

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

**ASİDİK ORTAMDA ALUNİTTEN
ALUMİNA EKSTRAKSİYONUNA
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mad. Müh. Savaş ERKUŞ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Kenan YILDIZ

Haziran 2006

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

**ASİDİK ORTAMDA ALUNİTTEN
ALUMİNA EKSTRAKSİYONUNA
MEKANİKAKTİVASYONUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mad. Müh. Savaş ERKUŞ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Bu tez 07/ 06 /2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Yrd. Doç. Dr. Kenan YILDIZ
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL
Üye**

**Doç. Dr. Ahmet ALP
Üye**

TEŞEKKÜR

Tezin hazırlanması aşamasında bana her tŸrlŸ desteği veren danıŐman hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Kenan YILDIZ`a, numunenin temin edilmesindeki katkılarından dolayı KŸtahya Şaphane`de bulunan DOSTEL A.Ő.`ye, laboratuvar çalıŐmalarımnda yardımını esirgemeyen laboratuvar teknikeri Ersan DEMİR`e ve numunelerin X-ışını difraksiyon analizi ve SEM analizlerinde gŸstermiŐ olduğu yardımlardan dolayı Metalurji ve Malzeme MŸhendislięi`nde gŸrevli Tekn. Fuat KAYIŐ`a teŐekkŸr ederim.

Mad. MŸh. Savaş ERKUŞ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
1.1. Alunit Minerali.....	1
1.2. Dünyada Alunit Rezervleri	2
1.3. Türkiye’de Alunit Rezervleri	3
1.4. Alunitten Al_2O_3 , $Al_2(SO_4)_3$, K-Şapı ve K_2SO_4 Üretimi	5
1.4.1. Asidik çözünürleştirme ile üretim.....	5
1.4.2. Bazik çözünürleştirme ile üretim	7
1.4.3. Alunit cevherinin indirgen atmosferde dekompozisyonu ile üretim.....	9
1.4.4. Alkali metal sülfür eritişi ile üretim.....	9
1.4.5. Kömür eritişi ile üretim.....	10
1.4.6. NaCl ve KCl ile kalsinasyon	10
1.4.7. Muhtelif metodlarla üretim	10
1.5. Alunitin Diğer Alanlarda Kullanılması.....	10
1.5.1. Gübre üretimi	10
1.5.2. Refrakter madde üretimi	11
1.5.3. Sülfat asidi üretimi	12
1.5.4. Galyum elementi üretimi	12
1.5.5. Su tasfiyesi için koagülant üretimi.....	12
1.5.6. Gözenekli malzeme üretimi	13

1.5.7. Çimento üretiminde kullanımı	13
---	----

BÖLÜM 2.

KATILARIN MEKANİK AKTİVASYON.....	14
2.1. Giriş.....	14
2.2. Mekanik aktivasyon için kullanılan ekipmanlar	17
2.3. Mekanik Aktivasyonla Minerallerin Artan Çözünmesi	19
2.3.1. Minerallerin kristal yüzey yapıları ve çözünme bölgeleri.....	19
2.3.2. Depolanan enerji ve amorflaşma enerjisi.....	21
2.3.3. Çözünmenin aktivasyon enerjisindeki değişim.....	23
2.4. Mekanik Aktivasyonun Metalurji Sektöründe Kullanımı.....	26
2.4.1. Lurgi-Mitterberg Prosesi.....	27
2.4.2. Activox™ Prosesi	28
2.4.3. Irigetmet Prosesi	30
2.4.4. Sunshine prosesi.....	30
2.4.5. Metprotech prosesi	30
2.4.6. Melt prosesi.....	31
2.5. Mekanik Aktivasyonla İlgili Örnek Çalışmalar	32

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
3.1. Numune Temini ve Hazırlanması	36
3.2. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları.....	36
3.3. Termal Analiz Çalışmaları	38
3.4. Kalsinasyon ve Liç Çalışmaları	38

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	38
4.1. X-Işını Difraksiyonu ve SEM Analizi.....	38
4.2. Alunitin Termal Dekompozisyonu.....	41
4.2.1. Orijinal alunitin termal dekompozisyonu	42
4.2.2. Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyonu	43
4.3. Kalsinasyon ve Liç Çalışmaları	45

4.4. Sonuçlar	50
4.5. neriler	52
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	56

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Alunit mineralinin görünümü ve genel özellikleri.....	1
Şekil 2.1. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli.....	15
Şekil 2.2. Mekanik aktivasyonla artan kusurlar.....	15
Şekil 2.3. Küresel modelle şematik olarak gerçekleştirilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri (↓-katının latisine penetrasyon, ↑-latis distorsiyonu oluşarak fazın bozulması).	16
Şekil 2.4. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıştırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpışma.	17
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.	18
Şekil 2.6. Aktive edilen malzemenin hareketini gösteren mekanik aktivatör.....	19
Şekil 2.7. Mineral yüzeylerinin Teras-Basamak-Köşe yapısının şematik gösterimi.	20
Şekil 2.8. Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme (a) çözünme olan uç bölge, (b) basamak sayısının artması, (c) basamak artmasının devamı ve yeni basamak uçlarının oluşumu.	20
Şekil 2.9. Oksitli (a) ve sülfürlü (b) minerallerinin depolanmış enerjisi (ΔG_d) üzerine dislokasyon yoğunluğunun etkisi.	21
Şekil 2.10. Çözünmenin aktivasyon enerjisindeki değişimin şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.11. Depolanmış enerjinin 298 ve 400 K de çözünme hız oranına etkisi.....	25
Şekil 2.12. 5 ton saat kapasiteli bir mekanik aktivatörün görünümü.....	27
Şekil 2.13. Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması.	28
Şekil 2.14. Activox prosesinin şematik görünümü.....	28
Şekil 2.15. Sülfürlü cevherlerden altının kazanımı için uygulanan Activox prosesi.....	29

Şekil 2.16. Liç ünitesinin akım şeması. 1-ısıtma, 2-kimyasal reaktör,3-pompa, 4-valf, 5-atritör, 6- soğutma. (Çalışma rejimleri: I:mekanokimyasal liç, II:kimyasal liç).....	32
Şekil 2.17. Kalkopiritin SEM resimleri, 1) mekanik aktivasyon öncesi ve 2) sonrası.....	33
Şekil 2.18. İşlem görmemiş (I) ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş (II) Pendlandit konsantresinin x ışını difraksiyon paternleri.....	34
Şekil 2.19. Mekanik aktivasyon süresiyle yüzey alanındaki (S_A) ve amorflaşma yüzdesindeki değişim.....	34
Şekil 2.20. İşlem görmemiş (a) ve mekanik aktive edilmiş (b) konsantreden (1) 45°C ve (2) 90°C de ferrik sülfat $Fe_2(SO_4)_3$ liçiyle bakır kazanım değerleri.....	35
Şekil 2.21 Mekanik aktive edilmemiş ve 15 ile 30 dak mekanik aktive edilmiş alkali katkılı (Na_2CO_3+CaO) boksit cevherinin X-ışınları analizleri...	36
Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan atritör.....	37
Şekil 4.1. Orijinal ve 15 dak mekanik aktive edilmiş alunitin X-ışını difraksiyon paternleri.	39
Şekil 4.2. Orijinal alunitin SEM resimleri. (a) 3000X ve (b) 5000X.	40
Şekil 4.3. Mekanik aktive edilmiş alunitin SEM resimleri. (a) 3000X ve (b) 5000X.....	41
Şekil 4.4. Orijinal alunit cevherinin termal analiz (TG/DTA) eğrileri.....	42
Şekil 4.5. 15 dakika mekanik aktive edilmiş alunit cevherinin termal analiz eğrisi.....	44
Şekil 4.6. Mekanik aktivasyon işlemi ve kalsinasyon sıcaklığının alunitten alumina kazanımına etkisi.....	46
Şekil 4.7. Mekanik aktivasyon işlemi ve kalsinasyon süresinin alunitten alumina kazanımına etkisi.	47
Şekil 4.8. Mekanik aktivasyon işlemi ve HCl konsantrasyonunun alunitten alumina kazanımına etkisi.	48
Şekil 4.9. Mekanik aktivasyon işlemi ve liç süresinin alunitten alumina kazanımına etkisi.	49

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1 Dünyadaki muhtelif alunite cevherlerinin bileşimleri.....	2
Tablo 1.2 Türkiye'nin bilinen alunite yatakları.....	4
Tablo 2.1. Mekaniksel aktive edilmiş katılarda tahrik proseslerinin gevşeme süreleri	16
Tablo 2.2. Amorf ve kristalin fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjideki değişimler.....	22
Tablo 2.3. Arsenopirit-pirit konsantresinin siyanürleştirme işlemi ile altın kazanımı.....	30
Tablo 2.4. Tetrahedrit konsantresinin kimyasal kompozisyonu.....	32
Tablo 4.1. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında orijinal ve aktive edilmiş alunitten alumina ekstraksiyonları.	45
Tablo 4.2. Farklı kalsinasyon sürelerinde orijinal ve aktive edilmiş alunitten alumina ekstraksiyonları	47
Tablo 4.3. Farklı asit konsantrasyonunda orijinal ve aktive edilmiş alunitten alumina ekstraksiyonları	48
Tablo 4.4. Farklı liç sürelerinde orijinal ve aktive edilmiş alunitten alumina ekstraksiyonları	49

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Alunit, Mekanik Aktivasyon, Termal Analiz, Termal Dekompozisyon, Kalsinasyon, Liç işlemi

Alunit jarosit grubu minerallerden biridir. Genellikle rombohedral ve hegzagonal kristal yapısında oluşan bir potasyum-alumdur. Kimyasal formülü $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ dır. Türkiye’de alunit rezervleri Şebinkarahisar-Giresun (15-20 milyon ton), Şaphane-Kütahya (7 milyon ton) ve Foça-İzmir (5 milyon ton) bölgelerinde bulunmaktadır. Alunitin yapısı alüminyum sülfat ve potasyum sülfat içermekte, bu her iki madde de suda çözünmektedir. Bununla beraber kalsine edilmedikleri sürece alunit suda, asidik ve bazik ortamda çözünmez. 500°C nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edilen alunit, yapının bozunması nedeniyle çözünür.

Minerallerin mekanik aktivasyonu, dekompozisyon sıcaklıklarına etki etmekte ve bir miktar yapısal düzensizliğe neden olmaktadır. İnce tanelerin oluşumu, spesifik yüzey alanındaki artış ve kusurlu yapıların oluşması, metalurjik proseslerdeki reaksiyonları hızlandıran ana faktörler arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada alunit cevheri bir atritörde 15 dakika mekanik aktive edilmiş ve amorflaşma gibi alunit yapısındaki değişimler SEM ve X-ışını difraksiyon analizi ile incelenmiştir. Ayrıca alunitin termal dekompozisyonu üzerine mekanik aktivasyonun etkisi de sunulmuştur.

Hem aktive edilmemiş hem de aktive edilmiş alunit, optimum kalsinasyon sıcaklığını elde etmek için farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (300, 400, 500, 550, 600, 650, 700, 750 ve 800°C) 60 dakika süreyle, yine optimum kalsinasyon süresini elde etmek için optimum kalsinasyon sıcaklığında farklı kalsinasyon sürelerinde (15, 30, 45, 60 ve 90 dak) kalsine edilmişlerdir. Deneysel çalışmaların bu bölümünde liç koşulları sabit tutulmuştur: liç süresi 60 dak, katı-sıvı oranı 1/50, asit konsantrasyonu 1M HCl. Optimum kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin sırasıyla 550°C ve 30 dakika olduğu gözlenmiştir. Bu koşullarda mekanik aktive edilmiş alunit için %85 lik alumina ekstraksiyonu sağlanmıştır. Bu değer aktive edilmemiş alunit için %52 dir. Asit konsantrasyonu ve liç süresi gibi optimum liç koşullarını tespit etmek için optimum kalsinasyon sıcaklığı ve süresinde kalsine edilmiş numuneler farklı asit konsantrasyonlarında (0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 ve 3.00 M HCl) 60 dakika ve 1M HCl çözeltisinde farklı liç sürelerinde (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dak) liç edilmişlerdir. Sonuç olarak mekanik aktive edilmiş alunit için %78 lik (aktive edilmemiş alunit için yaklaşık %48) alumina ekstraksiyonu, (kalsinasyon sıcaklığı 550°C, kalsinasyon süresi 30 dak, asit konsantrasyonu 1M HCl, liç süresi 30 dakika) koşullarında tespit edilmiştir.

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON ALUMINA EXTRACTION FROM ALUNITE IN ACIDIC MEDIA

SUMMARY

Keywords: Alunite, Mechanical Activation, Leaching, Thermal Analysis, Thermal Decomposition

Alunite is one of the minerals of the jarosite group. It is a potassium-alum occurring generally in rhombohedral and hexagonal crystals. Its chemical formula is $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$. In Turkey, alunite reserves are located in Şebinkarahisar-Giresun (15-20 million tons), Şaphane-Kütahya (7 million tons) and Foça-Izmir (5 million tons) regions. The structure of alunite contains aluminium sulphate and potassium sulphate, both of them dissolve in water. However, alunite does not dissolve in water, acids and bases unless calcined. Alunite calcined at temperatures over 500°C dissolves due to the decomposition of the structure.

The mechanical activation of minerals makes it possible to reduce their decomposition temperature or causes such a degree of disordering. Creation of fine particles increase in specific surface area and formation of defective structures are among the main factors which accelerate reactions in metallurgical processes.

In this study, alunite ore was activated mechanically in an attritor for 15 min and the changes in alunite structure, such as amorphization, were examined with SEM and X-ray diffraction analysis. In addition the effect of mechanical activation on the thermal decomposition of alunite was also presented.

Both non-activated and activated alunite were calcined at different calcination temperatures (300, 400, 500, 550, 600, 650, 700, 750 and 800°C) to obtain the optimum calcination temperature for 60 min and calcined for different calcination times (15, 30, 45, 60 and 90 min) at optimum calcination temperature to obtain the optimum calcination time. In this part of experimental studies, leaching conditions were kept constant; leach time: 60 min, solid to liquid ratio: 1/50, acid concentration: 1M HCl. It was observed that the optimum calcination temperature and time was 550°C and 30 min, respectively. Alumina extraction of 85% was achieved in this conditions for mechanically activated alunite. This value was 52% for non-activated alunite. To determine the optimum leach conditions, which are acid concentration and leach time, the samples calcined at optimum calcination temperature and time were leached at different acid concentration (0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 and 3.00 M HCl) for 60 min, and leached at different leach times (10, 20, 30, 40, 50 and 60 min) in 1 M HCl solution. In conclusion, alumina extraction of 78% for mechanically activated alunite (about 48% for non-activated alunite) was obtained in following conditions; calcination temperature: 550°C, calcination time: 30 min, acid concentration: 1M HCl, leach time: 30 min.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Alunit Minerali

Alunit, en önemli şap minerali olup kimyasal bileşimi sulu potasyum alüminyum sülfattır. $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ veya $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ formülü ile ifade edilir. Saf alunit mineralinin kimyasal bileşimi %37,0 Al_2O_3 , % 11,4 K_2O , %38,6 SO_3 ve %13,0 H_2O şeklindedir [1,2].

Alunitin kristal sistemi hegzagonal ve psedo-kübik, kristal biçimi genellikle masif, bazen levhamsı, taneli yada kompakt; sertliği 3,5–4; özgül ağırlığı 2,6 – 2,9 g/cm^3 ; beyaz, bazen gri ve kırmızımsı renkte; şeffaf-yarı şeffaf olup, doğada sülfürik asit ile altere edilmiş potasyum feldspat içeren volkanik kayalarda ikincil olarak bulunmaktadır [3].



Şekil 1.1. Alunit mineralinin görünümü ve genel özellikleri [3]

Alunit, genel olarak riyolit, dasit ve andezit türü anti-intermediyer volkanik kayaların hidrotermal alterasyonu sonucu oluşmaktadır. Kayalar içinde tanecikler halinde, bazen de cep ve damar şeklinde yer almaktadır. Kristal şekli rombohedral olmasına rağmen, bu şekilde yaygın olarak görülmez. Çoğunlukla kütlemsi, taneli,

lifi ve zaman zaman da beyaz-kırmızımsı ya da toprak renklidir. Kristal yapısında olanlar ise, parlak ve camsı görünümde izlenir. Yoğunluğu 2,58-2,75 g/cm³'dür. Isıtıldığında suyunu kaybeder. Kobalt nitratla ısıtılırsa mavi renkli ayırıcı alev verir. Alunitler bünyelerinde Al₂(SO₄)₃ ve K₂SO₄ gibi suda kolay çözünen iki bileşim içermelerine rağmen, strüktürel yapılarından dolayı suda kolay çözünmezler. Bu nedenle de ekonomik şap yatakları oluşturabilirler. Atmosfer şartlarında bozularak suda çözünebilir şekle dönüşen oluşum, dilde ekşi tat bırakır ve ikincil oluşumlu bu türe gerçek anlamda şap adı verilir. Alunit, alüminyum metali ve alüminyum sülfat üretiminde kullanılan bir hammaddedir [1].

1.2. Dünyada Alunit Rezervleri

Yer kabuğunda en çok olarak bulunan element alüminyumdur. En önemli alüminyum hammaddesi ise boksittir. Boksite alternatif olan alüminyum hammaddelerinin başında alunit gelmektedir. Dünyada bilinen birçok alunit yatağı vardır. En büyük alunit yataklarından iki tanesi Amerika Birleşik Devletleri'ndedir. Utah'ın güneybatısında yer alan alunit yatağının rezervi, 118 milyon ton olup Al₂O₃ tenörü %10'dan fazladır. İkinci yatak Colorado'da olup her iki yatakta %9-15 Al₂O₃ tenörlü 20 milyon ton alüminyum rezervi vardır.

Tablo 1.1 Dünyadaki muhtelif alunit cevherlerinin bileşimleri [4]

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

Tablo 1.1 de 1. Chatkal ve Kurama (Rusya), 2. Ermenistan, 3. Beregov (Rusya), 4. Arman Nehri (Rusya), 5. Began (Rusya), 6. Khairdarkan (Rusya), 7. Pinyang (Çin), 8. Pegam (Kore), 9. Okmai San (Kore), 10. Tolfa (İtalya), 11. Nyirad (Macaristan), 12. Hosszuharaszto (Macaristan), 13. Sovolusk (Çekoslovakya), 14. Aspen Dağı (ABD), 15. Bahia Camarones (Arjantin), 16. Gedehor (Şebinkarahisar-Türkiye), 17. Şaphane (Kütahya-Türkiye) alunit cevherlerinin kimyasal bileşimleri görülmektedir.

