



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



ALÜMİNYUM HİDROKSİT
KRİSTALİZASYONU ÜZERİNE LİTYUM
SAFSIZLIĞININ ETKİSİ

Halil İbrahim TEMİZ

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Halil İbrahim TEMİZ tarafından hazırlanan "Alüminyum Hidroksit Kristalizasyonu Üzerine Lityum Safsızlığının Etkisi" adlı tez çalışması 27/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy-çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Fatih AKKURT

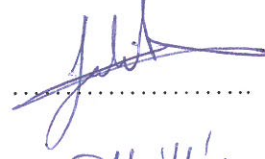
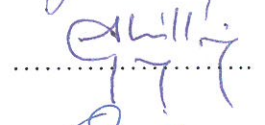

Danışman

Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Üye

Doç. Dr. Serpil EDEBALI

İmza


.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr.
FBE Müdürü

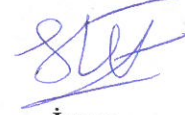
Bu tez çalışması S.Ü. BAP tarafından 17201070 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



İmza

Halil İbrahim TEMİZ

Tarih: 27.06.2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALÜMİNYUM HİDROKSİT KRİSTALİZASYONU ÜZERİNE LİTYUM SAFSIZLIĞININ ETKİSİ

Halil İbrahim TEMİZ

Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

2019, 48 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Bu çalışmada, farklı Modül B değerlerine (1,35; 1,41; 1,45; 1,49; 1,8; 2,0; 2,25; 2,50) sahip sodyum alüminat çözeltilerinin nükleasyon davranışları incelenmiştir. Bu amaçla, çözeltilere verilen farklı aşırı soğutma değerleri (33,35-18,35) ve farklı derişimlerdeki lityum varlığı (5-20 ppm) için bekleme zamanı ölçümleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucu, kritik serbest enerji değişimi, kritik nükle çapı, kritik nükleide yer alan molekül sayısı ve nükleasyon hızı hesaplanmıştır. Katkısız sodyum alüminat çözeltisi için bekleme zamanının, farklı aşırı doygunluk değerleri için 100-400 dk. aralığında değiştiği belirlenmiştir. 5 – 20 ppm arasında değişen lityum varlığında ise, en yüksek bekleme zamanı 10 ppm lityum için 20 dakika olarak tespit edilmiştir. Klasik nükleasyon teorisine göre yapılan hesaplamalar sonucu, lityum varlığında, katkısız ortama kıyasla kritik nükle yarıçapının düştüğü, kritik nükleideki molekül sayısının azaldığı ve nükleasyon hızının arttığı belirlenmiştir. 5 ppm Li katkısı için, katkısız ortama kıyasla, nükleasyon hızındaki artışın yaklaşık 100 kat, 20 ppm Li katkısı için ise yaklaşık olarak 39 kat artış gösterdiği belirlenmiştir. Farklı modül değerlerindeki sodyum alüminat çözeltilerinin bekleme zamanlarının lityum varlığında, düşük ve yüksek modüle sahip çözeltiler için 6 – 7 dakika aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Modül 1,49 ve 1,8 için ise maksimum 10 dakikalık bekleme süreleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum hidroksit, bekleme zamanı, kristalizasyon, lityum, nükleasyon

ABSTRACT

MS THESIS

EFFECT OF LITHIUM IMPURITY UPON ALUMINUM HYDROXIDE CRYSTALLIZATION

Halil İbrahim TEMİZ

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

2019, 48 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

In this study, the nucleation behavior of sodium aluminate solutions having different modulB values were investigated. For this aim, induction period measurements were carried out for different maximum allowable temperature (33,35-18,35) and different lithium concentrations (5-20 ppm). As a result of experimental studies, critical free energy exchange, critical nuclei radius, critical nuclei number in molecule and nucleation rate were calculated. It was determined that the induction time for the pure sodium aluminate solution varied between 100-400 minutes for different supersaturation ratio. In the presence of lithium ranging from 5 to 20 ppm, the highest induction time was determined as 20 min. for 10 ppm lithium. According to the classical nucleation theory, it was determined that in the presence of lithium, the critical nuclei radius decreased, the number of molecules in the critical nuclei decreased and the nucleation rate increased compared to the pure solution. For the 5 ppm Li additive, it was determined that the increase in nucleation rate increased approximately 100 times and the increase of 20 ppm Li increased approximately 39 times compared to the pure solution. It has been found that the induction times of sodium aluminate solutions in different module B values vary in the range of 6-7 minutes for low and high modulus solutions in the presence of lithium. For modules 1,49 and 1,8, a maximum of 10 minutes of induction times were obtained.

Keywords: Aluminum hydroxide, crystallization, induction time, lithium, nucleation

ÖNSÖZ

Alüminyum hidroksit kristalizasyonuna lityumun etkisini incelediğim bu çalışmada bana her türlü imkanı sağlayan ve fikirleriyle bana desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Doç.Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN' a teşekkür ederim.

Deney çalışmalarım süresince bana elinden gelen yardımı yapan çok değerli arkadaşım Arş.Gör. Hüseyin ECEVİT' e teşekkür ederim. Bizlere vermiş oldukları eğitim ve vermiş oldukları tecrübe için tüm imkanları önümüze seren Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim öğretim hayatım boyunca her daim bana inanan ve desteklerini bir an olsun bile benden esirgemeyen çok değerli aile bireylerime ve bu çalışmalarım sırasında bana güç katan yanımda olan pek kıymetli hayat yoldaşıma Sümeyye KARALI' ye çok teşekkür ederim.

Halil İbrahim TEMİZ
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Alüminyum Hakkında Genel Bilgiler	3
2.2. Boksit ve Özellikleri	4
2.3. Alümina Üretim Yöntemleri ve Bayer Prosesi	6
2.4. Alüminyum Hidroksit (ATH)	8
2.5. Lityum Hakkında Genel Bilgiler	9
2.6. Kristalizasyon	9
2.6.1. Çözünürlük ve Doygun Çözelti	9
2.6.2. Nükleasyon	11
2.6.3. Kristal Büyümesi	13
2.7. Alüminyum Hidroksit Kristalizasyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	28
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	42
5.1. Sonuçlar	42
5.2. Öneriler	43
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ModülB	: Sodyum oksidin alüminaya oranı
ΔG	: Serbest enerji değişimi
ΔG_v	: Birim hacim oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi
ΔG_s	: Birim alan oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi
γ	: Arayüzey gerilimi
r	: Nüklei çapı
r^*	: Kritik nüklei çapı
S	: Aşırı doyumluk oranı
C	: Mevcut doyumluk değeri
C^*	: Denge doyumluk değeri
k	: Boltzmann sabiti
ϑ	: Molar hacim
ΔG^*	: Kritik serbest enerji değişimi
i^*	: Kritik nükleide yer alan molekül sayısı
J	: Nükleasyon hızı
τ	: Bekleme zamanı

Kısaltmalar

FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
IR	: İnfrared (Kızılötesi) spektroskopisi
PSD	: Parçacık boyutu dağılımı
MSMPR	: Mixed Suspension Mixed Product Removal

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1.	Dünya Primer Alüminyum Üretimi..... 3
Şekil 2.2.	Ürün Gruplarına Göre Türkiye Alüminyum Üretim Miktarları..... 4
Şekil 2.3.	Dünya Boksit Rezervleri..... 5
Şekil 2.4.	Türkiye Boksit Rezervleri..... 6
Şekil 2.5.	Bayer Prosesi..... 7
Şekil 2.6.	Alüminyum Hidroksit Şematik Gösterimi..... 8
Şekil 2.7.	Çözünürlük Eğrisi..... 11
Şekil 2.8.	Nükleasyon İşlemi Sınıflandırması..... 12
Şekil 2.9.	Kristal Yüzeyindeki Derişim Değişimleri..... 14
Şekil 3.1.	Bekleme Zamanı Ölçüm Sistemi..... 25
Şekil 4.1.	Alüminyum Hidroksitin Sodyum Hidroksit İçerisindeki Çözünürlüğünün Sıcaklık İle Değişimi..... 28
Şekil 4.2.	Katkısız Sodyum Alüminat Çözeltilisinin Zamanla İletkenlik Değişimi..... 29
Şekil 4.3.	Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Zamanla İletkenlik Değişimleri... 30
Şekil 4.4.	Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Bekleme Zamanlarının Sıcaklık Farkı İle Değişimleri..... 31
Şekil 4.5.	Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Bekleme Zamanlarının Aşırıdoyguluk İle Değişimleri..... 32
Şekil 4.6.	Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Bekleme Zamanlarının Sıcaklık Farkı İle Değişimlerinin Birlikte Gösterimi..... 32
Şekil 4.7.	Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Farklı Aşırı Doygunluk Değerleri İçin Kritik Nükleide Yer Alan Molekül Sayısının (I^*) Değişimi..... 37
Şekil 4.8.	Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Farklı Aşırı Doygunluk Değerleri İçin Kritik Nükle Çapının (r^*) Değişimi..... 38
Şekil 4.9.	Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Farklı Aşırı Doygunluk Değerleri İçin Nükleasyon hızının (J) Değişimi..... 38
Şekil 4.10.	1,35-1,8 Modül Değerlerine Sahip Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Bekleme Zamanları Üzerine Lityum Katkısının Etkisi..... 39
Şekil 4.11.	2,0-2,5 Modül Değerlerine Sahip Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Bekleme Zamanları Üzerine Lityum Katkısının Etkisi..... 40
Şekil 4.12.	Bekleme Zamanı ile Çözelti Modülü Arasındaki Değişim a) 5ppm Li b) 10 ppm Li c) 20 ppm Li..... 41

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Boksit Cevherinin Minerolojik Yapısı ve Yüzde Dağılımı.....	5
Çizelge 2.2. İkincil Nükleasyon Çeşitleri ve Oluşma Sebepleri.....	13
Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
Çizelge 3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	25
Çizelge 4.1. Katkısız Sodyum Alüminat Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Değişimi.....	36
Çizelge 4.2. 5 ppm Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Değişimi.....	36
Çizelge 4.3. 10 ppm Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Değişimi.....	36
Çizelge 4.4. 20 ppm Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Değişimi.....	36
Çizelge 4.5. Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Arayüzey Gerilimlerinin Değişimi.....	36



1. GİRİŞ

Alüminyum doğada en yaygın bulunan elementler arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Günümüzde inşaat, makine, otomotiv, elektrik, metalürji ve savunma sanayi gibi pek çok sektörde farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Dünya nüfusunun artışı ve gelişen teknoloji, sahip olduğu üstün özellikleri sebebiyle alüminyuma duyulan ihtiyacın artmasına sebep olmuştur.

Alüminyum üretiminde en önemli kaynak boksit cevherleri olup 1821 yılında keşfedilmesinin ardından alüminyum üretiminin ham maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Endüstriyel anlamda üretimi, Le Chatelier tarafından geliştirilen saf halde $Al(OH)_3$ üretim sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1886 yılında ise Karl Joseph Bayer, kendi adı ile anılan Bayer Prosesini önermiştir. Bayer Prosesi bulunduğu tarihten bugüne alüminyum hidroksit üretiminde kullanılan en uygun ve maliyeti diğer proseslere kıyasla daha düşük bir prosestir.

Alüminyum hidroksit, boksit cevherinden Bayer Prosesi ile üretilen yüksek saflıkta bir bileşiktir. Doğada temel olarak gibsit, böhmit ve diaspor formlarında bulunmaktadır. Alüminanın hidratlanmış yani fiziksel ya da kimyasal bir su kaybı yaşamamış hali olarak da bilinir. Alüminyum hidroksit üretimi sırasında boksit cevherinde bulunabilecek bazı safsızlıklar türüne ve derişimine bağılı olarak yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilen reaksiyon aşamasında sodyum alüminat çözeltilisine geçmektedirler. Kristalizasyon aşamasında ise, ürün alüminyum hidroksit kristallerinin yapısına katılmak suretiyle kristal saflığını düşürmektedirler.

Dünya'da alüminyum üretimi yapan tesislerin kullandıkları cevher yapısından farklı olarak, ülkemizde çıkartılan cevher, yüksek lityum içeriğine sahiptir. Söz konusu lityum içeriğinin yaklaşık % 65' i reaksiyon aşamasında sodyum alüminat çözeltilisine geçmektedir. Çözelti içerisindeki lityumun yaklaşık % 95'i ise $Li_2Al_4(CO_3)(OH)12.3H_2O$ yapısında çökmek suretiyle ürün alüminyum hidroksit kristalleri ile birlikte sistemden ayrılmaktadır.

Sodyum alüminat çözeltilisi içerisinde bulunan lityum safsızlığından kaynaklanan en önemli problem, kristalizöre alınan çözeltilinin kristalizasyon davranışını olumsuz etkilemesidir. Oldukça kararlı bir yapıya sahip olan sodyum alüminat çözeltilisi içerisindeki lityum varlığı başta nükleasyon olmak üzere, kristal habitini de

etkilemektedir. Çözelti kararlılığının azalması çözeltinin nükleasyon hızını artırmakta ve kristalizasyon işleminin kontrolünü zorlaştırmaktadır.

Bu çalışmada, farklı modül B değerlerine sahip sodyum alüminat çözeltilerinin nükleasyon davranışları incelenmiştir. Bu amaçla, çözeltilere verilen farklı aşırı soğutma değerleri ve farklı derişimlerdeki lityum varlığı için bekleme zamanı ölçümleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucu, önemli kristalizasyon parametreleri olan, kritik serbest enerji değişimi, kritik nükle çapı, kritik nükleide yer alan molekül sayısı ve nükleasyon hızı hesaplanmıştır.

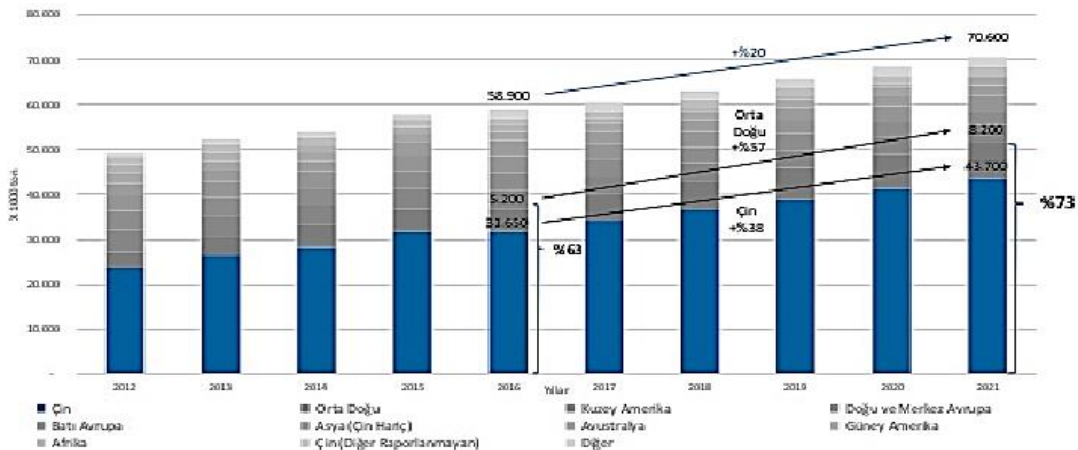


2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

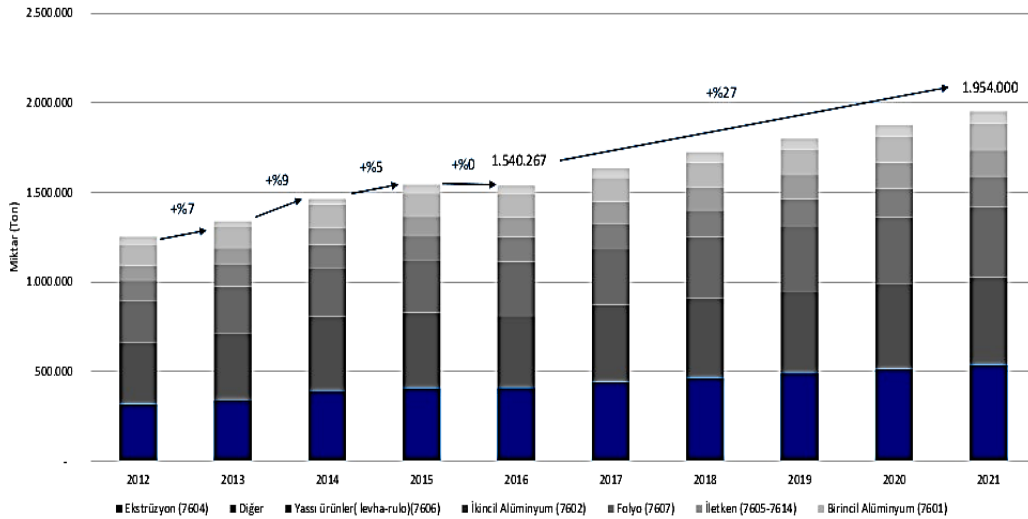
2.1. Alüminyum Hakkında Genel Bilgiler

Alüminyum, Periyodik Tablonun 13. elementi olup, atom numarası 13, molekül kütlesi 27 g.cm^{-3} , erime noktası $658 \text{ }^\circ\text{C}$, buharlaşma sıcaklığı $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ve kristal yoğunluğu ise $2,66 \text{ g.cm}^{-3}$ 'dür. Çekme dayanımı yüksek, korozyona karşı dirençli, elektrik ve ısı iletkenliği yüksektir. Kolay şekillendirilebilir olup işlenmesi sırasında yanıcı olmadığından ve hafif olduğundan dolayı çok yaygın biçimde kullanılmaktadır. Yeryüzünde, kütleli olarak % 8 oranı ile en zengin 3. elementtir. Oksijen ile bileşik yapma eğilimi fazla olduğundan dolayı daha çok oksitleri halinde bulunmaktadır. Oksit halinde bulunduğu en önemli bileşiği boksit cevheridir. Doğada yer alan alüminyum bileşiklerinin yaklaşık % 40'nı alüminyum silikatlar oluşturmaktadır. En yaygın görülen alüminyum silikat bileşikleri Alünit ($\text{K(Al)}_3\text{(SO}_4)_2 \text{(OH)}_6$), Ortoklaz ($\text{K}_2\text{O.Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$), Labradoit (Al_2SiO_5), Lösit ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_8 + \text{Na AlSi}_3\text{O}_8$), Nefelin ($\text{(Na, K) O}_2\text{.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) ve Kianit ($\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$)'tir (Hacıoğlu, 2007).

Alüminyum, başta inşaat ve elektrik/elektronik sektöründe olmak üzere, gıda, ulaştırma, havalandırma, ambalaj, soğutucu üretimi, mutfak ve ev eşyaları üretimi, otomobil ve uçak üretim endüstrisinde yaygın biçimde kullanılmaktadır (İzgi, 2011). Endüstriyel kullanım açısından sahip olduğu avantajları sebebiyle her geçen gün farklı sektörlerde kullanımı yaygınlaşmakta olan alüminyum üretimi dünya üzerinde son 6 yıl içerisinde 49 milyon ton değerinden yaklaşık 62 milyon ton seviyesine yükselmiştir (Şekil 2.1). Benzer artış eğilimi farklı ürün gruplarında olmak üzere ülkemizde de söz konusudur (Şekil 2.2) (Demirci, 2011).



Şekil 2.1. Dünya Primer Alüminyum Üretimi (Demirci, 2011)



Şekil 2.2. Ürün Gruplarına Göre Türkiye Alüminyum Üretim Miktarları (Demirci, 2011)

2.2. Boksit ve Özellikleri

Boksit cevheri, ilk olarak 1821 yılında Fransız jeolog Pierre Berthier tarafından Fransa'nın Les Baux kasabasında keşfedilmiştir. 1854 yılında Henri Sainte – Claire Deville cevhere bauxite ismini vermiştir.

Bilinen en önemli alüminyum madeni olan boksit, minerolojik olarak 3 gruba ayrılır. Bunlar trihidrat ve gibsitik boksit (yüksek oranda gibsit - $Al(OH)_3$ içeren), karışık boksit (gibsit ve böhmit – $AlO(OH)$ içeren) ve monohidrat boksittir (böhmit ve diyaspor – $AlO(OH)$ içeren).

Boksit cevheri jeolojik oluşumuna göre ise; lateritik boksit, karstik boksit ve sedimenter boksit olmak üzere üçe ayrılır. Tipik bir boksit madenin mineral yapısı Çizelge 2.1' de verildiği gibidir.

