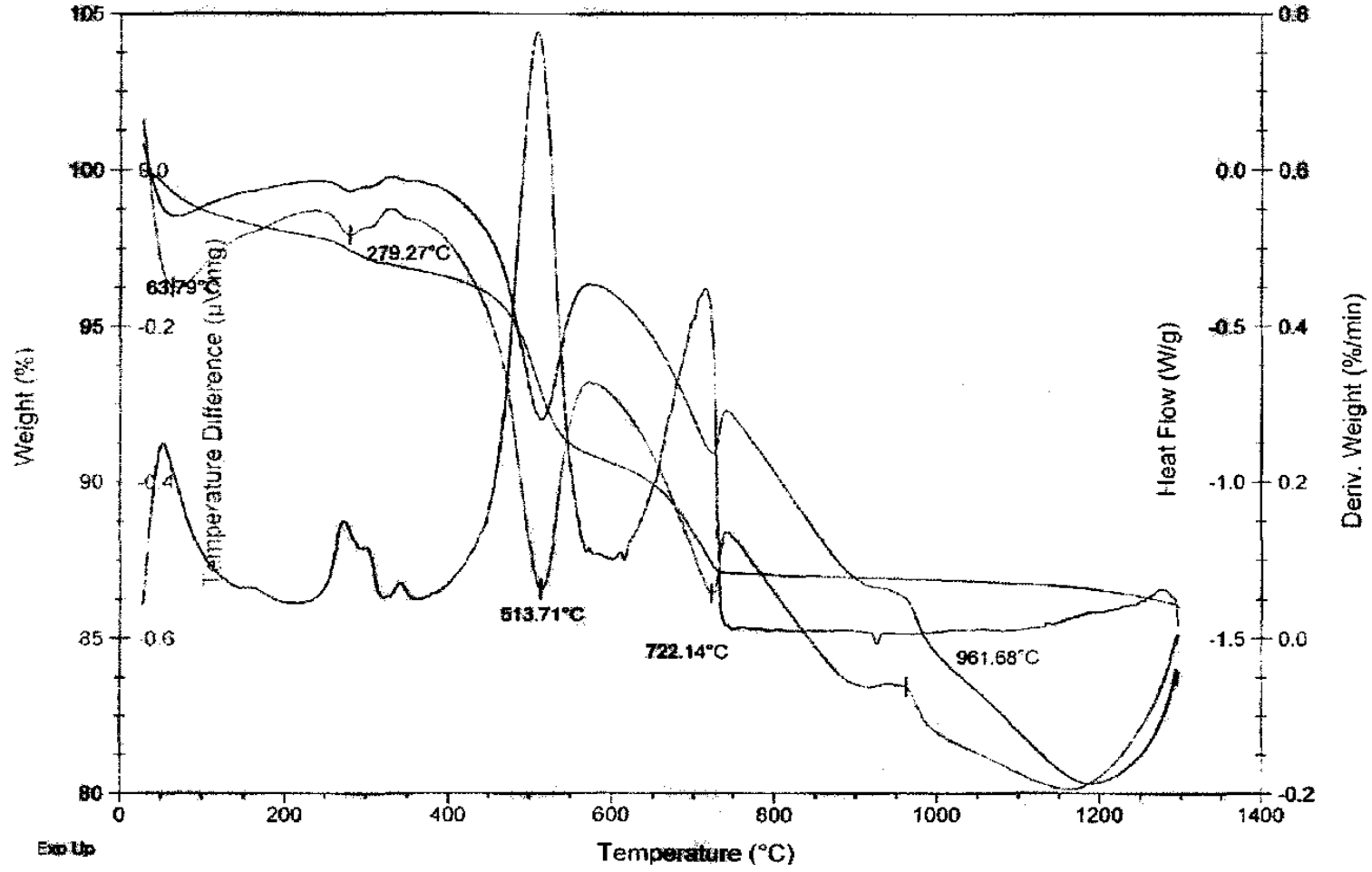
#### 4.2.3. Mekanik aktivasyonun Muğla boksitinin termal dekompozisyonuna etkisi

Muğla boksitinin termal dekompozisyon çalışmaları orijinal numune ve aktive edilmiş olan numuneler ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12 de orijinal Muğla boksitinin TG-DTG, Şekil 4.13 de ise TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri simültane olarak verilmiştir. Şekil 4.12 de TG-DTG eğrilerinden görüldüğü gibi ağırlık kaybı çok adımlı reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Ağırlık kaybının artan ısıtma hızı ile sürekli devam ettiği ve bu olayın oda sıcaklığından itibaren final sıcaklığı olan 1300 °C'ye kadar artan ve yavaşlayan hızlarla sürdüğü anlaşılmaktadır.





Şekil 4.12. Orijinal Muğla boksitin DTG ve TG grafiği



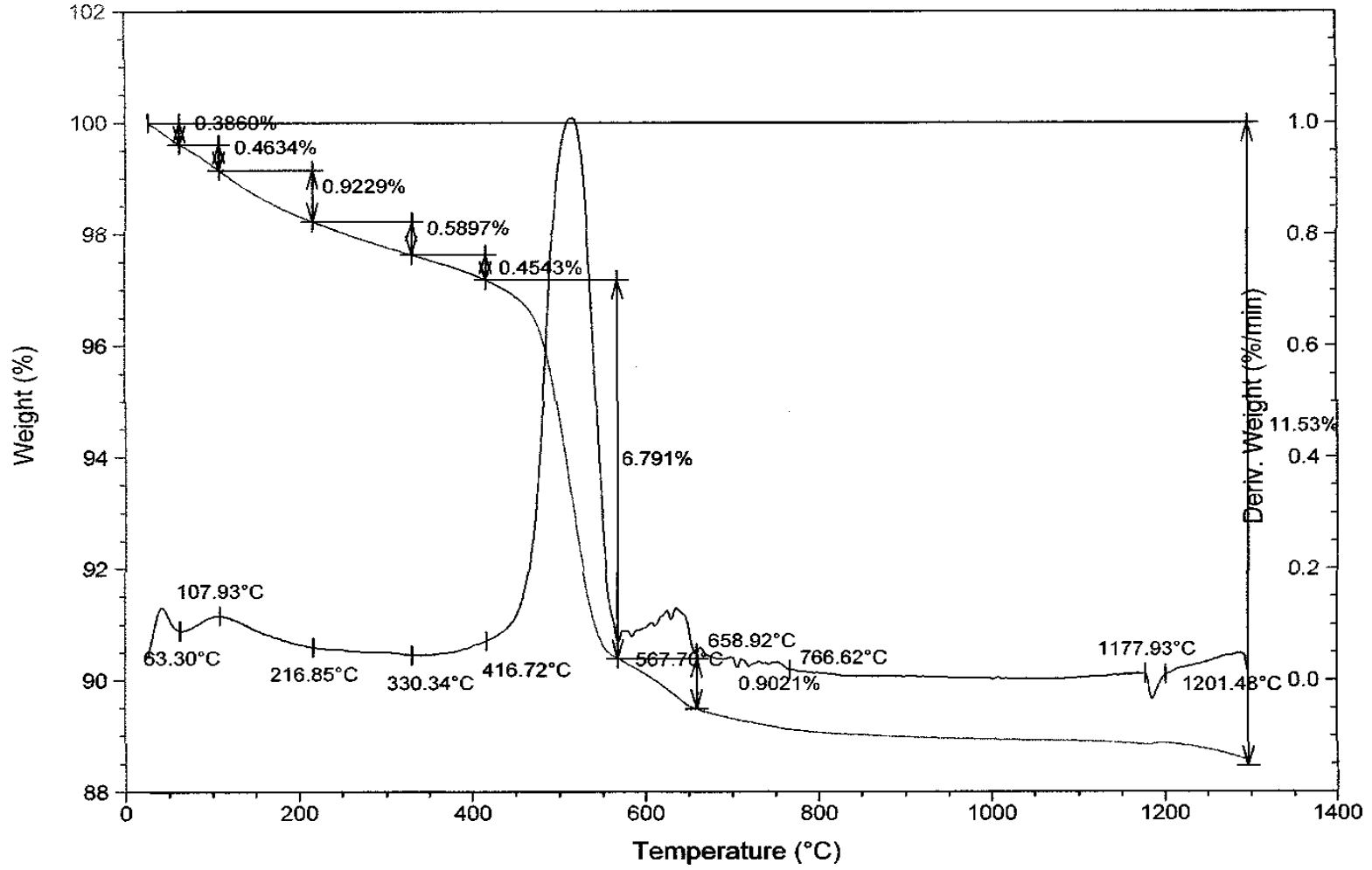
Şekil 4.13. Orijinal Muğla boksitinin TG-DTG-DTA-DSC grafiği

Ağırlık kaybının büyük kısmı yaklaşık 410–745 °C’ler arasında meydana gelmekte olup, toplam % 14,00 lük ağırlık kaybının % 9,391 i bu esnada meydana gelmektedir. Bu da toplam ağırlık kaybının % 67,08 inin yaklaşık bu sıcaklık aralığında meydana geldiğini göstermektedir. 409,8 °C’ye kadar ise % 3,516 lık bir ağırlık kaybı oluşmuştur. Bu ise toplam kaybın % 25,114 ünü oluşturmaktadır. 137,2 °C’ye kadar numunede mevcut fiziksel nem çıkmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra ise bozunma hadiseleri sonucu ağırlık kayıpları oluşmuştur. Bozunmalar, numunelerdeki kimyasal suların çıkışı, dehidratasyon ve dekompozisyon hadiseleri sonucunda meydana gelmekte olup, 409,8 °C’ye kadar yavaş, sonrasında 744,5 °C’ye kadar ise hızlı bir şekilde meydana gelmiştir. Daha sonra ağırlık kaybı ise 1300 °C’ye kadar yavaş bir şekilde devam etmiştir.

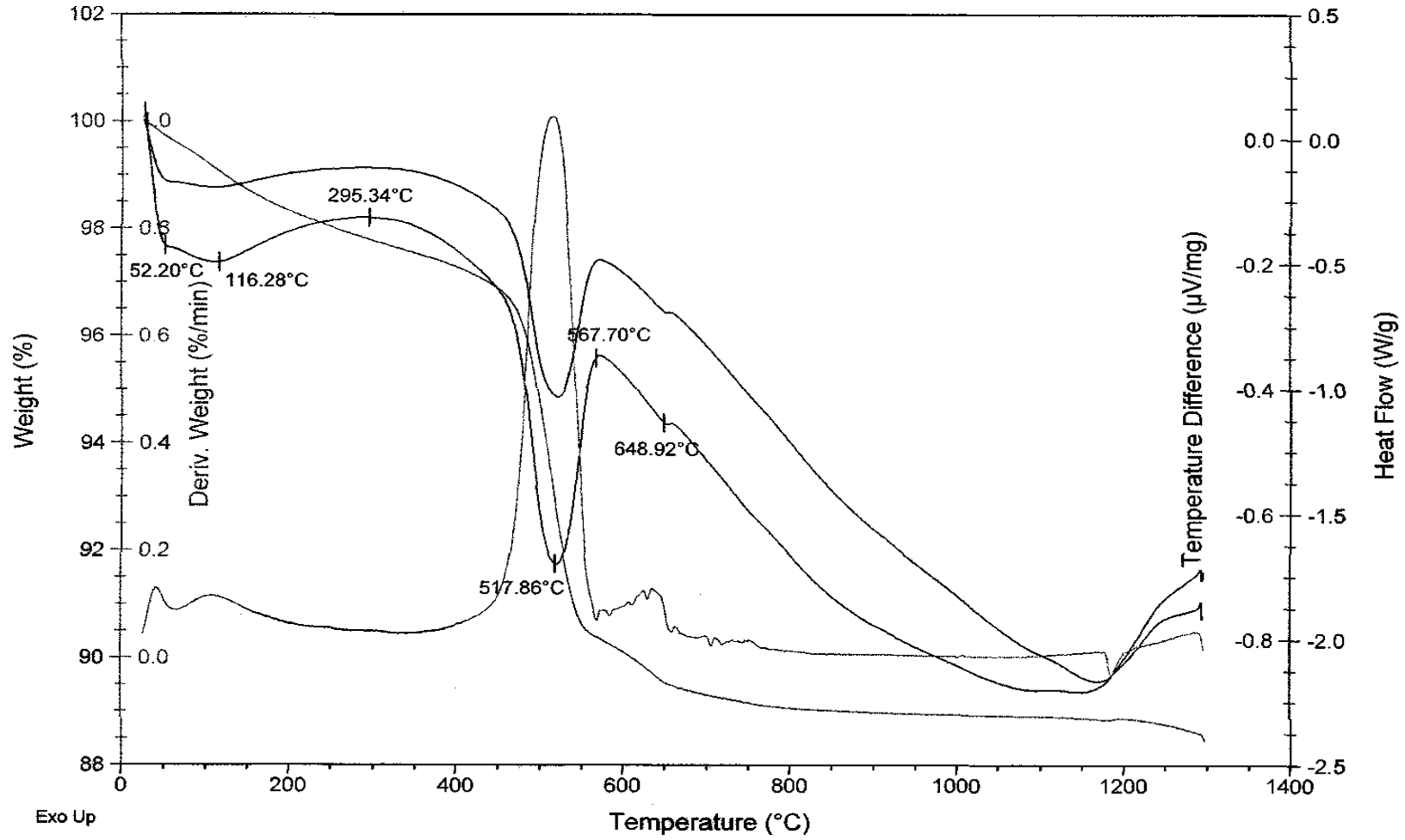
Şekil 4.13 deki TG-DTG-DTA-DSC eğrilerinden görüldüğü gibi en büyük ağırlık kaybı DTA da 513,71 °C de görülen endotermik pik sonucu oluşmuştur. DTG de 409,8–567,9 °C aralığında ısı alarak meydana gelen bu olay esnasında, % 5,554 lük ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu olayın, boksitte varlığı Şekil 4.6 daki X-ışını eğrisi ile de belirlenen diasporitin bozunmasından (dehidratasyonundan) kaynaklandığı ve illittin dehidratasyonunun da bir kısmının buna eşlik etmesinden kaynaklandığı ileri sürülebilir (Alp, 1996; Laskou, 2006). İkinci en büyük kayıp 722,14 °C’deki endotermik pikten kaynaklanmaktadır. Bu reaksiyon ise DTG de 615.0–744,5 °C’ler arasında gözükmekte olup, numunede % 3,327’lik kayba neden olmaktadır. Bunun ise, boksitteki illitin dehidratasyonundan meydana geldiği, aynı zamanda X-ışını analizinde az miktarda varlığı tespit edilen kalsitin dekompozisyonunun da buna paralel olarak oluşmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır (Alp, 1996). Bu iki pikin arasında ağırlık kaybının devam ettiği fakat bunun bir pik olarak görülmediği anlaşılmaktadır. Bu % 0,5098 lik bir ağırlık kaybının kaolinitten ileri geldiği ifade edilebilir. Başlangıçta 137.2 °C ye kadar süren ve 63,79 °C de maksimum veren endotermik pik sonucu cevherdeki fiziksel su çıkmaktadır. Bu numunede % 1.602 lik bir kayba neden olmaktadır. Bu aşamadan sonra 409.8 °C ye kadar süren kademeli ağırlık kaybı DTA da 279,27 °C’de endoterm vermektedir. DTG de 137.2–409.8 °C aralığında olduğu gözlenen kademeli ağırlık kayıpları sonucu numunede % 1.9139’luk bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu aşamalarda illitteki zayıf bağlı kimyasal sular ile muhtemelen az miktarda var olabilecek gibsitin dehidratasyonundan ileri gelmektedir (Alp, 1996; Laskou, 2006). X-ışını analizinde az miktardaki bileşiklerin belirlenememesi nedeni ile X-ışınları eğrisinde gözlenememiş olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca DTA ve DSC de 961,68 °C de görülen ekzotermik pik ise kristal

yapıda yeni bileşiklerin teşekkül ettiğini göstermektedir. Bu pikin, kaolinit ve illitin dekompozisyonu sonucu oluşan yeni kristal yapılu bileşiklerden kaynaklanmış olacağı ileri sürülebilir (Cebeci, 2007).

Şekil 4.14 de boksitin 200 devir/dakika dönme hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunenin TG-DTG eğrileri verilmiştir. Şekil 4.14 deki TG eğrisinden görüldüğü gibi ağırlık kaybının orijinal cevhere göre daha az kademeli reaksiyonlar sonucu oluştuğu görülmektedir. Toplam ağırlık kaybı % 11, 53 tür. Ağırlık kaybının artan ısıtma hızı ile bazen yavaş bazen hızlı bir şekilde sürekli devam ettiği, bazı bölgelerde durakladığı, ama olayın oda sıcaklığından itibaren final sıcaklığı olan 1300 °C'ye kadar dinamik bir şekilde sürdüğü anlaşılmaktadır. 417–659 °C'ler arasında % 7,6931 lik bir ağırlık kaybı meydana gelmekte olup, toplam ağırlık kaybının % 66,7 si bu esnada meydana gelmektedir. 416,72 °C'ye kadar ise % 2,8163 lük bir ağırlık kaybı oluşmuştur. Bu ise toplam kaybın % 24,43 ünü oluşturmaktadır. 107,93 °C'ye kadar numunede mevcut fiziksel nem çıkmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra ise numunedeki kimyasal suların çıkışı, dehidratasyon ve dekompozisyon hadiseleri sonucunda meydana gelmektedir. 409,8 °C'ye kadar daha yavaş, sonrasında ise 658,92 °C'ye kadar ise çok daha hızlı bir şekilde meydana gelmiştir. Fakat burada dikkati çeken bir özellik, 416,72 °C'ye kadarki ağırlık kaybı hızı orijinal numuneye göre daha fazladır ve orijinal numunede bu bölgede meydana gelen ağırlık kaybı TG eğrisinde 4 adımlı olarak gözükürken, burada sanki tek adımlı imiş gibi gözükmektedir. 200 d/d devir hızında 75 dk. aktivasyon ile fiziksel ve kimyasal su çıkışları sanki tek adımlı imiş gibi gözükmekte, böylece aktivasyon reaksiyonları hızlandırmaktadır. Orijinal numunede toplam % 14 ağırlık kaybı meydana gelmiş iken, bu numunede meydana gelen ağırlık kaybı % 11,53 e düşmüştür. Bunun ise, mekanik aktivasyon sırasında bilyaların çarpması, sürtünmesi ve darbe etkisi sırasında oluşan bölgesel sıcaklık artışlarından kaynaklanmaktadır. Çünkü orijinal numunede yaklaşık 410 °C ye kadar 3,516 lık ağırlık kaybı meydana gelirken, bu numunede ise % 2,816 lık ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Benzer durum en hızlı adımın gerçekleştiği bölgede de söz konusudur. Orijinal numunede 410–745 °C'ler arasında % 9,391 lik ağırlık kaybı meydana gelmiş iken, aktive edilmiş bu numunede ise yaklaşık 417–767 °C'ler arasında % 8,065 lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Görüldüğü gibi daha geniş sıcaklık aralığında daha düşük ağırlık kaybı oluşması, aktivasyonun yukarıda belirtilen etkisinden kaynaklandığını da ispatlamaktadır.



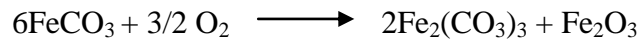
Şekil 4.14. Boksitin 200 dev/dak 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG grafiği



Şekil 4.15. Boksitin 200 dev/dak 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG-DTA-DSC grafiği

Şekil 4.15 de boksitin 200 devir/dakika gezegensel bilyalı değirmen devir hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri simültane olarak verilmiştir. Eğrilerden görüldüğü gibi ağırlık kaybı artan sıcaklık ile hızla artmaktadır. Aktive edilmiş numunede DTA ve DSC de oluşan belirgin piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 52,2 116,28, 517,86 ve 648,92 °C dir. Orijinal numunede ise belirgin endotermik pikler 63,79, 279,27, 513,71 ve 722,14 °C olarak ortaya çıkmış idi. Mevcut bu dört pikin bir tanesi hariç diğerlerinin pik sıcaklıkları düşerken, diğerinin ise pik sıcaklığı pek değişmeyerek hemen hemen sabit kalmıştır. Aktivasyonun özellikle daha düşük sıcaklıkta bozulan zayıf bağlı kimyasal suların çıkışına (orijinaldeki 279.27 °C deki pik üzerine) son derece yüksek bir etkide bulunduğu açıktır. Ayrıca orijinalde DTA ve DSC de 961,68 °C de görülen küçük bir ekzotermik pik ise burada gözlenememiştir.

Şekil 4.16 da boksitin 600 devir/dakika dönme hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunenin TG-DTG eğrileri verilmiştir. Şekil 4.16 daki TG eğrisinden görüldüğü gibi ağırlık kaybının orijinal cevhere göre daha az kademeli reaksiyonlar sonucu oluştuğu, 200 devire göre ise çok daha hızlı meydana geldiği görülmektedir. Burada toplam ağırlık kaybı ise % 10,11 dir. Ağırlık kaybının artan ısıtma hızı ile son derece hızlı bir şekilde sürekli devam ettiği, oda sıcaklığından itibaren final sıcaklığı olan 1300 °C'ye kadar dinamik bir şekilde sürdüğü anlaşılmaktadır. Ancak burada farklı olarak DTG eğrisinde 607 °C de ağırlık artışı şeklinde gözükken küçük bir pik mevcuttur. Bu pik nedeniyle yaklaşık % 0,02 lik bir ağırlık artışı meydana gelmiştir. Bu durum 1–2 derecelik farkla DTA ve DSC eğrisinde de endotermik büyük bir pikin devamında, küçük ekzotermik bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Bunun ise karbonatlı bir demir bileşiğinden (muhtemelen siderit) kaynaklanabileceği anlaşılmaktadır (Sigmoid, 1979). Bu bileşiklerin X-ray eğrisinde görülmemesinin nedeni ise, cevherdeki miktarının muhtemelen çok az olmasından kaynaklanmaktadır. Muhtemelen bu bileşiğin bir kısmının şu reaksiyon sonucu hematit yapısına oksidasyonuyla ağırlık artışının oluşabileceği düşünülmektedir:



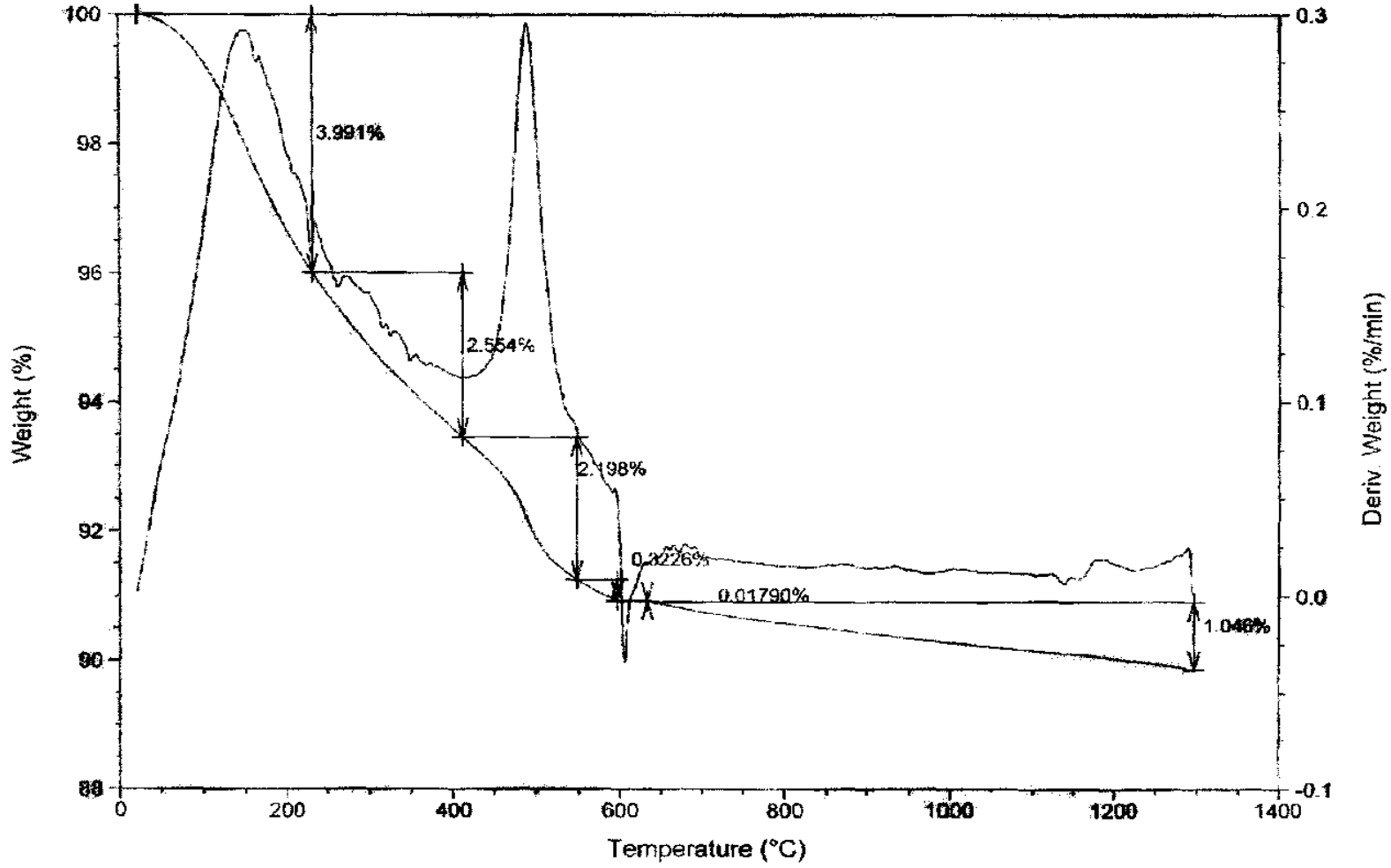
415–600 °C'ler arasında % 2,521 lik bir ağırlık kaybı meydana gelmekte olup, toplam ağırlık kaybının % 24,94 ü bu esnada meydana gelmektedir. 415 °C'ye kadar ise % 6,545 lik bir

ağırlık kaybı oluşmuştur. Bu ise toplam kaybın % 64,74 ünü oluşturmaktadır. Hâlbuki 200 devirde aktive edilmiş numunede ise 417–659 °C’ler arasında % 7,6931 lik bir ağırlık kaybı meydana gelmekte olup, toplam ağırlık kaybının % 66,7 si bu esnada meydana gelirken, 416,72 °C’ye kadar ise % 2,8163 lük bir ağırlık kaybı oluşmuş, bu da toplam kaybın % 24,43 ünü oluşturmakta idi. Buradan anlaşılan artan değirmen hızı, oluşan ağırlık kayıplarının sıcaklıklarını ciddi oranda düşürmüştür. Dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen dehidratasyon ve dekompozisyon sıcaklıkları ciddi oranda azalmıştır.