Bunlar dışında bilinen alunit yataklarının Rusya, Fransa, Macaristan, İtalya, Çin, Japonya, Avustralya ve Türkiye’de bulunduğu belirtilebilir. Azerbaycan’daki Kirovabad alüminyum tesislerinde alumina üretiminde alunit kullanılmaktadır [1].

Bugün için yeryüzüne dağılmış, gerek rezerv ve gerekse tenör bakımından ciddi değerler arz edip işletmeye alınmış bulunan belli başlı alunit cevherleri Tablo 1.1 de sunulmuştur.

1.3. Türkiye’de Alunit Rezervleri

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

İkinci tip oluşum ise, alkali feldspat içeren kayaç ve tüflerde ramplasman ile oluşmuştur. Bu tip yataklar masif olup alunitler kirli beyaz renktedir. Tenörün düşük olmasına rağmen (%7,54 K₂O), 4 milyon ton rezerve sahip olması nedeniyle ekonomik önem taşımaktadır. Bunun dışında kaolin yatakları içinde gözlenen alunit oluşumları da vardır. Örneğin, halen özel sektör tarafından işletilmekte olan Aksaray ili Gerveri bucağındaki kaolenlerin içinde sarı renkli, camsı alunit kristalleri yaygın olarak izlenmektedir. Ancak kaolenlerin içindeki alunitlerin değerlendirildiğine dair bilgi edinilememiştir. Alunitlerin bozularak şaplaştığı yerlere vatandaşlar tarafından Şapcı, Şaphane ve Şebinkarahisar gibi isimler verilmiştir [1]

Ülkemizde, Şebinkarahisar ve Foça'daki alunit yatakları, eski çağlarda işletilmiş yataklardır. Bu yataklardaki alunitçe zengin kısımlardan üretim yapılmıştır. Ancak yataklardaki ortalama alunit tenörü düşük olduğundan, günümüzde ekonomik görülmemektedir. Türkiye'nin bilinen alunit yatakları, rezervleri ve tenörlerine ait bilgiler Tablo 1.2 de verilmiştir.

Tablo 1.2. Türkiye'nin bilinen alunit yatakları [1]

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

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

- a) Gübre sanayii,
- b) Alüminyum üretimi,
- c) Çimento sanayii,
- d) Eczacılık ve tıp,
- e) Deri sanayii,
- f) Tekstil sanayii,
- g) Kağıt sanayii,
- h) Koku ve renk giderici olarak,
- i) Suların arıtılmasında,
- j) Alçı katkı maddesi olarak,
- k) Şeker sanayiinde,
- l) Yangın söndürücülerde katkı maddesi olarak,
- m) Boya, lak ve vernik imalatında [1]

1.4. Alunitten Al_2O_3 , $Al_2(SO_4)_3$, K-Şapı ve K_2SO_4 Üretimi

Bu maddelerin ve bilhassa metalik Al eldesinde kullanılacak olan Al_2O_3 'ün üretimi için, alunit cevherinin tenör durumu üretime uygun bir değerde olmalıdır. Aksi takdirde flotasyonla zenginleştirme işleminin yapılması gerekmektedir. Zenginleştirme işleminde NaOH muamelesi ile silis ve opal tasfiyesi yapılabildiği gibi, oleik asid yardımıyla yüzdürme yapmak da mümkündür. Söz konusu maddelerin üretim şekilleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

- a) Asidik çözünürleştirme,
- b) Bazik çözünürleştirme,
- c) İndirgen atmosferde dekompozisyon,
- d) Alkali metal sülfürleri ile eritiş,
- e) Kömür ile eritiş,
- f) NaCl ve KCl ile kalsinasyon,
- g) Muhtelif metodlar [5,6]

1.4.1. Asidik çözünürleştirme ile üretim

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

D) 450-750°C de kalsinasyonla üretim

Alunit, 450-750°C sıcaklık aralığında kalsine edildikten sonra, belli bir sıcaklıkta H_2SO_4 çözeltisi ile muamele edilir. Bu suretle K ve Al elementleri, sülfatları şeklinde çözünür duruma getirilmiş olur. Cevherin kalsinasyondan önce öğütülerek belli bir tane boyutuna getirilmesi gereklidir. Bu konuda yapılan çalışmalarda, cevher öğütüldükten sonra 0,42 mm den daha büyük taneler elenip uzaklaştırıldığı takdirde, SiO_2 miktarında azalma olduğu anlaşılmıştır. H_2SO_4 muamelesinden sonra silisli bir çamur ayrılmaktadır. Silisin çabuk çökmesi için genellikle bazı flokülantlar kullanılır. Ayrıca, sıcaklık 90 °C civarında sabit tutulurken, aynı zamanda, sıvı/katı oranı arttırılacak olursa, fazların ayrılması kolaylaşmaktadır. Silisin çöktürülerek

ayrılmasını takiben, K-şapı kristallendirilerek alınır. Bunun için gerekirse çözeltiye hesaplı miktarda K_2SO_4 ilave edilmektedir. Şapı kristallendirmek için çözeltiye $(NH_4)_2SO_4$ veya $K_2SO_4+(NH_4)_2SO_4$ karışımı da ilave edilebilir. Şapın kristallendirilmesinden sonra geriye kalan çözelti yoğunlaştırılarak $Al_2(SO_4)_3$ üretilmektedir.

Al_2O_3 ve K_2SO_4 üretiminde izlenen diğer bir yol da, kristallendirilerek ayrılan K-şapının bir otoklavda bazik tuz, $(K_2SO_4.3Al_2O_3.4SO_3.9H_2O)$, şekline getirilmesidir. Bu tuz 950-1000 °C de kalsine edilerek Al_2O_3 ve K_2SO_4 şekline dönüştürüldükten sonra, sıcak su ile muamele edilerek K_2SO_4 ile Al_2O_3 birbirinden ayrılır.

Alüminyum oksit elde etmenin diğer bir yolu, H_2SO_4 ekstraksiyonundan sonra ele geçen çözeltiyi NH_4OH ile nötrale etmek ve bilahare kireç ihtiva eden $NaOH$ veya Na_2CO_3 ile muamele ederek Na-aluminat üretmektir. Daha sonra Na-aluminat bilinen metolla Al_2O_3 'e dönüştürülür. Cevherde yüksek oranda Fe_2O_3 mevcut ise, üretilen Al_2O_3 saf olmaz. Bu durumda cevherin kalsinasyonu 550°C de daha uzun süre yapılmalıdır. Ayrıca, Fe_2O_3 'ü uzaklaştırmak için magnetik seperatörler de kullanılmaktadır [5,6].

II) 750-1250°C de kalsinasyonla üretim

Sözü edilen bu sıcaklık aralığındaki kalsinasyondan sonra, sıcak su muamelesi ile K_2SO_4 çözeltiye alınır ve kristallendirilir. Daha sonra, çözünmeyen bakiye %2'lik sıcak sülfürik asid çözeltisi ile çözülerek $Al_2(SO_4)_3$ elde edilir. İstenirse %30'luk HCl çözeltisi ile $AlCl_3$ de üretilebilir. Böyle bir kalsinasyonda 1100°C nin aşılması K_2SO_4 bileşeninin bozulması bakımından pek istenmez. Böyle bir bozunma cevherde mevcut olabilen SiO_2 ve Al_2O_3 yardımıyla daha da kolaylaştırılacaktır [5,6].

III) H_2SO_4 ile birlikte kalsinasyonu takibeden üretim

Cevher henüz başlangıçta, yani kalsine edilmeden önce, derişik veya %30'luk sülfat asidi ile hamur haline getirilir ve sonra da ısıtılır. 3 saat 150-300°C de ısıtma yapıldığı takdirde, Al_2O_3 ün %95 den fazlası kazanılabilir. Isıtma işleminin 360°C den

yukarı sıcaklıklarda uzun süre yapılırsa, Fe_2O_3 ekstraksiyonu azalmış olur. Cevher bu şekilde ısıtıldıktan sonra ılık su ile muamele edilir. Çözülmeyen silis ve diğer safsızlıklar filtre edilerek ayrılır. Kalsinasyon işleminin bir başka şekilde, %15 lik H_2SO_4 ile cevher karışımını 1 saat müddetle $103^{\circ}C$ de bir otoklavda tutmak suretiyle veya $500-820^{\circ}C$ de akışkan yataklı bir fırında da gerçekleştirilebileceği belirtilmektedir. Müteakiben NaOH ilavesiyle Na-aluminat ve bundan da bilahare çöktürerek $Al(OH)_3$ elde edilebildiği bildirilmektedir. Bu metodların uygulanmasıyla Al_2O_3 kazanma verimi %90-98 oranları arasında değişirken, K_2SO_4 kazanma verimi de %80-85 seviyesinde olmaktadır [5,6].

1.4.2. Bazik çözünürleştirme ile üretim

Bazik çözünürleştirmelerde çözücü olarak NH_3 veya NaOH çözeltileri kullanılmaktadır. Bu yolla yapılan üretim 6 şekilde ele alınabilir.

D) Kalsinasyondan sonra NH_3 çözeltisi ile muamele

Cevher $500-600^{\circ}C$ de kalsine edildikten sonra NH_4OH çözeltisiyle çözüldürülür. Kalsinasyon süresi 40-60 dakika olup, kullanılan NH_4OH % 8 liktir. Muamele süresi 50-70 dakika, çözelti sıcaklığı $80^{\circ}C$ dir. Çözünürleştirmeden sonra Al_2O_3 , $(NH_4)_2SO_4$ ve K_2SO_4 elde edilir. Bu çözeltiyi kristallendirmekle %97 lik K_2SO_4 ve %86 lik $(NH_4)_2SO_4$ üretilmiş olur. Çözünmeyen bakiye ise, Al_2O_3 , SiO_2 ve Fe_2O_3 dür. NH_4OH 'ın fazlasından kaçınmak gerekir. Çünkü fazla NH_4OH , Al_2O_3 ün bir kısmını çözebilir. Kullanılacak NH_4OH miktarı, teorik değer yaklaşık 2,5 katıdır. Çözünmeyen bakiye ağırlıkça 20-400 misli su ile karıştırılarak $60-70^{\circ}C$ de 3-5 saat SO_2 ile muamele edilir. Al_2O_3 ün %90'ı Al-sülfid olarak çözünür. Filtrasyon yapılır. $100^{\circ}C$ de ısıtmakla SO_2 uzaklaştırıldıktan sonra çöken alüminyum sülfid $900^{\circ}C$ de kızdırılarak Al_2O_3 elde edilir. NH_4OH muamelesinden sonra ele geçen çözelti CaO ile reaksiyona sokulur. Bu sırada NH_3 açığa çıkar. $CaSO_4$ çöker ve K_2SO_4 çözeltide kalır. Karışım filtre edilir. Süzüntüden K_2SO_4 kristallendirilir. $CaSO_4$ çökeltisi, NH_4OH ve CO_2 ile muamele edilerek ayrıca $(NH_4)_2SO_4$ üretimi yapılır [5,6].

II) Kalsinasyondan sonra NaOH çözeltisi ile muamele

Alunit cevheri 550°C de 2 saat süreyle kalsine edildikten sonra, %0,5 lik NaOH çözeltisi ile 60 dakika muamele edilir. Bu işlemde, Na ve K oksitleri sırasıyla %87 ve %93 oranlarında çözeltiliye geçerler. NaOH yerine KOH de kullanılabilir [5,6].

III) Kalsine edilmeden direkt NH₃ çözeltisi ile muamele

Alunit cevheri direkt olarak NH₄OH çözeltisi ile muamele edilerek K₂SO₄ (NH₄)₂SO₄ karışımı üretilir. Bu karışım gübre olarak kullanılır. Kalıntı, %45-50 Al₂O₃, %25-30 SiO₂ ve %10-15 (Fe₂O₃+ nem) ihtiva eder. Kalıntıdaki alumina Na-aluminat haline getirildikten sonra CO₂ ile Al(OH)₃ çöktürülür [5,6].

IV) Kalsine edilmeden direkt NaOH çözeltisi ile muamele

Alunit cevheri direkt olarak derişik NaOH veya KOH çözeltisiyle muamele edilir. 80°C de yapılan 1/2 saatlik işlem sonucunda cevherdeki Al₂O₃ ün pek yüksek bir oranda aluminat olarak çözeltiliye alındığı bildirilmiştir. Mevcut olabilen çökelti filtre edilip ayrıldıktan sonra, Al(OH)₃ ü aluminattan çöktürmek için süzüntü CO₂ ile muamele edilir. Meydana gelen Al(OH)₃ süzülerek ayrılır. Süzüntüde bulunan K₂SO₄ bilahare kristallendirilerek alınır. Çözeltiden Al(OH)₃ ü çöktürmek için uygun miktarlarda H₂SO₄ de kullanılabilir [5,6].

V) Kalsinasyondan sonra NH₃ ve NaOH çözeltileri ile birlikte muamele

Alunit cevheri 500-650°C de 6 saat süreyle kalsine edildikten sonra %5-12 lik NH₃ çözeltisi ile yaklaşık 100°C de 2 saat muamele edilir. Böylece SO₃ ün %94 den fazlası ekstrakte edilmiş ve K₂SO₄ ile (NH₄)₂SO₄ elde edilmiş olur. Al₂O₃ ü ihtiva eden bakiye ayrılır. 2 saat müddetle 80-100°C de, 300 gr NaOH/litre konsantrasyonundaki derişik bir çözeltiliyle muamele edilir. Böylece Al₂O₃ ün %93 den fazlası sodyum aluminat olarak çözeltiliye geçer. Bu çözeltili ısıtılır ve sodyum alüminyum silikatın aşırı kristalleri ilave edilir. 90-200°C de, 7 atm de SiO₂ silikat olarak çöktürülür. Düşük oranda SiO₂ ihtiva eden sodyum aluminattan Al(OH)₃

ayrılır. $\text{Al}(\text{OH})_3$ den de metalik Al üretimine uygun nitelikte Al_2O_3 elde edilir [5,6].

VI) Kalsinasyondan sonra $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisiyle muamele

Alunit cevheri $500-600^\circ\text{C}$ de kalsine edildikten sonra $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisiyle muamele edilir. K_2O ' nun %91-95'i çözeltiliye geçer. Bakiye, NH_3 ve CO_2 ile reaksiyona sokularak sülfatın %92-98'i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ şeklinde kazanılır. Bakiyedeki Al_2O_3 , SO_2 etkisiyle Al-sülfid olarak çözündürülür. Filtrasyondan sonra kaynatılarak SO_2 uzaklaştırılır ve alüminyum sülfidin çökmesi sağlanır. 900°C de kalsine edilerek, bu tuzdan Al_2O_3 elde edilir [5,6].

1.4.3. Alunit cevherinin indirgen atmosferde dekompozisyonu ile üretim

Bu metodun uygulanmasında Alunit cevheri önce dehidrate edilir. Sonra yüksek sıcaklıkta indirgen bir atmosfere maruz bırakılır. İndirgenmiş cevher sirküle ettirilen bir alkali çözeltisiyle muamele edilir. Elde edilen aluminat çözeltisi 105°C de desilikate edilip, $\text{Al}(\text{OH})_3$ çöktürülür. $\text{Al}(\text{OH})_3$ bilahare kalsine edilip Al_2O_3 üretilir. Uygulamada indirgen ajan olarak SO_2 , petrolün kraking ürünleri, H_2 , H_2S , doğal gazın dönüşüme uğratılmış ürünleri, $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}$ karışımı gibi gazlar kullanılır. Optimum dehidratasyon sıcaklığı $520-540^\circ\text{C}$, indirgeme sıcaklığı ise $540-560^\circ\text{C}$ civarında olmakla birlikte, literatürde verilen optimum şartlar, kullanılan indirgen gaz ve alunit cevheri bileşimine bağlı olarak değişiklik arz etmektedir. NaOH çözeltisi ile optimum muamele şartları; sıcaklık: 98°C , süre:45 dakika, NaOH konsantrasyonu: 100-150 g Na_2O /litre olarak verilebilir [5,6].

1.4.4. Alkali metal sülfür eritışı ile üretim

Cevher, alkali metal sülfür eritışı ile eritilerek ayrıştırılabilir. Eritiş için Na_2S veya (kömür + Na_2SO_4) karışımı kullanılır. Sinterlenmiş yapı su ile muamele edildikten sonra meydana gelen alkali metal aluminatından Al_2O_3 'ü çöktürmek için, çözeltiliden CO_2 gazı geçirilir. Al_2O_3 ayrıldıktan sonra ana çözelti K_2SO_4 ve K_2CO_3 ihtiva eder. Bu çözelti daha sonra buharlaştırılarak yüksek saflıkta K_2SO_4 üretilir [5,6].

1.4.5. Kömür eritisi ile üretim

100 mesh'lik alunit cevheri yaklaşık %10 oranında kok ile karıştırılıp 580-800°C de tedrici olarak ısıtılır. 430° C de SO₂ çıkışı başlar. SO₂ çıkışı tamamlanınca kütle soğutulur. Daha sonra bu kütle su ile muamele edilerek K₂SO₄ ekstrakte edilir. Bakiye, 900°C de Na₂CO₃ veya (CaO-Na₂CO₃) karışımı ile kızdırılarak Al₂O₃ üretimi yapılır [5,6].

1.4.6. NaCl ve KCl ile kalsinasyon

Cevher, NaCl ve KCl mevcudiyetinde 590°C civarında kalsine edilir. Bunu takiben sıcak su ile K₂SO₄ uzaklaştırılır. Kalıntıdaki Al₂O₃ sulu HCl de çözülür ve daha sonra meydana gelen AlCl₃ kalsine edilerek, Al₂O₃ ve HCl elde edilir. Geri kazanılan HCl, üretimde tekrar geri kullanılır [5,6].

1.4.7. Muhtelif metodlarla üretim

Alunit cevheri kâfi miktarda (NH₄)₂SO₄ ile karıştırılır. Karışım 400-500°C de ısıtılır. Isıtmayı müteakip su ile ekstrakte edilir. Bir başka çalışmada alunit cevheri 400-800°C de kalsine edildikten sonra sulu CaCl₂ ile sıcakta karıştırılarak Al₂O₃ ün %98,9 u kazanılır. Diğer bir metotta cevher 575°C de kalsine edildikten sonra K₂CO₃ çözeltisi ile kaynatılır. Böylece Al₂(SO₄)₃ komponentinin sülfat muhtevası K₂SO₄'e dönüştürülmüş olur. Bir diğerinde de cevher borik asid ile karıştırılarak 1100°C de kalsine edilir. Ele geçen kütle suyla sıcakta ve basınç altında çözülür. K₂SO₄ ve H₃BO₃ çözeltiye geçer. Kalıntı Bayer metodu için uygun bir bileşimdedir [5,6].