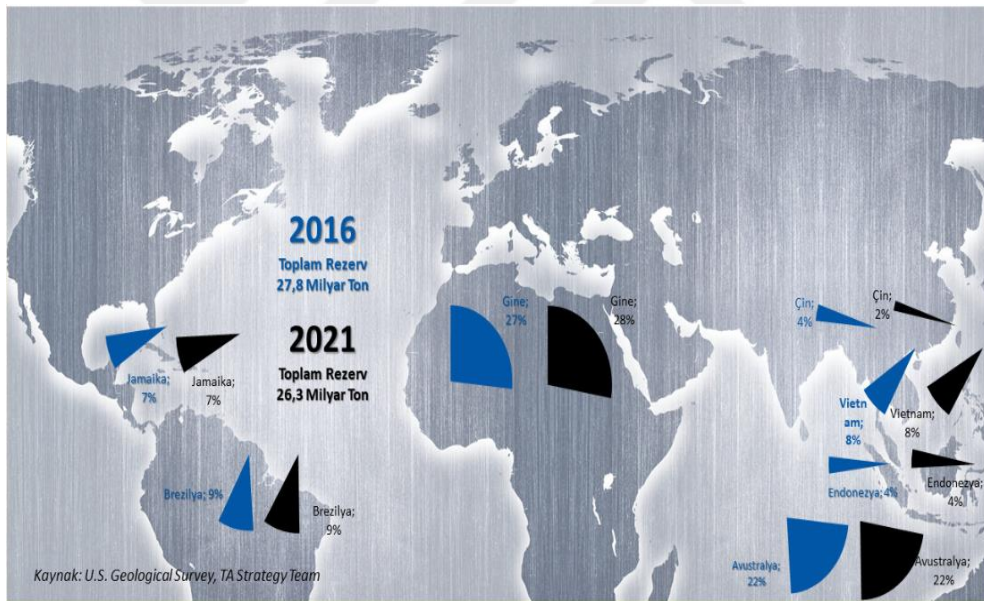
Çizelge 2.1. Boksit Cevherinin Minerolojik Yapısı ve Yüzde Dağılımı (Çelikel, 2017)

Kimyasal bileşen	Minerolojik yapısı	% Dağılımı
Al_2O_3	Böhmit, diyaspor, gibsit	30 – 65
TiO_2	İlmenit, anataz, rutil	0,2 – 10
Fe_2O_3	Götite, hematit, magmatit	1 – 35
SiO_2	Kuartz, kaolinit	0,2 – 20
Ateş yayılatı (LOI)		10 – 35
Organik Karbon		0,01 – 0,5

Kayaçların dış etkenler ile aşınması sonucu oluşan ve laterit kayaç olarak da ifade edilen boksit, amorf yapıya sahiptir. Beyaz, gri, sarı veya kırmızı renkte olabilir. Ergime noktası 2093 K, sertlik değeri 1 – 3 mohr ve yoğunluğu 2 – 2,5 g.cm⁻³'tür.

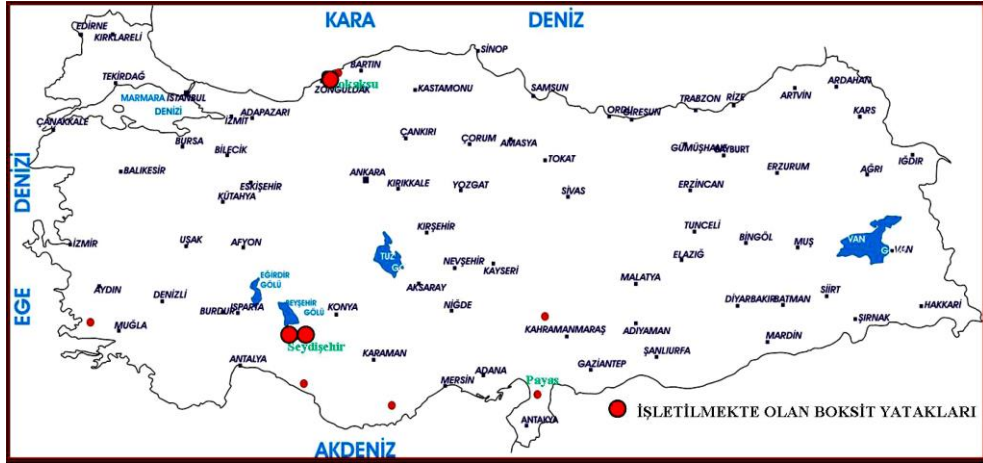
En yaygın kullanım alanı alüminyum üretimidir. Bunun yanı sıra; uçak sanayisi, otomotiv, ev aletleri, elektrikli aletler, aşındırıcılar, kimya sanayisi, döküm maddeleri, zımpara kâğıdı, ham şeker üretimi, krom ve demir üretimi, yüksek dereceli fırınlar, petrol ve doğalgaz sondajları, alüminyum sülfat ve sodyum alüminat üretimlerinde de kullanılmaktadır (Eskier, 2019).

Dünyadaki toplam boksit rezervleri, 2016 yılı itibarı ile yaklaşık 27,8 milyar tondur. Söz konusu rezervlerin %27'si Gine'de ve %22'si Avustralya'da bulunmaktadır. Kalan rezerv dağılımına bakıldığında diğer ülkelerin %10'un altında rezerve sahip olduğu görülmektedir (Demirci, 2011). Şekil 2.3 dünya üzerinde boksit rezervlerinin dağılımını göstermektedir.



Şekil 2.3. Dünya Boksit Rezervleri (Demirci, 2011)

Ülkemizde 2011 yılı itibarı ile bilinen boksit rezervleri yaklaşık 68 milyon tondur. Bu oran dünya toplam boksit rezervleri içerisinde % 0,4'e karşılık gelmektedir. Yıllık üretim ise 1 milyon ton civarındadır. Türkiye boksit rezervlerinin dağılımı Şekil 2.4'te görüldüğü gibidir.



Şekil 2.4. Türkiye Boksit Rezervleri (MTA, 2019)

2.3. Alümina Üretim Yöntemleri ve Bayer Prosesi

Alümina üretimi yöntemleri asidik ve alkali olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. En yaygın asidik alümina prosesleri aşağıda verildiği şekildedir (Demir, 2017):

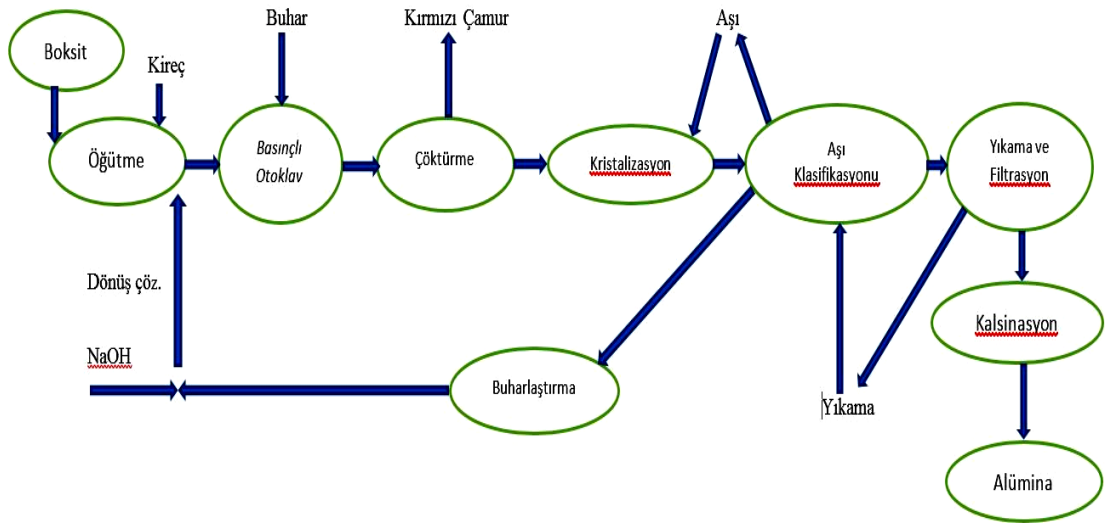
1. Sülfirik Asit Yöntemi
2. Nitrik Asit Yöntemi
3. Hidroklorik Asit Yöntemi
4. Florür Yöntemi
5. Sülfürik Asit ve Hidroklorik Asit Yöntemi

En yaygın alkali alümina üretim yöntemleri ise aşağıda verilmektedir:

1. Boksitik Alkali Prosesler
 - Klasik Bayer Yöntemi
 - Modifiye Bayer Yöntemi
 - Kireçli Bayer Yöntemi
 - Boksit – Soda Külü Sinter Yöntemi
 - Kombine Yöntemler
2. Boksitik Olmayan Alkali Yöntemler
 - Kompleks Alünite Yöntemi
 - Kompleks Nefelin Yöntemi
 - Kömür Külü Yöntemi

Günümüzde alümina üretiminin yaklaşık % 80 – 85'i basit ve ekonomik olması ve yüksek saflıkta alümina elde edilebilmesi açısından en çok tercih edilen yöntem Bayer Prosesidir.

Bayer Prosesi, Avusturyalı kimyacı Karl Josef Bayer tarafından iki farklı üretim yöntemi şeklinde geliştirilmiştir. Birinci yöntem, sodyum alüminat çözeltisinin, alüminyum hidroksit aşısı kristali veya karbonik asit kullanılarak ayrıştırılması esasına dayanmaktadır. İkinci yöntem ise boksit cevherinin Al_2O_3 içeriğinin sodyum hidroksit yardımıyla ayrıştırılması, sodyum alüminat çözeltisi eldesi ve kristalizasyon işlemi ile alüminyum hidroksit üretimine dayanmaktadır. Geleneksel Bayer Prosesi üretim yöntemi akım şeması Şekil 2.5' te gösterildiği gibidir.



Şekil 2.5. Bayer Prosesi (Demir, 2017)

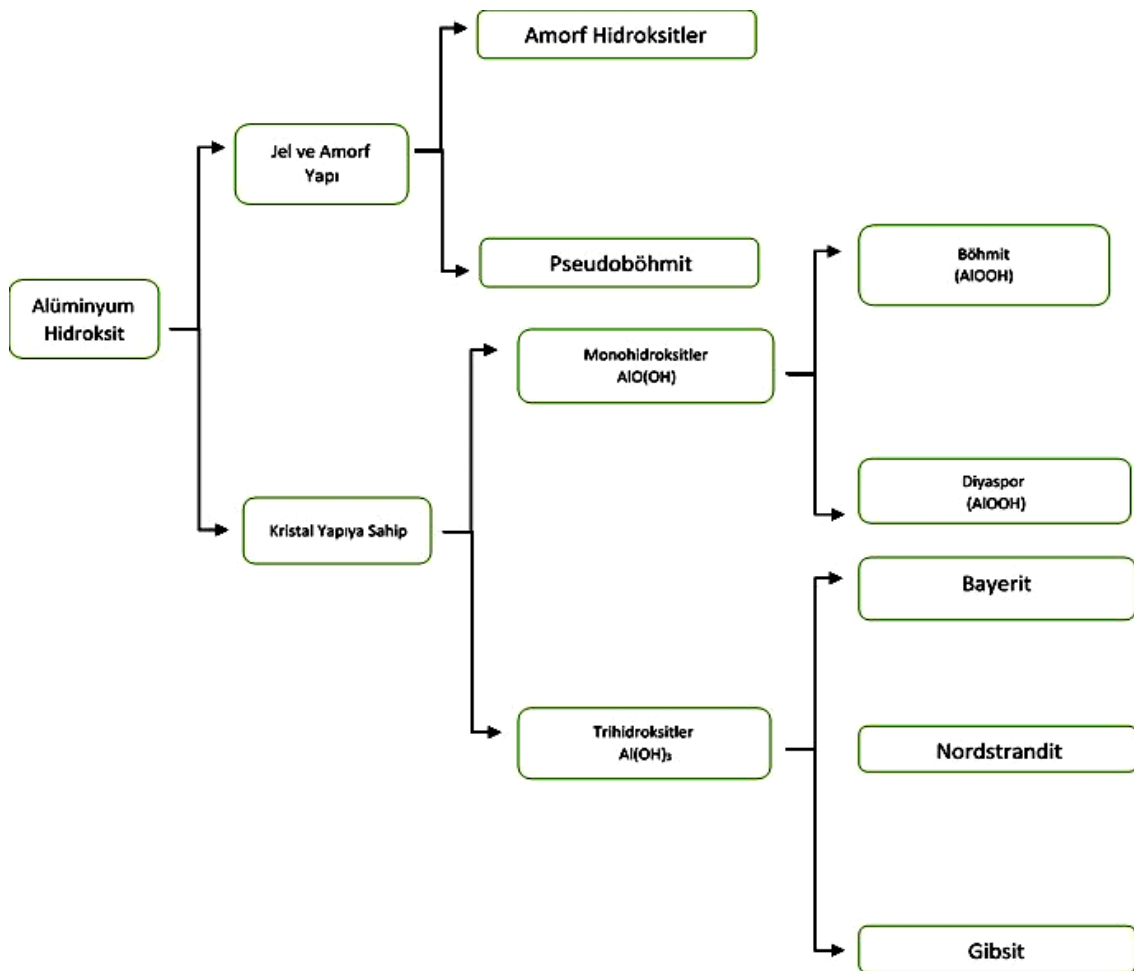
Üretimin ilk aşamasında yıkanan ve kırılan boksit cevheri çözünme işlemi için uygun yüzey alanına sahip tane boyutuna öğütülmektedir. Öğütme işlemi sistemde devreden $100 - 105$ °C sıcaklığındaki sodyum hidroksit çözeltisi ve kireç ilavesi yapılarak gerçekleştirilmektedir. Öğütme işlemi sonrasında silisin uzaklaştırılması amacıyla bekleme tanklarında cevherler bekletilmektedir. Bir sonraki aşama otoklavda reaksiyon aşaması olup yüksek sıcaklık ve basınç altında gibsitik, böhmitik veya diyasporik yapıdaki öğütülmüş cevher sodyum hidroksit ile reaksiyona girmektedir.

Reaksiyon sonrası flash tanklar yardımıyla sıvı katı ayrımı gerçekleştirilmekte, çözelti 105 °C'ye soğutulmakta ve basıncı da atmosferik basınca düşürülmektedir. Reaksiyon sonrası çözünmeyen yapıdaki cevher atığı ve sodyum alüminat çözeltisi çöktürücü tanklarda birbirinden ayrılmaktadır. Temiz sodyum alüminat çözeltisi kristalizör içerisine alınmakta, aşısı ilavesi yapılmakta ve kademeli soğutma ile alüminyum hidroksit elde edilmektedir. Üretilen kristallerin partikül boyut

sınıflandırması siklon, seperatör ve tikner cihazları yardımıyla yapılmaktadır. Alüminyum hidroksit kristallerinin 1000 – 1100 °C’de akışkan yataklı veya döner fırında kalsine edilmesi sonucu alümina elde edilmektedir (Baygül, 2017).

2.4. Alüminyum Hidroksit (ATH)

Alüminyum trihidroksit, ticari olarak alüminyum hidroksit olarak tanımlanmaktadır ve $Al(OH)_3$ veya $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ kimyasal formülü ile verilmektedir. Alüminyum hidroksit yeryüzünde, daha çok, gipsit, böhmit ve diyaspor formlarında olmak üzere yaygın biçimde bulunmaktadır. Alüminyum hidroksitin sınıflandırılması Şekil 2.6’da gösterilmiştir (Arslan, 2016).



Şekil 2.6. Alüminyum Hidroksit Şematik Gösterimi

Gipsit, böhmit ve diyaspor diğer minerallerle birlikte yaygın biçimde bulunurken, Şekil 2.6’da verilen diğer yapıların kayda değer cevher yatakları bulunmamaktadır (Birol ve N., 2006).

Alüminyum hidroksit asidik ortamda çözünerek $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, bazik ortamlarda çözünerek $[Al(OH)_4]^-$ şeklinde iyonlaşır. Molekül ağırlığı 78 g.mol^{-1} , yoğunluğu $2,42 \text{ g.cm}^{-3}$, erime noktası $300 \text{ }^\circ\text{C}$ olup beyaz renkli amfoter özelliğe sahip katı bir bileşiktir (Baygül, 2017). Cam, tekstil, izolasyon ve yalıtım, boya, petrokimya, kağıt, deterjan ve seramik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Özellikle ince taneli olanları polimerik malzemelerde duman bastırıcı ve yanmayı geciktirici olarak kullanılmaktadır (Kimya, 2019).

2.5. Lityum Hakkında Genel Bilgiler

Periyodik Tabloda 1A grubunda, alkali metaller arasında yer alan lityum, Li sembolü ile gösterilmektedir. Atom numarası 3, molekül ağırlığı $6,941 \text{ g.mol}^{-1}$, yoğunluğu $0,534 \text{ g.cm}^{-3}$, erime noktası $180,54 \text{ }^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası $1342 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Gümüş beyazı veya gri renkli yumuşak bir metal olup 19.yy'da Johan August Arfvedson, mineraller üzerinde yaptığı çalışmalarında keşfetmiştir. Elektropozitif olduğundan hava ile kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir. Bu sebeple inert gaz ya da gaz yağı ortamında saklanmaktadır. Isı iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı nükleer santrallerde ve hafif olmasından dolayı roketler ve askeri malzemelerde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra pil üretiminde, cam/seramik yapımında ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır (Güzel, 2006).

2.6. Kristalizasyon

2.6.1. Çözünürlük ve Doygun Çözelti

Kütle ve ısı transferi işlemlerinin birlikte gerçekleştiği bir ayırma ve saflaştırma tekniği olan kristalizasyon, homojen bir fazda katı parçacıkların oluşarak ayrılması olarak tanımlanmaktadır. Katı parçacık oluşumu bir sıvının katılaşması ile meydana gelebileceği gibi buhar faz içerisinde de gerçekleşebilir (kar oluşumu). Elde edilecek kristalin saflığı ve işlem verimi kristalizasyon işleminde en önemli iki faktördür. Bunun yanı sıra kristalin partikül büyüklüğü ve kristal dış şekli olarak tanımlanan habiti de önemli parametrelerdendir. Kristalizasyon işlemi sırasıyla çözelti içerisinde aşırı doymunluğun oluşturulması, nükleasyon (çekirdeklenme) ve ardından oluşan nükleilerin büyüterek katı – sıvı faz ayrımının gerçekleşmesi adımlarından oluşmaktadır. Kristalizasyon işlemi için çözeltinin aşırı doymun hale gelmesi gerek şart olarak kabul edilmekle birlikte kristal oluşumu için tek başına yeterli değildir. Bir sisteme aşırı

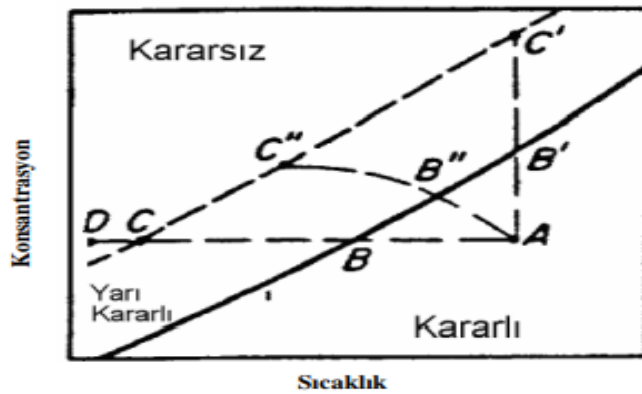
doygunluk; soğutma/ısıtma, kimyasal reaksiyon, çözücü uzaklaştırılması, ikinci bir çözücü eklenmesi veya çözücü bileşiminin değiştirilmesi şeklinde verilebilmektedir.

Berrak bir çözeltide katı yüzey oluşumu olarak tanımlanan nükleasyon, kristalizasyon için yeter şart olarak tanımlanmaktadır. Oluşan nükleilerin çözelti içerisinde büyümesi iki basamak tarafından kontrol edilmektedir. Birinci basamak, sıvı faz içerisinde katı faza difüzyon işlemi ile kütle transferidir. İkinci basamak ise katı faza transfer olan büyüme birimlerinin kristal şebekesine yerleşmesi olarak tanımlanan reaksiyon basamağıdır.