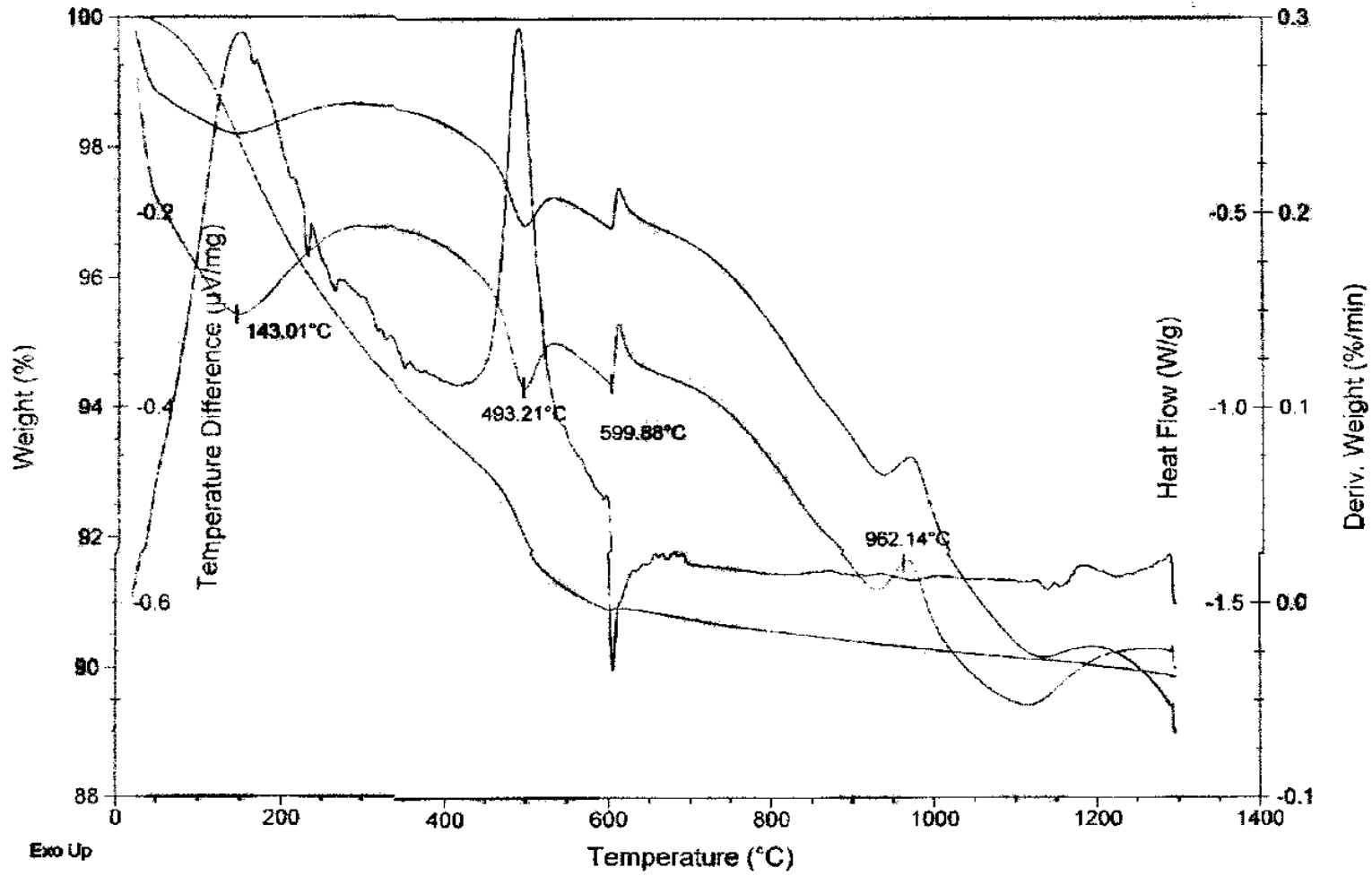
Aynı zamanda dikkati çeken bir başka husus artan aktivasyon hızı ile toplam ağırlık kaybının azalmasıdır. 200 devirde % 11,53 lük ağırlık kaybı, 600 devirde % 10,11’e düşmüştür. Bunun nedeninin ise daha önce de belirtildiği gibi, mekanik aktivasyon sırasında bilyaların birbiri ve numune ile çarpışması, sürtünmesi ve darbe etkisi sırasında oluşan bölgesel sıcaklık artışlarından dolayı numunede bir kısım ağırlık kayıplarının aktivasyon sırasında oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu numuneden oluşan fiziksel ve kimyasal su çıkışlarının birlikte düşük sıcaklıktan itibaren oluştuğu görülmektedir. Çünkü 200 °C’nin biraz üstündeki sıcaklıkta numunede yaklaşık % 4 lük bir ağırlık kaybı oluşmaktadır ki, bu toplam ağırlık kaybının % 39,6 sına tekabül etmektedir. Bu da, numunede oluşturulan kusurların, hasarın son derece yüksek olduğunu, bağ kuvvetlerinin son derece zayıfladığını ortaya koymaktadır.

Şekil 4.17 de boksitin 600 devir/dakika gezegensel bilyalı değirmen devir hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri simültane olarak verilmiştir. Eğrilerden görüldüğü gibi ağırlık kaybı artan sıcaklık ile hızla artmaktadır. Aktive edilmemiş numunede oluşan piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 63,79, 279,27, 513,71, 722,14 ve 961,68 °C iken 600 devirde aktive edilmiş numunedeki piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 143,01, 493,21, 599,88 ve 962,12 °C dir. Orijinal numunede 279.27 °C de görülen pik burada kaybolmuş ve ilk pikle birleşerek büyük bir pik şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu yüzden sanki ilk pikin sıcaklığı da artmış gibi gözükmiştir. Hâlbuki bozulan yapılar nedeni ile fiziksel su ile zayıf bağlı ve düşük sıcaklıkta uçan kimyasal sular birlikte aynı hızda çıktıklarından, tek bir pik vermişlerdir. Bu nedenle de ağırlık kaybı hızı orijinal numuneye göre son derece hızlı gerçekleşmiştir.





Şekil 4.16. Boksitin 600 dev/dak 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG grafiği



Şekil 4.17. Boksitin 600 dev/dak 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG-DTA-DSC grafiği

Orijinal numunede 513.71 °C de ortaya çıkan endotermik pik, 600 devirde aktive edilmiş numunede 493,21 °C de, 722,14 °C deki pik ise 599,88 °C de maksimum vermiştir. Buradan görüldüğü gibi pik endotermik pik sıcaklıklarında yaklaşık 20 ila 120 °C arasında değişen oranlarda bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun da nedeni, x-ray de görüldüğü gibi, bozulan kristal yapılar sonucu amorf yapıların daha kolay bozunması, aktivasyon sonucu oluşan hasarlı, kusurlu yapıların daha az enerji ile kolaylıkla parçalanabilmesidir (Alp, 1996; Laskou, 2006). En son görülen ekzotermik pik sıcaklığında pek bir değişim meydana gelmemiştir.

200 devirle 600 devirde yapılan aktivasyonlar karşılaştırılacak olursa, DTA ve DSC de oluşan belirgin endotermik piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 200 devirde 75 dakika aktive edilmiş numunede 52,2 116,28, 517,86 ve 648,92 °C iken, 600 devirde 75 dakika aktive edilmiş numunede ise sırasıyla 143,01, 493,21 ve 599.88 °C dir. 200 devirde ortaya çıkan ilk iki endotermik pik burada tek bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Bu yüzden de bu pik sıcaklığı yükselmiş gibi gözükmiştir. Bu pik hem fiziksel hem de artan oranda kimyasal suların çıkışını gösterdiğinden dolayı biraz daha sıcaklığı artmıştır. Diğer iki pikin sıcaklıkları ise düşmüştür. Bu iki pik sıcaklığındaki düşme yaklaşık 20 ve 50 °C dir.

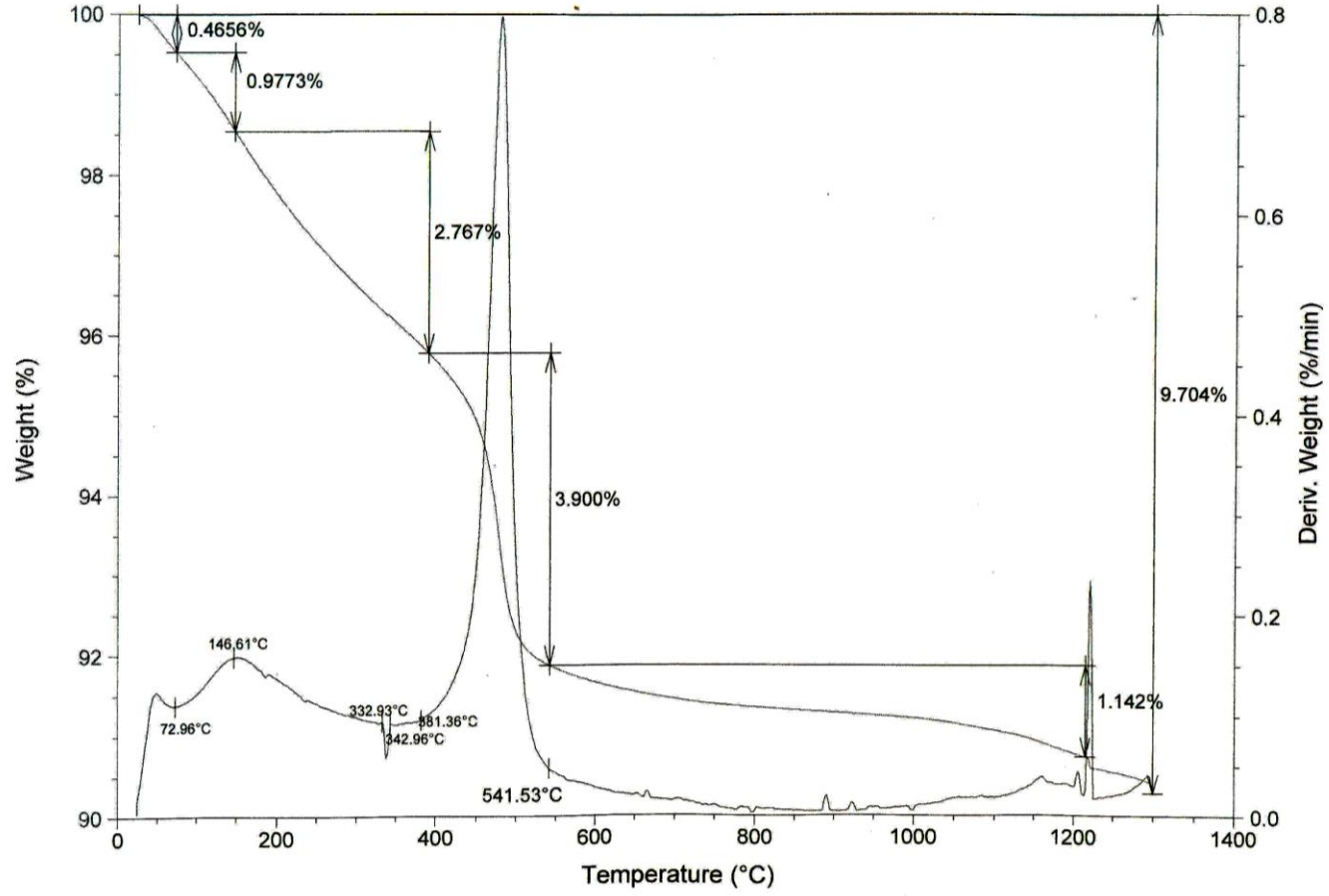
Gezegensel değirmende yapılan mekanik aktivasyon süresinin termal eğrilere etkisini gözlemlemek için, 600 devir/dk devir hızında 30 (Şekil 4.18 ve 4.19) ve 300 dk (Şekil 4.20-21) aktivasyon sürelerinde elde edilmiş boksitlerin termal eğrileri de aşağıda verilmiştir.

Şekil 4.18 deki TG eğrisinden görüldüğü gibi ağırlık kaybının orijinal cevhere göre daha az kademeli reaksiyonlar sonucu oluştuğu, 200 devire göre ise çok daha hızlı meydana geldiği görülmektedir. Burada toplam ağırlık kaybı ise % 9,691 dir. Ağırlık kaybının artan ısıtma hızı ile son derece hızlı bir şekilde sürekli devam ettiği, oda sıcaklığından itibaren final sıcaklığı olan 1300 °C'ye kadar dinamik bir şekilde sürdüğü anlaşılmaktadır. 389,7–541,53 °C'ler arasında % 3,905 lik bir ağırlık kaybı meydana gelmekte olup, toplam ağırlık kaybının % 40,30 u bu esnada meydana gelmektedir. 389,7 °C'ye kadar ise % 2,76 lik bir ağırlık kaybı oluşmuştur. Bu ise toplam kaybın % 28,48 ini oluşturmaktadır. 75 dakika aktivasyonda ise 415–600 °C'ler arasında % 2,521 lik bir ağırlık kaybı ile toplam ağırlık kaybının % 24,94 ü bu esnada meydana gelmekte iken, 415 °C'ye kadar ise % 6,545 lik bir ağırlık kaybı oluşmuştur. Bu ise toplam kaybın % 64,74 ünü oluşturmaktadır. Görüldüğü gibi 30 dakika aktive edilmiş

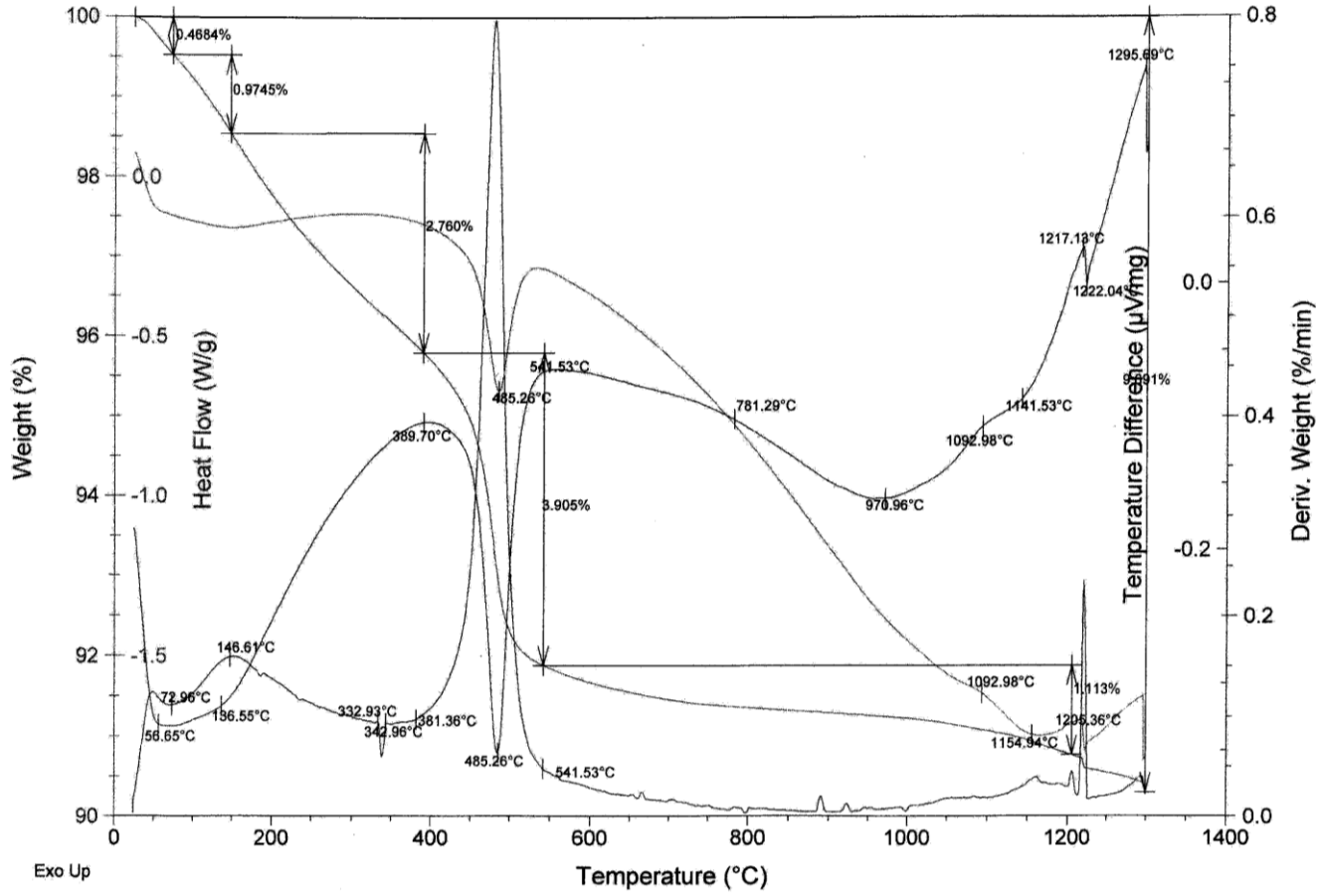
cevher ile 75 dakika aktive edilmiş cevherin sıcaklık bölgelerindeki termal davranışları birbirinin tersi gibidir. 75 dakika aktive edilmiş ağırlık kaybının en büyük kısmı 415 °C'ye kadar olan ilk kısımda meydana gelirken, 30 dakikalık aktivasyonda ise ikinci aşamada daha büyük kayıp meydana gelmektedir.

Şekil 4.19 daki eğrilerden görüldüğü gibi ağırlık kaybı, artan sıcaklık ile hızla artmaktadır. Aktive edilmemiş numunede oluşan bazı endotermik piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 279,27, 513,71 ve 722,14 °C iken, 600 devirde 30 dakika aktive edilmiş numunedeki piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 136,55 ve 485,26 °C dir. 600 devirde 75 dakika aktive edilmiş numunede oluşan pikler ise sırasıyla 143,01, 493,21 ve 599,88 °C dir. Aktivasyonla pik sıcaklıklarının ciddi anlamda azaldığı açıktır. Yalnız 30 ve 75 dakika aktivasyonların pik sıcaklıkları arasında pek fark söz konusu değildir. Hatta 30 dakikalık aktivasyonun büyük son tek piki, 75 dakikada küçük iki ayrı pik şeklinde ortaya çıkmıştır.

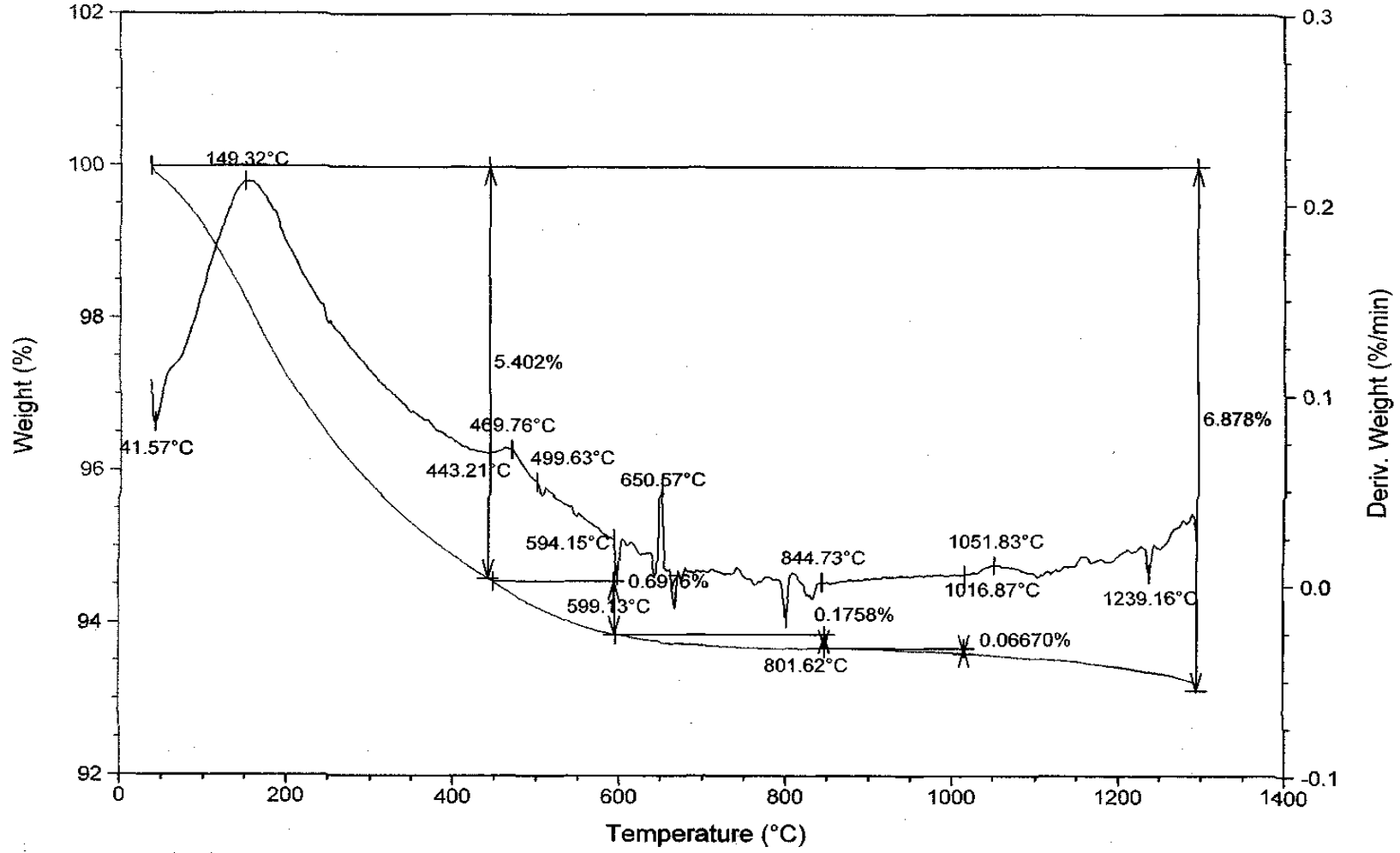
Şekil 4.20 de boksitin 600 devir/dakika dönme hızında 300 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunenin TG-DTG eğrileri verilmiştir. Şekil 4.20 de TG eğrisinden görüldüğü gibi ağırlık kaybı tek kademeli bir hale gelmiştir. Artan devirle azalan kademeler, 600 devirlik sabit değirmen hızında artan sürede iyice azalarak tek basamaklı şekle dönmüştür. 600 devirde 15 dk aktivasyonda iki basamaklı olarak gözüken TG eğrisi, 300 dk aktivasyonda tek kademeli halde gözükmemektedir. Ayrıca 600 devirde 15 dk. aktivasyonda toplam ağırlık kaybı ise % 10,11 iken, burada % 6,878 lik ağırlık kaybı oluşmuştur. Ağırlık kaybındaki bu ciddi düşüş numunedeki aktivasyon sırasındaki ciddi anlamda tahrip olan, bozulan kristal yapılardan bozunmaların aktivasyon sırasında dahi ciddi oranda gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca amorflaşan bu yapıların bozunmalarının da oldukça düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği de görülmüştür. Yaklaşık 443,21 °C'ye kadar numunede % 5,402 lik ağırlık kaybı oluşmaktadır ki, bu toplam kaybın % 78,6 sıdır. Bu rakam yukarıda bahsedilen ifadeyi son derece doğrulamaktadır. Buradan anlaşılan artan değirmen hızı ve aktivasyon süresi, oluşan ağırlık kayıplarının toplam % sini ve sıcaklıklarını ciddi oranda düşürmüştür. Dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen dehidratasyon ve dekompozisyon sıcaklıkları ciddi oranda azalmıştır.



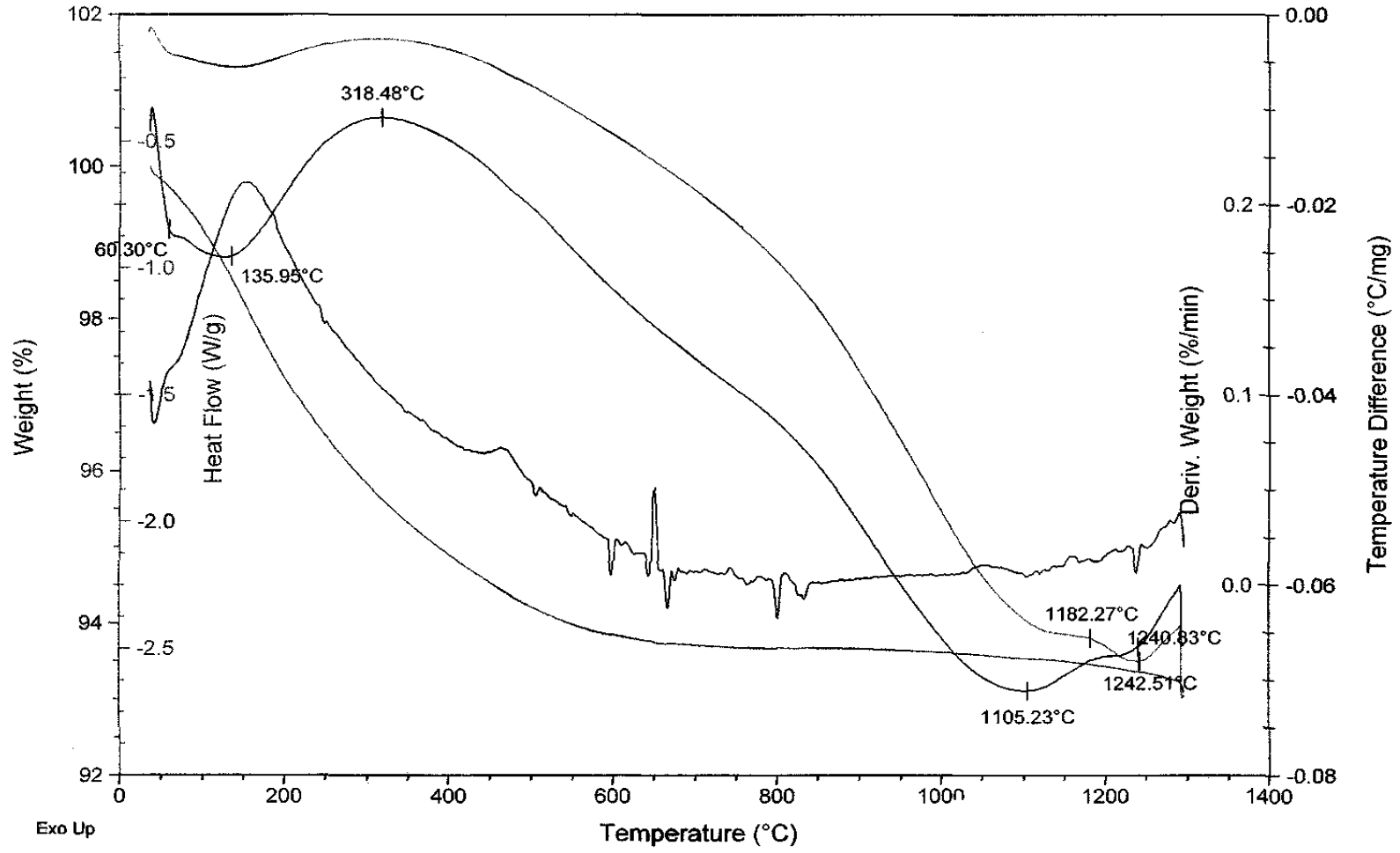
Şekil 4.18. Boksitin 600 dev/dak 30 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG grafiği



Şekil 4.19. Boksitin 600 dev/dak 30 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG-DTA-DSC grafiği



Şekil 4.20. Boksitin 600 dev/dak 300 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG grafiği



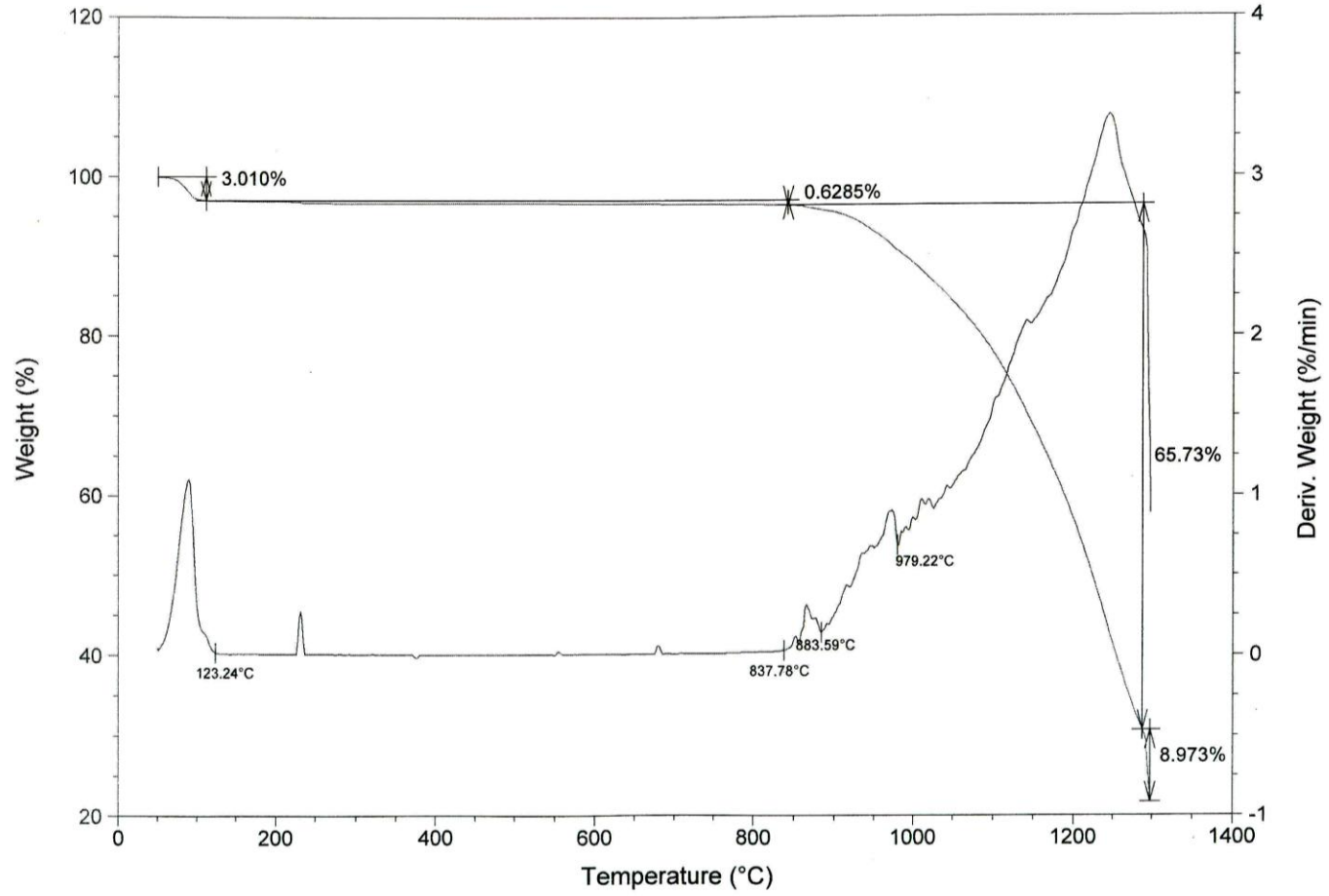
Şekil 4.21. Boksitin 600 dev/dak 300 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG-DTA-DSC grafiği



