



**İKİ AŞAMALI LIÇ İLE BOKSİT CEVHERİNDEN
ALÜMİNYUM (Al) EKSTRAKSİYONU**

ASLIHAN CAM

Yüksek Lisans Tezi

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Bilim Dalı: Üretim Metalurjisi

Danışman: Doç. Dr. M. Deniz TURAN

ELAZIĞ- 2019

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ AŞAMALI LİÇ İLE BOKSİT CEVHERİNDEN ALÜMİNYUM (Al)
EKSTRAKSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslıhan CAM

(161130102)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Temmuz 2019

Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Ekim 2019

Tez Danışmanı : Doç. Dr. M. Deniz TURAN (Fırat Üniv.) 
Diğer Jüri Üyeleri : Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BOYRAZLI (Fırat Üniv.) 
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BİRİNCİ (İnönü Üniv.) 

EKİM-2019

ÖNSÖZ

Tez çalışmasının her aşamasında, tezin yürütülmesinde ve bitimine kadar her türlü öneri ve desteklerini esirgemeyen, zor zamanlarda her daim yanımda olan ve sabırla anlayış gösteren kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. M. Deniz TURAN'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Tez çalışması boyunca laboratuvar imkânlarını esirgemeyen ve destekte bulunan Kimya Mühendisliği Bölümü, Dr. Araştırma Görevlisi Sayın Hasan ASLANOĞLU'na ve Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında her türlü destekte bulunan Öğretim Görevlisi Sayın Zeynel Abidin SARI'ya, Yüksek Mühendis Sayın Hasan NİZAMOĞLU'na ve Yüksek Mühendis Erdoğan KARİP'e sonsuz teşekkürler sunarım.

Hayatım boyunca bana inanan, güvenen ve aldığım her kararın arkasında durup, beni sorgulamadan maddi-manevi desteklerini esirgemeyen, özellikle eğitim hayatımda sınırsız emek ve çaba gösteren Babam Mahmut DEMİRASLAN'a, dualarıyla beni güçlü kılan Annem Dursun DEMİRASLAN ve Babaannem Asiye DEMİRASLAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Tez süresince manevi desteklerini esirgemeyen kardeşlerim Mehmet ve Üzeyir DEMİRASLAN'a ve kendisi küçük kalbi büyük olan kız kardeşim Eylül Azra DEMİRASLAN'a sonsuz sevgilerimi sunarım.

Tezimin son ve en zorlu zamanlarında hayatıma giren, manevi açıdan beni güçlü kılan ve motivasyonumu artıran çok kıymetli eşim Şahin CAM'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) tarafından MF.18.47 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Çalışma aşamasında gerekli olan malzemelerin temini konusunda destek olan FÜBAP birimine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarında kullanmış olduğum boksit cevherinin temin edilmesinde destek olan Konya Seydişehir Alüminyum Üretim Tesisi Genel Müdürlüğüne teşekkür ederim.

Aslıhan CAM

ELAZIĞ-2019

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
ABSTRACT	VII
TABLolar LİSTESİ	IX
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Alüminyumun Tarihçesi ve Özellikleri	3
2.2. Alüminyumun Kullanım Alanları.....	5
2.3. Alüminyum Alaşımları ve Kullanımı	7
2.3.1. Katkı Elementlerinin Alüminyuma Etkileri	7
2.3.2. Isıl İşlem Uygulanamayan Alüminyum Alaşımları.....	8
2.3.3. Isıl İşlem Uygulanan Alüminyum Alaşımları	8
2.4. Dünyada ve Türkiye’de Alüminyum Sektörü	9
2.5. Boksit.....	10
2.5.1. Boksit Mineralleri.....	12
2.5.2. Boksit Cevherinde Bulunan Başlıca Safsızlıklar ve Etkileri	13
2.5.3. Dünyada ve Türkiye’de Boksit Rezervleri	14
3. ALÜMİNYUM ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	16
3.1. Boksitin Hidrometalurjik Olarak Çözündürülmesi	16
3.1.1. Bazik Çözündürme Yöntemleri	16
3.1.2. Asidik Çözündürme Yöntemleri.....	21
3.2. Elektrotermik Yöntemler	26
3.3. Sinter Yöntemleri	28
3.4. Kırmızı Çamur.....	30
3.4.1. Kimyasal Bileşimi	31
3.4.2. Mineralojik Bileşimi.....	32

3.4.3. Boksit Artığı Miktarı	32
3.4.4. Kırmızı Çamurun Çevreye Etkileri.....	33
4. LİTERATÜR ÖZETİ.....	34
5. MATERYAL VE METOT	49
5.1. Boksit Cevheri Temini, Hazırlanması ve Karakterizasyonu	49
5.2. Deneysel Metot.....	52
6. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	58
6.1 Teorik Temeller	58
6.2. Birinci Etap Liç Çalışması	62
6.2. 1.Birinci Etap Liç Bakiyesinin Karakterizasyonu	70
6.3. İkinci Etap Liç Çalışması	73
7. SONUÇLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ	94

ÖZET

Dünyada alüminyumun kaynağı olarak çok sayıda mineraller bulunmaktadır, ancak en yaygın hammadde boksittir. Boksit, başta alüminyum oksit olmak üzere pek çok mineralin karışımından meydana gelmiş bir mineral grubunun adıdır. Boksit cevherinin bünyesinde % 50'nin üzerinde alümina varsa, yüksek kaliteli olarak kabul edilir.

Boksitten alüminyum üretiminin temelinde hidrometalurjik bir uygulama söz konusudur (Bayer Prosesi). Söz konusu proses boksitin basınçlı bir reaktör sistemi içerisinde NaOH ile liçini kapsamaktadır. Liç işlemi sonucu elde edilen çözeltiden, önce alüminyum hidroksit kristalleri elde edilir ve filtrasyon-kalsine işlem basamaklarından sonra elde edilen Al_2O_3 'den alüminyum üretmek amacıyla elektrolitik indirgeme hücrelerine beslenir. Ancak Bayer prosesinde alüminyum üretimi sırasında fazla miktarda kırmızı çamur oluşması, çevresel açıdan risk taşınması, büyük depolama sahalarına ihtiyaç duyması, silis modülü düşük cevherlerin aşırı reaktan tüketmesi, çoklu reaktör sisteminde uzun liç sürelerine ihtiyaç duyması gibi bazı problemlerin zamanla oluşması söz konusudur.

Bu çalışmada, Seydişehir/Konya Alüminyum A.Ş'den temin edilen boksit cevherinden metallerin ekstraksiyonu iki etaplı bir liç işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Birinci etap liç çalışmasında boksit cevheri oksalik asit varlığında atmosferik şartlarda liç edilerek liç parametreleri optimize edilmiştir. Birinci etap liç çalışmasında organik asit olan oksalik asidin demir üzerinde seçimli bir çözünürlüğe sahip olması ve aynı zamanda boksit yapısında bulunan ve refrakter özellikteki alüminyum yapısını etkilememesi özelliğinden faydalanarak seçimli bir liç işleminin gerçekleştirildiği söylenebilir. Birinci etap liç işleminde en uygun liç şartları; 110 g/l $H_2C_2O_4$ derişimi, 85 °C liç sıcaklığı, 120 dk liç süresi, 25:1 ml/g sıvı-katı oranı ve 400 dev/dk karıştırma hızı olarak belirlendi. En uygun liç şartlarında yapılan deneylerde metal ekstraksiyon verimleri % 2.82 Al, % 82.7 Fe ve % 55.54 Ti olarak belirlendi. Birinci etap liç bakiyesi karakterize edildi ve ikinci etap liç çalışmalarında alüminyumun geri kazanılması amacıyla kullanıldı. Birinci etap liç bakiyesinin kimyasal analiz sonucu liç bakiyesinin % 71.61 Al_2O_3 , % 1.71 Fe_2O_3 , % 2.82 TiO_2 ve % 8.42 SiO_2 'den oluştuğu belirlendi.

İkinci etap liç çalışmalarında en iyi sonuçlar basınçlı bir reaktör sisteminde NaOH varlığında yürütülen deneysel çalışmalarda elde edildi. İkinci etap liç çalışmasında en uygun liç şartları; 3-5 M NaOH, 165 °C liç sıcaklığı, 15-60 dk liç süresi, 4.03 bar basınç, 400 dev/dk karıştırma hızı ve

25 ml/g sıvı-katı oranı olarak belirlendi. Bu şartlarda demir katıda kalmak üzere yaklaşık % 70 Al ekstraksiyonu elde edildi.

Anahtar kelimeler: Boksit, hidrometalurji, oksalik asit liçi, basınç liçi, alüminyum, Bayer prosesi, seçimli ekstraksiyon.



ABSTRACT

ALUMINUM (Al) EXTRACTION FROM BOXIDE ORE WITH TWO STAGE LEACH

There are various minerals in the world from which aluminum can be obtained, but the most common raw material is bauxite. Bauxite is a mineral composed of a mixture of many minerals, especially aluminum oxide. If there is more than 50% alumina in the bauxite ore, it is considered as high quality.

Aluminum production from bauxite is based on hydrometallurgical techniques (Bayer Process). The process involves leaching of bauxite with NaOH in a pressurized reactor system. First, aluminum hydroxide crystals are obtained from leaching solution and it feeds to electrolytic reduction cells in order to produce aluminum from Al_2O_3 obtained after filtration-calcined process steps. However, there are some problems occur with time in the Bayer process such as excessive red sludge formation during aluminum production, environmental risk, need of large storage areas, excessive consumption of low-modulus ores and low leaching times in multiple reactor systems.

In this study, extraction of metals from bauxite which supplied from Seydişehir Alüminyum I.C was carried out with two step leaching process. In the first stage leaching study, bauxite ore was leached under atmospheric conditions in the presence of oxalic acid and leaching parameters were optimized. In the first stage leaching study, it can be said that a selective leaching process is performed based on using oxalic acid as organic acid that have selective solubility on iron, however, it is not affect aluminum in bauxite structure that has refractory properties. Optimum leaching conditions in the first stage leaching process were determined as 110 g / l $H_2C_2O_4$, leaching temperature of 85 °C, 120 min leaching time, 25: 1 ml/g liquid-solid ratio and stirring speed of 400 rpm.

Leaching efficiencies under optimum leaching conditions were determined as 2.82% Al, 82.7% Fe and 55.54% Ti. The first stage leach residue was characterized and it was used to recover aluminum in leaching operations on the second stage leaching. As a result of the chemical analysis of the leach residue of the first stage, it was determined to be 71.61% Al_2O_3 , 1.71% Fe_2O_3 , 2.82% TiO_2 and 8.42% SiO_2 .

In the second stage leaching studies, the best results were obtained in experimental studies conducted in the presence of NaOH in a pressurized reactor system. In the second stage leaching, optimum leaching conditions were determined as 3-5 M NaOH, 165 °C of leaching temperature, 10-60 min of leaching time, 4.03 bar pressure, 400 rpm of mixing speed and 25 ml/g of liquid-solid ratio. Under these conditions, while approximately 70% Al extraction was obtained, iron remained in solid.

Keywords: Bauxite, hydrometallurgy, oxalic acid leaching, pressure leaching, aluminum, Bayer process, selective extraction.



TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Alüminyumun özellikleri	5
Tablo 2.2. Boksitin ortalama kimyasal bileşimi	11
Tablo 2.3. Boksit mineralleri ve bazı fiziksel özellikleri.....	1311
Tablo 2.4. 2010 yılı verilerine göre boksit rezervleri açısından en zengin ülkeler.....	15
Tablo 3.1. Farklı ülkelerde kırmızı çamur kimyasal analizi	31
Tablo 5.1. Boksitin kimyasal analizi	50
Tablo 6.1. Boksitin silis modülü (% Al ₂ O ₃ / % SiO ₂) ile % Fe ₂ O ₃ tenörüne göre sınıflandırılması...58	58
Tablo 6.2. Liç bakiyesinin kimyasal analizi	70

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Bayer prosesi akım şeması	18
Şekil 3.2. Sürekli sülfürik asit prosesi	24
Şekil 5.1. Boksit cevherinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları [a:Böhmit- AlO(OH); b:Hematit-Fe ₂ O ₃ ; c:Kuartz-SiO ₂ ; d:Kaolinit-Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]	50
Şekil 5.2. Boksit cevherinin SEM görüntüleri ve EDX verileri a)1000X, b)5000X, c)10000X.....	51
Şekil 5.3. Birinci aşama liç çözeltilerinin hazırlanması.....	53
Şekil 5.4. Birinci aşama liç deneylerinin yapıldığı düzenek.....	53
Şekil 5.5. Birinci aşama liç çalışmaları katı-sıvı ayrımı işlem basamağı.....	54
Şekil 5.6. Birinci aşamada biriktirilmiş olan liç bakiyelerinin kurutulması ve süzgeç kâğıdından sıyırılması.....	55
Şekil 5.7. Çözelti içerisindeki Ti analizleri için kompleks oluşturma aşaması ve UV spektrometresi analiz cihazı.....	56
Şekil 5.8. Çözelti içerisindeki Fe ve Al metal analizlerinin yapılması	56
Şekil 5.9. İkinci aşama basınç liçi deneylerinin yapıldığı düzenek.....	57
Şekil 6.1. Eh- pH diyagramı: Fe-H ₂ O ₂ -0.21 M	60
Şekil 6.2. Oksalik asit konsantrasyonu ve liç süresinin metal ekstraksiyonu üzerindeki etkisi (liç sıcaklığı: 25 ° C, sıvı / katı oranı: 25 ml/g, karıştırma hızı: 400 dev/dk, oksalik asit konsantrasyonu: (a):10 g/l, (b):40 g/l, (c):70 g/l, (d):90 g/l, (e):110 g/l.....	63
Şekil 6.3. Oksalik asit konsantrasyonu ve liç süresinin metal ekstraksiyonu üzerindeki etkisi (liç sıcaklığı: 45 ° C, sıvı / katı oranı: 25 ml/g, karıştırma hızı: 400 dev/dk, oksalik asit konsantrasyonu: (a):10 g/l, (b):40 g/l, (c):70 g/l, (d):90 g/l, (e):110 g/l.....	64
Şekil 6.4. Oksalik asit konsantrasyonu ve liç süresinin metal ekstraksiyonu üzerindeki etkisi (liç sıcaklığı: 65 ° C, sıvı / katı oranı: 25 ml/g, karıştırma hızı: 400 dev/dk, oksalik asit konsantrasyonu: (a):10 g/l, (b):40 g/l, (c):70 g/l, (d):90 g/l, (e):110 g/l.....	65
Şekil 6.5. Oksalik asit konsantrasyonu ve liç süresinin metal ekstraksiyonu üzerindeki etkisi (liç sıcaklığı: 85° C, sıvı / katı oranı: 25 ml/g, karıştırma hızı: 400 dev/dk, oksalik asit konsantrasyonu: (a):10 g/l, (b):40 g/l, (c):70 g/l, (d):90 g/l, (e):110 g/l.....	67

Şekil 6.6. Oksalik asit konsantrasyonu ve liç süresinin metal ekstraksiyonu üzerindeki etkisi (liç sıcaklığı: 105° C, sıvı / katı oranı: 25 ml/g, karıştırma hızı: 400 dev/dk, oksalik asit konsantrasyonu: (a):10 g/l, (b):40 g/l, (c):70 g/l, (d):90 g/l, (e):110 g/l.....	68
Şekil 6.7. Sıvı-katı oranının metallerin liç verimi üzerine etkisinin incelenmesi (liç süresi:120 dk, liç sıcaklığı:85 °C, oksalik asit konsantrasyonu:110 g/l, karıştırma hızı: 400 dev/dk	69
Şekil 6.8. Birinci kademe liç bakiyesinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları (Oksalik asit: 110 g/l; Liç sıcaklığı: 85°C; Liç Süresi:120 dk;Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk) [a:Böhmit-AlO(OH); c:Kuartz-SiO ₂]	71
Şekil 6.9. Birinci kademe liç bakiyesinin SEM görüntüleri ve EDX verileri a)1000X, b)5000X, c)10000X (Oksalik asit: 110 g/l; Liç sıcaklığı: 85°C; Liç Süresi:120 dk;Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	72
Şekil 6.10. Birinci kademe liç bakiyesinin farklı sıcaklıklarda termal bozundurma sonucu metallerin ekstraksiyonuna etkisi, a) 50 ml H ₂ O b) 5 M H ₂ SO ₄ (Termal bozundurma süresi: 60 dk; H ₂ SO ₄ /liç bakiyesi: 2:2 g/g; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi:60 dk; Sıvı/katı oranı:25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	74
Şekil 6.11. Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı H ₂ SO ₄ :Liç bakiye oranının etkisi (Termal bozundurma süresi: 60 dk; Termal bozundurma sıcaklığı: 300 °C; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi:60 dk; Sıvı/katı oranı:25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)	74
Şekil 6.12. Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı termal bozundurma süresinin etkisi (Bozundurma sıcaklığı: 300 °C; H ₂ SO ₄ /liç bakiyesi: 4:2 g/g; H ₂ SO ₄ Konsantrasyonu: 5 M; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi: 60dk; Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	75
Şekil 6.13. Birinci kademe liç bakiyesinden termal bozundurma sonucunda metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı liç sıcaklıklarının etkisi.(Bozundurma sıcaklığı: 300 °C; H ₂ SO ₄ /liç bakiyesi: 4:2 g/g ;H ₂ SO ₄ Konsantrasyonu: 5 M; Liç süresi: 60dk; Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	76
Şekil 6.14. Birinci kademe liç bakiyesinden termal bozundurma sonucunda metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı liç sürelerinin etkisi.(Bozundurma sıcaklığı: 300 °C; H ₂ SO ₄ /liç bakiyesi: 4:2 g/g ;H ₂ SO ₄ Konsantrasyonu: 5 M; Liç sıcaklığı: 65°C; Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	76
Şekil 6.15. Birinci kademe liç bakiyesinin termal bozundurma sonucunda metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi, (Termal bozunma süresi: 60 dk; Termal bozundurma sıcaklığı 300 °C Liç sıcaklığı: 65°C; Liç süresi:120 dk; Sıvı/katı oranı:25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	77

Şekil 6.16. Birinci kademe liç bakiyesinden basınçlı ortamda metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç sıcaklığı ve NaOH konsantrasyonunun etkisi (Liç süresi: 60 dk; Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	78
Şekil 6.17. Birinci kademe liç bakiyesinden basınçlı ortamda metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresinin etkisi (Liç sıcaklığı: 165 °C; NaOH konsantrasyonu: 5 M; Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	79
Şekil 6.18. İkinci kademe liç bakiyesinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları (NaOH konsantrasyonu: 5M; Liç sıcaklığı: 165 °C; Liç süresi:60 dk;Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk) [a:Böhmit-AlO(OH); c:Kuartz-SiO ₂ ; d:Sodyum tetra-alümosilikat nitrat-Na _{7,89} (AlSiO ₄) ₆ (NO ₃) _{1,92} ; e:Silikon dioksit-SiO ₂]	81
Şekil 6.19. İkinci kademe liç bakiyesinin SEM görüntüleri ve EDX verileri a)1000X, b)5000X, c)10000X (NaOH konsantrasyonu: 5M; Liç sıcaklığı: 165 °C; Liç süresi:60 dk;Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	82
Şekil 7.1. Deneysel akım şeması.....	86

1. GİRİŞ

Boksit cevheri adını Fransa'da bulunan Lex Baux bölgesindeki alüminyum içeren kayaların tipik yapısından almıştır. Dünyada alüminyumun elde edilebileceği çeşitli mineraller bulunur, ancak en yaygın hammadde boksittir. Boksit cevherinin bünyesinde demir oksit olduğundan genellikle rengi tuğla kırmızısı veya kahverengidir. Eğer demir içeriği düşüğe, boksit gri veya beyaz olabilir. Ancak mavimsi, mor, kırmızı ve siyah türevleri olan sarı, koyu yeşil ve hatta çok renkli boksitler de oluşur.

Global boksit rezervlerinin yaklaşık % 90'ı tropikal ve subtropikal bölgelerde bulunurken, % 73'ü sadece beş ülkede bulunur: Gine, Brezilya, Jamaika, Avustralya ve Hindistan. Gine, 5.3 milyar ton gibi en büyük boksit arzı olan (küresel arzın % 28.4'ü) ülkedir ve boksitleri çok az miktarda katkı içerdiğinden çok yüksek kaliteye sahiptir. Aynı zamanda yüzeyin çok yakınında bulunurlar ve madenciliği çok kolaylaştıran etmenlere sahiptirler [URL-1,2].

Hidrometalurji; sulu ortamlarda gerçekleşen işlemlerdir ki cevher, konsantre, atık, kalsine vs. metal içeren maddelerin bünyesinde bulunan metallerin çözünmesi ve bunu takiben filtrelenerek çözünmeyen katı fazdan ayrılması şeklinde ifade edilebilir. Çoğunlukla hidrometalurji, cevher zenginleştirme işlem basamaklarını (öğütme, sınıflandırma, kıvamlandırma, filtrasyon) içermektedir. Hidrometalurji cevher ya da metal içeren hammadde içerisindeki metalli minerallerin çözünmesi, metal içermeyen gang minerallerinin ise çözünme olmaksızın katı bakiyede kalmasını kapsamaktadır.

Günümüzde boksitten alüminyum üretiminde hala Bayer prosesi kullanılmaktadır. Oldukça eski bir teknolojiye sahip Bayer prosesi ile alümina üretimi, boksit cevherinin basınçlı bir reaktör sisteminde yüksek sıcaklıkta kostik soda ile muamele edilmesi şeklinde yürütülmektedir. Bayer prosesinde kostik soda ile liç esnasında boksitte bulunan demir katıda kalmakta ve kırmızı çamur adı ile anılmaktadır. Kırmızı çamur, alüminyum üreten tesislerde oldukça fazla miktarda elde edildiğinden dolayı zamanla atık yöntemi gibi çevresel problemleri de beraberinde getirmektedir. Diğer taraftan, proste kullanılan kostik soda geri kazanım ünitesinde rejenere edilmesine rağmen uzun işlem süresi, belirli

bir basınç değerinde çalışma zorunluluğu ve alüminyum dışında cevherde bulunan değerli metallerin proseste henüz ekonomik olarak kazanılamaması, proses maliyetini olumsuz etkileyen faktörlerin başında gelmektedir. Ayrıca, cevher bünyesinde bulunan silisyum miktarına bağlı olarak düşük silis modülüne sahip (Al_2O_3/SiO_2) cevherlerin kullanılması proseste gerekenden fazla kostik tüketilmesi gibi bazı olumsuzluklara da sebep olmaktadır.

Bu çalışmada, geleneksel olarak uygulanan Bayer Prosesi'ni geliştirmek, yukarıda bahsedilen olumsuzluklara alternatif çözümler üretmek ve prosese katkı sağlamak amacıyla iki kademeli bir liç işlemleri yapılmıştır. Çalışmanın amacını birkaç kategoride toplamak mümkündür: (a) cevherde bulunan Al_2O_3/SiO_2 silis modülünü artırmak, (b) cevher bünyesinde bulunan ve önemli bir safsızlık olan demiri seçimli olarak cevherden uzaklaştırmak, bu sırada kırmızı çamur oluşumunu engellemek, (c) liç süresini kısaltmak, (d) Bayer prosesinden daha düşük sıcaklıkta çalışma aralığı belirlemek, (d) cevherde bulunan ve önemli bir metal olan titanyum metalinin mevcut deneysel şartlarda çözünürlüğünü ortaya koymaktır. Bu kapsamda yapılan çalışmaların ilk aşamasında cevher bünyesinde bulunan demir, oksalik asit ile seçimli olarak uzaklaştırılmıştır. Birinci etap liç işleminde oksalik asidin titanyum çözünürlüğü üzerindeki etkisi de incelenmiştir ve çözeltiye alınma şartları belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci etabında ise birinci etap liç çalışmasında en uygun şartlarda elde edilen liç bakiyesinden alüminyumun kazanılması amacıyla çeşitli liç yöntemleri kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Alüminyumun Tarihçesi ve Özellikleri

Al şeklinde sembolize edilen saf alüminyum hafif mavimsi beyaz bir metaldir. 26.981 g/mol atom ağırlığına sahiptir. Alüminyum ilk olarak Sir Humprey Davy tarafından oksit şeklindeki bileşiğinden ayrıştırılarak elde edilmiştir. Yer kabuğunda konsantrasyon açısından oksijen ve silisyum elementlerinden sonra en fazla bulunan 3.element olmasına ve dünya kabuğunun % 8'ini oluşturmasına rağmen, söz konusu elementin sahip olduğu kararlı yapıdan dolayı, endüstriyel çapta alüminyum üretimi ancak 1886 yılında Paul T. Heroult ve Charles Martin Hall'un birbirlerinden haberdar olmadan yaptıkları elektroliz işleminin uygulanmasına başladığı durumda geçilmiştir. Bu sayede elektroliz yöntemi ile alüminyum üretiminin keşfedilmesinden bu yana dünyada 13 ton yıllık üretim kapasitesi 50 milyon tonun üzerine çıkmıştır. Alüminyumun birim fiyatı ilk üretildiği zamanlarda gümüş ve altın gibi değerli metaller grubunda yer almışken, günümüzde üretim miktarlarının artmasıyla bakır ile kıyaslanabilir seviyeye düşmüştür [1].

Üretim miktarı açısından düşünüldüğünde alüminyum demirden sonra ikinci sırada yer alır. Aynı zamanda hafif olması, kolay işlem görmesi, iletken özellik göstermesi, sağlam olması ve korozyona karşı dirençli olduğundan dolayı diğer metallere kıyasla sahip olduğu avantajlar sayesinde birçok alanda tercih edilen bir metaldir. Saf halde kullanılabildiği gibi alaşımlandırılarak da kullanılabilir. Korozyon direncini artırmak, sıcak çekilmeyi düşürmek, akışkanlığı, kaynak edilebilme ve kolay işlenebilme özelliklerini iyileştirmek maksatı ile alüminyuma çok fazla alaşım elementleri eklenebilmektedir [2,3].

Oksijenle bileşik yapma isteği çok fazla olduğu için alüminyum tabiatta daima oksitler halinde bulunur, elementel halde bulunmaz [4]. Alüminyum, oksitli bileşikler halinde birçok mineral yapısı içinde, kil ve boksitte bulunur. Özellikle alümina elde etmek için kullanılan minerallere boksit ismi verilir. Tabiatta 250 cins alüminyum minerali mevcuttur. Bunların % 40'ını alüminyum silikatlar oluşturmaktadır. Yer kabuğunda saf alüminyum oksit (alümina) içeren mineral korunddur ve alüminyum içeren mineraller içinde alüminyum içeriği en yüksek olan mineraldir [4].

Alüminyumun diğer metallere göre birçok alanda avantajlı kılan en önemli ana özellikler;

Hafiflik: Demirin özgül ağırlığı 7.87 g/cm^3 bakırın özgül ağırlığı 8.93 g/cm^3 ve çinkonun özgül ağırlığı 7.14 g/cm^3 iken alüminyumun özgül ağırlığı 2.69 g/cm^3 'dür.

Mekanik Dayanım: Alaşımlandırılarak değişik mekanik dayanım değerlerine ulaşmak olanaklıdır.

Dayanım / Ağırlık Oranı: Yüksek mekanik dayanımına karşın hafif olması, başta uzay ve uçak endüstrisi olmak üzere birçok endüstri kolunda tercih edilmesine neden olur.

Korozyon Dayanımı: Yüzeyinde oluşan oksit filmi nedeni ile korozyon dayanımı yüksektir.

Isıl İletkenlik: Maliyet ve ağırlık değerleri ile birlikte ele alındığında diğer metallere göre daha yüksek ısı iletkenlik değerine sahiptir.

Yansıtıcılık: Işık, radyo dalgaları ve kızılötesi ışınımına karşın koruyucu olarak kullanılabilir.

Elektriksel İletkenlik: Elektriksel iletkenlik değeri aynı miktardaki bakırın % 63'ü kadardır.

Kıvılcımsızlık: Kıvılcım oluşturmadığı için yakıcı atmosfer ve patlayıcı maddelerle güven içinde kullanılabilir.

Estetik Görünüm: Doğal rengi ve parlaklığının yanı sıra çeşitli yüzey işlemleri uygulanarak değişik renk ve görünümde malzemeler elde edilebilir.

Döküm Kolaylığı: Çeşitli döküm yöntemleri ile karmaşık parçalar bile kolaylıkla dökülebilir.

Antitoksit Oluşu: Gıda sektöründen ilaç sektörüne kadar birçok sektörde ambalaj malzemesi olarak kullanılabilir.

Maliyet: Birincil üretimdeki yüksek enerji girdisinden ötürü pahalı bir metaldir.

Yeniden Değerlendirilebilirlik (recyclable) : Ekonomik ömrünü doldurmuş ve proses sürecinde hurdaya çıkmış alüminyum metal malzemeler geri dönüşümlü olarak başlangıçtaki metalürjik özelliklerini büyük ölçüde yitirmeden, birincil üretimin % 5'i kadar bir maliyetle yeniden kullanılabilir [5]. Alüminyumun özellikleri Tablo 2.1'de görülmektedir [6].

Tablo 2.1 Alüminyumun özellikleri [6].

Atom Numarası	13
Atom Ağırlığı	26.98 g/mol
Kaynama Noktası	2740 K; 2467°C; 4473°F
Yoğunluk	2.72 g/cm ³ , 300 K
Ergime Noktası	933.25 K; 660,25 °C; 1220,45°F
Lineer Isısal Genleşme Katsayısı	2.39E-07 cm/cm/°C (0 °C 'de)
Özgül Isısı	0.9 J/gK
20°C ve 1 atm Basıncıta Fiziksel Durumu	Katı
İletkenlik (Isısal)	2.37 W/cmK
İletkenlik(Elektriksel)	0.377*10 ⁶ /cmΩ
Buhar Basıncı	2.42E-06Pa, 660,25°C
Elastisite Modülü (Hacimsel)	76/GPa
Elastisite Modülü (Rijitlik)	26/GPa
Elastisite Modülü (Young)	70/GPa
Buharlaşma Entalpisi	293.7 kJ/Mol
Füzyon Entalpisi	10.67 kJ/Mol
Sertlik (Brinell)	245 MNm ⁻²
Sertlik (Mohs)	2.75
Sertlik (Vickers)	167 MN m ⁻²
Molar Hacim	9.99 cm ³ /Mol
Optik Yansıma	% 71

2.2. Alüminyumun Kullanım Alanları

Ulaşım Sektöründe Kullanımı: Demir-Çelik, pirinç ve bakır malzemelere kıyasla üç kat daha hafif olmasına karşın kullanım amacına uygun olacak seviyede dayanıma sahip oluşu, ulaşım sektöründe alüminyum kullanım miktarında hızlı bir şekilde yükselme olmuştur. Avrupa'da toplam alüminyum tüketiminin yaklaşık üçte bir oranı ulaşım sektöründe kullanılmaktadır. Uçaklarda, otomobillerde, raylı ulaşım sistemlerinin yolcu ve yük taşıma kompartımanlarının yapımında, gemi sanayinde giderek artan oranlarda alüminyum kullanımı tercih edilmektedir. Otomobilde yağ karteri, vites kutusu, su pompası kutusu, şasenin bir kısmı, radyatör, jantlar, egzoz manifoldu, yakıt tankı, dört silindirli motor bloğu ve debriyaj kutusu alüminyumdan üretilmektedir.

Ağır makine manivelaları, tren rayları gibi ağır işlerde kullanılan kısımların kırık ve çatlakları alüminyum kaynağı ile tamir edilir [URL-3].

AA 2024 ve AA 2014 alüminyum alaşımları uzay araçlarında, uçak kanat ve gövdelerinde ve mermi kovanlarında kullanılır. AA 2024 Duralümin olarak da bilinir ve alüminyum alaşımlarından mekanik değerleri en yüksek olan ve en sert olandır [7].

Ambalaj Malzemesi Olarak Kullanımı: Son zamanlarda alüminyumun kullanım alanlarından en gelişmiş olanı ambalaj sektörüdür. Diğer ambalaj malzemelerinin daha fazla miktarının kullanılması ile sağlanacak sağlamlılık birkaç mm kalınlıktaki alüminyum çok rahat yapabilmektedir. Alüminyumun sahip olduğu homojen yapı, alüminyum kâğıt (ince folyo) şekline gelebilmesi, kolay şekil alması ve hava geçirmezliği ideal bir ambalaj malzemesi olduğunun göstergesidir. Alüminyum ambalajın, gaz, buhar, su, ışık ve mikroorganizma geçişine engel olması, soğuk ve sıcağa dayanıklı olması, çevreden ve hava değişiminden etkilenmemesi özellikle gıda ve ilaç sektöründe aranan nitelikleri karşılaması ile birlikte, kızılötesi ve mor ötesi ışınlara karşı da koruyucu olmasından dolayı yeni geliştirilmekte olan ürünlerde de kullanımına hitap etmesi mümkündür.

İçecek Kutularında Kullanımı: En yaygın kullanım alanlarından biri de içecek kutularıdır. Dünyada % 80 oranında metal kutularda alüminyum kullanımı tercih edilmektedir. Hafif, darbeye dayanıklı oluğu, açılması kolay, geri kazanılabilir olması, sağlam ve çabuk soğuma özelliğinden dolayı alüminyumun bu kadar yüksek oranda tercih edilmesinin göstergesidir.

Elektrik/Elektronik Sektöründe Kullanımı: Alüminyum iletkenliği son derece yüksek bir metaldir. Alüminyum kullanımının ABD’de % 9’u, Japonya’da % 7’si, Avrupa’da % 10’u elektrik ve elektronik sektörüne aittir. Yüksek voltajlı elektrik nakil hatlarında elik özlü alüminyumlar tercih edilen tek malzemedir. Alüminyum aynı zamanda elektrik borularında, yeraltı kablolarında ve motor bobin sarımında da yaygın kullanım alanına sahiptir. Transistor soğutucuları, şaseler, yongalar, cihaz kasaları ve veri kayıt diskleri alüminyumun elektronikte ana kullanım alanlarını oluşturmaktadır.

İnşaatlarda Kullanımı: Yüksek korozyon direncine sahip olması, haifliği, düşük bakım maliyetleri, uzun ömürlülüğu, metalin çok yönlülüğu ve sonsuz değişik şekilde profil elde edilebilmesinden ve geri kazanım imkanının olmasından dolayı binaların çatı ve ephe kaplamalarının yapımında, merdivenlerde, kapı ve pencerelerde, inşaat ve çatı

iskelelerinde ayzı zamanda sera yapımında da yoğun bir şekilde alüminyum sağlam olmasının yanı sıra dekoratif görünümü sayesinde inşaat sektöründe hitap etmektedir. Alüminyumun yapılardaki kullanımını son yıllarda dünya çapında gelişme göstermesinin yanı sıra çok büyük bir pazar payına sahip olmasını sağlamıştır [8].

2.3. Alüminyum Alaşımları ve Kullanımı

Ana metali alüminyum olan alaşımlara “Alüminyum Alaşımları” denir. Bunlara hafif alaşımlar da denir. Alüminyum alaşımları çinko, bakır, silisyum, manganez, magnezyum, nikel, demir, titan vb. elementleri ilave edilerek oluşturulur. Özellikleri; hafif olmaları, elektrik ve ısı iletkenlikleri, bazı kimyasal etkilere karşı dayanıklı olmaları ve ısıl işlemlere elverişli olmalarıdır. Alüminyum alaşımları döküme elverişlidir. Aynı zamanda, çekme, dövme ve haddeleme ile biçimlendirilen alüminyum alaşımları da hazırlanmaktadır. Zehirlenme tehlikesi yaratmadıklarından ve korozyona dayanıklı olduklarından ilaç sanayinde ve gıda maddelerinde koruma maddesi olarak kullanılmaktadır.