Aşırı doygun bir çözelti termodinamik açıdan kararsızdır ve denge durumuna dönme eğilimi göstermektedir. Bu eğilimin büyüklüğü aşırı doygun çözeltinin derişimi (C) ve doygunluk derişimi (C*) arasındaki fark olarak tanımlanan (ΔC) ile orantılıdır. Aşırı doygunluğun ifade edilmesi amacıyla çözeltilerin ideal olduğu kabulü ile yaygın olarak aşağıdaki tanımlamalar kullanılmaktadır:

- Derişim itici gücü: $\Delta C = C - C^*$
- Aşırı doygunluk oranı: $S = C/C^*$
- Bağıl aşırı doygunluk: $\sigma = \Delta C/C^* = S - 1$

Çözeltiyeye verilecek aşırı doygunluğun miktarı ve verilme şekli kristalizasyonu gerçekleştirecek maddenin çözünlük davranışına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Çözünlük – sıcaklık derişimi için genel bir gösterim Şekil 2.7’de verildiği gibidir (Nyvlt, 1984) (Nyvlt ve Ulrich, 2008).



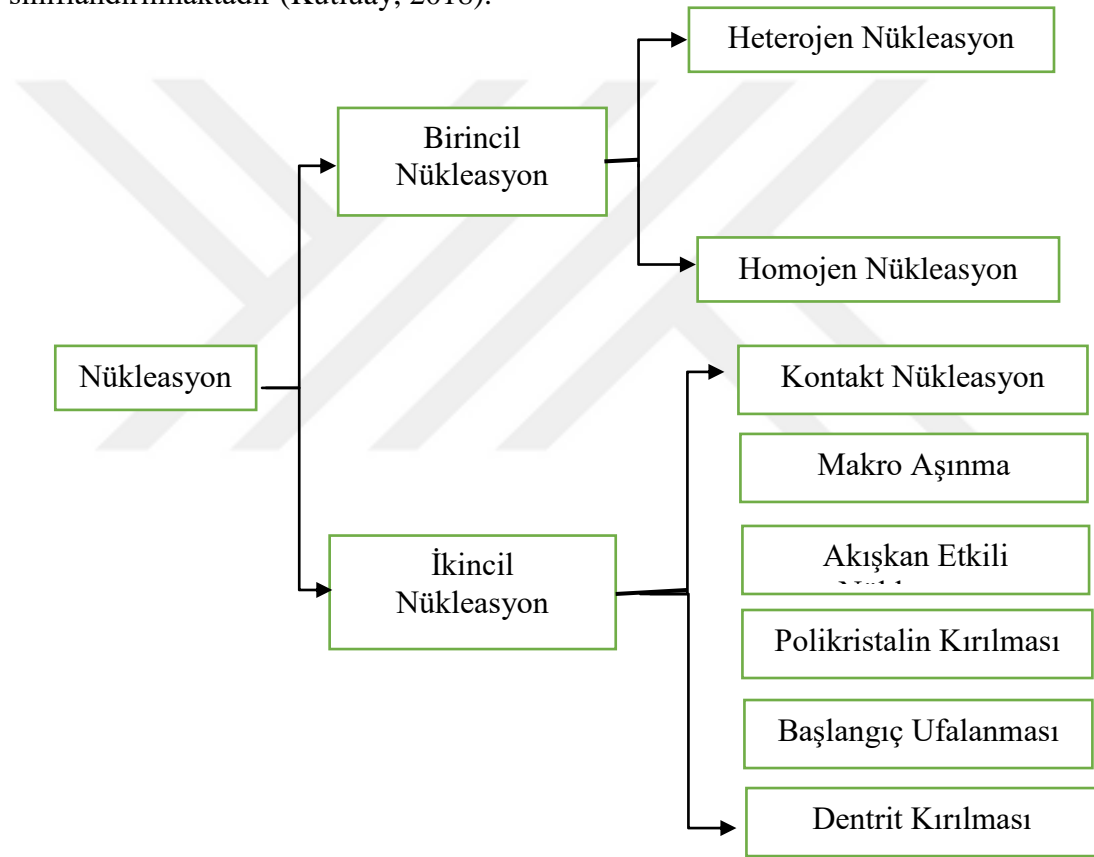
Şekil 2.7. Çözünlük Eğrisi (Atalay, 2006)

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi katı – çözücü sistemi için çözünlük – sıcaklık derişimi için üç farklı bölge bulunmaktadır. Bunlar, kristalizasyon işleminin mümkün

olmadığı kararlı bölge, nükleasyonun olmadığı ancak çözelti içerisinde konulan aşırı kristallerinin büyütülebildiği yarı kararlı bölge ve nükleasyonun önlenemediği ve kristal büyümesinin gerçekleştiği kararsız bölgedir.

2.6.2. Nükleasyon

Aşırı doymuş çözeltide kristal nüvelerinin (çekirdekçik) oluşumu olarak tanımlanan nükleasyon işlemi, başta aşırı doymuşluk oranı, safsızlık, çözelti pH'ı, çözücü türü olmak üzere manyetik alan, ultrasonik ses, X ışınları ve γ ışınları gibi dış etkilere bağlı olarak değişmektedir. Nükleasyon işlemi, Şekil 2.8'de gösterildiği gibi sınıflandırılmaktadır (Kutluay, 2018).



Şekil 2.8. Nükleasyon İşlemi Sınıflandırması

2.6.2.1. Birincil Nükleasyon

Homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Homojen nükleasyon, aşırı doymuş çözelti içerisindeki moleküllerin bir araya gelmesi ile oluşan nükleasyondur. Çözelti içerisinde herhangi bir farklı molekül veya safsızlık yer almadığından olayın gerçekleşmesi yüksek enerji gerektirmektedir. Aşırı doymuşluğun

artışı ile moleküllerin arası çarpışma sıklığının artması ile molekül kümeleri oluşmaktadır. Kritik nükle çapından (r^*) küçük olan kümeler çözünmekte, büyük olanlar ise büyümelerini sürdürmektedir.

Heterojen nükleasyon, çözelti içerisinde yabancı maddelerin varlığı durumunda gerçekleşmektedir. Homojen nükleasyona kıyasla gerekli enerji bariyeri düşük olduğundan daha düşük aşırı doyumluklarda gerçekleşebilmektedir. Nükleasyonun gerçekleşmesi için çözelti içerisindeki taneciklerinin boyutunun 10 nm'den büyük olması gerekmektedir.

2.6.2.2. İkincil Nükleasyon

Çözelti içerisinde, kristallendirilen maddenin kristallerinin bulunduğu durumda gerçekleşen nükleasyondur. Çizelge 2.2'de ikincil nükleasyon çeşitleri ve oluşum sebepleri gösterilmiştir. İkincil nükleasyon oluşumunda, kristallerin birbiriyle, kristalizör kanatları ile karıştırıcı arasındaki çarpışmalar önemli rol oynamaktadır.

Çizelge 2.2. İkincil Nükleasyon Çeşitleri ve Oluşma Sebepleri

Nükleasyon Çeşidi	Oluşma Sebebi
Başlangıç ufalanması	Ana kristal üzerinde çözeltinin kuruması sonucu kalan veya taşıma sırasında yapışan tozların kristalizör içinde ayrılarak çözeltiliye geçmesi
İğne kırılması	Özellikle yüksek aşırı doyumluklarda görülen dentritik yapıların kırılarak çözeltiliye geçmesi
Çarpışma ufalanması	Kristalin yüksek karıştırma hızlarında kenarlarından veya diğer kısımlarından aşınması
Temas nükleasyonu	Kristallerin birbiriyle karıştırıcı ile veya kristalizör yüzeyleri ile çarpışması sonucu ufalanmaları
Kayma gerilimi nükleasyonu	Kristal yüzeyi yakınındaki çözelti akışından kaynaklanan kırılma ve aşınmaları

2.6.2.3. Nükleasyon Hızı Ölçüm Yöntemleri

Nükleasyon hız ölçümleri, yarı kararlı bölgenin (metastabil bölge) genişliğinin belirlenmesi esasına dayanmaktadır. Bu amaçla izotermal yöntem ve politermal yöntem olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır.

Politermal yöntem, çözeltiliye verilen farklı soğutma hızları için çözeltilide ilk kristal nükleisinin görüldüğü/belirlendiği sıcaklığın tespit edilmesi esasına dayanır. Doygunluk sıcaklığı ile nükleasyonun başladığı sıcaklık arasındaki fark, maksimum aşırı soğuma ($\Delta T_{maks.}$) olarak tanımlanır. Nylyt tarafından politermal yöntem için tanımlanan nükleasyon eşitliği Eşitlik 2.1-2.6'da verildiği şekilde tanımlanmaktadır.

$$J = K_n \Delta C_{maks.}^n = q \cdot b \quad (2.1)$$

$$b = -\frac{dT}{dt} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2’de verilen q terimi çözeltinin 1 °C soğutulması durumunda, çözelti birim kütlesi başına üretilen kristalin kütlesi, b terimi ise soğutma hızını temsil etmektedir.

$$q = \varepsilon \left(\frac{dC^*}{dT} \right) \quad (2.3)$$

$$\varepsilon = \frac{R}{[1-c(R-1)]^2} \quad (2.4)$$

Aşırı doymunluk ve aşırı soğuma arasındaki ilişki Eşitlik 2.5’te verildiği şekildedir;

$$\Delta C_{maks.} = \left(\frac{dC^*}{dT} \right) \Delta T_{maks.} \quad (2.5)$$

(dC^*/dT) ’nin değeri çözünürlük – sıcaklık eğrisi yardımıyla elde edilir.

$$\log b = (n - 1) \log \left(\frac{dC^*}{dT} \right) - \log \varepsilon + n \log \Delta T_{maks.} \quad (2.6)$$

$\log b \sim \log \Delta T_{maks.}$ grafiğinin eğimi yardımıyla nükleasyon hız mertebesi n değeri, kayım değeri yardımıyla ise nükleasyon hız sabiti hesaplanmaktadır.

İzotermal yöntemde ise, çözeltiliye verilen farklı aşırı soğuma (farklı aşırı doymunluk) miktarları için çözeltinin aşırı doymunluğu taşıyabileceği maksimum süre hesaplanmaktadır. Bu süre bekleme süresi olarak tanımlanmaktadır. Bekleme süresi, karıştırma hızı, aşırı soğutma miktarı, safsızlık varlığı ve çözelti vizkozitesi gibi parametrelere bağlı olarak önemli miktarda değişiklik gösterebilmektedir. Yöntemin teorik esasları Materyal - Metot Bölümünde ayrıntılı şekilde verilmiştir (Sertbaş, 2008).

2.6.3. Kristal Büyümesi

Kristal büyümesi ile ilgili farklı teoriler ortaya koyulmakla birlikte belli başlıcaları; Yüzey Enerjisi Teorisi, Adsorpsiyon Teorisi ve Difüzyon – Reaksiyon Teorisidir.

Yüzey enerjisi teorisi, ilk teori özelliğini taşımakta olup Gibbs ve Curie tarafından ileri sürülmüştür. Teori, kristallerin minimum yüzey enerjisine sahip olacak şekilde

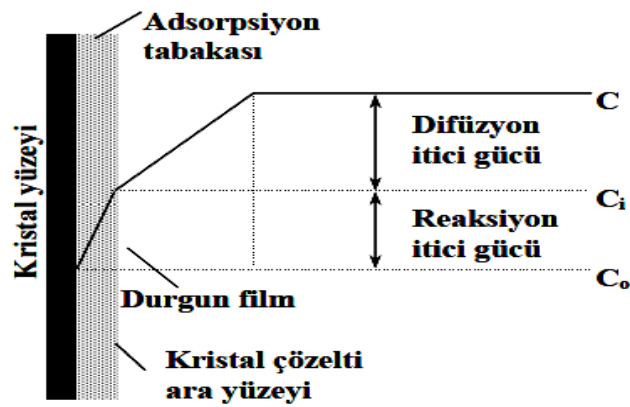
büyüdüğünü ileri sürmektedir. Wulf, kristal yüzeylerinin büyüme hızlarının yüzeylerin serbest enerjileri oranlarına bağlı olduğu kabulü ile teoride düzenlemeler yapmıştır. Aşırı doyunluk ve karıştırma hızı gibi önemli parametrelerin etkilerini tam açıklayamadığından dolayı endüstriyel anlamda çok kullanılmamaktadır.

Adsorpsiyon Tabakası Teorisi, Volmer tarafından ileri sürülmüştür. Kristallenecek maddeye ait atom veya moleküllerin yüzey üzerinde bir adsorpsiyon tabakası oluşturduğu kabul edilmektedir. Teori, kristal yüzeyine gelen molekül veya atomların yüzeye bağlanmadan önce yüzey üzerinde tek boyutlu hareket ettiğini, ardından kristal kafesi üzerinde çekim kuvvetinin en yüksek olduğu aktif merkezlerden yüzeye bağlandığını kabul etmektedir.

Difüzyon – Reaksiyon Teorisi kristalizasyon olayını çözünmenin tersi kabul etmekte ve her iki işlemde de katı – çözelti fazları arasındaki derişim farkının kontrol edici parametre olduğunu ileri sürmektedir. Teoriye göre çözelti içerisinde katı yüzeyine kadar olan taşınım işleminin difüzyon tarafından kontrol edildiği kabul edilmektedir. Kristal şebekesine yerleşmenin ise birinci dereceden kontrollü reaksiyon adımıyla gerçekleştiği ileri sürülmektedir. Kristal yüzeyindeki derişim değişimleri Şekil 2.9’da, difüzyon ve reaksiyon adımları için reaksiyon ifadeleri ise, Eşitlik 2.7 ve Eşitlik 2.8’de verildiği şekilde gerçekleştiği belirtilmiştir (Kaya, 2018).

$$\frac{d_m}{d_t} = k_d A (C - C_i) \quad (2.7)$$

$$\frac{d_m}{d_t} = k_r A (C_i - C^*)^r \quad (2.8)$$



Şekil 2.9. Kristal Yüzeyindeki Derişim Değişimleri (Ceyhan, 2006)

Kristal büyüme hızları ölçümünde farklı temellere dayanan ölçüm yöntemleri kullanılmaktadır. En çok kullanılan yöntemler; Tek Kristal Ölçüm Hücresi Yöntemi, MSMPR Tipi Kristalizör Yöntemi ve Akışkan Yatak Ölçüm Yöntemidir.

Tek Kristal Ölçüm Hücresi Yöntemi, akış tipi veya durgun ortam tek kristal hücrelerinde gerçekleştirilmektedir. Yöntem; çözelti içerisinde yerleştirilen tek bir kristalin belirli bir yüzeyinin belirli bir zaman aralığında farklı aşırı doymuluk değerleri için değişiminin takip edilmesi esasına dayanmaktadır. Kristalin yüzey alanındaki değişim optik mikroskop ve görüntü analiz programı yardımıyla takip edilmektedir. Özellikle dentiritik büyümenin belirlenebilmesi için önemli bir yöntemdir.

Akışkan Yatak Ölçüm Yöntemi, kristal kütledeki değişimi dikkate alarak ortalama büyüme hızının ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Belirli partikül boyut aralığına sahip, belirli miktardaki kristal akışkanlaştırma hücrelerine alınır ve aşırı doymun çözelti ile belirlenen süre için temas ettirilir. Kristal kütledeki değişim yardımıyla ortalama kütle büyüme hızı hesaplanır.

MSMPR Tipi Kristalizör Ölçüm Yöntemi, sürekli karıştırmalı bir kristalizör içerisinde belirli bir aşırı doymunluk değeri altında çözelti içerisindeki kristallerin boyut dağılımının ve toplam büyüme hızının ölçülmesi esasına dayanmaktadır (Şahin, 1999).

2.7. Alüminyum Hidroksit Kristalizasyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Alüminyum hidroksit üretiminde, dekompozisyon prosesinin yavaş ve kompleks olması sebebiyle, aşırı doymun sodyum alüminat çözeltisinin ani bozunmasının incelenmesi oldukça önemlidir. Pek çok araştırmacı tarafından sodyum alüminat çözeltisinin kristalizasyon kinetiğinin incelendiği çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, üretim veriminin artırılması, daha iri, aşınmaya ve parçalanmaya dayanıklı alüminyum hidroksit üretiminin gerçekleştirilmesi veya nano boyutlu alüminyum hidroksit üretiminin sağlanmasına yoğunlaştığı görülmektedir. Ayrıca nükleasyon olayının incelendiği, çözelti özelliklerinin işlem üzerine etkisinin incelendiği çalışmalar da bulunmaktadır.

Rossiter ve ark. (1998), aşırı kristalinin kullanılmadığı durumda sodyum alüminat çözeltisinin kristalizasyon davranışını incelemiştir. Deneysel çalışmalar inhibitör olarak bilinen sodyum glukonat varlığı için ayrıca gerçekleştirilmiştir. Çok açılı lazer ışık

saçılımı yardımıyla gibsit'in çökme davranışını belirlemek için bekleme zamanı ölçümleri gerçekleştirmiş ve arayüzey gerilimi yardımıyla kritik nükleli yarıçapı hesaplanmıştır.

Blanks (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, aşırı doygun durumdaki endüstriyel sodyum alüminat çözeltisi (Bayer Çözeltisi) içerisine lazer ışını uygulamasının çözeltinin yoğunluğunda dalgalanmalara yol açtığı ve bunun sonucunda nano boyutta alüminyum trihidroksit nükleasyonunun gerçekleştiği ileri sürülmüştür. Çözelti içerisine lazer uygulamasının geleneksel aşırı kristali kullanılarak kristallendirme uygulamasına kıyasla çökme hızının önemli oranda artırdığı tespit edilmiştir.

Harris ve ark. (1999) , dinamik ışık saçılımı yardımıyla gibbsite nükleasyonu ve kristal büyüme davranışını incelemiştir. Liu ve ark. (2016) ise, geçiş hal teorisini kullanarak nükleasyon kinetiğini açıklamaya çalışmıştır.

Li ve ark. (2016) el yapımı iletkenlik ölçer yardımıyla alüminyum hidroksit kristallerinin homojen nükleasyon kinetiğini incelemiş ve bekleme zamanı ölçümleri gerçekleştirmişlerdir. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin $26,1 \text{ mJ.m}^{-2}$, kritik nükleli yarıçapının 2,6-3,8 nm ve görünür reaksiyon hız mertebesinin ise 2,9 olduğu belirlenmiştir.

Liu ve ark. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, aşırı kristali varlığında, sodyum alüminat çözeltisinin nükleasyon davranışı iletkenlik ölçer yardımıyla aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sodyum alüminat çözeltisinin iletkenlik değerinin ortama eklenen alüminyum hidroksit aşırı kristali miktarının artışı ile azalma gösterdiği belirlenmiştir. Söz konusu azalmanın ilk 60 dakika içerisinde gerçekleştiği, ardından 10. saatin sonuna kadar dereceli olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Liu ve ark. (2016) sodyum alüminat çözeltisinin ani bozunma davranışını UV spektrofotometre yardımıyla incelemiştir. Bozunma basamağının başlangıcından itibaren zamanla absorbans değerlerinin arttığını (369 nm ' de), bozunma prosesinin 9. saatinde konsantrasyon değerinin maksimuma ulaştığını tespit etmişlerdir. Bozunma prosesinin ardışık kompleks reaksiyonlar sonucu meydana geldiği ileri sürülmüş ve kinetik model önerilmiştir. İki temel bozunma reaksiyonu için reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca, bozunma ortamında yer alan alüminyum içeren bileşiklerin derişimleri belirlenmiştir.

Li ve ark. (2005b) tarafından yapılan bir çalışmada, seyreltik ($[\text{NaOH}] \leq 1,00 \text{ M}$, $[\text{Al(III)}] \leq 0,82 \text{ M}$), orta derecede derişik ($[\text{NaOH}] \leq 1,00-2,5 \text{ M}$, $[\text{Al(III)}] \leq 0,82-2,05 \text{ M}$) ve derişik sodyum alüminat ($[\text{NaOH}] > 2,50 \text{ M}$, $[\text{Al(III)}] > 2,05 \text{ M}$) çözeltilerinden koloidal alüminyum hidroksit kristalizasyon mekanizması incelenmiştir. Seyreltik sodyum alüminat çözeltilerinin kristalizasyonu ile ele geçen yapının bayerit ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$), derişik çözeltiden kristalizasyon sonucu ele geçen yapının ise gibsit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) yapısında olduğu ileri sürülmüştür. Orta derecede derişik çözeltilerin kristalizasyonu sonucunda her iki yapının birlikte bulunduğu belirtilmiştir. DLS (Dynamic Light Scattering) analizi ile belirlenen partikül boyut dağılımının seyreltik orta derecede derişik çözeltiler için 0,05- 1,0 μm aralığında değiştiği tespit edilmiştir.