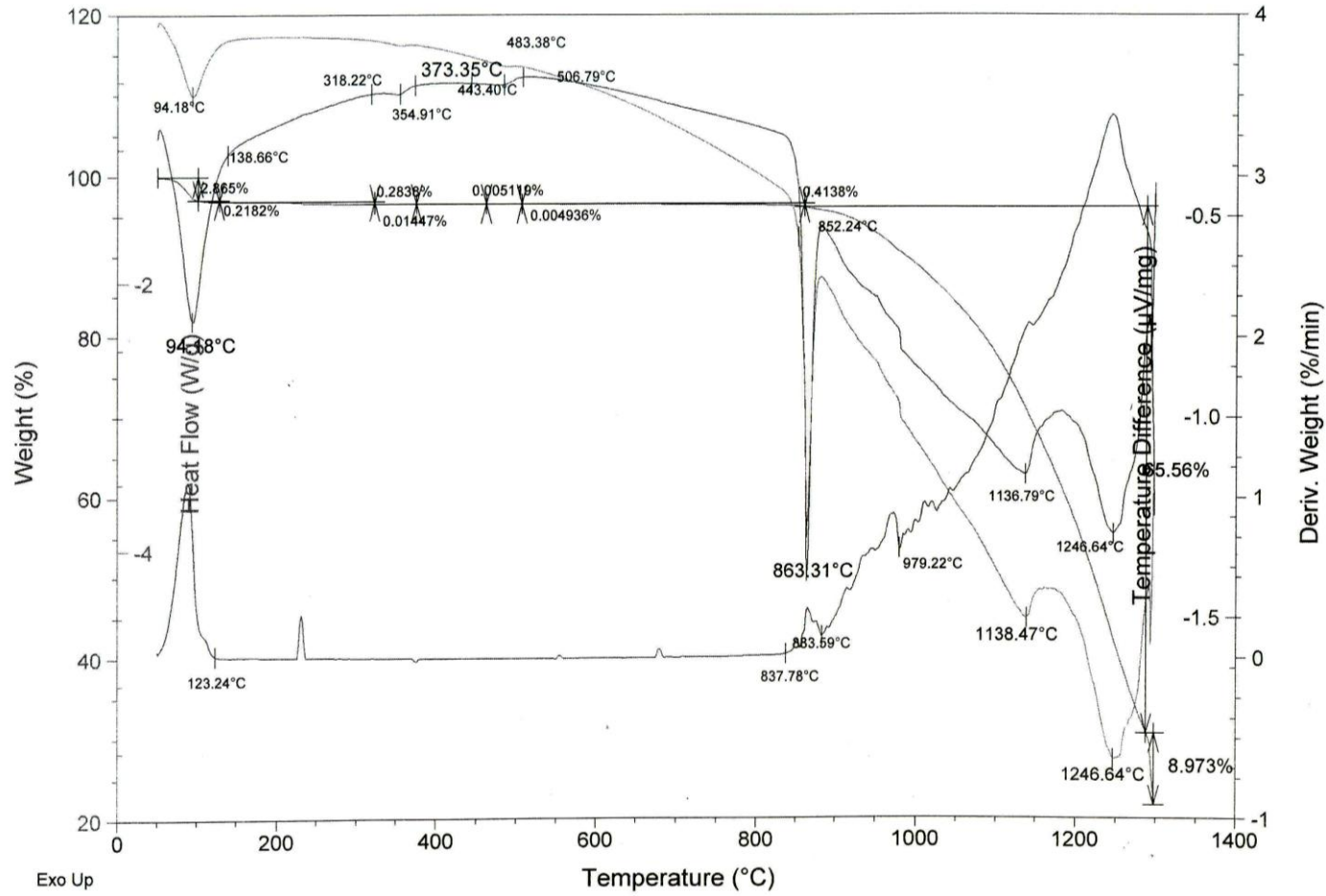
Şekil 4.21 de boksitin 600 devir/dakika gezegensel bilyalı değirmen devir hızında 300 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri simültane olarak verilmiştir. Yukarıdaki şekilden görüldüğü gibi 300 dakika aktivasyon sonucu yapının hemen hemen tamamen amorf hale gelmiş olması nedeni ile daha önce DTA ve DSC eğrilerinde görülen birçok pik burada görülmemiştir. 600 devirde 75 dk. aktive edilmiş numunedeki endotermik pikler sırasıyla 143.01, 493.21 ve 599.88 °C de iken, bu numunede sadece yaklaşık 136 °C de ortaya çıkmıştır. Bu da yukarıdaki ifadeyi doğrulamaktadır. Bu sonuçları ve ifadeyi X-ray dataları da doğrulamaktadır.

Pirometalurjik yöntemlerle alkali katılarak boksitlerin kalsinasyonu sonucu alumina üretiminde değerlendirilmesi düşünüldüğünde, katı faz reaksiyonlarına mekanik aktivasyonun etkisinin olup olmayacağını anlamak için, sade soda, soda+orijinal boksit ve soda+aktive boksitin termal analiz çalışmalarının da yapılması gerektiğinden, aşağıda bu çalışmalara ait sonuçlar verilmiştir.

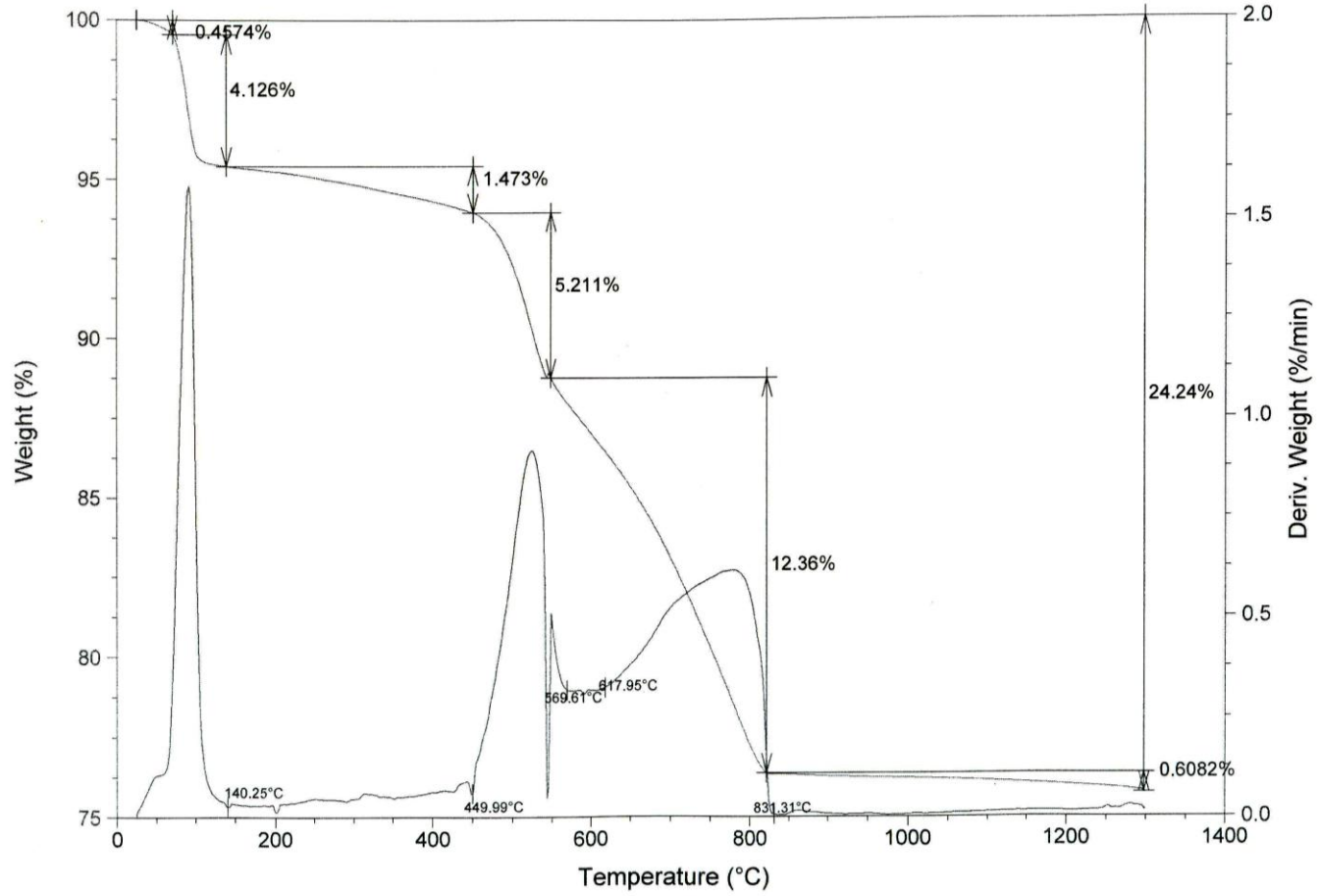
Şekil 4.22 de sodanın TG, DTG eğrileri simültane olarak verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi toplam ağırlık kaybı %77,923 olarak gözükmektedir. 837,78°C ye kadar ise %3,39 gibi çok küçük bir kayıp oluşmaktadır. Bu da sodanın fiziksel su kaybı (%2,865), hidratlar ve sülfatların bozunmasından kaynaklanmaktadır. %74,533 lük ağırlık kaybının 837,78°C den itibaren meydana geldiği görülmektedir. Bu ise toplam kaybın %95,65 ine tekabül etmektedir. Sodanın dekompozisyonu ve oluşan Na<sub>2</sub>O in süblimasyonu, bu kayba neden olmaktadır. Şekil 4.23 de ise sodanın TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri simültane olarak verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi 94,18°C de fiziksel su çıkışından kaynaklanan endotermik pik mevcuttur. Bundan sonra 837,78°C ye kadar ağırlık kaybı hemen hemen söz konusu değildir. 354,91 ve 443,4°C de görülen iki endotermik pik muhtemelen çok az miktarda bulunan hidratlı ve sülfatlı yapıların bozunmasından kaynaklanmaktadır. Fiziksel su ile beraber bu bozunmada %3,39 luk kayıp oluşmaktadır. Sodanın bozunması asıl 837,78°C den itibaren süren devamlı kayıplarla söz konusu olmaktadır. 863,31°C, 979,22°C, 1136,79°C ve 1246,64°C de kademeli bozunmaları simgeleyen endotermik pikler sonucu soda termal bozunmaya uğramaktadır.



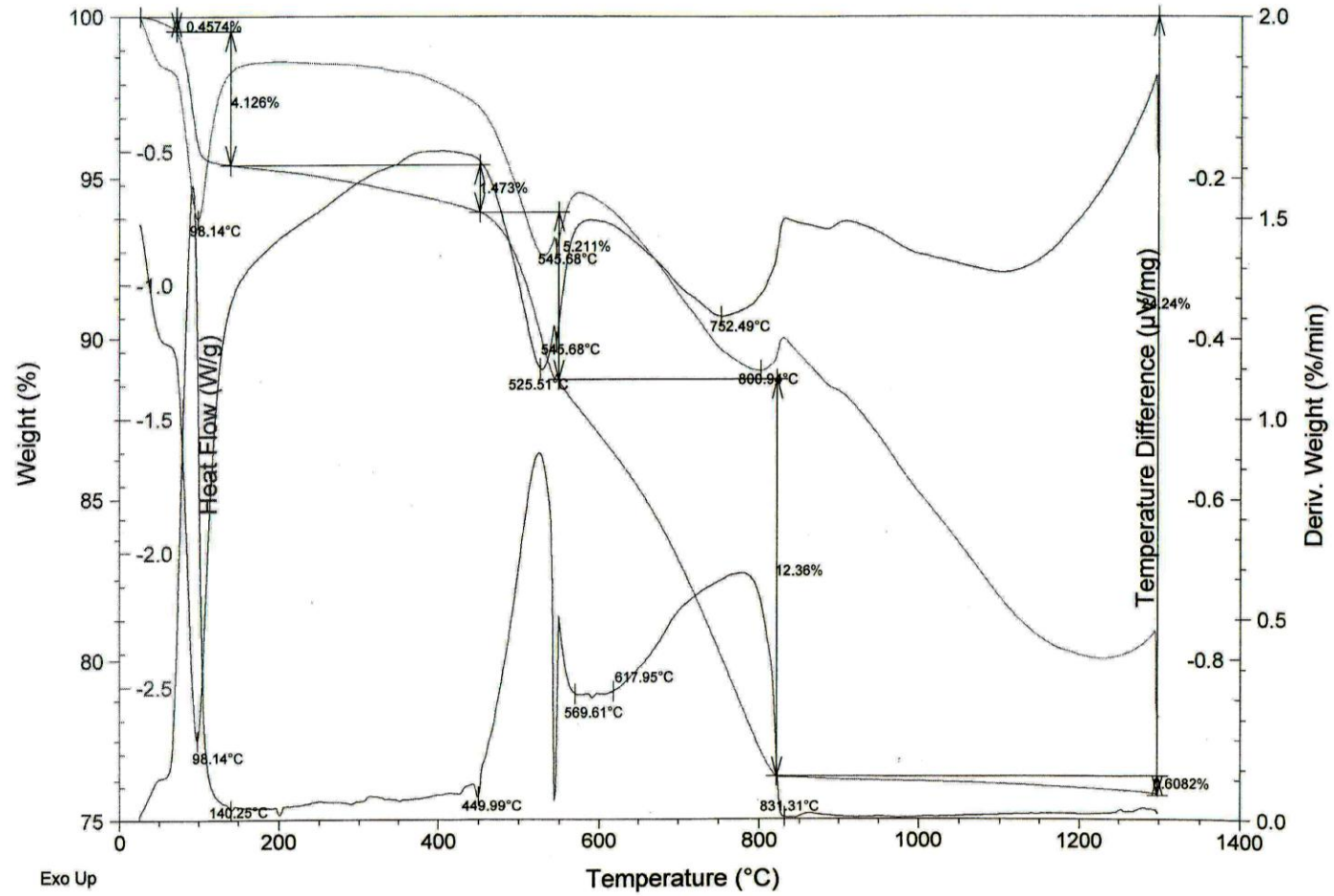
Şekil 4.22. Soda'nın TG-DTG grafiği



Şekil 4.23. Sodanın TG-DTG-DTA-DSC grafiği

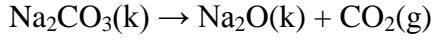


Şekil 4.24. Orijinal boksit+sodanın TG-DTG grafiği



Şekil 4.25. Orijinal boksit+sodanın TG-DTG-DTA-DSC grafiği

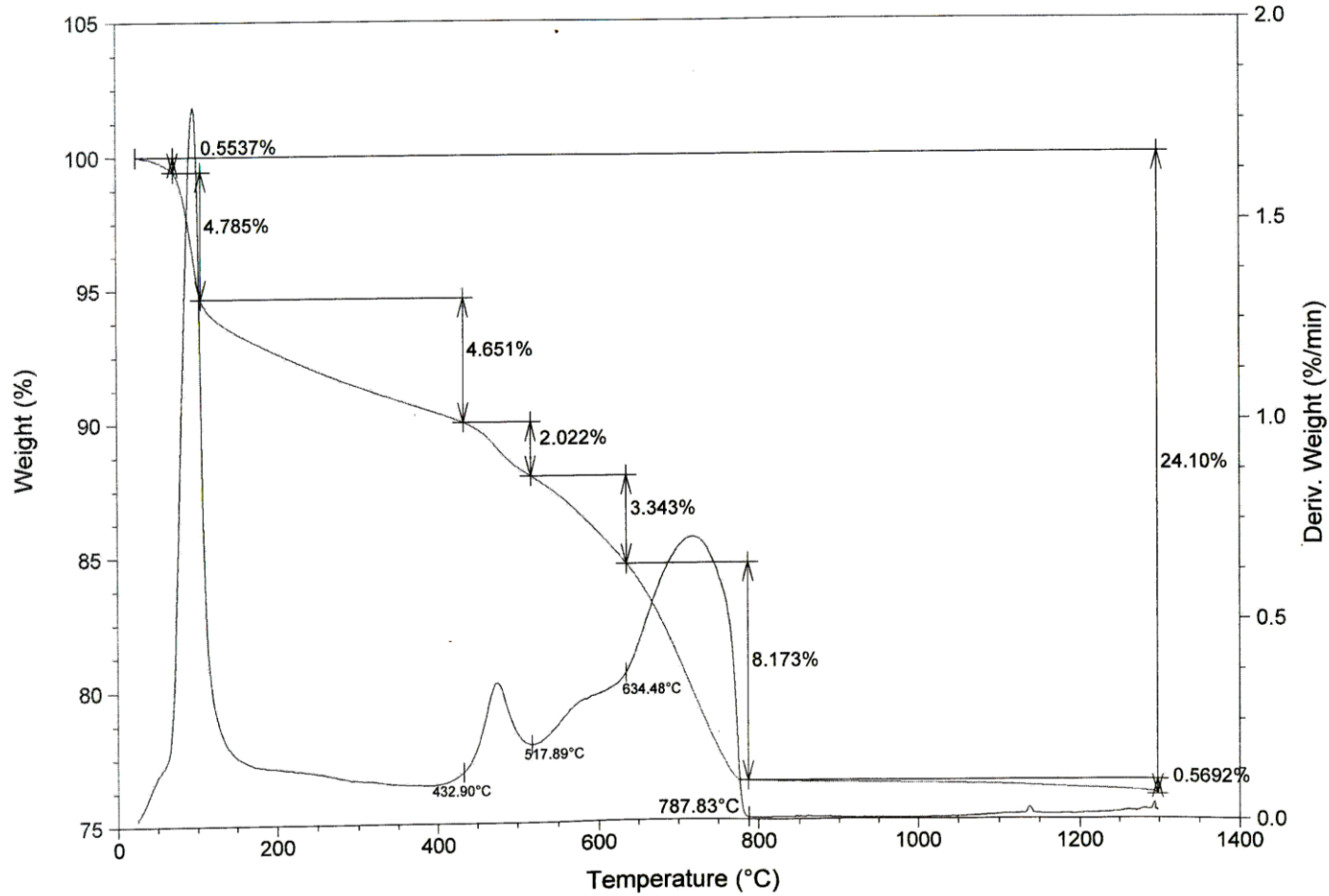
Ayrıca sodyum oksidin süblimasyonun da meydana geldiği anlaşılmaktadır. Çünkü sodanın,



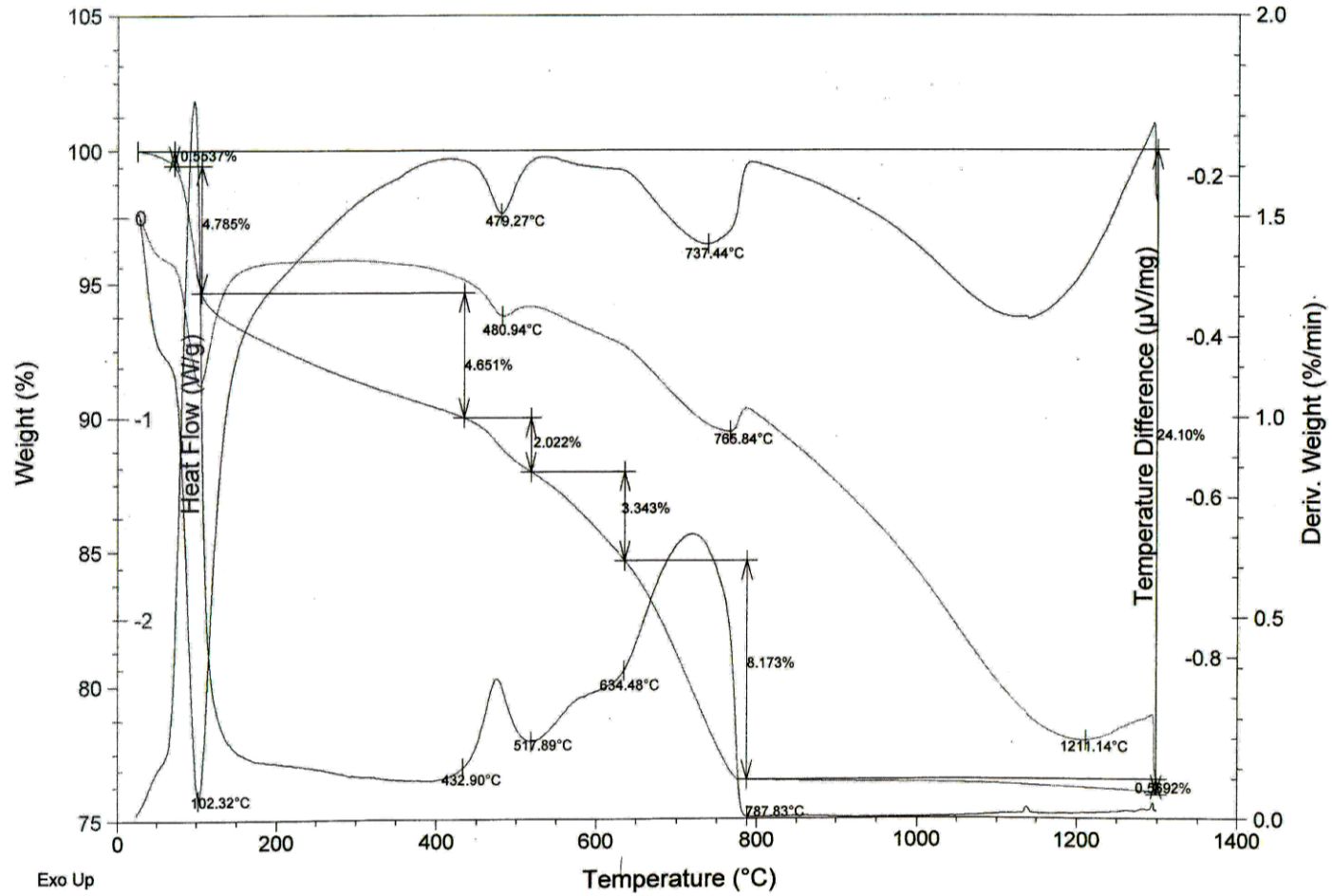
reaksiyonu sonucu en fazla %41.5 lik bir kayıp meydana gelmesi gerekirken %77.973 lük bu kaybın oluşması ciddi süblimasyon olduğunu da göstermektedir. Çünkü toplam %44.89 luk (%41.5+%3.39) ağırlık kaybı, fiziksel su ile bozunmalardan meydana geldiğine göre arada kalan %33.033 lük fark sodyum oksidin süblimasyonundan kaynaklandığı açıktır.

Şekil 4.24 de soda katkılı orijinal boksitin TG, DTG eğrileri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi toplam ağırlık kaybı %24,85 dir. %4,58 lik ağırlık kaybı sonucu numunedeki fiziksel su çıkmaktadır. 525,51°C deki boksitin dekompozisyonuna ait reaksiyon sonucu ise %6,684 lük kayıp oluşmaktadır. Bu ise toplam kaybın %26,9 una tekabül etmektedir. 752,49°C deki endotermik pik sonucu %12,36 lık ağırlık kaybı gerçekleşmektedir. 831,31°C den sonra ise numunede %0,608 lik ağırlık kaybı oluşmaktadır. Bu cüzi ağırlık kaybı, süblimasyondan ileri gelmektedir. Orijinal sodaya göre parçalanma reaksiyonlarının çok düşük sıcaklıklarda meydana gelmiş olması, boksitteki bazı bileşenlerin alkaliye (Na<sub>2</sub>O) olan yüksek ilgileri nedeniyle (Alp, 1998). Şekil 4.25 de ise soda katkılı orijinal boksitin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri simültane olarak verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi 98,14°C de büyük bir endotermik pik, fiziksel su kaybına işaret etmektedir. 525,51°C deki endotermik pik boksitin dekompozisyonunu, 752,49°C deki endotermik pik ise sodanın dekompozisyonunu göstermektedir. Sodanın dekompozisyonuna ait ortaya çıkan ilk pik (Şekil 4.22), 837,38°C de vuku bulmuş iken bu numunede 752,49°C de meydana gelmektedir. Dolayısıyla sodalı boksit karışımındaki sodanın dekompozisyon sıcaklıkları orjinallerine göre düşmüştür.

Boksitin 600 devir/dakika gezegensel bilyalı değirmen devir hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen Muğla boksit numunesine soda katılmış karışımın TG, DTG eğrileri Şekil 4.26 da, TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri ise Şekil 4.27 de simültane olarak verilmiştir. Şekil 4.26 incelendiğinde, toplam %24,67 lik bir ağırlık kaybı gözlenecektir. Bunun %5,339 luk kısmı fiziksel su kaybindan meydana gelmektedir. Ağırlık kaybı hızının sodalı orijinal cevher karışımına göre çok daha hızlı meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.26. 75 dakika aktive edilmiş boksit+sodanın TG-DTG grafiği



Şekil 4.27. 75 dakika aktive edilmiş boksit+sodanın TG-DTG-DTA-DSC grafiği

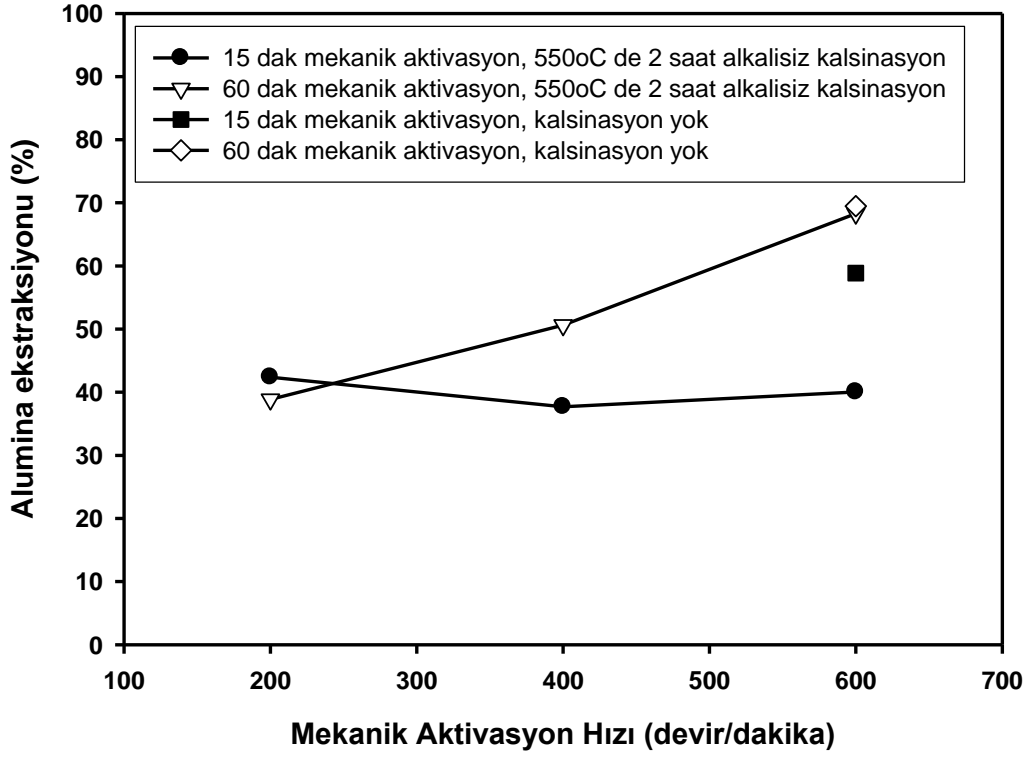


Orijinal cevher+soda karışımı ile karşılaştırıldığında toplam ağırlık kayıplarının yaklaşık aynı olduğu görülmektedir. Ciddi ağırlık kaybı orijinal cevher+soda karışımında 831,31°C de biterken, aktive cevher+soda karışımında ise 787,83°C de sona ermektedir. Yani yaklaşık 44°C lik bir azalma meydana gelmiştir. Bu tür cevherlerin soda ile kavrulması sonucu değerlendirilmesi düşünüldüğünde, aktivasyonun ortaya çıkan bu etkisi çok önemlidir. Aktivasyonun reaksiyon sıcaklıklarını ciddi olarak düşürdüğü ortaya çıkmaktadır. 102,32°C de görülen büyük endotermik pik, fiziksel su kaybından kaynaklanmaktadır. Ağırlık kaybının sürekli, kesintisiz bir şekilde devam ettiği anlaşılmaktadır. Eğrilerde 479,27°C de görülen endotermik pik, boksidin dekompozisyonuna delalet etmekte olup aktive edilmemiş boksit nazaran (525,51°C) pik sıcaklığında yaklaşık 50°C lik bir düşme meydana gelmiştir. 737,44°C de görülen büyük endotermik pik, karışımdaki sodanın dekompozisyonuna aittir. Sade soda için bu pik sıcaklığı 837,78°C, sodalı orijinal boksit karışımı için 752,49°C olarak gözüktüğü dikkate alındığında, sade sodaya göre 100°C lik, sodalı orijinal cevher karışımı için ise yaklaşık 15°C lik pik sıcaklığında düşme meydana gelmiştir. Ayrıca pik boyutları ve alanlarının da küçüldüğü dikkati çekmektedir. Bu da dekompozisyonlar için gerekli ısıların da azaldığını göstermektedir. Bunu da aktivasyon işleminin sağladığı açıklar.