2.3.1. Katkı Elementlerinin Alüminyuma Etkileri

Çinko: Dökülebilirliği artırır, yüksek çinkolu alaşımlar sıcak çatlama ve soğuma çekmesi gösterirler. % 10’ dan yüksek alaşımlar zayıf gerilmeli korozyon direnci gösterirler.

Bakır: Alüminyuma; sertlik, dayanım, dökülebilme özelliği ve işlenebilme kolaylıkları sağlar. Bakır % 33 oranında alüminyumla ötektik bileşim verir.

Silisyum: Alüminyumun içinde çok az ergir (% 1-1.5). Silisyum % 12 oranında alüminyumla ötektik bileşim yapar. Kristalleri inceltir iyi özellikler kazandırır. Ergime derecesi düşer (565 °C), mekanik özellikleri ve sıcak dayanımı yükselir, akıcılığı artar. Silisyum miktarı artınca işlenmeye karşı sertlik meydana gelir.

Manganez: Alüminyum içinde çok az (% 0.3) ergir. Ergime derecesini yükseltir, Dökülebilirliği arttırmak için demir ile birlikte kullanılır. Alaşımların tokluk ve süneklik özelliklerini artırır.

Magnezyum: Magnezyum % 33 oranında alüminyumla ötektik bileşim verir. Özgül ağırlığı az olduğu için girdiği alaşımın özgül ağırlığını düşürür. % 6’dan fazla Mg içeren alaşımlarda çökeltme sertleşmesi oluşur.

Demir: İğneli doku biçiminde kristallenir. İğneli doku kristallerin oluşması tehlikeli olur. Mekanik dayanımları azaltır.

Nikel: Korozyon dayanımını iyileştirir, parçalara kalıcı parlaklık verir.

Titan: Bor ile birlikte alüminyum alaşımlarında tane inceltici olarak kullanılır.

2.3.2. Isıl İşlem Uygulanamayan Alüminyum Alaşımları

- **Alüminyum – Bakır – Çinko – Silisyum Alaşımları**

Döküm sırasında küçük çatlaklar oluşturur. Ancak % 10 oranında katılır. İkili alüminyum çinko alaşımları ucuzdur; fakat sıcak gevrek özelliğe sahip olmasından dolayı fazla kullanılmazlar.

- **Alüminyum – Bakır Alaşımları**

Hazırlanma ve döküm aşamaları kolaydır. İyi ısı dayanımı ve yeterli bir ısı iletkenliği vardır. İşlenebilirlik özellikleri iyidir aynı zamanda akışkanlıkları silisyumlu alaşımlardan daha düşüktür.

- **Alüminyum – Silisyum Alaşımlar**

En önemli alüminyum alaşımlarıdır. Silisyumun özgül ağırlığı alüminyumunkinden düşük olduğu için alüminyum silisyum alaşımlarının özgül ağırlığı düşüktür. % 11.6 silisyumlu alaşım bir ötektik mikroyapı verir. Akıcılığı iyidir. Soğukta dayanımı iyi, sıcakta düşüktür.

Silisyum alüminyumun genleşme katsayısını düşürür, sertliğini artırır. Uçak ve otomobil endüstrisinde ve genleşme katsayısının düşük olmasından dolayı pistonların yapımında geniş ölçüde kullanılır.

- **Alüminyum–Magnezyum Alaşımları**

Magnezyum % 3-12 oranında katılır. Isıl işlem uygulanmadan kullanılırlar. Korozyon dayanımları yüksek olduğundan gemilerde boru bağlantı parçaları olarak kullanılır. Çabuk oksitlendiği için döküm işlemi oldukça zordur.

2.3.3. Isıl İşlem Uygulanan Alüminyum Alaşımları

Alüminyum döküm alaşımlarının dokusu homojen değildir ve kabadır. Dokuyu inceltmek aynı zamanda homojen olmasını sağlamak için ısıl işleme tabi tutulur. Bu alaşımlar esasen Al-Cu-Mg alaşımlarıdır. Ancak söz konusu bu alaşımlar 150 °C üzerinde

dayanımlarını kaybederler. Bu sebepten dolayı yeni bir alaşım geliştirilerek % 1.5 magnezyum-% 4 bakıra ilave olarak % 2 nikel kullanılmıştır. Bu alaşımın özelliği, yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanım göstermesidir. Sıcak işlenebilir olduğundan preslenmiş ve dövülmüş uçak pistonları için de kullanılır. Çil dökümlerin yapıları incedir. % 1 Fe, % 1 Cu, % 2.5 Si, % 0.9 Ni, % 0.2 Ti içeren alüminyum alaşımları çözündürme ısıl işlemi gerektirmeden 155-170 °C'de yaşlandırılabilir [URL-4].

2.4. Dünyada ve Türkiye'de Alüminyum Sektörü

Dünya birincil alüminyum üretimi 2014 yılı 53.127 milyon tondur. Dünyada yaşanan ekonomik krizlerin etkileri birincil alüminyum üretimine; üretim seviyesinde düşme olarak, dünya ticaretinde ise ihracat ithalat dengesinin bozulması şeklinde yansımaktadır. En büyük birincil alüminyum üretimi 2014 yılında Çin 27.5 milyon ton ile dünya üretiminin % 52'sini gerçekleştirmiştir. Amerika ve Avrupa kıtalarında yıllar içinde birincil alüminyum üretimi azalırken Çin son 20 yıl içinde üretimini katlayarak artırmış ve dünya çapında en büyük birincil alüminyum üreticisi olmuştur [URL-5].

Türkiye birincil alüminyum ithalat miktarı 2001 yılından bu yana 14 yıl içerisinde her yıl yaklaşık 70.000 ton artış göstermiştir. Tüm dünyada olduğu gibi Türkiye'de görülen ekonomik krizlerin etkileri birincil alüminyum ithalatında belirgin bir şekilde önce artış ve ardından sert bir düşme görülmektedir.

2014 yılı itibarı ile dünyada 57.3 milyon USD değerinde 24.9 milyon ton alüminyum hammadde ithalatı gerçekleşmiş durumdadır. En büyük alüminyum hammadde ithalatı yapan ülkeler sırasıyla ABD, Japonya, Almanya, Hollanda, Kore, İtalya ve Türkiye'dir. Türkiye 2014 yılında dünya alüminyum hammadde ithalatının % 4,4'ü seviyesinde, 2.5 milyar dolar değerinde 1.09 milyon ton alüminyum ithalatı ile 7. sırada yer almıştır [URL-5].

Dünya alüminyum satış listesinin birinci sırasında Çin, ikinci sırasında Almanya ve ardından üçüncü sırada ABD gelmektedir. Türkiye toplam alüminyum satışlarında dünya alüminyum satışının % 1.5'ini gerçekleştirerek 21. sırada yer almaktadır. Dünyada alüminyum ithalatı yapan birinci ülke Almanya iken sırasıyla ardından ABD ve Japonya gelmektedir. Türkiye toplam alüminyum ithalatında dünyada % 2 pay ile 15. sırada yer

almaktadır. Türkiye en büyük birincil alüminyum ithalatını Rusya'ya gerçekleştirmektedir. Ardından Tacikistan, Katar ve Birleşik Arap Emirlikleri gibi ülkeler gelmektedir.

Türkiye alüminyum dış ticaretinde yıllar içinde en büyük kalem birincil alüminyum ithalatı olmuştur ve toplam alüminyum ithalatının yaklaşık % 80'inini oluşturmuştur. Türkiye ithal ettiği alüminyum miktarının % 60'ı kadar alüminyumu ihraç etmektedir [URL-6,7]. Ülkenin ihracat ithalat dengesizliğinin % 40 civarında olması ve bu sektörde ithalat bağımlılığı olması nedeniyle sektörün büyümesi ile cari açığın artacağı gerçeği kötü bir senaryo çizmektedir. Ancak, ülkenin zaten ihtiyacı olan alüminyum ürün karşılanmasında alüminyum hammaddesi olmayan bir ülke için olası en iyi durum, ithalat kaleminde en düşük katma değerli alüminyum hammaddeyi alıp ülke içinde işlenmesini sağlamaktır. Ülkemiz bu konuda alüminyum hammadde ihtiyacının % 95'ini ithal ederken ara-mamül ve son-mamül seviyelerinde dünyada önemli ihracatçı ülkeler arasına girmiştir. Ekstrüzyon sektöründe dünya ticaretinin % 4'ünü gerçekleştiren Türkiye dünyada 7. Sırada [9].

2.5. Boksit

Boksit cevheri ilk olarak Fransa'nın Baux kasabasında keşfedilmiş(1821) olup adını ise bu kasabadan almıştır. Boksit cevheri yoğunluğu $2.5-3.5 \text{ g/cm}^3$, sertliği 1-2 arasında değişen alüminyum oksit ve hidroksitlerin bir karışımıdır. Dünyada metalik alüminyum üretiminin % 90 'ı bu cevherden sağlanmaktadır. Bu açıdan boksit dünya ticaretinde önemli bir yere sahiptir.

Rengi, içerdiği demir miktarına bağlı olarak kahverengi, kırmızı ve sarı olabileceği gibi kirli-beyazdan, griye kadar değişmektedir.

Farklı kayaç türlerinin minerallerinin kimyasal ve fiziksel etkilerle kompozisyonlarının değişiklik göstermesi sonucunda kil ve kaolen içermesi bazı özel durumlar altında da daha ileri derecelere kadar gidebilir. Bu şartlar altında silikaların büyük bir çoğunluğu bozunarak yağmur suları ile çözünür ve ana kayaktan ayrılır. Geride kalan mineraller ise diğer elementlerin oksitleri ve kısmen silikat hidratlarıdır. Bu gibi maden filizlerine alümina veya alüminyum üretimi için ekonomik hale geldiği zaman boksit denir [10].

Boksitlerin kimyasal bileşimi hiçbir suretle aynı olmayıp, teşekkül ettiği mevkiye ve meydana geldiği kayaca göre değişir [10].

Alümina ve hidratları beyaz renklidir. Ancak boksit cevherlerinin renkli ve renklerinin değişken olması diğer tali bileşenlerden ileri gelmektedir. Örneğin demir oksitlerinin oranı yüksek olduğunda kırmızı–kahverengi boksit cevheri, demir oksitlerinin oranı az olduğunda ise beyaza yakın gri renkli boksit cevheri ile karşılaşılmaktadır [11].

Boksit cevherleri ihtiva ettiği alümina mineralleri bakımından farklı sınıflandırılmaya tabi tutulmuştur. Bu açıdan boksit cevheri alümina (Al_2O_3), gibsit ($\gamma-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), böhmit ($\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$) ve diasporit ($\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$) alüminyum oksit hidrat minerallerini bulundurabilmektedir. Örneğin, gibsit minerali bulunduran boksit cevherleri gibsitik boksit cevherleri olarak anılmaktadır [12,13]. Boksitin ortalama kimyasal bileşimi Tablo 2.2 ‘de verilmiştir [16]. Tablo 2.3’te boksit mineralleri ve bazı fiziksel özellikleri yer almaktadır [13].

Tablo 2.2. Boksitin ortalama kimyasal bileşimi [16].

Oksitler	Bileşim %
Al_2O_3	38 - 65
SiO_2	0.5 - 12
Fe_2O_3	3 - 30
TiO_2	0.5 - 8
H_2O	10 - 34

Tablo 2.3. Boksit mineralleri ve bazı fiziksel özellikleri [13].

Mineral	Kimyasal Formülü	Kristal Yapısı	Özgül Ağırlığı	Sertliği (mohs)
Gibbsit	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Monoklinik	2.3 – 2.4	2.5–3.5
Böhmit	$AlO(OH)$	Ortorombik	3.01 – 3.06	3.5–6.5
Diasporit	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	Ortorombik	3.3 – 3.5	6.5–7

2.5.1. Boksit Mineralleri

- **Gibbsit minerali**

Hidrarjilit diye de isimlendirilen gibbsit, yer kabuğunda tabii olarak teşekkül eden alüminyum trihidrattan oluşmaktadır. Diğer alüminyum hidrat tiplerinden ayırmak için gama-alüminyum trihidrat olarak sınıflandırılır ve saf mineral olarak gibbsit % 65.35 alümina içerir. Gibbsitin püskürük kayalarındaki feldispat ve korundumun düşük sıcaklıklarda hidrotermal dekompozisyonu sonucu oluştuğu sanılmaktadır. Kristal yapısı genellikle bir merkezden çıkan ışınlar halinde küreler teşekkül eder veya düzgün yüzeyli lifler halindedir. Toprak görünüşlü kitleler halinde veya hegzagonal görünüşlü fakat tübüler karakteristik limonoklinik kristaller halinde depolanabilmektedir. Minerallerin kristalleri tam bir bazal kırılma yüzeyine ve cam inci parlaklığına sahiptir [14].

Kimyasal formülü $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, Renk: Şeffaf veya yarı şeffaf olarak açık griden kırmızımsı sarıya kadar değişebilir. Sertlik: 2.5 – 3.5 Mohs sertliği ve özgül ağırlığı 2.3 – 2.4 arasındadır. Sıcak sud kostik çözeltisinde böhmit ve diasporadan çok daha kolay çözünebilir ve soğutma ile tekrar kristallendirilebilir. İki eksenli ve optik aktifliği vardır. Reaktif indisi 1.565 – 1.595 arasındadır.

- **Böhmit Minerali**

Akdeniz çevrelerinde en yaygın bulunan boksit cinsidir. Gibbsitin dehidratasyonu sırasında bir ara ürünü olarak meydana gelmektedir. Boksitlerin böhmit ihtiva edip etmediği X-ışınları ile yapılan deneylerle veya diferansiyel termal analizlerle anlaşılabilir. Böhmit, termal analiz sırasında 450 – 600 °C civarında endotermik bir reaksiyon vermesi ile tespit edilebilir. Mikroskobik, dış bükey ortorombik kristaller, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ veya $AlO(OH)$, kimyasal formülü, kahverengimsi kırmızıdan grimsi kahverengiye kadar değişen renkli, 3.5 – 6.5 mohs sertliği, özgül ağırlığı 3.01 – 3.06 arasında ve Reaktif indisi 1.645 – 1.72' dir [14].

- **Diaspor Minerali**

Diaspor yataklarının, paleozoik çağlarda yüksek basınç ve sıcaklıkta teşekkül ettiği sanılmaktadır. Laboratuvarlarda yapılan deneyler, diaspor teşekkülünün 140 atmosfer basınç altında ve 275 °C 'den daha yüksek sıcaklıklarda olabileceği fikrini

kuvvetlendirmektedir. X-ışınları veya diferansiyel termal analizlerle tanımlanabilir. Kristal yapısı: Prizmatik veya inci levha halinde ortorombik kristallere sahiptir. Kimyasal formülü $Al_2O_3 \cdot H_2O$ veya $AlO(OH)$ ve Renk: Beyazdan gri veya kahverengiye kadardır. Sertliği 6.5 – 7 Mohs sertliği ve özgül ağırlığı 3.3 – 3.5 arasındadır ve reaktif indisi 1.702 – 1.750 arasındadır [15].

2.5.2. Boksit Cevherinde Bulunan Başlıca Safsızlıklar ve Etkileri

Boksitler çeşitli minerallerle karışık olarak bulunurlar. Boksitlerde en çok rastlanan mineraller aşağıda verilmiştir [14].

- **Silisyum**

Boksit içindeki, işletme güçlükleri ve hammadde kayıpları bakımından, en önemli safsızlık silis bileşikleridir. Aktifliğine göre başlıca iki kısma ayrılabilir.

a) Serbest SiO_2 olarak çeşitli mineraller halinde; Bayer metodunda normal şartlar altında hiçbir değişikliğe uğramadan kırmızı çamurla beraber atılır. Yalnız boksit nakliyesinde ve işlem sırasında fazladan taşınmış olur. Başlıca serbest SiO_2 mineralleri; kuvars ve kalsedon mineralleridir.

b) Aktif SiO_2 olarak çeşitli mineraller halinde; boksit içindeki aktif SiO_2 genellikle alüminyum oksit ve diğer maddelerle beraber hidratlar halindedir. Böhmite otoklavlarda çok yüksek basınç ve sıcaklığa tabi tutulursa bütün SiO_2 aktif hale geçer. Başlıca aktif SiO_2 mineralleri şunlardır; killi mineraller, kaolinit($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), halloysit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$). Aktif SiO_2 soda ve alümina ile birleşerek sodyum-alüminyum silikat kompleksleri ($2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) halinde çökerek bu maddelerin kırmızı çamurla beraber atılmasına sebep olur [14].

- **Demir**

Demir normal şartlarda kırmızı çamur miktarını ve dolayısıyla yıkama işlemlerinde kullanılan su ve iş gücünü arttırmaktan başka bir güçlük çıkarmaz. % 25–30 Fe_2O_3 ihtiva eden boksitler Bayer metodu ile rahatlıkla işlenebilmektedir. Boksit içindeki başlıca demir mineralleri şunlardır:

a) Hidroksitler ve oksitler halinde; götit ($FeO \cdot OH$) ve limonit ($FeO \cdot OH \cdot 2H_2O$) oksitler halinde; hematit (Fe_2O_3),

- b) Karbonatlı bileşikler halinde; siderit (FeCO_3),
- c) Kompleks mineraller halinde; ilmenit (FeO.TiO_2) ve nontronit ($\text{Fe}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2.5\text{H}_2\text{O}$),
- d) Nadiren sülfidler halinde bulunur. Örneğin; pirit(FeS_2)

- **Titanyum**

Titanyum bileşikleri yüksek kostik konsantrasyonlarına kadar (400 g/l kostik) çözünmediği için demir bileşikleri ile beraber kırmızı çamur içinde atılır. Titanyumun genellikle boksit içinde bulunduğu şekiller şunlardır; rutil (TiO_2), anastaz ve Brookit (TiO_2), İlmenit (FeO.TiO_2), İlmeno- rutil ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) Titano-magnetit ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{TiO}_2$), Sphene ve leucozene ($\text{CaO.TiO}_2.\text{SiO}_2$), Perovskit (CaO.TiO_2) şeklinde bulunur [14].

- **Kalsiyum**

Kalsiyum boksitlerde % 1–2 kadar ve genellikle dolomit ve apatit ($\text{CaF}_2.3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) halinde bulunur [11].

- **Kükürt**

Genellikle boksitler kükürt ihtiva etmezler. Nadiren de olsa kükürt cevher içinde pirit veya markasit (FeS_2), veya alunit ($\text{K}_2\text{SO}_4.\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3.4\text{Al}(\text{OH})_3$) halinde bulunabilir. Kükürdün bir kısmı alüminat çözeltisine kadar geçebilir ve noselit ($5\text{Na}_2\text{O}.3\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2.2\text{SO}_3$) halinde soda ve alümina kaybına sebep olur. Kurutma sırasında da kükürt kullanılan yakıttan da karışabilir [14].

2.5.3. Dünyada ve Türkiye’de Boksit Rezervleri

Bilinen dünya boksit rezervleri 2010 yılı itibarı ile yaklaşık 38 milyar tondur. Tablo 4’de 2010 yılı boksit rezervleri açısından en zengin ülkeler görülmektedir. Cevher olarak hemen hemen dünyanın birçok bölgesinde boksit bulunuyor olsa da yüzeye yakınlığı ve yoğunluğu açısından bakıldığında dünyada on ülke dünya boksit rezervlerinin % 87sine sahiptir.

Türkiye’de ise bilinen boksit rezervleri MTA verilerine göre 68.910.000 tondur. Bu rakam dünya rezervlerinin binde 1,8’i gibi oldukça çok küçük bir kısmını oluşturmaktadır.

Dünyada çıkarılan boksitin % 90’ı alüminyum üretiminde kullanılmaktadır ve boksit üretimi, alüminyum talebine paralel olarak artış göstermektedir. Dünya boksit üretimi 2010

yılı itibarı ile yılda 214 milyon tona ulaşmıştır.Tablo 2.4’de 2010 yılı verilerine göre boksit rezervleri açısından en zengin ülkeler görülmektedir [URL-6].

Tablo 2.4. 2010 yılı verilerine göre boksit rezervleri açısından en zengin ülkeler [URL-6].

Ülke	Boksit Rezervi	Dünya Rezervlerinden Aldığı Pay
Gine	8.6 Milyar ton	% 23
Avustralya	7.9 Milyar ton	% 21
Vietnam	5.4 Milyar ton	% 14
Brezilya	2.5 Milyar ton	% 7
Jamaika	2.5 Milyar ton	% 7
Çin	2.3 Milyar ton	% 6
Hindistan	1.4 Milyar ton	% 4
Guyana	900 Milyon ton	% 2
Yunanistan	600 Milyon ton	% 2
Surinam	600 Milyon ton	% 2
Kazakistan	400 Milyon ton	% 1

3. ALÜMİNYUM ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1. Boksitin Hidrometalurjik Olarak Çözümlemesi

Boksit cevherlerinin kullanımı dikkate alındığında, bazı kullanım alanlarında cevher kısmen zenginleştirilip veya kısmen modifikasyona uğratarak çözünmeyen kısım kullanılırken, bazı kullanım alanlarında ise mümkün olduğunca çözülerek çözünen kısım değerlendirilmektedir. Özellikle saf alümina üretiminde boksit içindeki alüminyum mümkün olduğunca çözülüp, safsızlıklardan alüminyum bileşikleri ayrılarak alümina elde edilir. Çözülme sonrasında, elde edilen alüminyum bileşikleri dışındaki safsızlıklar da değerlendirilebilmektedir [11,17].

Boksitte, sodyum alüminat (NaAl_2O_4), alüminyum klorür ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) veya alüminyum sülfat [$\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$] gibi maddeler de elde etmek için farklı ortamlarda çözündürme uygulanmaktadır [18]. Al_2O_3 'ün amfoter özellikte bir oksit olmasından dolayı, boksitlerin hem asidik hem de bazik ortamlarda çözünürlüğü incelenebilmektedir. Asit ve bazik ortamlarda çözünen boksit ürünlerinin farklı kimyasal maddeler olması nedeniyle işlem sonunda farklı alüminyum ve safsızlık bileşikleri elde edilebilmektedir [18].

3.1.1. Bazik Çözündürme Yöntemleri

Bazik yöntemler, günümüzde yaygın olarak uygulanan en önemli alümina üretim prosesleridir. Bu yöntemlerde boksit, değişik şartlar altında NaOH veya Na_2O_3 çözeltilerinde çözündürülmektedir. Bazı durumlarda CaO veya CaCO_3 katılarak kalsine edilir ve sonra çözündürmeye tabii tutulur [17]. Cevherdeki alüminyum, sodyum alüminat (NaAlO_2) halinde çözelti fazına geçmektedir. Silisyum çözünürlüğü cevher içindeki minerolojik kompozisyonuna bağlıdır. Serbest silis(kuvars) durumundaki silisyumun bazik liç şartlarında düşük oranda çözünürken, silikatlar halinde bağlı bulunan silisyum (aktif silis) çok büyük oranda çözeltilmeye geçmektedir. Ancak her iki silis bileşeni bazik eritiş şartlarında tamamen çözünür hale gelmektedir. Bazik proseslerde, boksit içindeki demir oksitler çözünmeden kalır. Kırmızı çamur adı verilen bu atık titan ile birlikte bazı safsızlıkları da içermektedir. Cevherde daha az miktardaki safsızlıklardan alkali metaller,

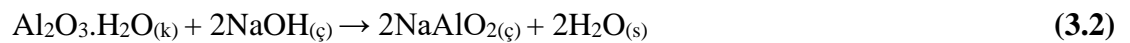
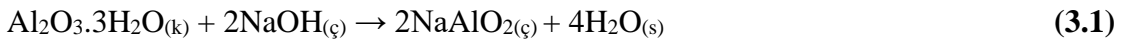
V, Cr ve Ga ise çözeltiliye geçmektedir [19]. Bazik çözündürme işlemlerinde çözünmüş haldeki sodyum alüminat (NaAlO_2) ve yine çözünmüş haldeki sodyum silikat (Na_2SiO_3) reaksiyon vererek çözünmeyen alüminyum silikat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşturarak, çözünürlüğü etkilemektedir. Dolayısıyla cevher içindeki çözünen hem çözünmüş alüminyum hem de sodyum hidroksit reaktifinin harcanmasına sebep olmaktadır [2]. Bir alümina trihidrat olan gibsit, diğer monohidrat alümina minerallerine (bohmit ve diasporit) göre bazik ortamda daha kolay çözünmektedir. Bu nedenle gibsitik boksitlerin çözümlendirilmesi için daha düşük sıcaklık ve sodyum hidroksit konsantrasyonu yeterli olmaktadır [17,19].

- **Bayer Prosesi**

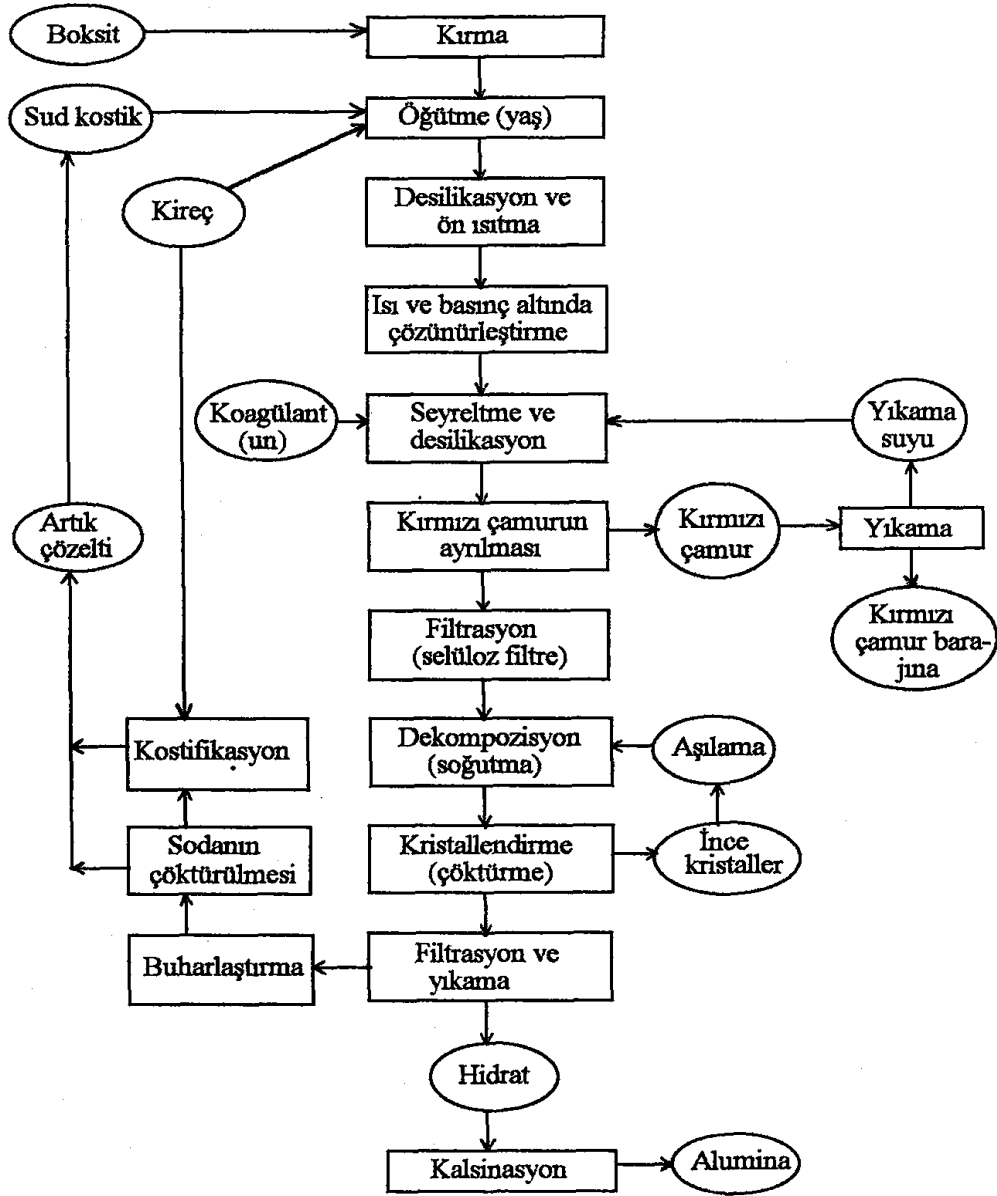
Bayer prosesi 1887 yılında geliştirilmiş olup, prensibi yüksek basınç ve sıcaklık altında sodyum hidroksit çözeltisi ile çözündürülmesi esasına dayanır. Bu proses temel ilkelerle sabit kalınarak geliştirilmiş ve halen alümina üretimi için kullanılmaktadır. Cevher içinde alüminyum ile birlikte silisyumun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

Hammadde Hazırlama: Boksit cevheri bilyalı değirmenlerde, özgül ağırlığı 1.45 olan 250 g/l Na_2O ve 110 g/l Al_2O_3 içeren, buharlaştırma ünitesinde rejenere edilmiş alkali çözeltisi ile yaş olarak öğütülmektedir. Hidrosiklon sınıflama sistemlerinin bağlı olduğu kapalı devre bir öğütme sisteminde ele geçen ham pülpün öğütme derecesi, maksimum % 4'lük kısmı +100 mesh ve minimum % 75'i ise 270 mesh tane boyutunda olmaktadır [21,22].

Çözündürme ve Kırmızı Çamur Ayırma:



Bu prosesle alümina üretimini beş ana bölümde incelemek mümkündür. Şekil 3.1'de Bayer Prosesi akım şeması görülmektedir [20].



Şekil 3.1. Bayer prosesi akım şeması [20].

Boksitteki alüminyum hidratların ve silisyumun çözünmesi sırasıyla (3.1), (3.2), (3.3) reaksiyonları ile belirtilirken, çözünmeyi engelleyen ve çözünmeyen sodyum silikat oluşumu (3.4) reaksiyonu ile gösterilmiştir [23,24]. Desilikasyon işleminden sonra ham pülp pistonlu pompalar yardımıyla ön ısıtıcılara basılır. Burada indirekt buhar ile 160 °C'ye kadar ısıtılmakta ve takiben otoklav bataryasının ısıtma amaçlı ilk iki otoklavında 38-39 atmosfer basınç ve 315 °C sıcaklıktaki buhar ile 235 °C'ye ısıtılıp diğer otoklavlara sevk edilir. Reaksiyon amaçlı bu otoklavlarda 30 atmosfer basınç altında ve 190 g/l Na₂O'e

kadar konsantrasyonlarda iki saat süre ile çözündürülmektedir [22, 25, 26]. Son otoklavdan 28 atmosfer basınç ve 230 °C civarında çıkarak seperatörlere verilen pülpün buhar basıncı kademeli olarak düşürülmekte ve bu sırada sekonder buhar üretilmektedir. Sıcaklığı 105 °C civarında olan basıncı düşürülmüş otoklav pülpü, katı-sıvı ayrımı ve alüminat çözeltisinin sonraki kimyasal reaksiyonlara uygun olabilmesi için seyreltilmektedir. Bu amaçla kırmızı çamur yıkama ünitesinden gelen ve yaklaşık 40 g/l Na₂O içeren çözelti kullanılmaktadır.

Seyreltme ile desilikasyonda sağlanan karışıma flokulant katılarak tikinerlerde kırmızı çamur çökeltilmektedir. Ters akım prensibi ile çalışan tikiner bataryasında yıkanan kırmızı çamur, baraja gönderilirken üst akım alüminat çözeltisi dekompozisyon ünitesine basılmaktadır [20, 22, 25].

Dekompozisyon ve Hidrat Filtrasyonu: Bu bölümde, alüminat çözeltisi hidroliz edilerek, pratikte hidrat adı verilen alüminyum hidroksit kristallendirilip çöktürülmekte, filtre edilerek kalsinasyon bölümüne taşınmaktadır. Yaklaşık 98 °C’de gelen alüminat çözeltisi vakumlu soğutucularda 65-70 °C’ye düşürülür ve içine aşırı kristali katılarak hidroliz sonunda hidrat pülpünün sıcaklığı 40-45 °C’ye düşmektedir. Meydana gelen reaksiyonları şu şekilde göstermek mümkündür [20,25,26].



Yaklaşık % 50-55 olan kristalizasyon verimine sıcaklık, kostik modülü, çözeltinin konsantrasyonu, aşılama oranı, karıştırma hızı, süre ve yabancı maddelerin etkisi söz konusudur [20,26,27]. Kristalizasyon işleminin tamamlanmasından sonra hidrat pülpü sıvı fazın ayrılması amacıyla seperatör ve tikiner sistemine gönderilmektedir. Tikiner sisteminin alt kısımları aşılama ve üretim maksatlı filtrelerle gönderilirken, üst akımı (43-45 °C) alüminat çözeltisinin soğutulmasında kullanıldıktan sonra sıcaklığı 55-57 °C ‘ye yükselmektedir. Bu çözelti önce borulu ısıtıcılardan geçirilerek sıcaklığı 70-75 °C’ye çıkarıldıktan sonra buharlaştırma bölümüne gönderilmektedir.

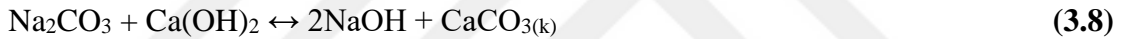
Aşılama filtrelerinde elde edilen aşırı hidrati dekompozitlere verilmektedir. Üretim filtrelerinde ele geçen % 10-11 nem ve en fazla % 0.4 Na₂O içeren alümin trihidrat depolanmakta veya kalsinasyon bölümüne nakledilmektedir.

Buharlaştırma: Devreye zorunlu olarak giren suların çözültiden ayrılması ve kostik çözültisinin rejenerasyonu bu bölümün temel işlemleridir. Bu amaçla 145-150 g/l Na₂O konsantrasyonunda olan zayıf çözülti buharlaştırma işlemi ile 220-250 g/l Na₂O'ya yükselmektedir. Bu arada soda ve organik safsızlıklar ise prosesten uzaklaşmaktadır [20,26].

Proses çözültisine su, yıkama sularında, boksitten, direkt ısıtma sırasında yoğunlaşan buhardan ve seyreltme işlemleriyle katılmaktadır. Soda ise, esas olarak alkali çözültinin havadaki karbondioksit absorblamasından meydana gelirken boksitten ve eğer şarja katılıyorsa CaO 'den de oluşabilir. Bu arada boksitten, flokulant olarak kullanılan undan, yakıttan ve kontrol filtrasyonunda kullanılan selüloz pülpünden direkt veya indirekt olarak organik maddeler ana çözültiye karışmaktadır.



Yukarıdaki reaksiyon (3.7) gereğince ana çözültide oluşan soda ortama katılan kireç vasıtasıyla karbonat halinde çöktürülerek (3.8) ortamın alkali konsantrasyonu artırılmaktadır.



Böylece rejenere edilen ana çözültiye gerekli Na₂O konsantrasyonunu sağlamak amacıyla katı sudkostik ilave edilmektedir.

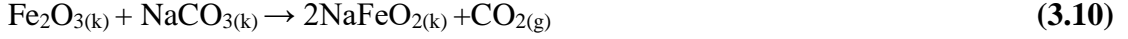
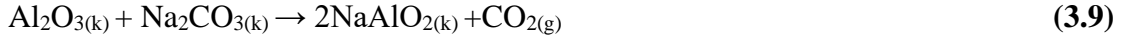
Kalsinasyon: Kristalizasyon sonunda elde edilen alümin trihidrat yaklaşık % 8-15 nem, % 34.5-34.8 kristal suyu içermektedir. Bu kristaller fuel-oil ile ısıtılan eğimli döner fırınlarda kalsine edilmektedir.

- **Deville-Pechiney Prosesi**

Bu yöntemle, boksit Na₂O₃ ile karıştırılıp 1273-1373 K'ne kadar kalsine edilip elde edilen kalsine ürün sıcak su ile çözüldürülmektedir. Çözülti fazına geçen NaAlO₂ çözünmeyen atıklardan süzülerek ayrılır. Yine demir ve titan oksitleri kırmızı çamur adı verilen katı faz içinde kalır.