Ruan ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, gibsit aşısı kristalleri kullanılarak gerçekleştirilen kristalizasyon sonrası ele geçen Bayer çözeltilerinden sodyum alümina silikat kristalizasyonu incelenmiştir. Çözelti içerisinde artan gibsit aşısı kristali miktarı ile çözeltiden silikat ayrılma hızının 45 g.l^{-1} değerinden 90 g.l^{-1} değerine kadar yükseldiği belirlenmiştir.

AddaiMensah (1997) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, saf, sentetik ve aşırı doymuş sodyum alüminat çözeltilerinden çökme sonucu elde edilen gibsitin yapısal ve yüzeysel özellikleri ve bu özelliklerin kristal büyümesi ile olası etkileri araştırılmıştır. Aşısı kristalinin kullanılmadığı, izotermal, kesikli çöktürme işlemlerinin uygulandığı 65, 75, 80°C' deki sentetik-aşırı doymuş çözeltilerden ele geçen katı fazın, gibsit olduğu ve çökmenin ilk aşamasında çok az miktarda bayerit içerdiği tespit edilmiştir. İlerleyen çöktürme işlemi ile bayerit içeriğinin ortadan kalktığı ileri sürülmüştür. Ele geçen katının yüzeylerinin birbirinden farklı yapılarda olduğu SEM analizleri ile ortaya konulmuştur.

Brown (1972) tarafından yapılan bir çalışmada, sodyum alüminat çözeltilerinden, aşısı kristali varlığında, alüminyum hidroksit kristalizasyonunda ikincil nükleasyon davranışı incelenmiştir. Kristal büyüme mekanizması üzerine yüzey nükleasyonunun etkili olduğu ve yüzey üzerinden kırılarak ayrılan dentritik yapıların ikincil nükleasyonun temel kaynağı olduğu ileri sürülmüştür. Ayrıca yine Brown (1975), ikincil nükleasyon olayını açıklayabilmek için kantitatif bir model önermiş ve başlangıçtaki aşırıdoymuşluk değerinin, sıcaklığın ve yüzey alanının artışı ile bekleme zamanının azaldığını ifade etmiştir.

Veesler ve Boistelle (1993) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, sodyum alüminat çözeltisinden alüminyum hidroksit kristalizasyonu üzerine sodyum hidroksit derişiminin etkisi incelenmiştir. Sodyum hidroksit varlığındaki değişime bağlı olarak, aşırı doyunluk oranlarının değiştiği belirtilmiş olup, aşırı doyunluk değerlerinin çözünürlük değerleri dikkate alınarak normalize edilmesi durumunda sodyum hidroksit derişiminden bağımsız olarak, aynı aşırı doyunluk değeri için aynı kristalizasyon davranışının ortaya çıktığı belirtilmiştir.

Li (2005) tarafından yapılan çalışmada, Al(III) aşırı doyunluğunun ve sodyum hidroksit derişiminin farklı değerleri durumunda, sodyum alüminat çözeltisinden, alüminyum hidroksit kristalizasyonunun ne şekilde etkilendiği araştırılmıştır. Aşırı doyunluk ile partikül büyüme hızı değişimi takip edilmiştir. Bu amaçla 22 °C' de iki farklı çözelti serileri hazırlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk kısımda, Al(III) aşırı doyunluğu ΔC , sabit tutulmuş (1,48 M) ve sodyum hidroksit derişimi 1,83-4,0 M aralığında değiştirilmiştir ($[NaOH]/Al(III)]=1,13-2,15$). İkinci deney serisinde sabit aşırı doyunluk oranı ($\sigma = 7,55$), sodyum hidroksit derişimi 1,50-4,27 M aralığı ($[NaOH]/Al(III)]=1,18-1,54$) ve $\Delta C = 0,86-3,19$ için deneyler gerçekleştirilmiştir. $\Delta C = 0,86-2,55$ aralığı için büyüme hızının sabit kaldığı, 2,55 değerinin üzerindeki aşırı doyunluk değerleri için ise, keskin bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. Büyüme hızı ile aşırı doyunluk oranı σ arasında $\sigma = 3,86-9,0$ aralığında belirgin bir ilişki kurulamamıştır. Daha yüksek aşırı doyunluk oranları için keskin bir artış olduğu ifade edilmiştir.

Zeng ve ark. (2007) taç eter ilavesinin ve aşırı kristallerinin aktifleştirilerek kullanımının sodyum alüminat çözeltisinden alüminyum hidroksit kristalizasyon hızına etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla aşırı kristalleri kaynar su içerisinde aktifleştirilerek ve kristalizasyon ortamına 15-crown-5-ether ilavesi yapılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Saf sodyum alüminat çözeltilerinin kararlılığının, ilave edilen 15-crown-5-ether ilavesi ile düştüğü ve daha ince partiküllerin elde edildiği tespit edilmiştir.

Zhang ve ark. (2009), sodyum alüminat çözeltisine metanol ilavesinin alüminyum hidroksit kristalizasyonuna etkisini araştırmıştır. Metanol ilavesinin çözelti kararlılığını düşürdüğü ve kristalizasyonun normale kıyasla daha hızlı gerçekleştiği ileri sürülmüştür. Endüstriyel üretim şartları dikkate alınarak (Na_2O miktarı 170 g.l⁻¹; sodyum hidroksit-alümina oranı 1,55:1; işlem sıcaklığı 60 °C) deneysel çalışmalar

gerçekleştirilmiştir. Besleme hızı ve modunun, orta şiddetli karıştırmanın uygulanması durumunda, verim üzerine çok etkili olmadıkları ve 24 saatin sonunda %70 verim değerine ulaşıldığı ileri sürülmüştür. Elde edilen bu sonucun, metanolün kullanılmadığı klasik kristalizasyon şartları için 56 saatlik süre sonunda ulaşılan verime kıyasla %20 daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Hayrapetyan ve ark. (2006), $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranı 1,5-2,0 aralığı için sodyum alüminat çözeltilerinden formalin varlığında alüminyum hidroksit çökmesini incelemişlerdir. Por hacminin ve spesifik yüzey alanının $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranının azalması ile birlikte artış gösterdiği belirlenmiştir. Sodyum alüminat ana çözeltisinin derişiminin alüminyum oksit ve por çapını etkilediği, spesifik yüzey alanı üzerine ise çok belirgin bir etkisi olmadığı ileri sürülmüştür.

Skoufadis ve ark. (2003) aşırı doymuş sodyum alüminat çözeltilerinden böhmit ($\alpha\text{-AlOOH}$) çökmesi üzerine çöktürme sıcaklığı, sodyum hidroksit derişimi ve başlangıç aşısı oranının etkisini incelemiştir. Deneysel veriler kullanılarak kinetik bir model önermişlerdir. Kinetik model sonuçlarına göre böhmit çökme kinetiğinin ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu ve aktivasyon enerjisinin $89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ olduğu ileri sürülmüştür. Böhmit çökmesinde aşısı kristalleri üzerindeki aktif merkezlerin etkin olduğu belirtilmiştir.

Panias (2004), atmosferik şartlar altında, aşırı doymuş sodyum alüminat çözeltisinden böhmit çökmesi üzerine boehmite/çözelti ara yüzeyinin rolünü incelemiştir. Böhmit çökmesinde önemli olan parametrelerin çözelti ortamındaki sodyum hidroksit derişimine bağlı olarak değişen çözeltinin pH değeri ve aşısı kristali derişimi olduğunu belirtmiştir.

Kirchner ve ark. (2015) böhmit çökme basamağının alümina kalitesine etkisini incelemiştir. Bu amaçla, çift-jet karıştırıcı tank ve mikro karıştırıcı tank olmak üzere iki farklı reaksiyon kabında deneyler gerçekleştirilmiştir. Farklı hızlarda ve farklı karakteristikteki karıştırma işlemleri ve farklı aşırı doymuşluk değerlerinin etkileri sürekli ölçüm alınabilen ışık saçılım sistemi kullanılarak takip edilmiştir. Mikro karıştırıcı tankta elde edilen alüminanın, çift-jet karıştırıcı tanktan elde edilene kıyasla, düşük özgül yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por çapına sahip olduğu belirlenmiştir. Mikro mikser yapısının ve karıştırıcı gücünün porozite ve aglomerasyon

üzerine etkin olmadığı belirlenmiştir. Böhmit çökmesi üzerine en etkin parametrenin uygulanan aşırı doygunluk değeri olduğu belirtilmiştir. Çif-jet karıştırımlı tankın kullanıldığı durumda, besleme hızının başlangıçtaki aşırı doygunluk değerini etkilediği ve durumun ise kristallerin yapısal özelliklerine etki ettiği belirtilmiştir.

Li ve ark. (2009b) tarafından yapılan bir çalışmada, aşırı doygun sodyum alüminat çözeltisinin sodyum bikarbonat yardımıyla nötralize edilmesi ile kontrollü ve kararlı bir reaksiyon ile iri partikül boyutuna sahip alüminyum hidroksit eldesinin gerçekleştirildiği bildirilmiştir. Çalışmada, çökme işlemi üzerine etkin olduğu düşünülen, çözelti pH' ı, başlangıç sodyum hidroksit derişimi, sıcaklık ve sodyum bikarbonat besleme hızı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Alüminyum hidroksitin tamamının elde edildiği ve oluşan yapının tamamının gipsit formunda olduğu tespit edilmiştir. Gipsit formundaki ürün alüminyum hidroksitin %92-94'lük oranındaki kısmının küresel yapıda ve 44 µm'nin üzerinde partikül boyutuna sahip olduğu da belirlenmiştir.

Mejdell ve Kjolberg (1977), daha iri alüminyum hidroksit üretimi için sodyum alüminat ana çözeltisi ile alüminyum hidroksit kristallerinin zıt akışlı bir sistemde karıştırılmaları esasına dayanan bir model önermiştir.

Wilhelmy (1990), iğnemsî veya pullu yapıda alüminyum hidroksit üretimi için farklı %'lerde olmak üzere, farklı yapıdaki alkollerin sodyum hidroksit ile birlikte kullanılmasını önermiştir. Önerilen sistem ile ilgili bir model geliştirilmiş ve farklı oranlarda alkol varlığının etkileri açıklanmıştır.

Yamada ve ark. (1982) kalsinasyon aşamasında aşınmaya ve dağılmaya dirençli iri boyutlu alüminyum hidroksit üretimi için bir sistem önermişlerdir. Sistem üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, 65-80°C sıcaklık aralığında olmak üzere, alüminyum hidroksit aşırı kristalleri aşırı doygun sodyum alüminat çözeltisi ile $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranı 1,8 değerinden az olacak şekilde karıştırılmış ve kısmi çökmeye müsaade edilerek $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranı 2,0-2,4 aralığına gelinceye kadar işleme devam edilmiştir. Sonrasında uygulanacak ikinci çökme aşamasında ise, ardışık en fazla üç tanktan oluşan çökme sisteminde lapa içerisindeki çöken alüminyum hidroksit miktarı $400-1500 \text{ g.l}^{-1}$ değerine ulaşıncaya kadar işleme devam edilmiştir. Son aşamada ise, ele geçen ürün alüminyum hidroksit kristalleri, partikül boyutuna göre

sınıflandırılmış ve iri partiküller ayrılmış, ince olanlar ise tekrar aşırı kristali olarak kullanılmıştır.

Yamada ve ark. (1982) dahi iri alüminyum hidroksit üretimi için ekonomik bir proses önermişlerdir. Sistemin esası; sodyum alüminat ana çözeltisinin $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranı 1,8 değerinden az olacak şekilde iki akım halinde ayrılması, ilk akım içerisine ince taneli aşırı kristali eklenerek molar oranı 1,8-2,6 aralığında olacak şekilde kısmi çökmeye müsaade edilmesi, ardından her iki akımın karıştırılması ve sıcaklığın azaltılarak molar oran 2,6-4,0 aralığına gelinceye kadar çökme işlemine devam edilmesine dayanmaktadır.

Bhattacharya ve ark. (2002), alüminyum hidroksitin düşük partikül boyutlu ve saf olarak eldesi üzerine, çökme, sıcaklığının, aşırı kristali miktarı ve yüzey alanının, çökme zamanının, sodyum karbonat içeriğinin ve amonyum sülfat varlığının (modifiye edici) etkilerini incelemişlerdir. Sıcaklığın azalması ile birlikte partikül boyutunun azaldığı, aşırı kristali miktarı ve yüzey alanının artışının ince partikül oluşumu üzerine etkin olduğu ve sodyum karbonat içeriğinin artışının ince partikül oluşumunu teşvik ettiği ileri sürülmüştür. Alüminyum sülfat varlığının, ince partikül eldesinde en önemli parametre olduğu, düşük derişimlerde ilave edilmesi durumunda dahi yaklaşık $1\mu\text{m}$ civarına kadar partikül boyutunun düştüğü belirtilmiştir.

Rasmussen ve ark. (2001) tarafından, su ve oksalik asit içerisinde çözüldürülmüş ve seyreltilmiş polivinil alkol (PVA) ve polivinilpirolidon (PVP) varlığının nano boyutlu alüminyum hidroksit üretimine etkisi incelenmiştir. PVP varlığında ele geçen alüminyum hidroksitin partikül boyutunun 80-300 nm aralığında olduğu, PVA varlığında ise 200-300 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca kristallerin küresel olduğu ve basınç altında deformasyona uğradıkları da tespit edilmiştir.

Wang ve ark. (2006) tarafından, termal hidroliz yardımıyla, döner yataklı reaktörde sodyum alümina çözeltisinin karbonizasyonu ile 20-30 nm kalınlıklı ve 100-200 nm boyutlu çok ince hegzagonal yapıda alüminyum hidroksit eldesi gerçekleştirilmiştir. İşlem sıcaklığının 30°C 'nin altında tutulduğu deneysel çalışmada, alüminyum hidroksit kristal fazının elde edilebilmesi için çözelti pH değerinin 12 olması gerektiği ileri sürülmüştür. Sodyum alüminat derişiminin $2,0\text{ mol.l}^{-1}$ değerinin

üzerine çıkması durumunda arzu edilen boyuttaki alüminyum hidroksit üretiminin % 75 oranında gerçekleştirildiği belirtilmiştir.

Li ve ark. (2009a) PEG20000, nano boyutlu α -Al₂O₃ ve alüminyum hidroksit varlığında 30-40 nm partikül boyut aralığında nano α -Al₂O₃ üretimi gerçekleştirmiştir. Söz konusu katkıların çökme işlemini hızlandırdığı ve α -Al₂O₃'ün partikül boyutunu düşürdüğü belirtilmiştir.

Yukarıda verilen çalışmaların yanı sıra Li ve ark. (2014b), UV spektrofotometre yardımıyla sodyum alüminat çözeltisindeki alüminyum içeren türlerin sıcaklık ve seyrelme gibi etkiler altında dönüşümlerini incelemiştir. Artan sıcaklık veya bekleme süresinin artışı ile birlikte Al₂O(OH)₆²⁻ yapısının Al-OH (kondense AlO₄ tetrahedral alüminat iyonu, yaklaşık 880 cm⁻¹ dalga sayısı) ve Al(OH)₄⁻ gerilimlerine dönüştüğü ifade edilmiştir. Ayrıca, Al₂O(OH)₆²⁻ ve Al-OH tetrahedral dimer iyonları seyrelme prosesi sırasında hızlı bir şekilde Al(OH)₄⁻ iyonuna dönüştüğü belirtilmiştir. Derişikleştirme prosesi sırasında ise, Al(OH)₄⁻ iyonunun Al₂O(OH)₆²⁻ ve Al-OH iyonlarına dönüştüğü de ileri sürülmüştür.

Ma ve ark. (2007), sodyum oksit derişimi 59-409 g.l⁻¹ aralığında, sodyum hidroksit molar oranının da 1,5-4,0 aralığında olması durumunda sodyum alüminat çözeltisinin UV spektrumları incelenmiştir. Yüksek sodyum hidroksit derişimi durumunda 220 nm ve 266 nm dalga sayısı aralığında 370 nm'de yeni bir pik bulunduğu tespit edilmiştir. Sodyum alüminat çözeltisinin IR ve Raman spektrumlarının alınmasının ardından Al(H₂O)₆³⁺ ve AlF₃⁻ yapılarının tespit edildiği belirtilmiştir.

Boksit cevherinden metalik alüminyum üreten ülkemizin tek alüminyum üreticisi ETİ Alüminyum Fabrikasıdır. Fabrikada, böhmitik yapıdaki boksitten Bayer Prosesi ile sodyum alüminat, sodyum alüminat çözeltisinden alüminyum hidroksit ve alüminyum hidroksitin kalsine edilmesi ile alümina üretimi gerçekleştirilmektedir. Üretilen alüminyum hidroksitin yaklaşık %70'i alümina üretiminde hammadde olarak, geri kalan % 30'u ise nemli, kuru ve öğütülmüş olarak doğrudan satılmaktadır.

Boksit cevherinden alümina üretimi gerçekleştirilen ülkemiz dışındaki üretim tesislerinde kullanılan cevherler, ortalama olarak 5-10 ppm aralığında lityum içeriğine sahiptir. Ülkemizde üretimde kullanılan cevher (Mortaş, Doğankuzu maden yatakları) ise, 300-350 ppm aralığında lityum içermektedir. Söz konusu lityum içeriği, boksit

yapısındaki Al_2O_3/SiO_2 oranına ve cevherin tane boyutuna bağılı olarak önemli değişiklik göstermemektedir.

Tarafımızdan yapılan bir çalışmada, cevherdeki lityum içeriğinin ~ % 60'ının otoklavlarda çözündüğü ve sodyum alüminat çözeltisine geçtiği tespit edilmiştir. Çözeltiye geçen lityumun ~ % 90'ının ise, alüminyum hidroksit ile birlikte $Li_2Al_4(CO_3)(OH)_{12}.3H_2O$ yapısında çöktüğü belirlenmiştir.

Yüksek sıcaklık (250 °C) ve basınçta gerçekleştirilen reaksiyon sonrası ele geçen sodyum alüminat özeltisi 75-72 °C'ye soğutulmakta, ardından kristalizasyon tanklarına alınarak içerisine aşı olarak ince alüminyum hidroksit kristalleri ilave edilmektedir. Yaklaşık 10-12 saatlik aglomerasyon işlemi sonrasında, daha iri tane boyutuna sahip alüminyum hidroksit aşı kristalleri ilave edilerek sıcaklık kademeli olarak 45 °C' ye düşürölmektedir.

Sodyum alüminat çözeltisi içerisindeki lityum varlığı, ölkemiz cevherlerinden kaynaklanan yerel bir problemdir. Bu sebeple, alüminyum hidroksit kristalizasyonu üzerine yapılmış çalışmalar içerisinde lityum varlığının etkisinin incelendiği bir çalışma yer almamaktadır.

Bu çalışmada, sodyum alüminat çözeltisi içerisinde yer alan 0 - 20 ppm aralığındaki lityum varlığının çözeltinin kristalizasyon davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı modöl değerlerine (1,35; 1,45; 1,49; 2,0; 2,25; 2,50) sahip olacak şekilde sentetik sodyum alüminat çözeltileri hazırlanmış ve farklı aşırı doğunluk değerlerine karşılık gelen farklı sıcaklık değerleri (95 °C, 90 °C, 85°C ve 80 °C) için bekleme zamanları ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel alışmalar, 500 ml hacimli ceketli reaksiyon kabında yapılmış ve ihtiyaç duyulan ısıtma/soğutma işlemi dış sıcaklık kontrolü yapılabilen soğutmalı termostat yardımıyla sağlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Sodyum alüminat çözeltisinden alüminyum hidroksit kristalizasyonu üzerine lityum varlığı etkisinin incelendiği bu çalışmada, analitik saflıkta kimyasallar kullanılmış olup, deneysel çalışmalarda ihtiyaç duyulan de-iyonize su, Selçuk Üniversitesi İLTEK Araştırma Laboratuvarlarından karşılanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve kullanılan cihazlar sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de verildiği şekildedir.

Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Maddenin Adı	Menşei	Kullanım Amacı
Alüminyum Hidroksit	Almanya	Sodyum alüminat çözeltisi hazırlanmasında
Sodyum Hidroksit	Almanya	Sodyum alüminat çözeltisi hazırlanmasında
Lityum hidroksit	Almanya	Katkı maddesi olarak

Çizelge 3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Cihaz/Yazılım Adı	Marka/Model	Kullanım Amacı
Soğutmalı termostat	Lauda Proline RP 855	Isıtma soğutma işlemlerinde
pH-İletkenlik Ölçer	Mettler Toledo Seven Multi	Çözelti iletkenliği ölçümünde
Manyetik Karıştırıcı	IKA RH Basic 2	Çözeltinin karıştırılmasında
Hassas Terazı	Kern ABJ A01	Gerekli miktarların alınmasında
Yazılım	LabX Direct Ver.3.4	İletkenlik değişimi takibi ve kaydedilmesinde
Sıcaklık ölçer	Jumo Pt-100	Dış sıcaklık ölçümünde

Endüstriyel anlamda, sodyum alüminat çözeltisinden alüminyum hidroksit üretiminde temel basamaklar aşağıda verildiği şekildedir;

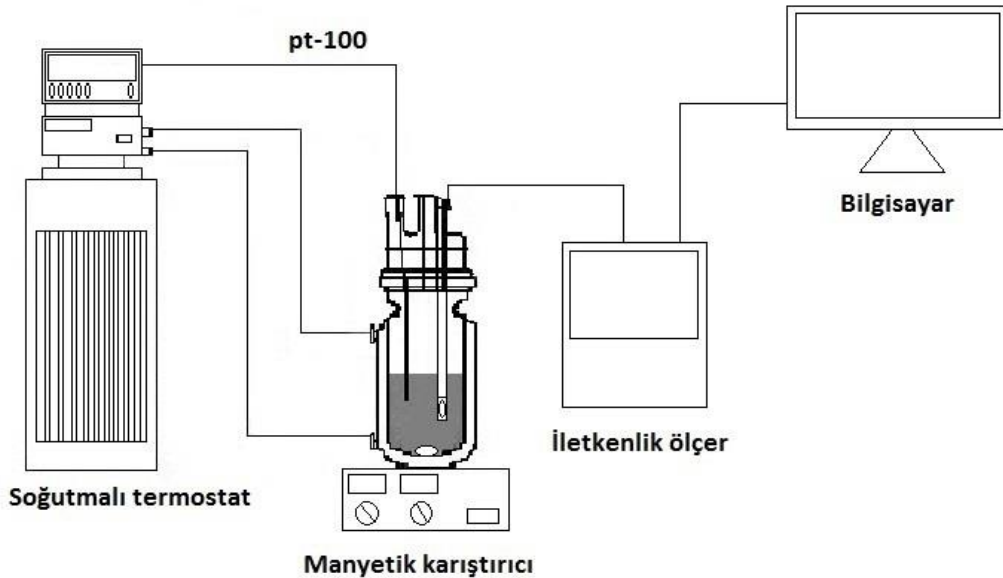
- Otoklavdan çıkan 100 - 120 °C sıcaklığındaki çözelti, ısı değiştiriciler yardımıyla, hızlı bir şekilde 75 - 72 °C aralığına soğutulmaktadır.
- 150 g.l⁻¹ olacak şekilde ince aşu ilave edilmekte ve aglomerasyon dekompozörüne alınmaktadır.
- 10 saatlik bekleme süresinin sonunda 400 g.l⁻¹ olacak şekilde kalın aşu ilavesi yapılmaktadır.
- Sıcaklığın 65 °C’ ye düşürülmesi ile büyüme işlemi başlatılmaktadır. Sıcaklık kademeli olarak azaltılarak 45-50 °C değerine kadar düşürülmektedir.

Sırasıyla, siklon, separatör, tikner cihazları kullanılarak işlem tamamlanmaktadır. Separatöre alınmadan önce çözelti modülü 2'nin üzerine çıkmaktadır.

Deneyel çalışmaların başlangıcında çalışılacak modül B değerleri belirlenmiştir. Modül B değerleri belirlenirken kristalizasyon aşamasının başlangıcından siklonda ayrılma işlemi öncesine kadar olan aralıktaki olası değerler dikkate alınmıştır. Çalışmada modül B değerleri 1.35, 1.45, 1.49, 2.0, 2.25, 2.50 olarak seçilmiştir. Modül B değeri Eşitlik 3.1'de verildiği şekilde hesaplanmaktadır.

$$\text{Modül B} = \frac{\text{Na}_2\text{O} (\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ içerisindeki toplam})}{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (3.1)$$

Reaksiyondan çıkan aşırı doygun sodyum alüminat çözeltisinin lityum içeriğinin yaklaşık % 90'ı kristalizasyon öncesi alüminyum hidroksit ile birlikte $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısında çökerek ayrılmaktadır. Kristalizasyon aşamasına giren çözeltinin lityum içeriği yaklaşık olarak 20 ppm seviyesindedir. Bu sebeple çalışmada çalışılacak lityum derişimi 0 - 20 ppm aralığında değişecek şekilde alınmıştır. Çalışma sıcaklığı olarak ise, 95 – 80 °C sıcaklık aralığı dikkate alınmıştır. Bekleme zamanı ölçümü için kullanılan deneysel sistem Şekil 3.1'de verildiği şekildedir.



Şekil 3.1. Bekleme zamanı ölçüm sistemi

Sistem, dış sıcaklık kontrolü yapabilen soğutmalı termostat, ceketli reaksiyon kabı, çözelti derişimindeki değişimi takip edebilmek için kullanılan pH - iletkenlik ölçer cihazı, iletkenlik değerlerinin anlık olarak kaydedilmesinde kullanılan bilgisayar-

yazılım sistemi ve reaksiyon kabı içerisindeki çözeltinin karıştırılmasında kullanılan manyetik karıştırıcıdan oluşmaktadır.

Arzu edilen modül B değerine sahip çözelti, reaksiyon kabına alınmakta ve sıcaklığı, çalışılacak sıcaklık değerine hızla getirilmektedir. Ardından gözle ve iletkenlik yardımıyla çözeltideki değişimler takip edilmektedir. Çözelti içerisinde iletkenlik değerinde ani değişimin ortaya çıktığı sıcaklık ve süre kaydedilerek gerekli hesaplamalar aşağıdaki şekilde yapılmaktadır.

Klasik nükleasyon teorisine göre, aşırı doymun bir çözeltide küresel bir nükleinin oluşumu için gerekli olan serbest enerji değişimi Eşitlik 3.2' de verildiği şekildedir (Ceyhan ve ark., 2014).

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2' de, ΔG_v ve ΔG_s sırasıyla, birim hacim ve birim alan oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi; r kritik nükle çapı ve γ ise nüklei-çözelti sistemi için arayüzey gerilimidir. Eşitlik 3.2' nin sağ tarafında yer alan iki terim farklı işaretlerde olup, her ikisi de r ' ye bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu sebeple nüklei oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi;

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8.\pi.r^2.\gamma + 4.\pi.(r^2).\Delta G_v = 0 \quad (3.3)$$

için bir maksimumdan geçmektedir. Dolayısıyla kritik nükle çapı r^* Eşitlik 3.4' de verildiği şekilde tanımlanmaktadır.

$$r^* = - \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.4)$$

Denklemdaki, ΔG_v , Eşitlik 3.5' de verildiği şekilde tanımlanmaktadır.

$$\Delta G_v = - \frac{kT \ln(S)}{v} \quad (3.5)$$

S terimi, aşırı doymunluk oranı olup, $S=(C/C^*)$ ile ifade edilir. C mevcut doymunluk değeri, C^* denge doymunluk değeri, k Boltzmann sabiti ve v ise kristalin molar hacmini temsil etmektedir.

Kritik serbest enerji değişimi, ΔG^* , Eşitlik 3.6 ve Eşitlik 3.7' de verildiği şekilde tanımlanmaktadır.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot (r^*)^2 \cdot \gamma \quad (3.6)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_p)^2} = \frac{16\pi\gamma^3 \cdot \vartheta^2}{(3kT \cdot \ln S)^2} \quad (3.7)$$

Kritik nükleide yer alan molekül sayısı, i^* , Eşitlik 3.8' de verildiği şekildedir.

$$i^* = \frac{4\pi (r^*)^3}{3\vartheta} \quad (3.8)$$

Birim zamanda, birim hacimde oluşan nüklei sayısı olarak tanımlanan nükleasyon hızı (J) ile çözelti içerisinde görülebilen ilk nükleinin oluşumu için gerekli süre (bekleme zamanı, τ) arasındaki ilişki Eşitlik 3.9' da verildiği gibidir.

$$J = \frac{1}{\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{kT\Delta G_p^2}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 \cdot \vartheta^2}{3k^3 T^3 \cdot (\ln S)^2}\right) \quad (3.9)$$

Kristal - çözelti arayüzey gerilimi γ , Eşitlik 3.9' un lineerleştirilmesi sonucu hesaplanabilmektedir (Eşitlik 3.10).

$$\ln(\tau) = -\ln(A) + \frac{16\pi\gamma^3 \vartheta^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} = K + \frac{m}{(\ln S)^2} \quad (3.10)$$

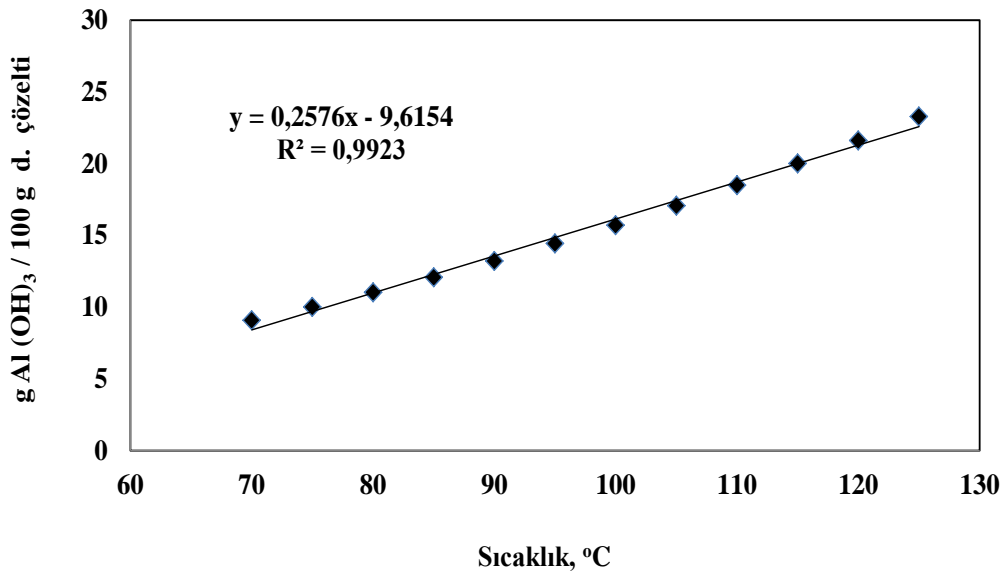
$1/(\ln S)^2$ ile $\ln(\tau)$ grafiğinin eğim ve kayım değerleri yardımıyla sırasıyla γ ve A değerleri elde edilmektedir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Alüminyum hidroksitin kristalizasyon kinetiği üzerine lityum varlığının etkisinin incelendiği bu çalışmada, deneysel çalışmalar bekleme zamanı ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Seçilen çözelti modül B değerleri (1,35; 141; 1,45; 1,49; 1,8; 2,0; 2,25; 2,50), çalışma sıcaklık aralığı (95-80 °C) ve lityum derişimleri (5-20 ppm), endüstriyel ölçekli alüminyum hidroksit üretimi sırasındaki şartlar ile uyumlu olacak şekilde seçilmiştir.

Alüminyum hidroksitin su içerisindeki çözünürlüğü oldukça düşüktür. Bayer Prosesi ile gerçekleştirilen üretimde, çözücü olarak sodyum hidroksit kullanılmaktadır. Literatürde, alüminyum hidroksit - sodyum hidroksit ikili sistemi için çözünürlük-sıcaklık değişimini veren ifadeler (Li ve ark., 2005a) önerilmiştir. Bu çalışmada Misra (1970) tarafından önerilen Eşitlik 3.4 kullanılarak sodyum alüminat çözeltisinin çözünürlük-sıcaklık değişimi belirlenmiştir. Şekil 4.1, alüminyum hidroksitin sodyum hidroksit içerisindeki çözünürlük-sıcaklık değişimini göstermektedir.

$$\ln C^* = 5.71 - \frac{2486.70}{T} + \frac{33.71[NaOH]}{T} + \ln [NaOH] \quad (3.4)$$



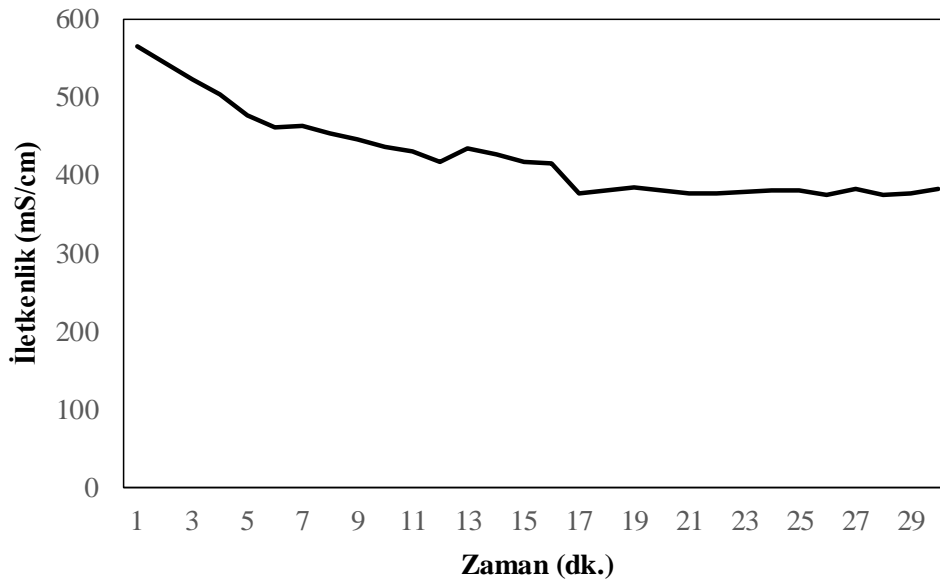
Şekil 4.1. Alüminyum hidroksitin sodyum hidroksit içerisindeki çözünürlüğünün sıcaklık ile değişimi

Çalışmanın ilk aşamasında, otoklav reaksiyonu sonrası alüminyum hidroksit kristalizasyonuna girecek sodyum alüminat çözeltisinin modül B değeri dikkate alınarak bekleme zamanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla analitik saflıkta sodyum hidroksit ve alüminyum hidroksit kullanılarak modül B 1,49 olacak şekilde sodyum

alüminat çözeltileri hazırlanmıştır. Ardından katkısız ve katkılı (5 ppm, 10 ppm, 20 ppm Li) ortamlar için ölçümler yapılmıştır.

Sodyum alüminat çözeltisinden alüminum hidroksit çökmesinin tespiti, yaygın olarak, derişim değişimi (LI ve ark., 2012) (Browne ve Finn, 1981), elektriksel iletkenlik değişimi (Wang ve ark., 2004) (Liu ve ark., 2015), yüzey gerilimi değişimi (Li ve ark., 2000), viskozite değişimi (Wesolowski, 1992) ve aktivite değişimi (Li ve ark., 2014a) gibi parametrelerin takip edilmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışmada, bekleme zamanı ölçümü için iletkenlik değişiminden yararlanılmıştır. Çözelti ortamında lityum katkısının olmadığı durumda, çözeltinin iletkenlik değeri, azalan sıcaklık ile birlikte azalmaktadır. Sodyum alüminat çözeltisi, yüksek kararlılıkta olmasından dolayı yüksek aşırı doyguluk değerlerini uzun süre taşıyabilmekte ve iletkenlik değerlerinde ani değişimler görülmemektedir (Şekil 4.2). Bu sonuç Li ve ark. (2005a) tarafından bulunan sonuç ile tamamen uyumludur.

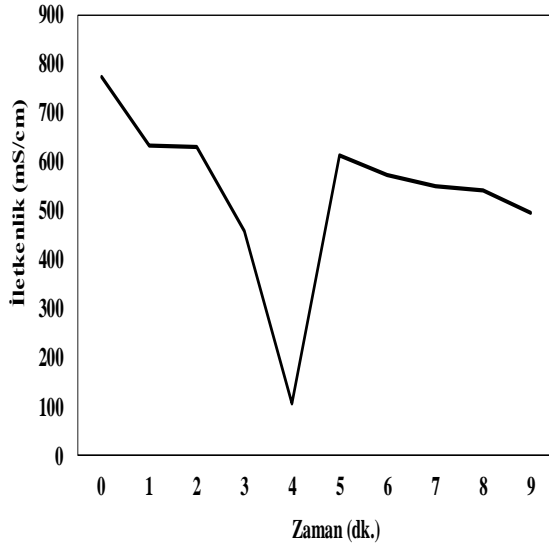


Şekil 4.2. Katkısız Sodyum Alüminat Çözeltisinin Zamanla İletkenlik Değişimi

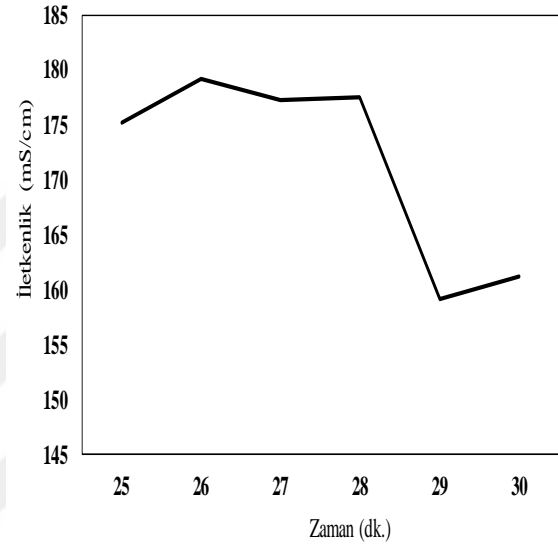
Lityum varlığında ise, çözelti içerisindeki değişimden kaynaklı olarak, iletkenlik değerlerinde önemli değişiklikler ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.3'de söz konusu değişikliklere farklı lityum derişimleri ve farklı sıcaklıklar için örnekler verilmiştir. Lityum varlığında sodyum alüminat çözeltisinin iletkenlik değeri aniden düşmektedir. Bununla birlikte, çözelti kararlılığı yüksek olduğu için çözeltinin iletkenlik değeri tekrar yükselmektedir. Lityum katkısının alüminyum hidroksit ile reaksiyonu sonucu

kompleks oluşumunun yol açtığı düşünülen ani iletkenlik düşmesinin gerçekleştiği zaman bekleme süresi olarak kaydedilmiştir.

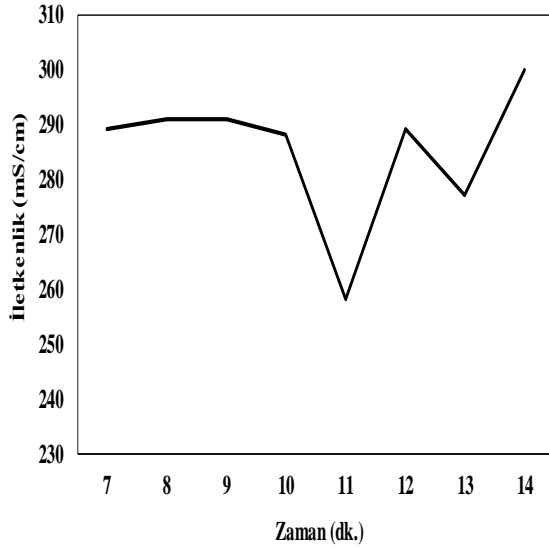
Literatürde, Liu ve ark. (2015) tarafından kristalizasyon ortamına aşırı kristali ilavesinin etkisinin incelendiği çalışmada, aşırı kristali varlığının çözeltinin iletkenlik değerini aniden düşürdüğü ve çözelti kararlılığının yüksek olmasından kaynaklı olarak iletkenlik değerinin tekrar yükseldiği ifade edilmiştir. Bu sonuç tarafımızdan lityum katkısı varlığında elde edilen elektriksel iletkenlik değişimi ile tamamen uyumludur.