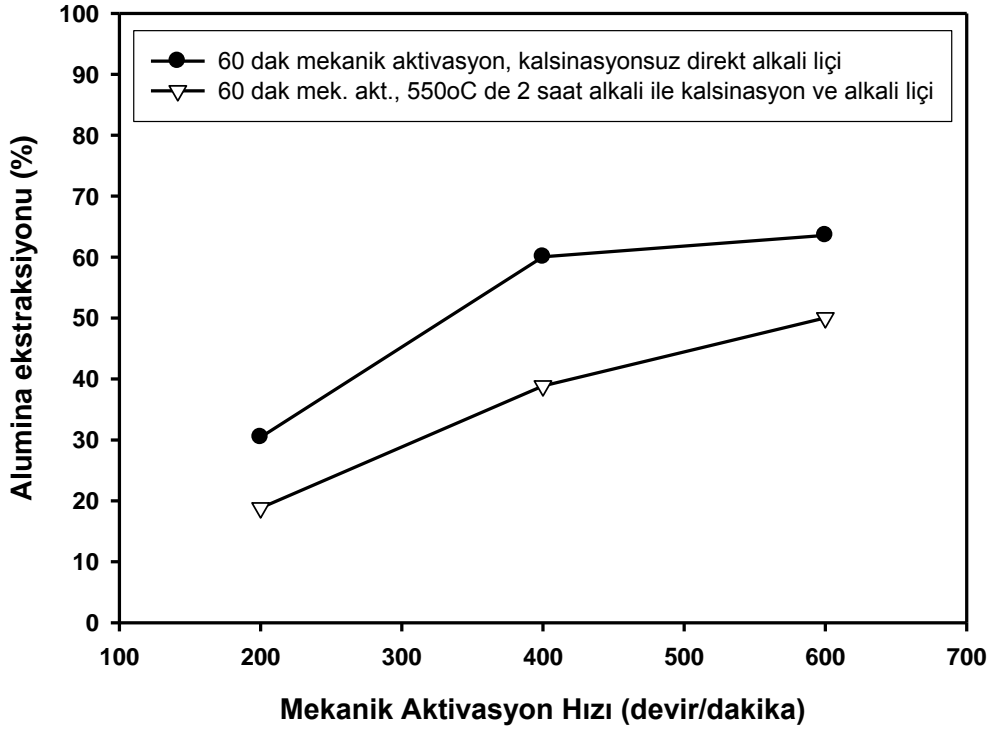
#### **4.2.4. Mekanik aktivasyon hızı ve ön kalsinasyon işleminin alumina ekstraksiyonuna etkisi**

Başlangıç çalışmalarında mekanik aktivasyon hızını tespit etmek için 200, 400 ve 600 devir/dakika'da 1/30 numune/bilya ağırlık oranı kullanılarak boksit numunesi 15 ve 60 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin bir kısmı alkali katkısı olmadan 550°C de 2 saat süreyle kalsine edilmiş, akabinde alkali ortamda liç edilmiştir. Deneysel sonuçlar Şekil 4.28 de sunulmuştur.

Şekil 4.28 den görüleceği üzere, farklı mekanik aktivasyon hızlarında yapılan 60 dakikalık mekanik aktivasyon işlemlerinde değirmen hızı arttıkça alumina kazanımı da artmaktadır. 200 dev/dak'daki verim yaklaşık %39 dan 600 dev/dak'da %68 e çıkmıştır. Mekanik aktivasyon sonrası 550°C de 2 saat süreyle alkali katkısız kalsinasyon işleminin etkisi incelendiğinde, kalsinasyon işleminin alumina kazanımı üzerinde olumlu bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.28. Alumina verimine mekanik aktivasyon hızının etkisi



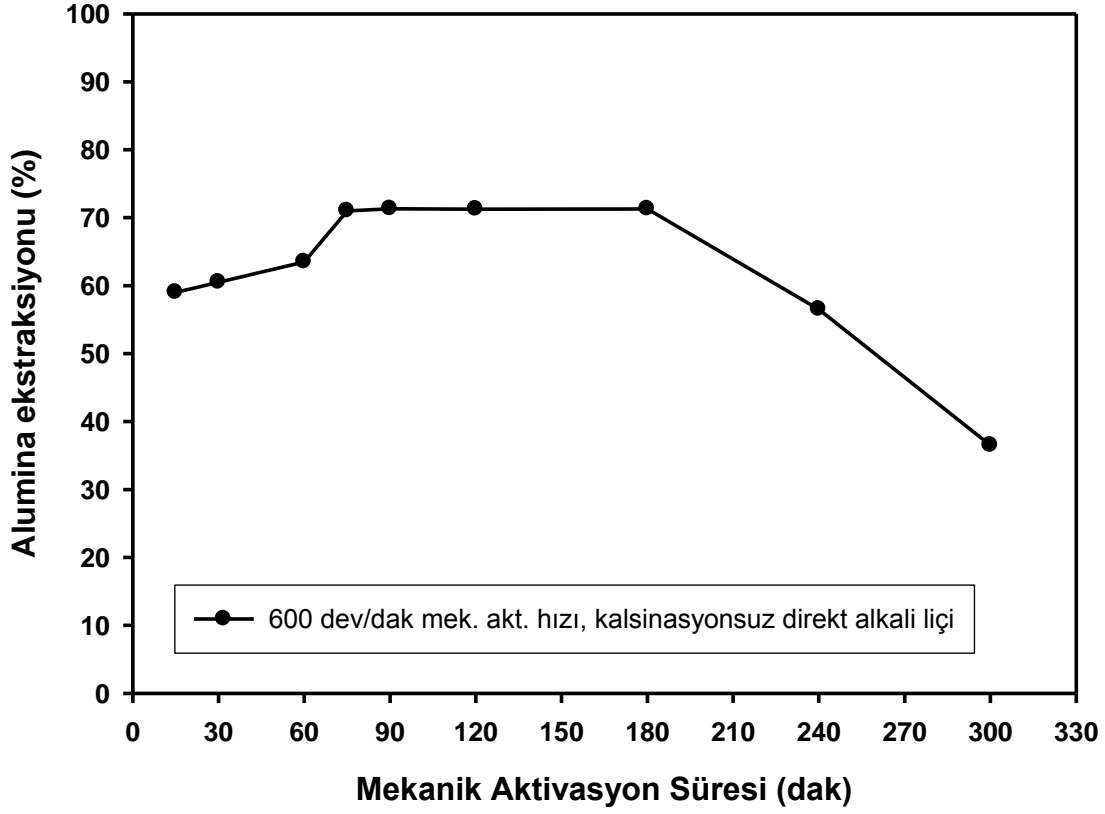
Şekil 4.29. Alumina verimine mekanik aktivasyon hızı ve ön kalsinasyonun etkisi

Farklı mekanik aktivasyon hızlarında ön kalsinasyon işleminin ve kalsinasyon işleminin alkali katkısıyla yapılmasının alumina kazanımı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla çalışmalar yapılmış olup sonuçlar Şekil 4.29 da verilmiştir. Şekil 4.29 incelendiğinde görülecektir ki mekanik aktivasyon hızı arttıkça alumina kazanımı artmakta, bununla beraber kalsinasyon işlemi yapılmadan doğrudan gerçekleştirilen alkali liçinde daha yüksek verimler elde edilmektedir. İlave olarak alkali katkısıyla yapılan kalsinasyon işleminin de alumina kazanımını artırmadığı gözlenmiştir. Örnek olarak 600 dev/dakikada 60 dakika mekanik aktivasyon işleminden sonra 550°C de 2 saat süreyle alkali katkısıyla yapılan kalsinasyon işlemi ve alkali liçiyle yaklaşık %50 alumina kazanımı sağlanırken, hiç kalsinasyon işlemine tabi tutulmadan direkt alkali liçiyle alumina ekstraksiyonu yaklaşık %64 olarak gerçekleşmiştir.

#### **4.2.5. Doğrudan liç işleminde mekanik aktivasyon süresinin etkisi**

Mekanik aktivasyon süresinin alumina kazanımına etkisini incelemek amacıyla 600 dev/dak'da boksit numuneleri sırasıyla 15, 30, 60, 75, 90, 120, 180, 240 ve 300 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş, akabinde kalsinasyon işlemi yapılmadan doğrudan alkali liçi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 4.30 da sunulmuştur.

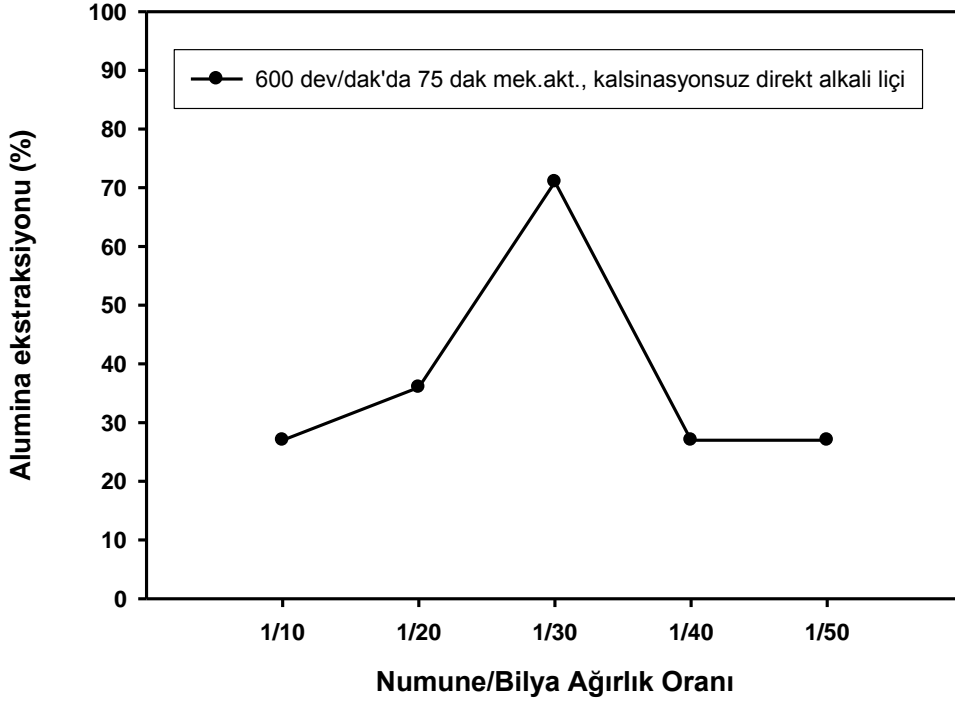
Şekil 4.30 dan görüleceği üzere, 15, 30 ve 60 dakikalık mekanik aktivasyon işlemi sonrasında, hiç kalsinasyon işlemi yapılmadan gerçekleştirilen alkali liçiyle, sırasıyla yaklaşık %59, %61 ve %64 alumina kazanımı elde edilmiştir. 75, 90, 120 ve 180 dakikalık mekanik aktivasyon işlemleri sonrasında elde edilen alumina kazanımları yaklaşık %71'ler seviyesindedir. Mekanik aktivasyon süresinin daha da uzamasıyla, diğer bir ifadeyle 240 ve 300 dakikalık mekanik aktivasyon işlemleri sonrasında alumina kazanım değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %57 ve %37 değerlerine düşmüştür. Bunun en önemli sebebi ise, uzayan mekanik aktivasyon işlemleri sonrasında aglomerasyonun gerçekleşmesi ve katının yüzey alanının azalmasıdır. Bu nedenle 75 dakikalık mekanik aktivasyon işleminin optimum süre olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 4.30. Alumina verimine mekanik aktivasyon süresinin etkisi

#### 4.2.6. Mekanik aktivasyonda numune/bilya ağırlık oranının doğrudan liç işlemindeki etkisi

Genel olarak literatürde verilen minerallerin/cevherlerin mekanik aktivasyon işlemlerinde numune/bilya ağırlık oranları 1/25-1/30 aralığında alınmaktadır. Bu nedenle mekanik aktivasyon işleminde numune/bilya ağırlık oranının alumina kazanımına etkisini incelemek amacıyla çalışmalar yapılmış ve elde edilen veriler Şekil 4.31 de verilmiştir.

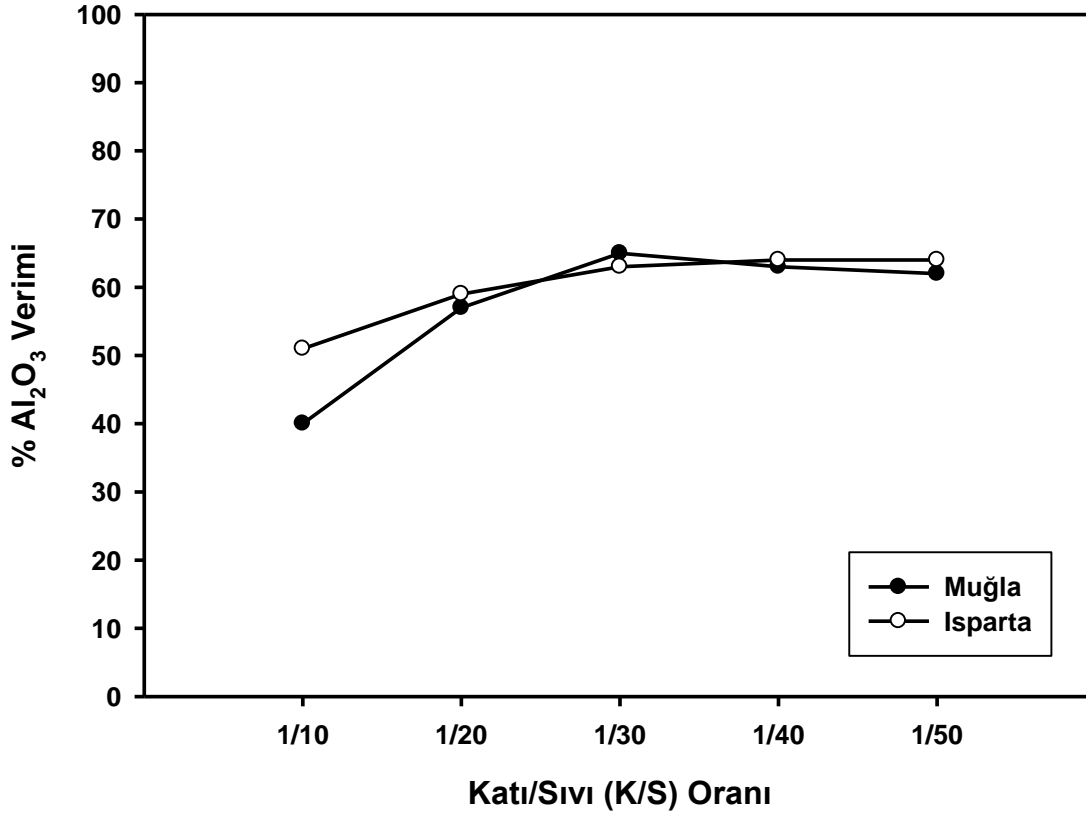


Şekil 4.31. Alumina verimine numune/bilya ağırlık oranının etkisi

Şekil 4.31 de verilen deneysel veriler incelendiğinde, mekanik aktivasyon işleminde en uygun numune/bilya ağırlık oranının 1/30 olduğu tespit edilmiştir. 1/10 ve 1/20 numune/bilya ağırlık oranında elde edilen alumina kazanımları sırasıyla yaklaşık %27 ve %36 olarak gerçekleşmiş, 1/30 numune/bilya ağırlık oranında verim %71 değerine ulaşmıştır. Bu değerler 1/40 numune/bilya ağırlık oranında %27'e, 1/50 numune/bilya ağırlık oranında ise %27'e düşmüştür. Numune/bilya ağırlık oranının 1/10 ve 1/20 alındığı durumlarda ortamdaki bilya sayısının mekanik aktivasyon işlemleri için yeterli gelmediği, buna karşılık bu ağırlık oranının 1/40 ve 1/50 olduğu durumlarda ise ortamda çok fazla miktarda bilya bulunması nedeni ile yeterli aktivasyon hareketinin sağlanamadığı gözlenmiştir. Sonuç olarak 1/30 olan numune/bilya ağırlık oranının en uygun değer olduğu ortaya çıkmıştır.

#### 4.2.7. Mekanik aktivasyonda katı/sıvı oranı ve liç süresinin doğrudan liç işlemindeki etkisi

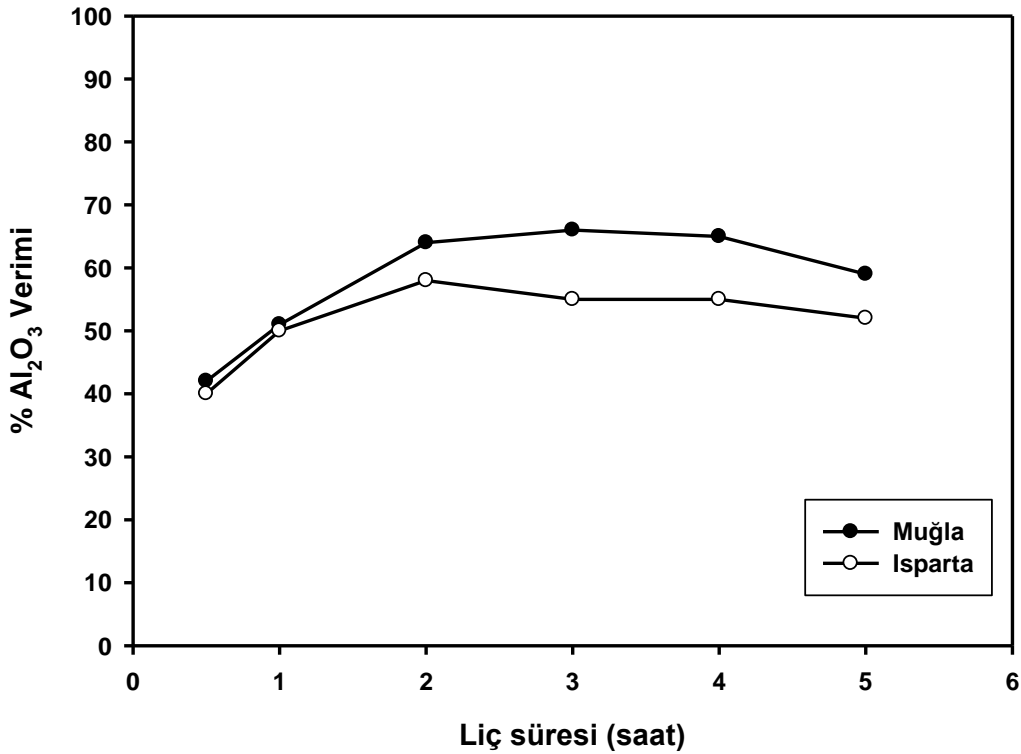
Liç işleminde katı/sıvı oranının etkisinin araştırıldığı bu bölüm çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre çizilen grafikler Şekil 4.32 de verilmiştir.



Şekil 4.32. Mekanik aktive edilmiş Muğla ve Isparta boksitlerinden alümina kazanımına katı/sıvı oranının etkisi (Mekanik aktivasyon hızı: 600 d/d, Aktivasyon süresi: 75 dak, Liç Koşulları: 1,5 M Na<sub>2</sub>O, 105°C de 2 saat)

Sonuçlardan görüldüğü gibi her iki cevherin davranışının da benzer olduğu görülmektedir. Aslında aktive edilen cevherlerin, herhangi bir katkı ve ön piro-hidro metalurjik bir işlem uygulanmaksızın direk alkali bir çözücüde liçi (atmosferik basınçta) sonucu bu verimlerin elde edilmesi son derece önemlidir. Böhmitik cevherlerin dahi direk liç edilerek çözümlenebilmesi için endüstride 235 °C ler civarına çıkıldığı düşünüldüğünde, bu verimler dahi çok önemlidir (Laskou, 2006). Hele bu değerlerin daha sert ve dayanıklı bir yapı arz eden diasporitik cevherler için elde edilmesi elbette daha bir önemlidir. Hele günümüzde alümina üretiminde bu cevherleri değerlendirmedığımız düşünüldüğünde önemi daha da fazla artmaktadır. Yapılan aktivasyon işlemi ile kristal yapıların bozunması suretiyle cevher daha kolay çözünebilir hale gelmektedir. Şekil 4.32 den, katı/sıvı oranının artmasıyla alümina ekstraksiyonunda önce bir artış, sonra ise sabitleme görülmektedir. Verimdeki artış artan çözücü miktarına, dolayısıyla çözücüdeki alkali reaktifin miktarındaki artışa bağlı olarak

artmaktadır. Katı/sıvı oranının 1/30 olduğu noktadan sonra ise pek değişmemektedir. Bunun da nedeni, boksitteki alüminanın sodyum aluminat halinde çözünebilmesine yetecek kadar alkali miktarından fazlasının, çözünme işlemine katkı sağlamayacak olmasıdır. Gereken alkaliyi ise, 1/30 oranı yeterince sağlamakta olup, daha fazlası verimi pek değiştirmemektedir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalar için bu katı/sıvı oranı ideal bir nokta olarak gözükmemektedir.



Şekil 4.33. Mekanik aktive edilmiş Muğla ve Isparta boksitlerinden alümina kazanımına liç süresinin etkisi.(Mekanik aktivasyon hızı: 600 d/d, Aktivasyon süresi: 75 dak, K/S: 1/30, 1.5M Na<sub>2</sub>O, 105°C)

Şekil 4.33 de hem Isparta hem de Muğla yöresi boksitlerinden alumina kazanımına liç süresinin etkisi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi artan liç süresiyle verim önce artmakta, daha sonra ise azalma eğilimine girmektedir. Verimde belirli bir süreden sonra (yaklaşık 2 saat) oluşan düşüşün ise, çözüne geçiren silisin, çözünen alüminanın bir kısmını bağlayarak sodyum alüminyum silikat şeklinde katı faza geçmesinden ve dolayısıyla de alümina kaybına neden olmasından ileri gelmektedir (Khosla, 1985). Liç süresinin 2 saatten fazla artırılması

verimi olumlu etkilemeyeceğinden dolayı bundan sonraki çalışmalarda liç süresi olarak 2 saatin tercih edilmesi en uygun parametre olacaktır.

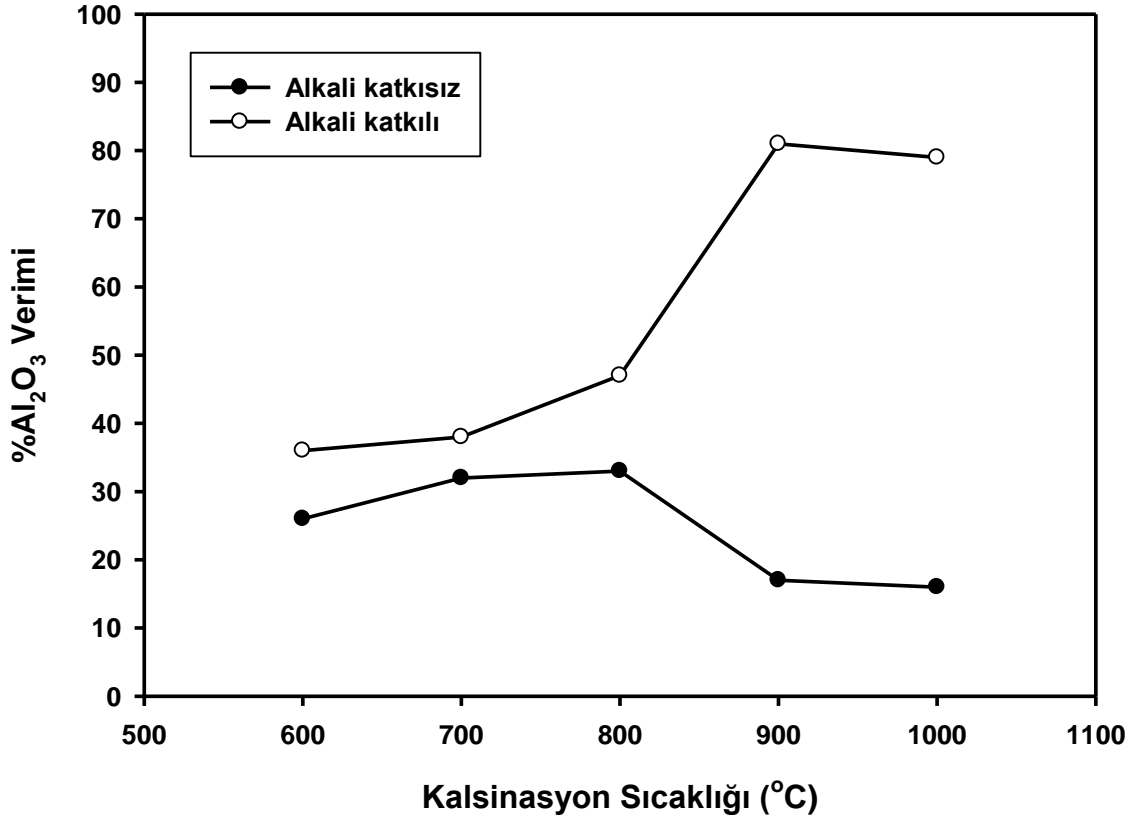
#### **4.2.8. Alkali katkısı ve ön kalsinasyonun mekanik aktivasyonla alumina ekstraksiyonuna etkisi**

Yukarıda yapılan çalışma sonuçları hem Muğla hem de Isparta boksitleri için benzer sonuçları verdiği için dolayı, değişen kalsinasyon sıcaklıklarının etkisinin araştırıldığı çalışmalar sadece Muğla boksitlerine uygulanmıştır. Bölüm 3.7.1 de belirtilen şartlarda bu çalışmayı uygulamanın amacı daha önce yapılan düşük kalsinasyon sıcaklığı (550 °C) çalışmalarında elde edilen düşük verimlerin, daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında artırılıp artırılamayacağını araştırılması amacıylaştır. Artırılabilir ise ne düzeylere kadar alümina verimlerine ulaşılabilir. Böylece doğrudan liç yöntemiyle de mukayese yapma imkânı bulunabilecektir. Bu amaçla hem alkali katkılı hem de alkali katkısız olmak üzere farklı sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon işlemleri sonucu elde edilen alumina kazanımları Şekil 4.34 de verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon işlemi, ortamda alkali olup olmamasına göre farklı sonuçlar vermiştir. Alkalinin olmadığı durumda verimler oldukça düşük çıkmış, üstelik artan sıcaklıkla da düşmüştür. Bunun da nedeni, katı fazda artan sıcaklıkla bozulan alüminalı yapıların sonucunda daha kararlı ve zor çözünen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşmasından kaynaklanmaktadır (Sigmond, 1979). Artan sıcaklığın bu kararlı yapıyı daha da artırmasından dolayı, çözünmenin de zorlaştığı, dolayısıyla alümina veriminde azalma meydana geldiği ifade edilebilir. Ortama alkali ilave edilmesi durumunda ise tam tersi bir durum söz konusu olup, artan sıcaklıkla alümina verimi artmaktadır. Verimdeki bu ciddi artış birinci olarak ortama sodanın ilave edilmesinden kaynaklanan bir artıştır. Sodanın çözüldürücü etkisi özellikle artan sıcaklıkla artmaktadır. Ortama ayrıca CaO ilave edilmiş olması da verimi artıran ikinci etkidir. Çünkü artan sıcaklık ve alkali ilavesi, boksitteki silisin de daha fazla çözünme eğilimine girmesini tetikleyip, alüminanın bir kısmının çamura katı halde gitmesine neden olacak iken, ilave edilen CaO boksitteki silisi, kalsiyum silikatlar halinde bağladığından, alümina veriminin düşmesi önlenmektedir. Verimin artışına üçüncü ve en önemli etken ise mekanik aktivasyondur. Bu konuda yapılan benzer bir çalışmada,



aktivasyonsuz şartlarda % 80 lik verime 1000 °C de ulařılmış iken (Laskou, 2006), bu çalıřmada bu verime 900 °C de ulařılmıştır. Aktivasyon iřlemi pirometalurjik iřlem sıcaklıđını 100 °C dūřürmūřtūr. Pirometalurjik alıřmalar için bu son derece pozitif bir sonuçtur.