Boksitteki Al₂O₃ ve Fe₂O₃ yüksek sıcaklıkta Na₂CO₃ ile (3.9) ve (3.10) reaksiyonları gereğince çözünür hale gelirken, ele geçen ürünün sıcak su ile elde edilmesi olayı (3.11) ve (3.12) reaksiyonları ile gösterilmiştir [28]. Deville-Pechiney yöntemi ile elde edilen sodyum alüminat çözültisi Bayer yöntemi ile elde edilen çözültiye benzerlik gösterir ve

aynı şekilde alüminyum metali üretmek üzere saf alümina üretiminde değerlendirilmektedir.



• **Kombine Metodlar**

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

Kombine metodlar paralel ve seri olarak uygulanabilmektedir. Paralel kombine proseste düşük silisli cevherler Bayer prosesi ile yüksek silisli cevherler ise sinter işlemi uygulanarak çözündürülür ve elde edilen çözeltiler birleştirilir. Seri kombine proseste, Bayer prosesi atıklarına sinter işlemi uygulanarak daha ileri bir alüminyum çözünmesi elde edilir ve çözeltiler değerlendirilir.

Sinter işlemi Na_2CO_3 ve/veya CaCO_3 ile karıştırılmış boksitin yüksek sıcaklıklara (1273-1373 K) ısıtılması ve elde edilen ürünün sıcak su ile çözündürülmesine dayanmaktadır [29].

3.1.2. Asidik Çözündürme Yöntemleri

Bayer prosesi ile ekonomik olarak işlenebilen boksit cevherlerinden silis oranının nispeten düşük olması istenmektedir. Bu nedenle Dünya boksit rezervlerinin belirli bir kısmı bazik proses olarak değerlendirilirken, büyük bir kısmı doğrudan alümina üretiminde kullanılmaktadır [30]. Bayer prosesinin yüzyılı aşkın süredir geliştirilerek kullanılmasına rağmen, muhtemel stratejik dönemlerde söz konusu düşük tenörlü cevherlerin kullanılması amacıyla yapılan araştırmalar asidik çözündürme yöntemlerine üzerine yoğunlaşmaktadır [31]. Asidik çözündürme işlemlerinde, hazırlanan cevher, doğrudan hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit ve sülfüroz asit vb. mineral asit çözeltileri ile muamele edilmektedir.

İşlemler sonunda kullanılan asidin cinsine bağlı olarak alüminyum klorür, alüminyum nitrat ve alüminyum sülfat bileşikleri ile yan ürünler ele geçmektedir. Hazırlanan bileşikler saflaştırılarak doğrudan kullanılabilceği gibi kalsinasyon sonunda metalik alüminyum eldesine imkân veren alüminaya da dönüşebilmektedir. Ancak asidik prosesler, korozyon nedeniyle çözündürme ve kalsinasyon ekipmanlarının korunması, elde edilen karışım çözeltilerden ana bileşen ve yan bileşenlerin ayrılması ve kalsinasyon adımlarındaki farklılık gibi bazı zorluklara sahiptir [32].

- **Hidroklorik Asit Prosesi**

Boksit cevherlerine 1023-1123 K'de 30 dk uygulanan kalsinasyon sonunda, bünyesindeki hidrate alüminyum mineralleri olan diasporit, bohmit ve gibsit γ -alüminaya dönüştürülmektedir. Çünkü hidrate olmuş γ -alüminanın asit çözeltilerinde orijinal boksit mineraline göre daha kolay çözünmektedir. Bu durumun sebebi dehidratasyon sırasında cevherin entalpisinin ve yüzey alanının artması, bağlı oksitlerin serbest oksit karışımları haline gelmiş olmasıdır [25,26]. Kalsine ürünün hidroklorik asit çözeltisinde çözündürme şartları, cevherin özelliğine göre sıcakta, atmosferik basınçta veya yüksek basınç altında, seyreltik veya daha derişik asit konsantrasyonlarında olabilmektedir. Atmosferik şartlarda yapılan çözüdüürmede 383 K civarında % 20-25 konsantrasyonda asit çözeltisi kullanılarak, 4-6 saatlik süre içinde boksitteki alüminyumun yaklaşık % 90'ı çözünebilmektedir. Basınç altındaki çözüdüürme işlemleri ise 403-423 K sıcaklıkta, birkaç saat içinde doğrudan veya kademeli olarak yapılmaktadır [33,34]. Çözünme ürünleri alüminyum, demir, titan, daha az olarak alkali ve toprak alkali metaller ile eser miktarda bulunan diğer metal klorürlerden ibarettir. Çözünmeyen kısım ise silisyumun tamamı ve az miktarda çözünmeden kalan boksit minerallerini içermektedir. Katı fazdaki demir çözünmeyen manyetitten, titan rutilden ve alüminyum da manyetit ve rutil kafesleri arasında kalmış alüminyum oksitler veya çözünme esnasındaki katı-sıvı arayüzey reaksiyonlarını engelleyici faktörlerden kaynaklanmaktadır.

Proses sonunda ele geçen çözüdüüden ürünler farklı şekilde ayrılarak değerlendirilmektedir. Örneğin, çözüdüü içinden sıcakta HCl gazı geçirilerek soğutulduğunda, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ kristalleri oluşturularak çözüdüü fazından ayrılmaktadır. Yine ana çözüdüüden hidroklorik asitli ortamda ikinci bileşen demir iyonları organik bir çözüdüü

ile ekstrakte edilerek ayrılmaktadır [18,22]. Bir başka yöntemde ise alüminyum $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ayrıldıktan sonra geride kalan çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılarak kalan kütle kalsine edilir. Kalsinasyon ürünü içinde oluşan Fe_2O_3 'lerin çözünmez özelliğinden yararlanarak yeni ürünler elde edilebilmektedir [23,24].

- **Nitrik Asit Prosesi**

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

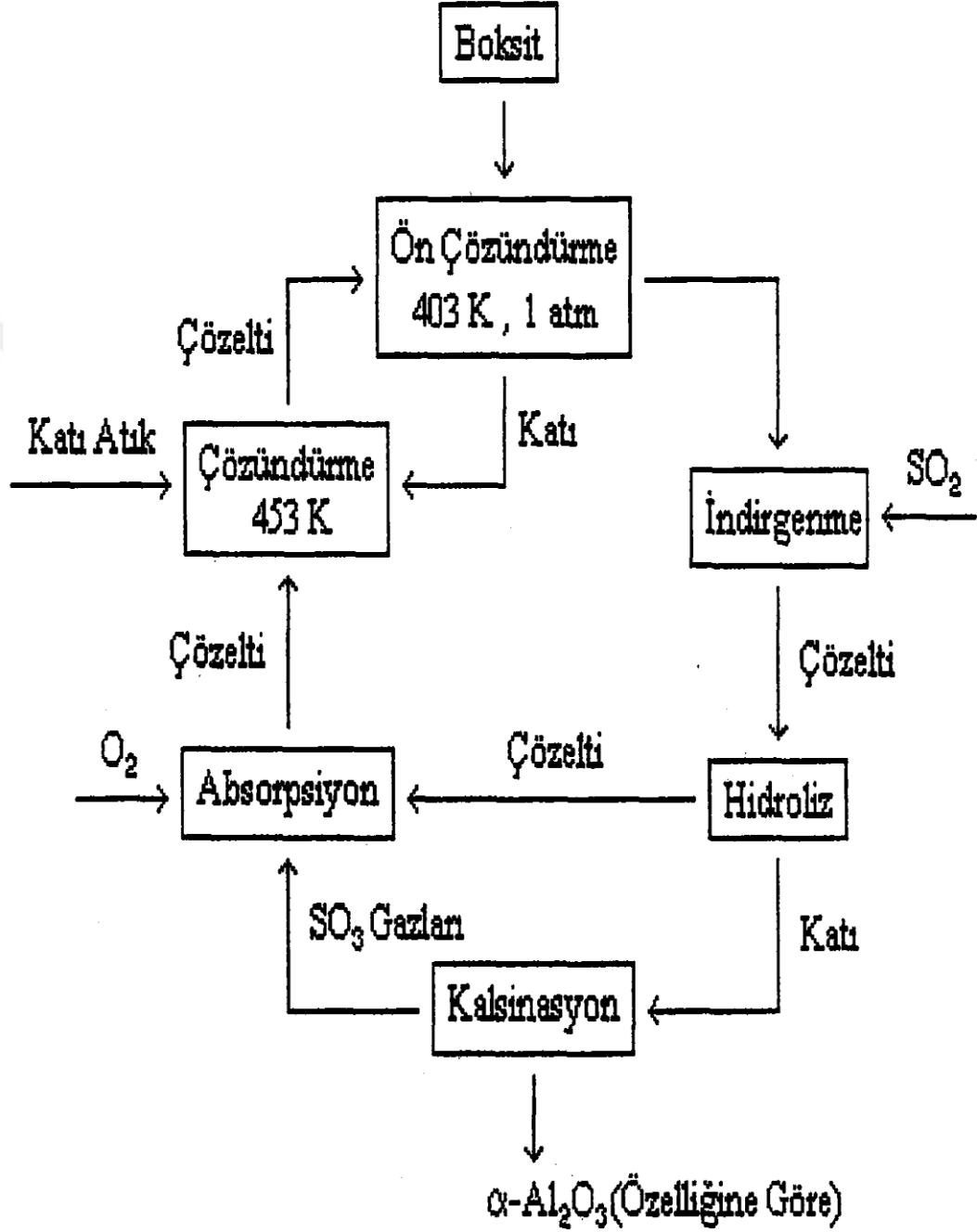
Prosesin uygulanmasında kalsine edilen cevher % 30-55 konsantrasyonda HNO_3 çözeltisi, 5-6 atm basınç, 433-473 K sıcaklık şartlarında 6 saat süre ile çözündürülmektedir. Prosesin verimi, genel olarak, % 80-90 alümina olup kalsinasyon sıcaklığına ve asit miktarına göre cevher içindeki demir bileşenleri de nitrat tuzları halinde çözünmektedir. Yine cevherdeki silisyum ve çözünmeyen kısımlar katı fazı teşkil etmektedir. Proses sonunda ele geçen ana çözülden alüminyum ve demirin nitratları ayrılarak ya olduğu gibi ya da alüminyum metali üretiminde kullanılmak üzere alüminaya dönüştürülmektedir [27,28].

- **Sülfürik Asit Prosesi**

Cevher özelliklerine bağlı olarak 573-1173 K arasında kalsine edildikten sonra % 30-70 H_2SO_4 çözeltisiyle muamele edilmektedir. Çözündürme işlemleri, basınçlı şartlarda 453-493 K veya atmosferik basınçta 403-413 K sıcaklıklarda, 3 saat süre ile uygulanmaktadır. Bazı proseslerde ise önce atmosferik şartlar uygulanıp, ardından çözünmeyen kısım üzerine basınçlı şartlar uygulanmaktadır.

Sülfürik asit çözündürme prosesleri diğer asit yöntemlerine göre daha ekonomik olup, boksitlerden alüminyum sülfat veya alüminyum oksit ve yan ürün olarak da demir(II) sülfat üretilmesi amaçlanmaktadır. Sülfürik asitle çözündürülen cevherden elde edilen alüminyumca zengin çözümler HCl gazı ile doyurularak kristalize $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ elde etmek de mümkündür.

Sülfürik asidin kullanıldığı sürekli prosesler geliştirilmiş olup, daha düşük tenörlü cevherlerde de kullanılarak alümina üretimi yapılabilmektedir. Geliştirilen Sürekli sülfürik asit prosesi Şekil 3.2’de verilmiştir [35].



Şekil 3.2. Sürekli sülfürik asit prosesi [35].

CSIRO prosesi olarak bilinen bu yöntemde, boksit cevherlerine 430 K sıcaklıkta, atmosferik basınçta ve $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ağırlık oranının 1.90-3.40 olduğu şartlarda bir ön çözündürme işlemi uygulanmaktadır. Çözünmeyen atıklar, esas çözündürme safhasına gönderilirken, ele geçen çözeltildeki Fe^{3+} , SO_2 gazı ise aşağıdaki reaksiyon (3.13) gereğince indirgenmektedir.



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

Absorpsiyon ünitesinde rejenerasyona tabii tutulan dönüş çözeltilisi ile ön çözündürme işleminden arta kalan katı kısım karıştırılarak çözündürülür. 453 K sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilen bu esas çözündürme işlemi sonunda ayrılan katı faz atılmaktadır. Ana çözelti ise ön çözündürme işlemine sevk edilerek proses tamamlanmaktadır. Böyle bir proseste mevcut alüminyum % 90 oranında Al_2O_3 veya $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ olarak kazanılabilmektedir.

Çözündürülecek alüminyum cevherlerinin birbirinden çok farklı olması nedeniyle, sülfürik asit prosesleri bütün cevherler için genelleştirilemez. Yine bu asit ile yapılan çalışmalarda, alüminyum büyük oranda çözünürken, demirin çözünmesi veya çözünmemesinin istenmesine göre çalışma şartlarında değişiklik yapılabilmektedir. Diğer taraftan ortamda K^+ , Na^+ ve NH_4^+ gibi iyonların varlığında çözünmesi güç $\text{M}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bir alunit yapısının oluşması çözünme üzerine olumsuz etkide bulunmaktadır.

Sülfürik asit proseslerinde sülfüröz asit kullanılarak daha iyi bir çözünmenin sağlanması amacıyla araştırmalar yapılmıştır. Örneğın cevher H_2SO_3 ile muamele edilerek $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$, H_2SO_4 ile işleme tabii tutularak $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ elde edilmektedir. İki çözelti

karıştırılarak $5Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$ kompozisyonunun oluşumu sağlanan çözeltilerden SO_2 gazı geçirilerek $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ çöktürülmekte ve Fe^{3+} iyonları da Fe^{2+} ’ye indirgenmektedir [36].

Sülfürik asit ve hidroklorik asitin birlikte kullanıldığı proseslerde, cevher önce H_2SO_4 ile sıcakta çözündürüldükten sonra sıcak karışım HCl gazı ile doyurularak $AlClSO_4 \cdot 6H_2O$ bileşiğinin çökmesi sağlanmaktadır. Bunun kademeli kalsinasyonu ile $Al_2(SO_4)_3$ ya da Al_2O_3 elde edilmektedir. Ancak sülfürik asit prosesleri elde edilen alümina içinde SO_3 kirliliklerinin az da olsa kalması bir dezavantaj teşkil etmektedir [35].

- **Hidroflorik Asit Prosesi**

Hidroflorik asit çözeltisi ile düşük derecede alüminyum oksit ihtiva eden cevherlerde bile yüksek oranda alüminyum ve demir çözünürlüğü elde edilebilmektedir. Yine diğer asit proseslerinden farklı olarak boksit içindeki silisyum da çözündürülebilmektedir [37]. Bu sırada oluşan SiF_4 ’ün buharlaştırılabilmesi nedeniyle diğer bileşenlerden kolaylıkla ayrılması da mümkün olmamaktadır. Ayrıca, demir ve alüminyumun florür ile kararlı kompleksler oluşturması cevherin çözünmesine daha fazla yardımcı olmaktadır [31]. Bütün bunlara rağmen, pahalı olan reaktifin yüksek oranda kaybı ve proses donanımına olan korozif etkisi prosesin endüstriye uygulanmasını zorlaştırmaktadır.

- **Amonyum Sülfat Prosesi**

Amonyum sülfat ile boksit cevheri karıştırılarak 643-673 K sıcaklıkta kalsine edilecek olursa, amonyum sülfat dekompoze olur ve cevher içindeki alüminyum bileşeni amonyum alüminyum sülfat bileşiğine dönüşür. Kalsine ürün 368-373 K’de seyreltik H_2SO_4 ile çözündürülür. Karışım süzülmesinden sonra $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kristallendirmek suretiyle ayrılır. Bunun dışında ele geçen alüminyum sülfat içeren çözelti, amaca uygun olarak saflaştırılıp değerlendirilmektedir [28,36].

3.2. Elektrotermik Yöntemler

Bu yöntemlerde cevher ve indirgeyici bir madde karışımına bazen $CaCO_3$ ve $BaCO_3$ gibi katkı yapılar bir elektrik fırınında beraberce eritilmektedir. Sıvı bir faz olarak ve katkı maddesine bağlı olarak baryum alüminat ($BaO \cdot Al_2O_3$) şeklinde ayrılan alümina alkalizasyon işlemine tabi tutularak çözündürülmektedir. Ayrılan çözeltilerden daha sonra alümina trihidrat şeklinde kristallendirilmektedir. Bu prosesler çok fazla elektrik enerjisi

gerektirdiğinden ekonomik olmayıp, sadece enerjinin çok ucuz olduğu yerlerde uygulanabilmektedir. Bunun yanında üretilen alümina elektroliz yoluyla alüminyum üretimi için gereken özellikleri tam olarak karşılayamamaktadır [25].

- **Hall Prosesi**

Öğütülmüş boksit ve kömür karışımı yaklaşık 1000 °C’de kavrulup soğutulmaktadır. Safsızlıkları indirgemek için biraz daha kok ilave edilerek karışımı fırında yaklaşık 2500 °C’de ergitilir. Bu sırada oluşan ferro silis ve ferro titan sıvı halde dibe çökmekte ve buradan alınmaktadır. Saf alümina ise fırının üzerindeki bir borudan buhar veya basınçlı hava üflenerek demir bir hücreye aktarılmaktadır. Alümina burada patlatılmış mısır görünümünde katılaşmaktadır. Alümina soğutulduktan sonra eser miktardaki titanyum oksitten arındırmak için sıcak su ve seyreltik H₂SO₄ ile çözündürülür. Karışım filtre edildikten sonra alümin trihidratın kristallendirilmesi için gerekli işlemlere tabii tutulur.

Bu proses, kil ve benzeri alümina minarellerinde olduğu kadar çeşitli boksitlerde de ticari olarak uygulanmıştır. Karbon bileşiklerinin yaptığı safsızlıklar başlıca zorluklardır. Üretilen alümina habbecikler formunda olup amorf Bayer alüminasının üçte biri yoğunluktadır [25].

- **Haglund Prosesi**

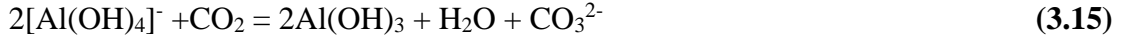
İskandinavya’da başarıyla uygulandığı belirtilen bu proseste kil ve piritler, ferro silis ve alüminyum sülfür (Al₂S₃) cürufu oluşturmak üzere indirgeyici madde kullanılarak ergitilir. Bu sırada oluşan ferro silis ağır tabaka olarak alüminyum cürufunun altında toplanır. Cüruf ise daha sonra alümina üretimi için suyla hidrolize edilerek dekompozisyona tabii tutulmaktadır [25].

- **Pedersen Prosesi**

Pedersen Prosesi, erimiş kalsiyum alüminat (CaO.Al₂O₃) cürufunun üretimi üzerine kurulmuş olup, ek olarak pik demir üreten bir prosestir. Boksit kireç ve kok ile birlikte bir elektrik fırınında eritilmektedir. Oluşan kalsiyum alüminat cürufu spontone bir işlemle aynı zamanda soğutulmaktadır. Bu cüruf soda çözeltisi ile liç edilerek, kireç kalsiyum karbonat olarak çöktürülürken alümina sodyum alüminat halinde çözeltilmeye geçmektedir.



Çözünmeyen cüruf bileşenleri ve kalsiyum karbonatın çözünmesiyle ayrılan sodyum alüminat çözeltisine karbon dioksit üfleyerek alümin trihidrat çöktürülmektedir.



Filtre edilip yıkanarak ayrılan alümin trihidrat kalsine edilerek alüminaya dönüştürülmektedir [38]. Pedersen prosesi basit ve ekonomik açıdan birçok avantajlara sahip olmasına rağmen üretilen alüminanın SiO_2 içeriği biraz yüksektir.

- **Baryumlu İndirgeme Prosesi**

Boksit cevheri baryum karbonat, kömür ve hurda demir karışımı elektrik fırınında beraberce eritilmektedir. İşlem sonunda demir-silisyum alaşımı alümina içeren cüruf meydana gelmektedir. Bu cüruf yaş öğütme işlemini takiben otoklavlardan geçirilerek alümina baryum alüminat olarak çözeltiye çekilmektedir. Çözeltideki alümina kostik soda ilavesi ile sodyum alüminat haline gelirken baryum karbonatta çökelti olarak tekrar işleme katılmaktadır. Sodyum alüminat çözeltisi bilinen şekilde değerlendirilmektedir [25].

3.3. Sinter Yöntemleri

Bu yöntem hem yüksek silis içeren boksitlere hem de nefelinlere, kil yapısındaki bazı alüminyum cevherlerine ve kömür atıklarına uygulanabilmektedir [25]. Alümina içeren cevherlerden çözünebilir bir alümina bileşiği oluşturulabilmesi için yüksek sıcaklık gereken bu yöntemlerde, uygulanan proseslere bağlı olarak cevhere kireç, soda, sodyum sülfat ve kömür gibi katkıları yapıp beraberce homojen bir karışım sağlandıktan sonra, belirli bir tane büyüklüğü sağlanacak şekilde öğütülmektedir [39,40]. Hazırlanan karışımlar hava ortamında, izotermal olarak ısıtılan 1100-1350 °C'ler arasındaki sıcaklıklarda sinterlenmektedir. Bundaki amaç suda veya seyreltik sodyum karbonat çözeltisinde çözünebilir sodyum alüminat ve çözünmeyen dikalsiyum silikat oluşturmaktır[40]. Sinterlenmiş kütle bilyalı değirmenlerde öğütülerek suda veya alkali çözeltide çözündürülmektedir. Oluşan alüminat çözeltisi filtre edilerek ayrılmakta ve alümin trihidratın kristallandırılması için gerekli işlemler uygulanmaktadır [25,40].

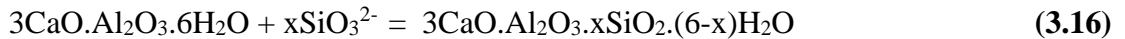
Sinter yöntemleri birbirinden pek fazla bir farklılık göstermemekle beraber, cevhere ilave edilen katkı maddelerinin farklılığından ve prosesdeki kısmi değişikliklerden ötürü, değişik isimler ile adlandırılmışlardır.

- **Kireç Soda Sinter Prosesi**

Liç işlemleri öncesinde boksitlere bir ön kalsinasyon uygulanması durumunda alümina ekstraksiyonunda ciddi bir artış gözlemlenmiştir. Bu nedenle geliştirilen proseste boksitler, nefelinler, kömür atıkları ve diğer alüminyum cevherlerine kireç ya da soda, bazen de her ikisi birden ilave edilerek değişik sıcaklıklarda sinterlenmektedir. Hazırlanan karışım öğütülmektedir. Karışımın sinterlenmesi sırasında cevherdeki bütün alüminin sodyum alüminat (NaAlO_2) haline geçmesi istenmektedir. Fakat pratikte sodyum alüminatın yanı sıra monokalsiyum alüminat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), trikalsiyum alüminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ve dikalsiyum silikatın ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) da oluştuğu belirtilmiştir [39].

Öğütülmüş karışımın su veya sodyum hidroksit çözeltisinde liç edilmesi prosesin ikinci aşamasını oluşturmaktadır. Karışımın içinde bulunan alüminin çözünmesi prensip olarak hidroliz olmakta ve sodyum alüminat olarak çözeltilmeye geçmektedir. Bu sırada kalsiyum alüminatların bir kısmı doğrudan bir kısmı da hidrolize uğrayarak katı fazda kalmaktadır. Karışım süzülerek sodyum alüminat çözeltisi ayrılmaktadır. Çözünmeyen alümina bileşikleri ve hidrate alümina çökeltilerini içeren katı faz atılmaktadır. Bu durum, kireç soda sinter prosesinin birincil alümina kaybı olarak düşünülmektedir.

Prosesin son aşamasını desilikasyon ve karbonlaştırma adımları oluşturmaktadır. Desilikasyon işleminde kalsiyum hidroksit, sodyum alüminat ile ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve yarı stabil bileşikler oluşturmak üzere reaksiyona girmektedir. Bunlardan kararlı bir yapıda olan trikalsiyum alüminat hekza hidrat çökeltisi, heterojen reaksiyon yolu ile yüzeyine silikat iyonlarını bağlayarak aşağıdaki reaksiyon gereğince desilikasyon gerçekleşmiş olur [40].



Bu son reaksiyon gereğince çözeltideki alkali konsantrasyonu artarken alüminatın ki azalmaktadır. Ancak desilikasyon süresince çöken alüminatlı atık sinter adımına geri gönderilmektedir.

Sodyum alüminat içeren çözelti içerisinde karbondioksit gazı geçirilerek olursa, reaksiyonuna bağlı olarak meydana gelen karbonlaştırma sonunda çözeltinin OH^- iyonu konsantrasyonu azalırken alüminat da alümin trihidrat şeklinde çökerek ayrılmaktadır.

- **Serpek Prosesi**

Belirli boyuta kadar öğütülmüş boksit ve kömür karışımı azot atmosferinde 1600-1800 °C sıcaklıkta sinterlenerek (3.17) reaksiyonuna göre alüminyum nitrür oluşturulmaktadır. Karışım daha sonra suyla liç edilerek alüminyum nitrür alüminyum hidroksit ve amonyağa dönüştürülmektedir [41].



- **Sodyum Sülfat Sinter Prosesi**

Boksit, sodyum sülfat ve kömür karışımı öğütüldükten sonra döner fırınlarda 1200-1400°C’lerde sinterlenir. Bu sırada SO₂ ve CO₂ gazları çıkarken karışımın büyük kısmı suda çözünebilir sodyum alüminat haline geçmektedir. Bu ürün seyreltik soda çözeltisi ile çözümlenip sodyum alüminat halinde sıvı faza çekilmektedir. Daha sonra bilinen şekilde alümina kristallendirilerek ayrılmaktadır.

Sinterleme sırasında silikat içeriklerinden çözünebilir sodyum silikatın oluşması, bununda alkali ve alümina kayıplarının artması nedeni ile silikatu tutması için prosese kireçtaşı ilave edilmektedir. Böylece silikatın büyük bir kısmı dikalsiyum silikat olarak katı fazda tutulabilmektedir [25].

3.4. Kırmızı Çamur

Kırmızı çamur, Bayer prosesi ile boksitten alümina ekstraksiyonu esnasında çıkan kimyasal atıktır. Yüksek demir içeriği atığın karakteristik kırmızı rengini verir. Boksit kaynağına bağlı olarak kırmızı çamur kimyasal ve mineralojik bileşimi değişebilir. Kırmızı çamur değerli mineral ve metaller içerir. Kırmızı çamur, % 15–30 katı içerikli ve pH 10–12.5 yüksek alkali içeren bir çamur olarak atık barajlarına pompalanmaktadır.

Kırmızı çamurun depolanması aşağıda verilen problemlere yol açabilir:

- a) Barajların bakım maliyeti
- b) Geniş baraj alanlarının satın alınması
- c) Yaşayan organizmalar için kostik riski
- d) Barajdan sızıntılar

Yüksek serbest alkali içeriği nedeniyle kırmızı çamur çevredeki toprağın gübre ve su bünyesini olumsuz etkileyebilir.

Türkiye’de yılda minimum 50 bin ton kırmızı çamur depolanmaktadır. Seydişehir’de 2013 yılına kadar toplam depolanan kırmızı çamur miktarı 2 milyon ton (iki milyon ton) olduğu tahmin edilmektedir. Kırmızı çamur atıklarının tekrar endüstride kullanımı konusunda son yıllarda birçok araştırma yapılmıştır.

3.4.1. Kimyasal Bileşimi

Kırmızı çamurun mineralojik ve kimyasal bileşimi boksitin farklı kompozisyonlarından ve uygulanan teknolojiye etkilenir. Boksit cevherlerinin çözünmesi esnasında toplam alüminanın % 76-93 kadarı alüminat çözeltisinde sıvı faza geçer. Boksit içerisindeki silis, sodyum alüminat çözeltisi ile reaksiyon vererek çeşitli kompozisyonlardaki sodyum alüminyum silikatlar şeklinde katı faza geçer ve boksit atığının temelini oluşturur. Boksitin diğer temel bileşenleri, örneğin demir ve titanyum da katı fazda kalırlar. Ayrıca vanadyum, galyum, nikel, fosfor, magnezyum, krom gibi boksit içerisinde az miktarda bulunan safsızlıklar da boksit atığında bulunur. Boksit atığının iki temel bileşeni sodyum ve kalsiyum genellikle boksit bünyesinde bulunmayıp atığa uygulanan teknolojik işlemler sonucu, kısmen desilikasyon reaksiyonuyla, kısmen çözünme sonucu katkı maddesi veya kısmen de sinterleştirilecek karışımın bileşeni olarak geçerler. Boksit atığının kimyasal yapısı değişmektedir. Bayer prosesinde oluşan kırmızı çamurların farklı ülkelereki ana bileşenlerinin kimyasal kompozisyonlarının aralığı Tablo 3.1’de verilmiştir [42].

Tablo 3.1. Farklı ülkelerde kırmızı çamur kimyasal analizi [42].

Kırmızı Çamur Bileşim, %	Çin	Yunanistan	Türkiye	Fransa	USA
Fe ₂ O ₃	11.59	41.30	33.36	19.4	41.6
Al ₂ O ₃	24.96	21.20	21.30	27.3	16.4
SiO ₂	24.65	5.35	16.81	10.2	1.30
Na ₂ O	17.67	2.15	12.43	5.20	6.80
TiO ₂	6.12	7.10	5.22	1.90	5.50
CaO	1.32	11.02	2.35	8.60	6.7
KK	-	10.50	7.91	16.5	-

3.4.2. Mineralojik Bileşimi

Kırmızı çamurun mineralojik bileşimi, kısmen boksit cevherinin değişmeyen fazlarından kısmen de aniden oluşan fazlarda ya da proses teknolojisi esnasındaki kontrollerde belirlenir. Yeni mineral fazlarının oluşumuna en iyi örnek silisin alüminat çözeltisiyle oluşturduğu reaksiyondur. Oluşan bu reaksiyon ile; kostik konsantrasyonu, sıcaklık, reaksiyon süresi, katı bileşenler ve miktarları, çözeltideki safsızlıklar gibi teknolojik farklı parametrelere bağlı olarak değişen kompozisyonlarda sodyum alüminyum silikatlar aşağıda verilen formüle göre oluşur.



[Burada X: $(\text{CO})_3^{-2}$, $(\text{SO})_4^{-}$, Cl^- , OH^- , AlO^{-2}]

Belli şartlarda boksitteki TiO_2 de alüminat çözeltisiyle reaksiyona girerek değişen kompozisyonlarda sodyum titanatlar meydana gelmektedir. Demir bileşenleri, Bayer çözeltisinde katı fazda bulunur. Boksitlerde kırmızı çamurun çökme ve filtrasyon işlemlerinde götit formunda bulunan demir bileşeni genellikle olumsuz şekilde etki eder. Bu da yatırım ve işletme maliyetini ters olarak etki eder. Bu şekildeki çözünürleştirme işlemine CaO , sülfatlar, klorürler gibi katkı maddeleri eklenir. Kontrol edilen şartlar altında götit hematite dönüşür ve sonuçta da çamurun çökme ve filtrasyon karakterleri iyileşir [42,43].

3.4.3. Boksit Artığı Miktarı

Alümina üretim proseslerinden açığa çıkan boksit artıklarının miktarı proses teknolojisine ve boksit kalitesine bağlı olarak değişmektedir. 1 ton kalsine edilmiş alüminaya eşdeğer kırmızı çamur miktarı için karakteristik katsayı mevcuttur. En az kırmızı çamur Surinam boksit cevherlerinin işlenmesi esnasında çıkmaktadır. Elde edilen raporlara göre 0.3 ton kırmızı çamur/ton alüminadır. Seydişehir tesisi kırmızı çamurları için bu oran yaklaşık 0.6-1 arasındadır. Çeşitli kalitelerde boksit işleyen ve farklı proses teknolojileri uygulayan dünya alümina tesislerinden çıkan kırmızı çamurların ortalama miktarı düşünüldüğünde 1 ton alümina için çıkarılacak kırmızı çamur 1 ton olmalıdır. Kırmızı çamurların yoğunlukları 2.7-3.2 ton/m³ arasındadır. Sıvı fazda bulunan alümina ve kostik gibi değerleri kazanmak için kırmızı çamur yıkanır [8].

3.4.4. Kırmızı Çamurun Çevreye Etkileri

Kırmızın çamurun ekonomik bir şekilde işlenebilmesi için çeşitli metodlar bulunmuş fakat şimdiye kadar pratik bir çözüm üretilmemiştir. Bundan dolayı proses atığı olan kırmızı çamur faydasız bir atık olarak kabul edilmekte ve depolanması her yerde çevresel problemlere neden olmaktadır. Alümina tesisleri kırmızı çamurları baraj olarak adlandırılan göl tipi alanlarda depolamakta yalnız depolama metodları tesisten tesise değişiklik göstermekte ve çevreye zarar vermektedir. Kırmızı çamur kolodial yapısı sebebi ile çok miktarda su içerir. Bu şekliyle barajlarda depolanan atık, çeşitli doğa olaylarının ve rüzgarın etkisiyle, çevreye taşınır. İçerisinde bulunan alkali ve mikron boyutlu partiküller (1µm- 2 mm arasındaki) sebebiyle çevre sağlığı açısından endişe uyandırmaktadır [42].

Kirlenmenin diğer bir problemi ise tozlanmadır. Yazın kuruyan tozlar rüzgarın etkisiyle uçarak havayı kirletir ve alkali içeriği sorunu artmaktadır. Bu sorun periyodik sulama ya da yeniden yeşillendirme ile önlenmelidir [44]. Son zamanlarda çevre kontrolü hizmetlerinin göz ardı edilemeyeceği ve bütünüyle ele alınması gerektiği açıkça bilinmektedir. Yaşamız olduğumuz atmosferin kirlenmesi; yer kabuğunda, hava ve suda yer alan reaksiyonların özelliklerinin bilinmesiyle ve karşı tedbirler alınmak maksadıyla kontrol altına alınabilir. [42]. Birkaç alümina fabrikasında kırmızı çamur kurallara uygun olacak şekilde deniz altında depolanmaktadır [45]

4. LİTERATÜR ÖZETİ

Bayır prosesine alternatif olarak yapılan çalışmalara literatürde rastlanmaktadır. Alternatif üretim yöntemlerinin asıl amacı, tükenen cevher rezervlerinin ve azalan tenör oranlarının söz konusu olduğu durumlarda daha yüksek verimlerde metal kazanımı sağlamaktır. Aynı zamanda çevresel ve ekonomik etkiler alternatif yöntemleri önemli kılmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmaların önemli bir kısmı alternatif hidrometalurjik üretim yöntemlerinin ortaya konulması ve geliştirilmesi üzerine yapılmaktadır.

Yapılan bir çalışmada, diasporik boksitin pülp karışımının mikro dalga kavurmasını içeren ve düşük tenörlü diasporik boksit cevherlerinden alümina ekstrakte etmek için önerilen seyreltik alkali liçi takip eden yeni bir proses çalışılmıştır. Kavurma prosesi liç prosesinin perfonmasını önemli ölçüde geliştirdiği belirtilmektedir. 20 dk, 80 °C sıcaklıkta atmosfer basıncı altında düşük konsantrasyonlu alkali çözeltisiyle liç sonrasında Si oranı % 7'ye kadar düştüğü ve Al ekstraksiyon veriminin % 97 olduğu analiz sonuçları ile gösterilmektedir. Yeni bir mikrodalga kavurması prosesi için yakma, daldırma ve homojenize etme reaksiyonlarını içeren bir mekanizma önerilmektedir. Önerilen anahtar adımlar: elektrik alan derinliğindeki bir sıcak çekirdeğin oluşturulması, sıcaklık iletilerek kolaylaştırılmış dış katmanın ön ısıtması, sıcak çekirdekten buhar ve son olarak düşük dielektrik artışı nedeniyle dış katmanın mikro dalga ısıtması ve penetrasyon derinliğinin azalması olarak vurgulanmaktadır [46].