1.5. Alunitin Diğer Alanlarda Kullanılması

1.5.1. Gübre üretimi

Detayları Bölüm 1.4 de verilmiş olan metotlarda netice olarak gübre değeri olan [K₂SO₄ + (NH₄)₂SO₄] karışımı da elde edilmektedir. İstenirse bu bileşikleri ihtiva eden çözeltiye fosfat tuzları ilavesi de yapılabilir. Genellikle uygulamada, alunit

cevheri, sulu NH_3 ve fosfat kayası karışımı ile bir otoklavda ısıtılmaya tabi tutulmaktadır.

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

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

Diğer bir üretim şeklinde, kızdırılmış alunit cevheri fosfat kayası ile karıştırılır ve 60 mesh'e öğütülür. Bu işlemlerin arkasından % 30 luk HNO_3 ilave edilir ve daha sonra da karışımın içinden NH_3 gazı geçirilir. Alunit cevheri ile kireç taşı karışımlarından da gübre üretimleri yapılmıştır [5,6].

1.5.2. Refrakter madde üretimi

Alunit cevheri 900°C de kalsine edilir ve çözünebilir sülfatlar uzaklaştırılır. Çözünmeyen kısım 1 saat süreyle 1600°C de ısıtılır. Cevher 900°C de ısıtılınca SO_2 - SO_3 karışımı tamamen uzaklaştırılmış olmaktadır. 1600°C de ısıtma sonucunda da genellikle mullit teşekkül eder. SiO_2 si daha az olan kalıntılardan ise α - Al_2O_3 meydana gelmektedir.

Ayrıca, alunit cevheri ile kil karışımlarından da refrakter maddeler üretilmektedir. Killere alunit cevheri karıştırıldığında elde edilen refrakter maddelerin mekanik mukavemetlerinin, çekme paylarının, yumuşama noktalarının ve yoğunluklarının arttığı tesbit edilmiştir. Kile karıştırılan cevher miktarı azami % 20 oranında olmalıdır. Fazla cevher ilavesi kükürt gazlarının çıkışı nedeniyle kabarma ve çatlamalara sebep olur.

Kalsinasyon, ıslak öğütme ve su ile yıkama işleminden sonra Alunit cevherine %3

Fe_2O_3 ve % 1-1,5 MnO_2 ilavesi yapılırsa, 1350-1400°C ' de mullit teşekkül eder. TiO_2 ilave edildiği takdirde mullit teşekkül sıcaklığı artar. CaF_2 ilavesinde ise mullit 1350°C de meydana gelir [5,6].

1.5.3. Sülfat asidi üretimi

İnce öğütülmüş cevher, bir ocakta S buharı mevcudiyetinde 450-500°C de indirgenir. Çıkan gazlar kükürt buharı, SO_3 , su buharı ve H_2S ihtiva eder. Bu gazlar toz tutuculardan geçirildikten sonra bir ocakta yakılırlar. Böylece S ve H_2S , %35 SO_2 , %2-3 SO_3 , %51-52 N, ve %9-10 su buharı vermek üzere yanarlar. Bu gaz karışımından kontakt metotla sülfat asidi üretilebilir.

Cevherin direkt olarak uygun bir sıcaklık aralığında kalsine edilmesiyle açığa çıkan kükürt oksitlerinden sülfat asidi üretimi daha genel olarak uygulanmaktadır [5,6].

1.5.4. Galyum elementi üretimi

Alunit cevherlerinde bazen %0,03 civarında Ga bulunabilmektedir. Bu elementin kazanılması için değişik metodlar ileri sürülmüştür. Bu metodlardan bir tanesi şöyle özetlenebilir. Alunit cevheri 600°C de kalsine edilir ve sulu HNO_3 ile muamele edilerek Ga' ca zengin bir kalıntı elde edilir. Kalıntı HCl ile dekompoze edildikten sonra elde edilen çözeltilerden çeşitli çözücülerle ekstraksiyon yapılarak Ga tuzu kazanılır [5,6].

1.5.5. Su tasfiyesi için koagülant üretimi

520-620°C de kalsine edilen alunit cevheri, H_2SO_4 ile muamele edildikten sonra su tasfiyesinde koagülant olarak kullanılabilir. Bu durumda elde edilen ürün, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'a benzer özellikler göstermektedir. Koagülasyon etkisini arttırmak için Alunitten elde edilen bu ürüne büyük molekül ağırlıklı flokülantlar ilave edilebilir [5-7].

1.5.6. Gözenekli malzeme üretimi

SiO₂ miktarı fazla olan (% 55-57 gibi) alunit cevherinden gözenekli beton agregaları üretilebilir. Üretim için alunit cevheri P elektrotermal erimiş cürufu ile karıştırılıp 1200-1380°C de kavrulur. Gözenekli bu ürünler ısı izolasyon maddesi olarak da kullanılmaktadır. Gözeneklendirilmiş alunit cevheri ayrıca boyar madde adsorbsiyonunda veya mineral yağların rafinasyonunda da kullanılabilir [5,6].

1.5.7. Çimento üretiminde kullanımı

Dehidrate edilmiş alunit cevherinin mükemmel bir bağlayıcılık özelliğine sahip olduğu ifade edilmiştir. Alunit minerali CaO, CaCO₃ veya Ca(OH)₂ katıldıktan sonra, karışım 900°C de kalsine edilir, akabinde su ilave edilip NH₃ ve CO₂ gazı gönderilirse, süzüntüden (K-NH₄) gübresi, kalıntıdan da 2 saat süreyle 1300-1400°C de kalsine ederek bir alumina çimentosu elde edilir. Alunit ile alunit-kireçtaşı çimentoları, alunit-dolomit çimentoları ve alunit-jips çimentoları da elde edilmektedir. Bununla beraber portland çimentosunun özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla da alunit kullanılmaktadır [6,8,9].

BÖLÜM 2. KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU

2.1. Giriş

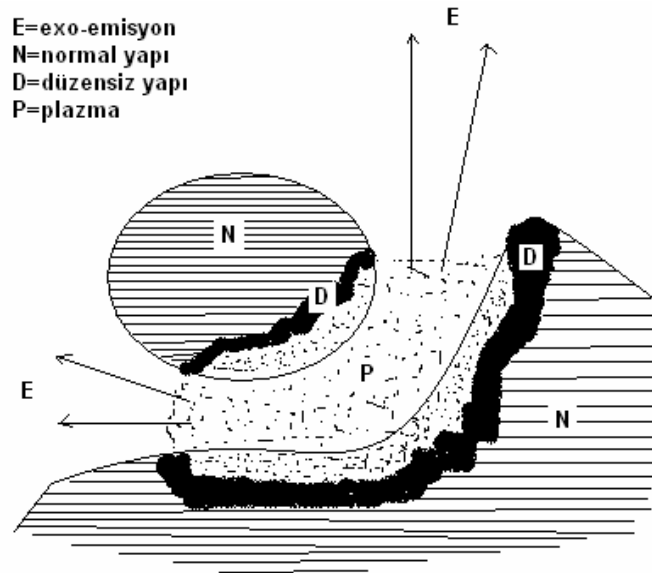
Katı maddelerin mekanik aktivasyonu, mekanokimyanın proseslerinden biridir. Günümüzde mekanokimya, geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olmuştur. Ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi 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. Bu kişi “Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili, kimyanın bir dalıdır” diye tanımlamaktadır.

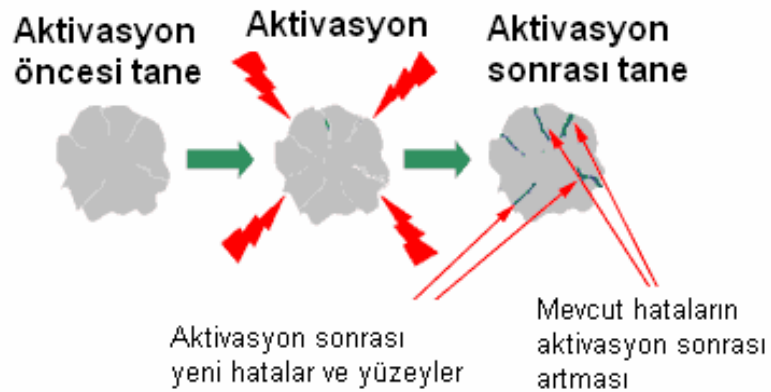
Mekanokimyada ilk model Thiessen isimli bir araştırmacı tarafından altmışlı yıllarda Magma-Plazma Modeli olarak ortaya konmuştur. Bu modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların emisyonuyla (yayılmaya) karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır (Şekil 2.1). 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 [10].

Mekanik aktivasyon sayesinde çok sayıda tahrik prosesi gerçekleşir ve bunlar farklı gevşeme (rahatlama, dinlenme) zamanıyla karakterize edilirler (Tablo 2.1)



Şekil 2.1. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli [10]

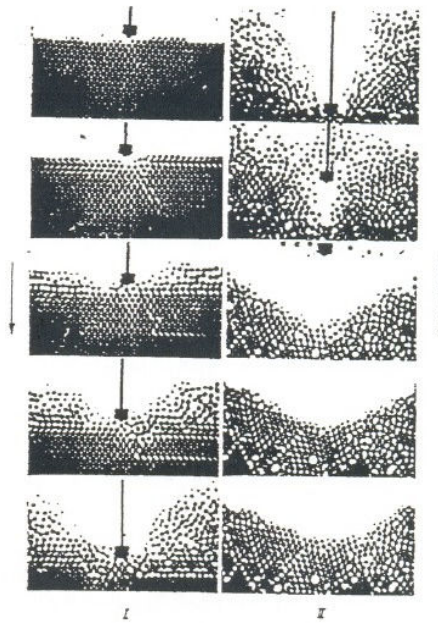


Şekil 2.2. Mekanik aktivasyonla artan kusurlar [11]

Tablo 2.1. Mekaniksel aktive edilmiş katılarda tahrik proseslerinin gevşeme süreleri [10]

Tahrik Prosesleri	Gevşeme Süresi
Darbe prosesi	$>10^{-6}$ sn
Triboplazma (sürtünmeyle plazma)	$<10^{-7}$ sn
Gazlı deşarj	$\sim 10^{-7}$ sn
“Sıcak spotlar”	$10^{-3}-10^{-4}$ sn
Elektrostatik şarj	10^2-10^5 sn
Exo-elektronların emisyonu (yayılması)	$10^{-6}-10^5$ sn
Triboluminescence (sürtünme parlaması)	$10^{-7}-10^3$ sn
Latis hataları	$10^{-7}-10^6$ sn
Dislokasyon hareketi	10^5 cm/sn
Latis vibrasyonu	$10^{-9}-10^{-10}$ sn
Kırılma oluşumu	$10-10^3$ cm/sn
Taze yüzey	$1-10^2$ sn (1.3×10^{-4} Pa'da)
Metastabil hallerin yaşam süresi	$<10^{-6}$ sn (10^5 Pa'da)

Thiessen, bir Küresel Model yardımıyla bir darbe geriliminin farklı kademelerini ortaya koymuştur (Şekil 2.3). Bu basitleştirilmiş modelle, darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla oluştuğu görülebilir. Bu durum, çok kısa sürelerle ve çok kısa aralıklarla sınırlandırılmış olup triboplazma (sürtünme ile plazma oluşumu) olarak tanımlanır [10].



Şekil 2.3. Küresel modelle şematik olarak gerçekleştirilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri (↓-katının latisine penetrasyon, ↑-latis distorsiyonu oluşturarak fazın bozulması) [10]

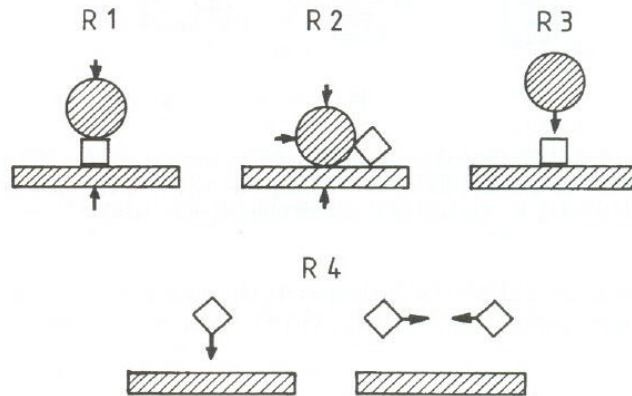
Mekanik aktivasyon terimi, Smekal adlı bir bilim adamı tarafından ortaya konmuş olup değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde bir artış sağlayan proses olarak ifade edilmektedir. Yapıda yada kompozisyonda bir değişim mevcutsa bu mekanokimyasal bir prosestir. Bu durumda mekanik aktivasyon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

Butjagin adlı bilim adamı ise mekaniksel enerjinin etkisini üç ana görüş noktasından hareketle izah etmektedir: 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 [10].

2.2. Mekanik 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 çarpışma (Şekil 2.4)

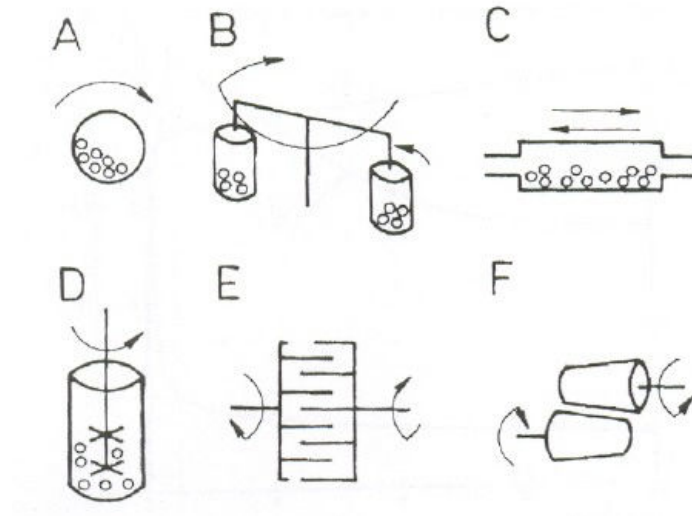
Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Kullanılan farklı değirmen tipleri Şekil 2.5 de verilmiştir.



Şekil 2.4. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıştırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpışma [10]

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

- değirmen tipi
- öğütme ortamı tipi (bilya, çubuk vd)
- öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, alümina 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 [10,12]



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 [10-12]

Şekil 2.6 da malzemeyi aktive eden mekanik aktivatörün hareket yönü şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Aktive edilen malzemenin hareketini gösteren mekanik aktivator [13]

2.3. Mekanik Aktivasyonla Minerallerin Artan Çözünmesi

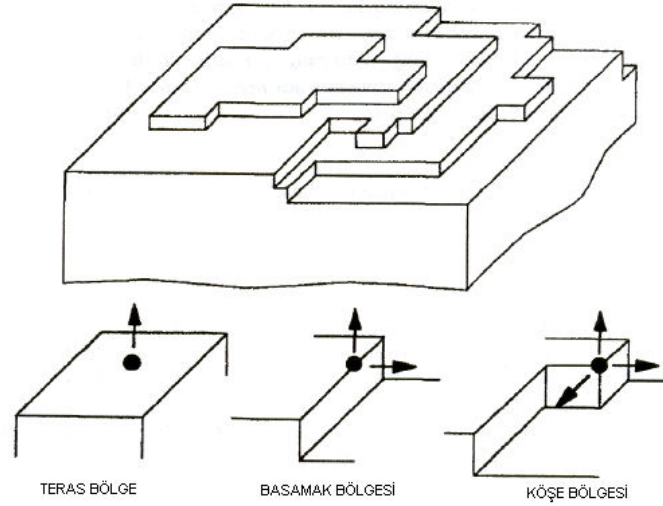
İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Buradaki aktivasyon terimi, artan spesifik yüzey alanına (S_A ; alan/kütle oranı) ilave olarak artırılmış etkiyi ifade etmektedir. Mekaniksel yolla artan çözünmenin ortaya konan başlıca sebepleri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

- yapısal düzensizlik
- mineral partiküllerinin amorflaşması
- tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması
- uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu gösterilmiştir [14,15].

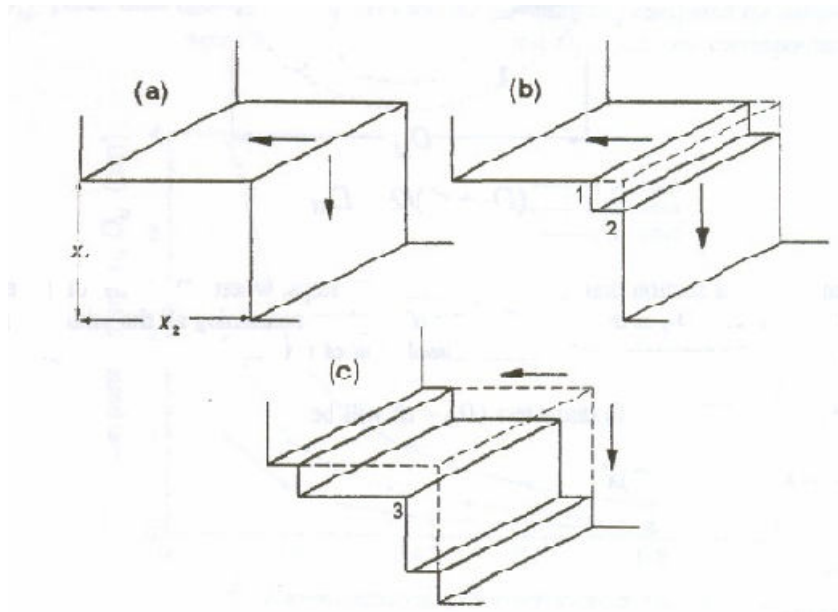
2.3.1. Minerallerin kristal yüzey yapıları ve çözünme bölgeleri

Kristal yüzeyleri atomik olarak pürüzsüz değildir. Çok fazla sayıda mikrotopografik özellikler içerirler. Bu özelliklerden en önemli olanları Şekil 2.7 de 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 2.8 de gösterildiği gibi, mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması esnasında üretilen, değişik boyutta ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Bu durum mineralin çözünme kabiliyetini arttırmaktadır.