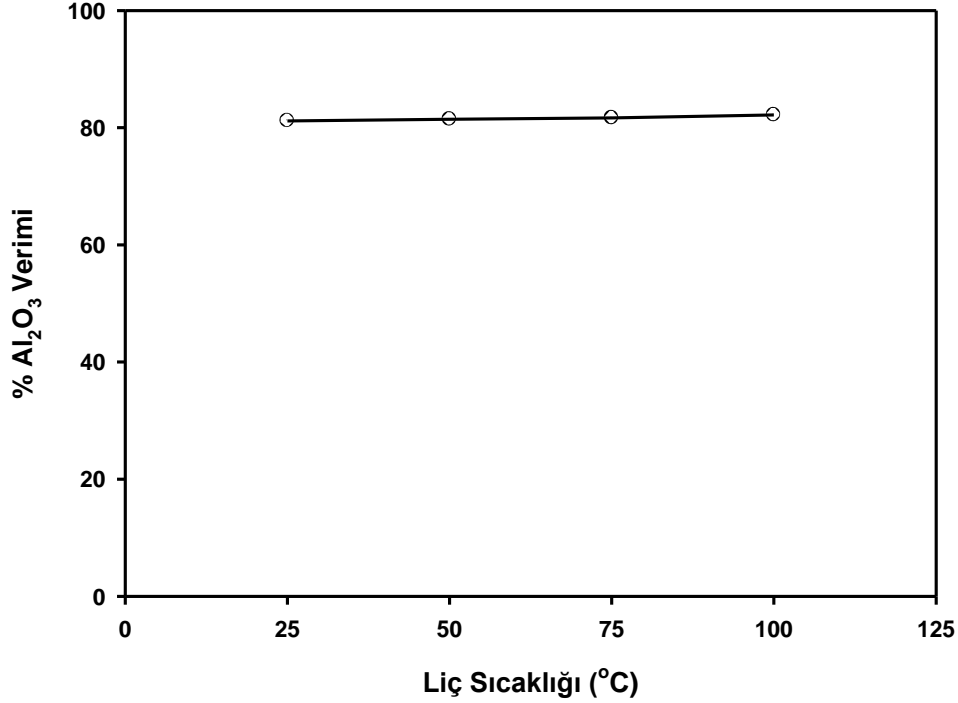


řekil 4.34. Muđla boksitlerinden alūmina kazanımına aktivasyon-alkali katkısı-kalsinasyonun etkisi

#### 4.2.9. Alkali katkılı kalsinasyon sonrası liç parametrelerinin mekanik aktivasyonla alumina ekstraksiyonuna etkisi

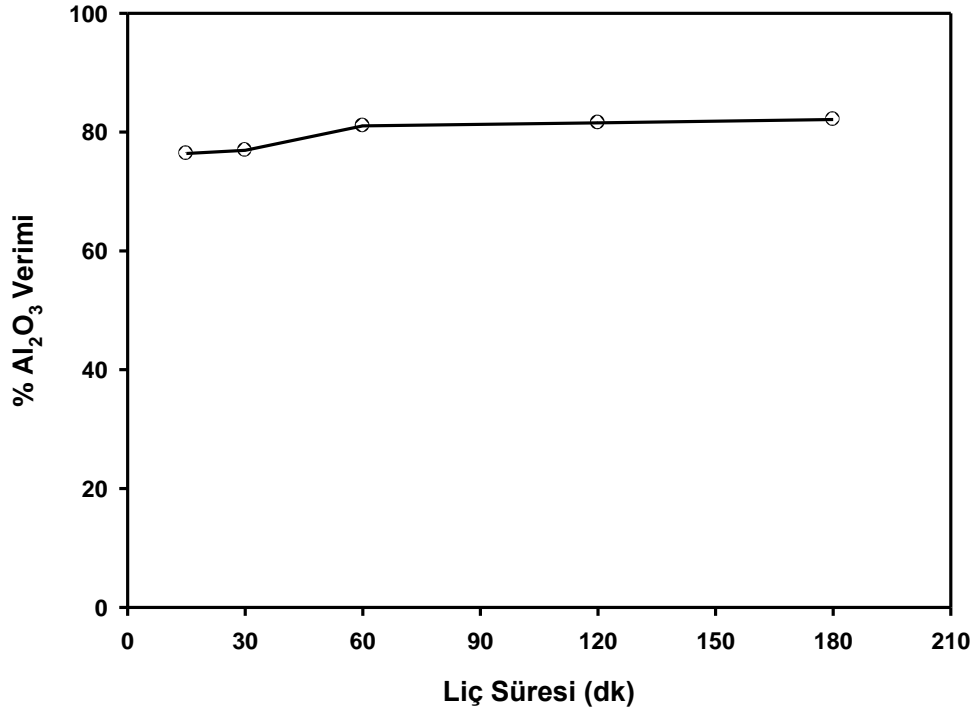
Gezegensel deđirmende 600 dev/dak hızda 75 dakika sūreyle mekanik aktive edilen boksit numunesi 900°C de alkali katkısı yapılarak 2 saat sūreyle kalsinasyon iřlemine tabi tutulmuřtur. Elde edilen numune katı/sıvı oranı 1/30 olacak řekilde 300 dev/dak karıřtırma hızında 2 saat sūreyle 1.5 M Na<sub>2</sub>O çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (25, 50, 75 ve 100°C) liç edilmiřlerdir. Elde edilen sonuçlar řekil 4.35 de verilmiřtir. Aynı řartlarda kalsinasyon iřlemine tabi tutulan boksidin 25°C deki liç iřleminde liç sūresinin alumina ekstraksiyonuna

etkisi Şekil 4.36 da verilmiştir. Yine 25°C de 60 dakika süreyle liç işleminde liç çözeltisinin alkali konsantrasyonunun etkisi de Şekil 4.37 de gösterilmiştir.

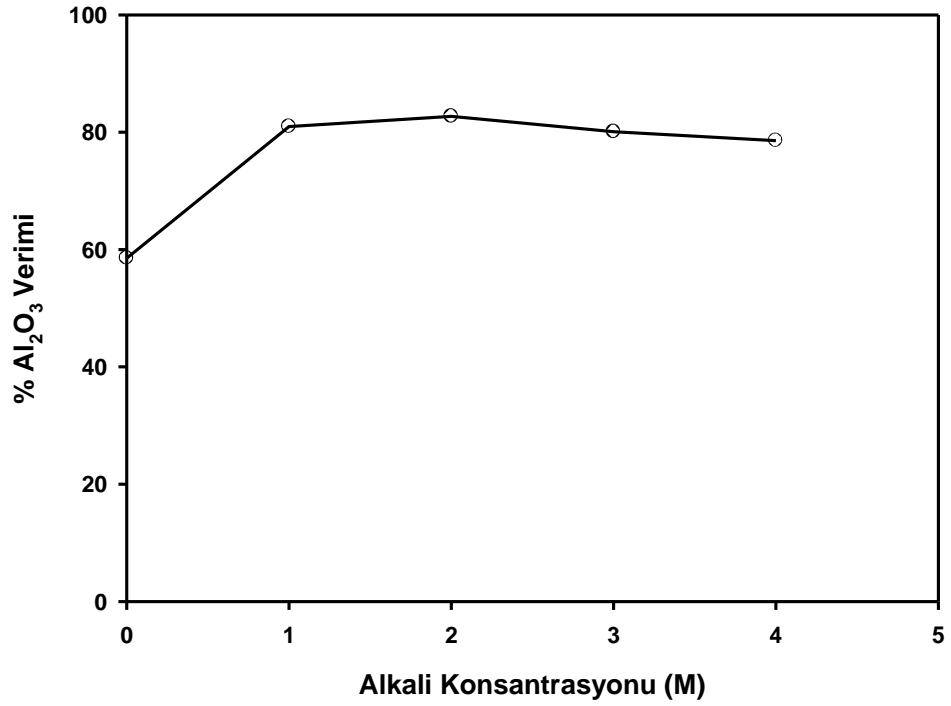


Şekil 4.35. Muğla boksitlerinden alkali katkılı kalsinasyon sonrasında alümina kazanımına liç sıcaklığının etkisi

Şekil 4.35 incelendiğinde, alkali katkılı kalsinasyon işlemi sonrası liç işleminin sıcaklığının alumina ekstraksiyonuna çok fazla etkisi olmadığı gözlenmiştir. 25°C de yapılan liç işlemlerinde alumina ekstraksiyonu yaklaşık %81.1 olarak gerçekleşirken bu değer 100°C de gerçekleştirilen liç işleminde yaklaşık %82.2 olarak gerçekleşmiştir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda liç sıcaklığı 25°C olarak alınmıştır. Şekil 4.36 de ise 15 ve 30 dakikalık liç işlemleri sonrasında alumina ekstraksiyon değerleri sırasıyla %76.4 ve %76.9 dur. 60 dakikalık liç işleminde ise %81.1 lik alumina ekstraksiyonu gerçekleşmiş ve daha uzun süreli liç işlemlerinde bu değer artmamıştır. 60 dakikalık liç süresi daha sonraki çalışmalar için optimum değer olarak alınmıştır. Şekil 4.37 deki alkali konsantrasyonunun etkisi incelendiği zaman, saf suyla yapılan liç işleminde bile yaklaşık %58.5 lik bir alumina ekstraksiyonu olduğu görülecektir. 1M Na<sub>2</sub>O çözeltisinde yapılan liç işleminde bu değer yaklaşık %81 olarak gerçekleşmiştir. Daha yüksek alkali konsantrasyonu, alumina ekstraksiyon değerlerini çok fazla arttırmamıştır.



Şekil 4.36. Muğla boksitlerinden alkali katkıli kalsinasyon sonrasında alümina kazanımına liç süresinin etkisi



Şekil 4.37. Muğla boksitlerinden alkali katkıli kalsinasyon sonrasında alümina kazanımına liç işlemindeki alkali konsantrasyonunun etkisi

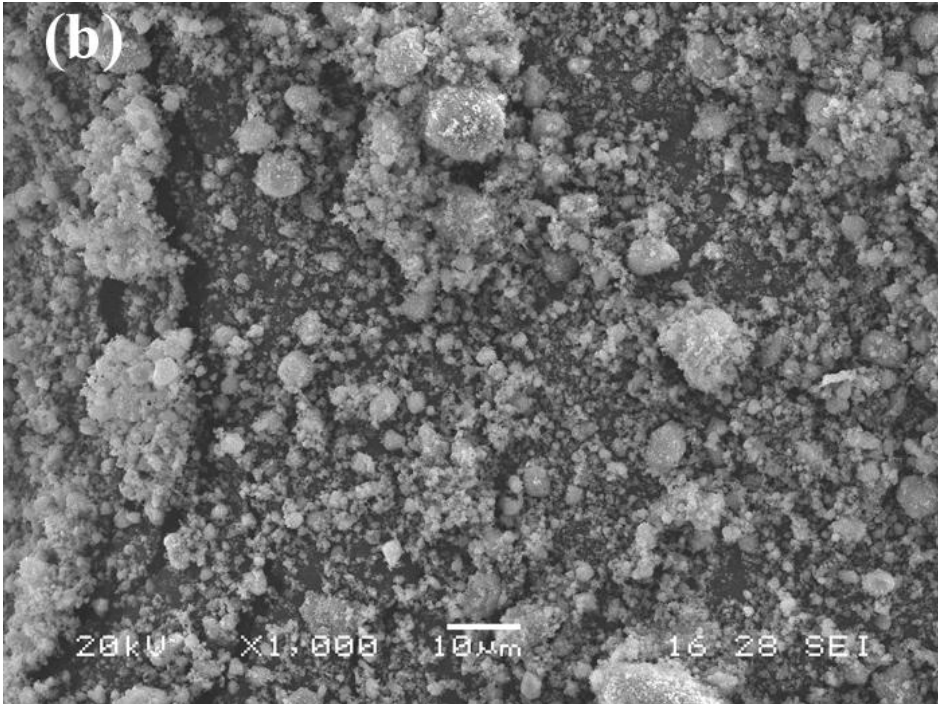
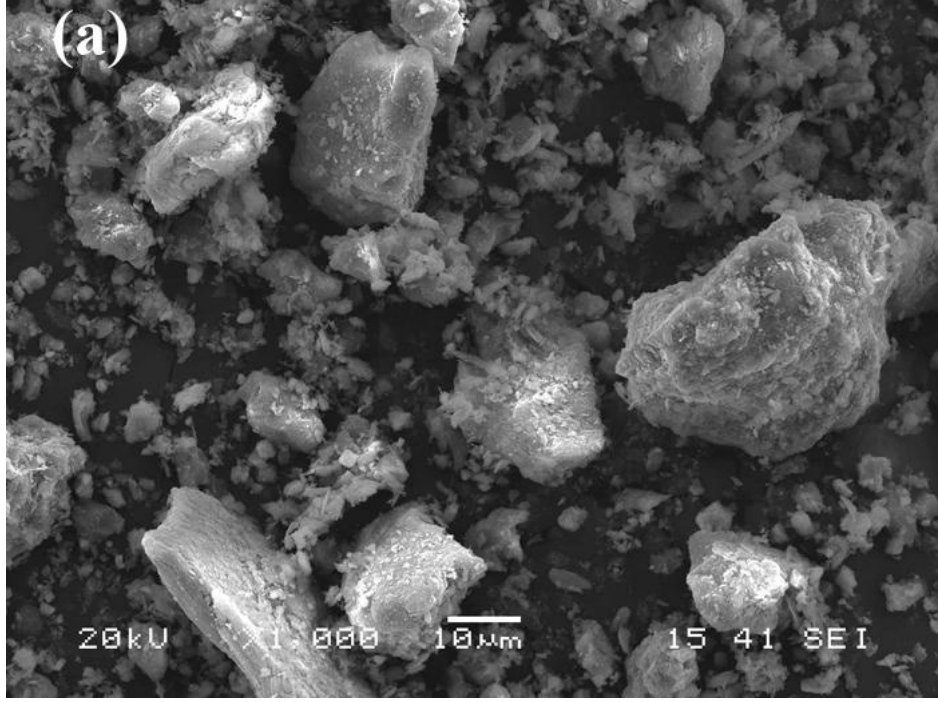
### 4.3. Dikey Atritör Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

#### 4.3.1. SEM ve XRD İle Karakterizasyon

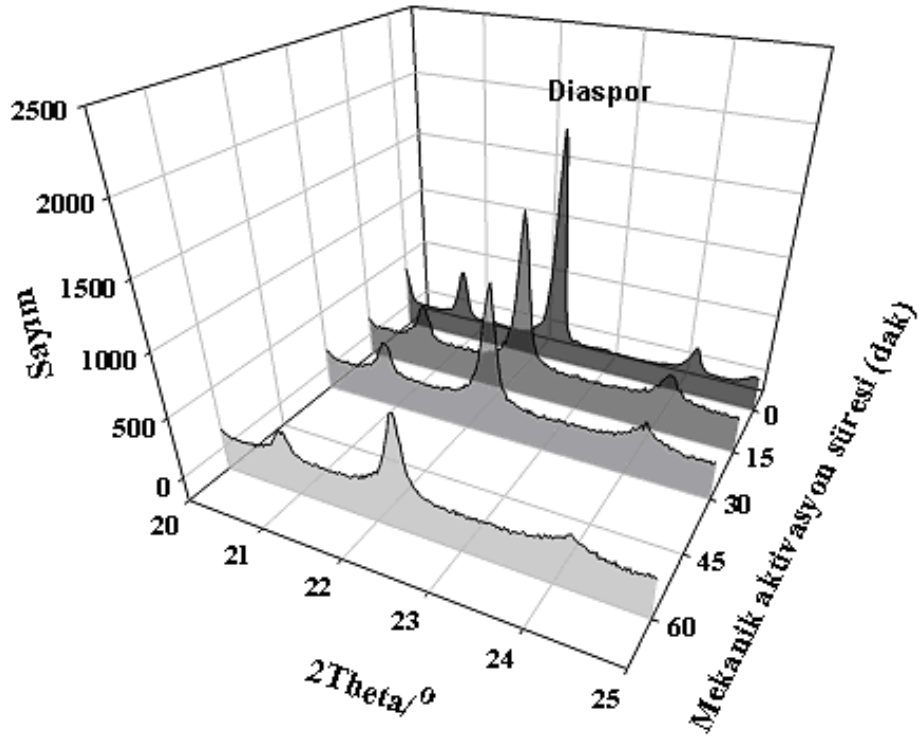
Orijinal ve dikey atritörde 15 dakika mekanik aktive edilmiş boksidin SEM görüntüleri Şekil 4.38 (a ve b) de verilmiştir.

Şekil 4.38 den görüleceği üzere, orijinal boksidin partikül boyutu, dikey atritörde 15 dakika gibi kısa bir mekanik aktivasyon sonrasında bile ortalama olarak 10 mikronun altına inmektedir. Partiküllerin küresel halde olduğu da tespit edilmiştir. Bununla beraber dikey atritörde 15, 30 ve 60 dakika süreyle mekanik aktive edilmiş boksidin X-ışını difraksiyon analizi ( $2\theta=20-25^\circ$  aralığındaki diaspora ait bölge) Şekil 4.39 da verilmiştir. Yine bu şekilden diaspora ait pik boylarının mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Bu piklerin azalma nedenleri Bölüm 4.2.2 de detaylı olarak verilmiştir. Gezegenel değirmende gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işlemleriyle karşılaştırıldığında dikey atritörde bu pik azalmalarının nispeten daha az olduğu gözlenmiştir.

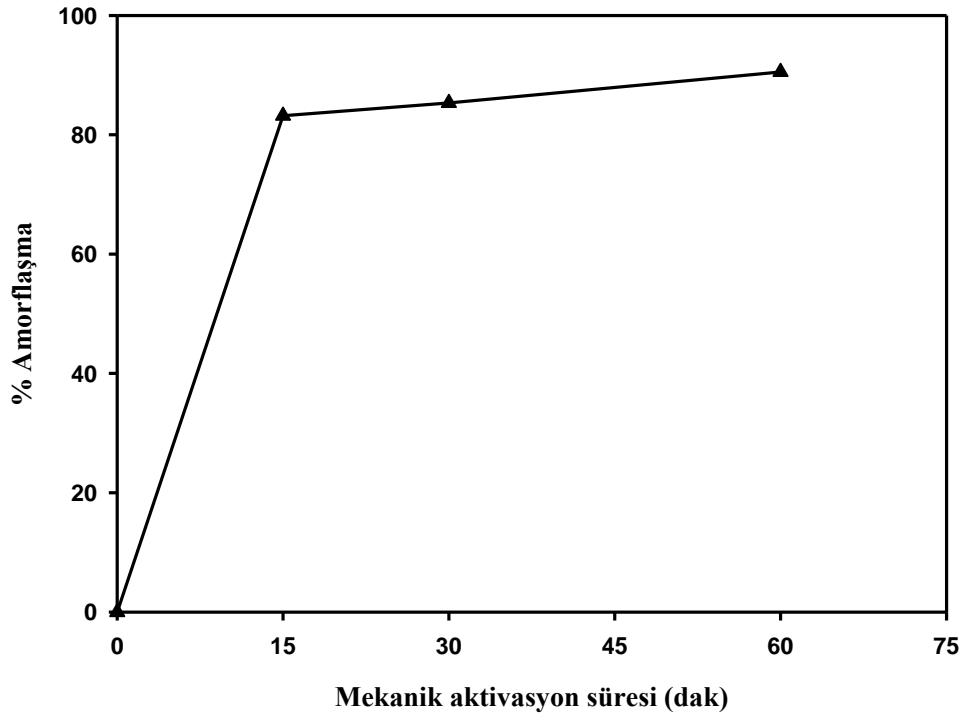
Şekil 4.40 da ise dikey atritörde farklı mekanik aktivasyon süreleri sonunda boksit yapısındaki amorflaşma eğilimi verilmiştir. Buna göre 15 dakikalık bir aktivasyonla yaklaşık %83.2 lik, 30 dakikalık aktivasyonla yaklaşık %85.35 lik ve 60 dakikalık aktivasyonla yaklaşık %90.54 lük bir amorflaşma gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.38. Orijinal (a) ve dikey atritörde 15 dakika aktive edilmiş boksidin (b) SEM görüntüleri



Şekil 4.39. Farklı sürelerde dikey atritörde mekanik aktive edilmiş boksidin X-ışını difraksiyon paternleri



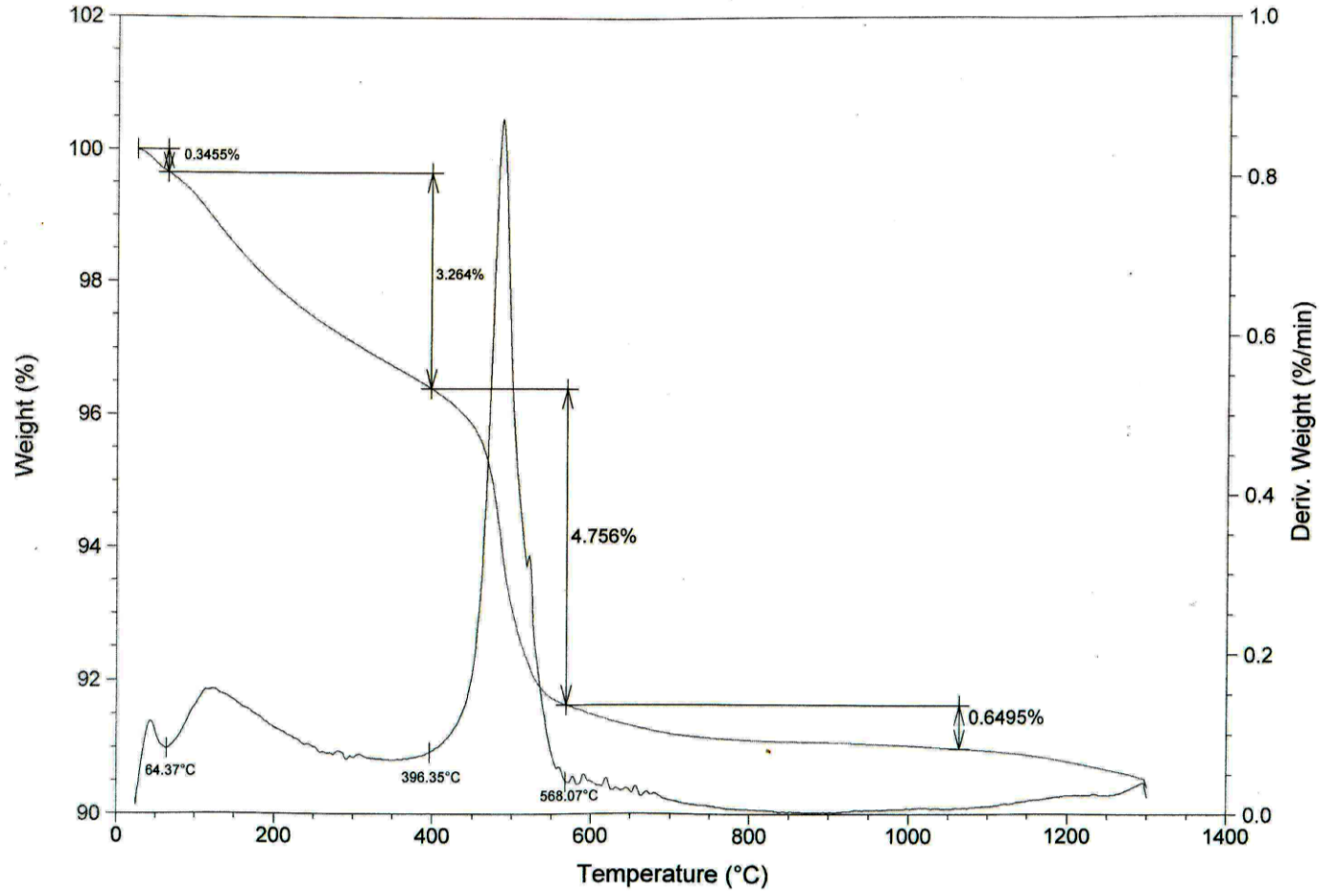
Şekil 4.40. Dikey atritörde farklı sürelerdeki mekanik aktivasyonun sağladığı amorflaşma yüzdeleri

#### 4.3.2. Dikey atritörde yapılan mekanik aktivasyonun boksitin termal özelliğine etkisi

850 devir/dakika dönme hızındaki dikey atritörde boksit/bilya ağırlık oranının 1/30 olduğu şartta, 30 dakika süreyle aktive edilen Muğla boksit cevheri, 10 °C/dk ısıtma hızında simultane termal analiz cihazında azot atmosferinde termal analizi yapılarak elde edilen TG-DTG eğrileri aşağıdaki Şekil 4.41 de verilmiştir.