Çin'deki refrakter boksitlerin işlenmesindeki zorluklarından biri yüksek kükürt içeriğidir. Bu durumda, amonyum bisülfat kavurma prosesi ile birlikte yüksek kükürtlü boksitten Al_2O_3 hazırlamak için yeni bir metot çalışılmaktadır. Yapılan bu çalışma, boksitten kükürtün giderilmesinde genel proses için ekonomik ve çevresel etkiyi azaltabilecek olası bir alternatif yöntem sunmaktadır. Kavurma süresi, kavurma sıcaklığı, amonyum bisülfatın miktarını içeren kavurma mekanizması ve çeşitli parametreler incelenmiştir. İncelenen sonuçlarda, kavurma prosesinin kontrol adımı kimyasal kontrol ve olası aktivasyon enerjisi 65.74 kJ/mol üzerinde, reaksiyon sıcaklığı 623-648 K aralığında olduğu belirtilmiştir. Sinterlenmiş klinker/cürufun su ile liç kinetiği, sıcaklık, sıvı-katı oranı ve zamana bağlı olarak incelendiği söylenmektedir. Kinetik analiz verisi sonuçlarına göre küçülen çekirdek yüzey reaksiyon modeliyle boksit cevherinin çözünmesinin uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Liç prosesinin aktivasyon enerjisinin 323 K'den 363 K'e

kadar olan süreçte 37.94 kJ/mol olduğu gösterilmektedir. Maksimum alüminyum çözünme oranı en uygun şartlar altında yaklaşık % 93'e ulaşmaktadır. Yapılan bu çalışmada, daha fazla araştırma için ilham vermek, yüksek kükürtlü boksit denemelerini geliştirmek ve uygulamak amaçlanmaktadır [47].

Diasporik boksitin çözünürlüğü, Bayer prosesindeki demir iyonlarının etkisi, değişik şartlar altında çalışılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki sıcaklık, çözünme süresi ve kostik alkali konsantrasyonu, demir iyonlarının dozajının artmasıyla birlikte diasporik boksitin çözünme oranının da arttığı vurgulanmaktadır. Sentetik Bayer çözeltilisindeki demir iyonu ile anastas (Ti minerali) arasındaki reaksiyonun ürünü ve demir iyonlarının etkisini ortaya konmasıyla mekanizmayı derinlemesine incelemek için ileri tetkik yapılmıştır. Deney sonuçlarına bakılacak olursa; çözeltideki çözülebilir formdaki sodyum titanat alüminyum çözeltilisiyle anastas ve akabinde Fe_2TiO_4 formu demir iyonlarıyla birlikte reakte edilmiştir. Fe_2TiO_4 'ün çözünürlüğünün, sodyum titanat ya da anastasa göre oldukça düşük olduğu saptanmıştır [48].

Demir geri kazanımının maliyetini azaltmak için, yapılan bir çalışmada liç işlemi uygulanmadan önce kırmızı çamur seyreltik hidroklorik asit ile yıkanmıştır. Deney sonuçlarına bakılacak olursa 1 saat sonunda 2:1 ml/g karıştırma oranında oda sıcaklığı altında 3 mol/l HCl asit ile yıkanması sonrasında; liçteki oksalik asit kaybı % 17'den % 1'e düşmüştür. 1.5 saat sonunda 95 °C, 16:1 ml/g sıvı/katı oranıyla kırmızı çamur/oksalik asit /sülfürik asit miktarının 3:3:2 oranında yıkandığı şartlar altında, alüminyum liç veriminin % 21,12 olduğu durumda demir liç veriminin % 94.15 ve liç atığındaki demir içeriği % 0.69 olarak saptanmıştır. 50 °C, 60 dk'lık demir parçaları ile indirgeme sonrasında liç çözeltilisindeki demir, demir oksalatın çökeltisi içine tamamen yer değiştirmiştir. Daha sonra demir oksalat, demir sülfata dönüşmüştür. Oksalik asit içindeki 9 mol/l H_2SO_4 ile beraber 5:1 sıvı-katı oranı, 50 °C liç sıcaklığında 20 dk boyunca karıştırılmıştır. Süzme işlemine tabi tutularak yüzeyde oluşan demir oksalat ürünü oda sıcaklığında soğutularak filtre edilmiştir ve bunun sonucunda kristal oksalik asit oluşturulduğu belirtilmektedir [49].

Bir yığın reaktöründe oksalik asit ve sülfürik asit kullanılarak endüstriyel demirli kuvars mineralinden demirin uzaklaştırılması için yapılmış bir liç prosesi çalışmasında, demir gibi bir empürite içeren endüstriyel minerallerin işlenmesinde oksalik asit kullanımının literatürdeki eksikliğinden dolayı deneysel çalışmalar yapıldığı belirtilmektedir. Demir ekstraksiyon verimindeki oksalik asitin pozitif etkisi bir yığın

reaktöründe liç işlemi boyunca gözlenmektedir. 4-5 saatlik liç süresi, 90 °C sıcaklıkta 3 kg/t oksalik asit ve 2 kg/t sülfürik asit konsantrasyonunda işlenen kuartzın elde edilen demir ekstraksiyon verimleri % 35-45 'tir. Aynı şartlar altında fakat oksalik asit olmaksızın sülfürik asit içeriğine bağlı olarak demir ekstraksiyon verimleri % 3-9 arasındadır. Demir bileşiklerinin farklı mineral bileşenlerinde nerede oluştuğunu bulmak için cevher üzerinde kimyasal ve minerolojik analizler yapılmıştır. Örnek üzerinde yapılan bu analizler manyetik ayırıcıyla elde edilen diğer üç örnekte gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçların işaret ettiği demirin % 52'si mika fraksiyonuyla bulunmuştur. Oksalik asit, sülfürik asit ve su tüketimini tahmin etmek amacıyla kaba bir malzemeye birlikte bir akış şeması önermişlerdir [50].

Sıfır atık konseptine göre daha spesifik kurşun ergitme atığı, demirce zengin atık için yeni bir geri dönüşüm prosesi üzerine yapılan bir çalışmada ikincil demir kaynağı olarak hematitin eş zamanlı geri kazanımı, kavurma adımıyla birlikte kombinasyonundaki Ni, Zn, Pb ve Cu 'ın selektif bir sitrat liçinin uygulandığı bir proses önerilmektedir. Buna göre liç süresi, liç sıcaklığı, H₂O₂ konsantrasyonu ve kavurma sıcaklığı gibi parametreler deneysel olarak optimize edilmiştir. En yüksek kurşun liç veriminin % 93 olduğu ve pH 5.5, 25 °C'de 1 M sitrat, 0.5 M H₂O₂ varlığında % 11 Zn ve % 33 Cu ekstrakte edilebildiği vurgulanmaktadır. Ayrıca işlemden sonra ikincil bir kaynak gibi hematitin en fazla geri kazanımı için verilen bu şartlarda demirce zengin matris malzemesinden hemen hemen hiç (% < 0.6) ekstrakte edilemediği gösterilmektedir. En yüksek liç verimi 600 °C'de yapılan kavurma işleminden sonra, 1 M sitrat, 25 °C liç sıcaklığı, 10 gr/l katı-sıvı oranı, pH 6.5 şartları altında % 93 Pb, % 80 Cu, % 60 Zn 'dur. Bunun yanı sıra kavurma sıcaklığı 650 °C olduğunda Ni verimi % 53'tür. Oksidatif kavurma uygulandıktan sonra meydana gelen liç atığı baskın olarak hematit, az miktarda PbSO₄ ile birlikte pik demir cevheri gibi kullanılabilir [51].

Alümina, NH₄HSO₄+H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak yüksek alümina içeren uçucu kömür külünden liç edilmiştir. Liç davranışı, sıvı-katı oranı, liç süresi ve sıcaklığı, karışım çözelti kombinasyonu ve konsantrasyonu gibi faktörlere bağlı olarak sistemli bir şekilde çalışılmıştır. En uygun koşullarda, alümina ekstraksiyon verimleri üç farklı uçucu kömür külü kaynağı için sırasıyla % 87.8, % 9.1, % 87.5'tir. Hammaddelerin ve atıkların fazları ve morfolojisi XRD ve SEM-EDS'de analiz edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, yüksek alüminalı kömür uçucu külündeki alümina tarafından tutulan mulit, karışım çözeltisindeki

yeni bir amorf fazı indüklemek ve alüminayı serbest bırakmak için etkin bir biçimde çözünmüş olabilir. Bu çalışmayı mümkün kılmakta ve H₂SO₄'ün tek başına kullanıldığı durumlara göre ikili kombinasyon çözeltiyi kullanmak korozyon etkisini azaltmaktadır. Liç katı bakiyesi oldukça fazla silisyum oksit ihtiva etmektedir bundan dolayı bu katı bakiye silisyumlu ürünlerin üretimi için hammadde olarak kullanılmaktadır [52].

Güney Afrika kömür uçucu külü, alüminyum için kullanılmayan bir ikincil kaynak olduğunu göstermektedir. Alüminyum ekstraksiyonu için gelişen uygun kimyasal ve/veya jeometalurjik proseslerin devam eden araştırmalara yönlendirmektedir. Tercihen düşük silisyum ekstraksiyonu eşlik etmektedir. Güney Afrika'da ultra ince kömür uçucu külün termokimyasal muamelesi yaygın olarak bulunabilen düşük maliyetli ve geri dönüşümlü bir kimyasal madde olan amonyum sülfat kullanılarak alüminyumun geri kazanılmasının fizibilitesini test etmek için bu çalışma yapılmıştır. En uygun işlem şartları; liç süresi 60 dk, uçucu kül-amonyum sülfat oranı 2:6 ve termal işlem sıcaklığı 500 °C olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında elde edilen reaksiyon ürününün suyla liçi, amorf fazdan % 95 alüminyumun seçimli olarak geri kazanılmasıyla sonuçlanmaktadır, beraberinde %<0.6 Si ekstrakte edildiği belirtilmektedir. Mulilitin ekstraksiyon ajanı ile reaksiyona girme olasılığı düşüktür. Si hariç olmak üzere prosesin element seçiciliği yoktur, fakat demir ekstraksiyonu alüminyum ekstraksiyonundan ödün vermeksizin 600 °C'ye kadar işleme sıcaklığının artmasıyla azaltılabildiğini vurgulamaktadırlar. Amonyum sülfat kullanılarak yapılan termokimyasal muamele bu nedenle daha sonra alümina gibi katma değerli ürünlere dönüştürülebilen kömür uçucu külden alüminyum elde edilmesi için umut verici bir teknolojiyi temsil edebilir. Amonyum sülfatın düşük maliyetli oluşu, NaOH 'ın Na₂O₃' e göre aktive edici ajan içermesi tercih sebebi olduğunu söylemektedirler. Aynı zamanda katı bakiyede kalan silisyumlu ürün bu sektörde üretilecek ürünler için ikincil bir kaynak olacağı öngörülmektedir [53].

Na₂CO₃ aktivasyon-asit liçi metodu kullanılarak uçucu kömür külünden(CFA) alümina ekstrakte etmek ve CFA'daki yüksek değerlikli SiO₂'den eş zamanlı faydalanmak için uygulanan yöntem beklentisinin fazla olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra çok miktarda Na₂CO₃ kullanılması endüstriyel uygulamayı kısıtlamaktadır. Yapılan bu çalışmadan kömür uçucu külünden alümina ekstraksiyonu için 'Ön desikilasyon-Na₂CO₃ aktivasyonu-asit liçi' önerilmiştir. Bu yöntemle ham madde içerisinde bulunan Al/Si oranı Na₂CO₃ tüketiminin ayarlanması ile önemli ölçüde azaltılmaktadır. Ön desikilasyon

işleminin CFA'daki SiO_2 'in çözünme koşullarına etkisi, Na_2CO_3 tüketiminin etkisi ve çeşitli faz dönüşümleri ve Na_2CO_3 çeşitli tüketimlerindeki alümina çözünürlükleri çalışılmıştır. Sonuçlar SiO_2 'in çözünmesinin NaOH % 20'lik konsantrasyonunda, 1 ml/g sıvı-katı oranı, 100 °C ve 2 saat sonunda % 37.3'e ulaştığını göstermektedir. Desikilasyon edilmiş kömür uçucu külü ile edilmemiş ürün karıştırılarak Al/Si oranının 1 olması sağlanabildiği tespit edilmiştir. Karıştırılmış kömür uçucu külündeki Al_2O_3 çözünmesi Na/Al oranının 1 olduğu durumda yaklaşık olarak % 87'dir. Ön desikilasyon işleminden sonra Na_2CO_3 kullanımı azalmıştır ve Na/Al oranın 1 olduğu durumda indirgeme yüzdesi 53.1 ulaşmıştır. Bu çalışma kömür uçucu külünün yüksek değerde ve yüksek verimle işleme tabi olabilmesi için bir gelişme sağlayabilir [54].

Yapılan bir çalışmada kırmızı çamurdan alüminyum hidroksit elde etmek için birinci aşamada kırmızı çamur klasik bazik liç yapılmıştır. Taguchi yöntemi ile optimizasyon ve en uygun koşullarda % Al çözünme oranı tahmini değerleri MİNİTAB 17 yazılım programı ile hesaplanmıştır. İkinci aşamada kırmızı çamur mikrodalga bazik liç yapılmıştır. Taguchi istatistiksel yöntem ile klasik bazik liç deneyleri kırmızı çamur numunesinin sodyum hidroksit çözeltisinde çözünmesine katı sıvı oranının etkisini belirlemek için katı sıvı oranı parametresinin seviyeleri 10–60 g/l, baz konsantrasyonun parametresinin seviyeleri 2.5–10 M, sıcaklık parametresinin seviyeleri 70–95 °C, numunenin çözünme süresinin etkisini belirlemek için süre parametresinin seviyeleri 1–4 saat, numunenin çözünmesine karıştırma hızının etkisini belirlemek için karıştırma hızı parametresinin seviyeleri 200–800 rpm arasındaki değerler belirlenmiştir. Bu çalışmada 10 g/l (% 1) katı sıvı oranı, 10 M (% 40) sodyum hidroksit, 80 °C sıcaklık, 4 saat çözündürme süresi ve 800 rpm karıştırma hızı koşullarında MİNİTAB 17 yazılım programı ile tahmini çözünme oranı % 66.35 Al olarak bulunmuştur. Aynı koşullarda katı-sıvı oranının % 2 ye artırılması ile tahmini çözünme oranı % 53.76 Al olarak bulunduğu tespit edilmiştir [55].

Türkiye Alüminyum ihtiyacının yaklaşık % 15'ini Seydişehir E.T.İ Alüminyum tesislerin den karşılayarak, tesislerinde kullanacağı boksit mineralini kendi açık ocaklarından sağlamaktadır. Alüminyum üretiminde kullanılan boksit minerali yaklaşık % 30 - 60 değerleri arasında alüminyum oksit (Al_2O_3) içermektedir. Bu açık ocakların boksit cevherinin içerikleri (Al_2O_3 , SiO_2 vs.) oldukça farklı özelliklerdedir. Heterojen özelliklerde olan bu boksit cevherleri tesiste işlenirken birçok problemler meydana getirmektedir. Yapılan bir çalışmada, fabrikada işlenecek boksit cevheri öncelikle ocak

içerisinde homojen olarak hazırlanmıştır. Daha sonra Al_2O_3 ve SiO_2 içeriklerine göre sınıflandırılarak tesis stok sahasında yığınlar yapılmıştır. Stoklanan boksit rezervlerinin etkin kullanılması ve prosesin ekonomik işletilmesi için gerekli olan hammadde içerikleri incelenmiş ve tesise homojen karışım yapılarak verilmesi sağlanmıştır. Fabrikanın ocaktan çıktığı gibi tesise beslenmesi ve yapılan bu homojen sınıflandırma ile arasındaki farklar ortaya çıkarılmış üretime etkisini incelenmişlerdir. Boksit bünyesindeki Al_2O_3 tenörü değişimi maksimum % 2.87 minimum % 0.94, SiO_2 değeri maksimum % 9.67 minimum % 5.6, modül (Al_2O_3/SiO_2) değeri maksimum % 9.94 minimum % 5.44 olduğu tespit edilmiştir. Proseste 2011 yılında istenen boksit özelliklerinden sapmanın % 9.94, 2014 yılında % 5.44 olduğu belirlenmiştir. Boksit bünyesinde heterojen yapının en fazla SiO_2 kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Prosesin istediği boksit özelliklerinden % 9.94 sapmanın hidrat üretim maliyetine tonda 1.48 \$ etki yaptığı, % 5.44 sapmanın ise tonda 0.81 \$ etki yaptığı belirlenmiştir. Yıllık toplam üretimde 268.000 \$/yıl katkı sağladığı vurgulanmaktadır [56].

Bir çalışmada geri dönüşüm yapılabilmesine dair bir belgeye sahip olan alüminyum siyah cürufu geri dönüşüm yapan özel bir firmadan temin edilerek alüminyum siyah cürufunun boyut analizinin yapılması, ön işlemlerden geçirilmesi, içerisindeki tuzun, metalik alüminyumun ve alüminyum oksitin çözeltilmeye alınması suretiyle bir takım deneyler yapılmıştır. Metalik alüminyumun sodyum asit liçi ile çözeltilmeye alınmasının sağlanması ve alüminyum hidroksit olarak geri kazanılması bundan sonraki işlem basamağında ise alüminyum oksit (% 99.85) ve alüminyum sülfat (% 99) üretimi gibi ürünlerin üretilmesi üzerine çalışılmıştır. Yapı içerisinde bulunan geride kalan alüminyum oksit (% 78) eritiş işlemine tabi tutulduktan sonra su ile çözündürülmesi sağlanmıştır.

Metalik alüminyum yaklaşık % 100 verimle çözeltilmeye alınmıştır. Çözündürme işlemi sonundaki kalan yapı içerisinde kalan alüminyum oksitin (% 78 Al_2O_3) yüksek sıcaklıklarda (300-700 °C) çözeltilmeye alınması için NaOH ile eritiş yapıldıktan sonra su liçine tabi olmuş ve % 96.7 alüminyumun çözeltilmeye alındığı tespit edilmiştir [57].

Ülkemizdeki boksit yataklarının toplam 430 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bunun yaklaşık 23 milyon tonu Muğla-Milas bölgesinde bulunan diasporik tür boksit cevherleridir. Yapılan bu çalışmada, söz konusu bölgeye ait Göbekdağı boksit cevherlerinin sülfürik asit çözeltisinde çözünürlüğü araştırılmıştır. 200 mesh elek altı olacak şekilde öğütülen cevher örnekleri ile yapılan çözünürlük çalışmalarında, atmosferik

şartlarda ve katkı maddesi kullanılmadan kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, sülfürik asit konsantrasyonu, çözündürme sıcaklığı ve süresi parametreleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonunda, büyük oranda çözünmenin sağlanabilmesi için cevherin 873 K sıcaklığında kalsine edilmesi gerektiği, kalsinasyon süresi olarak da 3 saatlik sürenin yeterli olacağı görülmüştür. Bu şartlarda hazırlanan örnekler üzerinde yapılan çözünürlük çalışmaları ile H₂SO₄ konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Uygun konsantrasyon olarak 8 M H₂SO₄ çözeltisinin belirlenmesiyle devam eden çalışmalarda çözünme sıcaklığı ve süresi incelenerek, 403 K sıcaklıkta ve 3 saat süren çalışma ile % 40 oranında çözünme elde etmişlerdir. Çözünürlük çalışmalarından elde edilen sonuçların kinetik değerlendirilmesinin yapıldığı aşamada çözünme olayının ürün katmanındaki difüzyon kontrollü olduğu yapılan hesaplamalarla bulunmuştur. Bu çözünmeyi temsil eden kinetik ifadelerden aktivasyon enerjisi 71.458 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [58].

Yapılan bir çalışmada, Muğla-Milas Yöresi Savran Göbekdağı, Yağlıdağ ve Kayaderesi yataklarından temin edilen ve 200 mesh elek altı olacak şekilde öğütülen cevher örnekleri ile bunların karıştırılmasıyla hazırlanan bir harmanın öncelikle kimyasal analizi, yoğunluğu ve tane boyut analizi tespit edilmiştir. Boksit cevher örneklerinin ve harmanın statik metodlarla kalsinasyonu gerçekleştirilerek belirli sıcaklıklarda uğradığı ağırlık kayıpları tespit edilmiştir. Aynı numunelerin ve belirli mol fraksiyonlarında alkali katkısı yapılmış boksit harmanının termal özellikleri (TG, DTG ve DTA) dinamik yöntemlerle incelenmiştir. 0.5 mol fraksiyonunda CaO ve Na₂CO₃ ilavesi yapılmış harman belirli sıcaklıklarda kızdırılarak, katı fazda meydana gelen reaksiyon ürünleri ve muhtemel bileşikler tespit etmek için X-ışını çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Öğütülen boksit cevherlerinden Al₂O₃ ve SiO₂ ekstraksiyon verimine belirli mol kesrinde alkali (CaO ve/veya Na₂CO₃) ilavesinin, kalsinasyon sıcaklık ve süresinin, liç süresinin, çözücü alkali molar konsantrasyonunu, katı-sıvı oranının ve harmanın tane boyutunun etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, bu tip diasporik boksit cevherlerinin düşük sıcaklık ve alkali konsantrasyonunda çözündürülebilmesi için gereken en uygun koşullar belirlenmiştir. Ön kalsinasyon öncesi 0.5 mol fraksiyonunda CaO ve Na₂CO₃ 'ın boksite ilavesi ile en uygun verimlere ulaşılmıştır. Uygun kalsinasyon sıcaklığı endüstriyel çalışma güçlükleri de göz önüne alınarak 900 °C, kalsinasyon süresi 2 saat, liç süresi ise 3 saat olarak belirlenmiştir. Karışımların 1.5 M Na₂O'dan daha fazla alkali içeren çözeltilerde liç edilmesinin alümina ekstraksiyonuna fazla katkı sağlamadığı, katı-sıvı oranının ise 1/30

olması ile en uygun sonuçların elde edildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca harmanın tane boyutunun ekstraksiyon verimine etkisinin fazla olmadığı da ortaya konmuştur [59].

Yapılan bir çalışmada Konya Seydişehir Alüminyum Tesislerinde alümina üretimi için kullanılan böhmitik boksit cevherinin, yüksek basınç ve sıcaklık şartları altında kostik soda ile otoklav liçine tabii tutmadan önce yapılan öğütme işleminde, boksitin tane boyutunun reaksiyon süresine aynı zamanda buna bağlı olarak alümina verimine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak böhmitik boksit cevherinin alümina üretiminde en uygun öğütme (tane) boyutunun $-0.149+0.074$ mm ve reaksiyon süresinin en uygun 90 dakika olduğu tespit edilmiştir [60].

Şimdiye dek denenen boksit dışı kaynaklardan alümina üretim yöntemlerin pek çoğunun, günümüz koşullarında ekonomik açıdan, Bayer Prosesi ile rekabet etmesinin oldukça zor olduğu bilinen bir gerçektir. Çünkü boksitin alümina içeriği % 50 iken kil minerallerinin alümina içeriği yaklaşık % 20-30 civarındadır. Dolayısıyla düşük tenörlü cevherlere kıyasla yüksek tenörlü cevherlerden alümina üretiminin teknik ve ekonomik açılardan avantaj sağlayacağı açıktır. Bunun yanı sıra Bayer sürecinde elde edilen alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) kalsinasyonu ve çöktürülmesi, asit liçi sonucu elde edilen alüminyum klorür hegzahidrata ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) göre daha kolay olmaktadır. Ayrıca asidik süreçlerin uygulandığı liç işleminde kullanılan asitler şiddetli korozyona neden olmaktadır. Oysa alkali liç işlemlerinde bu türden sorunlarla karşılaşılmamaktadır [61].

Boksit cevherleri, alüminyumun yanı sıra galyum gibi stratejik öneme sahip metaller de içerir. Bayer prosesi liç çözeltileri ve atıkları bu metaller açısından önemli bir kaynak konumundadır. Ancak yapılan çalışmalar büyük ölçüde liç çözeltilerinden metal kazanımı ile sınırlıdır. Bu çalışma çerçevesinde, Bayer prosesi atıklarından galyumun geri kazanımına yönelik olarak çevresel, teknik ve ekonomik açıdan potansiyele sahip kimyasal liç ve kazanım yöntemleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda atık yan ürün olarak nispeten yüksek galyum içeriğine sahip olan elektrofiltre tozu kullanılmıştır. Farklı reaktiflerin performansı, sıcaklık, katı/sıvı oranı, liç süresi ve reaktif derişimi gibi parametrelerin galyum kazanım verimine etkisi Yates deney tasarım tekniğine göre yapılmış olup, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi işlemleri için ANOVA-Yates analizi uygulanmıştır. Belirlenen en uygun şartlarda (katı/ sıvı oranı: % 10, hidroklorik asit derişimi: 5 M, sıcaklık: 80 °C, liç süresi: 90 dak) HCl liçinde Ga kazanım verimi % 44.2; (katı/sıvı oranı: % 10, sodyum hidroksit derişimi: 2.5 M, sıcaklık: 70 °C, liç süresi: 120

dak) NaOH liçinde Ga kazanım verimi ise % 43.1 olarak tespit edilmiştir. Ekonomik modelleme çalışmaları ile tesis simülasyonu oluşturulmuştur. Simülasyon ile tasarlanan metal kazanım tesisinin ekonomik olarak uygulanabilir olduğu belirlenmiştir [62].

Yapılan bir çalışmada, farklı yapılara sahip katyon değiştirici özellikleri olan kompozit membranlar (Poli N-etil anilin, Poli N-metil anilin, Polipirol ve Poli 2-flor anilin membran) kullanılarak kırmızı çamur çözeltilisinden Ti(IV), Fe(III) ve Al(III) iyonlarının geri kazanılması amaçlanmıştır. Kırmızı çamur, asit çözeltilisi ile muamele edilerek metallerin çözeltiliye geçmesi sağlanmıştır ve çözeltideki metallerin farklı katyon değiştirici kompozit membranlar kullanılarak Donnan diyaliz metodu (DD) ile geri kazanım deneyleri yapılmıştır. Bu kapsamda yapılan deney sonrasında her metal için akış (J) ve geri kazanım faktörü (RF) değerleri hesaplanmıştır. Bütün membranlar için elde edilen sonuçlar incelendiğinde, kırmızı çamur bileşiminde Al(III) iyonunun, Ti(IV) iyonundan daha fazla bulunmasına rağmen, Ti(IV) (% 26-29) iyonunun, Al(III) (% 21-25) iyonundan daha fazla oranda geri kazanılabildiği görülmüştür. Kırmızı çamur bünyesindeki metallerin ayrılmasında, metallerin değerliğinin, hidratlaşma çapının, iyonların mobilite hızının ve membran yapısının etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Farklı membranlarda farklı akış değerlerinin olması da membran yapılarının farklılığı ile açıklanmıştır [63].

Düşük dereceli alümina taşıyan cevherden yüksek saflıkta alüminanın geri kazanılmasındaki yöntemler ile ilgili olan bu buluş şimdiye kadar, Bayer prosesi ya da modifikasyonları, alüminyum üretiminde kullanılan yüksek saflıkta alüminanın çoğunun alümina-içeren cevherden geri kazanımı için kullanılmıştır. Bu buluşun yöntemlerinin işleyişinde, yukarıda belirtilen düşük dereceli cevherlerden alümina değerlerinin geri kazanımı, aynı zamanda, boksit, tercihen düşük silika boksit üzerinde Bayer tipi işlemin çalışması ile bağlantılı olarak gerçekleştirilir. İlk ve ön aşama olarak, düşük dereceli cevher, alümina değerlerini çözündürmek ve bu değerleri silisteki ve diğer istenmeyen kirliliklerden ayırmak için işlenmektedir. Bu amaçla kırmızı çamur, kil veya diğer silisli cevher, orantısız miktarlarda alkali toprak bileşiği ve alkali metal bileşiği ile karıştırılır ve sonra sinterlenmiştir. Karıştırmaya hazırlıklı olarak, cevherleri de içeren bu malzemeler, eğer gerekliyse, sinterleme sırasında 5 karıştırma ve etkili reaksiyonu destekleyecek boyuttaki parçacıklara öğütülmeli veya ufalanmalıdır [64].

Oksalik asit kullanarak hematitin çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada, sıcaklık, oksalat konsantrasyonu ve pH'nın etkisinin incelendiği belirtilmektedir. Ayrıca deneylerin

argon gazı kullanılarak oluşturulan inert atmosfer şartlarında, normal atmosfer şartlarda ve görünür bölge ışık altında ve karanlıkta yapıldığı belirtilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre ışık altında ve inert atmosfer şartlarında gerçekleştirilen deneylerde hematit çözünürlüğünün çok daha hızlı olduğu vurgulanmaktadır [65].

Oksalik asit kullanarak demir oksidin çözünürlüğünün incelendiği bir başka çalışmada sonuç üzerinde en etkin kritik parametrenin pH olduğu ve yapılan deneyler sonucu en uygun pH aralığının 2.5-3 olarak belirlendiği vurgulanmaktadır. Diğer taraftan demir oksalatın çöktürülmesi için bir dizi çalışma yapıldığı ve pH'nın kontrol edilmesi şartıyla NH_4OH ın nötralizasyonda kullanılmasının daha stabil çözünebilir oksalat fazları oluşturduğu belirtilmektedir [66].

Feldspattaki demirin oksalik asit liçi ile uzaklaştırılması ile ilgili yapılan bir çalışmada, sıcaklık ve liç süresi parametrelerinin incelendiği belirtilmektedir. Optimizasyon deneyleri sonucunda feldspatdaki demirin %72,59'nun giderildiği saptanmıştır. Ayrıca çalışmada kullanılan oksalik asidin bir organik asit olduğu için çevresel açıdan bir sorun teşkil etmediği ve ekonomik olarak da uygun olduğundan bahsedilmektedir [67].

Çeşitli organiklerle TiO_2 nin çözünürlüğü üzerinde yapılan bir çalışmada askorbik asit, oksalik asit ve L-cysteine nin kullanıldığı ve en iyi sonucun askorbik asitle alındığı belirtilmektedir. Askorbik asidin tek başına kullanıldığı şartlarda % 45 TiO_2 çözeltiye alınırken oksalik asidin kullanıldığı şartlarda çözeltiye geçen TiO_2 nin % 40 olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan askorbik asit ile birlikte eşit molar konsantrasyonda oksalik asit ilave edildiği ve çözeltiye geçen TiO_2 nin 2.5 saatte % 60 olduğu belirtilmektedir [68].

Oksalik asit ile kırmızı çamurdan demirin selektif olarak uzaklaştırılması üzerine yapılan bir çalışmada, demirin ortamdaki uzaklaştırılmasını daha ekonomik hale getirmek için kırmızı çamurun seyreltik hidroklorik asit ile yıkanarak ortamdaki Ca , Na ve K ' un farklı formlarda ortamdaki uzaklaştırıldığı belirtilmektedir. Sonrasında belirtilen ön safhadan geçmiş kırmızı çamurun sülfürik asit ortamında oksalik asit ile liç işlemine tabi tutulduğu ve çözeltiye % 94 demirin geçmesine karşın % 21 'de alüminyumun geçtiği belirtilmiştir. Ayrıca filtrasyon işleminden sonra kalan liç bakiyesinde % 0.69 demirin bulunduğu ve bu durumda söz konusu liç bakiyesinin refrakter malzeme üretiminde kullanılabileceği söylenmiştir. Çözeltideki oksalatlı formun yanı sıra ortama Fe(III) halinde

geçen demirin ise Fe(II) formuna indirgenmesini sağlamak için çözeltiliye demir hurdaları atılarak sülfürik asitli ortamda tekrardan bir liç işlemi yapıldığı ve ortamda $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve H_2SO_4 'den oluşan bir çözelti oluştuğu ve bu çözeltinin filtrasyon işleminden sonra kristalizasyon basamağından geçirilerek oksalik asit kristallerinin elde edildiği ve bunun önceki liç basamaklarında kullanılmak üzere stoklandığı söylenmiştir [69].

Oksalik asit diğer organik asitlerle karşılaştırıldığında yüksek etkinliği, iyi bir kompleks oluşturma özelliğine sahip olması ve indirgen karakterde olması itibarıyla potansiyel bir liç reaktifidir. Bununla beraber, oksalik asit çeşitli endüstriyel işlemlerde kolaylıkla yan ürün olarak elde edilebilir olması oksalik asidin oldukça ucuz bir kimyasal olmasına yol açmaktadır. Oksalik asit kullanılarak yapılan liç işlemlerinde, çözünen demir atık liç çözeltilisinden demir oksalat olarak çöktürülebilir ve bu çökelekler kalsinasyon ile saf hematite dönüştürülebilir. Benzer şekilde, mineral fazında kalan oksalat ısı işlem sürecinde karbondioksit dönüşerek uzaklaşmaktadır [70].

Konsantre sodyum hidroksit çözeltilerinde saf böhmitin çözünme oranının kinetiği deneysel olarak incelenmiş ve matematiksel olarak modellenmiştir. Deneyler, atmosfer basıncı altında ve kinetik rejimde 60°C ila 85°C 'de gerçekleştirilmiştir. Katı fazın morfolojisindeki değişiklikler, reaksiyon sırasında partikül büyüklüğü, gözeneklilik ve yüzey alanı ölçümleri ve ayrıca SEM görüntülemesi ile incelenmiştir. Reaksiyon hızının, sıcaklığa ve hidroksit konsantrasyonuna kuvvetli bir şekilde bağımlı olduğu görülmüştür. Kinetik, katı-sıvı reaksiyon için reaksiyon sırasındaki morfolojik değişiklikler göz önüne alınarak belirlenmiştir. Böhmitin, gibsitin çözünme kinetiği üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Ayrıca, böhmit modeli, böhmitin gerçek yüksek seviyeli nükleer atıktan ayrıştırılmasıyla ilgili literatürdeki deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır [71].

Bu çalışmada, sodyum hidroksit ile boksit cevherinin liç kinetik çalışmasının sonuçları ortaya konulmaktadır. Cevher partikül büyüklüğünün, sodyum hidroksit konsantrasyonunun ve reaksiyon sıcaklığının Al_2O_3 ekstraksiyon oranı üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Al_2O_3 'ün % 99'unun, 250 g/l NaOH, 60 dk liç süresi, 105°C liç sıcaklığı ve -200+270 meş cevher partikül büyüklüğü kullanılarak ayrıldığını göstermiştir. Katı-sıvı oranı, 1:20 g/ml'de sabit tutulmuştur. Sonuçlar boksit liçinin hız kontrollü işlem olduğunu göstermiştir. Aktivasyon enerjisi, kimyasal olarak kontrol edilen bir liç işlemi için karakteristik olan 46.04 kJ/mol olarak belirlenmiştir [72].

Saf demir oksitlerin organik asitlerle çözünmesi bu çalışmada detaylı olarak incelenmiştir. Çözünme mekanizması üç ayrı adımdan oluşur: (1) demir oksit yüzeyinde organik ligandların adsorpsiyonu; (2) indirgeyici olmayan çözünme ve (3) indirgeyici çözünme. İndirgeyici çözünme iki aşama içerir: bir indüksiyon periyodu ve bir otokatalitik periyot. Genel çözünme işlemi, başlangıç çözeltilisinin pH'ından, sıcaklığından, çözeltilinin UV radyasyonuna maruz kalmasından ve ilk çözeltide iki değerli demir ilavesinden etkilenir [73].