Şekil 2.7. Mineral yüzeylerinin Teras-Basamak-Köşe yapısının şematik gösterimi[13].



Şekil 2.8. Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme (a) çözünme olan uç bölgesi, (b) basamak sayısının artması, (c) basamak artmasının devamı ve yeni basamak uçlarının oluşumu [14].

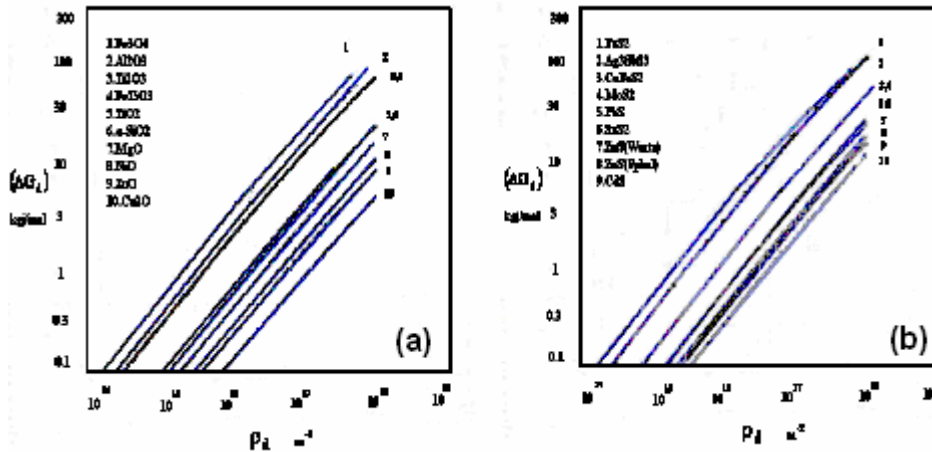
Yüzey mikroyapısı, mekanik olarak aktive edilmiş partiküllerin çözünmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Diğer bir ifadeyle düz yüzeylere (teras bölgeleri) nazaran basamak uçlarında reaksiyon hızı daha fazladır. Bunun nedenlerinin partiküllerdeki depolanan enerji ile amorf-polimorf dönüşümler olduğu ifade edilmiştir [14,15].

2.3.2. Depolanan enerji ve amorflaşma enerjisi

Dislokasyonlar nedeniyle, öğütülmüş partiküllerin molar Gibbs serbest enerjisindeki (ΔG_d) artış, bu dislokasyonlarla birlikte molar entalpi (ΔH_d) ve molar entropideki (ΔS_d) artışla alakalıdır,

$$\Delta G_d = \Delta H_d - T \cdot \Delta S_d \approx \Delta H_d \quad (2.1)$$

Dislokasyonlar tek boyutlu (çizgisel) hatalardır ve bunların entropi etkisi oldukça küçüktür ve $T \cdot \Delta S_d$ terimi ihmal edilebilir. ΔH_d değeri, bütün dislokasyonların elastik gerilme enerjisiyle tespit edilmektedir. Dislokasyonların ve buna bağlı olarak minerallerde dislokasyon yoğunluğunun artması ile yapı içinde depolanan enerji arasındaki ilişki, bazı oksitli mineraller için Şekil 2.9 da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Oksitli (a) ve sülfürlü (b) minerallerinin depolanmış enerjisi (ΔG_d) üzerine dislokasyon yoğunluğunun etkisi [15].

Çok sayıda dislokasyonun gelişmesi ve bununla birlikte oluşan gerilim alanlarının oluşumu uzun aralıklı latis periyodikliğinde azalmaya neden olmaktadır. Bu durum, öğütme işlemleri sonrası alınan X-ışınları paternlerinden paternlerin (piklerin)

kaybolması gibi metastabil yani yarı kararlı amorf fazların oluşumuyla görülmektedir.

Amorf fazların kimyasal serbest enerjilerini tahmin etmek zordur zira atom dağılımları kolaylıkla tariflenemezler. Örneğin amorf katılar, kısa aralıklı atom dağılım (frekans) fonksiyonlarına, lokal olarak geometride ve simetride değişikliklere sahiptirler. Metastabil amorf faz ile sıvı arasındaki basit yapısal benzerlik olduğunu kabul etmek, alternatif bir termodinamik yaklaşım olmuştur. Bunun sonucu olarak,

$$(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})_T = \left[\frac{H_{\text{ergime}}}{T_{\text{ergime}}} \right] (T_{\text{ergime}} - T) \quad (2.2)$$

ortaya konmuştur. Burada $(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})$ ifadesi, T sıcaklığında metastabil amorf faz ile stabil kristalin faz arasındaki serbest enerji değişimidir. Tablo 2.2 de bazı mineraller için 298 ve 400 K sıcaklığında $(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})$ değerleri ile birlikte ergime entalpileri, ergime sıcaklıkları ve dislokasyon yoğunlukları (ρ_d) verilmiştir.

Tablo 2.2. Amorf ve kristalin fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjideki değişimler [15]

Mineral	Formül	T_{ergime} (K)	H_{ergime} (kJ/mol)	$(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})$ kJ/mol		Dislokasyon yoğunluğu (ρ_d)
				T=298 K	T=400 K	
Magnetit	Fe_3O_4	1870	138.07	116.07	108.54	$\sim 8 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$
Korundum	Al_2O_3	2327	111.08	96.86	91.99	$\sim 8.5 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$
İlmenit	FeTiO_3	1658	90.79	74.47	68.89	$\sim 9 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$
Rutil	TiO_2	2130	66.94	57.58	54.37	N/A
Pirit	FeS_2	1440	~ 66	52.34	47.67	$\sim 4.3 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$
Kalkopirit	CuFeS_2	1223	~ 63	47.65	42.40	$\sim 1.4 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$
Galen	PbS	1387	18.83	14.78	13.39	$\sim 5.8 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$

Örnek olması açısından FeS_2 maddesinin ergime entalpisi yaklaşık 31,464 kJ/mol iken kalkopiritin (CuFeS_2) ergime entalpisi iki kat değerinde, yaklaşık olarak 63 kJ/mol dür. Bunun anlamı kalkopiritte, bir mol FeS 'e nazaran iki kat daha fazla atom

var ve kırılacak daha fazla atom bağları var demektir. Diğer bir örnek ise pirit (FeS_2) ile vaesit (NiS_2 –tabloda yoktur-) maddelerinin ergime entalpilerinin yaklaşık aynı değerde olmaları, stokiometrilerinin ve kristal yapı simetrilerinin benzer olduğunu ortaya koymaktadır.

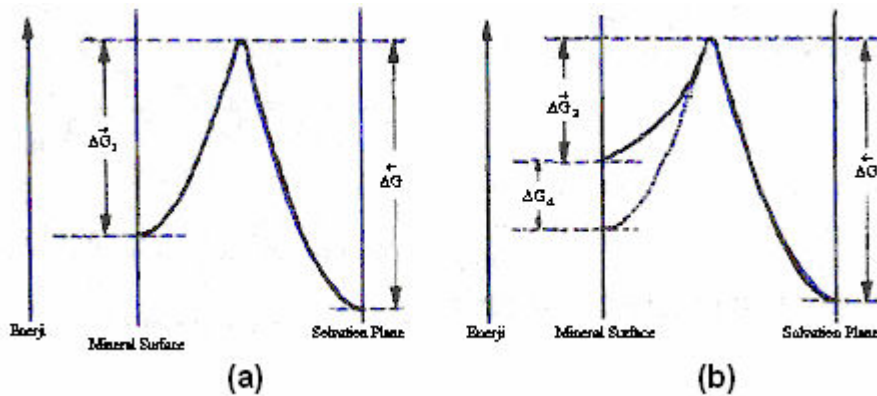
Deformasyon işlemi amorf bir fazın oluşumunu sağlarsa, kimyasal serbest enerjisinde artış olduğu kabul edilmektedir.

$$(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})_T = \Delta G_d \quad (2.3)$$

Mekanik aktive edilmiş bir mineralin çözünmesi üzerine yüzey mikrotopografisinin etkisi ile ilgili temel sonuç, minerallerin basamak uçlarından (basamak ve köşelerden) çözünmesi, teras bölgelerinde gerçekleşen çözünmeden önemli oranda daha hızlı olmasıdır. Basamak uçlarından çözünme için gerekli aktivasyon enerjisi, teraslarda gerçekleşmesi için gereken enerjiden yaklaşık %20 daha azdır [15].

2.3.3. Çözünmenin aktivasyon enerjisindeki değişim

Şekil 2.10 deforme edilmemiş yani öğütülme ile aktive edilmemiş mineralin çözünmesi ile deforme edilmiş mineralin çözünmesinin serbest enerji değişimleri gösterilmiştir. Çözünmenin (ileri reaksiyon) aktivasyon enerjisi ΔG_1^{\rightarrow} ile ve çökmenin (geri reaksiyon) aktivasyon enerjisi ise ΔG^{\leftarrow} ile sembolize edilmiştir.



Şekil 2.10. Çözünmenin aktivasyon enerjisindeki değişimin şematik gösterimi.

(a) $\vec{\Delta G}_1$ aktivasyon enerjisine sahip deforme olmamış mineralin çözünmesi,

(b) ΔG_d depolanmış enerji sayesinde azalan $\vec{\Delta G}_2$ çözünme aktivasyon enerjisi [15]
Arrhenius denklemi uygulandığında,

$$R_1 = \vec{R} - \overleftarrow{R} = A \cdot \left[\exp\left(-\frac{\vec{\Delta G}_1}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\overleftarrow{\Delta G}}{RT}\right) \right] \quad (2.4)$$

yazılabilir ki burada \vec{R} ve \overleftarrow{R} , sırasıyla çözünme ve çökme hızlarıdır. R_1 sonuçta gerçekleşen çözünme hızı, A hız sabiti ve R gaz sabitidir.

Geriye olan reaksiyon, yani çökme olayı ihmal edildiğinde denklem,

$$R_1 \approx \vec{R} \approx A \cdot \exp\left(-\frac{\vec{\Delta G}_1}{RT}\right) \quad (2.5)$$

yazılabilir. Depolanmış enerjiye sahip, diğer bir ifadeyle mekanik aktive edilmiş mineralde çözünme için gerekli aktivasyon enerjisi $\vec{\Delta G}_1$ değerinden $\vec{\Delta G}_2$ değerine düşmüştür. Deforme olmuş mineralin çözünme hızı (R_2),

$$R_2 \approx A \cdot \exp\left(\frac{-\vec{\Delta G}_2}{RT}\right) \approx A \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_d - \vec{\Delta G}_1}{RT}\right) \quad (2.6)$$

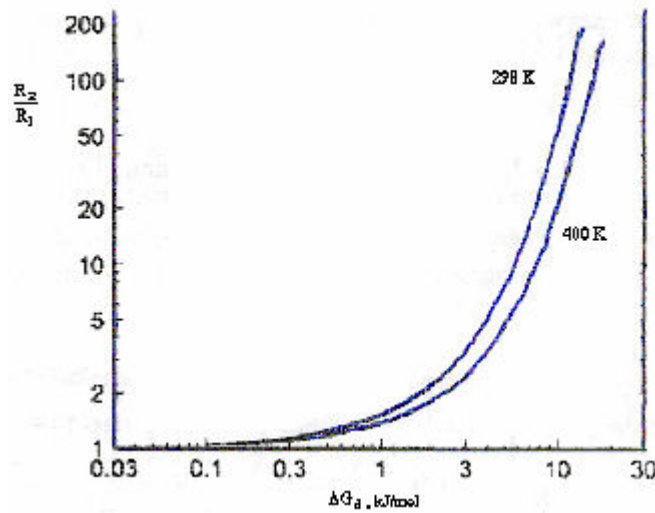
olur ki burada çözünme hız oranı (R_2/R_1),

$$\frac{R_2}{R_1} \approx \exp(\Delta G_d / RT) \quad (2.7)$$

şeklindedir.

Öğütme işlemiyle oluşturulan farklı ΔG_d değerlerinin 298 ve 400 K sıcaklıklarında çözünme hızı oranlarına etkileri Şekil 2.11 de logaritmik olarak gösterilmiştir. Artan sıcaklık R_2/R_1 oranını da arttırmaktadır. ΔG_d kimyasal serbest enerjisindeki ~ 3 kJ/mol lük bir artış, hız oranında yaklaşık %10-13 oranında artışla önemli bir etkiye sahiptir.

Hem oksitli hem de sülfürlü minerallerde yüksek dislokasyon yoğunluklarında ($\rho_d > 10^{16}$) yaklaşık 3 kJ/mol'lük bir ΔG_d değeri reaksiyon hız artışı için gerekli olmaktadır. Eğer $\Delta G_d > 10$ kJ/mol olması durumunda hız 50 kattan daha fazla artar. Ancak böyle bir çözünme hızı pratikte sağlanamaz zira sıvı fazdaki kütle transfer kontrollü prosesler (difüzyon kontrollü prosesler) reaktanların mineral yüzeyine ve/veya yüzeyde oluşan ürünlerin taşınım hızlarını sınırlandıracaktır.



Şekil 2.11. Depolanmış enerjinin 298 ve 400 K de çözünme hız oranına etkisi [14]

Sonuç olarak;

Mikron mertebesindeki sınırlı partikül boyutuna atritör tipi değirmenlerle öğütme sırasında ulaşılmaktadır. Burada partikül kırılması yerine partikül deformasyonu olmaktadır. Bu sınırlı partikül boyutu, mineralin kırılma tokluğu ile kontrol edilmektedir.

Minerallerin dislokasyon yoğunluğundaki deformasyonla sağlanan değişimler, depolanmış enerjide bir artışla ilişkilidir. Yaklaşık 10^{16} m⁻² lik dislokasyon yoğunluğu, mineralin cinsine bağlı olarak, 0.3-3 kJ/mol lük bir depolanmış enerji üretilmesi için gereklidir.

Deformasyonla sağlanan amorf fazlar, minerale bağlı olarak 298 K de 10-100 kJ/mol aralığında bir depolanmış enerji artışı sağlamaktadır.

Deformasyonla oluşturulmuş bir polimorfoz fazla birlikte gerçekleşen depolanmış enerji miktarı, amorf bir fazla olandan daha düşüktür.

Termodinamik açıdan depolanmış enerjinin etkileri, ya dislokasyon düzensizliği ile ilgili latis bozukluğu terimiyle yada amorf (ve polimorf) fazın oluşumuyla dikkate alınabilir.

Çözünmenin aktivasyon enerjisi, çözünme olayı kısmen çözünmüş parçacıkların taşınımı ile kontrol edildiği zaman, depolanmış enerjideki değişimle doğrudan bağlantılı olarak azalmaktadır. Nihai etkisi, artan çözünme hızıdır (mekaniksel olarak aktive edilmiş çözünme). Yaklaşık 3 kJ/mol'lük bir depolanmış enerji, 298 K de çözünme hızında önemli bir artış sağlamaktadır [15].

2.4. Mekanik Aktivasyonun Metalurji Sektöründe Kullanımı

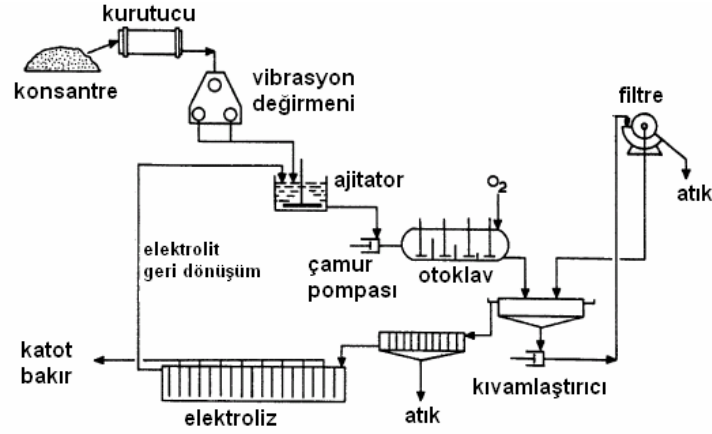
Reaksiyon sıcaklıklarının düşürülmesi, çözünürlük miktarının ve hızının artırılması, suda çözünebilen maddelerin oluşturulması, daha basit ve daha ekonomik reaktör gerekliliği ve daha kısa reaksiyon süreleri mekanik aktivasyonun avantajlarından bazılarıdır. Birçok avantaj sunan mekanik aktivasyonun endüstriyel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



Şekil 2.12. 5 ton/saat kapasiteli bir mekanik aktivatörün görünümü [13]

2.4.1. Lurgi-Mitterberg Prosesi

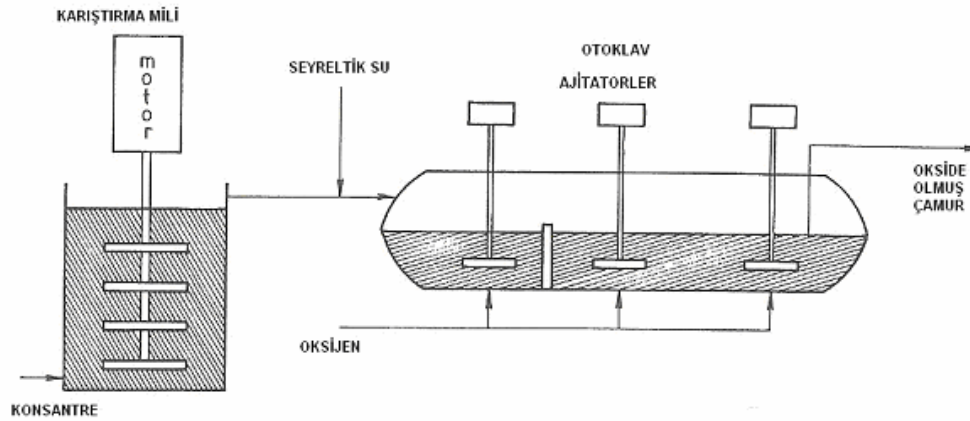
Kalkopirit (CuFeS_2) konsantrasyonunun liç işlemi endüstriyel skalada LURGI-MITTERBERG prosesinde test edilmiştir (Şekil 2.13). Kalkopirit, liç edici maddelere karşı oldukça refrakterik özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık %20 ler seviyesindedir. Bu proseste bakırın liç edilebilirliği, bir vibrasyon (titreşimli) değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek artırılmıştır. Kalkopirit konsantrasyonundan bu yöntemle %96 civarında bakır kazanımı sağlanmıştır. 70 li yıllarda kullanımda olan bu prosesten yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir [10].