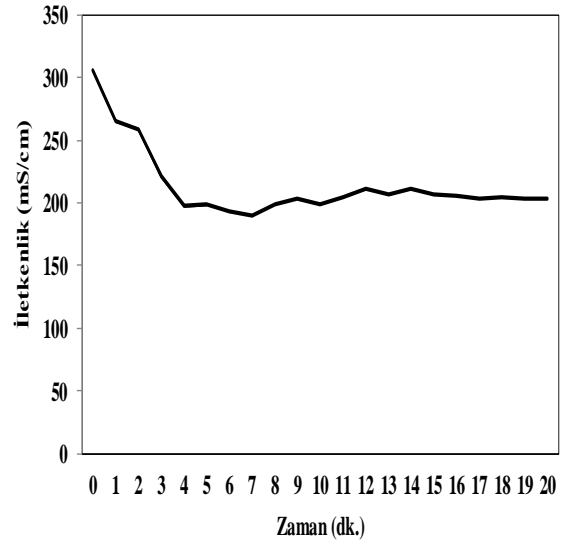
a) 90 °C, 5 ppm Li



b) 90 °C, 10 ppm Li



c) 95 °C, 20 ppm Li

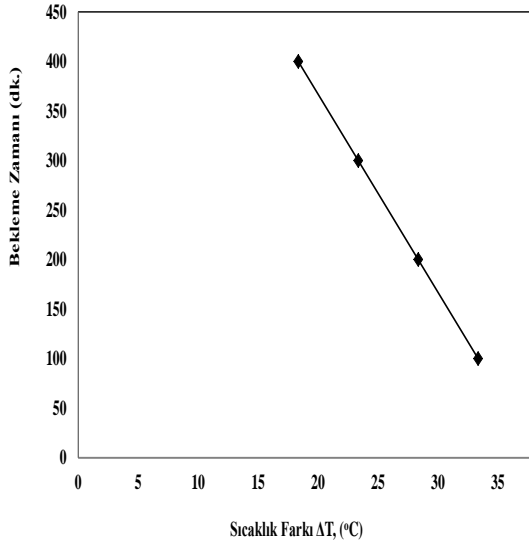


d) 80 °C, 10 ppm Li

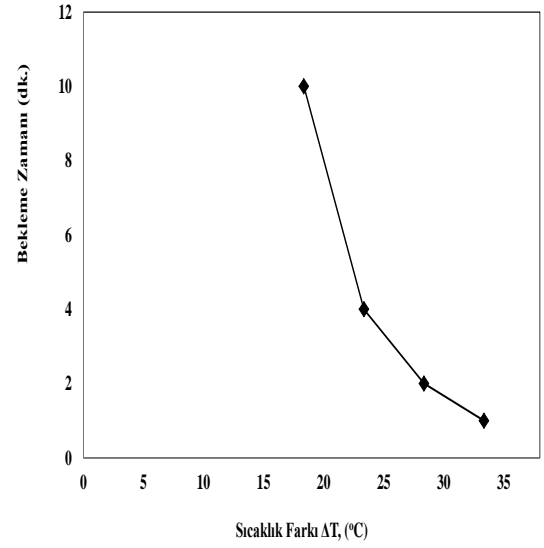
Şekil 4.3. Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Zamanla İletkenlik Değişimleri

Farklı aşırı doygunluk değerleri ve farklı miktarlardaki lityum katkısı varlığında çözelti iletkenlik değişimleri yardımıyla belirlenen bekleme zamanlarının sıcaklık farkı

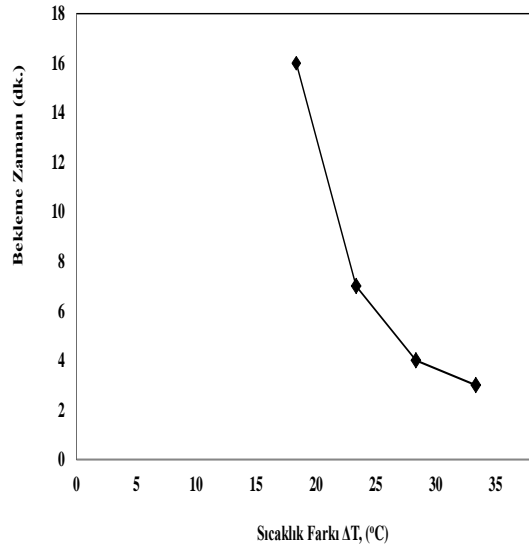
ile değişimi Şekil 4.4'de, bağlı aşırı doygunluk ile değişimi Şekil 4.5'de ve birlikte gösterimleri ise Şekil 4.6'da verildiği gibidir.



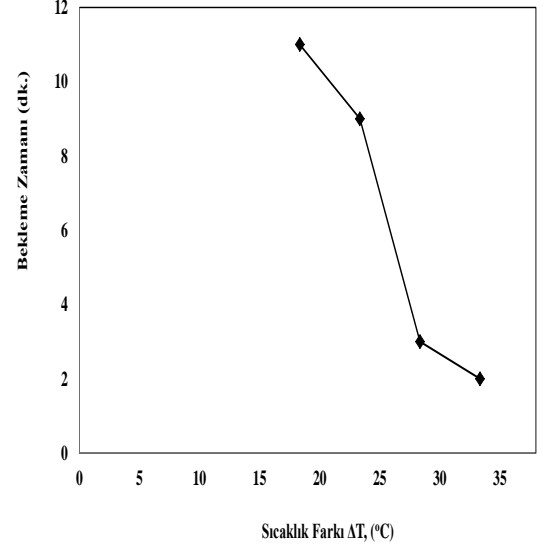
a) Katkısız çözelti



b) 5 ppm Li katkı

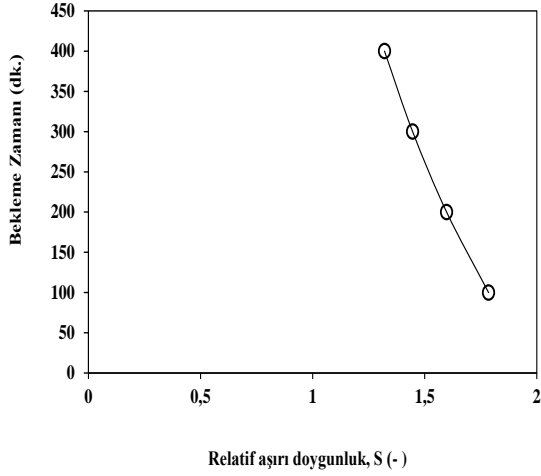


c) 10 ppm Li katkı

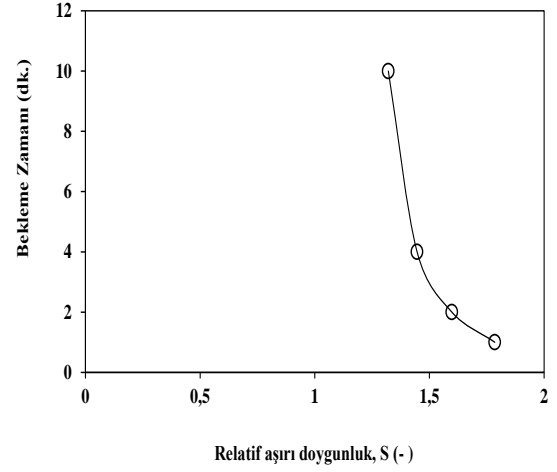


d) 20 ppm Li katkı

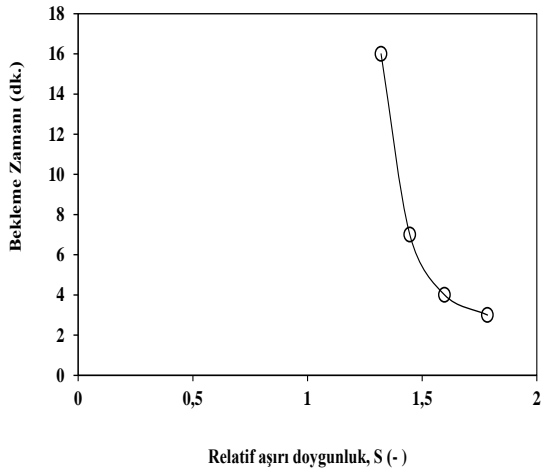
Şekil 4.4. Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Bekleme Zamanlarının Sıcaklık Farkı İle Değişimleri



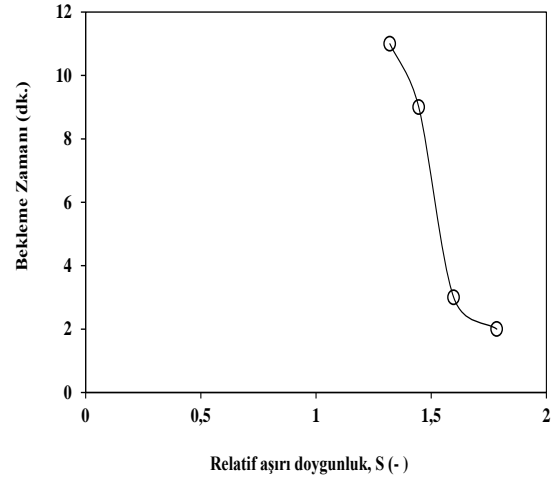
a) Katkısız çözelti



b) 5 ppm Li katkılı

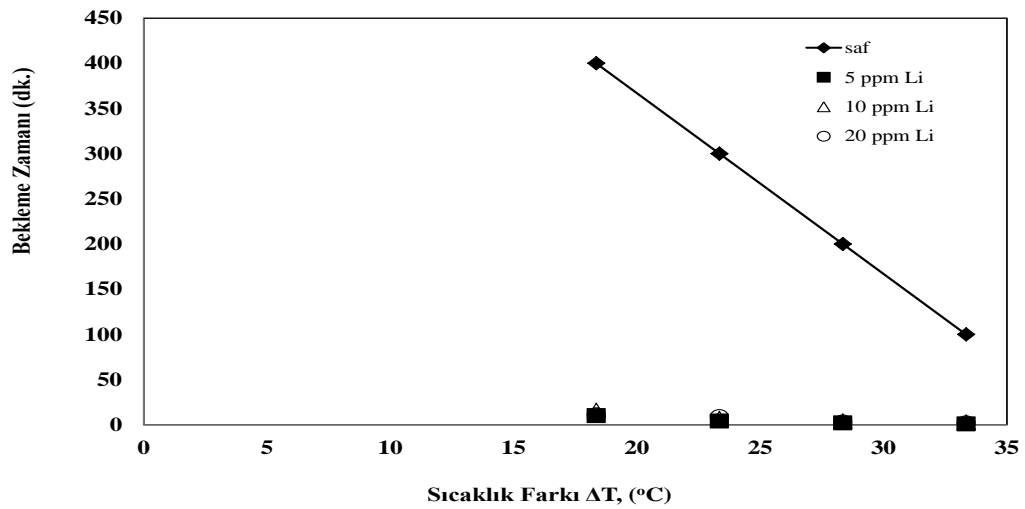


c) 10 ppm Li katkılı



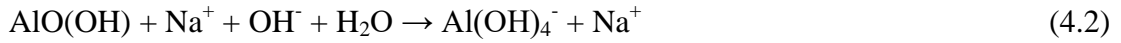
d) 20 ppm Li katkılı

Şekil 4.5. Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Bekleme Zamanlarının Aşırı Doygunluk İle Değişimleri



Şekil 4.6. Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Bekleme Zamanlarının Sıcaklık Farkı İle Değişimlerinin Birlikte Gösterimi

Dünyanın farklı bölgelerinde çıkarılan boksit cevherlerinin lityum içerikleri ortalama % 0,001 civarında iken, Ülkemizde çıkartılan cevher, % 0,025-0,060 aralığında lityum içermektedir. Cevher içerisindeki lityum, reaksiyon basamağında sodyum hidroksit ile reaksiyona girmekte olup sodyum alüminat çözeltisi içerisinde ortalama 20 ppm değerine kadar ulaşmaktadır. Ayrıca, Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2’de verilen alüminyum hidroksitin sodyum hidroksit ile reaksiyonuna benzer şekilde, sodyum hidroksit ile reaksiyona girerek (Eşitlik 4.3), çift katmanlı hidroksit olan $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ bileşiğinin oluşumuna da sebep olmaktadır (O'hare ve ark., 2002; Baygöl, 2017). Bu durum oldukça kararlı yapıdaki sodyum alüminat çözeltisinin kararlılığının değişimine yol açmaktadır.



Bayer çözeltisi içerisinde ağırlıklı olarak monomerik tetrahidroksialüminat iyonu ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) ve Al(III) içeren dimerler ($\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$) gibi bulunmaktadır (Moolenaar ve ark., 1970; Zambo, 1986; Liu ve ark., 2015). Bunun yanı sıra, su miktarının az olduğu ve yüksek derişime sahip çözeltilerde, az miktarda NaOH^0 ve $\text{NaAl}(\text{OH})_4^0$ kararlı iyon türleri de yer almaktadır (Zambo, 1986; Sipos ve ark., 1997; Liu ve ark., 2015). Sodyum hidroksit derişiminin 4,0 M ve Alüminyum derişiminin 0 – 2,5 M aralığında değiştiği durumda, alüminyum derişiminin artışı (0 – 2 M aralığında) ile çözelti içerisinde yer alan $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{OH})^-$ iyonları $[\text{Al}(\text{OH})_4]_2^{2-}(\text{OH})^-$ iyonuna dönüşmektedir. Alüminyum derişiminin 2’nin üzerine çıkması durumunda çözelti içerisinde ağırlıklı olarak bulunan türler, $[\text{Al}(\text{OH})_4]_6^{6-}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ve $[\text{Al}(\text{OH})_4]_2^{2-}(\text{OH})^-$ iyonlarıdır. Çözelti içerisinde az miktarda $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{OH})^-$ ve $[\text{Al}(\text{OH})_4]_2^{2-}$ iyonları yer almaktadır. Huixin Li ve arkadaşları, alüminyum derişiminin 0 ile 2.0 M aralığında değiştiği durum için büyüme hızlarının sabit olduğunu, çok yüksek aşırı doyunluk değerleri durumunda ise büyüme hızının değiştiğini belirtmişlerdir.

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’den görüldüğü gibi, katkısız ortamda çözelti kararlılığının da bir sonucu olarak bekleme zamanları yüksek değerlerdedir. Bununla birlikte, lityum katkısı varlığında katkısız ortama kıyasla oldukça düşük değerlerde bekleme zamanları söz konusudur. Farklı katkı miktarı için kendi aralarında görece fark söz konusu

olmasına rağmen, çözelti içerisinde nükleasyon oldukça erken sürede başlamaktadır. Katkısız ortamda düşük aşırı soğutma değerleri (33 °C) için 400 dakikaya kadar çıkan bekleme zamanları, aynı aşırı soğutma değerleri için lityum varlığında 20 dakikanın altına düşmektedir. Artan aşırı soğutma değerleri ile birlikte bu süre 1-2 dakikaya kadar inmektedir. Bu durum, sodyum alüminat çözeltisinin kristalizörlere verilmeden önce bekleme tankında nükleasyon eğiliminde olduğuna işaret etmektedir.

Bu sonucun muhtemel sebebinin, çözelti içerisindeki lityumun sodyum hidrosit ile reaksiyona girmesi ve Eşitlik 4.3' de verilen çift katmanlı hidroksit olan $[LiAl_2(OH)_6]X$ bileşiğinin oluşması olduğu düşünülmektedir. Oluşan bileşiğin alüminyum hidroksit bileşiğinden farklı çözünürlük davranışına sahip olması sebebiyle çözelti içerisinde nükleasyonun beklenenden erken başlamasına yol açmaktadır.

Birincil nükleasyonda, nüklei oluşumu herhangi bir yabancı etki olmadan doğrudan aşırı doygunluktan kaynaklanmaktadır. Homojen ve heterojen olmak üzere, iki kısımdan oluşmaktadır. Etkin olan basamak aşırı doygunluk tarafından kontrol edilmektedir. Aşırı doygunluğun oluşturulduğu ve kritik boyuta erişen nükleinin tespit edildiği süre arasındaki fark bekleme zamanı olarak tanımlanmaktadır. Dolayısıyla, deneysel olarak ölçülen bekleme zamanı, kritik nükleinin oluşum zamanı ve tespit edilebilecek büyüklüğe erişebileceği zamanın toplamından oluşmaktadır.

Eşitlik 3.10, bekleme zamanının aşırı doygunluk ile değişimini vermektedir. $\ln(\tau)$ ile $1/\ln^2(S)$ arasında çizilecek grafikten elde edilen doğru, farklı eğimlere sahip iki lineer kısımdan oluşmaktadır. Doğrulardan bir tanesi, yüksek aşırı doygunluk değerleri için homojen nükleasyonu temsil ederken, diğeri düşük aşırı doygunluklar için heterojen nükleasyonu temsil etmektedir. Homojen nükleasyon esas olarak aşırı doygunluğun fonksiyonu iken, heterojen nükleasyon ise, çözelti içerisinde bulunması muhtemel toz partiküllerinin veya kristalizör yüzeyi gibi etkilerin fonksiyonudur. Bu dış faktörler, heterojen nükleasyonda gerekli olan enerji bariyerinin homojen nükleasyon için gerekli enerji bariyerinden daha düşük olmasına yol açmaktadır. Bu sebeple, yüksek aşırı doygunluk değerleri için homojen nükleasyon hızı yüksek, düşük aşırı doygunluk değerleri için ise nükleasyon hızı düşüktür. Buna karşılık, düşük aşırı doygunluk değerleri için heterojen nükleasyon hızı yüksektir.

$\ln(\tau)$ ile $1/\ln^2(S)$ arasında çizilecek grafikten elde edilen doğruların eğimlerinden arayüzey gerilimi değeri hesaplanmaktadır. Arayüzey gerilimi çözelti içerisinde kristalizasyonun olabilirliğine işaret eden önemli bir termodinamik büyüklüktür. $\ln(\tau)$ ile $1/\ln^2(S)$ arasında çizilecek grafik yardımıyla hesaplanan nükleasyon parametreleri, Katkısız sodyum alüminat çözeltisi için Çizelge 4.1’de, 5 ppm Li katkısı için Çizelge 4.2’de, 10 ppm Li katkısı için Çizelge 4.3’de ve 20 ppm Li katkısı için ise Çizelge 4.4’de verildiği gibidir. Ayrıca, Katkılı ve farklı derişimlerde lityum katkılı sodyum alüminat çözeltileri için homojen ve heterojen nükleasyon durumlarında arayüzey gerilimlerinin değişimi Çizelge 4.5’de verildiği şekildedir.

Çizelge 4.1. Katkısız Sodyum Alüminat Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Değişimi

S	dGv, J/cm ³	dGv*, .J*10 ²¹	r.(m)*10 ¹⁰	i*	J(nüklei/s/cm ³)*10 ⁸
1,785	-57,791	3,242	2,992	2,095	16668,624
1,598	-46,740	4,956	3,700	3,961	8334,870
1,446	-36,793	0,938	2,301	0,952	5557,029
1,321	-27,748	1,649	3,050	2,219	4168,687

Çizelge 4.2. 5 ppm Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Değişimi

S	dGv, J/cm ³	dGv*, .J*10 ²¹	r.(m)*10 ¹⁰	i*	J(nüklei/s/cm ³)*10 ⁸
1,785	-57,791	3,242	2,992	2,095	1666912,139
1,598	-46,740	4,956	3,700	3,961	833511,834
1,446	-36,793	2,989	3,386	3,035	416573,643
1,321	-27,748	5,256	4,489	7,075	166606,893

Çizelge 4.3. 10 ppm Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Değişimi

S	dGv, J/cm ³	dGv*, .J*10 ²¹	r.(m)*10 ¹⁰	i*	J(nüklei/s/cm ³)*10 ⁸
1,785	-57,791	1,346	2,232	0,870	665055,405
1,598	-46,740	2,057	2,760	1,644	498772,416
1,446	-36,793	2,697	3,272	2,738	238070,690
1,321	-27,748	4,741	4,338	6,383	104150,218

Çizelge 4.4. 20 ppm Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Değişimi

S	dGv, J/cm ³	dGv*, .J*10 ²¹	r.(m)*10 ¹⁰	i*	J(nüklei/s/cm ³)*10 ⁸
1,785	-57,791	1,897	2,503	1,226	833209,780
1,598	-46,740	2,900	3,095	2,317	555444,187
1,446	-36,793	0,654	2,040	0,664	185210,667
1,321	-27,748	1,150	2,705	1,548	151553,493

Çizelge 4.5. Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Arayüzey Gerilimlerinin Değişimi

	Yüzey gerilimi homojen, mJ/m ²	Yüzey gerilimi heterojen, mJ/m ²
Katkısız	8,6468	4,2321
5 ppm Li	8,6468	6,2286
10 ppm Li	6,4504	6,0184
20 pm Li	7,2321	3,7535

Çizelge 4.1 – Çizelge 4.4’ den görüldüğü gibi, katkısız ve lityum katkılı sodyum alüminat çözeltilerinin nükleasyon hızları artan aşırı doymuluk değeri ile birlikte artmaktadır. Ayrıca, gerek katkısız ve gerek lityum katkılı sodyum alüminat çözeltileri için, beklenildiği şekilde, homojen nükleasyon için gerekli serbest enerji değişimi (enerji bariyeri), heterojen nükleasyon için gerekli enerji serbest enerji değişiminden (enerji bariyeri) daha düşüktür. Homojen nükleasyon için 57,79 J.cm⁻³ değerinden, heterojen nükleasyon için 27,748 J.cm⁻³ değerine kadar düşmektedir.