Manyetit asidik oksalat çözeltilerinde çözünmesi çeşitli deneysel koşullar altında çalışılmıştır. Çözeltideki sıcaklık, pH, oksalat ve demir iyon konsantrasyonunun etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Manyetit çözünmesi son derece sıcaklığa ve çözeltilinin pH'ına bağlı olmakla birlikte, pratik olarak oksalat konsantrasyonundan bağımsızdır. Çözelti içine demir iyonlarının eklenmesi, özellikle düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek pH değerlerinde, çözünme hızı üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir [74].

Böhmit prosesi, döküm kalitesinde alümina üretimi için mevcut Bayer işleminin yenilikçi bir çeşididir. Bu sürecin iddia edilen yeniliği, çökeltme ve kalsinasyon aşamalarıyla ilgilidir. Önceki aşamada, Atmosferik koşullar altında Bayer çözeltilerinden kristalimsi böhmit çökeltir. İkinci aşamada, kristalimsi böhmit döküm dereceli alümina üretmek üzere kalsine edilir [75].

Boksitten alüminyum üretimi için yapılan genel çalışmalara bakıldığında bu konuda patent almış bazı örnekler bulunmaktadır.

Alumitech Şirketi'nin Aleris Şirketi ile yaptığı ortak bir çalışmada kapalı bir proses geliştirilmiştir. Bu proses sayesinde metalik alüminyum geri dönüşümü sağlanırken aynı zamanda metalik olmayan (non-metalic residue: NMR) kısmın kazanımı sağlanarak hammadde kaynağı olarak satışı sağlanabilmektedir. Kırılmış olan tuzlu cüruf liç tankına yönlendirilir. Normal şartlar altında yürüyen liç işlemi sayesinde tuzlu cürufun tuz kısmı çözeltiliye geçer. Çözelti içerisinde ağırlıkça % 22'lik tuz bulunmakta ve çözeltiden buharlaştırma ve kristalizasyon işlemleri ile üretilmektedir. Çözünmeyen kısımda (genellikle alüminyum oksit) liç çözeltilisinden ayrılır ve tekrar suyla yıkanarak içerisinde kalan artık tuzlardan da arınması sağlanır. Bu işlem sonunda satış için hazır hale getirilmektedir [76].

Boksit cevherlerinin asidik çözeltiler içindeki çözündürme çalışmaları, düşük tenörlü ve yüksek silisli boksit cevherlerinin değerlendirilmesi amacıyla yapılmaktadır. Bazı proseslerdeki silisyum bileşeninin çözünme sonrasında tekrar çöken $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ den ileri gelen problemin asidik proseslerde olmaması dikkate değer bulunmuştur. Böylece yüksek silisli ve düşük tenörlü boksit cevherlerinin ve hatta diğer alüminyum cevherlerinin kullanılmasına imkân veren asidik prosesler araştırma konusu olmuştur. Ayrıca asidik çözündürme sonrasında kısa yoldan farklı alüminyum bileşiklerinin (AlCl_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gibi) ve demir bileşiklerinin (FeCl_3 ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gibi) elde edilebilmesi, ayrıca alüminyum bileşikleri kalsinasyonunun Al_2O_3 üretimine imkân vermesi açısından asidik çalışmalar önem kazanmıştır [77].

Silisli alüminyum cevherinden saf alüminyum oksit (Al_2O_3) elde etmek için bir işlem açıklanmaktadır. Alüminyum cevheri alüminyum klorür hekza hidrat kristali gibi alüminyum klorür içeren bir asit çözeltisinde çözündürülür. Saf alüminyum ve ikincil ürünler verir. Kristallendirme adımının ana çözeltisi ve ayrıştırma aşamasının ikincil ürünleri geri dönüştürülür [78].

Yapılan bir çalışmada, alüminyum silikatlar formunda alüminyum içeren alüminyum cevherleri sulu bir hidroklorik ve flüosilik asit çözeltisi ile yıkanmıştır. Flüosilik asit ilavesi, asit muamelesinden önce alüminyum cevherinin kalsinasyonu ihtiyacını ortadan kaldırır. Düşük verimler, alüminyum cevherlerinin ve asidin ve $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gibi alüminyum silikatlar içeren benzer maddelerin normal asit ekstraksiyonu ile sonuçlanır. Kabul edilebilir verimler, ancak mevcut olan kaolinit, asit muamelesinden önce 600 ila 750 ° C'ye ısıtılarak, amorf alümina ve silikaya ayrıştığında elde edildiği tespit edilmiştir. Bu şekilde oluşan amorf alümina daha sonra sıcak seyreltik asitlerde kolaylıkla çözülebilir. Bu nedenle, pahalı kalsinasyon aşaması, alüminyum-silikat cevherlerinin asitle süzdürülmesi için vazgeçilmez olarak düşünülmüştür [79].

Mevcut buluşa göre, yaklaşık % 5'ten fazla reaktif silika içeren alümina bakımından zengin bir cevherin, silikanın ve sodyum alüminatın sulu bir liç çözeltisi ile hazırlanarak söz konusu silika içeren cevherin daha selektif hale getirilmesi için bir takım liç çalışmalarının yapıldığı bildirilmektedir. Bu kapsamda cevherden reaktif silikanın çözünmesini inhibe ederken alümin çözündürmek için sıcaklık değeri olarak yaklaşık 80 °C-150 ° arasında bir işlem uygulandığı belirtilmektedir. Bir yönüyle, mevcut buluşun işlemi, yüksek silika boksitinden alümina üretmek için sürekli bir prosesi içerir; bu

boksitin neredeyse silika ile doyurulmuş ve hemen hemen alümina ile doyurulmuş sulu bir sindirim çözeltisi ile karıştırılmasını içerir [80].

Demir iyonları ve alüminyum iyonları içeren bir karışımdan alüminyum iyonlarının ekstraksiyonu için bir liç prosesi akım şeması önerilmiştir. Bu kapsamda proses, alüminyum iyonlarını, demir iyonlarını, bir organik çözücü ve demir iyonları ile esas olarak seçici bir şekilde organometalik bir kompleks oluşturmak üzere adapte edilen bir ekstraksiyon ajanını veya organik çözücü içinde çözünebilir alüminyum iyonlarını içeren bir bileşimden alüminyum iyonlarının geri kazanılmasını içerir [81].

Cohen ve Adjemian tarafından 1979 yılında yapılmış olan bu çalışmada; alüminyum cevheri HCl ve H₂SO₄ çözeltileri karışımı kullanılarak çözündürme yapılmıştır. Ele geçen çözeltide HCl gazı doyurularak soğutma sonrasında AlSO₄Cl.6H₂O kristalleri ayrılmış ve 873 K üzerine çıkmayan bir kalsinasyon ile Al₂O₃ üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma şartlarında % 40-60 konsantrasyonunda H₂SO₄ çözeltisi ile atmosferik basınçta ve 5 saatlik sürede kaynatılarak çözündürme yapılmıştır [82].

Bir siliko-alüminli materyalin hidroklorik asit çok saf alümina elde etmek için bir periyodik işlem olup, bahsedilen işlem, birinci aşamada çözeltide bulunan alüminanın en fazla % 75'inin çökelttilmesini içerir. Daha sonra birinci aşamada asit ile muamele edilen Al₂O₃'ün heksahidlenmiş alüminyum klorür formu sıcaklıkla beraber dekompoze edilir. Bu aşamadan sonra çok fazla empürite içermesinden dolayı sülfürik asit ile muamele edilmiştir [83].

Monohidrat ve trihidrat gibi alümina içeren ve kuvars gibi silikanın önemli miktarını kapsayan yüksek silikalı boksit için 100 g/l seyreltik alkali çözeltiyle birlikte hızlı, yüksek sıcaklık ve basınç altında geliştirilmiş bir Bayer prosesi. Na₂O ve 1.06 ila 1.12 Al₂O₃ / Na₂O arasındaki doğum halindeki çözelti oranları, yaklaşık 15 dakikalık bir en uygun reaksiyon süresinde alkali kuvars atağını inhibe ederek kostik değer kaybını azaltmak için tanımlanmıştır [84].

Alümin ihtiva eden cevherlerin ve benzerlerinin muamele edilmesine yönelik yöntem ve aparat geliştirilmesine olanak sağlayan bu buluşun amaçları arasında, değerli ürünleri ticari olarak saf halde ayırmak ve alümina taşıyan cevherlerin işlemden geçirilmesi için bir yöntem yer almaktadır. Buluş özellikle kil cevherleri, feldspat, diyaspor, siyanit, boksitler, alüminler, alunite, bentonit ve diğer alumina taşıyan cevherler için, Bayer Prosesinin kırmızı çamur atıklarını işlemek için uyarlanmıştır; aynı zamanda işlem, alümina oksit ve

vanadyum oksit ve benzerlerinin, demir, vanadyum ve krom cürufları gibi cüruflardan geri kazanımı için de kullanılabilir. Bu kapsamda cevher ön hazırlığından geçen cevher öncelikle % 30'luk H_2SO_4 ile birlikte 300-900 °C sıcaklıkları arasında kalsine edilmiştir. Daha sonra çözünebilir formdaki $Al_2(SO_4)_3$ ve demir veya titanyum oksitleri 480- 770 °C ikinci bir kalsinasyon işlemine tabi tutularak çözünebilir forma gelmeleri sağlanmaktadır. Su ile çözündürülmesi sağlanmıştır ve katı-sıvı ayırımı sonrasında katı bakiyede kalan $Al_2(SO_4)_3$, K_2SO_4 ve Na_2SO_4 1000 °C'de üçüncü bir kalsinasyon işlemine tabi tutularak saf Al_2O_3 'ün elde edilmesi sağlanmıştır [85].

Bir alüminyuma ait ham materyalin bir asit vasıtasıyla ayrıştırılmasıyla saf alüminyum oksidin üretilmesinde yaygın bir yöntem, asit çözeltisinden çöktürme ya da kristalleştirme yoluyla saf bir alüminyum bileşiği üretmek olmuştur, bu bileşik termal ayrışma ile Al_2O_3 'e dönüştürülmüştür. Bu buluş, çözünmeyen kalıntıların uzaklaştırılmasından sonra bütün asit çözeltisinin, kullanılan ısı ile birlikte kullanılan asit ile hammaddenin ayrıştırılmasında esnasında reaksiyon ısısının kullanılmasıyla ilk olarak kuruyana kadar buharlaştırıldığı türden geliştirilmiş bir yöntem ile ilgilidir [86].

Rand tarafından abrasiv alümina üretimi amacıyla yapılmış bir çalışmada boksit cevherleri H_2SO_4 ile muamele edilmiş ve ele geçen çözeltiden $Al_2(SO_4)_3$ ayrılarak, SO_3 ve alümina vermek üzere 1283 K sıcaklığında ve sonra da alümina vermek üzere 1623–1823 K sıcaklığında kalsine edilmiştir. Kullanılan % 35 H_2SO_4 çözeltisi ile 378 K sıcaklığında çözündürme yapılmıştır [87].

5. MATERYAL VE METOT

5.1. Boksit Cevheri Temini, Hazırlanması ve Karakterizasyonu

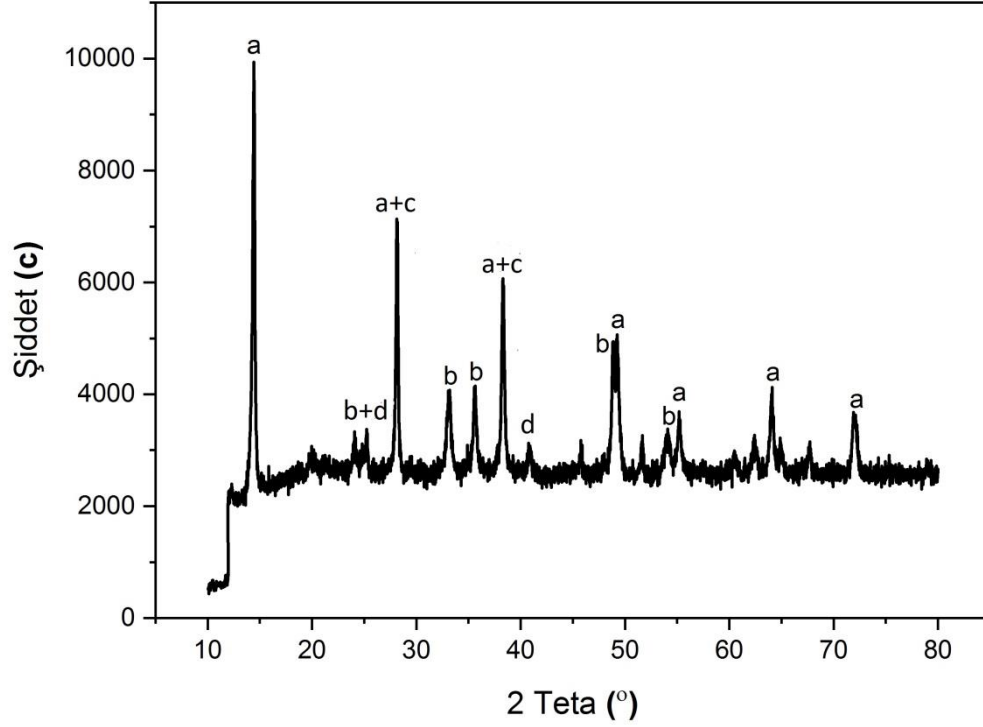
Boksit cevherinden değerli metallerin kazanılmasının iki kademeli liç işlemi ile gerçekleştirildiği bu çalışmada kullanılan boksit cevheri Seydişehir Alüminyum tesisinden yaklaşık 15 kg civarında temin edildi. Bölüm laboratuvarlarına getirilen boksit cevheri önce çeneli kırıcıda kırıldı ve daha sonra halkalı değirmende öğütüldü. Öğütülmüş cevherin % 90'ı 200 mesh elekten geçirildikten sonra elde edilen elek altı malzeme önce laboratuvar zemininde ince tabaka halinde serilerek havada, daha sonra 50°C'ye ısıtılmış etüvde bir gece kurutuldu. Kurutulmuş örneklerin analizlerini gerçekleştirmek üzere öğütülmüş boksit cevheri harmanlıktan sonra numune alma kurallarına uygun olarak yaklaşık 20 g numune alındı ve Erciyes Üniversitesi Merkez laboratuvarlarına gönderildi. Boksit cevheri kimyasal analizleri XRF (X-ışını floresans Spektrometresi) yöntemi ile dalga boyu ayırmalı Panalytical Axios Advanced XRF cihazı ile gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlarda toplam kütlenin yaklaşık % 86.64 olduğu ve geriye kalan % 13.36'lık kısmın büyük bir çoğunluğunun kızdırma kaybına ait olduğu tahmin edilmektedir.

Deneylerde kullanılan boksitin, birinci ve ikinci etap liç işlemi sonrası mineralojik yapılarının aydınlatılması için bazı analizler yapıldı. Bu analizlerden biri X-ışını Difraksiyon (XRD) yöntemidir. Bu amaçla İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarları'nda bulunan Rigaku RadB-DmaxII X-ışını Difraktometresi kullanıldı. Analizler Cu-X ışını tüpü kullanılarak ve $\lambda=1.5405$ Å dalga boyunda gerçekleştirildi. Bu şartlar altında alınan difraktogramlar, JPDS-ICCD PDF kartları yardımıyla değerlendirilerek, örneklerde mevcut mineral fazları kalitatif olarak belirlendi. Boksitin kimyasal analizi Tablo 5.1'de görülmektedir.

Ayrıca boksit cevherinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları [a:Böhmit- $\text{AlO}(\text{OH})$; b:Hematit- Fe_2O_3 ; c:Kuartz- SiO_2 ; d:Kaolinit- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] Şekil 5.1'de görülmektedir.

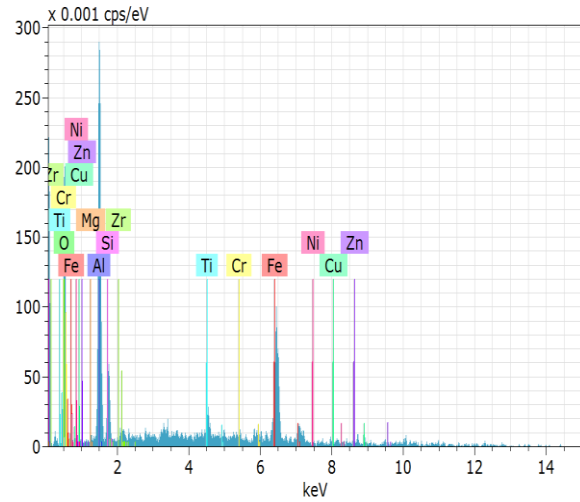
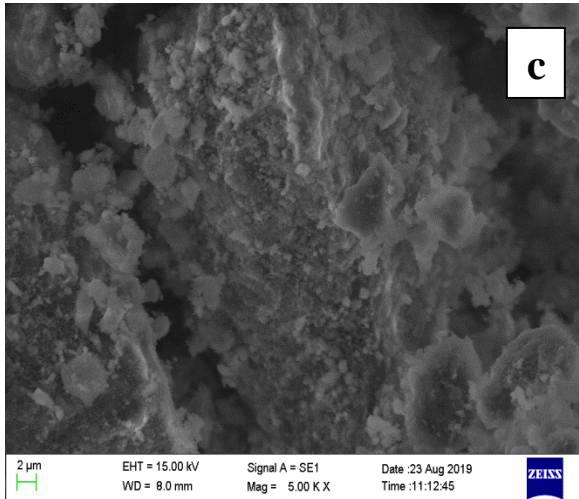
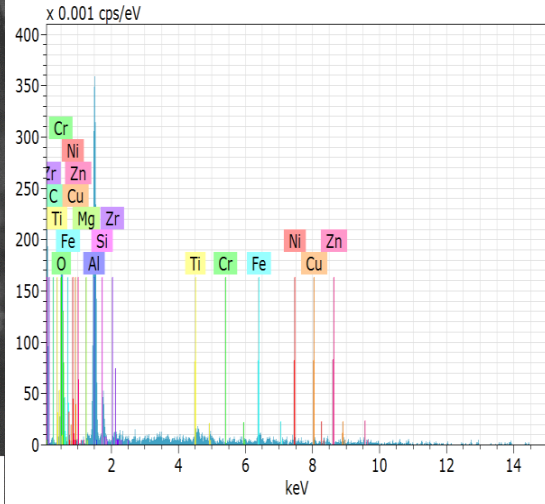
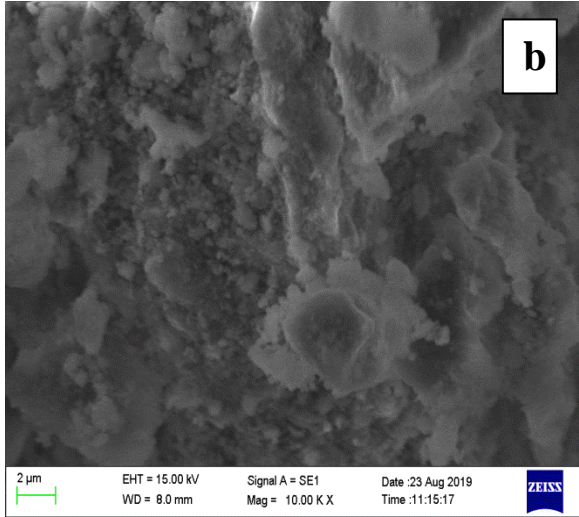
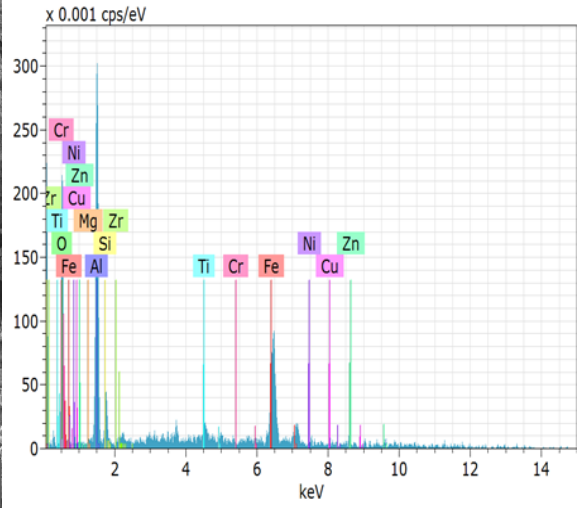
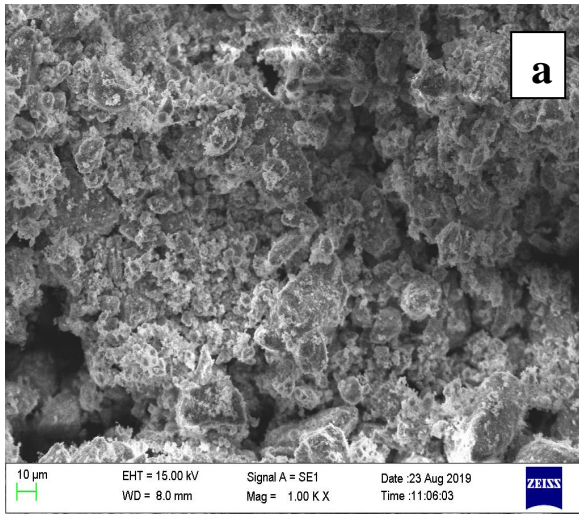
Tablo 5.1. Boksitin kimyasal analizi

Mineral	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CuO	ZnO	MgO	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO
%	52.78	21.96	8.34	2.83	0.15	0.10	0.28	0.09	0.06	0.05



Şekil 5.1. Boksit cevherinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları [a:Böhmit-AlO(OH); b:Hematit-Fe₂O₃; c:Kuartz-SiO₂; d:Kaolinit-Al₂Si₂O₅(OH)₄]

SEM analizleri Fırat Üniversitesi Merkez laboratuvarında bulunan Zeiss/ EVO MA10 model cihaz ile gerçekleştirildi. Liç deneylerinde kullanılan boksit cevherinin SEM görüntüleri ve EDX verileri a)1000X, b)5000X, c)10000X Şekil 5.2’de görülmektedir.



Şekil 5.2. Boksit cevherinin SEM görüntüleri ve EDX verileri a)1000X, b)5000X, c)10000X

5.2. Deneysel Metot

Bu çalışmada Konya-Seydişehir boksit cevherinden değerli metallerin kazanılması iki kademeli bir liç işlemi ile incelendi. Bu kapsamda yapılan çalışmaları I. Etap: Boksit cevherinin oksalik asit ile muamele edilmesi ile demirin büyük oranda uzaklaştırılması ve titanyumun çözünürlük şartlarının ortaya konulması, II. Etap: Birinci etap liç işleminden elde edilen bakiyeden alüminyumun geri kazanılma şartlarının belirlenmesi şeklinde iki grup altında toplayabiliriz.

Birinci etap liç çalışmalarında öncelikle farklı sıcaklıklar altında H_2SO_4 , HCl ve NH_4OH ile (0,1-3 M) bazı ön denemeler yapıldı. Yapılan ön denemeler neticesinde tatminkâr sonuçların elde edilememesinden dolayı birinci etap liç çalışmalarında esası oluşturan oksalik asit liç çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda boksit cevherinden demirin uzaklaştırılması amacıyla oksalik asit ($H_2C_2O_4$) varlığında boksitin liç edilmesinde ekstraksiyon verimi üzerinde liç sıcaklığı (25-105 °C), oksalik asit konsantrasyonu (10-110 g/l) ve sıvı-katı oranının (5-100 ml/g) etkisi liç süresine (15-360 dk) karşılık birlikte incelendi.

Birinci etap liç çalışmaları hassas terazide 1g tartılmış boksitin farklı oksalik asit konsantrasyonlarına sahip 25 ml liç çözeltileri ile farklı değişken liç sürelerinde temas ettirilmesi şeklinde yürütüldü. Belirlenen liç süresinin sonunda elde edilen karışımın katı-sıvı ayrımı mavi bant süzgeç kâğıdı kullanılarak yapıldı. Elde edilen süzüntülerde alüminyum, demir ve titanyum analizleri gerçekleştirildi. Birinci etap liç çalışmalarında elde edilen çözeltilerde demir analizleri AAS (Perkin Elmer, AAnalyst-400) cihazında asetilen-hava karışımı varlığında yapıldı. Çözeltilerde alüminyum analizleri yine AAS'de asetilen-hava-azot protoksit gazları varlığında gerçekleştirildi. Yüksek konsantrasyonlu liç çözeltileri uygun seyreltme oranlarında seyreltildi, son hacme saf su ile tamamlandı. Elde edilen konsantrasyon değerleri, boksit cevherinde bulunan metal miktarları da göz önüne alınarak ekstraksiyon verimi olarak hesaplandı. Şekil 5.3'te birinci aşama liç çözeltilerinin hazırlanması ile ilgili görsel yer almakta ve ayrıca birinci aşama liç deneylerinin yapıldığı düzenek Şekil 5.4'de görülmektedir.



Şekil 5.3. Birinci aşama liç çözeltilerinin hazırlanması

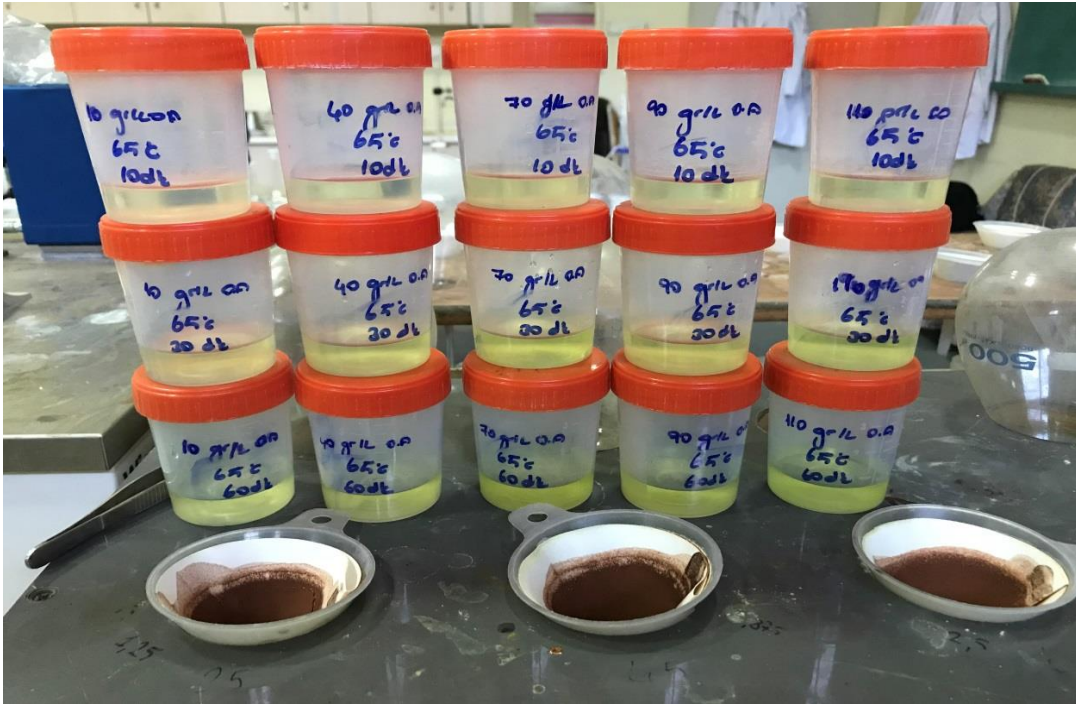


Şekil 5.4. Birinci aşama liç deneylerinin yapıldığı düzenek

Liç çözeltilerinde titanyum analizi Shimadzu Corporation (UV mini-1240) UV-visible cihazında yapıldı. Titanyum analizleri yapılırken öncelikle her bir numuneden belli bir miktar kullanılarak fosforik asit (H_3PO_4) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) varlığında kompleks oluşumu sağlandı. Yapılan bu işlem iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk olarak her bir numuneden 5 ml alınarak 100 ml'lik bolan joje içerisine konulmuş ve daha sonra

çözelti içerisinde demirin varlığı bilindiğinden fosforik asit yardımıyla kompleks oluşumu ile demirin UV ortamında pasif olması sağlanmıştır. Bu işlemi gerçekleştirmek için çözelti içerisindeki demirin tamamının kompleks oluşturduğundan emin olana kadar yani demirin sarı renginin gidip renk stabil olana kadar 1:1'lik fosforik asit ilave edilir. İkinci aşamada her bir numune için % 3'lük hidrojen peroksit çözeltisinden 10 ml ilave edilerek 100 ml'ye tamamlanmıştır. Çözeltinin olgunlaşması için yeterli süre verildikten sonra UV-visible cihazında 410 nm dalga boyunda ölçümler yapılmıştır. Buradan elde edilen verilerin standart eğrileri excell yardımıyla oluşturulmuş ve titanyum ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır [88].

Birinci etap liç çalışmalarında esas amaç olan demirin boksit bünyesinden uzaklaştırıldığı şartlar optimize edildikten sonra, en uygun şartlarda seri deneyler yapıldı ve ikinci etap liç çalışmalarında kullanılmak üzere numune biriktirildi. Birinci etap en uygun liç şartlarında yapılan deneyler sonunda karışım mavi bant süzgeç kağıdından süzülürken saf su ile birkaç defa yıkama yapıldı. Filtre kâğıdında kalan liç bakiyesi 50 °C'ye ısıtılmış bir etüvde kurutuldu. Şekil 5.5'de birinci aşama liç çalışmaları katı-sıvı ayırımı işlem basamağı görülmekte ve Şekil 5.6'da birinci aşamada biriktirilmiş olan liç bakiyelerinin kurutulması ve süzgeç kâğıdından sıyırılması ile görselleri içermektedir.



Şekil 5.5. Birinci aşama liç çalışmaları katı-sıvı ayırımı işlem basamağı



Şekil 5.6. Birinci aşamada biriktirilmiş olan liç bakiyelerinin kurutulması ve süzgeç kâğıdından sıyırılması

Daha sonra filtre kâğıdından bir spatül yardımı ile sıyrıldı ve kapalı bir kaptaki biriktirildi. Birinci etap liç çalışmalarında elde edilen katı bakiyesini karakterize etmek için kimyasal bileşimini ortaya koymak amacıyla XRF analizi, mineralojik yapısını belirlemek için XRD ve elektron mikroskopu görüntüleri için SEM analizleri yapıldı.

Birinci etap liç çalışmasından elde edilen bakiyeden metallerin geri kazanılması amacıyla yapılan ikinci etap liç çalışmalarını esasen iki grup altında toplamak mümkündür. İkinci etap liç çalışmalarında öncelikle liç bakiyesinin termal bozundurma işlemini takiben su-asit liçi işlemleri gerçekleştirilmiş metal ekstraksiyon verimleri AAS’de yapılan analizlerle ortaya konulmuştur. Termal bozundurma işlemi kül fırınında (Nevo-QTZ 120715 model) farklı sıcaklıklarda (300-500 °C) elde edilen bozunma ürününün çeşitli liç parametreleri varlığında (liç sıcaklığı: 45-105 °C, liç süresi: 30-720 dk, H₂SO₄ konsantrasyonu: 0.1-5 M ve sıvı-katı oranı: 10-100 ml/g) ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisi incelendi. İkinci etap liç çalışmalarında ayrıca AMAR marka yüksek basınç liç sisteminde (LAB AUTOCLAVE-STIRRED-100 ml) liç bakiyesinin NaOH varlığında çeşitli metallerin geri kazanılması amacıyla deneyler yapıldı. Bu kapsamda liç sıcaklığı (85-205 °C), liç süresi (15-360 dk), NaOH konsantrasyonu (1-11 M) gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelendi. Şekil 5.7’de çözelti içerisindeki Ti analizleri için kompleks

oluşturma aşaması ve UV spektrometresi analiz cihazı bulunmaktadır. Çözelti içerisindeki Fe ve Al metal analizlerinin yapılmasına ait resim Şekil 5.8’de yer almaktadır.



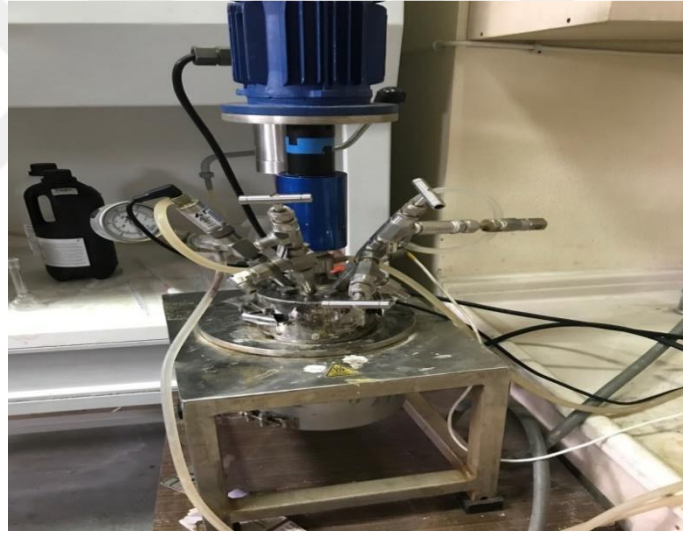
Şekil 5.7. Çözelti içerisindeki Ti analizleri için kompleks oluşturma aşaması ve UV spektrometresi analiz cihazı



Şekil 5.8. Çözelti içerisindeki Fe ve Al metal analizlerinin yapılması

Boksitten alüminyum metalinin liç bakiyesinden geri kazanılma şartlarının incelendiği ikinci etap liç çalışmalarında en uygun şartlar belirlendikten sonra bu şartlarda bir seri deney yapılarak ikinci etap liç katı bakiyesi biriktirildi. İkinci etap liç bakiyesinin karakterizasyon işlemleri için çeşitli enstrümantal yöntemler kullanıldı. Bu kapsamda, XRD ve SEM analizlerinden faydalanılarak nihai atığın karakterize edilmesi sağlandı.

Deneylerde % 100 saflıkta $C_2H_2O_4$ (Merck 1.00492.1000), % 97'lik H_2SO_4 (Merck 1.00731.2511), % 100 NaOH (Merck 1.06462.1000) kullanıldı. Atmosferik şartlarda yapılan deneysel çalışmaların tamamı geri soğutucu ile teçhiz edilmiş 250 ml hacimli şilifli balonda ve 6'lı ısıtıcı dijital bir mantolu manyetik karıştırıcıda (MTOPS marka MS-EAMDS model) gerçekleştirildi. İkinci etap liç çalışmalarında ayrıca AMAR marka yüksek basınç liç sistemi (LAB AUTOCLAVE-STIRRED-100 ml) kullanılmıştır. Şekil 5.9'da ikinci aşama basınç liçi deneylerinin yapıldığı düzenek görülmektedir.



Şekil 5.9. İkinci aşama basınç liçi deneylerinin yapıldığı düzenek

6. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

6.1 Teorik Temeller

Boksit, farklı minerallerin bir araya gelmesinden oluşan alüminyum oksit esaslı bir mineraldir ve dünya metal alüminyum üretiminin % 90'ı boksitten elde edilmektedir. Boksitler karışık veya saf olarak üç çeşit mineral ihtiva ederler. Bunlar gibbsit (hidrarjilit); $Al(OH)_3$, böhmit; $AlO(OH)$, ve diaspora; $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 'dur. Gibbsit ve böhmitin içindeki alümina, alüminyum üretimi için, normal metotlarda elde edilebildiği halde diaspordan bu amaç ile alümina üretimi bugüne kadar bilinen metotlarla ekonomik olarak yapılamamıştır [10]. Boksitin kalitesi birçok kritere göre tarif edilmiştir. En önemlisi silis modülüdür.

Dünya alümina üretiminin % 90'dan fazlası Bayer metodu ile gerçekleştiğinden, boksit rezervlerini sınıflandırırken bu proses teknolojisinin özellikleri dikkate alınır. Bayer projesi ile işlenecek boksitlerin değerlendirilmesinde kullanılan iki ana kriter; çözünebilen alümina ile reaktif ve kostikte çözünebilen silis bileşenleridir. Boksitin silis modülü ($\% Al_2O_3 / \% SiO_2$) ile $\% Fe_2O_3$ tenörüne göre sınıflandırılması Tablo 6.1'de verilmiştir [89].