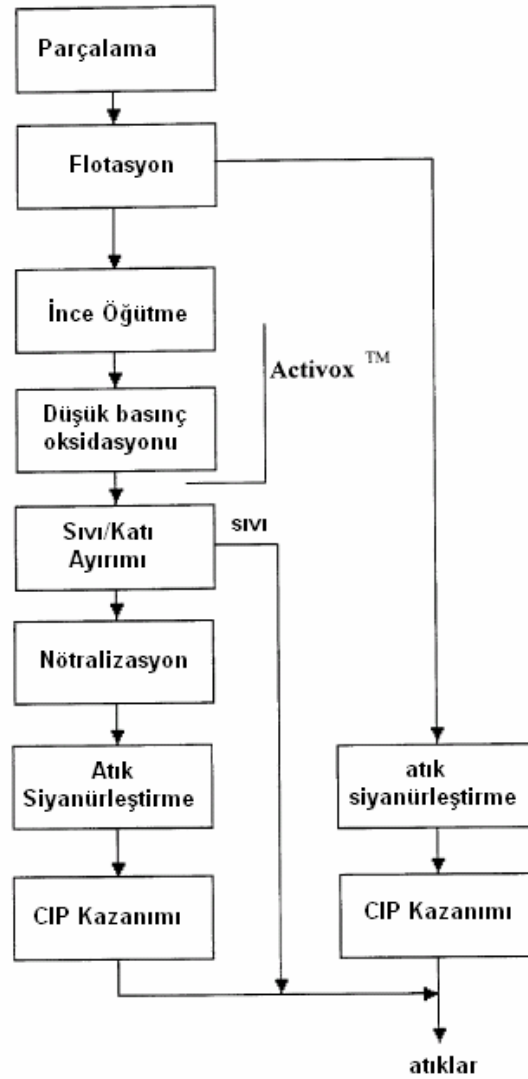
Şekil 2.13. Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması [10]

2.4.2. Activox™ Prosesi

Activox prosesi, son yıllarda Avustralya'da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiştir. Tipik bir Activox prosesinin şematik görünümü Şekil 2.14 de verilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme altında basınçlı oksidasyon olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademede gerçekleşir. İlk kademedен gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer.



Şekil 2.14. Activox prosesinin şematik görünümü [10]



Şekil 2.15. Sülfürlü cevherlerden altının kazanımı için uygulanan Activox prosesi [10]

Activox prosesi, pentlandit konsantresinden nikelin liç edilebilirliğini arttırmada kullanılan bir metottur. Halen Batı Avustralya'da kullanılmaktadır. Proses ayrıca öğütülmüş sülfürlü minerallerde hapsolmuş altının serbest hale geçmesini sağlamada da kullanılmaktadır. Activox prosesi ile sülfürlü altın cevherinin işlenmesinin basit bir akım şeması Şekil 2.15 de verilmiştir. Altın içeren arsenopirit-pirit konsantresi, ince öğütme işlemi ve siyanürleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Karşılaştırmalı altın kazanım ve siyanür tüketimi rakamları Tablo 2.3 de verilmiştir [10].

Tablo 2.3. Arsenopirit-pirit konsantresinin siyanürleştirme işlemi ile altın kazanımı [10]

Proses	Öğütme boyutu (μm)	NaCN (kg/t)	Au Kazanımı (%)
İnce öğütme	17,6	19,2	66
İnce öğütme	3,7	19,2	68
Activox	5,0	14,0	91

2.4.3. 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. Öğütme işlemi önemlidir zira uzayan aktivasyon işlemiyle NaCN tüketimi de artmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımı %11 civarında artmış, siyanürleştirme prosesi kısalmıştır. İlginç olanı ise NaCN tüketiminde artma gözlenmemiştir [10].

2.4.4. Sunshine prosesi

1984 yılında Sunshine Mining & Refining Company isimli şirket, antimuan, bakır ve gümüş içeren sülfürlü kompleks cevherlerin hidrometalurjik işlemine yeni bir yaklaşım ortaya koymuşlardır. Bu çalışma, nitrik asit uygulamalı sülfürik asit oksijen basınç liçine dayanmaktadır. Bu işlem, tetrahidritin alkali liçinden sonra oluşan katı atıktan gümüş ve bakır kazanımına izin vermektedir [10].

2.4.5. Metprotech prosesi

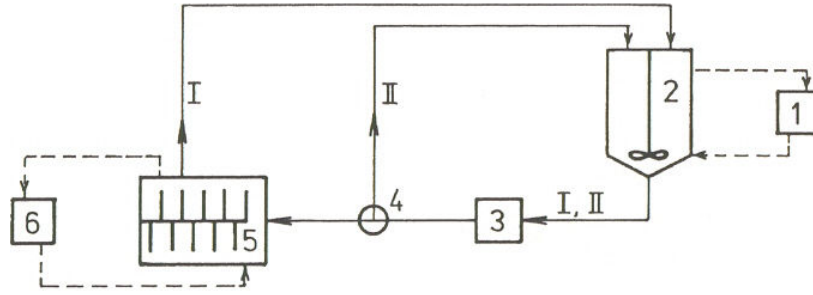
Yoğun bir laboratuvar ve pilot çalışmaları sonrasında madencilik ve metalurjik uygulamalar için uygun bir öğütme işlemi METPROTECH tarafından geliştirilmiştir. Çok sayıdaki altın yatakları, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Bu proseste ise öğütme işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi 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 [10].

2.4.6. Melt prosesi

Tetrahedrit, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, en bilinen sülfürlü minerallerden biridir. Bu mineral bakır ve antimuan için önemli kaynak olup gümüş ve cıva içermeleri nedeniyle de özel bir öneme sahiptirler. Krompachy'de (Slovakya) bulunan endüstriyel bir komplekste bakır pirometalurjik yöntemle üretilmektedir. Bu proses için kalkopirit konsantreleri, atık bakır ve tetrahedrit konsantreleri kullanılmaktadır. Tetrahedrit konsantreleri flotasyon işleminden sonra yaklaşık %27 bakır, %16 antimuan ve 4000 g/t gümüş içermektedir. Bununla beraber Krompachy'deki tesiste işlenecek konsantrede antimuan miktarı %1'i aşmamalıdır. Bu amaçla uçucu kavurma, klorlayıcı kavurma gibi birkaç pirometalurjik işlem uygulanmış ancak antimuan miktarı bu sınırlara çekilememiştir. Bu tetrahedrit konsantresinden birçok değerli metali kazanmak için alternatif prosesler geliştirmek amacıyla hidrometalurjik prosesler de denenmiştir. Örneğin sodyum sülfür ortamında yapılan alkali liç işlemiyle seçici olarak çözünürken bakır ve demir katı çökeltide kalmaktadır. Asidik oksitleyici liç işlemiyle de bakır ve demir 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 boyuttaki atritörlerde denenmiştir. Bu proseste kullanılan mekanokimyasal işlemin şeması Şekil 2.16 da verilmiştir. Gerçekleştirilen mekanokimyasal işlemler sonrasında tetrahedrit konsantresinin kimyasal kompozisyonu Tablo 2.4 de sunulmuştur. Tablodan açıkça görülmektedir ki mekanokimyasal işlem sonrasında konsantredeki antimuan miktarı %1'in oldukça altına inmektedir [10].



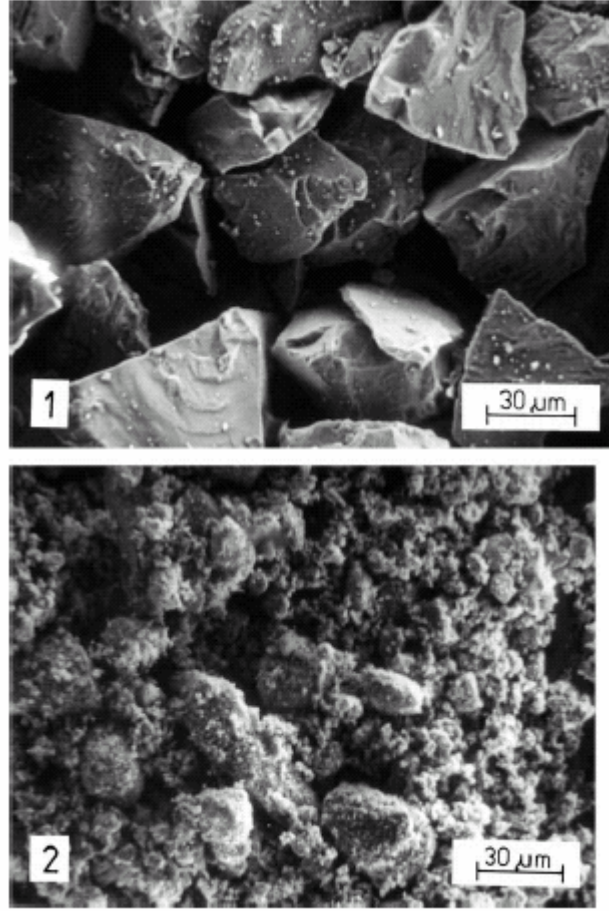
Şekil 2.16. Liç ünitesinin akım şeması. 1-ısıtma, 2-kimyasal reaktör, 3-pompa, 4-valf, 5-atritör, 6-soğutma. (Çalışma rejimleri: I:mekanokimyasal liç, II:kimyasal liç) [10]

Tablo 2.4. Tetrahedrit konsantresinin kimyasal kompozisyonu [10]

Element	% Metal	
	Ham konsantre	Mekanokimyasal işlem görmüş
Cu	27,36	26,00
Sb	15,93	0,25
Fe	14,48	16,46
Bi	0,33	0,33
As	1,02	0,27
Hg	0,74	0,11

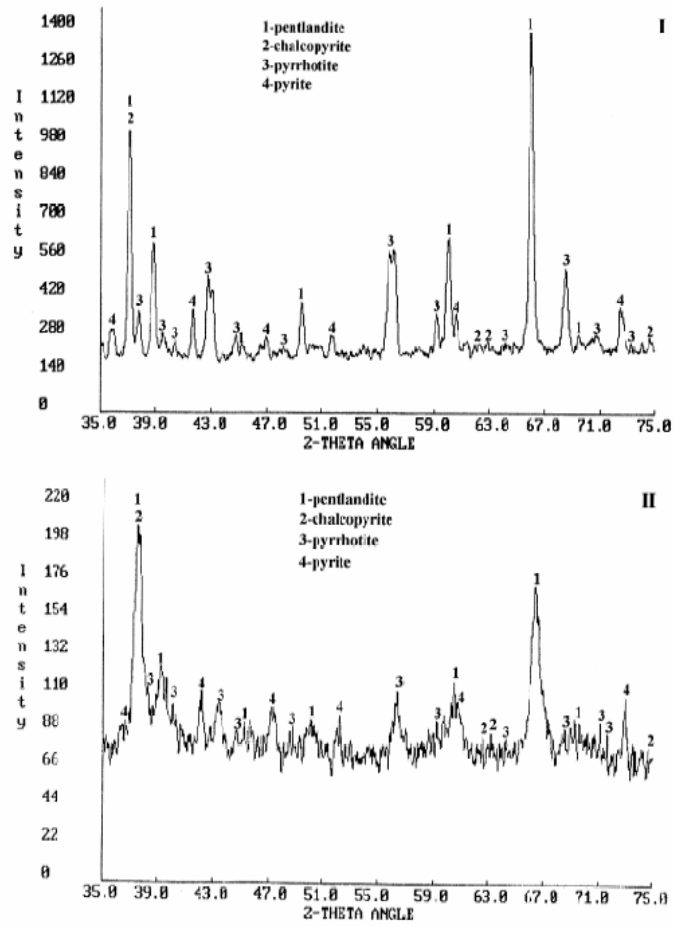
2.5. Mekanik Aktivasyonla İlgili Örnek Çalışmalar

Mekanik aktivasyonun ilk etkilerinden biri de belirli bir sistemin (örneğin bir mineralin) fizikokimyasal özelliklerinde değişikliklere neden olmasıdır. Yüksek enerjili öğütme ile sağlanan bu düzensizleştirme olayı, partikül sayısında artışa, yeni açığa çıkmamış yüzeylerin üremesine neden olmaktadır. Spesifik yüzey alanının ölçümü, partikül boyut analizi ve partikül morfolojisi (Şekil 2.17), mekanik aktive edilmiş tanelerin kantitatif analizi için en sık uygulanan metotlardır [10,12].

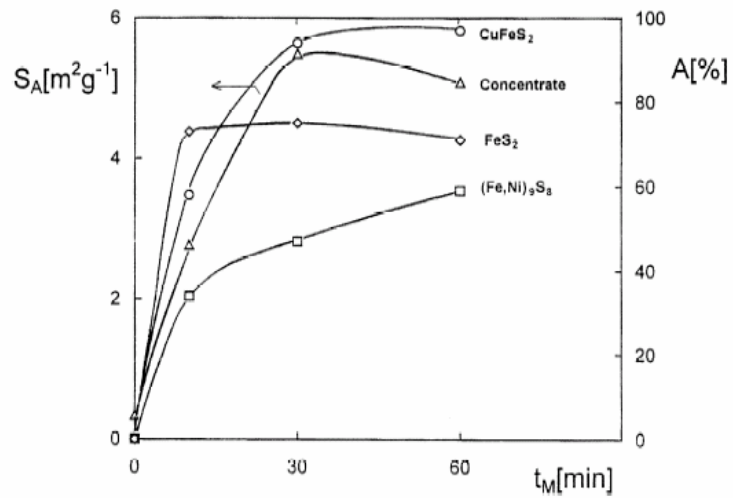


Şekil 2.17. Kalkopiritin SEM resimleri, 1) mekanik aktivasyon öncesi ve 2) sonrası [10]

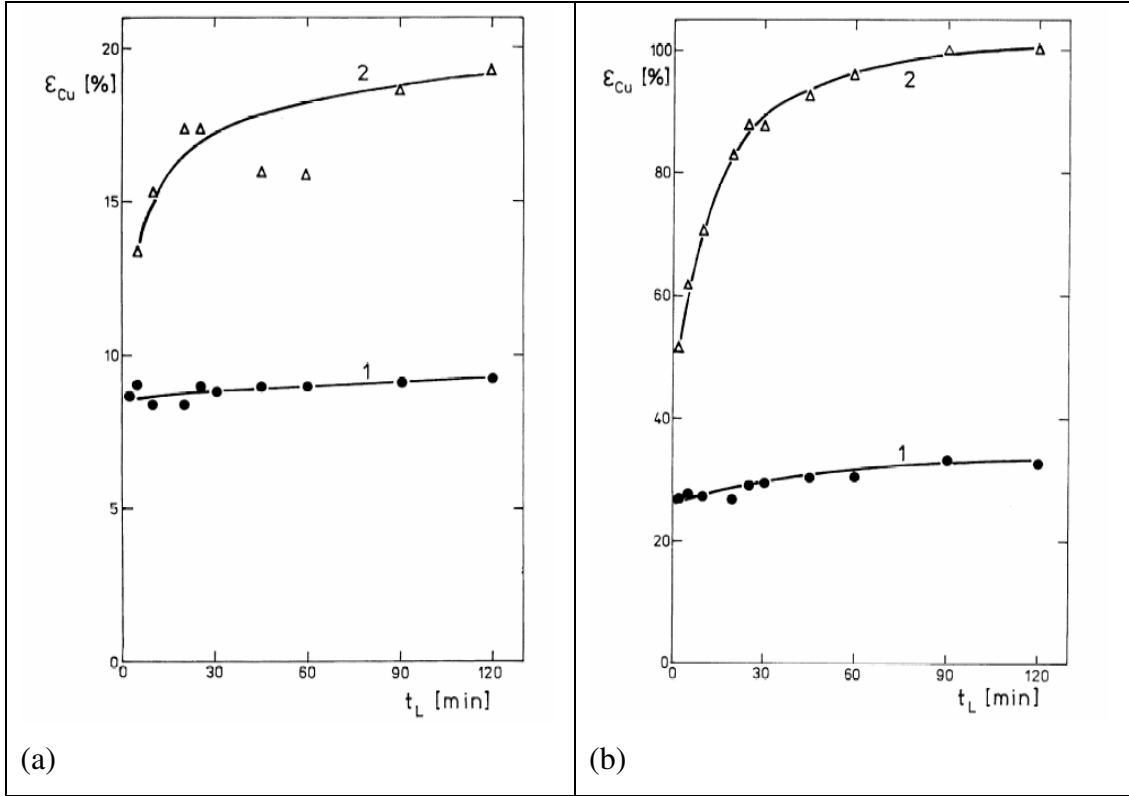
Bir cevherin mekanik aktivasyonuna örnek olarak P.Balaz ve arkadaşlarının [10] Pentlandite $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ ve kalkopirit CuFeS_2 konsantresi üzerine yaptığı çalışma verilebilir. Şekil 2.18 de bu cevher karışımının işlem görmemiş ve 60 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş hallerinin X-ışınları difraksiyon paternleri verilmiştir. Açıkça görülmektedir ki, cevherin mekanik aktivasyonu sonucu piklerin şiddetlerinde azalma olmakta, gürültü olarak tabir edilen titreşimler artmakta, daha doğrusu amorflaşma görülmektedir. Şekil 2.19 da X-ışını difraksiyon paternleri kullanılarak hesaplanan amorflaşma yüzdeleri grafiksel olarak verilmiştir. Yüzey alanının doğal olarak artmasına ilave olarak 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonucu pentlandite de %60'a varan amorflaşma sağlanırken kalkopirit yaklaşık olarak %100'e varan oranda amorf yapıya dönüşmektedir. Çok zor çözünme özelliği gösteren kalkopiritin amorflaşması sonucu daha kolay reaksiyona girme eğilimi göstermesi doğal sonuç olacaktır.