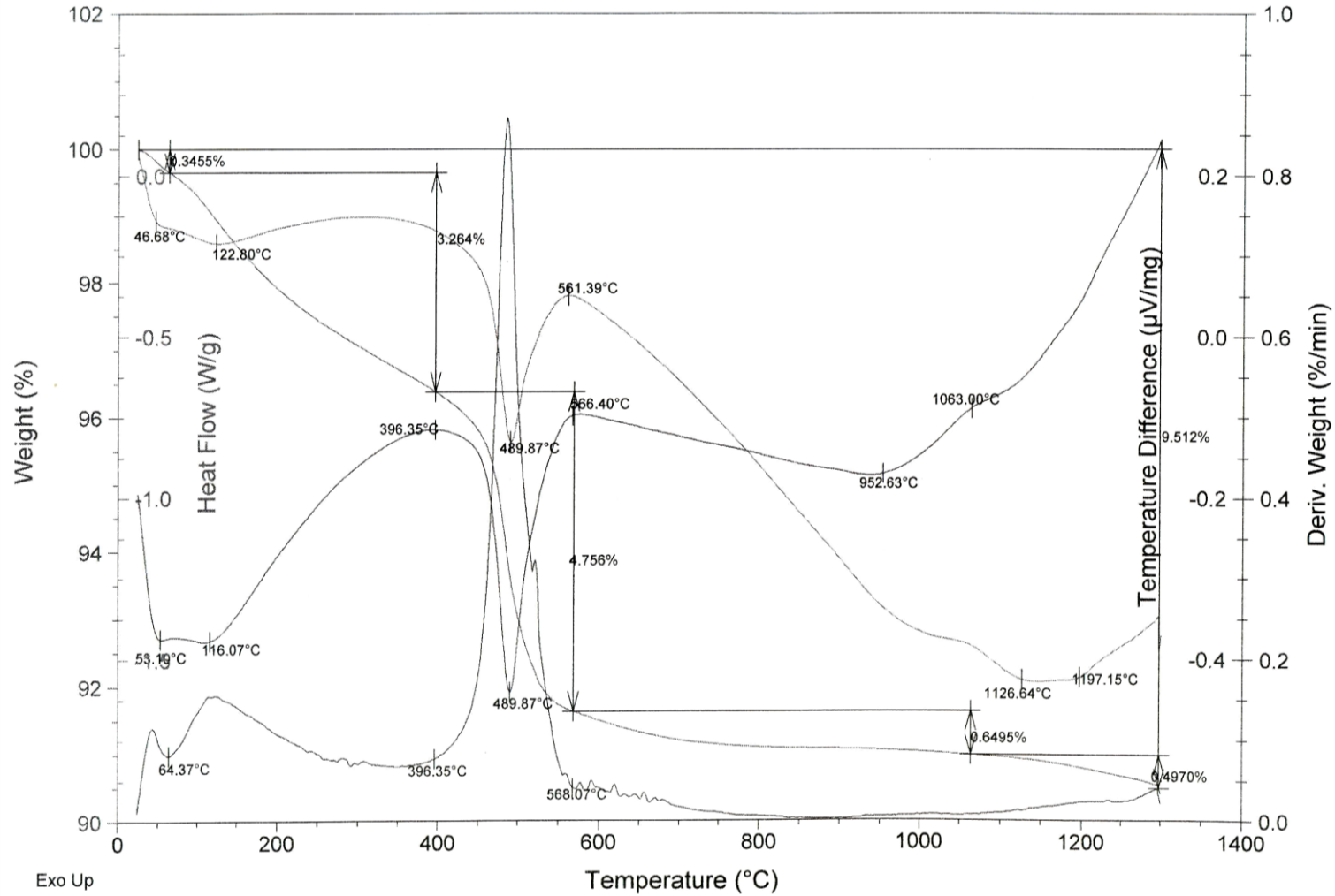
Orijinal numunede toplam % 14 ağırlık kaybı meydana gelmiş iken, bu numunede meydana gelen ağırlık kaybı % 9,51 e düşmüştür. Bunun ise, mekanik aktivasyon sırasında bilyaların çarpması, sürtünmesi ve darbe etkisi sırasında oluşan bölgesel sıcaklık artışlarından kaynaklanmaktadır. Ağırlık kaybının orijinal cevhere göre daha az kademeli reaksiyonlar sonucu oluştuğu da açıktır. 396,35 °C'ye kadarki ağırlık kaybı hızı orijinal numuneye göre daha fazladır ve orijinal numunede bu bölgede meydana gelen ağırlık kaybı TG eğrisinde 4 adımlı olarak gözükürken, burada sanki tek adımlı imiş gibi gözükmektedir. Ağırlık kaybının artan ısıtma hızı ile son derece hızlı bir şekilde sürekli devam ettiği, oda sıcaklığından itibaren final sıcaklığı olan 1300 °C'ye kadar dinamik bir şekilde sürdüğü anlaşılmaktadır. Bu numunede yaklaşık 396,35 °C ye kadar % 3,264 lük ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Asıl ağırlık kaybı ise % 4,756 ile 396,35-568,07 °C'ler arasında meydana gelmektedir. Orijinal numunede asıl ağırlık kaybı ise 410-745 °C'ler arasında ve % 9,391 olarak meydana gelmiştir. Görüldüğü gibi aktive numunede oluşan ağırlık kayıpları daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmiştir.

850 devir/dakika dönme hızındaki dikey atritörde boksit/bilya ağırlık oranının 1/30 olduğu şartta, 30 dakika süreyle aktive edilen Muğla boksit cevheri, 10 °C/dk ısıtma hızında simultane termal analiz cihazında azot atmosferinde termal analizi yapılarak elde edilen TG-DTG-DTA-DSC eğrileri aşağıdaki Şekil 4.42 de verilmiştir. Eğrilerden görüldüğü gibi ağırlık kaybı artan sıcaklık ile hızla artmaktadır. Aktive edilmiş numunede DTA ve DSC de oluşan belirgin piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 46,68, 122,80 ve 489,87 °C dir. Orijinal numunede ise belirgin endotermik pikler 63,79, 279,27, 513,71 ve 722,14 °C olarak ortaya çıkmış idi. Mevcut bu piklerin orijinal cevhere göre pik sıcaklıkları düşmektedir.



Şekil 4.41. Boksitin 850 dev/dak. hızındaki dikey atritörde 30 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG grafiği



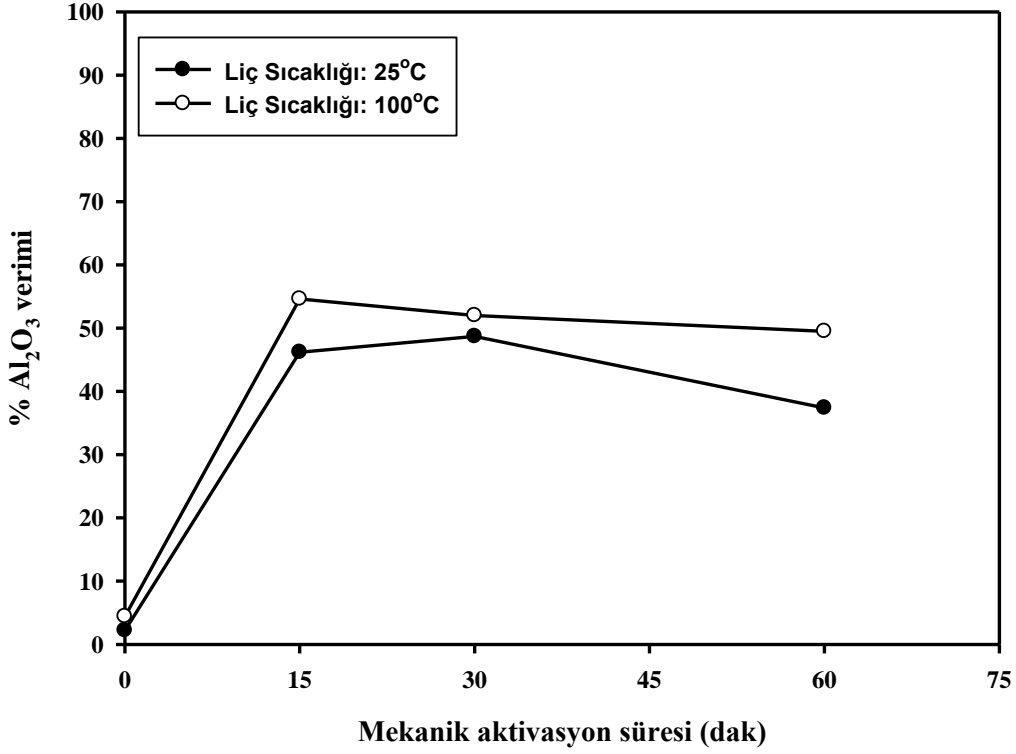


Şekil 4.42. Boksitin 850 dev/dak. hızındaki dikey atritörde 30 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen TG-DTG-DTA-DSC grafiği

Aktivasyonun özellikle daha düşük sıcaklıkta bozulan zayıf bağı kimyasal suların çıkışına (orijinaldeki 279,27 °C deki pik üzerine) son derece yüksek bir etkiye bulunduğu açıktır. Ayrıca orijinalde DTA ve DSC de 961,68 °C de görülen küçük bir ekzotermik pik ise burada gözlenememiştir. Yalnız orijinal cevherde de olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda görülen endotermik pikler ve ağırlık kayıpları cevherde var olan alkali oksitlerin süblimasyonundan kaynaklanmaktadır. Aktive numuneler arasında bir mukayese yaparsak, gezegensel değirmende 200 devir/dk değirmen hızında 75 dakika aktive edilmiş numunenin en şiddetli pikinin sıcaklığı 517,86 °C iken, 850 devir/dakika dönme hızındaki dikey atritörde 30 dakika süreyle aktive edilen Muğla boksit cevheri için ise 489,87 °C dir. Bu açıdan 850 dev/dak da aktivasyon yapan dikey atritörün aktivasyonunun, gezegensel değirmende düşük devirlerde (200 dev/dak) aktivasyon şartlarında uzun süre (75 dak) aktive etmekten daha iyi olduğu söylenebilir. Fakat gezegensel değirmende 600 dev/dak daki aktivasyonlarda ise pik sıcaklıkları ciddi anlamda düşmektedir. Örneğin 600 dev/dak da 30 dakikalık aktivasyonda boksit cevherinin pik sıcaklığı 428,26°C dir. Yani 850 dev/dak da dikey atritörün sağladığı aktivasyonu, gezegensel değirmende 600 dev/dak sağlayabilmektedir demek yanlış olmayacaktır.

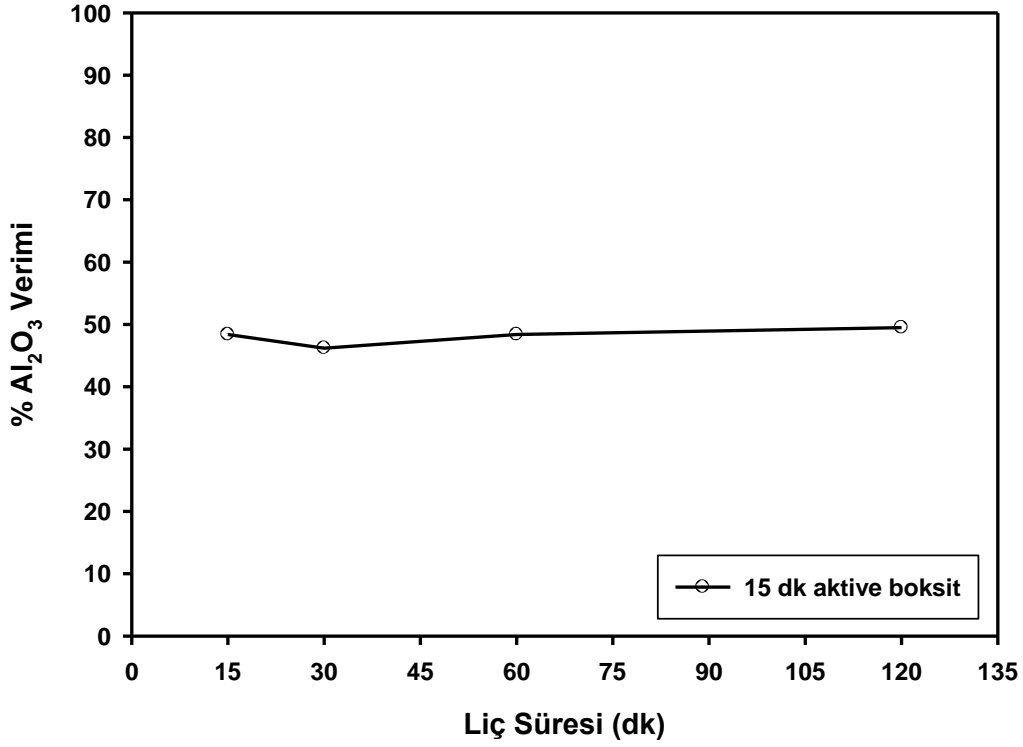
#### **4.3.3. Doğrudan liç işleminde mekanik aktivasyon süresi, liç sıcaklık ve süresinin alumina ekstraksiyonuna etkisi**

Şekil 4.43 de orjinalle birlikte 15, 30 ve 60 dakika süreyle dikey atritörde mekanik aktive edilmiş boksidin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 100°C) doğrudan alkali liçi sonucu elde edilen alumina kazanımları verilmiştir. Şekil 4.44 de ise dikey atritörde 15 dakika mekanik aktive edilmiş boksidin dorudan alkali liçinde liç süresinin alumina kazanımına etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.43. Dikey atritörde farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş boksidin doğrudan alkali liçi

Şekil 4.43 incelendiğinde dikey atritörde gerçekleştirilen mekanik aktivasyonda aktivasyon süresinin 15 dakikadan sonra etkin olmadığı, bununla beraber 25°C veya 100°C de gerçekleştirilen alkali liç işlemleri sonrasında liç verimlerinin çok fazla değişmediği gözlenmiştir. 15 dakikadan daha uzun süreli mekanik aktivasyon işlemlerinde partiküllerde gözlenen topaklaşma (aglomerasyon) liç işlemi üzerine olumsuz etki yapmaktadır. Bu nedenle 15 dakika gibi kısa süreli mekanik aktivasyon işleminin dikey atritör çalışmaları için yeterli olduğu tespit edilmiş ve daha sonraki çalışmalar bu sonuç üzerine devam ettirilmiştir. Şekil 4.44 den ise 15 dakika aktive edilen boksitin liç süresinin arttırılmasının liç verimi üzerinde çok etkin olmadığı ve gerekli çözünme işleminin ilk 15 dakikada gerçekleştiği tespit edilmiştir.

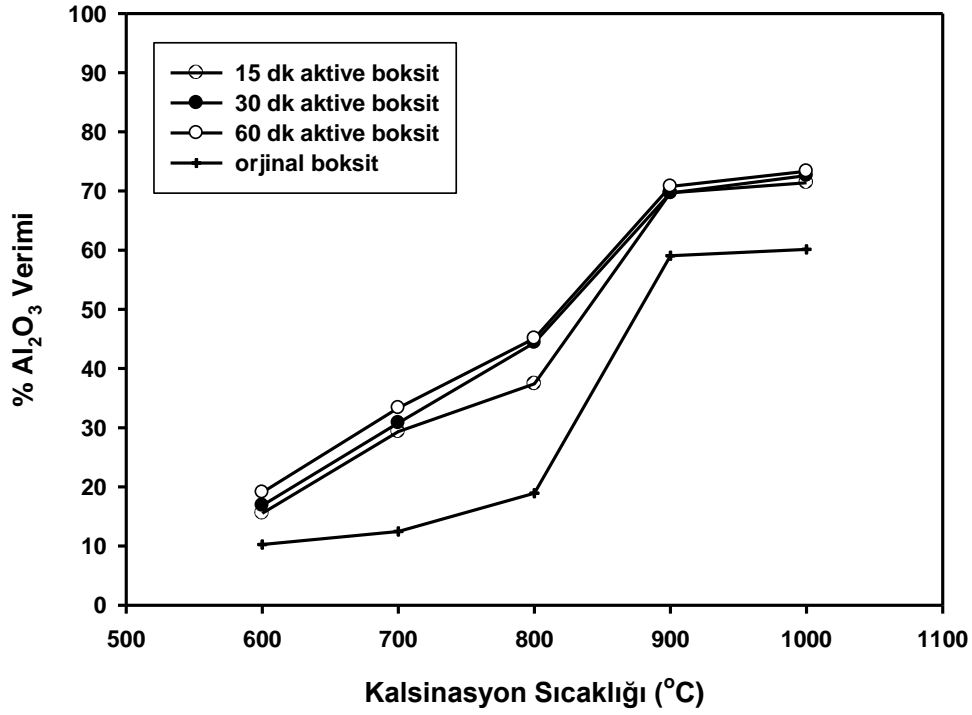


Şekil 4.44. Dikey atritörde 15 dakika mekanik aktive edilmiş boksitin doğrudan alkali liçinde liç süresinin alumina kazanımına etkisi

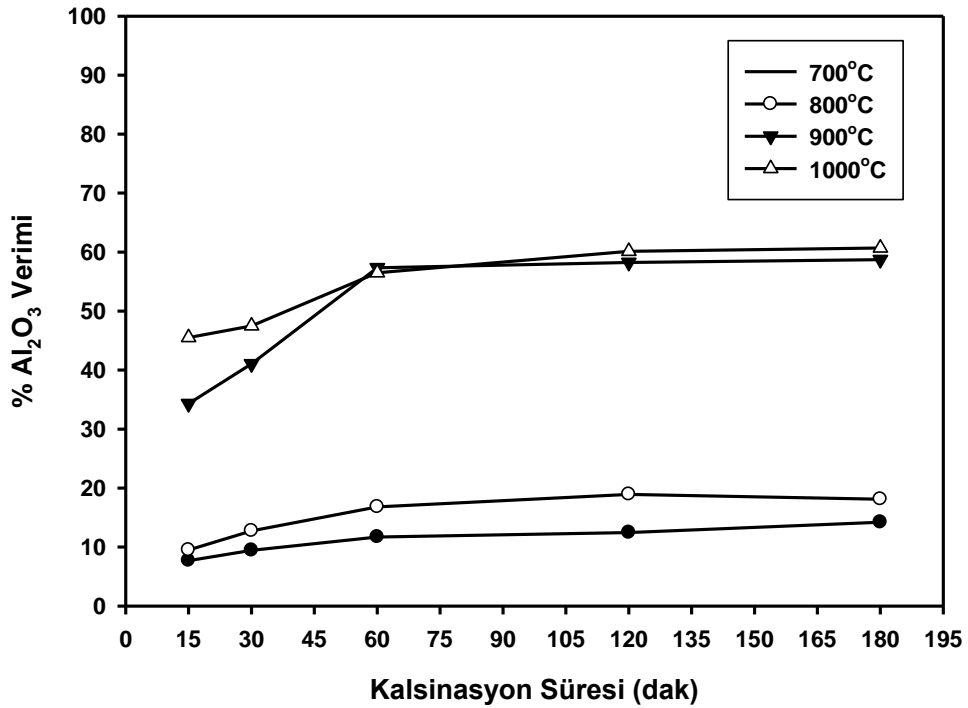
#### 4.3.4. Mekanik aktivasyon, alkali katkısı, ön kalsinasyon ve liç parametrelerinin alumina ekstraksiyonuna etkisi

Şekil 4.45 de dikey atritörde farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş boksitin alkali katkısıyla farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemleri sonrası alumina kazanımları verilmiştir. Şekil incelendiğinde, etkin alumina kazanımında alkali katkılı kalsinasyon işleminin minimum 900°C de gerçekleştirilmesi gerektiği görülmektedir. Orijinal boksit için bu sıcaklıklarda yaklaşık %60 lar seviyesinde verim sağlanırken bu değer aktive edilmiş numunelerde %70 ler seviyesine ulaşmıştır.

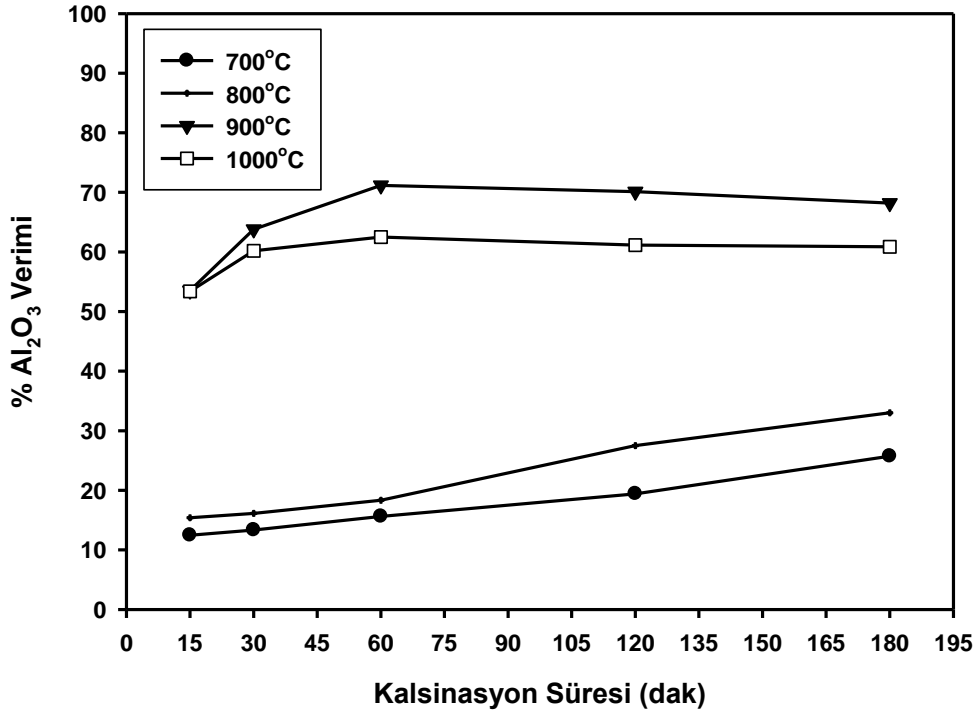
Şekil 4.46 da aktive edilmemiş boksit için ve Şekil 4.47 de 15 dakika aktive edilmiş boksit için alkali katkılı kalsinasyon işlemine kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin alumina kazanımına etkisi verilmiştir.



Şekil 4.45. Dikey atritörde farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş boksitin alkali katkılı kalsinasyon işlemiyle alumina kazanımı



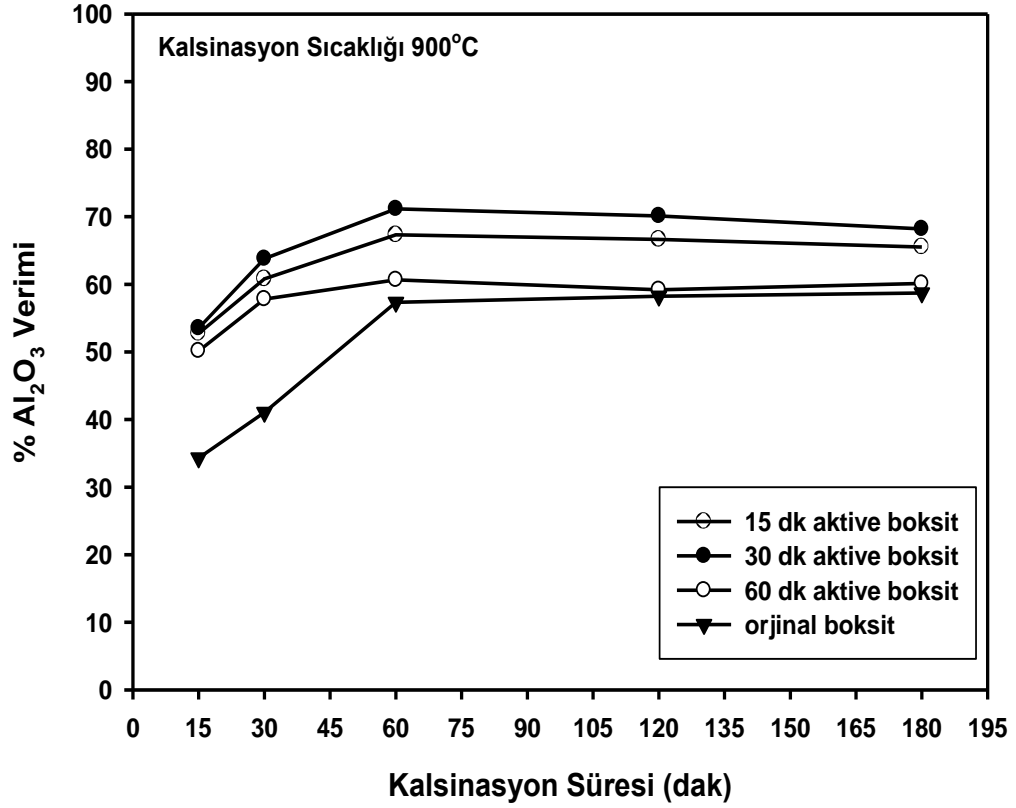
Şekil 4.46. Orjinal (aktive edilmemiş) boksitin farklı sıcaklık ve sürelerde alkali katkılı kalsinasyonun alumina kazanımına etkisi



Şekil 4.47. 15 dakika aktive edilmiş boksitin farklı sıcaklık ve sürelerde alkali katkılı kalsinasyonun alumina kazanımına etkisi

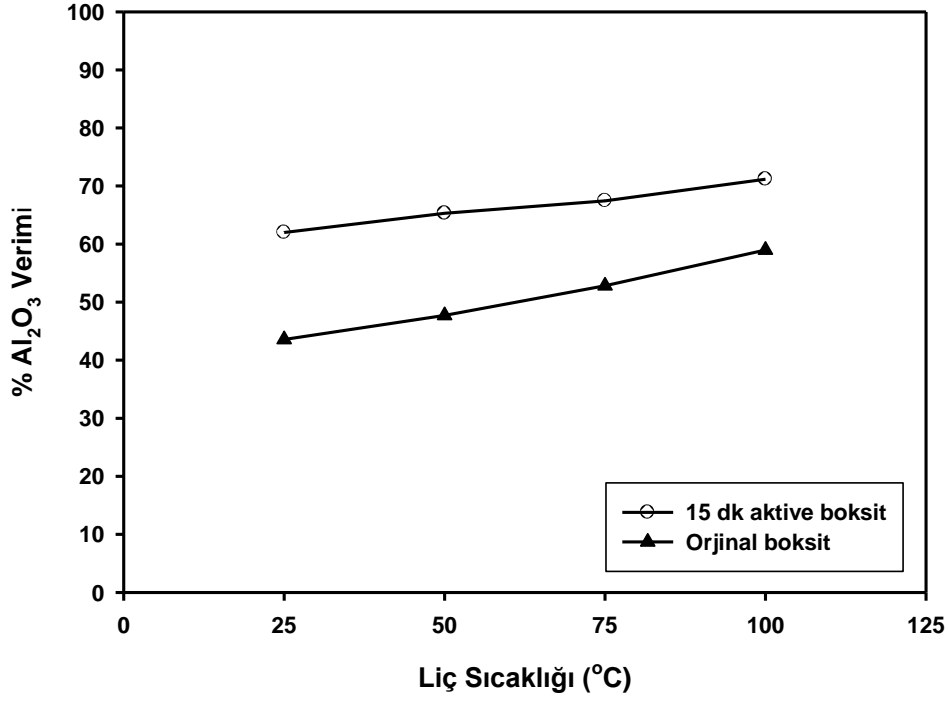
Şekil 4.46 ve Şekil 4.47 incelendiğinde görülecektir ki hem orijinal hem de 15 dakika aktive edilmiş boksit numuneleri için 900°C lik kalsinasyon sıcaklığı kritik bir sıcaklıktır. 60 dakikalık kalsinasyon işleminin her iki numune için de alumina kazanımında en yüksek dereceye ulaşıldığı kalsinasyon süresi olduğu ifade edilebilir. Daha uzun süreli kalsinasyon işlemi alumina kazanımında artış sağlamamıştır. Orijinal numunenin 900°C de 60 dakika süreyle alkali katkılı kalsinasyonu sonucu yaklaşık %56 lık verim sağlanırken bu değer mekanik aktive edilmiş numunede yaklaşık %70 lere çıkmıştır.

Orijinalle birlikte farklı sürelerde (15, 30 ve 60 dak) aktive edilmiş boksit numuneleri 900°C de ve farklı sürelerde alkali katkılı kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.48 de verilmiştir. Şekil incelendiğinde her numune için 60 dakikalık kalsinasyon işleminin optimum değer olduğu tespit edilmiştir. 15 dakikalık mekanik aktivasyonla en yüksek alumina kazanımları sağlanırken, mekanik aktivasyon süresinin artması alumina kazanımlarını bir miktar düşürmüştür. Bunun temel nedeni, uzun süreli aktivasyonda gerçekleşen aglomerasyonun yüzey alanını azaltmasıdır.

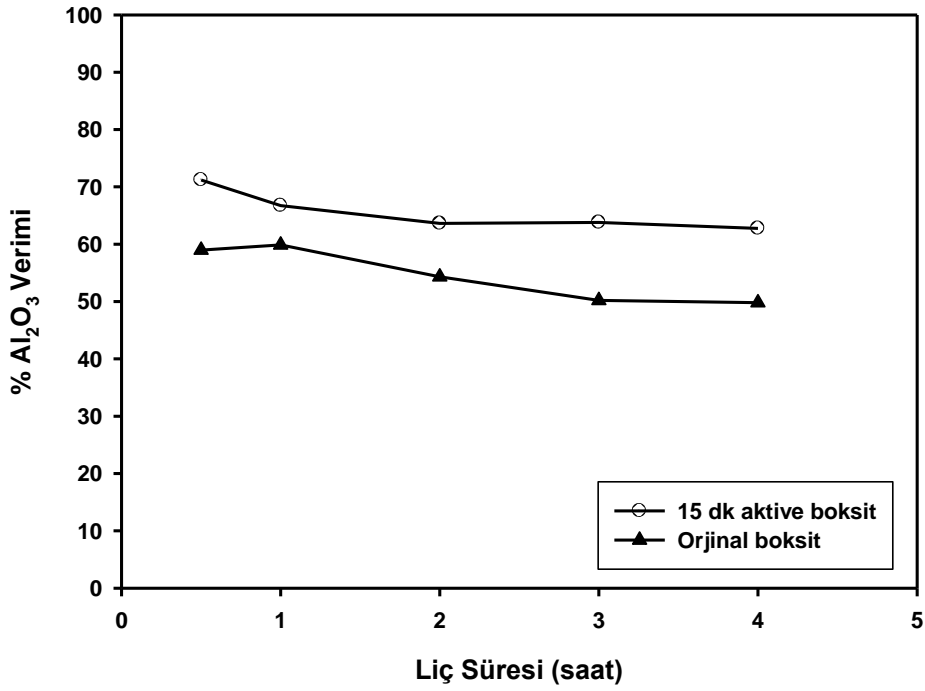


Şekil 4.48. Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş boksitin 900°C de farklı sürelerde kalsinasyonu sonucu alumina kazanımları

Şekil 4.49 da orijinal ve 15 dakika aktive edilmiş boksitin 900°C de 60 dak alkali katkılı kalsinasyon sonrası liç sıcaklığının, Şekil 4.50 de ise liç süresinin alumina kazanımına etkileri verilmiştir. Şekil 4.49 incelendiğinde alkali katkılı kalsinasyon sonrasındaki alkali liç sıcaklığının artmasıyla alumina kazanımında az da olsa artış olduğu gözlenmiştir. Buna karşılık Şekil 4.50 de ise artan liç süresinin alumina kazanımına olumsuz etki yaptığı gözlenmiştir. Bunun nedeni liç sırasında istenirse de çözeltiliye sodyum silikat halinde geçen silisin, süreye bağlı olarak çözülmüş alüminayı bünyesine bağlayarak sodyum alüminyum silikat katı çökeltisi halinde kaybolmasıyla verimi düşürmesinden ileri gelmektedir. Endüstride de desilikasyon prosesi ön ısıtma ve tanklarda daha uzun sürelerde bekletme ile gerçekleştirilmektedir. Fakat buradaki düşüşün çok ciddi olmadığı da açıktır. Düşüşün az olması da, kalsinasyon sırasında karışımdaki CaO in boksitteki silisi büyük oranda dikalsiyum silikat halinde bağlaması, bu yapının liç işlemi sırasında çözünmemesi ve böylece silisin çok azının çözünmesinden dolayı verimde kısmi düşüşün olmasıdır.