Tablo 6.1. Boksitin silis modülü ($\% Al_2O_3 / \% SiO_2$) ile $\% Fe_2O_3$ tenörüne göre sınıflandırılması [89].

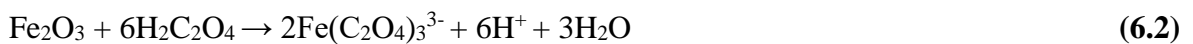
Modül ($\% Al_2O_3 / \% SiO_2$)	Sınıf
20	Yüksek alüminalı cevher
10-20	Alüminalı cevher
4-10	Silisli cevher (endüstriyel cevher)
4	Yüksek silisli cevher
Demir İçeriği ($\% Fe_2O_3$)	Sınıf
25	Çok demirli cevher
10 – 25	Demirli cevher
10	Az demirli cevher

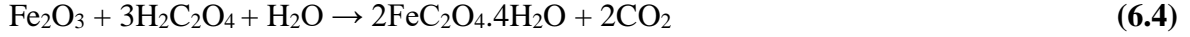
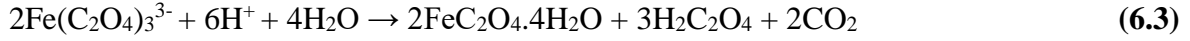
Önceleri % 5'den fazla SiO₂ içeren cevherlerin işlenmesi ekonomik görülmemekteydi, ancak bugün için teknolojinin seviyesi ve teçhizat % 6.5– 7 SiO₂ içerikli boksitlerin bile ekonomik olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Cevherde bulunması gereken alümina miktarının alt limiti diğer faktörlere bağlı olarak % 30'a kadar kabul edilebilmektedir. Ayrıca boksitin silis modülünün (M_{Si}) 7 den büyük olması gerekir [12,89].

$$M_{Si} = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} \quad (6.1)$$

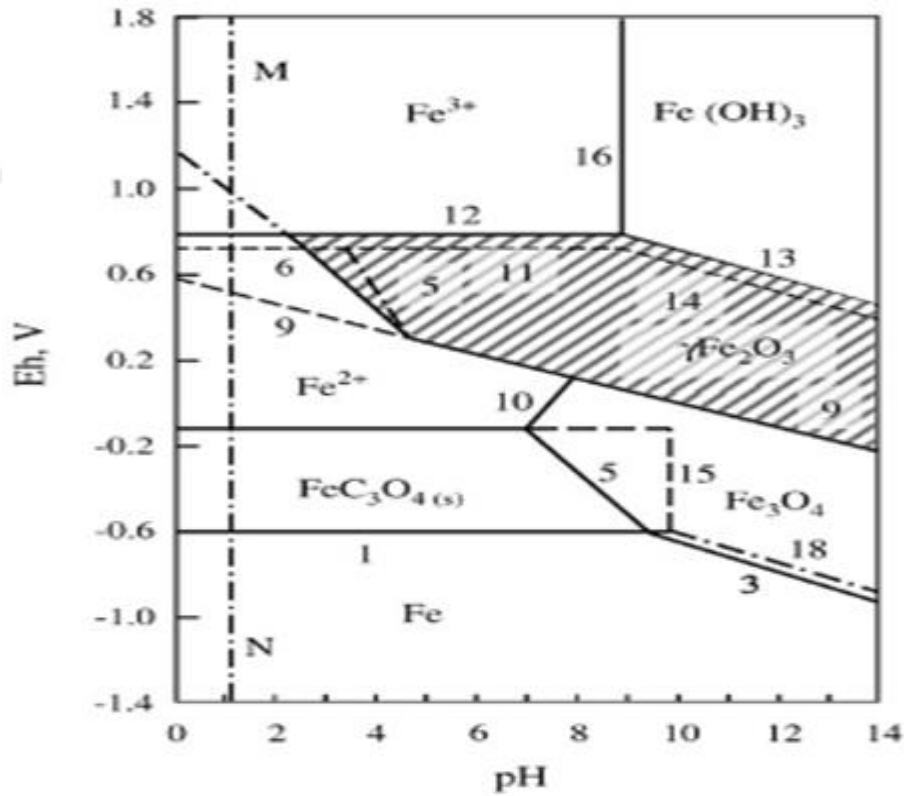
Günümüzde Bayer prosesi ile boksitten alümina üretiminde ana gaye boksitteki Al₂O₃'ü sodyum alüminat olarak sıvı faza geçirmek, istenen saflıktaki sodyum alüminat çözeltisini dekompozisyon bölümüne, katı fazı (kırmızı çamur) ise yıkamaya tabii tutarak çamur barajına nakletmektir [26]. Daha önce hazırlanan ham pülp içindeki silisin 105 °C sıcaklıkta ve yaklaşık yedi saat süren desilikasyon işlemi ile sodyum alüminyum silikat halinde çökmesi sağlanmaktadır. Bu işlem silisin daha sonra otoklavlarda çökeliş ısı transferindeki ve ürün kalitesindeki olumsuz etkileri azaltmak amacıyla yapılmaktadır [20,23].

Cevher bünyesinde bulunan silisin üretim esnasında fazla miktarda reaktan tüketmesi bakımından silis modülünün mümkün olduğunca yüksek olması proses ekonomisi açısından oldukça önemlidir. Diğer taraftan, bütün hidrometalurjik metal üretim yöntemlerinde demir önemli bir safsızlık olarak kabul edilir. Bayer prosesinde bazik bir liç ortamı olmasından dolayı demirin çözeltiliye geçmesi gibi durum söz konusu değildir. Ancak bazik liç ortamında çökerek katıda kalan demirin büyük miktarlarda bir atık oluşturması (kırmızı çamur) ve bu atığın depolama sorunlarına sebep olması ve atık barajlarının çevresel açıdan risk potansiyeli taşınması artan çevresel duyarlılık ile yasal zorunlulukları da beraberinde getirmektedir. Çeşitli cevher/konsantrelerden demir uzaklaştırılması için yapılmış çalışmalarda oksalik asit varlığının demir üzerinde seçimli bir etki gösterdiği belirtilmektedir. Demir oksalat kompleksi oluşumu yüksek pH'larda (pH 2-3), daha asidik ortamlarda (<pH 1,5) ise demir oksidin indirgenmesi daha baskın olarak gerçekleşir. Oksitli demir ve demir oksalatla ilgili çeşitli reaksiyon mekanizmaları ise aşağıda önerilmiştir [90].





Oksalik asitin oluşturduğu alüminyum oksalat bileşiğinin düşük çözünürlükte olduğu kesin bir bilgiye sahip olmamakla beraber tahmin edilmektedir ve demir oksalat bileşiğinin nispeten daha yüksek çözünürlükte (0,008 g/100 g H₂O) olması özelliğinden faydalanılarak boksit bünyesinde bulunan demirin oksalat ve/veya çeşitli demir tuzları formunda boksitten uzaklaştırılabileceğini akla getirmektedir. Bu grafikten yola çıkarak demirin oksalik asitli ortamada çözünmesi hakkında bazı bilgilere ulaşılabilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken kısım demirin oksalik asitle oluşturacağı bileşiklerin geniş bir pH aralığına sahip olmasıdır [91]. Söz konusu şekilden ve daha önceki literatür çalışmalarına dayanılarak demirin çöktüğü şartlar ortaya konulabilmektedir. Şekil 6.1’de Eh- pH diyagramı: Fe-H₂O₂-0.21 M Fe-H₂O₂-H₂C₂O₄ sistemine ait bir grafik yer almaktadır.



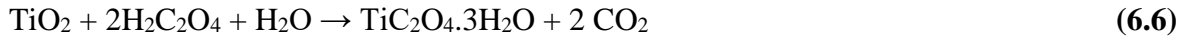
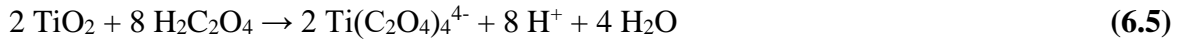
Şekil 6.1. Eh- pH diyagramı: Fe-H₂O₂-0.21 M [91].

Bu çalışmada, geleneksel olarak uygulanan Bayer Prosesi'ne alternatif aynı zamanda daha ekonomik ve çevreci bir yöntemin geliştirilmesine katkı sağlamak amacıyla iki kademeli bir liç işlemi yapılmıştır. Çalışmanın amacını birkaç kategoride toplamak mümkündür, (a) cevherde bulunan Al_2O_3/SiO_2 silis modülünü artırmak, (b) cevher bünyesinde bulunan ve önemli bir safsızlık olan demiri seçimli olarak cevherden uzaklaştırmak, bu sırada kırmızı çamur oluşumunu azaltmak, (c) Bayer prosesinden daha ekonomik şartlarda alüminyum üretmek, (d) cevherde bulunan ve önemli bir metal olan titanyum metalinin mevcut deneysel şartlarda çözünürlüğünün ortaya konulması. Bu kapsamda yapılan çalışmaların ilk aşamasında cevher bünyesinde bulunan demir, oksalik asit ile seçimli olarak uzaklaştırıldı. Birinci etap liç işleminde oksalik asidin titanyum çözünürlüğü üzerindeki etkisi de incelendi ve çözeltiliye alınma şartları belirlendi. Çalışmanın ikinci etabında ise birinci etap liç çalışmasında op en uygun tüm şartlarda elde edilen liç bakiyesinden alüminyumun kazanılması amacıyla çeşitli liç yöntemleri kullanıldı. Bu amaçla yapılan çalışmaları da kendi içerisinde termal aktivasyon işlemi takiben liç yapılması ve yüksek basınç reaktöründe yapılan çözündürleştirme işlemleri şeklinde gruplandırmak mümkündür.

Literatürde alüminyum ve titanyumun oksitlerin oksalik asit varlığında çözeltili ortamında çözünürlük katsayısı ile ilgili herhangi bir veri bulunmamakla birlikte söz konusu metallerin oksalik asit varlığında gösterdiği korozyon davranışının ortaya konulması aynı zamanda çözünürlükleri hakkında da önemli fikirler vereceği düşünülmektedir. Buna göre titanyum için % 1 ve % 10 oksalik asit varlığında 35 °C sıcaklıkta korozyon miktarı 5.96 ve 0.58 mil/yıl iken 60 °C'de ağırlıkça % 1 ve % 10 oksalik asit varlığında korozyon miktarının sırasıyla 177 ve 450 mil/yıl olduğu belirtilmektedir. Benzer şekilde 100 °C'de alaşımsız titanyumun korozyon miktarının % 1 oksalik asit varlığında 1800 mil/yıl ve % 10 oksalik asit varlığında ise 3500 mil/yıl olduğu belirtilmektedir [92].

Yukarıda belirtildiği üzere söz konusu metallerin oksalik asit varlığında çözünürlükleri hakkında sınırlı bilgi olmasına rağmen yapılan ön denemelerde boksit cevherinde bulunan demir ve titanyumun oksalik asit varlığında çözünürlüklerinin daha yüksek, alüminyumun ise daha az olduğu belirlendi. Boksit cevherinden titanyumun oksalik asit varlığında

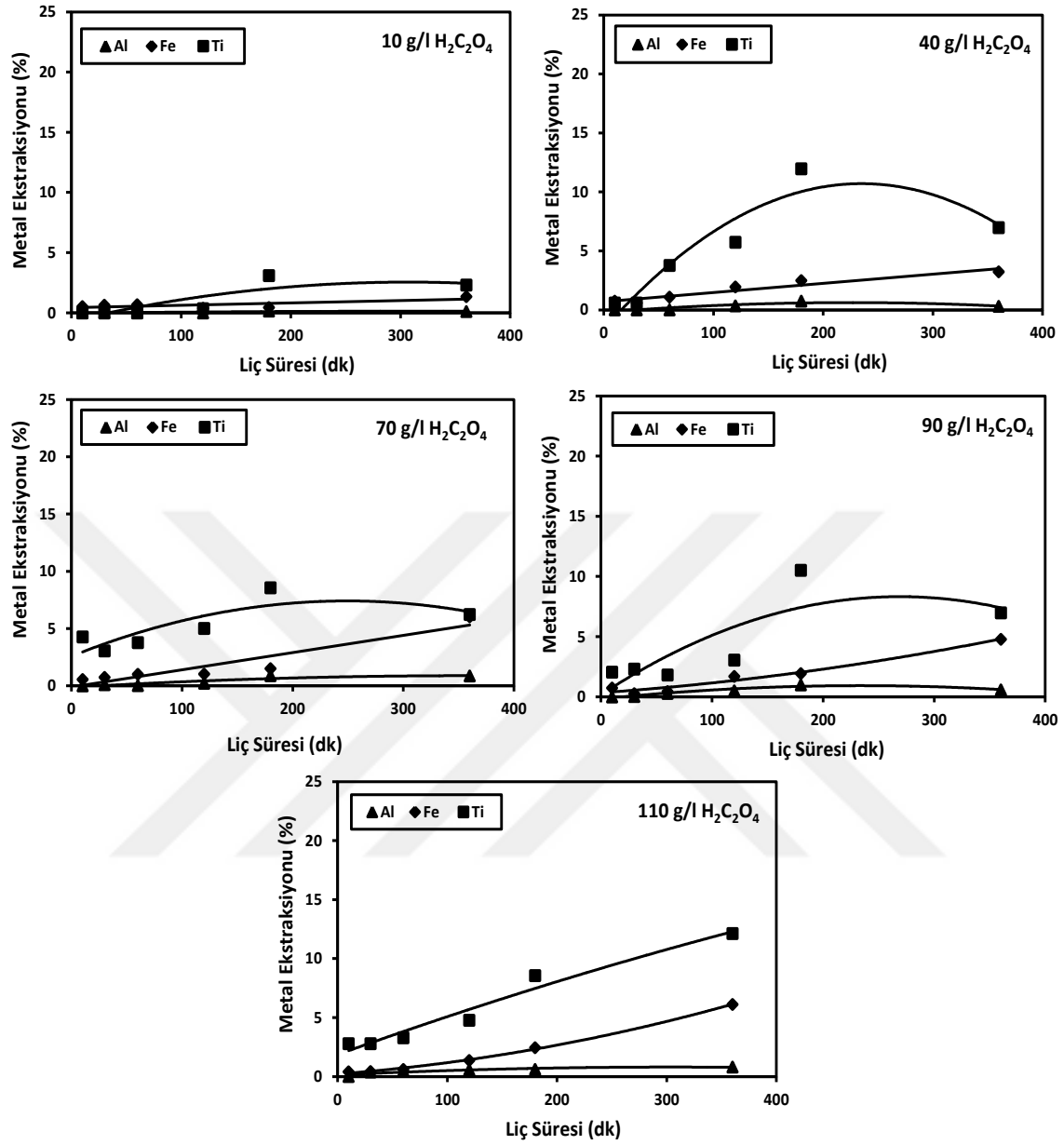
çözünmesi için olası gerçekleşecek reaksiyonlar demir-oksalik asit reaksiyonuna benzetilerek aşağıdaki şekilde yazılabilir.



6.2. Birinci Etap Liç Çalışması

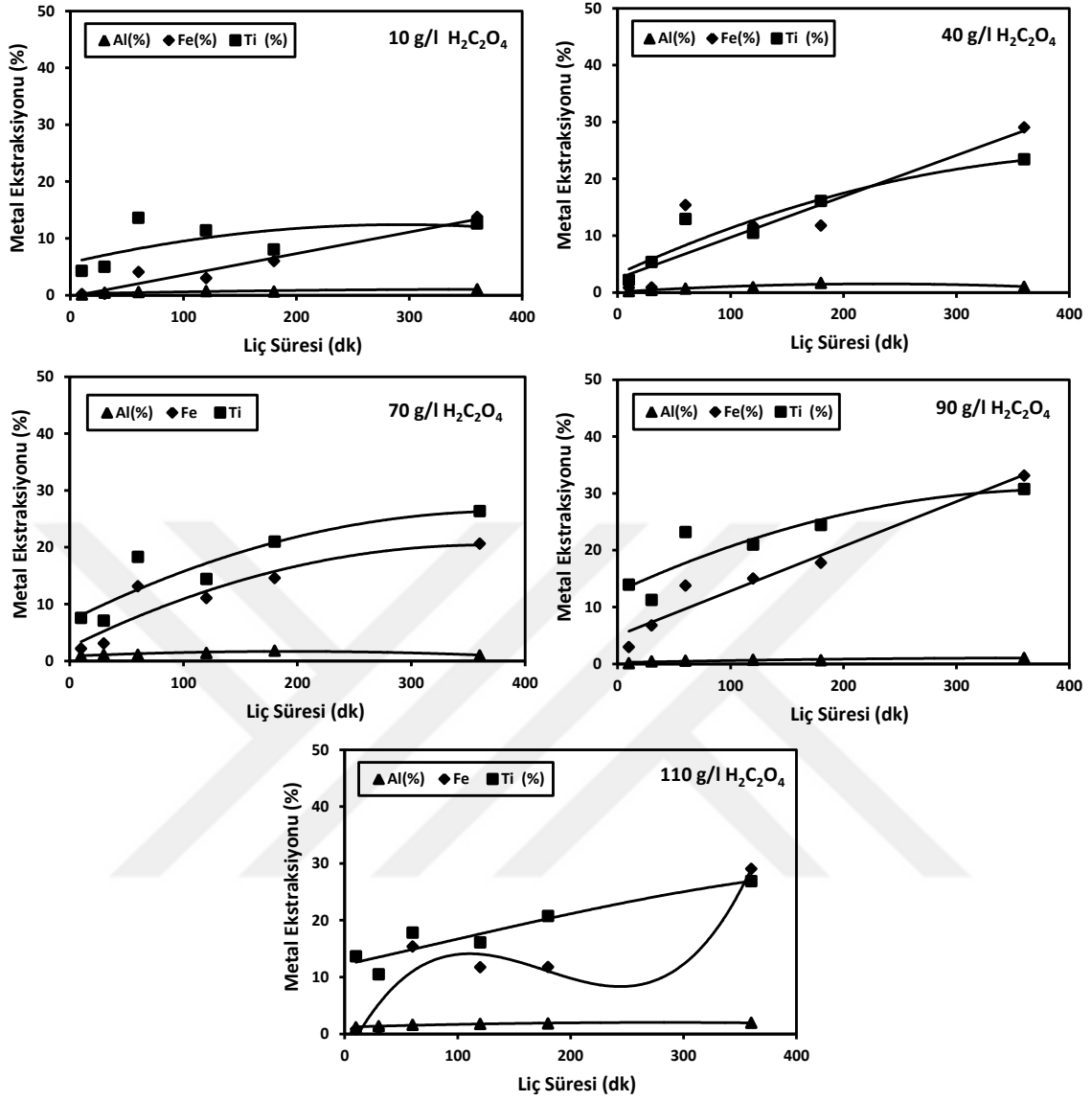
Deneylerin birinci etap liç çalışmaları kapsamında – 74 µm tane boyutuna sahip boksit cevheri atmosferik şartlarda, geri soğutucu ile teçhiz edilmiş altılı mantolu manyetik karıştırıcıda oksalik asit ile liç edilerek çeşitli parametrelerin etkisi incelendi. Bu amaçla 400 dev/dk karıştırma hızı ve 1/25 katı-sıvı oranı parametreleri sabit tutulmak üzere oksalik asit konsantrasyonu (10-110 g/l), liç sıcaklığı (25-105 °C), liç süresi (10-360 dk) aralığında incelendi. Şekil 6.2’de 25 °C liç sıcaklığında yapılan deneysel çalışmanın sonuç üzerindeki etkisi görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere liç sıcaklığının düşük olmasından dolayı artan oksalik asit konsantrasyonu ile birlikte çözeltilmeye alınan metal miktarı oldukça sınırlıdır. Ancak Şekil 6.2e’de yüksek oksalik asit konsantrasyonu varlığında artan liç süresi ile birlikte Fe ve Ti çözünürlüğünün belirgin bir şekilde arttığı söylenebilir. En iyi şartlarda demirin % 6’sının titanyumun ise % 12’nin çözüldüğü anlaşılmaktadır.

Şekil 6.3, boksit cevherinden metallerin çözünürlüğüne 45 °C liç sıcaklığının etkisini göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre genel itibari ile artan liç sıcaklığı ile birlikte demir ve titanyum çözünürlüğünün de arttığı görülmektedir. Şekilde ayrıca artan liç süresinin de etkin bir parametre olduğu ve artan liç süresi ile birlikte demir ve titanyum çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. Buna göre 90 g/l H₂C₂O₄ konsantrasyonu, 45 °C liç sıcaklığı deney şartlarında 10 dk liç süresi sonunda çözeltilmeye geçen demir ve titanyum miktarı yaklaşık % 3 ve % 14 iken aynı deney şartlarında liç süresi 360 dk ya çıkarıldığında elde edilen metal çözünürlüğü % 33 Fe ve % 31 Ti olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan alüminyum ekstraksiyon değerinin 10 dk liç süresi için % 0.94 ve 360 dk liç süresi için % 1.6 olduğu, deneyler boyunca çözeltilme pH’sının da 1 civarında kaldığı belirlendi. Şekil 6.4’de 65 °C liç sıcaklığında yapılan deneylerin metal çözünürlüğü üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekilde, söz konusu liç sıcaklığında metal ekstraksiyon verimlerinde belirgin bir artışın olduğu görülmektedir. Buna göre 10 g/l H₂C₂O₄ varlığında 10 dk liç sonunda metal ekstraksiyon verimleri % 2.4 Al, % 12.32 Fe ve % 2.78 Ti olduğu



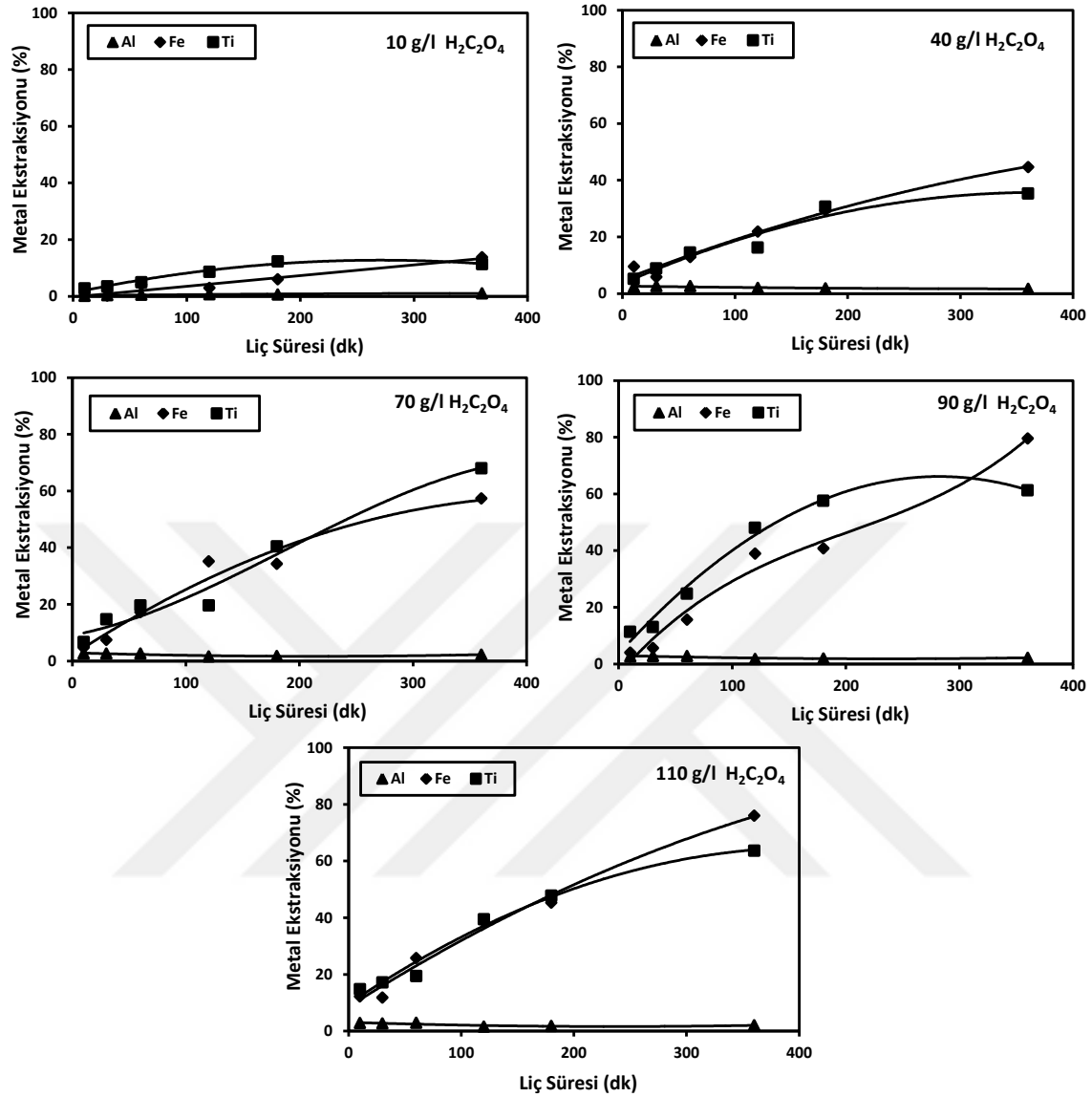
Şekil 6.2. Oksalik asit konsantrasyonu ve liç süresinin metal ekstraksiyonu üzerindeki etkisi (liç sıcaklığı: 25 ° C, sıvı / katı oranı: 25 ml/g, karıştırma hızı: 400 dev/dk, oksalik asit konsantrasyonu: (a):10 g/l, (b):40 g/l, (c):70 g/l, (d):90 g/l, (e):110 g/l

aynı liç şartlarında liç süresinin 360 dk olduğu durumda ise metal ekstraksiyon verimlerinin % 1.77 Al, % 20.28 Fe ve % 11.35 Ti olduğu görülmektedir (Şekil 6.4a). Buna göre artan liç süresinin alüminyum dışında diğer metallerin hepsinde olumlu bir etki gösterdiği ve metal çözünme verimlerinde artış sağladığı anlaşılmaktadır. Aynı liç sıcaklığında artan oksalik asit konsantrasyonun etkisi ise Şekil 6.4d,e,f'de açıkça görülmektedir.



Şekil 6.3. Oksalik asit konsantrasyonu ve liç süresinin metal ekstraksiyonu üzerindeki etkisi (liç sıcaklığı: 45 ° C, sıvı / katı oranı: 25 ml/g, karıştırma hızı: 400 dev/dk, oksalik asit konsantrasyonu: (a):10 g/l, (b):40 g/l, (c):70 g/l, (d):90 g/l, (e):110 g/l

Elde edilen sonuçlara göre 90 g/l oksalik asit konsantrasyonundaki artış ancak 10 dk liç süresinde meydana gelen artış ile birlikte olduğunda demir ve titanyumun metal ekstraksiyon değerleri % 2.65 Al, % 4.01 Fe ve % 11.35 Ti iken aynı liç şartlarında liç süresinin 360 dk olduğu şartlarda metal ekstraksiyon değerlerinin % 2.18 Al, % 79.6 Fe ve % 61.27 Ti olduğu anlaşılmaktadır.



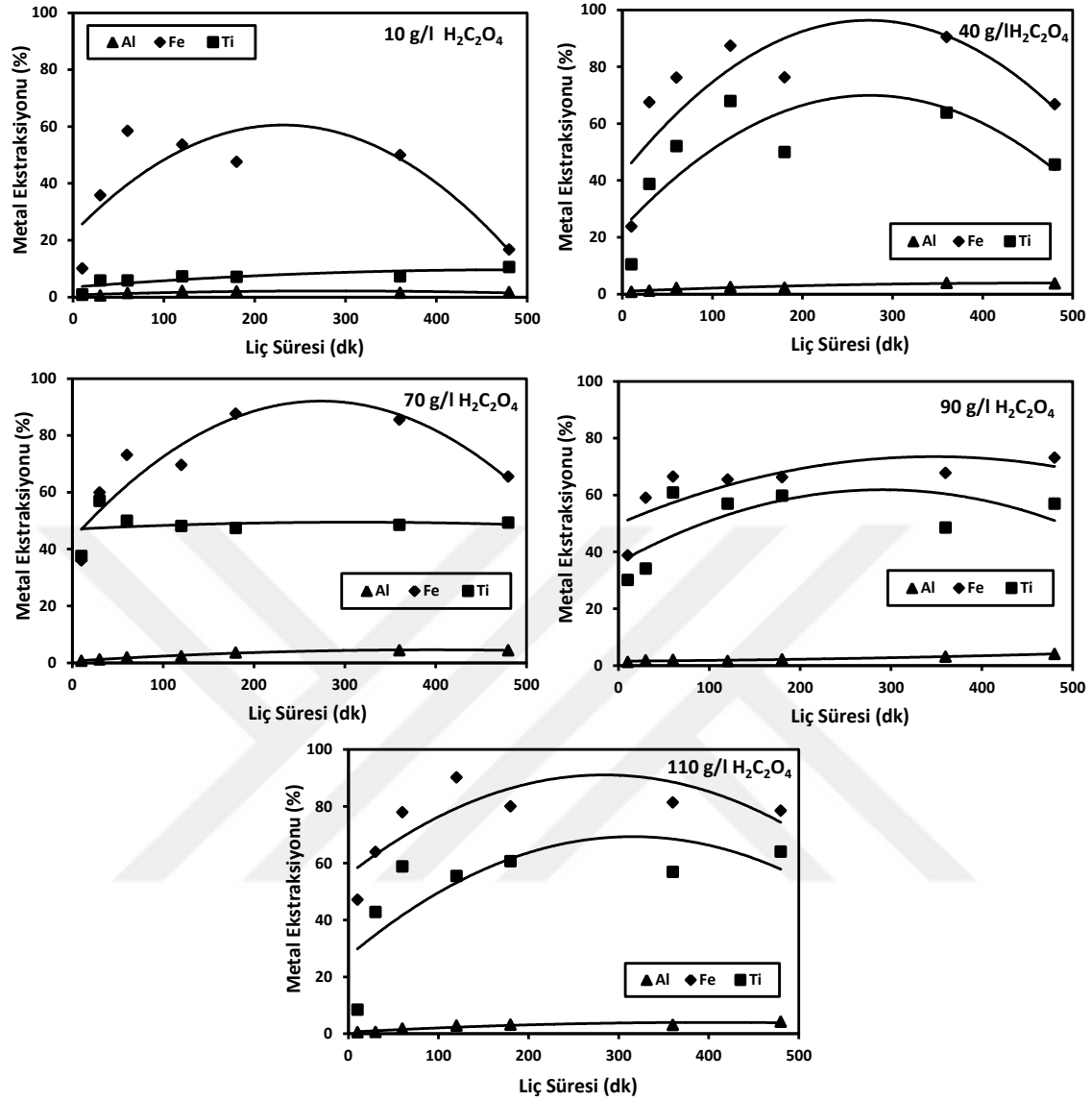
Şekil 6.4. Oksalik asit konsantrasyonu ve liç süresinin metal ekstraksiyonu üzerindeki etkisi (liç sıcaklığı: 65 °C, sıvı / katı oranı: 25 ml/g, karıştırma hızı: 400 dev/dk, oksalik asit konsantrasyonu: (a):10 g/l, (b):40 g/l, (c):70 g/l, (d):90 g/l, (e):110 g/l

Liç sıcaklığının 85 °C olduğu deney şartlarında dikkat çeken en önemli husus düşük liç sürelerinde bile yüksek ekstraksiyon verimlerine ulaşılabilmesidir (Şekil 6.5). Bir önceki deney grubunda (65 °C’de) elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında metal çözünme verimlerinde meydana gelen artışın oldukça fazla olduğu anlaşılmaktadır. 65 °C, 70 g/l H₂C₂O₄ varlığında yapılan deneysel çalışmalarda 10 dk liç süresi sonunda % 2.61 Al, % 4.73 Fe ve % 6.7 Ti’nin çözeltiliye alındığı buna karşın 85 °C’de aynı şartlarda yapılan liç deneyleri sonunda % 0.72 Al, %36.1 Fe ve % 37.61 Ti’nin çözeltiliye alındığı

görülmektedir. Metal ekstraksiyonu üzerinde artan liç sıcaklığının oldukça etkin olduğu ve yüksek liç sıcaklıklarında yapılan çalışmalarda reaksiyonun oldukça hızlı ilerlediği ve düşük liç sürelerinde de tatminkar metal çözünürlüğü elde edileceği anlaşılmaktadır (85 °C, 110 g/l H₂C₂O₄, 10 dk liç süresinde yaklaşık % 47 Fe çözünürlüğü elde edilmektedir). Bu sonuçlara göre artan liç sıcaklığı ile birlikte oksalik asit yapısının bozunarak oksalat formuna daha hızlı dönüştüğü ve bununla birlikte söz konusu metallerle olan reaksiyonun daha hızlı yürüdüğü düşünülmektedir.

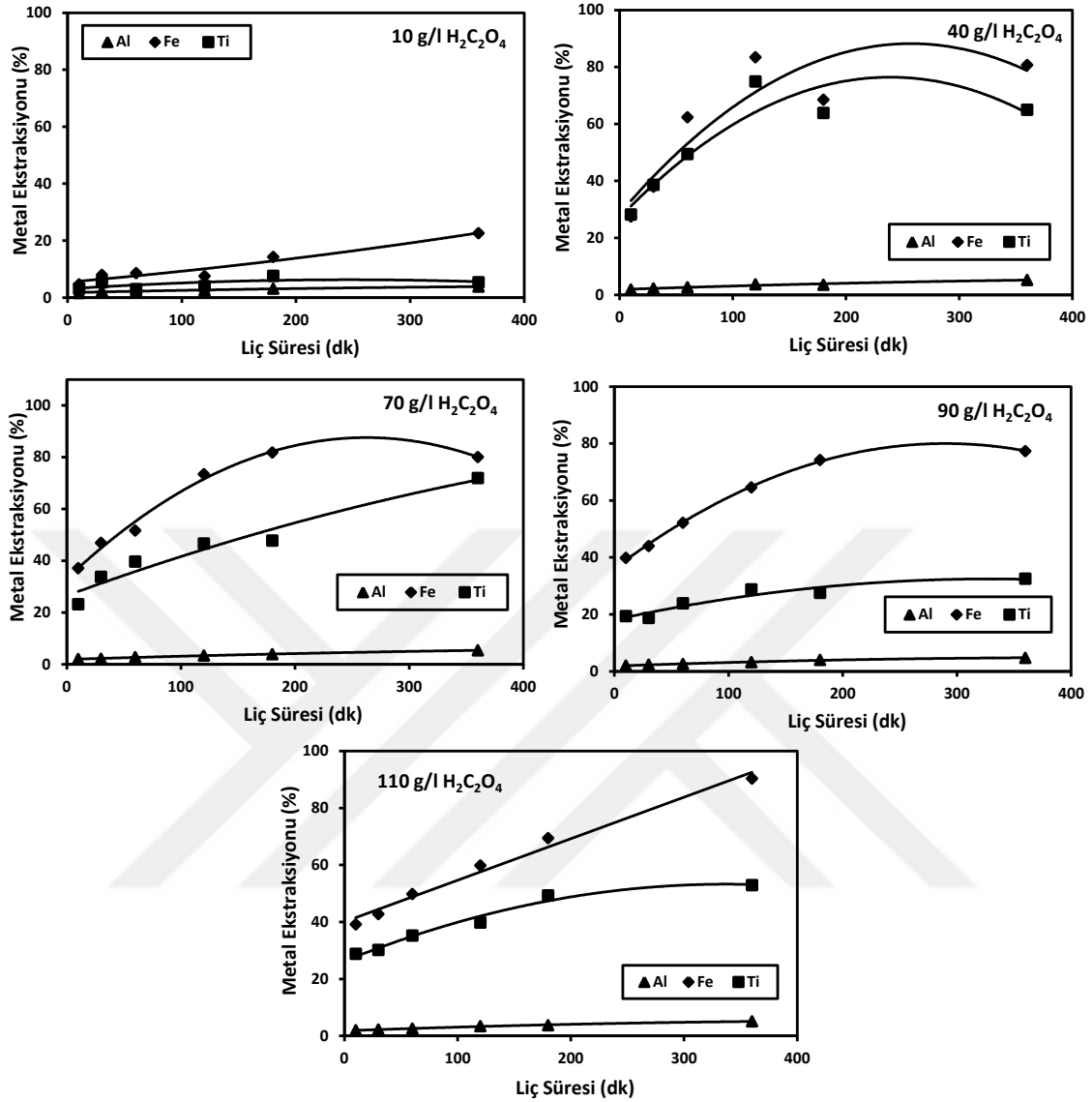
Şekil 6.6, liç sıcaklığının 105 °C olduğu deney şartlarına ait deney sonuçlarını göstermektedir. Bu deney grubunda da beklendiği üzere artan liç sıcaklığı ile birlikte liç veriminin arttığı görülmektedir. Söz konusu liç sıcaklığında yüksek metal çözünme verimleri elde edilmesine rağmen bazı olumsuzluklarla karşılaşıldığı söylenebilir. Bu olumsuzlukların başında bütün deneysel çalışmalar geri soğutucu altında yapılmış olmasına rağmen yüksek liç sıcaklıklarında ve uzun liç süresinde çözelti miktarlarında önemli azalmalar meydana geldiği gözlenmiştir. Diğer taraftan, yüksek liç sıcaklığında yapılan deneylerde artan oksalik asit konsantrasyonu ile birlikte çözelti viskozitesinde artış olduğu ve bunun sonucunda çeşitli filtrasyon problemlerinin oluştuğu belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda artan liç sıcaklığı, liç süresi ve oksalik asit konsantrasyonu ile birlikte demir ve titanyum çözünürlüğünün arttığı belirlendi. Çalışmaların tamamında alüminyum ekstraksiyonun oldukça sınırlı miktarda kaldığı (yaklaşık % 3 Al) ve bu sonuçlara göre çalışmanın birinci etabında elde edilen verilerin seçimli bir liç işlemini işaret ettiği söylenebilir. Elde edilen sonuçlara göre en uygun liç şartlarında sıvı-katı oranı değişiminin sonuç üzerindeki etkisi incelendi. Belirlenen şartlarda sıvı-katı oranının etkisi 5-100 ml/g aralığında incelendi (Şekil 6.7). Şekilde, demir açısından bakıldığında artan sıvı-katı oranı ile birlikte 25 ml/g'a kadar çözeltiliye alınan demir miktarında bir artış olduğu ancak daha sonra yapılan çalışmalarda artan sıvı-katı oranının sonuç üzerinde fazla etkin olmadığı görülmektedir (5 ml/g'da % 65 Fe ve 50 ml/g'de % 88.43 Fe).