Şekil 2.18. İşlem görmemiş (I) ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş (II) Pentlandit konsantresinin x ışını difraksiyon paternleri [10,12]



Şekil 2.19. Mekanik aktivasyon süresiyle yüzey alanındaki (S_A) ve amorflaşma yüzdesindeki değişim [10,12]

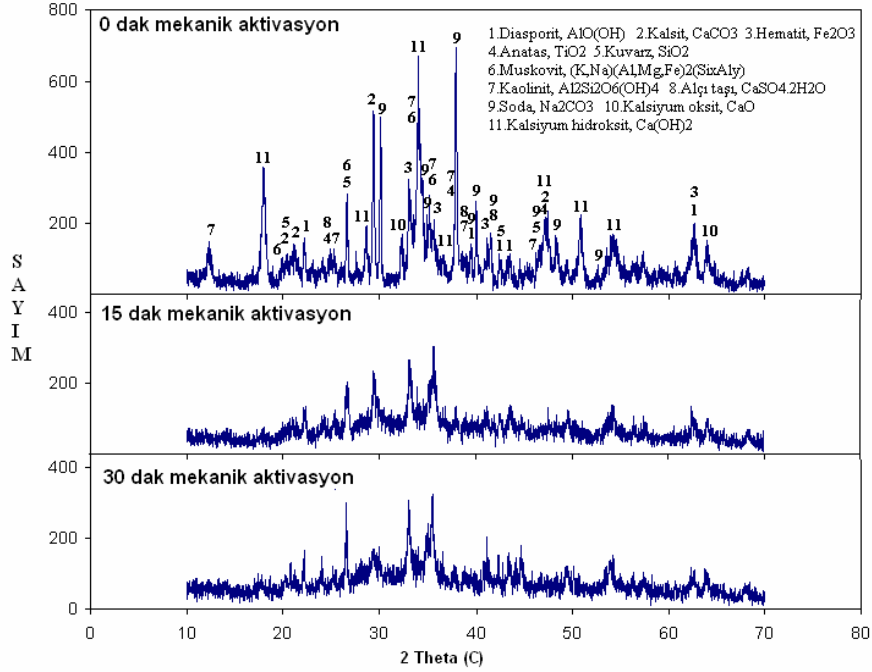


Şekil 2.20. İşlem görmemiş (a) ve mekanik aktive edilmiş (b) konsantreden (1) 45°C ve (2) 90°C de ferrik sülfat $Fe_2(SO_4)_3$ liçiyile bakır kazanım değerleri [10]

Şekil 2.20 de ise işlem görmemiş ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş konsantrenin ferrik sülfatla 45 ve 90°C de liç işlemi sonucu elde edilen bakır kazanımları görülmektedir. Mekanik aktive edilmemiş konsantreden liç sıcaklığı arttırılsa bile %8-20 aralığında bakır kazanımı sağlanırken, mekanik aktive edilmiş konsantreden 45°C liç işlemi ile yaklaşık %30 lar seviyesinde bakır kazanımı, 90°C deki liç işleminde ise %100'e varan bakır kazanımı sağlanmıştır. Hem mekanik aktivasyonun hem de liç sıcaklığının bakır kazanımı üzerinde ne kadar etkili olduğu açıkça görülmektedir [10,12].

Taşkın ve arkadaşlarının [17-19] yaptığı bir seri çalışmada boksit mineralinin mekanik aktivasyonu üzerinde çalışılmıştır. Diasporik boksit mineraline CaO ve soda külü katkısından sonra 15 ve 30 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Bu işlemler sonrası elde ettikleri numunelerin X-ışını difraksiyon analizi Şekil 2.21 de verilmiştir. X-ışını analizi sonuçları, harmanda bulunan α -kuvarz ve muskovitin yapısal kararlılığını koruduğunu, diasporit yapısında kısmen

amorflaşma gerçekleştiğini, bunlara karşılık kalsit, hematit, kaolinit, soda, CaO ve Ca(OH)_2 yapılarında ciddi oranda amorflaşma olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 2.21 Mekanik aktive edilmemiş ve 15 ile 30 dak mekanik aktive edilmiş alkali katkı ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO}$) boksit cevherinin X-ışınları analizleri [17-19]

Aktive edilmemiş boksit harmanının 600, 700 ve 800°C de farklı sürelerdeki kalsinasyon ve oda sıcaklığındaki liç işlemleri sonrasında %8-18 aralığında alumina elde edildiği, buna karşılık 15 dakika süreyle mekanik aktive edilmiş harmanın 800°C deki kalsinasyonu ve oda sıcaklığındaki liç işlemi sonrası %70-77 aralığında alumina elde edildiği belirtilmiştir. Buradan da mekanik aktivasyon işleminin alumina kazanımını çok büyük bir hızla arttırdığını ortaya koymuşlardır [17-19]

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Numune Temini ve Hazırlanması

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

3.2. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları

Öğütme işlemine tabi tutulmuş alunit cevheri daha sonra bir atritörde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde 10 g alunit cevherine karşılık 5,5 mm çapında 200 g paslanmaz çelik bilya kullanılmıştır. Karıştırıcının hızı yaklaşık 850 devir/dk olup mekanik aktivasyon işlem süresi 15 dakikadır. Mekanik aktivasyon işlemlerinin yapıldığı atritör Şekil 3.1 de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan atritör

3.3. Termal Analiz Çalışmaları

Mekanik aktivasyonun alunitin termal dekompozisyonuna etkisini incelemek amacıyla termal analizleri (TG ve DTA) alınmış, bu çalışmalar Sabancı Üniversitesinin Malzeme Bilimi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar NETZCH STA 449C marka termal analiz cihazında 10°C/dak ısıtma hızında, 1000°C ye kadar hava atmosferinde yapılmıştır.

3.4. Kalsinasyon ve Liç Çalışmaları

Mekanik aktive edilmemiş ve mekanik aktive edilmiş alunit cevheri sırasıyla 300, 400, 500, 550, 600, 650, 700, 750 ve 800°C sıcaklıkta 1 saat süreyle kalsine edilmiş, akabinde 1 M HCl çözeltisi ile 1 saat süreyle liç edilmiştir. Buradan optimum kalsinasyon sıcaklığı tespit edilmiştir.

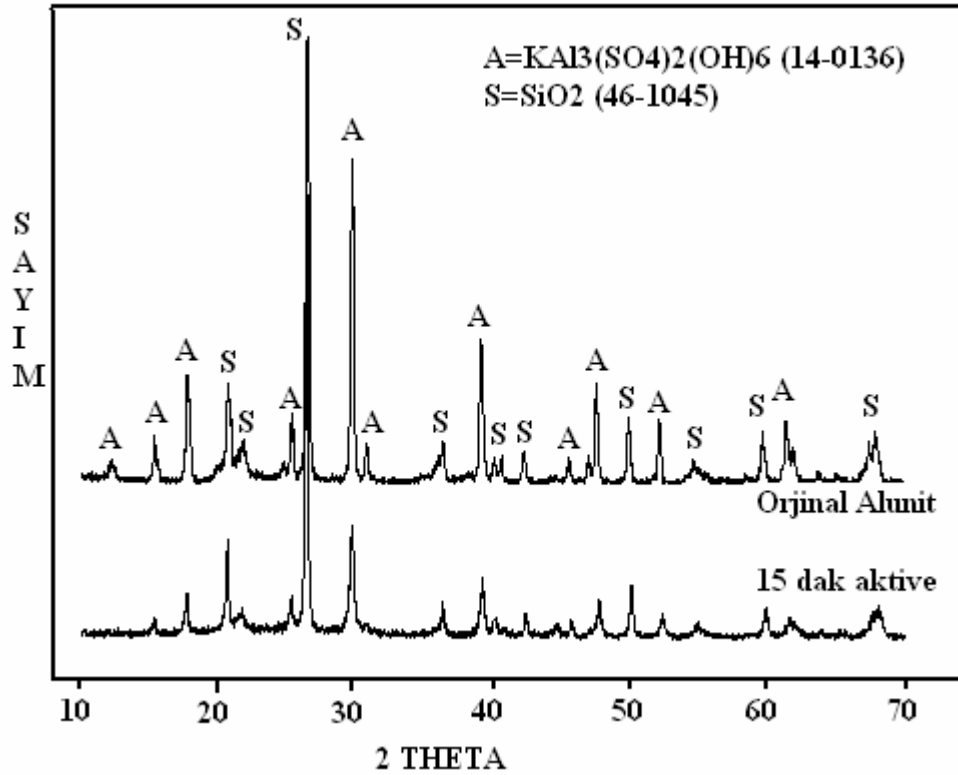
İkinci kademedeki mekanik aktive edilmemiş ve aktive edilmiş alunit cevheri 550°C sıcaklıkta sırasıyla 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika süreyle kalsine edilmiş, akabinde 1 M HCl çözeltisiyle liç edilmiştir. Buradan optimum kalsinasyon süresi tespit edilmiştir. Üçüncü kademe çalışmada ise 550°C sıcaklıkta 30 dakika kalsine edilen numuneler, en uygun asit konsantrasyonunu tespit etmek amacıyla 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, 2.0 ve 3.0 M HCl çözeltisiyle liç edilmişlerdir.

Son kademe çalışmalarda ise alunit numuneleri 550°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle kalsine edildikten sonra 1 M HCl çözeltisiyle 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika liç edilmiş ve en uygun liç süresi tespit edilmiştir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. X-Işını Difraksiyonu ve SEM Analizi

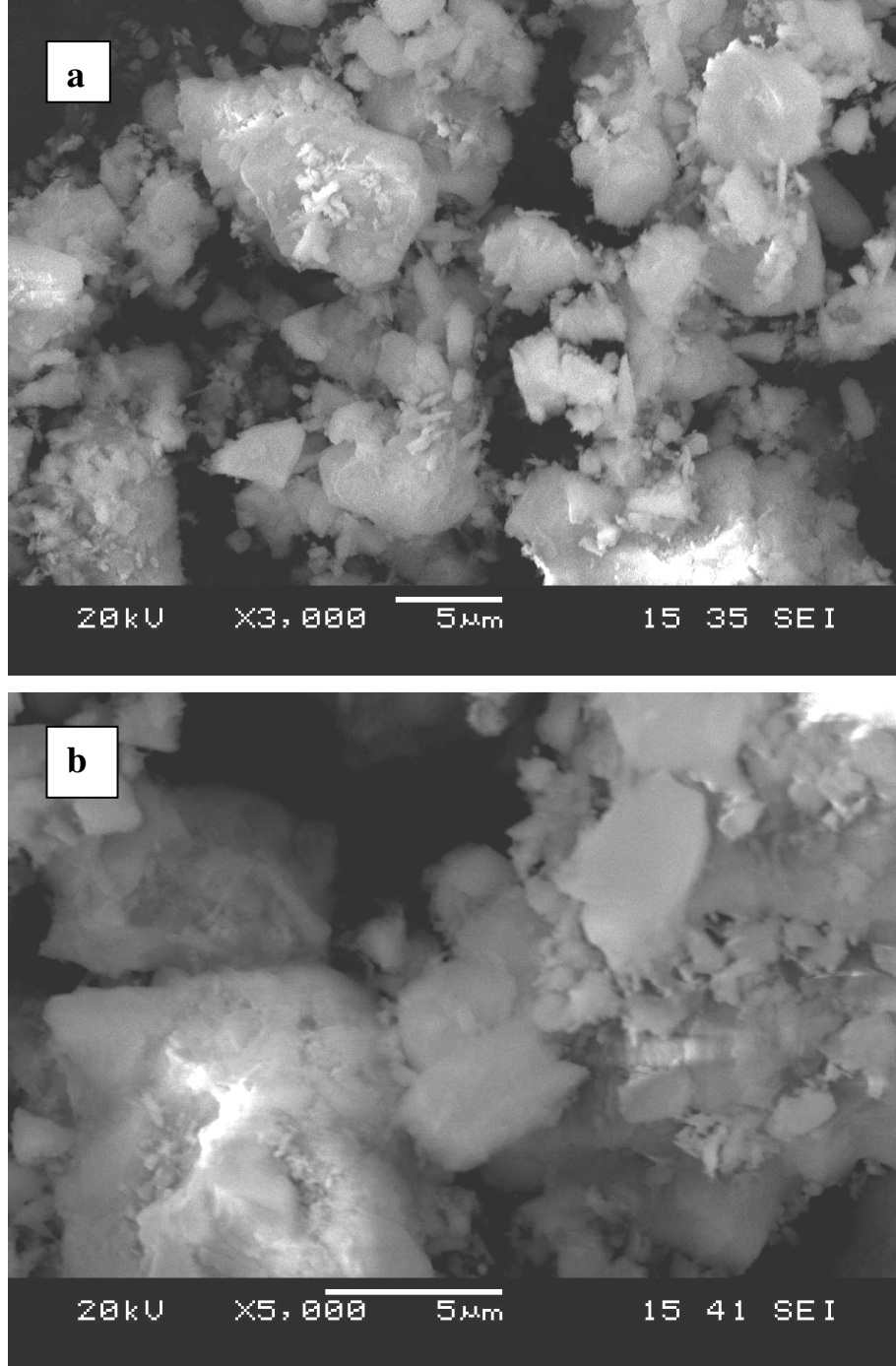
Daha önce yapılan bir çalışmada [6,20,21], bu çalışmada kullanılan orijinal alunit numunesi ile birlikte 15 dakika mekanik aktive edilmiş alunit cevherinin X-ışını difraksiyon analizleri yapılmıştır. Bu analizler Şekil 4.1 de gösterilmiştir.



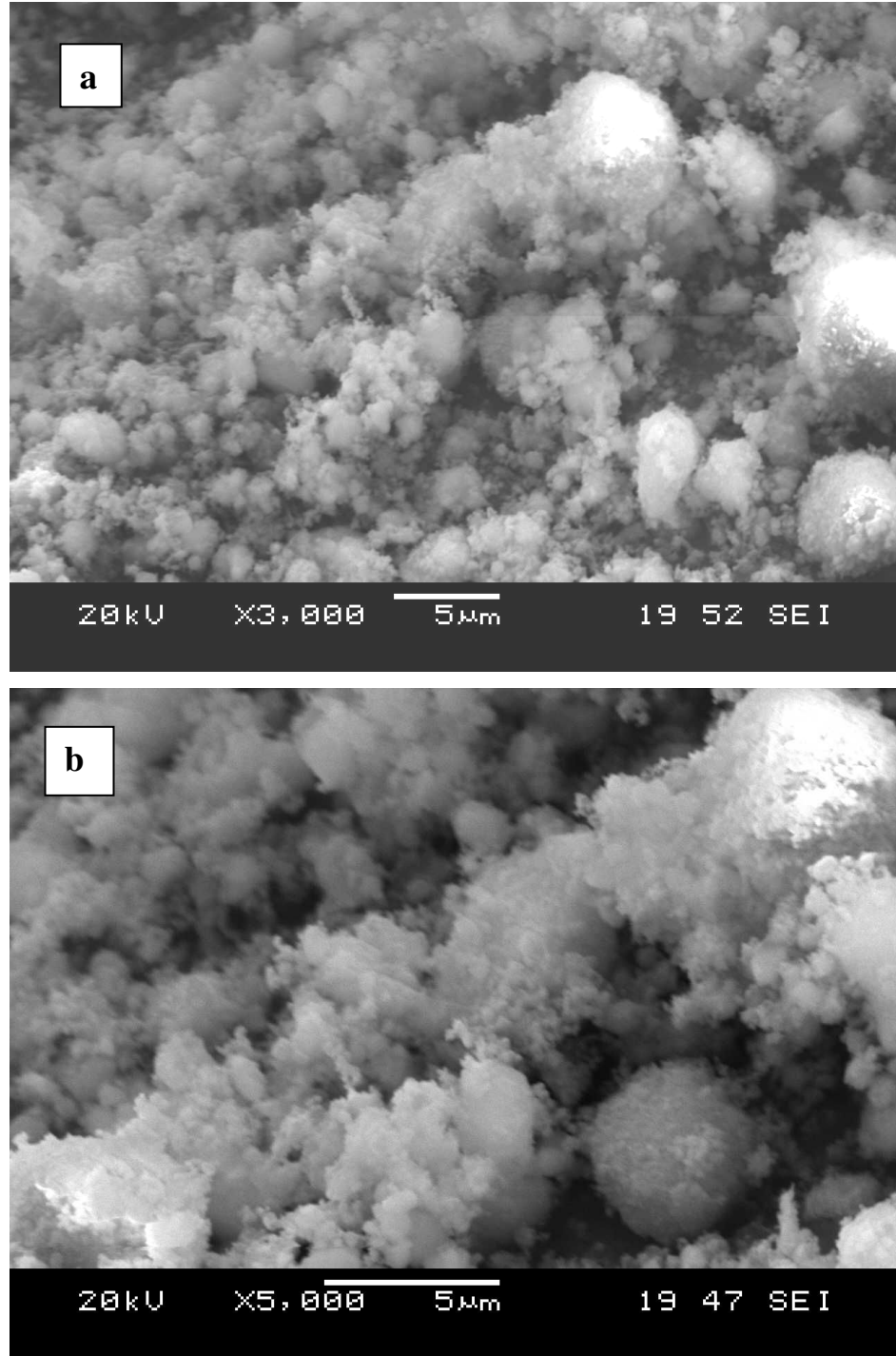
Şekil 4.1. Orijinal ve 15 dak mekanik aktive edilmiş alunitin X-ışını difraksiyon paternleri [6,18,19]

Şekil 4.1 de verilen orijinal alunit cevherinin X-ışını difraksiyon paterni incelendiğinde alunit cevherinde alunitle [Potasyum Alüminyum Sülfat Hidroksit: $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$] birlikte cevherde silisyum dioksit (SiO_2) bulunmaktadır. Şekil 4.1 incelendiğinde mekanik aktivasyon işleminin sonucu olarak özellikle alunite ait pik

şiddetlerinde azalma olduğu görülmektedir. Bu da cevherdeki alunitin yavaş yavaş amorflaşmaya başladığı anlamına gelmektedir. Cevherde bulunan SiO_2 ise mekanik aktivasyon işleminden alunit kadar etkilenmemiştir. Alunit cevherinin yapısındaki bu bozulma ya da amorflaşma, cevherinin termal dekompozisyonu ve asidik çözeltilerde çözünmesi üzerinde de etkili olacaktır [20,21].