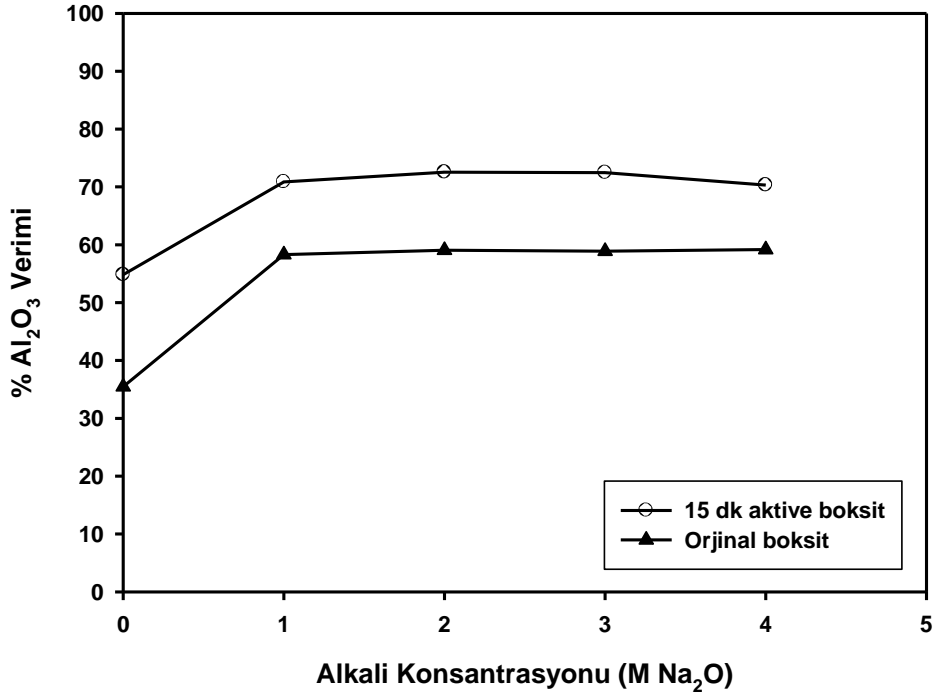


Şekil 4.49. Orjinal ve 15 dakika aktive edilmiş boksidin 900°C de 60 dak alkali katkılı kalsinasyon sonrası liç sıcaklığının alumina kazanımına etkisi



Şekil 4.50. Orjinal ve 15 dakika aktive edilmiş boksidin 900°C de 60 dak alkali katkılı kalsinasyonu sonrası liç süresinin alumina kazanımına etkisi





Şekil 4.51. Orjinal ve 15 dakika aktive edilmiş boksitin 900°C de 60 dak alkali katkılı kalsinasyonu sonrası liç işleminde alkali konsantrasyonunun alumina kazanımına etkisi

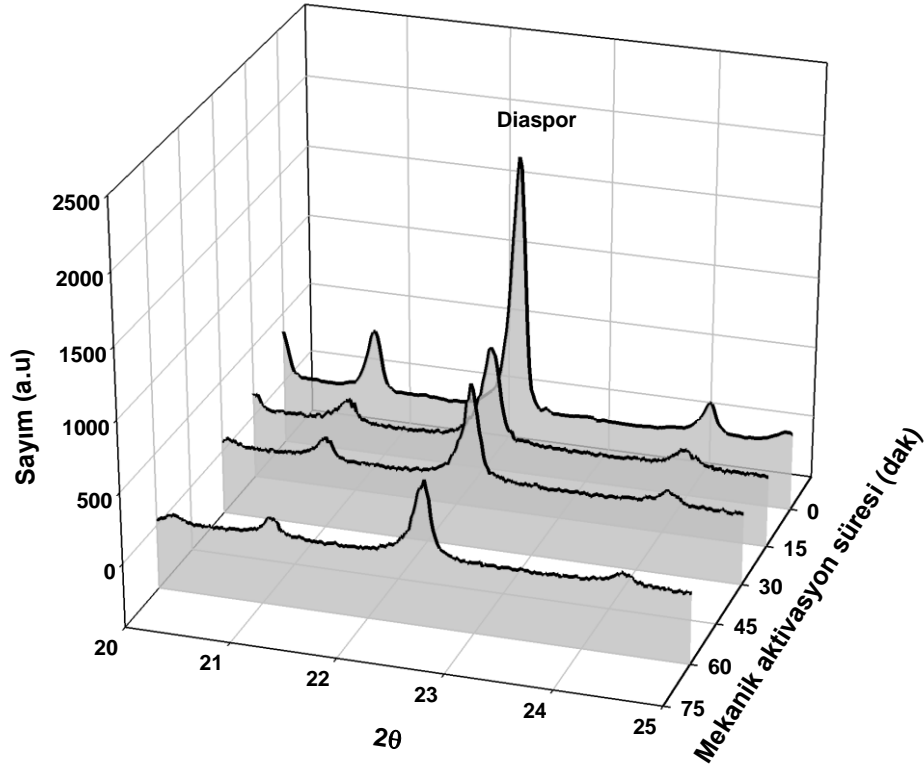
Şekil 4.51 de liç işleminde alkali konsantrasyonunun alumina kazanımına etkisi verilmiştir. Alkali katkılı kalsinasyon işlemi sonrasında saf suda yapılan liç işlemleri sonrasında orjinal boksitten yaklaşık %35, aktive edilmiş boksitten yaklaşık %55 alumina kazanımı söz konusudur. Bu da kalsinasyon işlemiyle çözünebilir aluminatların oluştuğunu göstermektedir. Alkali ortamda liç işleminin gerçekleştirilmesi ile bu değerler orjinal boksit için yaklaşık %57 ye, aktive edilmiş boksit için yaklaşık %70 e çıkmıştır. Yüksek alkali konsantrasyonu kullanmanın liç verimi üzerinde etkin olmadığı tespit edilmiştir.

#### 4.4. Yatay Atritör Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

##### 4.4.1. SEM ve XRD ile karakterizasyon

Boksit numunesinin yatay atritörde farklı sürelerde (0, 15, 30 ve 60 dakika) mekanik aktivasyona tabi tutulmasından sonra  $2\theta=20-25^\circ$  aralığında X-ışını difraksiyon analizi yapılarak elde edilen eğriler Şekil 4.52 de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere diaspora ait en yüksek pikin boyu, en kısa süreli (15 dk) mekanik aktivasyon işlemi ile ciddi oranda

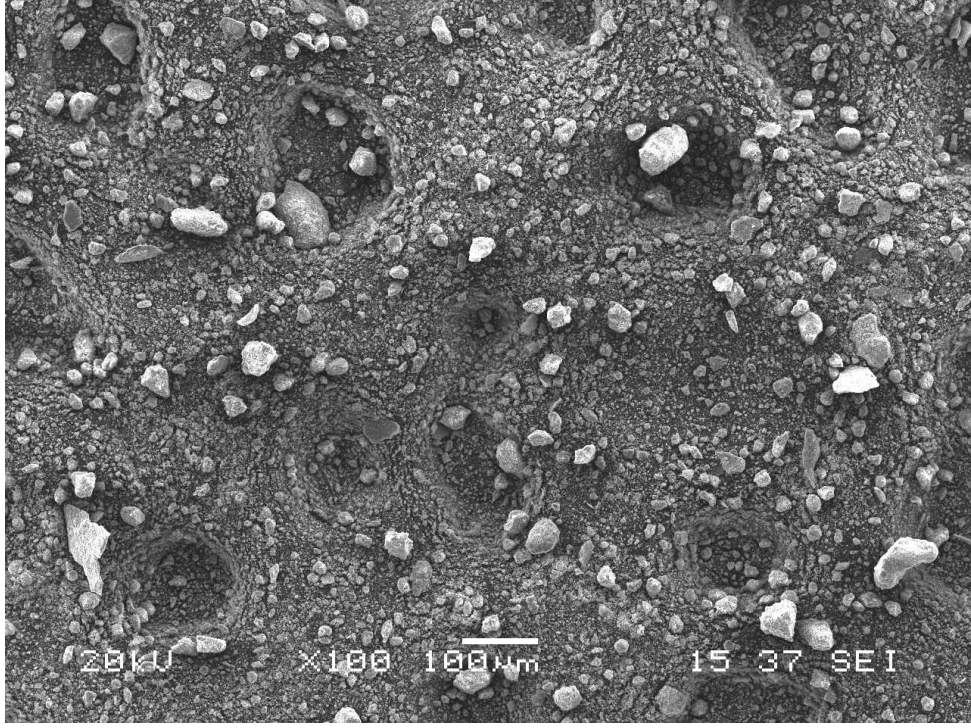
azalmıştır. Daha fazla artan sürede ise bu azalma sınırlı kalmıştır. Bu durum, cevher yapısında bozulmalar ve amorflaşma eğilimi olduğunu bize göstermektedir. Değişimlerin nedenleri Bölüm 4.2.2 de detaylı olarak anlatılmaktadır.



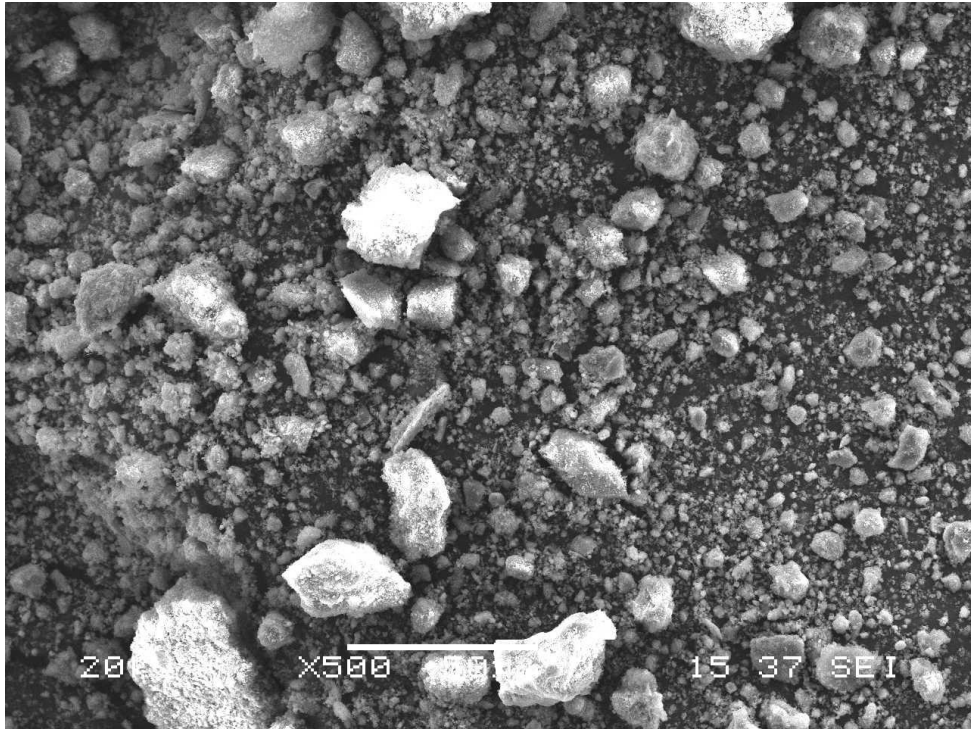
Şekil 4.52. Yatay atritörde farklı sürelerde aktive edilen boksit numunelerinin XRD analizleri

Yatay atritörde 15 dakika aktive edilmiş boksidin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.53 de, 30 dakika aktive edilmiş numune için Şekil 4.54 de ve 60 dakika aktive edilmiş numune için Şekil 4.55 de verilmiştir. Orijinal numunenin SEM görüntüsü (Şekil 4.53a) ile karşılaştırıldığında partikül boyutlarında azalma görülecektir. Bununla birlikte belirtilmesi gereken husus, 30 ve 60 dakikalık öğütme süresi ile numunelerin partikül boyutunda ciddi azalma olmadığı, hatta 60 dakikalık aktivasyonda biraz da büyüme olduğu anlaşılmaktadır. Bunun da kısmi aglomerasyondan ya da aktivasyon yönteminden kaynaklandığı söylenebilir. Bu tür aktivasyonda kullanılan yatay atritörün tasarımı, kanatçık türü ve sayısı kendi tasarımıımız olup, uygulama sırasındaki pek çok problemi minimize edebilmek için ve kolay uygulanabilir olması düşüncesiyle geliştirilmiştir. Proje önerimizde olmadığı halde yapılan çalışmalar, aktivasyon türünün de etkili olduğuna ortaya koyduğundan, daha kolaylıkla endüstride uygulanabilecek, yüksek kapasiteye imkan verebilecek, daha etkili aktivasyon

yapabilir bu tür bir cihaz tasarımının daha da geliştirilmesiyle, bu aktivasyon türündeki düşük aktivasyon işlemi daha da verimli hale gelebilecektir.

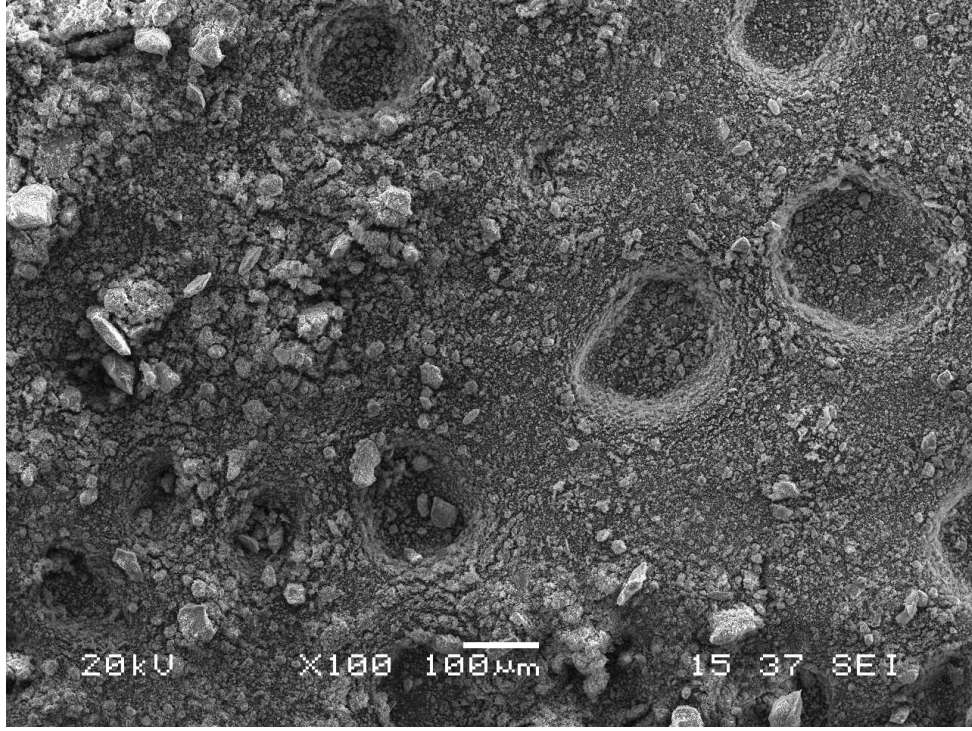


(a)

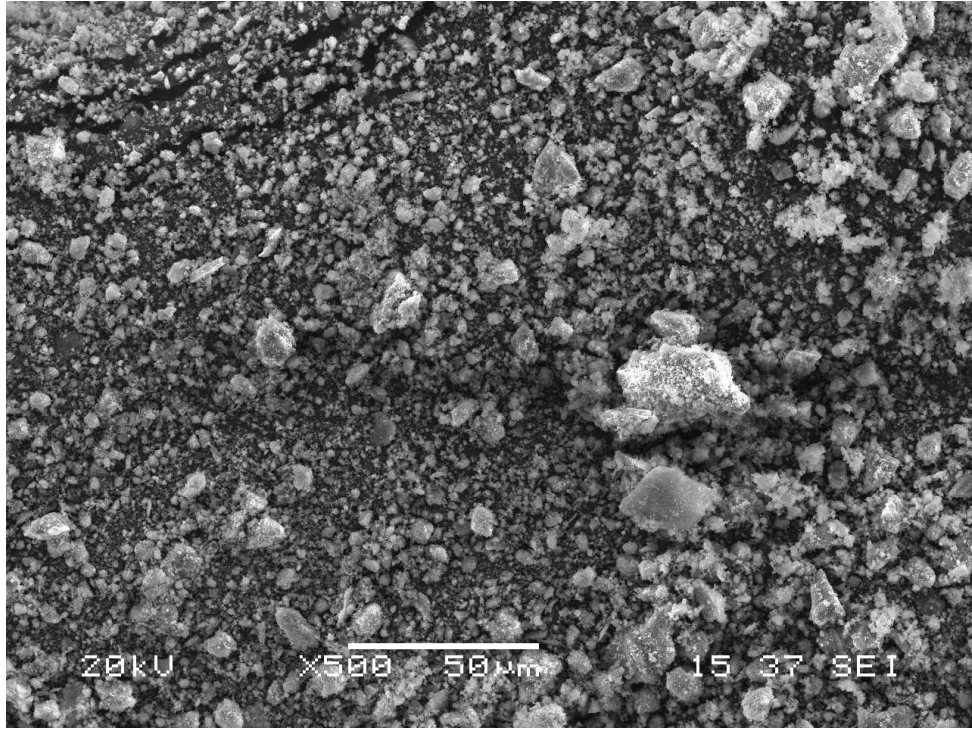


(b)

Şekil 4.53. Yatay atritörde 15 dak aktive edilmiş boksidin SEM görüntüleri a) X100 b) X500

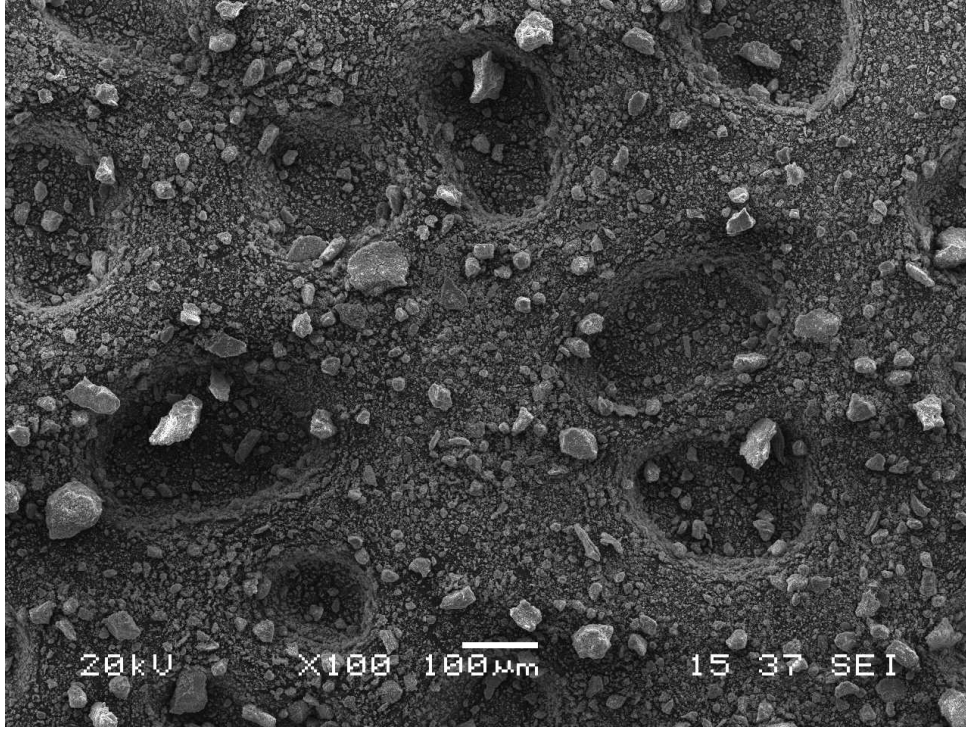


(a)

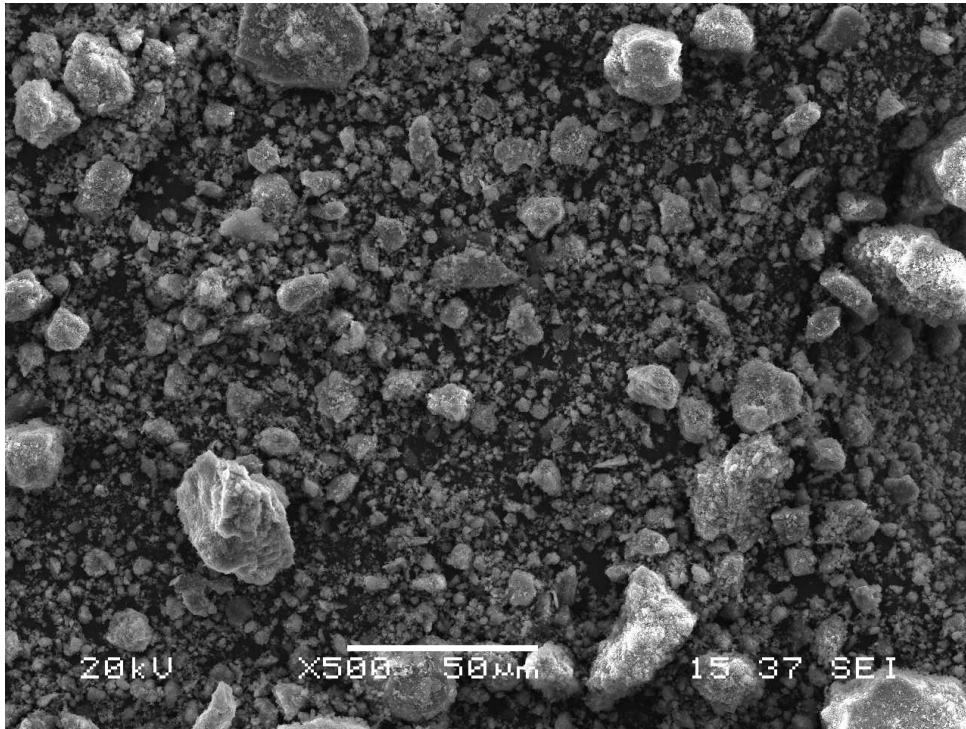


(b)

Şekil 4.54. Yatay atritörde 30 dak aktive edilmiş boksidin SEM görüntüleri a) X100 b) X500



(a)

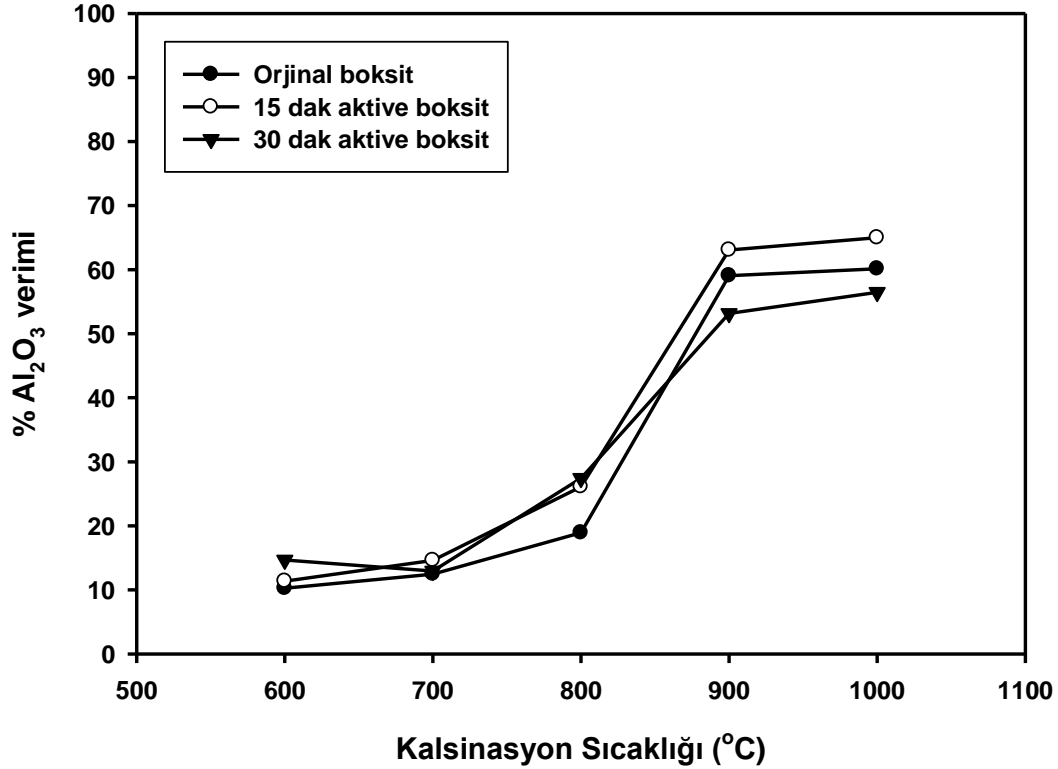


(b)

Şekil 4.55. Yatay atritörde 60 dak aktive edilmiş boksidin SEM görüntüleri a) X100 b) X500

#### 4.4.2. Alkali katkılı kalsinasyon+liç işlemleri

Şekil 4.56 da yatay atritörde farklı sürelerde aktive edilmiş boksit numunelerinin, alkali katkısıyla farklı sürelerde kalsine edilmesi sonucu elde edilen alumina kazanımları verilmektedir.