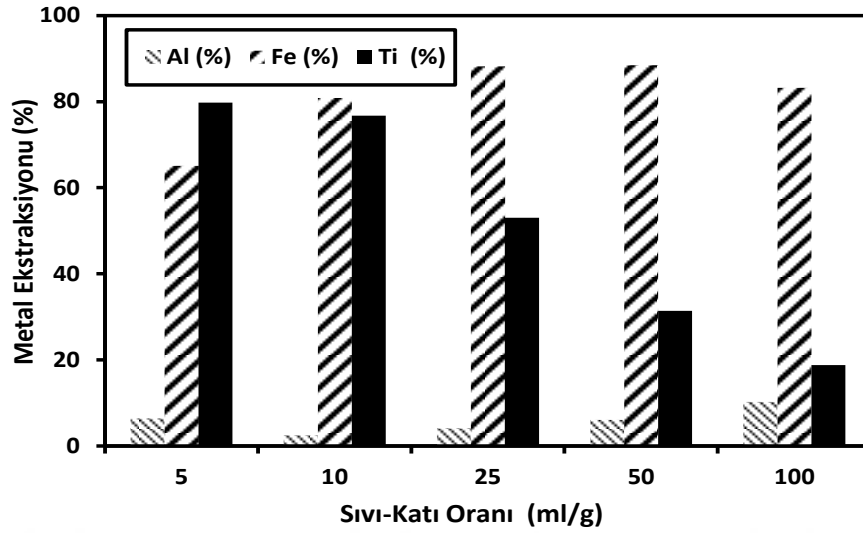
Şekil 6.5. Oksalik asit konsantrasyonu ve liç süresinin metal ekstraksiyonu üzerindeki etkisi (liç sıcaklığı: 85° C, sıvı / katı oranı: 25 ml/g, karıştırma hızı: 400 dev/dk, oksalik asit konsantrasyonu: (a):10 g/l, (b):40 g/l, (c):70 g/l, (d):90 g/l, (e):110 g/l

Değişen sıvı-katı oranı şartlarında çözeltiliye alınan alüminyumun oldukça düzensiz olduğu ve en yüksek alüminyum ekstraksiyon değerine 100 ml/g sıvı-katı oranı şartlarında ulaşıldığı belirlendi (% 10.2 Al). Şekilde, sonuçların titanyum açısından oldukça ilginç olduğu söylenebilir. Zira, artan sıvı-katı oranı ile birlikte birim partikül başına düşen liç çözeltisi miktarı arttığından çözünme veriminde artış olması beklenirken, artan sıvı-katı oranı ile birlikte titanyum ekstraksiyonunda azalma olduğu görülmektedir. Buna göre 5 ml/g sıvı-katı oranında % 79.74 Ti ekstrakte edilirken 100 ml/g sıvı-katı oranında % 18.78



Şekil 6.6. Oksalik asit konsantrasyonu ve liç süresinin metal ekstraksiyonu üzerindeki etkisi (liç sıcaklığı: $105^{\circ}C$, sıvı / katı oranı: 25 ml/g, karıştırma hızı: 400 dev/dk, oksalik asit konsantrasyonu: (a):10 g/l, (b):40 g/l, (c):70 g/l, (d):90 g/l, (e):110 g/l

Ti'nin ekstrakte edildiği anlaşılmaktadır. Bu durumun muhtemel sebebi, zaten az miktarda cevherde bulunan titanyumun artan sıvı-katı oranında çözeltideki konsantrasyon miktarının fazla düşmesinden dolayı doğrusal tayin aralığının dışına çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü, değişen sıvı-katı oranı deneylerinde çözelti hacmi sabit tutulurken katı miktarı değiştirilerek (azaltılarak veya artırılarak) istenilen sıvı-katı oranına ulaşıldığı unutulmamalıdır.



Şekil 6.7. Sıvı-katı oranının metallerin liç verimi üzerine etkisinin incelenmesi (liç süresi:120 dk, liç sıcaklığı:85 °C, oksalik asit konsantrasyonu:110 g/l, karıştırma hızı: 400 dev/dk)

İki kademli bir liç çalışması ile boksit cevherinden değerli metallerin kazanılması için yapılan çalışmaların birinci etap liç sonuçları belirli kriterler göz önüne alınarak optimize edildi. Optimizasyon kriteri olarak en yüksek demir çözünürlüğü, en düşük alüminyum çözünürlüğü ve liç çözeltilerinde herhangi bir filtrasyon sorunu yaşanmadığı deneysel şartlar belirlendi. Buna göre en uygun liç şartları 110 g/l $H_2C_2O_4$, 85 °C liç sıcaklığı, 120 dk liç süresi 25:1 sıvı-katı oranı ve 400 dev/dk karıştırma hızı olarak belirlendi. en uygun liç şartlarında yapılan deneylerde metal ekstraksiyon verimleri ise % 2.82 Al, % 82.7 Fe ve % 55.54 Ti'dir. Görüldüğü üzere birinci etap en uygun liç şartlarında safsızlık olarak nitelendirilen demirin büyük oranda çözeltilmeye alındığı, titanyumun yarıdan fazlasının ekstrakte edildiği ve alüminyumun ise büyük oranda liç katısında kaldığı anlaşılmaktadır.

Birinci kademe liç işleminde en uygun şartlarda bir dizi seri deneyler yürütüldü ve elde edilen liç bakiyesi biriktirildi. Yapılan seri deneylerde filtrasyon sırasında filtre kağıdında kalan liç bakiyeleri saf su ile 3 kez yıkandı ve 50 °C etüvde 1 gece kurutuldu. Birinci etap liç çalışmalarında elde edilen liç bakiyelerinden alüminyum kazanımını incelemek üzere önce çeşitli yöntemlerle karakterize edildi ve ağzı kapaklı kaplarda muhafaza altına alındı.

6.2.1. Birinci Etap Liç Bakiyesinin Karakterizasyonu

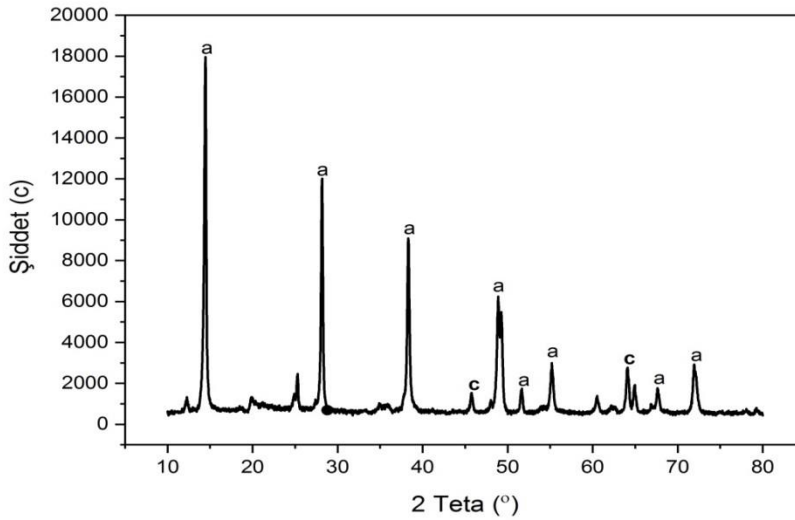
Birinci etap liç işleminde elde edilen liç bakiyesinin karakterizasyonu amacıyla öncelikle katı bakiyenin kimyasal içeriğini belirlemek için XRF analizi yapıldı. Tablodan görüldüğü üzere birinci etap liç bakiyesinde, liç işlemi ile büyük oranda demirin uzaklaşması neticesinde katı bakiyede kalan demirin % 1.72 Fe₂O₃ (% 1.2 Fe) olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, birinci etap liç işleminde boksitten demirin büyük oranda, titanyumun ise belirli bir miktarda uzaklaştırılması sonucu liç bakiyesinde kalan metallerin yüzde değerlerinde artış olduğu anlaşılmaktadır. Katı bakiyede bulunan sonuçlar ve çözeltiye geçen metallerin kütle dengesi açısından uyumlu olduğu ve sonuçların $\pm\%$ 2 aralığında kaldığını söylemek mümkündür.

Söz konusu metallerin liç çözeltisine geçmesi ve seçimli bir liç işlemi neticesinde alüminyumun liç bakiyesinde kalması ile katı bakiyede bir kısmi alüminyum zenginleştirilmesi sağlandığını akla getirmektedir. Elde edilen bu sonuçlar aynı zamanda silis modülünü de olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Buna göre boksit cevherinin silis modülü $52.78/8.34= 6.32$ iken liç bakiyesinin silis modülünün $71.61/8.42=8.50$ 'ye yükseldiği görülmektedir. Daha önceki bölümlerde vurgulandığı üzere silis modülünün 7'den büyük olması arzu edildiği ve bunun çeşitli ekonomik nedenlerle ilişkilendirildiği belirtilmiştir. Bu açıdan bakıldığında boksit cevherinin Bayer prosesi ile basınç altında liç edilmesinden önce yapılacak bir ön muamele ile (bu çalışmadaki birinci kademe liç işlemi gibi) silis modülünün artırılacağı ve dolayısıyla bu işlemin bir ön zenginleştirme aşaması olarak kabul edilmesi halinde Bayer prosesi ekonomisinin olumlu yönde etkileneceği fikrini akla getirmektedir. . Elde edilen XRF sonuçlar Tablo 6.2'de görülmektedir.

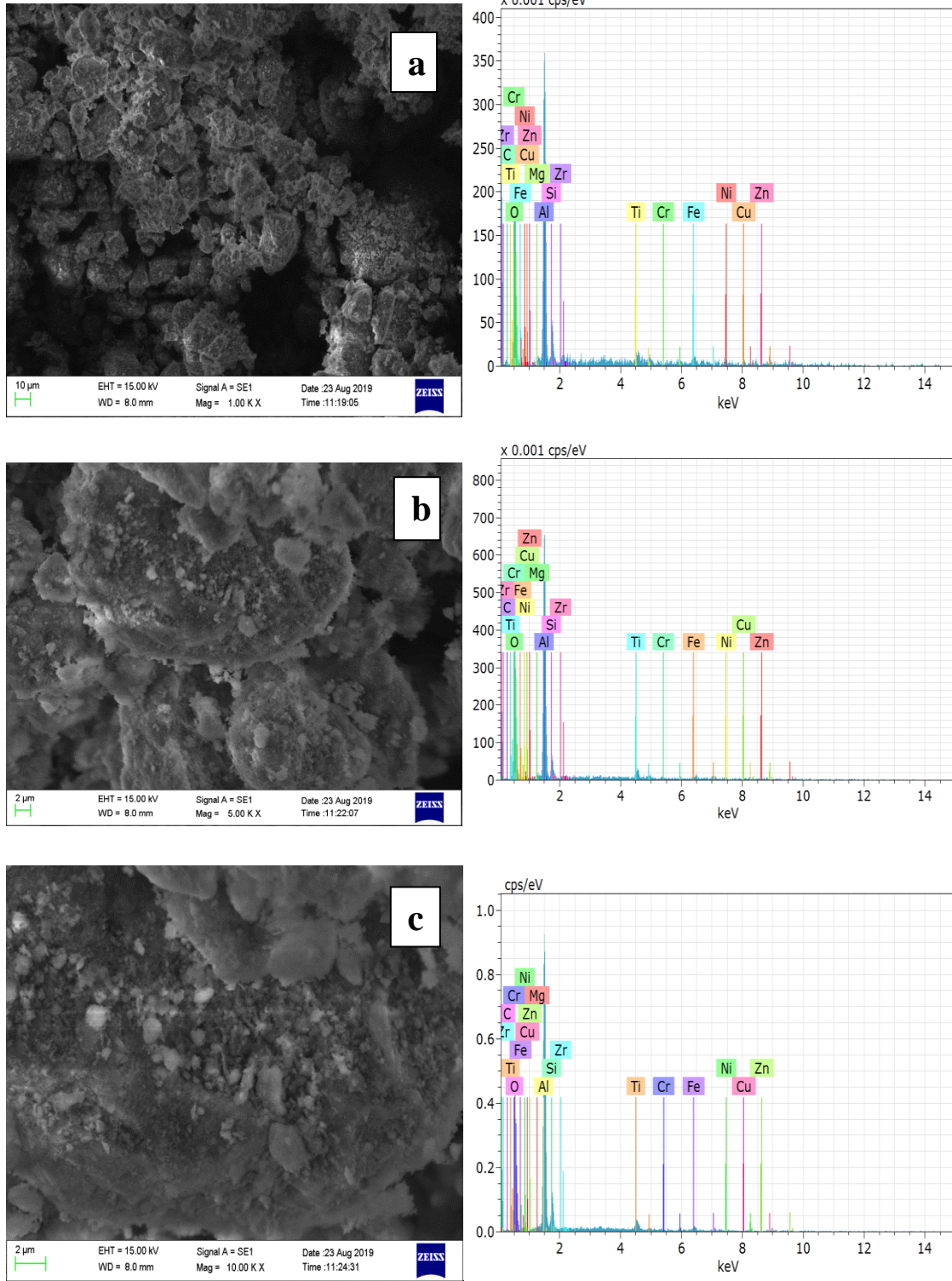
Tablo 6.2. Liç bakiyesinin kimyasal analizi

Kimyasal içerik	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	K ₂ O	ZrO ₂	MgO	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO
%	71.61	1.72	8.42	2.82	0.2	0.07	0.17	0.09	0.01	0.02

Birinci kademe liç bakiyesinin XRD ve SEM-EDX analiz sonuçları sırasıyla Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’de görülmektedir. En uygun şartlarda elde edilen birinci kademe liç bakiyesinin XRD sonuçlarına göre baskın piklerin alüminyum mineralini temsil eden Böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) den oluştuğu anlaşılmaktadır. Birinci kademe liç çalışmasında demirin büyük oranda (yaklaşık % 82) ortamdan uzaklaştığı düşünüldüğünde ve liç bakiyesinde alüminyumun zenginleşmesinden dolayı liç bakiyesinde çoğunlukla alüminyumun olması esasen beklenen bir durumdur. Diğer taraftan, birinci kademe liç bakiyesinin XRD analizi sonucunda elde edilen veriler, liç işleminde kullanılan oksalik asidin boksit yapısındaki alüminyum ile az çözünürlüğe sahip bileşik oluşturması yerine esasen alüminyum yapısını hiç bozmadığını göstermesi açısından oldukça önemli fikirler vermektedir. Bu sonuçlara göre organik bir asit olan oksalik asit ile boksitin muamele edilmesi sonucu böhmit yapısının etkilenmediği ve büyük oranda cevherde serbest yapıda bulunan hematit formundaki demirin seçimli olarak liç edildiği söylenebilir. Ayrıca Şekil 19’de görülen SEM-EDX analizinde farklı büyütme oranlarında çoğunlukla morfolojik yapının korunduğu ve elementel analizde de alüminyumun baskın pikler oluşturduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.8. Birinci kademe liç bakiyesinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları (Oksalik asit: 110 g/l; Liç sıcaklığı: 85°C; Liç Süresi:120 dk;Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk) [a:Böhmit- $\text{AlO}(\text{OH})$; c:Kuartz- SiO_2]

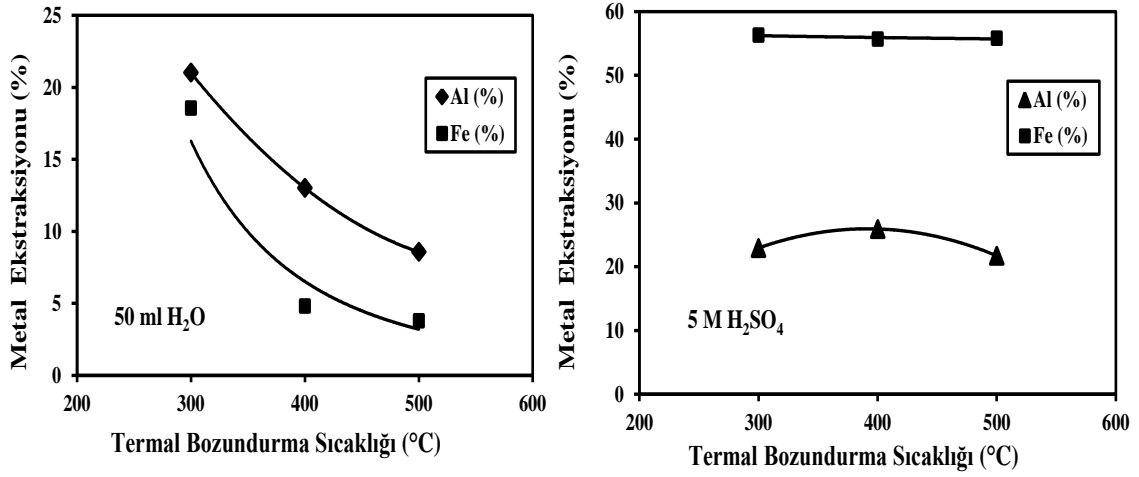


Şekil 6.9. Birinci kademe liç bakiyesinin SEM görüntüleri ve EDX verileri a)1000X, b)5000X, c)10000X (Oksalik asit: 110 g/l; Liç sıcaklığı: 85°C; Liç Süresi:120 dk;Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)

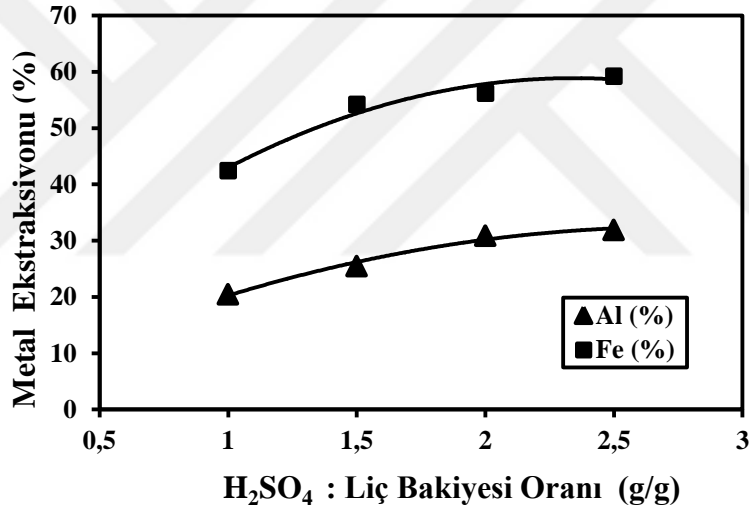
6.3. İkinci Etap Liç Çalışması

Boksitten iki kademeli liç işlemi ile metallerin ekstraksiyonunun incelendiği bu çalışmada, en uygun şartlarda birinci kademe liç işlemi ile elde edilen liç bakiyesi karakterize edildikten sonra bünyesinde bulunan alüminyumun kazanılması için ikinci kademe liç işlemleri gerçekleştirildi.

Çalışmanın bu bölümünde, birinci kademe liç bakiyesi bir kül fırınında yapısının bozundurulmasını takiben su ve/veya sülfürik asit ile liç edildi. 2 g liç bakiyesi ve 2 g sülfürik asidin bir krozede karıştırıldıktan sonra 60 dk boyunca farklı sıcaklıklarda (300-500 °C) termal aktivasyon sonrası malzemenin 50 ml H₂O ve 5 M H₂SO₄ ile liç edilmesinden elde edilen metal ekstraksiyon verimi sonuçları Şekil 6.10'de görülmektedir. Şekil 6.10a'da görüldüğü üzere termal aktivasyon işleminde liç bakiyesi+sülfürik asidin birlikte fırına atılması sonucu elde edilen ara ürünün su ile liç edilmesi neticesinde alüminyum ve demir çözünürlüğünde keskin bir düşüş olduğu görülmektedir. Buna göre 300 °C'de yapılan çalışmalarda % 21 Al ve % 18.57 Fe çözeltiliye alınırken, 500 °C'de yapılan çalışmalarda % 8.57 Al ve % 3.8 Fe'in çözeltiliye alındığı görülmektedir. Bu sonuca göre termal aktivasyonu takiben yapılacak liç işleminde liç reaktanı olarak suyun çok etkin olmadığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan benzer bir çalışmanın sülfürik asit varlığında (5 M H₂SO₄) liç edilmesiyle elde edilen sonuçları Şekil 6.10b'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere artan termal aktivasyon sıcaklığının çözeltiliye geçen metal verimi üzerinde çok etkin olmadığı anlaşılmaktadır. Deney sonucuna göre 300 °C termal aktivasyon sıcaklığında çözeltiliye geçen Al ve Fe'nin çözeltiliye alma verimlerinin sırasıyla % 22.94 ve % 56.33 olduğu belirlendi. Şekil 6.11'de 300 °C termal aktivasyon sıcaklığında H₂SO₄:Liç bakiyesi oranı değişiminin sonuç üzerindeki etkisi görülmektedir. Şekilde, artan asit miktarı ile birlikte ekstraksiyon veriminde de artış olduğu görülmektedir. Kütlece eşit miktarda (1:1) kullanılan asit ve liç bakiyesinin termal aktivasyonu sonucu elde edilen malzemenin liç edilmesi neticesinde çözeltiliye % 42.46 Fe ve % 20.5 Al geçtiği, buna karşın asit miktarının 2.5 kat artması ile elde edilen sonuçların Fe ve Al için sırasıyla % 59.22 ve % 31.94 olduğu görülmektedir.

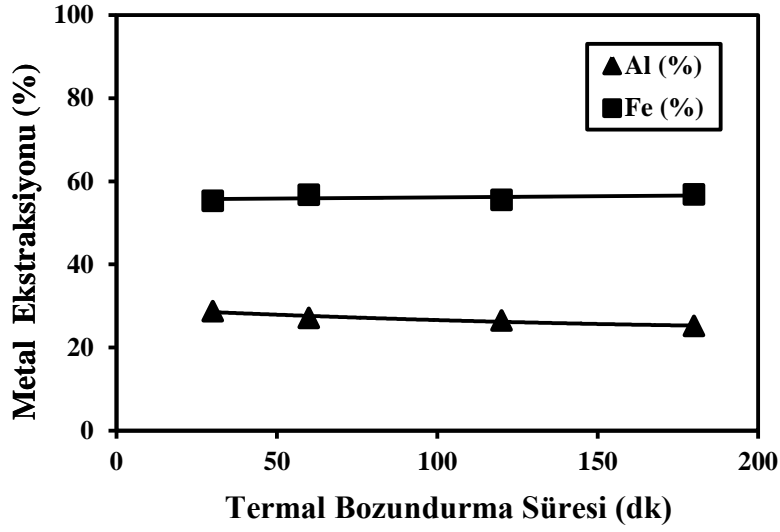


Şekil 6.10. Birinci kademe liç bakiyesinin farklı sıcaklıklarda termal bozundurma sonucu metallerin ekstraksiyonuna etkisi, a) 50 ml H₂O b) 5 M H₂SO₄ (Termal bozundurma süresi: 60 dk; H₂SO₄/liç bakiyesi: 2:2 g/g; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi:60 dk; Sıvı/katı oranı:25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)



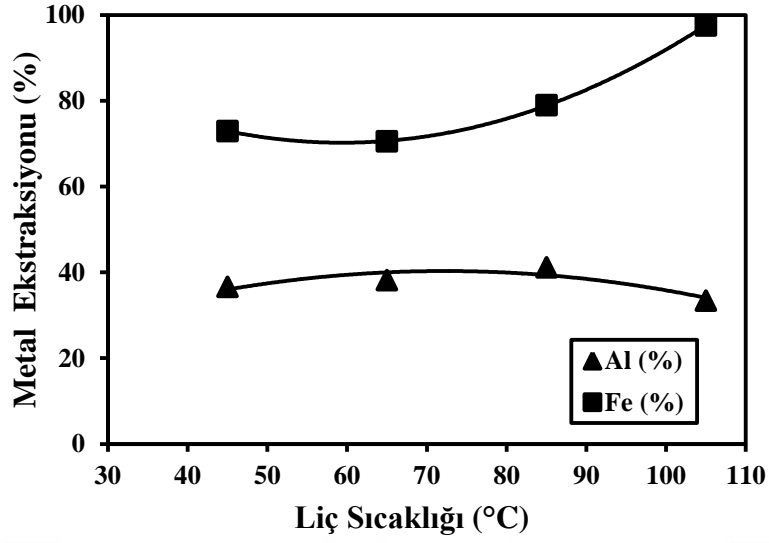
Şekil 6.11. Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı H₂SO₄:Liç bakiye oranının etkisi (Termal bozundurma süresi: 60 dk; Termal bozundurma sıcaklığı: 300 °C; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi:60 dk; Sıvı/katı oranı:25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)

Şekil 6.12’de termal bozundurma süresinin sonuç üzerindeki etkisi görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere termal bozundurma süresi 30-180 dk gibi oldukça geniş bir aralıkta değiştirilerek incelenmesine rağmen metallerin çözeltiye alınma verimleri üzerinde etkin olmadığı görülmektedir.

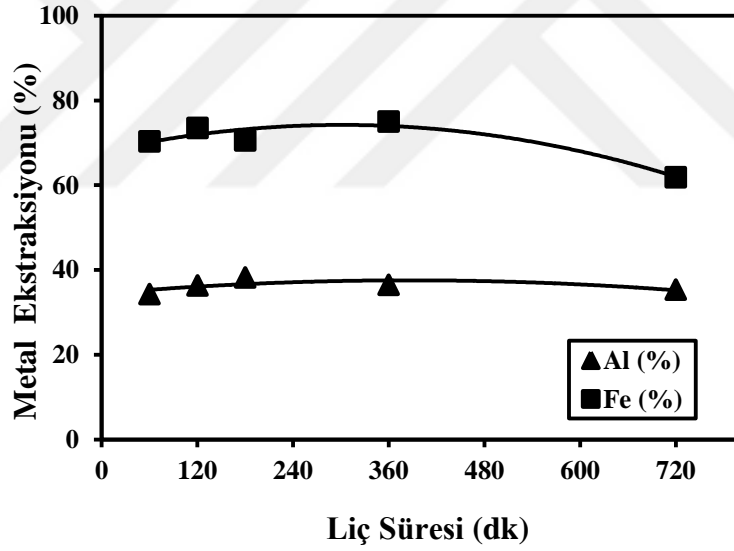


Şekil 6.12. Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı termal bozundurma süresinin etkisi (Bozundurma sıcaklığı: 300 °C; H₂SO₄/liç bakiyesi: 4:2 g/g; H₂SO₄ Konsantrasyonu: 5 M; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi: 60dk; Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)

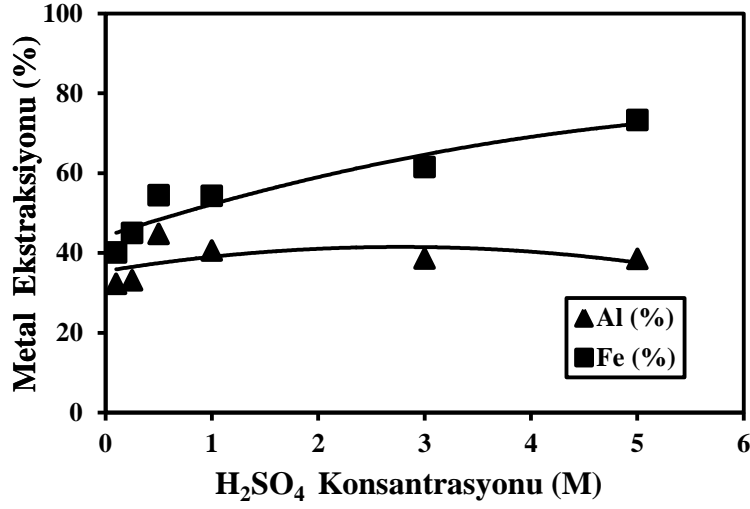
Liç sıcaklığının sonuç üzerindeki etkisi Şekil 6.13’de görülmektedir. Liç sıcaklığı, hidrometalurji çalışmalarında liç kinetiğini önemli derecede etkileyen önemli bir parametredir. Şekilde görüldüğü üzere artan liç sıcaklığı çözeltiliye geçen demir üzerinde oldukça etkin bir parametre olmakla birlikte alüminyum üzerinde etkin olmadığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek alüminyum ekstraksiyonu 85 °C’de (% 41.19) ve en yüksek demir çözünürlüğü (% 97.6) de 105 °C’de gerçekleştiği görülmektedir. Termal bozundurma sonucu elde edilen materyalin liç verimi üzerinde liç süresinin etkisi Şekil 6.14’de görülmektedir. Şekilde artan liç süresinin çözeltiliye geçen metaller üzerinde etkin olmadığı görülmektedir. Diğer taraftan liç reaktanı olarak sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi Şekil 6.15’de görülmektedir. Şekil 6.16’da görüldüğü üzere artan asit konsantrasyonu ile birlikte çözeltiliye geçen demir miktarının arttığı ancak alüminyum kazanım verimi üzerinde etkin olmadığı anlaşılmaktadır. Bu durum daha önce de vurgulandığı üzere birinci aşama liç sonrasında elde edilen bekiyede bulunan demir mineralinin serbest bir yapıda olması ve alüminyumun ise oldukça refrakter davranış göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.13. Birinci kademe liç bakiyesinden termal bozundurma sonucunda metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı liç sıcaklıklarının etkisi.(Bozundurma sıcaklığı: 300 °C; H₂SO₄/liç bakiyesi: 4:2 g/g ;H₂SO₄ Konsantrasyonu: 5 M; Liç süresi: 60dk; Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)

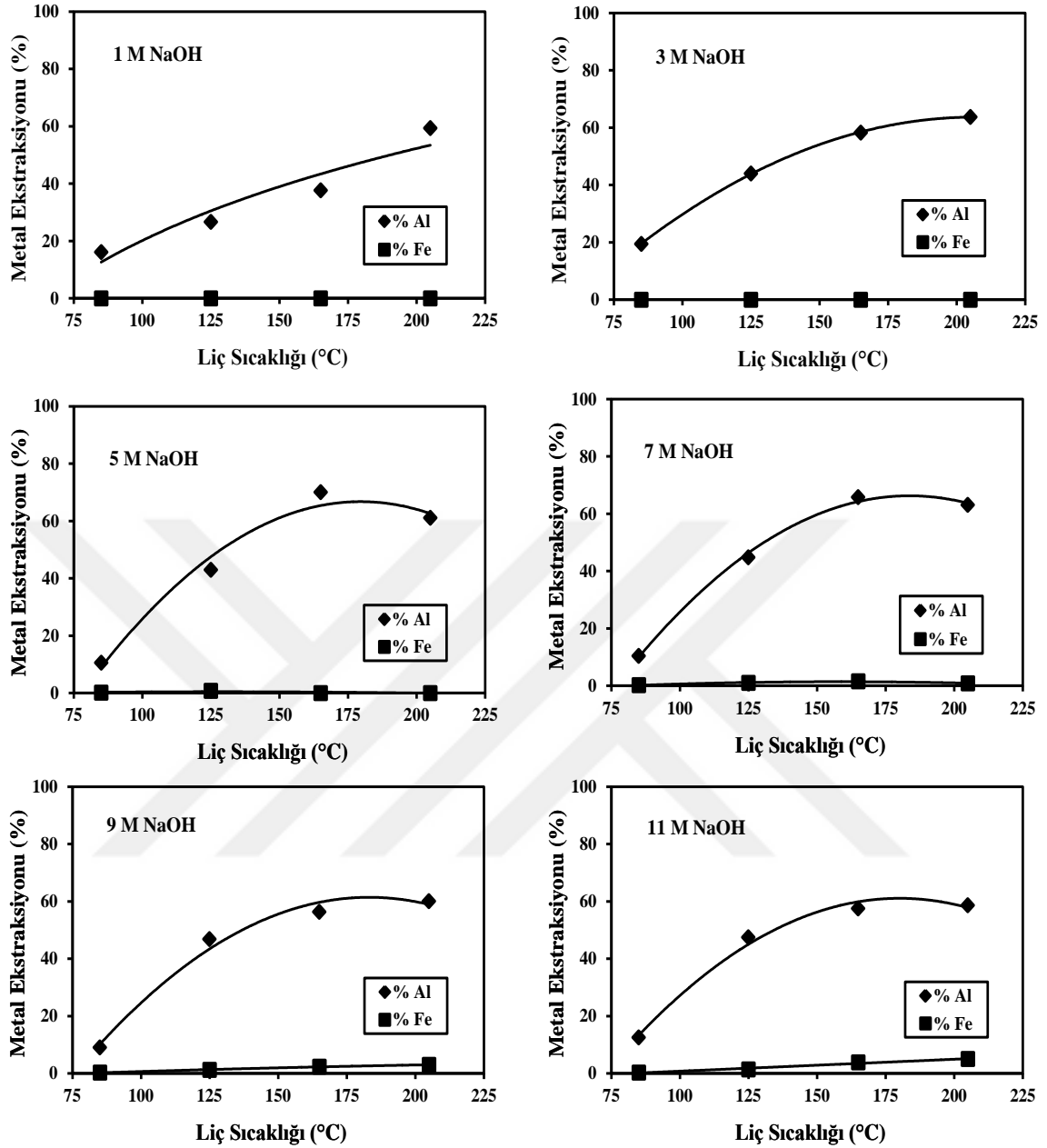


Şekil 6.14. Birinci kademe liç bakiyesinden termal bozundurma sonucunda metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı liç sürelerinin etkisi.(Bozundurma sıcaklığı: 300 °C; H₂SO₄/liç bakiyesi: 4:2 g/g ;H₂SO₄ Konsantrasyonu: 5 M; Liç sıcaklığı: 65°C; Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)



Şekil 6.15. Birinci kademe liç bakiyesinin termal bozundurma sonucunda metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi, (Termal bozunma süresi: 60 dk; Termal bozundurma sıcaklığı 300 °C Liç sıcaklığı: 65°C; Liç süresi:120 dk; Sıvı/katı oranı:25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)

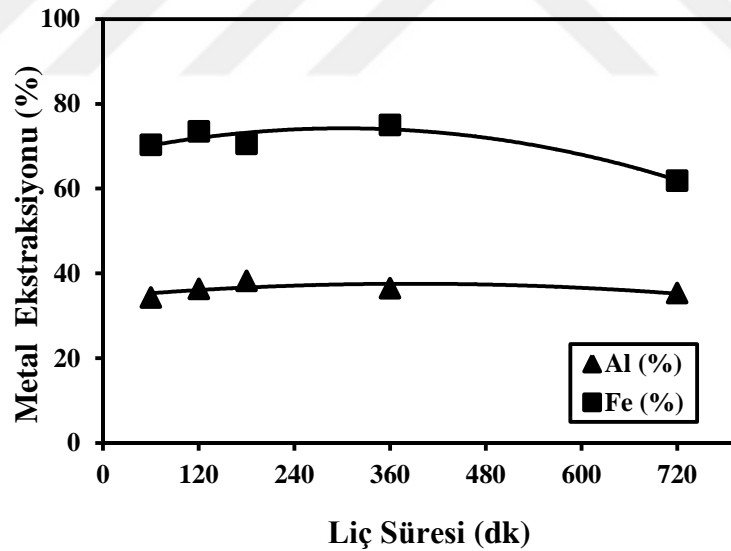
İkinci etap liç çalışmasının bu bölümünde birinci kademe liç bakiyesi yüksek basınç ve sıcaklık reaktör sisteminde NaOH varlığında liç edildi. Basınç reaktör sisteminde yapılan çalışmalarda liç sıcaklığı, reaktan konsantrasyonu ve liç süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi. Şekil 6.16'de 60 dk liç süresinde NaOH konsantrasyonun etkisi liç sıcaklığı ile birlikte görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere artan liç sıcaklığı ile birlikte çözeltiliye alınan alüminyum miktarının da arttığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, düşük NaOH konsantrasyonu ile yapılan deneysel çalışmaların dışında artan NaOH konsantrasyonu ile birlikte çözeltiliye geçen alüminyum miktarının fazla değişmediği söylenebilir. Daha önceki bölümlerde üzerinde durulduğu üzere, boksit bünyesinde bulunan böhmit yapısının oldukça zor bozunduğu ve bu şartlarda ancak reaktör sisteminde ve atmosfer basıncının üzerindeki bir basınç ortamında çözünmenin olabileceği anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre 5 M NaOH konsantrasyonu varlığında 60 dk liç süresi sonunda 165 °C liç sıcaklığında liç bakiyesinde bulunan alüminyumun % 70'nin çözeltiliye alındığı, buna karşın demirin çözeltiliye geçmediği belirlendi. Söz konusu bu şartlarda reaktör gösterge basınç değeri monitörden takip edildi ve en yüksek basınç değerinin 4.03 bar olduğu gözlemlendi. Reaktör sisteminde yapılan liç işlemi ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen çözünme sonucu alüminyumun NaOH ile sodyum alüminat gibi çözünür bileşik formlarına dönüştüğü bilinmektedir.