Şekil 4.2. Orijinal alunitin SEM resimleri. (a) 3000X ve (b) 5000X



Şekil 4.3. Mekanik aktive edilmiş alunitin SEM resimleri. (a) 3000X ve (b) 5000X

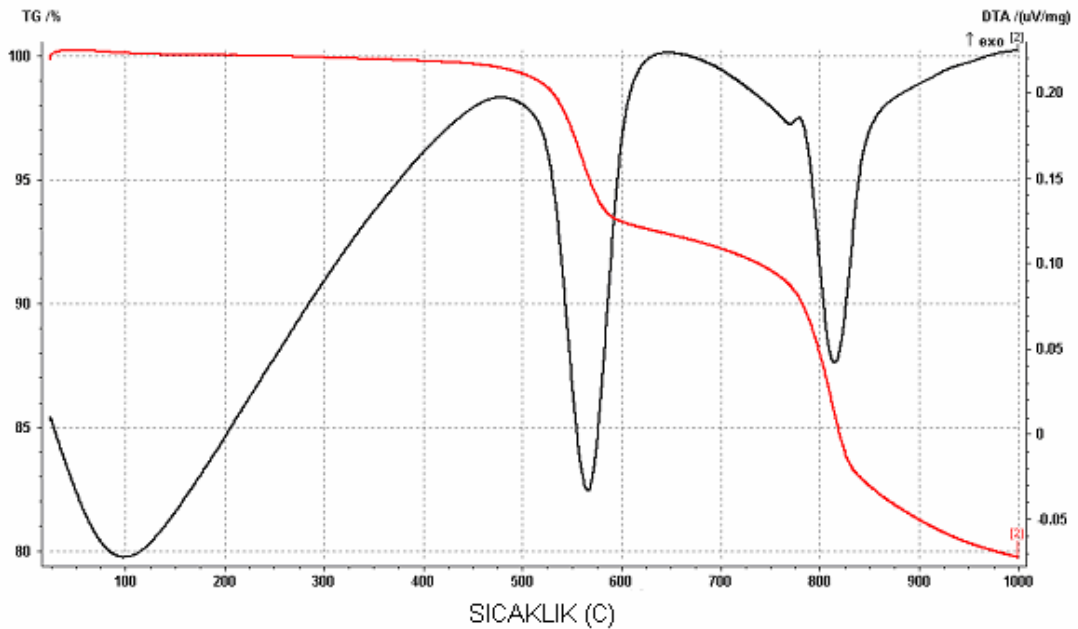
Şekil 4.2 de orijinal alunite ait, Şekil 4.3 de ise mekanik aktive edilmiş alunite ait farklı büyütmelelerde (3000X ve 5000X) çekilmiş SEM resimleri görülmektedir. Bu şekiller incelendiğinde görülecektir ki, tane boyutlarında gözle görülür bir azalma söz konusudur. Bu durumda mekanik aktivasyon işlemi ile yüzey alanında artış

olacağı da açıktır. 15 dakikalık mekanik aktivasyon işlemi sonrasında çok az aglomerasyon olmaktadır.

4.2. Alunitin Termal Dekompozisyonu

4.2.1. Orijinal alunitin termal dekompozisyonu

Şekil 4.4 de mekanik aktive edilmemiş alunit cevherinin termal analiz eğrileri gösterilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde, mekanik aktivasyon işlemi görmemiş alunit numunesinde 480°C den itibaren dehidratasyon olayının başladığı görülecektir. 560°C de DTA eğrisinde keskin bir endotermik pik bu olayı göstermektedir. 480°C ye kadar yaklaşık %1 kadar bir ağırlık kaybı TG eğrisinden görülmektedir. Mekanik aktive edilmemiş alunitin dehidratasyonu ile yapıdan yaklaşık %8 lik bir ağırlık kaybı olmaktadır. İkinci ağırlık kaybı ise dekompozisyon sıcaklığında (~820°C) olmaktadır. Toplam ağırlık kaybının 0-1000°C aralığında yaklaşık %21 olduğu tespit edilmiştir.

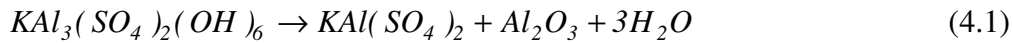


Şekil 4.4. Orijinal alunit cevherinin termal analiz (TG/DTA) eğrileri

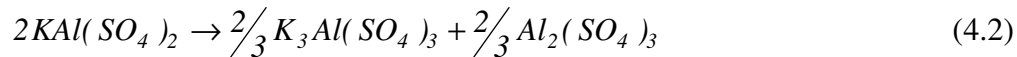
Alunit cevheri suda, asidik ve bazik ortamlarda kalsine edilmedikleri sürece çözünme eğilimi göstermezler. Bu nedenle ilk yapılan işlem alunit cevherinin termal

dekompozisyonu işlemidir. Şaphane yöresi aluniti üzerine yapılan bir çalışmada, alunit cevherinin 973-1023 K (700-750°C) sıcaklık aralığında kalsine edildikleri zaman Al_2O_3 , $Al_2(SO_4)_3$ ve K_2SO_4 ürünlerini verdiği ifade edilmektedir [22]. Buna karşılık Küçük ve Gülaboğlu [23], Şaphane aluniti üzerine yaptıkları çalışmada verilen termal analiz sonuçlarına göre nihai parçalanmanın 810°C de olduğu ifade edilmiştir.

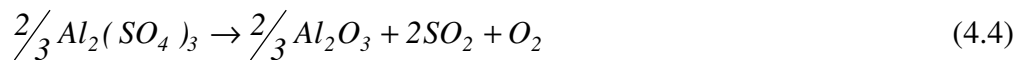
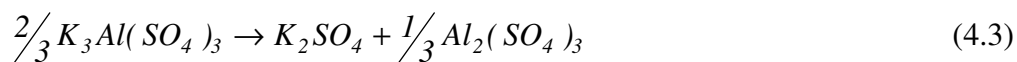
Şekil 4.4 de yaklaşık 560°C de gözlenen endotermik pik, kristal suyun ayrılması ve alunitin $KAl(SO_4)_2$ ve amorf Al_2O_3 e dönüşümüdür.



İkinci endotermikten hemen önce küçük bir egzotermik reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonun,



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

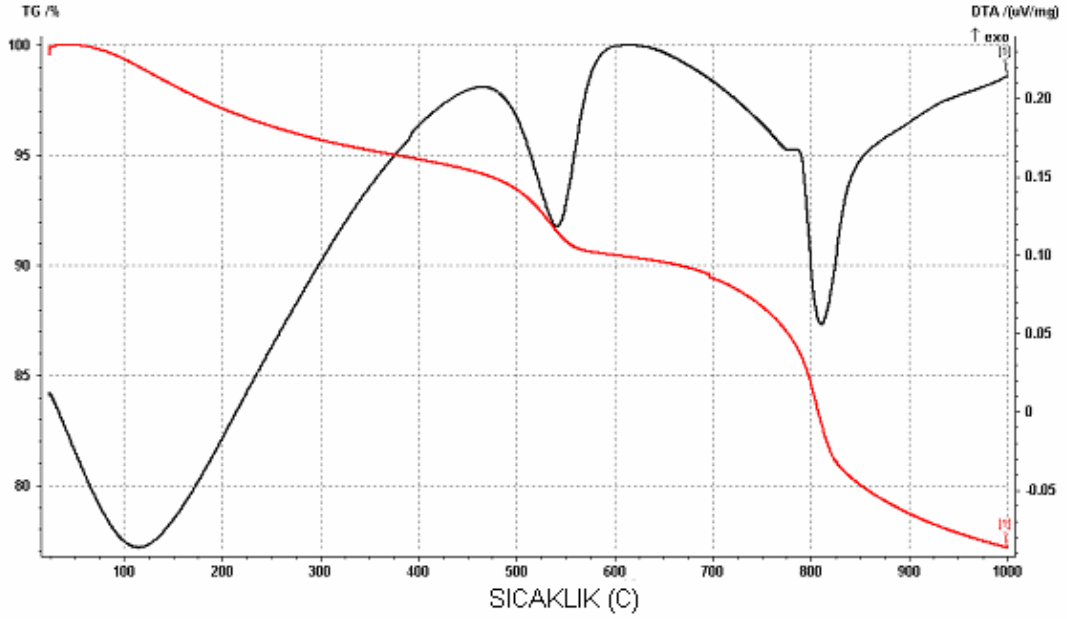


şeklindedir. Kalsinasyon sonucu elde edilen ürünler K_2SO_4 ve Al_2O_3 olacaktır. Bu arada cevherden gelen SiO_2 de ortamda bulunacaktır [23].

4.2.2. Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyonu

Şekil 4.5 de, 15 dakika süreyle mekanik aktive edilmiş alunit cevherinin termal analiz sonuçları verilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmamış alunit

cevherinde 560°C de gözlenen dehidratasyon sıcaklığı, 15 dakika süre ile mekanik aktivasyona tabi tutulmuş alunit cevherinin DTA analizinde yaklaşık 545°C de gözlenmiştir. Mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmamış alunit cevherinde yaklaşık 810°C de gözlenen dekompozisyon sıcaklığının, mekanik aktivasyon işlemi ile çok fazla değişmediği tespit edilmiştir.



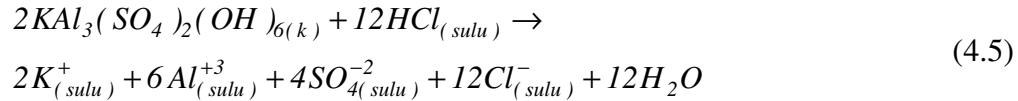
Şekil 4.5. 15 dakika mekanik aktive edilmiş alunit cevherinin termal analiz eğrisi

Mekanik aktivasyon işlemiyle pik şiddetlerinde azalma olduğu da açıkça görülmektedir.

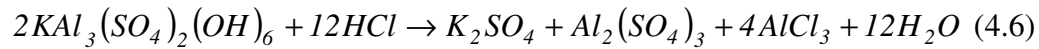
Şekil 4.5. den görülmektedir ki, DTA grafiklerinde bulunan endotermik pik şiddetlerinde bir azalma bulunmakta, ayrıca dehidratasyon (kristal su çıkışı) sıcaklığında da bir azalma olmaktadır. En bariz değişim ise kristal su çıkışının mekanik aktive edilmiş numunede 100°C den itibaren başlamasıdır. Zira yapıdaki ağırlık kaybı oda sıcaklığından itibaren hızla devam etmektedir. Yapının kristalin formdan amorf yapıya doğru değişmesi, kristal suyun daha yüksek sıcaklıkta değil de daha erken bünyeden uzaklaşmasına yardımcı olmuştur.

4.3. Kalsinasyon ve Liç Çalışmaları

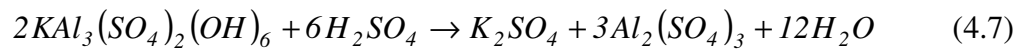
Doğal alunit mineralinin yaklaşık yarısı asitli ortamda çözünebilen (şap), diğer yarısı ise çözünmeyen silika bileşenlerinden oluştuğu ifade edilmektedir. İki asit türüne göre alunitin çözünme reaksiyonları,



veya



ve

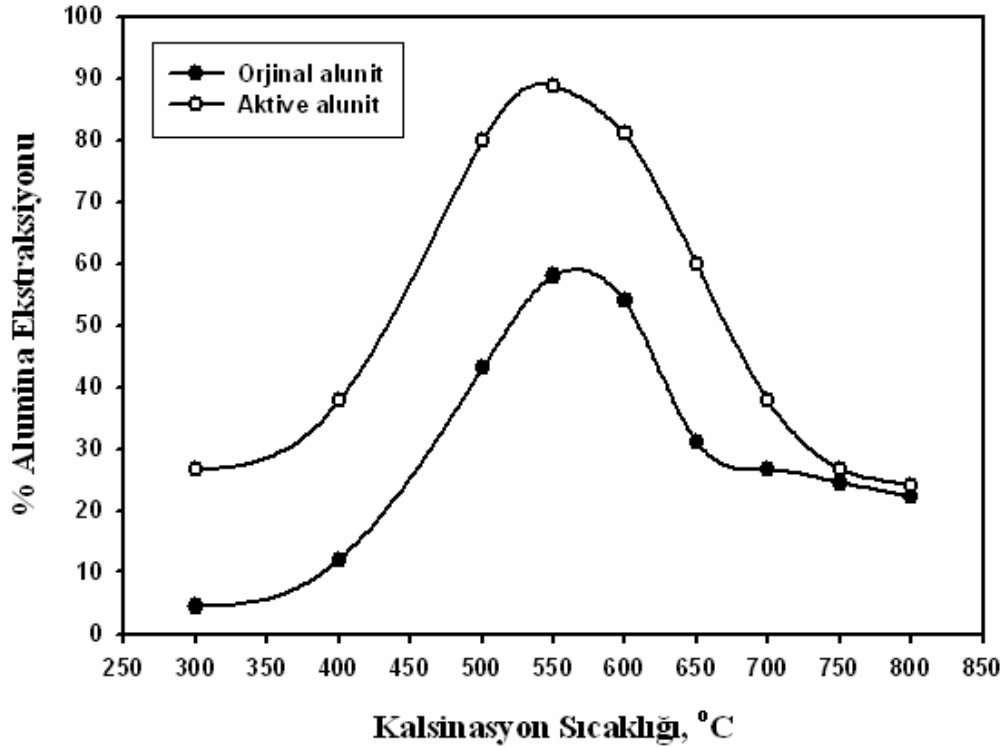


şeklinde yazılmaktadır [24-26]. Mekanik aktive edilmemiş ve aktive edilmiş alunit cevherinin farklı sıcaklıklarda 1 saat kalsine edildikten sonra 1 M HCl çözeltisiyle 1 saat liç edilmesiyle çözeltiliye geçen alumina ekstraksiyon değerleri Tablo 4.1 de grafiği ise Şekil 4.6 da verilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında orijinal ve aktive edilmiş alunitten alumina ekstraksiyonları

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	% Alumina Ekstraksiyonu	
	Orijinal alunit	Aktive edilmiş alunit
300	4,43	26,61
400	12,25	37,70
500	42,75	79,83
550	58,02	88,71
600	54,52	81,00
650	31,05	59,87
700	26,61	37,70
750	24,39	26,61
800	22,17	24,12

Tablo 4.1 ve Şekil 4.6 dan gözlemlendiği gibi, mekanik aktive edilmemiş ve aktive edilmiş alunitten en yüksek oranda alumina kazanımları 550°C de gerçekleştirilen kalsinasyon işleminden sonra elde edilmiştir. Mekanik aktive edilmemiş alunitte bu değer yaklaşık %58, aktive edilmiş alunitte ise yaklaşık %88.7 civarındadır. Bu sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyon işlemlerinde özellikle mekanik aktive edilmemiş alunitte dehidratasyon olayı tam gerçekleşmemiştir. Bu nedenle de alumina ekstraksiyon verimleri düşük çıkmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklardaki alumina ekstraksiyon değerlerinin düşmesinin nedeni ise kalsinasyon işlemi esnasında ortamdaki γ -alüminanın α -alüminaya dönüşümü olduğu literatürde de ifade edilmektedir [24,25].



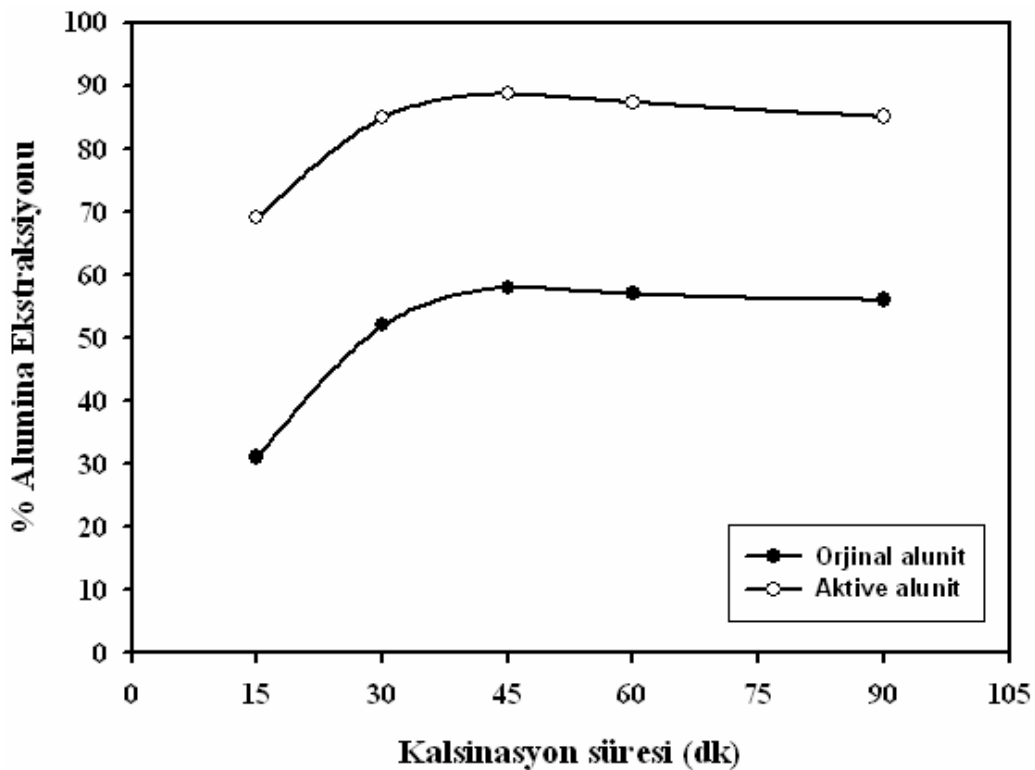
Şekil 4.6. Mekanik aktivasyon işlemi ve kalsinasyon sıcaklığının alunitten alumina kazanımına etkisi

Bu çalışmalar sonrasında en uygun kalsinasyon sıcaklığı olarak 550°C kabul edilmiştir. İkinci çalışma aşamasında sabit kalsinasyon sıcaklığında (550°C) farklı kalsinasyon sürelerinde (15, 30, 45, 60 ve 90 dakika) alunitin kalsinasyon çalışmaları yapılmış ve en uygun kalsinasyon süresinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. İlgili deneysel veriler Tablo 4.2 de, grafiği ise Şekil 4.7 de verilmiştir.

Tablo 4.2. Farklı kalsinasyon sürelerinde orijinal ve aktive edilmiş alunitten alumina ekstraksiyonları

Kalsinasyon Süresi (dakika)	% Alumina Ekstraksiyonu	
	Orijinal alunit	Aktive edilmiş alunit
15	31,05	69,31
30	52,25	85,22
45	58,61	87,04
60	58,02	88,71
90	56,34	85,10

Şekil 4.7 incelendiğinde, hem orijinal alunit cevherinin hem de mekanik aktive edilmiş alunit cevherinin 30 dakikadan daha uzun süreli kalsinasyonun alumina ekstraksiyonuna çok fazla katkısı olmadığı görülecektir. Bu da kalsinasyon işlemi için 30 dakikanın yeterli olduğu anlamına gelmektedir. 550°C lik kalsinasyon sıcaklığından sonra 30 dakikalık kalsinasyon süresi de kalsinasyon işlemi için en uygun süre olarak tespit edilmiştir.