Kritik nükleli yarıçapı (r^*), homojen ve heterojen nükleasyon için, artan aşırı doymuluk değeri ile birlikte azalmaktadır. Ayrıca, artan lityum derişimi ile birlikte de azalma göstermektedir. Homojen nükleasyon için, 2,99.10⁻¹⁰ m değerinden, 20 ppm lityum katkısı için 2,507. 10⁻¹⁰ m değerine kadar azalma söz konusu iken, heterojen nükleasyon için, 3,05.10⁻¹⁰ m değerinden, 20 ppm lityum katkısı için 2,705.10⁻¹⁰ m değerine kadardır.

Kritik nükleide yer alan molekül sayısı (i^*), homojen ve heterojen nükleasyon için, artan aşırı doymuluk değeri ile birlikte azalmaktadır. Kritik nükleli çapındaki yukarıda bahsedilen değişim de bu sonucu teyit etmektedir.

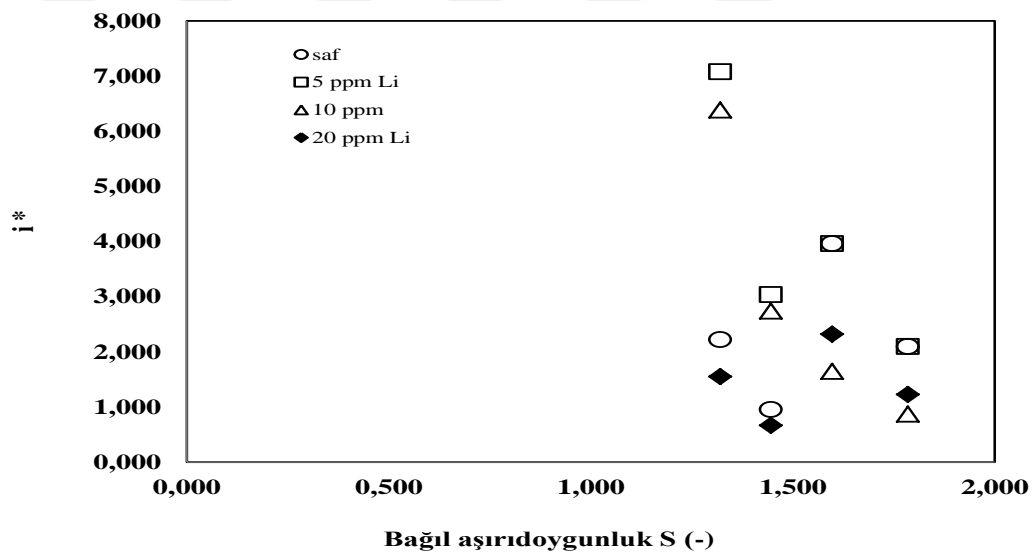
Kritik nükleli yarıçapının düşmesi ve kritik nükleide yer alan molekül sayısının azalması, nükleasyon hızının arttığına işaret etmektedir. Elde edilen sonuçlar bu durumu desteklemektedir. Katkısız ortam için nükleasyon hızı oldukça düşük değerlerdedir (homojen nükleasyon için; 16668,624 (nükleli/s/cm³)*10⁸, heterojen nükleasyon için 4168,687 (nükleli/s/cm³)*10⁸). Katkısız ortama kıyasla, 5 ppm lityum katkısı için yaklaşık 100 kat, 20 ppm lityum katkısı için ise yaklaşık 39 kat artış söz konusudur.

Çizelge 4.5’ de verilen arayüzey gerilimi değişimlerinden görüldüğü gibi, katkısız ve lityum katkılı durumda kristal-çözelti arayüzey gerilim değerleri, heterojen nükleasyon için homojen nükleasyona kıyasla daha düşük değerlerdedir. Bu durum,

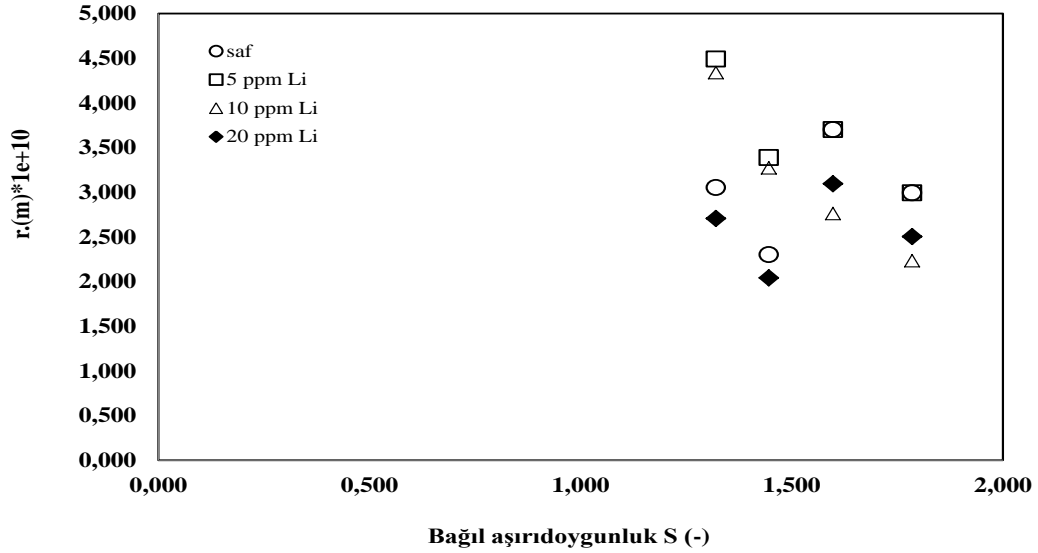
homojen nükleasyonun yüksek aşırı doyumluğa bağlılığı ve heterojen nükleasyonun toz veya kristalizör yüzeyi gibi dış parametrelere bağlılığı göz önüne alındığı zaman beklenen bir durumdur.

Çizelge 4.5' den, katkısız duruma kıyasla, artan lityum katkısı için arayüzey geriliminde görece bir azalma olduğu da görülmektedir. Arayüzey gerilimindeki azalma, çözelti içerisinde kristal yüzeyine gerçekleşen difüzyon işleminin ve dolayısıyla nükleasyonun hızlanmasına sebep olmaktadır.

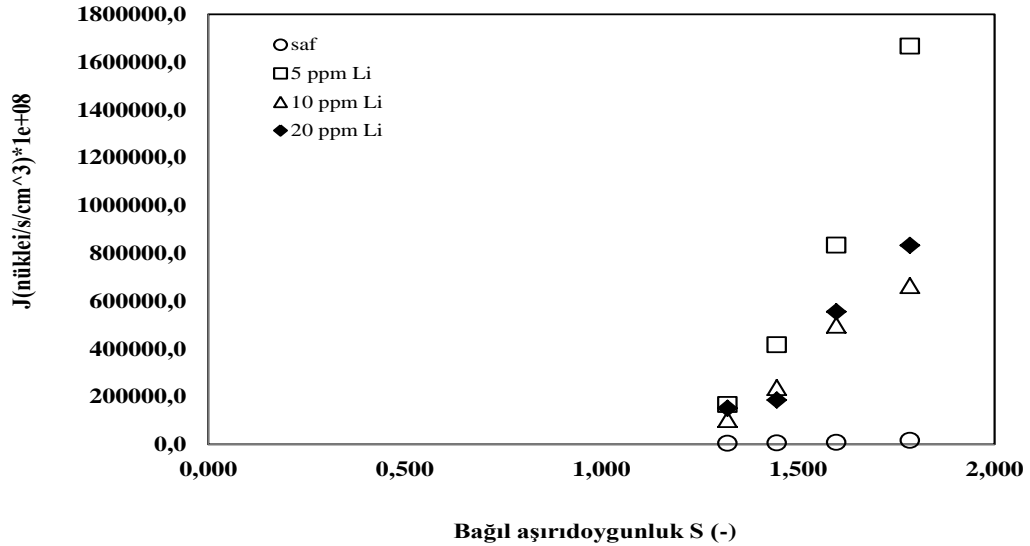
Katkısız ve lityum katkılı sodyum alüminat çözeltilerinin farklı aşırı doyumluk değerleri için nükleasyon sabitleri; kritik nükleide yer alan molekül sayısı (i^*), kritik nüklele çapı (r^*) ve nükleasyon hızının (J)' değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verildiği gibidir.



Şekil 4.7. Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Farklı Aşırı Doyumluk Değerleri İçin Kritik Nükleide Yer Alan Molekül Sayısının (i^*) Değişimi



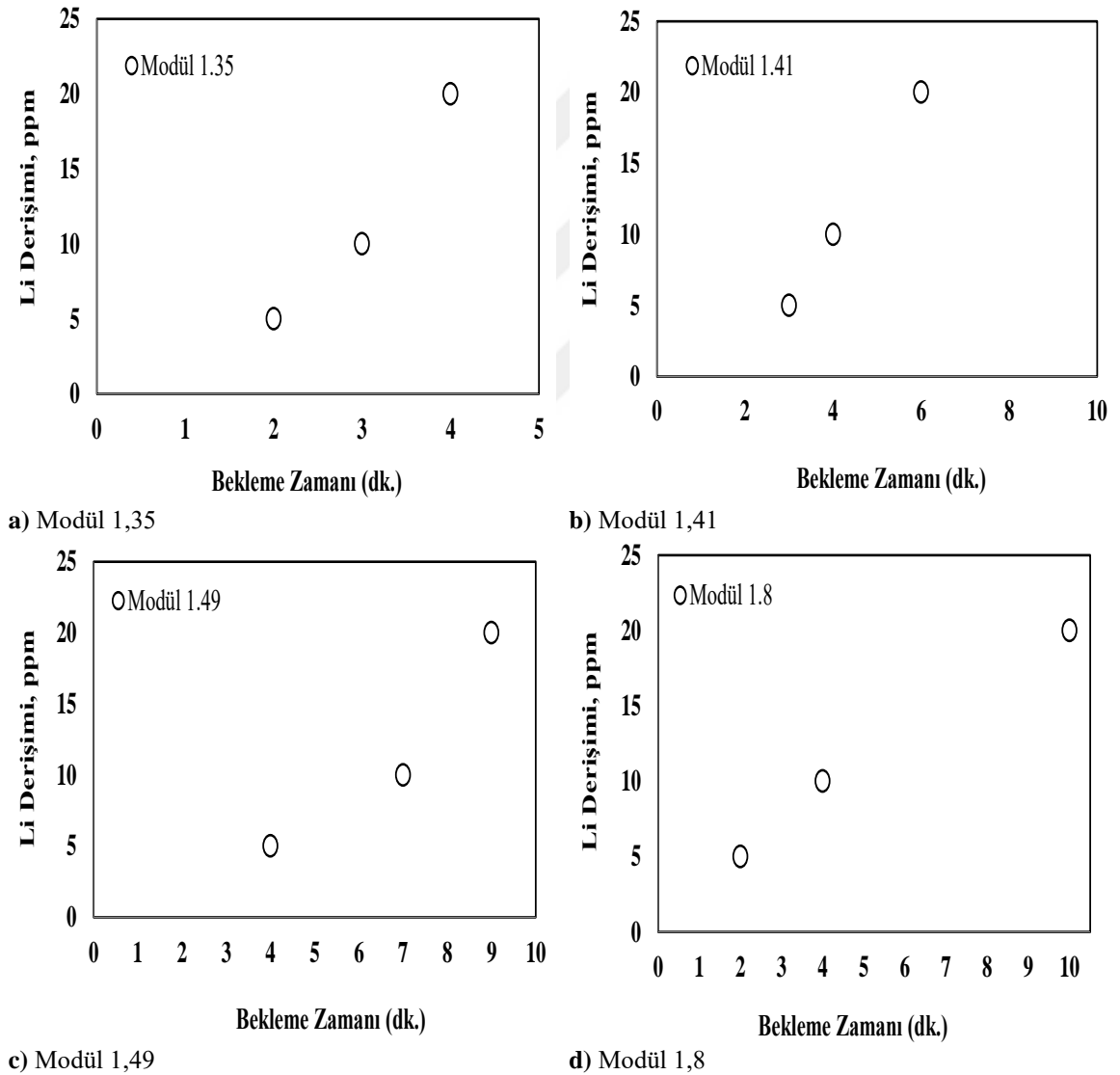
Şekil 4.8. Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Farklı Aşırı Doygunluk Değerleri İçin kritik nükle çapının (r^*) Değişimi



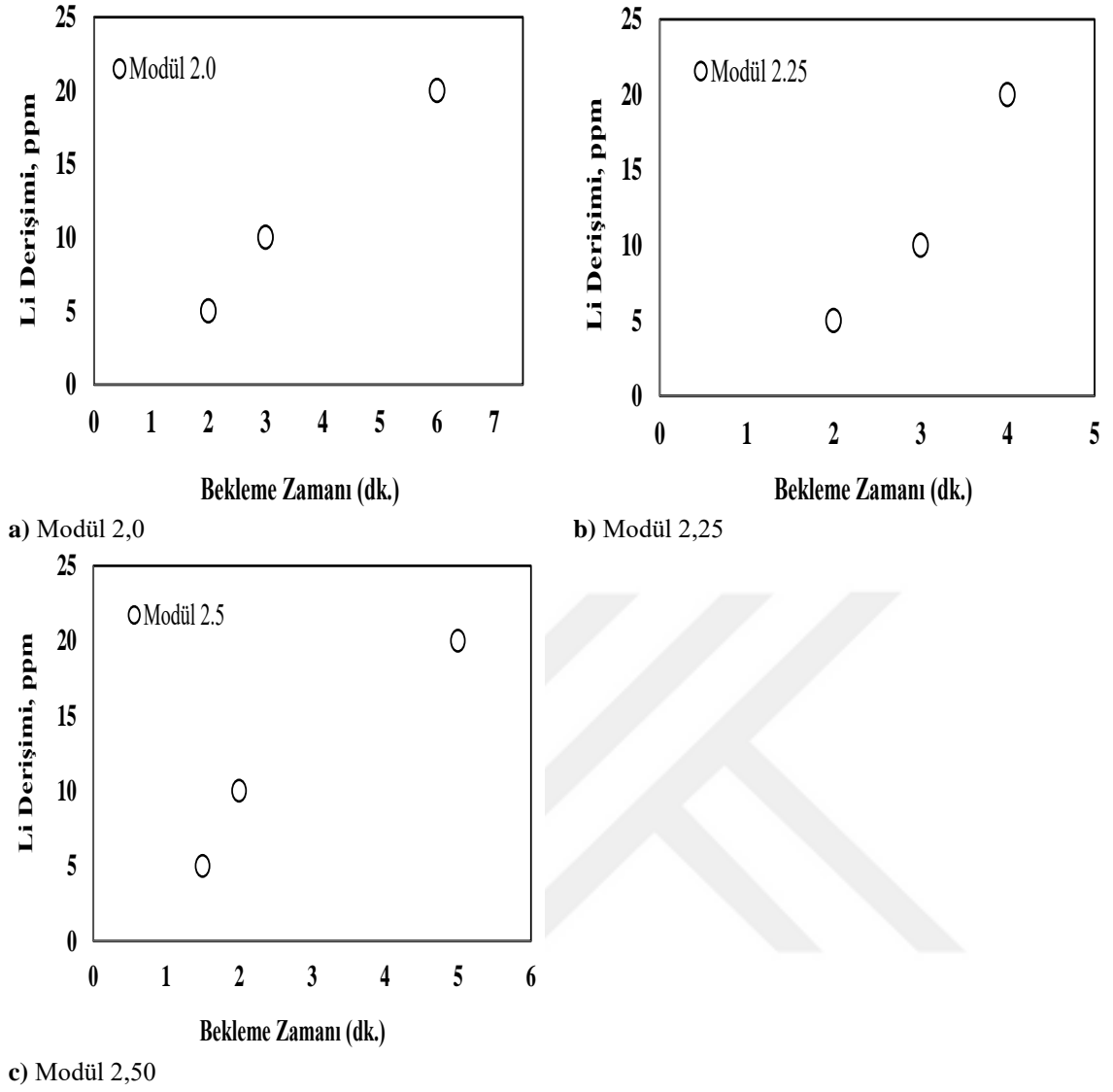
Şekil 4.9. Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Farklı Aşırı Doygunluk Değerleri İçin Nükleasyon hızının (J) Değişimi

Çalışmanın son kısmında, farklı modül B değerlerine sahip sodyum alüminat çözeltilerinin bekleme zamanları üzerine lityum katkısının etkisi sabit bir aşırı soğutma değeri ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$) için incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verildiği gibidir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’den görüldüğü gibi, 1,35 ile 2,50 aralığındaki tüm modül B değerleri için, lityum katkısı, katkısız ortama kıyasla, bekleme zamanlarını önemli ölçüde düşürmektedir. Düşük ve yüksek modül B değerleri için bekleme zamanı, 6-7 dakikanın altına inmektedir. Modül B 1,49 ve modül B 1,8 için ise 10 dakikanın altına inmektedir.

Bu durumun muhtemel sebebi, değişen modül B değerleri ve dolayısıyla, alüminyum hidroksit derişimindeki değişim sonucu çözelti içerisinde oluşan alüminyum kompleksinin yapısının farklı olmasıdır. Ortaya çıkan kompleks yapının iyonlaşma şekli çözelti kararlılığı ve elektriksel iletkenlik değerlerini doğrudan etkilemektedir. Düşük modül B değerleri için sodyum hidroksit miktarının görece olarak alüminyum miktarından düşük olması çözelti içerisinde $Al(OH)_4^-$ kompleksinin oluşumuna yol açmaktadır. Çözeltinin elektriksel iletkenliği $Al(OH)_4^-$ kompleksinin iyonlaşması sırasında çözelti içerisine OH^- iyonu vermesinden kaynaklanmaktadır (Liu ve ark., 2015).