Şekil 4.56. Yatay atritörde aktive edilmiş boksit numunelerinden alkali katkılı kalsinasyon sonrası elde edilen alumina kazanımları

Şekilden görüldüğü gibi yatay tip atritörde mekanik aktivasyon süresinin artışı ile, alumina verimlerinde ciddi bir fark ve verim artışı gözlenmemiştir. Artan sıcaklıkla alumina veriminde görülen artış, artan sıcaklık etkisiyle, karışımdaki alkali vasıtasıyla artan sıcaklıklarda katı fazda oluşan alkali aluminatlar vasıtasıyla artmaktadır. Fakat aktive olan numune ile olmamış arasındaki farkın net görülebilmesi, gezegensel ve dikey atritör türüne göre aktivasyonun beklenen oranda gerçekleşmediğini ortaya koymaktadır. Fakat en yüksek verimlerin 15 dakikalık mekanik aktivasyon süresinde ortaya çıkmış olması da, en etkisiz yöntemle bile kısa süreli aktivasyonun dahi farkını ve önemini ortaya koymaktadır.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Mevcut proje kapsamında yapılan çalışmalarda elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- 1) Mekanik aktivasyon işlemleri sonrasında X-ışını difraksiyon analizi ile yapılan incelemede, boksit yapısında ciddi amorflaşmalar olduğu gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalarda, gezegensel değirmende 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonunda %94.6 lık amorflaşma sağlanmıştır. 300 dakikalık mekanik aktivasyon işlemi sonunda ise bu pik gözlenememekte olup %100 e varan bir amorflaşma olduğu kabul edilmektedir. Dikey atritörde 60 dakikalık aktivasyonla yaklaşık %90.54 lük bir amorflaşma gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bunlara karşın yatay atritörde 60 dakikalık öğütme süresi ile numunelerin partikül boyutunda ciddi azalma olmadığı, hatta 60 dakikalık aktivasyonda biraz da büyüme olduğu anlaşılmıştır.
- 2) Orijinal boksitle birlikte gezegensel değirmende farklı sürelerde (15, 60, 90 ve 180 dakika) mekanik aktive edilmiş boksitin yüzey alanı analizi (BET) yapılmıştır. Başlangıç yüzey alanı yaklaşık  $2,35 \text{ m}^2/\text{g}$  olan orijinal boksitin, 15 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında  $12,27 \text{ m}^2/\text{g}$ , 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında ise  $13,45 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. 60 dakika sonrasında artan öğütme sürelerine yüzey alanının sabit kalması ya da çok az düşüş göstermesi, partiküllerin aglomerasyon eğilimi göstermesi nedeniyledir.
- 3) Gezegensel değirmende 200, 400 ve 600 devir/dakikada 1/30 numune/bilya ağırlık oranında yapılan mekanik aktivasyon işlemleri sonrasında,  $550^\circ\text{C}$  de alkalisiz 2 saat ön kalsinasyon şartında değirmen hızı arttıkça alumina kazanımının arttığı gözlenmiştir. Örnek olarak 200 devir/dakika değirmen hızında 60 dakikalık mekanik aktivasyon işlemi sonrasında alumina kazanımı yaklaşık %38.86 olarak gerçekleşirken, bu değer aynı şartlarda fakat 600 devir/dakikada %68'e çıkmıştır.
- 4) Gezegensel değirmende alkali katkılı ön kalsinasyon işleminin alumina kazanımına etkisi incelendiğinde 600 devir/dakika hızda 60 dakika süreyle yapılan mekanik aktivasyon işlemleri sonrasında, hiç kalsinasyon işlemi yapılmadan elde edilen alumina kazanımı %63.58 olarak gerçekleşirken, bu değer alkali ile birlikte  $550^\circ\text{C}$  de 2 saat yapılan kalsinasyon işlemi sonrasında %50.04 değerine düşmüştür. Düşük



sıcaklıkta yapılan ön kalsinasyonun ekstraksiyon verimine olumlu bir katkısının olmadığı anlaşılmıştır.

- 5) Gezegensel değirmende 600 devir/dakika mekanik aktivasyon hızında farklı sürelerde (15, 30, 60, 75, 90, 120, 180, 240 ve 300 dakika) gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işlemleri sonrası kalsinasyon işlemi yapılmadan doğrudan alkali liçi yapılarak mekanik aktivasyon süresinin alumina kazanımına etkisi incelenmiş, 75 dakikalık mekanik aktivasyon işleminin yeterli olduğu tespit edilmiştir. Bu noktadaki alumina kazanım değerleri yaklaşık olarak %71 olarak gerçekleşmiştir. 240 ve 300 dakikalık artan mekanik aktivasyon işlemleri ile aglomerasyonlar gerçekleştiğinden verimler %37 ler seviyesine düşmüştür.
- 6) Gezegensel değirmende mekanik aktivasyon çalışmalarında numune/bilya ağırlık oranının (1/10, 1/20, 1/30, 1/40 ve 1/50) alumina kazanımına etkisi incelenmiş ve 1/30 oranının uygun olduğu tespit edilmiştir. Daha düşük oranlarda bilya sayısının mekanik aktivasyon için yetersiz geldiği, daha yüksek oranlarda ise ortamda çok fazla bilya bulunmasının bilya hareketlerini önlediği ve dolayısıyla mekanik aktivasyona olumsuz etki ettiği gözlenmiştir.
- 7) Gezegensel değirmende 600 dev/dak hızda 75 dak sürede yapılan aktivasyon çalışmalarında katı/sıvı oranının etkisi alkali katkısız ve ön kalsinasyonsuz şartta hem Muğla hem de Isparta boksitleri üzerine incelenmiş olup, her iki boksidin davranışı ve sonuçları birbirine çok benzer çıkmış olup, katı/sıvı oranının 1/30 olduğu parametre en uygun çıkmıştır.
- 8) Alumina kazanımına liç süresinin etkisinin incelendiği çalışmalarda hem Muğla hem de Isparta boksitlerine uygulanmış olup, 600 dev/dak hızda 75 dakika süreyle aktive edilen boksidin katı/sıvı oranının 1/30 olduğu, 1.5M Na<sub>2</sub>O konsantrasyonundaki 105°C deki çözeltilerde doğrudan liç edilmesiyle elde edilen verilerden, her iki boksit için de en uygun liç süresinin 2 saat olduğu tespit edilmiştir. Bu son iki çalışmalardan her iki boksidin davranışının da benzer olduğu ortaya çıkmıştır.
- 9) Düşük sıcaklık ön kalsinasyon işlemlerinin olumlu etkisi olmadığı daha önce anlaşıldığından, yüksek sıcaklıklarda da ön kalsinasyon işlemi yapılmış olup, ortamda alkali olup olmamasına göre farklı sonuçlar vermiştir. Alkalinin olmadığı durumda verimler oldukça düşük çıkmış, üstelik artan sıcaklıkla da verim düşmüştür. Ortama alkali ilave edilmesi durumunda ise artan sıcaklıkla alümina verimi ciddi oranda artmıştır. Verimdeki bu ciddi artışa sebep olan etkenler, sodanın çözüldürücü etkisi,



ilave edilen CaO in boksitteki silisi, kalsiyum silikatlar halinde bağlaması ve de en önemlisi mekanik aktivasyondur. Örnek olarak bu konuda yapılan benzer bir çalışmada, aktivasyonsuz şartlarda % 80 lik verime 1000 °C de ulaşılmış iken, bu çalışmada mekanik aktivasyon sayesinde yaklaşık 900 °C de ulaşılmıştır. Aktivasyon işlemi pirometalurjik işlem sıcaklığını 100 °C düşürmüştür. Pirometalurjik çalışmalar için bu son derece pozitif bir sonuçtur.

- 10) Gezegensel değirmende 600 dev/dak hızda 75 dakika süreyle mekanik aktive edilen boksit numunesi 900°C de alkali katkısı yapılarak 2 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş, elde edilen numunelerin liç parametreleri incelenmiştir. 25°C lik liç sıcaklığı, 60 dakikalık liç süresi ve 1M Na<sub>2</sub>O alkali konsantrasyonu en uygun liç parametreleri olduğu tespit edilmiştir.
- 11) Dikey atritörde 850 dev/dak da gerçekleştirilen mekanik aktivasyon sonrası alkali liçiyle elde edilen verimler, 15 dakikadan sonraki aktivasyonun pek etkin olmadığını, 25°C veya 100°C lerde elde edilen verimlerin çok fazla değişmediğini göstermiştir. 15 dakikadan daha uzun süreli mekanik aktivasyon işlemlerinde partiküllerde gözlenen topaklaşma (aglomerasyon) eğiliminin liç işlemi üzerine olumsuz etki yaptığı tespit edilmiştir.
- 12) Dikey atritörde 850 dev/dak da 15 dakika süreyle aktive edilen cevherin değişen sürelerde doğrudan liçi sonucu elde edilen alumina verimleri, 15 dakikadan daha fazla liç süresinin artırılmasının bu şartlarda verimi etkilemediğini göstermektedir.
- 13) Dikey atritörde farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş boksitin alkali katkısıyla farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemleri sonrası alumina kazanımları incelendiğinde, etkin alumina kazanımında alkali katkılı kalsinasyon işleminin minimum 900°C de gerçekleştirilmesi gerektiği görülmektedir. Orijinal boksit için bu sıcaklıklarda yaklaşık %60 lar seviyesinde verim sağlanırken bu değer aktive edilmiş numunelerde %70 ler seviyesine ulaşmıştır. Ayrıca bu şartlarda 15-60 dak aktivasyonların benzer sonuçlar verdiği de tespit edilmiştir.
- 14) Hem orijinal hem de dikey atritörde 15 dakika aktive edilmiş boksit numuneleri için 900°C lik kalsinasyon sıcaklığının kritik bir sıcaklık olması yanında, 60 dakikalık kalsinasyon süresinin de her iki numune için, özellikle yüksek sıcaklık kalsinasyon işlemlerinde alumina kazanımında en yüksek dereceye ulaşılmasında önemli bir kalsinasyon süresi değeri olduğu ortaya çıkmıştır. Daha uzun süreli kalsinasyon işlemi alumina kazanımında artış sağlamamıştır. Ancak kısmi bir artışı düşük kalsinasyon

sıcaklıklarında sağlanmıştır. Orijinal numunenin 900°C de 60 dakika süreyle alkali katkılı kalsinasyonu sonucu yaklaşık %56 lık verim sağlanırken bu değer mekanik aktive edilmiş numunede yaklaşık %70 lere çıkmıştır.

- 15) Orijinalle birlikte dikey atritörde farklı sürelerde (15, 30 ve 60 dak) aktive edilmiş boksit numunelerinin 900°C de ve farklı sürelerde alkali katkılı kalsinasyon işlemine tabi tutulmasıyla, 60 dakikalık kalsinasyon işleminin optimum değer olduğu tüm aktivasyonlar için de tespit edilmiştir.
- 16) Orijinal ve 850 dev/dak hızda 15 dakika süreyle dikey atritörde aktive edilen ve 900°C de alkali katkısıyla 60 dak kalsine edilen boksitten alumina kazanımı artan liç sıcaklığının az da olsa olumlu, artan liç süresinin ise az da olsa olumsuz etki yaptığı belirlenmiştir.
- 17) Orijinal ve 850 dev/dak hızda 15 dakika süreyle dikey atritörde aktive edilmiş boksitler 900°C de 60 dak süreyle alkali katkısıyla birlikte kalsine edilen boksitlerden alumina verimine artan alkalın çözücü konsantrasyonunun etkisi incelenmiş olup, yüksek alkali konsantrasyonunun liç verimi üzerinde etkin olmadığı gözlenmiştir.
- 18) Yatay tip atritörde mekanik aktivasyon süresinin artışı ile, alumina verimlerinde ciddi bir fark ve verim artışı gözlenmemiştir. Artan sıcaklıkla alumina veriminde görülen artış, artan sıcaklık etkisiyle, karışımdaki alkali vasıtasıyla artan sıcaklıklarda katı fazda oluşan alkali aluminatlar vasıtasıyladır. Fakat aktive olan numune ile olmamış arasındaki farkın net görülememesi, gezegensel ve dikey atritör türüne göre aktivasyonun beklenen oranda gerçekleşemediğini ortaya koymaktadır. Fakat en yüksek verimlerin 15 dakikalık mekanik aktivasyon süresinde ortaya çıkmış olması da, en etkisiz yöntemle bile kısa süreli aktivasyonun dahi farkını ve önemini ortaya koymaktadır.
- 19) Termal analiz çalışmaları sonucunda, aktivasyon işleminde sürenin artmasıyla ağırlık kaybı hızının son derece arttığı, aynı şekilde reaksiyonların pik sıcaklıklarının düştüğü ve birçok pikin kaybolarak bozunmaların son derece kolaylaştığı ortaya çıkmıştır. Pirometalurjik prosesler yoluyla bu tür cevherlerin işlenmesi, değerlendirilmesi durumunda önemli bir avantaj sağlayacağını, aktive edilmiş cevherlerin hidrometalurjik prosesler yoluyla çözdürme işlemlerini de kolaylaştıracağını ortaya koymuştur.

## 5.2. Öneriler

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verilere bağlı olarak ileride çalışılabilecek öneriler;

- 1) Bu çalışmada kullanılan diasporitik boksitlerin yanı sıra ülkemizde bulunan böhmitik boksit cevherlerinde alumina kazanımına mekanik aktivasyonun etkisi incelenebilir.
- 2) Bu çalışmada yapılması taahhüt edilmeyen ve detaylı olarak incelemeyen yatay tip atritörün çalışması genişletilebilir veya daha farklı tipteki değirmenlerin aktivasyon işlemleri incelenebilir.
- 3) Mevcut çalışmalarda diasporitik boksitin mekanik aktivasyonu sonrası doğrudan alkali liçi sonrası kabul edilebilir alumina kazanımları olması dolayısıyla bu çalışmanın daha büyük ölçekte yani pilot çapta araştırılması önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

ACHIMOVICOVA, M., Balaz, P., Influence of mechanical activation on selectivity of acid leaching of arsenopyrite, Hydrometallurgy, Vol 77, 1-2, p.3-7, 2005

ALP, A., Muğla boksitlerinden alumina üretiminde verimlilik koşullarının incelenmesi, (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (1996).

ALP, A., Yıldız, K, Aydın, A.O, Termal Analiz Yöntemleri ve Uygulamaları, Metalurji Dergisi, 108, s.11-17, Haziran 1997.

ALP, A., Aydın, A.O., Effect of alkaline additives on the thermal properties of bauxite, Journal of Thermal Analysis, Vol.53, pp.141-149, 1998.

AMER, A.M., Alkaline pressure leaching of mechanically activated Rosetta ilmenite concentrate, Hydrometallurgy, Vol. 67, No. 1, pp.125-133, 2002.

BALAZ, P., Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Elsevier Science B.V., (2000a)

BALAZ, P., Achimovicova, M., Bastl, Z., Ohtani, T., Sanchez, M., Influence of mechanically activation on the alkaline leaching of enargite concentrate, Hydrometallurgy, Vol. 54, No.2, pp.205-216, 2000b.

BALAZ, P., Baldizarova, E., Achimovicova, M., Kammel, R., Leaching and dissolution of a pentlandite concentrate pretreated by mechanical activation, Hydrometallurgy, Vol. 57, No. 1, pp.85-96, 2000c.

BALAZ, P., Mechanical Activation in Hydrometallurgy, Int. J. Mineral Processing, 72, pp.341-354, 2003

BALAZ, P., Achimovicova, M., Mechano-chemical leaching in hydrometallurgy of complex sulphides, Hydrometallurgy, Vol. 84, No. 1, pp.60-68, 2006.

BERMANEC, V. Furic, K. Ragic, M. Kniewald, G., Thermal stability and vibrational spectra of the sheet borate tuzlaite, American Mineralogist, Vol. 88, pp.271–276, 2003.

BİLDİRGE, II.Aluminyum Sempozyumu ve Sergisi Sonuç Bildirgesi, Seydişehir-Konya, 22-24 Mayıs 2003

CEBECİ, A., Muğla Diasporitinin Termal Özelliğine Mekanik Aktivasyonun Etkisi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, YLS Tezi, Ağustos 2007.

ÇAMLIDERE, T., Aluminyum sanayimiz ve Seydişehir, Maden Mühendisleri Grup Eğitimi, Ankara, Haziran 2005

DEMİRCİ, A., Aluminyum hammaddeleri, Özel İhtisas Komisyon Raporu, DPT Yayın No: DPT2121-ÖİK:326, Ankara, Mart 1988

DEXPERT, H., Laure, J.F., Mutin, I., Moraweck, B., Bertaud, Y., and Renouprez, A., Thermal Transformation of Transition Aluminas, Journal of Metals, 17-21, November, 1985.

ELBEYLİ, İ.Y., Derun, E.M, Gülen, J., Pişkin, S., Thermal analyses of borogypsum and its effects on the physical properties of Portland cement, Cement and Concrete Research 33, pp.1729–1735, 2003.

EMMERICH W. D. , Kaisenberger E., Simultaneous TG-DTA Mass Spectrometry to 1550, Journal of Thermal Analysis, 2.nd Edition, New Deilhi, 68–79, 1996

ERKUŞ, S., Asidik Ortamda Alunitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, (2006)

EWING, G. W., Instrumental Methods of Analysis, Editors : Elving.P.O. Kolt Hoff I. M., John Wiley and Sons, USA, 1974.

GARCIA, J., Guineaa, V., Correcherb, J. Rubioc, F.J. Vale, Fuentes Effect of preheating on diaspre: Modifications in colour centres, structure and light emission, Journal. of Physics and Chemistry of Solids, 66, pp.1220–1227, 2005.

GENÇER, E., Nemli, H.F., Boksitten Alumina Üretimnin Kimyasal Temeli ve Teknolojisi, Alumina Üretiminde Grup Eğitimi, United Nations Industrial Development Organization, Aluvert-FKI, 1979

GORBACHEV, V. M., A Method Determining The Starting Temperature Of The Thermal Effect, J. of Thermal Analysis, 19, pp.377–380, 1980.

GÜLFEN, G., Hidroklorik Asit Çözeltisinde Milas Boksit Cevherlerinin Çözünürlüğü, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, 1998

HOBERG, H., Gotte, J., The influence of mechanical activation on the kinetics of the leaching process of columbite, International Journal of Mineral Processing, Vol. 15, No. 1, pp.57-64, 1985.

HOLM, J.L., Lonvik, K., Investigation of Some European and South American Bauxites by Thermo-sonimetry, 7 th Int.Conf. on Thermal Analysis Vol.1, Ed.:Miller,B., John Wiley and Sons, 306–312, 1982.

IWANCIW, E., Zayac, J. Kustowski L., Zeszyt Naukave Akademi Gorniczo - Hutniczes İm. Stanslavva Staszica, 308, 1972.

KARA, M., Aluminyum Oksidin Sürünme ve Aşınma Davranışları, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, 1998

KAZDAL, H., Aluminyum alaşımlarının otomotiv endüstrisinde uygulamaları ve geleceği, Tübitak Projesi MAM-MKTAN/OSD, Gebze, Kocaeli, 2000.

KIRK – Oethmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2.nd Edition, Editorial Board H. F. Mark, Vol. 20, John Wiley and Sons, 1967.

KOMİSYON, Demir Dışı Metaller Sanayi, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Raporu, Alüminyum Alt Komisyon Raporu, DPT Yayın No:2537-ÖİK:553, Ankara, 2000

KOMİSYON, Metal Madenler Alt Komisyonu Boksit Çalışma Raporu, Özel Madencilik İhtisas Komisyonu Raporu, DPT Yayın No:DPT2625-ÖİK:636, Ankara, 2001

KORNEVA,T.A.,Yusupov, T.S., Lukjanova, L.G., Gusev, G.M., Thermal Analysis of Mechanically Activated Bauxites, Thermal Analysis, Vol.2-Proceedings Fourt ICTA Budapest, 659–666, 1974.

KHOSLA, S.N., Koul, V.K., Chemical, Dehydration, Differential Thermal and X-ray Analysis of Salal Bauxite Deposites, Journal of Thermal Analysis, 30, 137–143, 1985.

KÜÇÜK, F., Mekanik Aktive Edilmiş Alunitin Termal Dekompozisyon Kinetiğinin Termogravimetrik Yöntemle İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, (2006a)

KÜÇÜK, F., Yıldız, K., The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry, Thermochimica Acta, 448, 107-110, (2006b)

LASKOU, M., Margomenou, G., Leonidopoulou, V.B, Thermal Characterization of Bauxite Samples, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 84, 1, 141 –145, 2006.

LEVY, P.F. .Thermal Analysis an Owerview, International Laboratory 61- 71, Jan / Feb. 1971.

LI, C., Liang, B., Guo, L.H., Wu, Z.B., Effect of mechanical activation on the dissolution of Panzihua ilmenite, Minerals Engineering, 19(14), 1430-1438, 2006.

LI, C., Liang, B., Wang, H., Preparation of synthetic rutile by hydrochloric acid leaching of mechanically activated Panzihua ilmenite, Hydrometallurgy, 91(1), 121-129, 2008.

MACEJEVSKI, M., Richarz, W.H., Thermal Analysis of Bauxite, *Chimia*-39, Nr.2-3, pp.68-73, Feb.-Mar. 1985.

MACKENZIE, R. C. , *Differential Thermal Analysis, Vol.1*, Academic Press, New York 1970.

MACKENZIE, R. C., *Numen Clature in Thermal Analysis*, 21, 173-175, 1981.

MARTI, E. , Heiber, O., Geofroy,.A. , *Enthalpy Determination by DSC and DTA, Thermal Analy.*, 7.th Int. Conf. On Ther. Analy Vol. 1 Edited: Miller, B., John Wiley and Sons, New Jersey, 1982.

MAURICE, D., Hawk, J.A., *Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopyrite, Hydrometallurgy*, Vol. 49, No. 1, pp.103-123, 1998.

MEHTA, S.K., Kalsatro, A., *Kinetics and Hydrothermal Transformation of Gibbsite, Journal of Thermal Analysis*, 367, pp.267–275, 1991.

MEHTA, S.K., Kalsatro, A., *High Temperature Solid-State Transformation in Jammu Bauxite, Journal of Thermal Analysis*, 38, pp.2455–2458, 1992.

MULAK, W., Balaz, P., Chojnacka, M., *Chemical and morphological changes of millerite by mechanical activation, International Journal of Mineral Processing*, Vol. 66, No. 1, pp.233-240, 2002.

ORHAN, E.L., *Isparta Yöresi Boksitlerinin Değerlendirilmesi, (Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, (2003)*

OSVALD, H. R. ,Wiedemann,H.G., *Factors Influencing Thermoanalytical Curves, Journal of Thermal Anal.*, 12, pp.147-168, 1977

PAULIK, J., Paulik, F., *Thermogastitrimetrische Untersuchung von Bauxiten, Thermal Analysis, V.1, Proc. Third Icta Davos*, 489-495, 1971.



PAULIK, I, Paulik, F., Arnold, M., "Simultaneous TG, DTG, DTA ve EGA Technique for the Determination of Carbonate, Sulphate, Pyrite and Organic Material in Minerals, Soils and Rocks", Journal of Thermal Analysis, 25, pp.327–340, 1982

PAULIK, F., Arnold, M., Simultaneous TG, DTA . and EGA Technique for the Determination of Carbonate. Sulphate, Pyrite and Organic Material in Minerals, Soils and Rocks, J.of Ther. Anal., 39, pp.1079–1090, 1993

PEHLIVAN, M., Alumina Üretim Yöntemleri, Etibank Bülteni, Sayı:50, 11-14 Mayıs, 1983

POPESCU, C., SEGAL, E., On The Differences Between Linear and Non-Linear Temperature Programmes, J. of Thermal Analy., 24, pp.309-310, 1982.

POURGHASHRAMANI, P., Effects of grinding variables on structural changes and energy conversion during mechanical activation using line profil analysis, Licentiate Thesis, Lulea University of Technology, Dept. Of Chemical Eng. And Geosciences, Division of Mineral Processing, İsveç, 2006a

POURGHASHRAMANI, P., Forssberg, E., Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening, Int. J. Mineral Processing, Vol. 79, No. 2, pp.106–119, 2006b

QUINSON, J.F., Murat, M., Bouster, C, Thermal Evaluation of Bauxites, Compared Study by Calorimetry and by TG, DTG, DTA Methods, Analytical Implications, Trav. ICSOBA, 13, pp.329-338, 1976.

REDFEM, J.P., "Application of Thermal Analysis", J.of Ther. Analysis, 27, 427-438, 1983

SASIKUMAR, C., Rao, D.S., Srikanth, S., Ravikumar, B., Mukhopadhyay, N.K., Mehrotra, S.P., Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Odissa India, Hydrometallurgy, Vol. 75, No. 1, pp.189-204, 2004.

SASIKUMAR, C., Rao, D.S., Srikanth, S., Mukhopadhyay, N.K., Mehrotra, S.P., Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Hydrometallurgy, Vol. 88, No. 1, pp.154-169, 2007.

SHISKIN, Y. U. ,The Role of The Reference Material in Differential Thermal Analysis, J. of Ther. Anal., 27, pp.113-124, 1983

SIGMOND, G., Solymar, K., Toth, P., Çeviren:Gençer, E., Nemli, H.F., Boksitten Alümina Üretiminin Kimyasal Temeli ve Teknolojisi, Alümina Üretiminde Grup Eğitimi, United Nations Industrial Development Organization, Aluterv-FKI, 1979.

SUKE, S.K., Solymar,. K., Toth, P, Thermogravimetric Examination of Sideritic and Pyritic Bauxites,Erzmetall-35, Nr.1 1, pp.564-568, 1982.

SYMKATZ-KLOSS, W., Differential Thermal Analysis, Springer-Verlag, New York, 1974.

TAŞKIN, E., Boksitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, 2005

TEREM, H. F. , Termogravimetri ve Türkiyedeki Tatbikatı, TÜBİTAK V. Bilim Kongresi, Müh. Araştırma Grubu Tebliğleri, İstanbul,1–25, 1975.

TKACOVA, K. Mechanical Activation of Minerals, Elsevier, Amsterdam, 1989.

TROMANS, D., Meech, J.A., Enhanced Dissolution of Minerals: Microtopography and Mechanical Activation, Minerals Engineering, Vol.12, No.6, 609-625, 1999

TROMANS, D., Meech, J.A., Enhanced Dissolution of Minerals: Stored Energy, Amorphism and Mechanical Activation, Minerals Engineering, Vol.14, No.11, 1359-1377, 2001

TÜMEN, T., Dünya’da ve Türkiye’de Birincil Alüminyum Üretiminde Hammadde Rezervleri, II.Alüminyum Sempozyumu, Mayıs, 2003

WALTON, H. F. , Principles and Methods of Chemical Analysis, Vol. 17, 196–201, 1979.

WENDLAND W.M., Thermal Methods of Analysis, Editors : Elving, P.J. Kulthoff, USA, 1974.

WHTTEHEAD, W. L., Breger, LA, Differential Thermal Analysis, 111, 272-281, 1950.

[www.maden.gov.tr](http://www.maden.gov.tr) ve [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr)

YILDIZ, K., Alp, A., Metalurjik Proseslerde Mekanik Aktivasyon, Metal Dünyası, Sayı 146, 119-121, (Temmuz 2005)

YILDIZ, O. The effect of heat treatment on colemanite processing: a ceramic application, Powder Technology, 142, pp.7–12, 2004.

## PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

<b>Proje Kodu:</b> 106M121
<b>Proje Başlığı:</b> Diasporitik Boksitlerden Alumina Üretiminde Mekanik Aktivasyonun Etkisinin Araştırılması
<b>Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar:</b> Doç.Dr. Ahmet ALP Yrd.Doç.Dr. Kenan YILDIZ Yük.Müh. Ebru Taşkın Yük.Müh. Atilla Cebeci/Metalurji Müh.Serkan AYDIN
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Esentepe Kampüsü, 54187, SAKARYA
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 01.07.2006 – 01.03.2008 (4 ay uzatma ile 01.07.2008)
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Bu projede, diasporik boksit cevheri bir gezegensel, yatay ve dikey değirmende mekanik aktivasyon ile ön işleme tabi tutulmuş, boksit yapısındaki ve özelliklerindeki değişimler X-ışını difraksiyon analizi, yüzey alanı analizi (BET), taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDS) ve termal analiz (TG, DTA, DTG, DSC) ile incelenmiştir. Mekanik aktive edilen diasporik boksit numuneleri, hem direkt olarak alkali çözeltisinde liç edilmiştir hem de alkali katkısı yapılarak ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek alkali çözeltisinde liç edilmiştir. Mekanik aktivasyon işleminin, atmosferik koşullarda çok zor çözünme gösteren diasporik boksidin kabul edilebilir seviyelerde çözünme sağladığı tespit edilmiştir.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> diasporik boksit, mekanik aktivasyon, alumina ekstraksiyonu

## **Projeden Kaynaklanan Yayınlar:**

### **A) Yapılan Tezler:**

1. CEBECİ, A., Muğla diasporitinin termal özelliğine mekanik aktivasyonun etkisi, (Yüksek Lisans Tezi) Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

### **B) Uluslararası hakemli dergiler**

1. ALP, A., YILDIZ, K., TAŞKIN, E., Direct alkali leaching of mechanically activated diasporic bauxite, Minerals and Metallurgical Processing Journal, Society for Mining, Metallurgy and Exploration (SME), (yayına gönderildi)

### **C) Uluslararası Konferanslarda Sunulan Bildiriler**

1. YILDIZ, K., ALP, A., TAŞKIN, E., CEBECİ, A., Diasporitlerden alumina ekstraksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi, 14.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 16-18 Ekim 2008, İstanbul (kabul edildi)

### **D) Ulusal Konferanslarda Sunulan Bildiriler**

1. CEBECİ, A., TAŞKIN, E., YILDIZ, K., ALP, A., Muğla diasporitik boksitlerinden alumina ekstraksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi, III.Aluminyum Sempozyumu, Gebze-Kocaeli, 16-17 Kasım 2007.