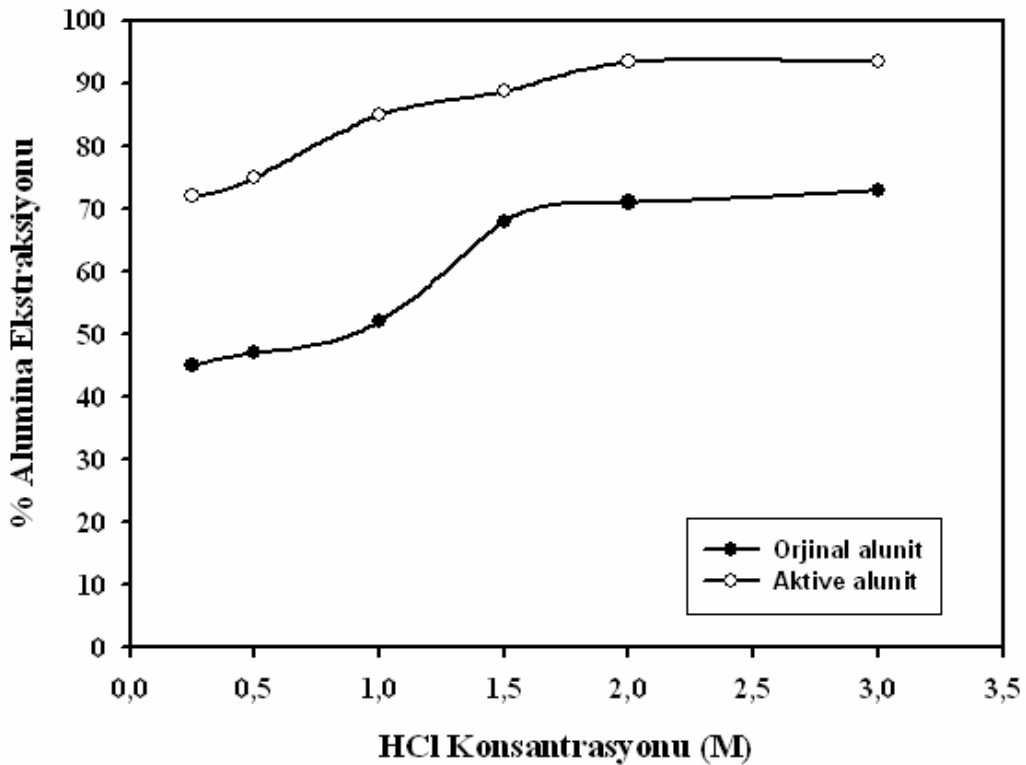


Şekil 4.7. Mekanik aktivasyon işlemi ve kalsinasyon süresinin alunitten alumina kazanımına etkisi

En uygun kalsinasyon sıcaklığı ve süresi tespitinden sonra liç işlemi için en uygun asit konsantrasyonu ve akabinde en uygun liç süreleri için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Asit konsantrasyonu ile ilgili deneysel veriler Tablo 4.3 de, grafiği Şekil 4.8 de verilirken liç süresi ile ilgili deneysel veriler Tablo 4.4 de ve grafiği Şekil 4.9 da verilmiştir.

Tablo 4.3. Farklı asit konsantrasyonunda orijinal ve aktive edilmiş alunitten alumina ekstraksiyonları

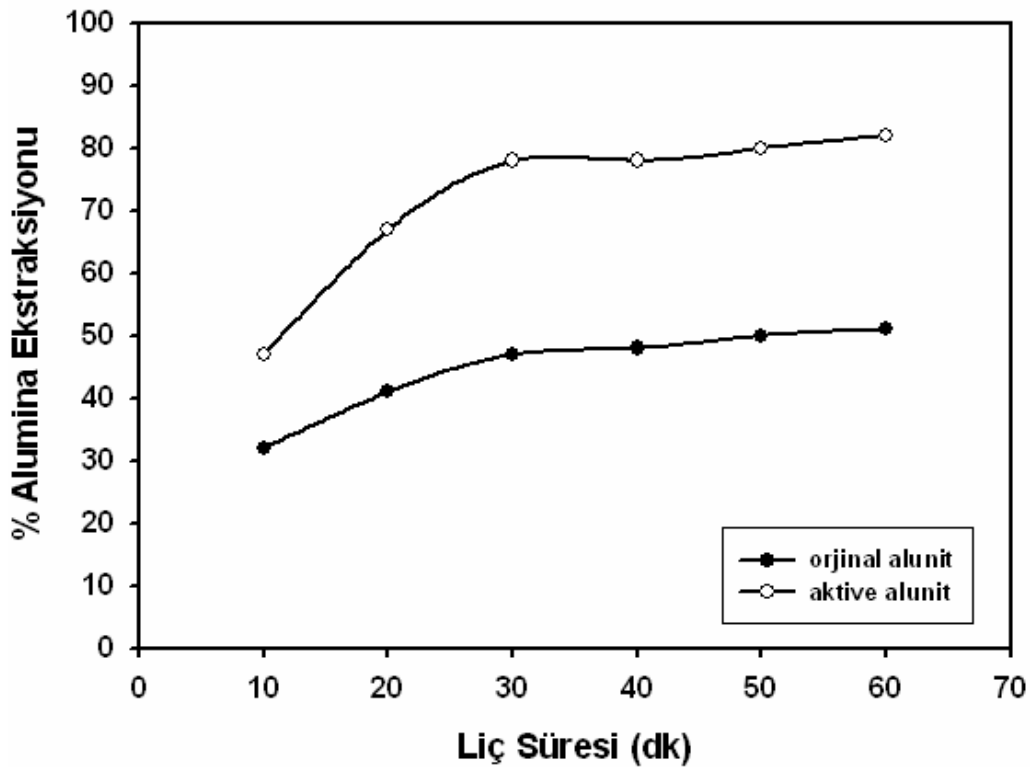
Asit Konsantrasyonu (M HCl)	% Alumina Ekstraksiyonu	
	Orijinal alunit	Aktive edilmiş alunit
0,25	44,65	71,08
0,50	47,86	75,12
1,00	52,25	85,22
1,50	68,08	88,71
2,00	71,05	93,40
3,00	73,25	93,40



Şekil 4.8. Mekanik aktivasyon işlemi ve HCl konsantrasyonunun alunitten alumina kazanımına etkisi

Tablo 4.4. Farklı liç sürelerinde orijinal ve aktive edilmiş alunitten alumina ekstraksiyonları

Liç Süresi (dakika)	% Alumina Ekstraksiyonu	
	Orijinal alunit	Aktive edilmiş alunit
10	32,05	47,65
20	41,12	67,14
30	47,65	78,00
40	48,08	78,00
50	50,50	80,42
60	52,25	82,31



Şekil 4.9. Mekanik aktivasyon işlemi ve liç süresinin alunitten alumina kazanımına etkisi

550°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle yapılan kalsinasyon sonrasında elde edilen kalsine numuneler farklı asit konsantrasyonlarında (0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 ve 3.00 M HCl) 1 saat süreyle liç edilmişlerdir. Şekil 4.7 den görüleceği gibi 1 M HCl çözeltisiyle yapılan liç işlemi sonrası alumina ekstraksiyonu yaklaşık %85 olmuştur. Ekonomiklik açısından asit konsantrasyonunu daha fazla arttırmanın yük getireceği düşünüldüğünden, her ne kadar 2 M HCl çözeltisiyle yapılan liç işleminde yaklaşık %93 lük bir ekstraksiyona ulaşılsa da, 1 M HCl çözeltisiyle çalışmanın daha uygun olacağına karar verilmiştir. Literatürde de [24] alunitin 650°C sıcaklıkta 60 dakikalık

kalsinasyon sonrası 3 M HCl çözeltisiyle 95°C de 60 dakika süreyle liç işlemi yapılmış ve %83 lük verime ulaşılmıştır. Mekanik aktivasyon işlemi sayesinde kalsinasyon sıcaklığı bu çalışmada 550°C ye düşürülmüş, ilave olarak oda sıcaklığında daha düşük asit konsantrasyonuyla bu verimlere ulaşılmıştır. Şekil 4.8 den görüleceği üzere liç süresi de yaklaşık 30 dakikaya indirilmiştir. Bu koşullarda elde edilen alumina ekstraksiyonu yaklaşık %78 dir.

Sonuç olarak 550°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle yapılan kalsinasyon işleminden sonra 1M HCl konsantrasyonuyla oda sıcaklığında 30 dakikalık liç işlemiyle yaklaşık %78 lik alumina ekstraksiyonuna ulaşılmıştır. Normal olarak 600-650°C sıcaklarda 1 saatlik kalsinasyon sonrasında, oda sıcaklığında düşük verimler elde edildiği için daha yukarı sıcaklıklarda yapılan liç işlemleriyle karşılaştırıldığında, mekanik aktivasyon işleminin bir mineralin çözünmesine ne denli etkili olduğu açıkça ortaya çıkmaktadır.

4.4. Sonuçlar

Mekanik aktivasyon işlemi minerallerin ve cevherlerin reaksiyona girme kabiliyetlerinde artışa neden olmaktadır. Bu artışın temel nedeni ise kristal yapısında meydana gelen bozunma yani amorflaşmadır. Bu çalışmada alunit cevherinin 15 dakika süreyle bir atritörde gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işleminden sonra hem orijinal alunitin hem de mekanik aktive edilmiş alunitin 10°C/dak ısıtma hızında alınmış termal analizlerinden (TG ve DTA) dekompozisyon olayları incelenmiş, farklı parametrelerde kalsinasyon ve liç işlemleri gerçekleştirilerek mekanik aktivasyonun alunitin kalsinasyonu ve asidik ortamda çözünürlüğüne etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmaların akabinde aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir;

a) 15 dakikalık mekanik aktivasyon işlemi alunit mineralinde kısmi amorflaşma yani yapı bozunması sağlamıştır. Bu amorflaşma X-ışını analizi ile tespit edilmiş olup, alunit mineralinin reaksiyona girme kabiliyetinde artış sağlanmıştır.

b) Alunit cevheri 450-600°C sıcaklık aralığında dehidratasyona, 750-850°C sıcaklık aralığında ise desülfatasyona uğramaktadır.

c) Mekanik aktive edilmiş alunit cevherinde dehidratasyon reaksiyonu 100°C den itibaren başlamaktadır. Bunun nedeni yapıda gözlenen bozunmadır. Desülfatasyon olayında ise pik sıcaklıklarına bakıldığında bir miktar düşme gözlenmektedir.

d) En uygun kalsinasyon sıcaklığının tespit edilmesi ile ilgili deneysel çalışmalarda, orijinal alunitin 550°C sıcaklıktaki kalsinasyonu ve liç işlemi sonrası yaklaşık %58 lik alumina ekstraksiyonu sağlanırken bu rakam

e) Mekanik aktive edilmiş alunitte %88 e ulaşmaktadır. Bu artışın nedeni, alunit yapısının mekanik aktivasyonla kısmen amorflaşmasıdır.

f) En uygun kalsinasyon süresi, mekanik aktive edilmiş alunit için 30 dakika olarak tespit edilmiştir. Bu süre sonunda elde edilen ekstraksiyon verimi yaklaşık %85 dir. Aynı koşullarda orijinal alunit için bu değer yaklaşık %52 dir.

g) Asit konsantrasyonunun artmasıyla alumina ekstraksiyonunda da artış olmaktadır.

h) Bununla beraber 1 M HCl çözeltisinin liç işleminin ekonomikliği açısından yeterli olduğuna karar verilmiştir.

i) Liç süresi olarak da 30 dakikalık liç işleminin yeterli olduğu tespit edilmiştir. Orijinal alunitin daha önce tespit edilen en uygun koşullardaki kalsinasyonu sonrası 30 dakikalık liç işleminde alumina ekstraksiyonu % 47 iken bu değer mekanik aktive edilmiş alunitte yaklaşık %78 olarak bulunmuştur.

j) Liç sıcaklığı da minerallerin çözüldürülmesinde önemli bir faktördür. Nitekim orijinal alunitte daha yüksek verimler elde etmek için liç sıcaklığının artırılması gerekmektedir. Buna karşılık mekanik aktive edilmiş alunitte oda sıcaklığındaki liç işlemleri sonrası bile yüksek verimlere ulaşıldığından liç sıcaklığını arttırmanın anlamı bulunmamaktadır.

k) Mekanik aktivasyon işlemi, alunitin termal dekompozisyonunda hem reaksiyonların gerçekleştiği sıcaklık aralıkları üzerinde hem de liç işlemlerinde mineralin çözünürlüğü üzerine etkili olmuştur.

4.5. Öneriler

Yapılan çalışmaya bağlı olarak yapılabilecek öneriler aşağıda verilmiştir,

a) Mekanik aktivasyon süresinin etkili olduğu, bu nedenle daha uzun süreli mekanik aktivasyon işlemleriyle cevher yapısındaki amorflaşmanın daha da artacağı tahmin edilmektedir. Bu parametrenin incelenmesi önerilebilir.

b) Alunitin diğer asidik veya bazik çözücülerdeki liç işlemleri de denenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Endüstriyel Hammaddeler-Kimya Sanayii Hammaddeleri, Cilt 1, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT:2607- ÖİK:618, s.111-119, Ankara 2001
- [2] GÜLENSOY, H., Türk alunitlerinin termogravimetrik ve mikrokalo­rimetrik metotlarla etüdü ve piroliz ürünlerinin suda ve sülfat asidindeki çözünürlüklerinin tespiti, Maden Tetkik Arama Enstitüsü Dergisi, No. 71, Ankara, 1968.
- [3] www.mines.itu.edu.tr/mineral/D-11sulfatlar.htm
- [4] GÜLENSOY, H., ŞENGİL, İ.A., Alunit cevheri, oluşumu ve bulunuşu hakkında, Kimya ve Sanayi, Cilt:31, Sayı:157-158, s.116-131, Mart-Haziran 1989.
- [5] GÜLENSOY, H., ŞENGİL, İ.A., Alunit cevherinin değeriendirilmesi hakkında, Kimya ve Sanayi, Cilt:31, Sayı:159-160, s.67-83, Eylül-Aralık 1989.
- [6] KÜÇÜK, F., Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyon kinetiğinin termogravimetri ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2006.
- [7] ŞENGİL, İ.A., GÜLENSOY, H., GÖKNİL, H., Alunit cevherinin su tasfiyesinde pıhtılaştırıcı ve yumaklaştırıcı olarak kullanılması, Marmara Ün. Fen Bil. Dergisi, Sayı 4, s.139-152, 1987.
- [8] GÜLENSOY, H., ŞENGİL, İ.A., Alunit cevherinin çimento sanayiinde kullanılması, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliğı, Çimento Bülteni, Cilt:25, Sayı:258, s.21-39, Aralık 1988.
- [9] ŞENGİL, İ.A., YILMAZ, K., Şaphane aluniti katkıli portland çimentosunun mekanik mukavemet özelliklerinin incelenmesi, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliğı, Çimento Bülteni, Cilt:28, Sayı:286, s.1-13, Nisan 1991.
- [10] BALAZ, P., Extractive Metallurgy of Activated Mineral, Elsevier Science B.V., 2000.

- [11] <http://www.energomar-nord.com.pl>
- [12] BALAZ, P., Mechanical Activation in Hydrometallurgy, *Int. J. O. Proces.*, 72, 341-354, 2003.
- [13] http://www.activationresources.com/prod_activation.php
- [14] YILDIZ, K., ALP, A., Metalurjik proseslerde mekanik aktivasyon, *Metal Dünyası*, Sayı:146, s.119-121, Temmuz 2005.
- [15] TROMANS, D., MEECH, J.A., Enhanced Dissolution of Minerals: Microtopography and Mechanical Activation, *Minerals Engineering*, Vol.12. No.6, 609-625, 1999.
- [16] TROMANS, D., MEECH, J.A., Enhanced Dissolution of Minerals: Stored Energy, Amorphism and Mechanical Activation, *Minerals Engineering*, Vol.14, No.11, 1359-1377, 2001.
- [17] TAŞKIN, E., YILDIZ, K., ALP, A., Mekanik aktive edilmiş alkali katkılı boksit cevherinin karakterizasyonu, 4.Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı, 18-22 Mayıs 2005, Sakarya.
- [18] TAŞKIN, E., Boksitten alumina ekstraksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Ün. Fen Bilimleri Ens., Eylül 2005.
- [19] TAŞKIN, E., YILDIZ, K., ALP, A., Alkali katkılı boksitten alumina ekstraksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi, 12.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongre ve Fuarı, 28 Eylül-2 Ekim 2005, İstanbul.
- [20] YILDIZ, K., ARSLANOĞLU, Z., TOPLAN, H.Ö., Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyonu, 12.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongre ve Fuarı, 28 Eylül-2 Ekim 2005, İstanbul
- [21] KÜÇÜK, F., YILDIZ, K., Non-isothermal kinetic study on the dehydration of mechanically activated alunite, *SAU Fen Bilimleri Dergisi (baskıda)*, 2006.
- [22] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., Optimum Conditions for Leaching Calcined Alunite Ore in Strong NaOH, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol.38, No.4, p.249-255, 1999.
- [23] KÜÇÜK, A., GÜLABOĞLU, M.Ş., Thermal Decomposition of Şaphane Alunite Ore, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6028-6032, 2002.
- [24] ÖZDEMİR, M., ÇETİŞLİ, H., Extraction kinetics of alunite in sulfuric acid and hydrochloric acid, *Hydrometallurgy*, 76, 217-224, 2005.

- [25] FROISLAND, L.J., Wouden, M.L., HARBUCK, D.D., Acid sulfa alunite, U.S. Bureau of Mines Report, RI 9222, 1989.
- [26] ÇETİŞLİ, H., ÖZDEMİR, M., Alunit cevherinin asidik ortamda çözündürme reaksiyon kinetiği, 4. Uluslararası Seramik Teknik Kongre ve Sergisi, İstanbul, Türkiye, 412-421, 1990.

ÖZGEÇMİŞ

26.07.1980 tarihinde Sakarya'da doğan Savaş ERKUŞ, ilkokulu Adapazarı Mithatpaşa İlkokulunda, ortaokulu Adapazarı Merkez Atatürk Ortaokulunda ve liseyi Adapazarı Mithatpaşa Lisesinde tamamlamıştır. 1998-2002 yılları arasında Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği bölümünü başarıyla tamamlamıştır. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başlamıştır. Halen Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında lisanüstü eğitimine devam etmektedir.