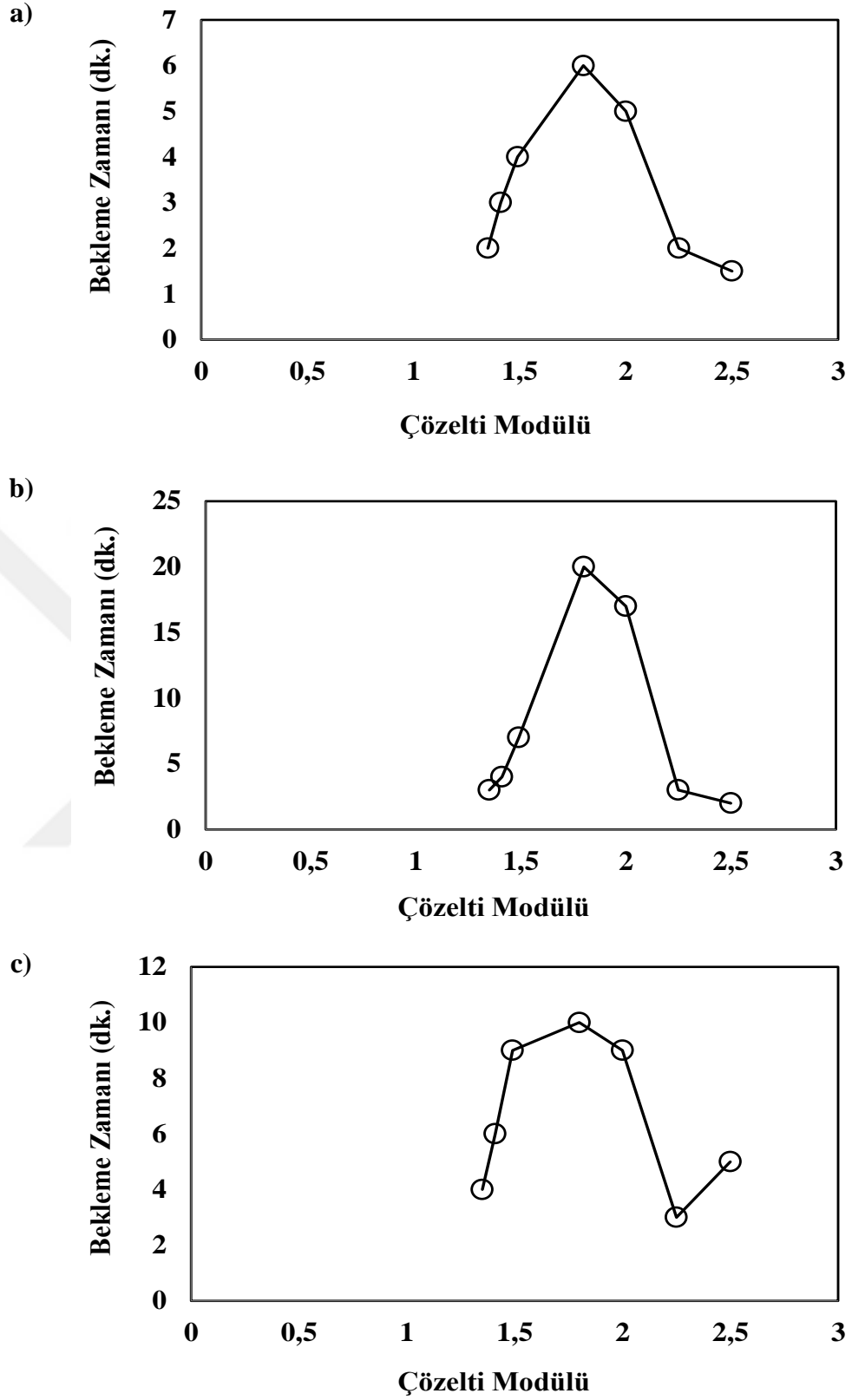


Şekil 4.10. 1,35-1,8 modül değerlerine sahip sodyum alüminat çözeltilerinin bekleme zamanları üzerine lityum katkısının etkisi



Şekil 4.11. 2,0-2,5 modül değerlerine sahip sodyum alüminat çözeltilerinin bekleme zamanları üzerine lityum katkısının etkisi

Çözelti modülü bekleme zamanı arasındaki değişiminin farklı lityum katkı durumları için değişimleri Şekil 4.12’ de verildiği gibidir. Şekil 4.12’den görüldüğü gibi, modül B değerinin artışı ile birlikte bekleme zamanları önce yükselmekte, ardından ise azalmaya başlamaktadır. En yüksek bekleme süreleri, çözelti içerisindeki lityum derişiminden bağımsız olarak, çözelti modülünün 1,8 olduğu durumda elde edilmiştir. Düşük ve yüksek modül B değerleri için ise, bekleme zamanları düşük değerler almaktadır. Bu duruma çözelti içerisinde alüminyum hidroksit derişimine bağlı olarak oluşan kompleks yapının türünün yol açtığı ileri sürülmektedir (Liu ve ark., 2015).



Şekil 4.12. Bekleme zamanı ile çözelti modülü arasındaki değişim a) 5ppm Li b) 10 ppm Li c) 20 ppm Li

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Sodyum alüminat çözeltisinden alüminyum hidroksit kristalizasyonu üzerine lityum varlığının etkisinin araştırıldığı bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Çözelti içerisinde lityum varlığı söz konusu değilken iletkenlik değeri azalan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır. Lityum varlığında ise, lityum ile alüminyum hidroksit reaksiyonu sonucu oluşan $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X.nH}_2\text{O}$ bileşiğinden kaynaklandığı düşünülen çözelti kararlılığındaki azalmanın bir sonucu olarak iletkenlik değeri önce düşmekte, ardından tekrar yükselmektedir.
- İletkenlik değişiminden yararlanılarak belirlenen bekleme zamanları katkısız sodyum alüminat çözeltisi için verilen aşırı soğuma miktarına bağlı olarak 100 – 400 dakika aralığında değişmektedir. 5 – 20 ppm arasında değişen lityum varlığında ise, en yüksek bekleme zamanı 10 ppm lityum için 20 dakika olarak tespit edilmiştir. Klasik nükleasyon teorisine göre yapılan hesaplamalar sonucu, lityum varlığında, katkısız ortama kıyasla kritik nüklei yarıçapının düştüğü, kritik nükleideki molekül sayısının azaldığı ve nükleasyon hızının arttığı belirlenmiştir. Katkısız ortamda nükleasyon hızları homojen nükleasyon için $16668,624 (\text{nüklei/s/cm}^3) \cdot 10^{-8}$, heterojen nükleasyon için $4168,687 (\text{nüklei/s/cm}^3) \cdot 10^{-8}$ olarak bulunmuştur. 5 ppm lityum varlığında ise homojen nükleasyon için $1666912,139 (\text{nüklei/s/cm}^3) \cdot 10^{-8}$, heterojen nükleasyon için $166606,893 (\text{nüklei/s/cm}^3) \cdot 10^{-8}$ olarak bulunmuştur. 5 ppm için, katkısız ortama kıyasla, nükleasyon hızındaki artış yaklaşık 100 kat iken, 20 ppm için yaklaşık olarak 39 kat artış söz konusudur.
- Katkısız ve lityum katkılı durumda kristal çözelti arayüzey gerilim değerleri heterojen nükleasyon için homojen nükleasyona kıyasla daha düşük değerde bulunmuştur. Homojen nükleasyon için arayüzey gerilimi katkısız ortamda $8,6468 \text{ mJ/m}^2$, 20 ppm lityum varlığında ise $7,2321 \text{ mJ/m}^2$ olarak hesaplanmıştır. Heterojen nükleasyon için arayüzey gerilimi katkısız ortamda $4,2321 \text{ mJ/m}^2$, 20 ppm lityum varlığında ise $3,7535 \text{ mJ/m}^2$ olarak hesaplanmıştır.
- Farklı modül değerlerindeki sodyum alüminat çözeltilerinin bekleme zamanları lityum varlığında düşük ve yüksek modüle sahip çözeltiler için 6 – 7 dakika aralığında bulunmuştur. Modül 1,49 ve 1,8 için ise maksimum 10 dakikalık bekleme süreleri elde edilmiştir.

5.2. Öneriler

Yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşen boksit cevheri ve sodyum hidroksit reaksiyonu sonucu ele geçen sodyum alüminat çözeltisi içerisindeki lityum varlığı 5 ppm gibi düşük değerlerde olması durumunda dahi, kristalizasyona giden çözeltinin kararlılığını düşürmekte ve nükleasyonun kristalizasyon öncesi başlamasına sebep olmaktadır. Ayrıca kontrollü şekilde yapılması gereken kristalizasyon işlemini, nükleasyon hızını arttırdığı için zorlaştırmaktadır. Ürün alüminyum hidroksit kristallerinin yapısına katıldığından dolayı ürünün safsızlık içeriğini de arttırmaktadır.

Bu sebeple kristalizasyona verilecek çözelti dinlendirme tanklarında ince aş kristali varlığında bekletilmeli, lityum çökmesinin gerçekleşmesinin ardından kristalizasyona alınmalıdır.



KAYNAKLAR

- AddaiMensah, J., 1997, Surface and structural characteristics of gibbsite precipitated from pure, synthetic Bayer liquor, *Minerals Engineering*, 10 (1), 81-96.
- Arslan, S., 2016, ETİ Alüminyum A.Ş. Kırmızı Çamurunun Susuzlandırma Performansının Artırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.
- Atalay, Z., 2006, Yabancı İyonların Struvit Çöktürmesi Kinetiği Üzerine Etkilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.
- Baygül, M., 2017, Eti Alüminyum Fabrikası Alüminyum Hidroksit Üretim Prosesinden Lityumun Ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.
- Bhattacharya, I. N., Pradhan, J. K., Gochhayat, P. K. ve Das, S. C., 2002, Factors controlling precipitation of finer size alumina trihydrate, *International Journal of Mineral Processing*, 65 (2), 109-124.
- Biröl, B. ve N., S. M., 2006, Alüminyum Hidroksit ve Aktif Alüminaller, *Yıldız Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Blanks, K. A., 2000, Novel synthesis of gibbsite by laser-stimulated nucleation in supersaturated sodium aluminate solutions, *Journal of Crystal Growth*, 220 (4), 572-578.
- Brown, N., 1972, Secondary nucleation of aluminium trihydroxide in seeded caustic aluminate solutions, *Journal of Crystal Growth*, 16 (2), 163-169.
- Brown, N., 1975, A quantitative study of new crystal formation in seeded caustic aluminate solutions, *Journal of Crystal Growth*, 29 (3), 309-315.
- Browne, G. ve Finn, C., 1981, The effects of aluminum content, temperature and impurities on the electrical conductivity of synthetic bayer liquors, *Metallurgical Transactions B*, 12 (3), 487-492.
- Ceyhan, A. A., 2006, Kristal Büyümesi ve Çözünmesi Üzerine Ortak İyon Etkisi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Ceyhan, A. A., Baytar, O. ve Pehlivan, E., 2014, Effects of different gas phases and gas bubbles on the nucleation kinetics, *Acta chimica Slovenica*, 61 (2).
- Çelikel, B., 2017, Alümina Üretiminde Enerji Tüketim Basamaklarının Optimizasyonu Yüksek Lisans Tezi, *Necmettin Üniversitesi*, Konya.
- Demir, G. K., 2017, Bayer Prosesine Kireç Kullanımının Etkisinin Araştırılması ve ETİ Alüminyum Tesislerinde Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, *Necmettin Erbakan Üniversitesi*, Konya.
- Demirci, M., 2011, 5. Alüminyum Sempozyumu Açılış Bildirisi, *Dünya Alüminyum Üretiminde Türkiye'nin Yeri*.
- Eskier, U., 2019, Boksit Kullanım Alanları, <https://www.makaleler.com/boksit-nedir-ozellikleri-kullanimi>:
- Güzel, G., 2006, Lityum ve Borca Zengin Bazı Kimyasal Bileşiklerin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin XRD İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir.
- Hacıoğlu, S., 2007, Alümina Üretiminde Seydişehir Boksitinin Öğütme Boyutunun Ekstraksiyon Verimine ve Süresine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Ankara.
- Harris, D. R., Keir, R. I., Prestidge, C. A. ve Thomas, J. C., 1999, A dynamic light scattering investigation of nucleation and growth in supersaturated alkaline sodium aluminate solutions (synthetic Bayer liquors), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154 (3), 343-352.
- Hayrapetyan, S., Mangasaryan, L., Tovmasyan, M. ve Khachatryan, H., 2006, Precipitation of aluminum hydroxide from sodium aluminate, by treatment with formalin, and preparation of aluminum oxide, *Acta chromatographica*, 16, 192.

- İzgi, N., 2011, Alüminyumun Geri Dönüştürülmesi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Kaya, M., 2018, Büyüme ve çözünmede saçılım gösteren maddelerin büyüme ve çözünme hızlarının durgun ortam tek kristal sisteminde farklı bir yaklaşımla incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Kimya, P.-d., 2019, Alüminyum Hidroksit, <https://www.pl-desskimya.com.tr/urundetay.asp?UrunID=12&GrupID=0>:
- Kirchner, S., Teychene, S., Boualleg, M., Dandeu, A., Frances, C. ve Biscans, B., 2015, Effect of precipitation process parameters on boehmite properties: In situ optical monitoring, *Chemical Engineering Journal*, 280, 658-669.
- Kutluay, S., 2018, Borik Asit ve Boraks Pentahidrat Bileşiklerinin Kristalizasyon İle Üretim Şartlarının CMSMPR Sisteminde Optimizasyonu ve Kekleşmenin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.
- Li, H., Addai-Mensah, J., Thomas, J. C. ve Gerson, A. R., 2005a, The influence of Al (III) supersaturation and NaOH concentration on the rate of crystallization of Al (OH) 3 precursor particles from sodium aluminate solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 (2), 511-519.
- Li, H., Lu, H. X., Wang, S., Jia, J. F., Sun, H. W. ve Hu, X., 2009a, Preparation of a nano-sized alpha-Al₂O₃ powder from a supersaturated sodium aluminate solution, *Ceramics International*, 35 (2), 901-904.
- Li, H. X., Addai-Mensah, J., Thomas, J. C. ve Gerson, A. R., 2005b, The crystallization mechanism of Al(OH)(3) from sodium aluminate solutions, *Journal of Crystal Growth*, 279 (3-4), 508-520.
- Li, J., Prestidge, C. A. ve Addai-Mensah, J., 2000, Viscosity, density, and refractive index of aqueous sodium and potassium aluminate solutions, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45 (4), 665-671.
- Li, J., Yin, Z. L., Ding, Z. Y., Liu, W., Wei, T. R., Chen, Q. Y. ve Zhang, W. Y., 2016, Homogeneous nucleation of Al(OH)(3) crystals from supersaturated sodium aluminate solution investigated by in situ conductivity, *Hydrometallurgy*, 163, 77-82.
- LI, X.-b., Li, Y., ZHOU, Q.-s., LIU, G.-h. ve PENG, Z.-h., 2012, Thermodynamic model for equilibrium solubility of gibbsite in concentrated NaOH solutions, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22 (2), 447-455.
- Li, X.-b., Zhao, D.-f., Yang, S.-s., Wang, D.-q., Zhou, Q.-s. ve Liu, G.-h., 2014a, Influence of thermal history on conversion of aluminate species in sodium aluminate solution, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24 (10), 3348-3355.
- Li, X. B., Zhao, D. F., Yang, S. S., Wang, D. Q., Zhou, Q. S. ve Liu, G. H., 2014b, Influence of thermal history on conversion of aluminate species in sodium aluminate solution, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24 (10), 3348-3355.
- Li, Y., Zhang, Y. F., Yang, C. ve Zhang, Y., 2009b, Precipitating sandy aluminium hydroxide from sodium aluminate solution by the neutralization of sodium bicarbonate, *Hydrometallurgy*, 98 (1-2), 52-57.
- Liu, G. H., Li, Z., Qi, T. G., Zhou, Q. S., Peng, Z. H. ve Li, X. B., 2015, Continuous changes in electrical conductivity of sodium aluminate solution in seeded precipitation, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (12), 4160-4166.

- Liu, W., Yin, Z. L., Ding, Z. Y., Wei, T. R., Huang, J. ve Zhang, P. M., 2016, Kinetics investigation on the decomposition process of supersaturated sodium aluminate solution using UV spectroscopy, *Journal of Molecular Liquids*, 223, 955-959.
- Ma, S. H., Zheng, S. L., Xu, H. B. ve Zhang, Y., 2007, Spectra of sodium aluminate solutions, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17 (4), 853-857.
- Mejdell, G. T. ve Kjolberg, S. A., 1977, Process for precipitation of aluminum hydroxide from aluminate solution, Google Patents.
- Misra, C., 1970, Solubility of aluminium trihydroxide (hydrargillite) in sodium hydroxide solutions, SOC CHEMICAL INDUSTRY 14 BELGRAVE SQUARE, LONDON SW1X 8PS, ENGLAND: 619-&.
- Moolenaar, R. J., Evans, J. C. ve McKeever, L., 1970, Structure of the aluminate ion in solutions at high pH, *The Journal of Physical Chemistry*, 74 (20), 3629-3636.
- MTA, G. M., 2019, Türkiye Maden Yatakları Haritaları, <http://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/maden-yataklari>:
- Nyvtl, J., 1984, Kinetics of industrial crystallization, Elsevier Science Pub. Co., Inc.[distributor], p.
- Nyvtl, J. ve Ulrich, J., 2008, Admixtures in crystallization, John Wiley & Sons, p.
- O'hare, D. M., Fogg, A. M. ve Parkinson, G. M., 2002, Process for removing impurities from bauxite, Google Patents.
- Panias, D., 2004, Role of boehmite/solution interface in boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions, *Hydrometallurgy*, 74 (3-4), 203-212.
- Rasmussen, D. H., Brancewicz, C., Das, B., Graeffe, M., Rosenholm, J. ve Toscano, A., 2001, Precipitation of nanoscale aluminum hydroxide particles, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 22 (5), 491-498.
- Rossiter, D., Fawell, P., Ilievski, D. ve Parkinson, G., 1998, Investigation of the unseeded nucleation of gibbsite, Al (OH) 3, from synthetic bayer liquors, *Journal of Crystal Growth*, 191 (3), 525-536.
- Ruan, S., Shi, L. N., Li, J. ve Gerson, A. R., 2016, Mechanism and kinetics of gibbsite-seeded sodium aluminosilicate crystallisation from synthetic spent Bayer liquor, *Hydrometallurgy*, 163, 1-8.
- Sertbaş, A. K., 2008, Potasyum Dihidrojen Fosfatın Nükleasyonunun İletkenlik Takibi İle İncelenmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Sipos, P., Bodi, I., May, P. ve Hefter, G., 1997, The ionic product of water in concentrated tetramethylammonium chloride solutions, *Talanta*, 44 (4), 617-620.
- Skoufadis, C., Panias, D. ve Paspaliaris, I., 2003, Kinetics of boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions, *Hydrometallurgy*, 68 (1-3), 57-68.
- Şahin, Ö., 1999, Yüzey yükünün kristalizasyon kinetiğine etkisi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Veesler, S. ve Boistelle, R., 1993, About supersaturation and growth rates of hydrargillite Al (OH) 3 in alumina caustic solutions, *Journal of Crystal Growth*, 130 (3-4), 411-415.
- Wang, D. G., Guo, F., Chen, J. F., Liu, H. ve Zhang, Z. T., 2006, Preparation of nano aluminium trihydroxide by high gravity reactive precipitation, *Chemical Engineering Journal*, 121 (2-3), 109-114.
- Wang, Y.-j., Zhai, Y.-c. ve Tian, Y.-w., 2004, Mathematical model on surface tension of aluminate solution, *NONFERROUS METALS-BEIJING-*, 56 (3), 60-62.

- Wesolowski, D. J., 1992, Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: I. The solubility of gibbsite in the system Na-K-Cl-OH-Al (OH)₄ from 0 to 100 C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (3), 1065-1091.
- Wilhelmy, R. B., 1990, Control of form of crystal precipitation of aluminum hydroxide using cosolvents and varying caustic concentration, Google Patents.
- Yamada, K., Harato, T., Kato, H. ve Shiozaki, Y., 1982, Process for producing coarse grains of aluminum hydroxide, Google Patents.
- Zambo, J., 1986, Structure of sodium aluminate liquors; molecular model of the mechanism of their decomposition, *Light Metals 1986.*, 2, 199-215.
- Zeng, J. S., Yin, Z. L. ve Chen, Q. Y., 2007, Intensification of precipitation of gibbsite from seeded caustic sodium aluminate liquor by seed activation and addition of crown ether, *Hydrometallurgy*, 89 (1-2), 107-116.
- Zhang, Y., Zheng, S. L., Du, H., Xu, H. B., Wang, S. N. ve Zhang, Y., 2009, Improved precipitation of gibbsite from sodium aluminate solution by adding methanol, *Hydrometallurgy*, 98 (1-2), 38-44.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Halil İbrahim TEMİZ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Rize 31/07/1992
Telefon : 05387651388
Faks :
e-mail : chemist1711@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Rami Atatürk Lisesi, Eyüp, İstanbul	2010
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2015
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Üniversitesi, Selçuklu, Konya	Devam Ediyor
Doktora	:	

UZMANLIK ALANI

Kristalizasyon

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

A. Abdullah CEYHAN, Halil İbrahim TEMİZ, Farklı Modül Değerlerine Sahip Alüminyum Hidroksit Çözeltilerinin Bekleme Zamanları Üzerine Lityumun Etkisi, INSAC2019 (International Science and Academic Congress) 19-20 Nisan 2019, Konya