Şekil 6.16. Birinci kademe liç bakiyesinden basınçlı ortamda metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç sıcaklığı ve NaOH konsantrasyonunun etkisi (Liç süresi: 60 dk; Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)

Şekil 6.17’de basınçlı reaktör sisteminde liç süresinin etkisi görülmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda liç süresi 15-360 dk gibi oldukça geniş bir aralıkta incelenmiş ancak artan liç süresinin alüminyum üzerinde çok etkin olmadığı görülmüştür. Bu durum muhtemelen sabit NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak çözültide bulunan su miktarının sabit olması ve 165 °C gibi buharlaşma sıcaklığının üzerinde sabit bir basınç değerinde (10. dk’daki 4.4 ve 360. dk’daki 4.1 bar) çalışılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Basınç liçi çalışmaları, geleneksel olarak Bayer prosesi ile boksitten alümina üretiminde kullanılan reaktör sistemi ile benzerlik gösterdiğinden elde edilen sonuçların mevcut sisteme alternatif olması açısından oldukça değerli veriler içerdiği düşünülmektedir. Zira, Bayer prosesinde boksit cevherinin doğrudan kostik ile liç edilmesi, silis modülünün düşük olduğu durumlarda fazla miktarda reaktan tüketmesi, liç süresinin çoklu reaktör sisteminde oldukça uzun bir zaman periyodu içerisinde gerçekleştiği düşünüldüğünde, konu ile ilgili her bir verinin oldukça değerli olduğu öngörülebilir. Ayrıca bazik ortamda demirin çözünmeden filtrasyon aşamasında kırmızı çamuru oluşturması ve bu atığın büyük depolama alanlarına ihtiyaç duyması ve çeşitli çevresel problemlere sahip olması üzerinde durulması gereken önemli konulardan biridir. Bu çalışmada, birinci kademe liç ile boksit bünyesinde bulunan demirin büyük oranda uzaklaştırılması ile elde edilen liç bakiyesinde alüminyum mineralinin zenginleşmesi, silis modülünün yükselmesi Bayer prosesi içinde cevherin ön zenginleşmesi açısından önemli bir yaklaşım olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan, basınç reaktöründe düşük sürelerde de tatminkar miktarda alüminyumun çözeltilmesi konu ile ilgili araştırmacılar için

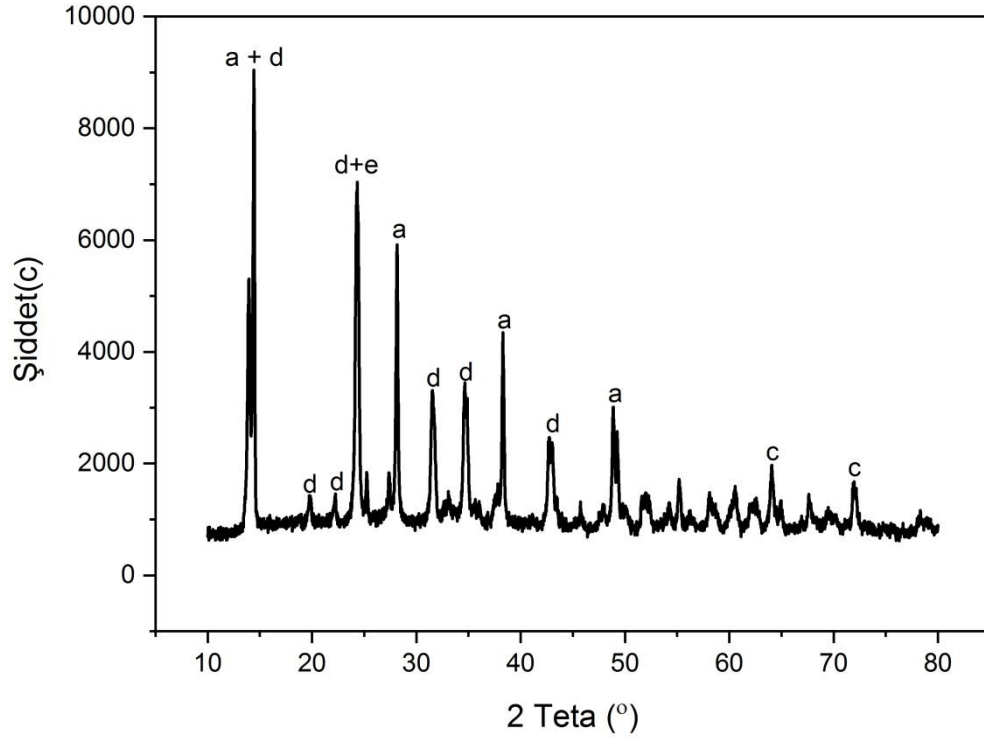


Şekil 6.17. Birinci kademe liç bakiyesinden basınçlı ortamda metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresinin etkisi (Liç sıcaklığı: 165 °C; NaOH konsantrasyonu: 5 M; Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)

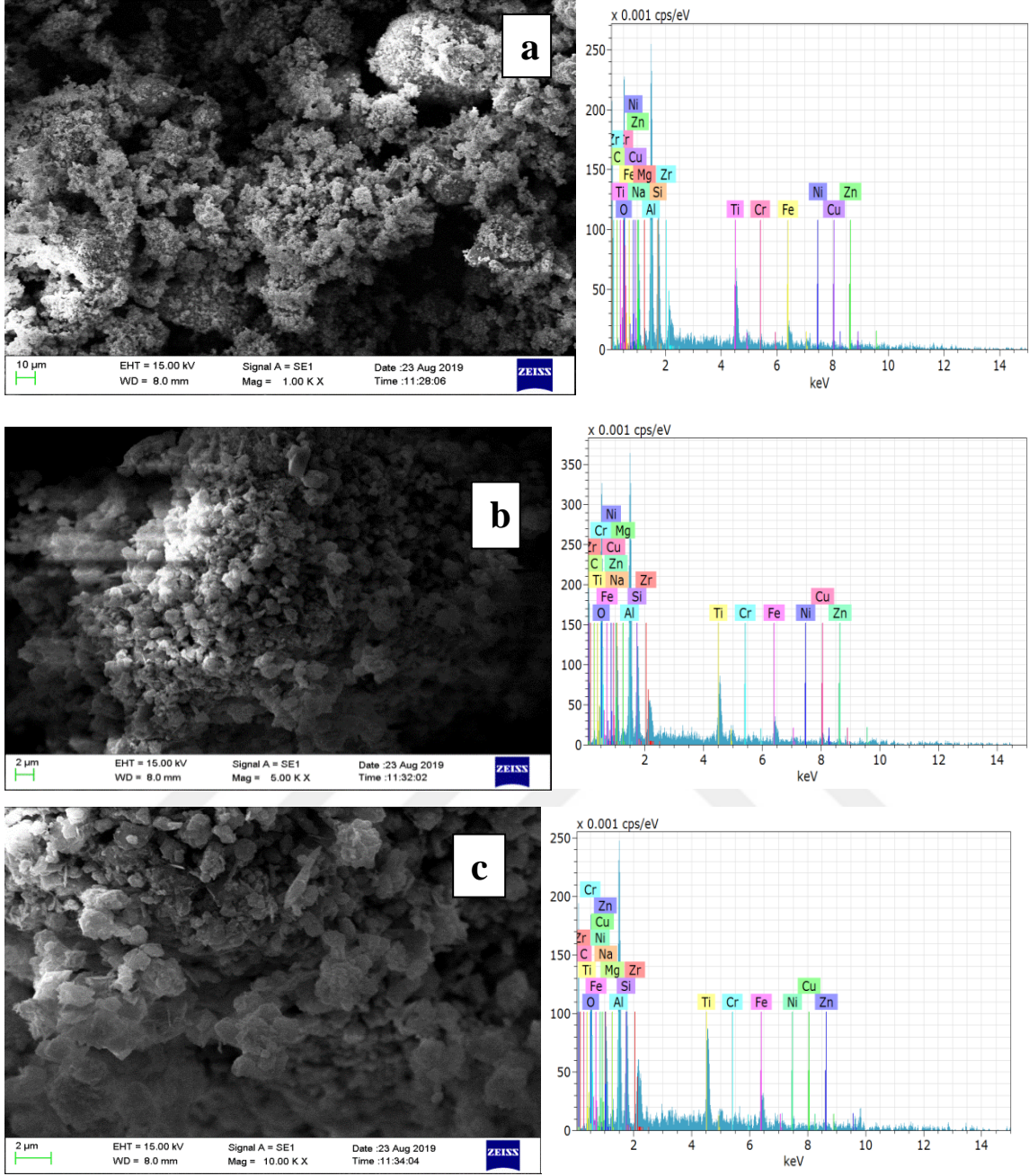
önemli bir veri niteliği taşımakta ve üzerinde çalışılması önerilmektedir. Basınç liçi çalışmalarında en uygun şartlar 3-5 M NaOH konsantrasyonu, 165 °C liç sıcaklığı, 25 ml/g sıvı-katı oranı, 400 dev/dk karıştırma hızı ve 15-60 dk liç süresi olarak belirlendi. En uygun şartlarda az miktarda olan (birinci kademedan % 1.72 Fe₂O₃ gelmişti) demir katıda kalmak üzere yaklaşık % 70 Al ekstraksiyonu elde edildi. Birinci kademe liç işleminden gelen bakiyeden Al'ün ekstrakte edildiği düşünüldüğünde (liç bakiyesinde % 71.61 Al₂O₃ var) çözeltideki aynı Al konsantrasyonunu cevherden doğrudan liç ile elde edilmesi halinde boksitten % 95 Al ekstrakte edilmesi gerektiği hesaplanmıştır. Yani bu çalışmada elde edilen çözeltideki alüminyum konsantrasyonu değerine Bayer prosesinde olduğu gibi tek kademeli kostik liç ile yapılacak bir çalışma ile (cevherde % 52.78 Al₂O₃ var) ancak % 95 ekstraksiyon verimi ile çalışıldığında ulaşılacağı anlaşılmaktadır. Yine Bayer prosesi ile karşılaştırıldığında düşük liç süresinde bu sonuçların elde edilmiş olması oldukça dikkat çekicidir.

Çalışma kapsamında elde edilen veriler ışığında yukarıda bahsedilen avantajların yanı sıra bazı önemli noktalarında belirtilmesi yerinde olacaktır. Bu hususların başında birinci kademe liç işleminde çözeltiliye alınan demir oksalatın boya sanayiinde kullanılmaya olanağının bulunması ve titanyumun yaklaşık yarısının çözeltiliye alınması ile boksit cevherinden titanyumun doğrudan kazanılması konularında ışık tutması açısından önemli olduğu düşünülmektedir.

İkinci kademe liç çalışmasında belirlenen en uygun şartlarda seri deneyler yapıldı ve elde edilen liç bakiyesi biriktirildikten sonra karakterize edildi. Şekil 6.18 ve Şekil 6.19'da sırasıyla nihai liç bakiyesinin XRD analizi görülmektedir. XRD piklerinde görüldüğü üzere böhmite yapısı bazı piklerde varlığını korurken baskın piklerin sodyum tuzlarından oluşan bileşik ve silisyum olduğu görülmektedir. Sodyum hidroksit ile liç yapılmasından dolayı yüzeyde birikmiş sodyum esaslı tuzların varlığı SEM analizinde görülen partikül yüzeyindeki birikimlerden de anlaşılmaktadır (Şekil 6.19).



Şekil 6.18. İkinci kademe liç bakiyesinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları (NaOH konsantrasyonu: 5M; Liç sıcaklığı: 165 °C; Liç süresi:60 dk;Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk) [a:Böhmit- $\text{AlO}(\text{OH})$; c:Kuartz- SiO_2 ; d:Sodyum tetra-alümosilikat nitrat- $\text{Na}_{7,89}(\text{AlSiO}_4)_6(\text{NO}_3)_{1,92}$; e:Silikon dioksit- SiO_2]



Şekil 6.19. İkinci kademe liç bakiyesinin SEM görüntüleri ve EDX verileri a)1000X, b)5000X, c)10000X (NaOH konsantrasyonu: 5M; Liç sıcaklığı: 165 °C; Liç süresi:60 dk;Sıvı/katı oranı: 25 ml/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Seydişehir Alüminyum A.Ş.'den temin edilen boksit cevherinden çeşitli metallerin ekstraksiyonu iki kademeli bir liç işlemi ile incelendi. Birinci kademe liç işleminde oksalik asit varlığında ve atmosferik şartlarda boksit cevherinden demirin seçimli olarak uzaklaştırılması ve titanyumun çözeltiye alınma şartları belirlendi. Birinci kademe liç aşamasında organik bir asit olan oksalik asidin boksit bünyesinde bulunan demiri demir oksalat formunda seçimli olarak çözeltiye almasına karşın boksit bünyesinde bulunan ve refrakter özellik gösteren alüminyum etkilememesi özelliğinden faydalanarak seçimli bir liç işlemi gerçekleştirildi. Birinci kademe liç işlemi sonucu katı-sıvı ayırımında katı bakiyede zenginleşen alüminyumun ekstraksiyonu ise ikinci kademe liç işlemi ile termal bozundurmaya takiben liç edilmesi ve basınçlı reaktör sisteminde NaOH ile liç edilmesi şeklinde iki farklı grupta yapılan çalışmalarla yürütüldü.

Deneysel çalışmalarda elde edilen önemli bulgular aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

1- Temin edilen boksit cevherinin kimyasal içeriği % 52.78 Al_2O_3 , % 21.96 Fe_2O_3 , % 8.34 SiO_2 ve % 2.83 TiO_2 olarak belirlendi. Ayrıca boksitin XRD analizi sonucu yapının çoğunlukla böhmit ($AlO(OH)$), hematit (Fe_2O_3) ve kuvars (SiO_2)'dan oluştuğu belirlendi.

2- Birinci kademe liç işleminde atmosferik şartlarda yapılan çalışmalarda, en uygun şartlar 110 g/l $H_2C_2O_4$, 85 °C liç sıcaklığı, 120 dk liç süresi, 25:1 ml/g sıvı-katı oranı ve 400 dev/dk karıştırma hızı olarak belirlendi. En uygun liç şartlarında yapılan deneylerde metal ekstraksiyon verimleri % 2.82 Al, % 82.7 Fe ve % 55.54 Ti olarak belirlendi. Birinci kademe liç işlemi sonucu elde edilen liç bakiyesinin kimyasal analizine göre bileşimi % 71.61 Al_2O_3 , % 1.71 Fe_2O_3 , % 2.82 TiO_2 ve % 8.42 SiO_2 olarak belirlendi. Birinci kademe liç işleminde elde edilen sonuçlara göre silis modülünün (Al_2O_3/SiO_2) 6.32'den 8.50'ye yükseltildiği görüldü.

3- Birinci kademe liç işleminde katı sıvı ayırımından sonra elde edilen ve alüminyumca zengin bakiyeden alüminyumun geri kazanılması ikinci kademe liç işlemi ile gerçekleştirildi. İkinci kademe liç işlemi esasen iki grup altında toplamak mümkündür.

Birinci grup termal bozundurma ve takiben liç işlemleri, ikinci grup ise reaktör sisteminde NaOH ile yapılan basınç liçi çalışmalarıdır.

4- İkinci kademe liç işleminde ilk grup çalışma liç bakiyesinin çeşitli şartlarda termal bozundurma işlemini takiben atmosferik şartlarda sülfürik asit ile liç edilmesi şeklinde yürütüldü. Bu deney grubunda en iyi şartlarda (300 °C termal bozundurma sıcaklığı, 2:1 H₂SO₄/liç bakiyesi oranı, 85 °C liç sıcaklığı, 5 M H₂SO₄ konsantrasyonu, 25 ml/g sıvı-katı oranı ve 60 dk liç süresi) alüminyumun en fazla % 40'nın çözeltiye alındığı ve aynı zamanda demirinde çözeltiye geçmesinden dolayı (≈ % 86 Fe) sonuçların tatminkar olmadığı sonucuna varıldı.

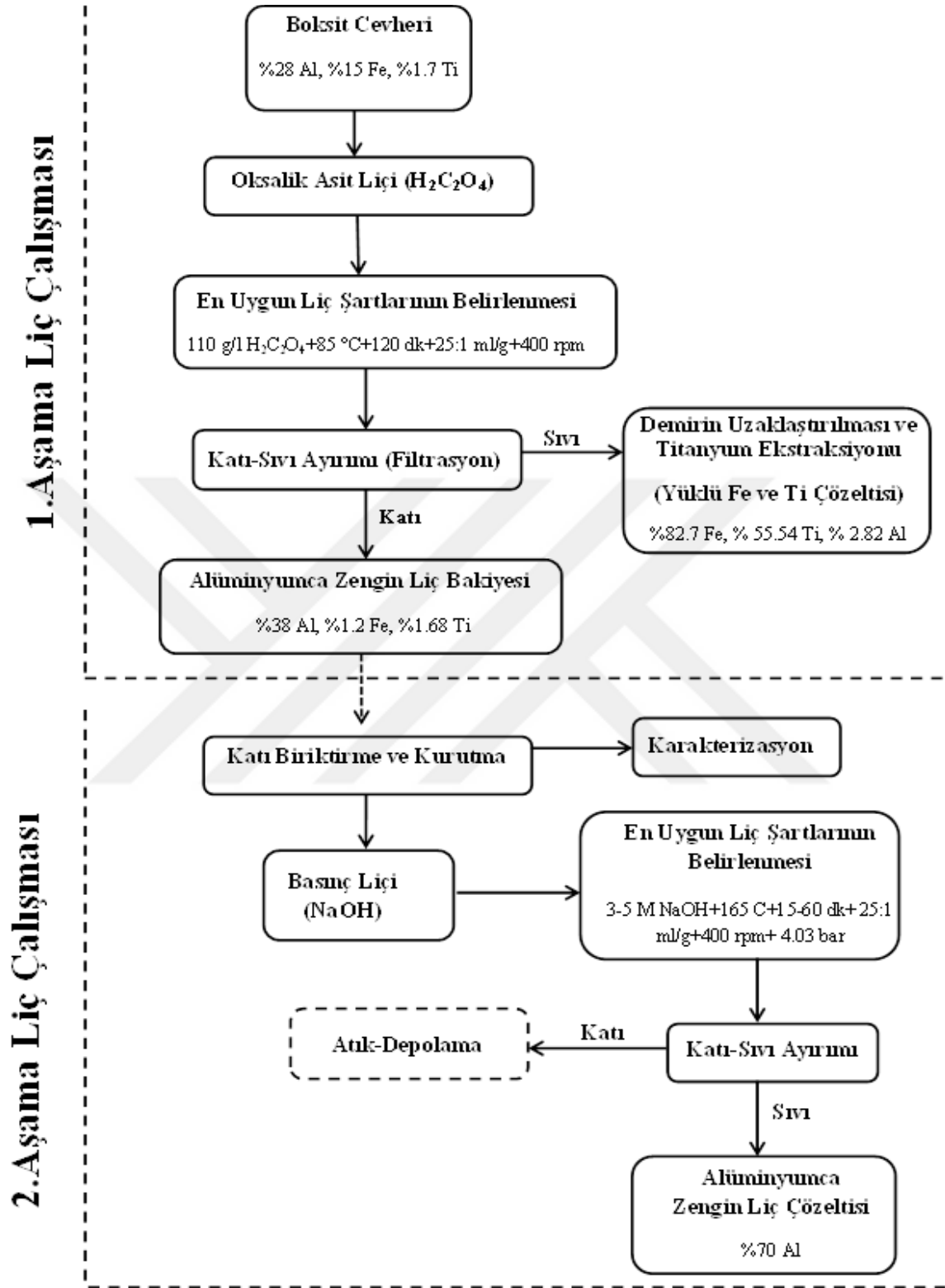
5- İkinci kademe liç işleminin ikinci grubunda liç reaktanı olarak NaOH kullanılarak yüksek basınç reaktör sisteminde liç bakiyesinden alüminyumun ekstraksiyonu incelendi. Basınçlı reaktör sisteminde en uygun liç şartları liç parametrelerinin belirli bir aralıktaki değerlerinde optimize edildi. En uygun şartlar 3-5 M NaOH, 165 °C liç sıcaklığı, 15-60 dk liç süresi, 400 dev/dk karıştırma hızı ve 25 ml/g sıvı-katı oranı olarak belirlendi. Bu şartlarda demirin tamamı katıda kalmak üzere yaklaşık % 70 Al ekstraksiyonu elde edildi.

Sonuç olarak iki kademeli liç işlemleri ile boksitten değerli metallerin ekstraksiyonunda mevcut Bayer prosesi ile yapılan üretim sürecinin iyileştirilmesine ve alternatif bazı yöntemlerin geliştirilmesine yönelik bazı sonuçların elde edildiği söylenebilir. Çevresel açıdan önemli bir risk taşıyan kırmızı çamurun bu yöntemle oluşumunun oldukça azaldığı, geleneksel yöntemle büyük miktarda oluşan kırmızı çamurun depolama sorununa alternatif oluşturacağı öngörülmektedir. Çözeltiye seçimli olarak alınan demirin oksalat formunda olması, bu çözeltinin boyar madde sanayiinde kullanılabilmesi fikrini akla getirmektedir. Oksalik asit liçi ile elde edilen çözeltide aynı zamanda titanyumun varlığı konu ile ilgili araştırmacılara önemli fikirler vermesi açısından oldukça faydalı olduğu düşünülmektedir. Birinci kademe liç işlemleri ile boksitten demirin uzaklaştırılması ve silis modülünün artırılmasının bir sonucu olarak liç bakiyesinin boksit cevheri açısından bir ön zenginleştirme yöntemi olduğu düşünülmektedir.

Birinci kademe liç işlemleri ile katı bakiyede zenginleşen alüminyumun (% 71.61 Al₂O₃) basınçlı reaktör sisteminde % 70 ekstraksiyon verimi ile kazanılması oldukça yüksek miktarda alüminyumun çözeltiye alınabildiği anlamı taşımaktadır. Liç bakiyesinden % 70

verimle kazanılan alüminyum konsantrasyon değerine boksit cevherinin tek kademeli liç işleminde (Bayer prosesinde olduğu gibi) ancak % 95 ekstraksiyon verimi ile eş değer olduğu belirlendi. Diğer taraftan, proses maliyeti açısından işlem süresinin oldukça önemli bir parametre olduğu düşünüldüğünde yapılan bu çalışma ile nispeten düşük liç işlemi sonucu (birinci kademe liç işlemi 120 dk+ikinci kademe liç işlemi 15-60 dk) tatminkar miktarda ve seçimli bir alüminyum ekstraksiyonu elde edildiği görülmektedir.Şekil 31’de bu çalışmaya ait deneysel akım şeması yer almaktadır.

Konu üzerinde çalışacak araştırmacılara, çözeltiliye alınan alüminyumun tuzları formunda geri kazanılma şartlarının belirlenmesi ve vanadyum gibi diğer değerli metallerin çözünürlük davranışının incelenmesi önerilmektedir. Şekil 7.1’de deneysel akım şeması görülmektedir.



Şekil 7.1. Deneysel akım şeması

KAYNAKLAR

- [1] **Ankara Alüminyum Sanayicileri Derneği**, (2003). “Alüminyum Tarihçesi, Gelişimi, Mevcut Durumu ve Hedefleri”, Adres: <http://ankaraasad.org.tr/2011/06/1-turkiye-aluminyumsempozyumu-13-mayis-2003/9/>
- [2] **Yayın No: DPT 2406-ÖİK: 467** (1995). Alüminyum Çalışma Raporu, Ana Metal Sanayileri Özel İhtisas Komisyonu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı.
- [3] **Yağcıgil, H.**, (1997). “Alüminyum Mamulleri Sanayi”, Türkiye İş Bankası A.Ş. Genel Müdürlük, İktisadi Araştırma ve Planlama Müdürlüğü.
- [4] **Etibank**, (1992). “Alüminyum Endüstrisi”, Etibank Yayınları, Seydişehir, 1–15.
- [5] **Akyıl, H., Altıok, V.**, (1983). “Boksitten Alümina Üretiminin Onuncu Yılı”, Etibank Bülteni, Sayı: 50, 3-4, Mayıs.
- [6] **Car, E.**, (2011). “Alüminyum Üretim Süreçleri”, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası.
- [7] **Kaçar H., Okur, A., Meriç, C.**, (2003). “AA2014 Ve AA2024 Alüminyum Alaşımlarında Soğutma Koşullarının Sertliğe Etkisinin İncelenmesi”, PAU Mühendislik Bilimler Dergisi, Cilt 9.
- [8] **TMMOB**, (2004). “Alüminyum Raporu”, TMMOB, Metalurji Mühendisleri Odası, Ankara, 9–12.
- [9] **Yılmaz, M.**, (2008). “The Growth Of The Turkish Extrusion Industry”, Aluminium Times, April/May, Pp.29-30.
- [10] **Devlet Planlama Teşkilatı**, (2001). “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Boksit Çalışma Grubu Raporu”, DPT: 2625 - ÖİK: 636, 3–5, Ankara.
- [11] **Kocaefe, M.**, (1982). “Dünyada ve Türkiye’de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler”, 9. Alüminyum, MTA Ens., Yay., No:182, Ankara.

- [12] **Uzun, D.**, (2006). “Kırmızı Çamurdan Demir Ve Alüminyumun Sülfürik Asit Çözeltilisindeki Çözünme Kinetiği, Sakarya Üniversitesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- [13] **Gülfe, M.**, (1998). “Hidroklorik Asit Çözeltilisinde Milas Boksit Cevherlerinin Çözünürlüğü”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak.
- [14] **Etibank**, (1992). “Eti Alüminyum A.Ş. Tesisleri Tanımı”, Etibank Yayınları, Seydişehir, 3-9.
- [15] **Aykıl, H., Altıok, V.**, (1983). “Boksitlerden Alümina Üretiminin Onuncu Yılı”, Etibank Bülteni, Sayı:50, 3-4 Mayıs.
- [16] **Aksu, S.**, (2001). “Kırmızı Çamur Bileşenlerinin Hidroklorik Asit Çözeltilisindeki Çözünürlükleri”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül, Sakarya.
- [17] **Demirci, A.**, (1988). “T.C. Başbakanlık- DPT- Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, Alüminyum Hammaddeleri(Boksit) Yayın No: DPT 2121 ÖİK:326, Mart, Ankara.
- [18] **Tunalı, N.K., Özkar, S.**, (1993). “Anorganik Kimya”, Gazi Üniversitesi, Yayın No:185, Ankara.
- [19] **Alp, A.**, (1996). “Muğla Boksitlerinden Alümina Üretiminde Verimlilik Koşullarının İncelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Nisan, İstanbul.
- [20] **Öke, Ü.Y.**, (1994). “Boksitlerden Alümina Üretimi ve Seydişehir Alümina Fabrikası”, Metalurji Dergisi, Alüminyum Özel Sayısı, 44-47, Ekim.
- [21] **Geçer, E.**, (1984). “Bayer Metodu ile Alümina Üretiminde Boksit Kalitesinin Tüketim İndislerine Etkisi”, II. Ulusal Alüminyum Sanayi Kongresi, Seydişehir, 89-101. [40]
- İmre, M., Vural, A.**, (1975). “Seydişehir’de Mortaş Boksitlerinden Bayer Prosesi İle Alümina Üretimi”, Metalurji Dergisi, 19-24, Haziran, Ankara.
- [22] **Rozenquist, T.**, (1974). “Principles of Extractive Metallurgy, Mc. Graw Hill Book Company, New York.
- [23] **Yılmaz, F.**, (1985). “Alaşımalar”, İTÜ Sakarya Mühendislik Fakültesi Matbaası.
- [24] **Çamlıdere, T.**, (1994). “Alüminyum Endüstrisi ve Enerji Sorunları, Metalurji Dergisi, 106-111, Ekim.
- [25] **Pehlivan, M.**, (1983). “Alümina Üretim Yöntemleri”, Etibank Bülteni, Sayı:50, 11-14, Mayıs.
- [26] **Etibank Alüminyum Tesisleri Grup Başkanlığı**, (1974). “Etibank Alüminyum Tesisleri Alümina Fabrikası Teknoloji Tanıtımı”, Seydişehir.
- [27] **Aykıl, H., Altıok, V.**, (1983). “Boksitlerden Alümina Üretimi”, Etibank Bülteni, Sayı:50, 5-10, Mayıs.

- [28] **Alp, A.**, (1990).”Zonguldak Boksitlerinin Alümina Üretiminde Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak, İstanbul.
- [29] **Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü**, (1979). “Kimya Sektör Araştırması”, Yayın No: Kimya 10, Kasım, İstanbul.
- [30] **Alp, A.**, (1990).”Zonguldak Boksitlerinin Alümina Üretiminde Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak, İstanbul.
- [31] **Scott, T.R.**, (1961). “A New Acid Alumina Process”, Res.Apl.Ind.,14(2), 305-331.
- [32] **Maurel, P., Duhart, P.**, (1968). “Process for the Acid Treatment of Aluminous Ores for the Recovery of Alumina”, US Pat., 3,620,671,Apl. No:768,270.
- [33] **Elsner, D., Jenkins, D.H., Sinha, H.N.**, (1984). “Alumina Via HCl Acid Leaching of High Silica Bauxites-Process Development, Light Metal Warrendale,411-429.
- [34] **Pechiney, A.**, (1975). “Process for Continuous Acid Treatment of Days and Schists”, US Patent No:3,862,293.
- [35] **Belsky, M., Schwind, A., Winkhaus, G., Schierholt, J.**, (1980). “Method for the Manufacture of Pure Aluminium Ore”, US. Patent, No: 4, 222, 989, Sep.16.
- [36] **Clair, H.W.**, (1944). “The Recovery of Alumina Its Ores By An Amonium Sulphate Process”, Trans AIME, 182-255.
- [37] **Maciejewski, M., Richarz, W.H.**, (1985). “Thermal Analysis of Bauxite”, Chimia - 39, Nr 2-3,68-73, Feb.-Mar.
- [38] **Nielsen, K.**, (1978). “The Pedersen Process-An Old Process in a New Light”, Erzmetall,Bd., H11, 523-525.
- [39] **Padilla, R., Sohn, H.Y.**, (1985). “Sintering Kinetics and Alumina from Coal Wastes”, Metallurgical Transactions, Volume 16B,365-395, June.
- [40] **İmre, M., Vural, A.**, (1975). “Seydişehir’de Mortaş Boksitlerinden Bayer Prosesi İle Alümina Üretimi”, Metalurji Dergisi, 19-24, Haziran, Ankara.
- [41] **Liddel, D.M.**, (1945). “Handbook of Non-Ferrous Recovery of the Metals”, Staff of Specialists,.
- [42] **Akıncı, A.**, (2004). “Polimer Matriksli Kompozitlerde Katkı Malzemelerinin Yapı ve Özelliklere Etkisi”, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Şubat, Sakarya.
- [43] **Sigmond, G., Solymar, K., Toth, P.**, (1979). “Boksitten Alümina Üretiminin Kimyasal Temeli ve Teknolojisi”, Alümina Üretiminde Grup Eğitimi, United Nations Industrial Development Organization, Aluterv-FKI.
- [44] **Yalçın, N.**, (1995). “Kırmızı Çamurun Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi”, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Sakarya.

- [45] **Yeğen, A.** (2002) “Sulardaki Fosfatın Kimyasal Atık Maddeler Kullanılarak Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran, Sakarya.
- [46] **Le, T., Ju, S., Lu, L., Peng, J., Zhou, L., Wang, S.,** (2017). “A Novel Process and Its Mechanism for Recovering Alumina from Diasporic Bauxite”, *Hydrometallurgy*, 169, 124-134.
- [47] **Lou, Z., Xiong, Y., Feng, X., Shan, W., Zhai, Y.,** (2016). “Study on the Roasting and Leaching Behavior of High-Sulfur Bauxite Using Ammonium Bisulfate”, *Hydrometallurgy*, 165, 306-311.
- [48] **Li, X., Yu, S., Dong, W., Chen, Y., Zhou, Q., Qi, T., Liu, G., Peng, Z., Jiang, Y.,** (2015). “Investigating the Effect of Ferrous Ion on the Digestion of Diasporic Bauxite in the Bayer Process”, *Hydrometallurgy*, 152, 183-189.
- [49] **Yang, Y., Wang, X., Wang, M., Wang, H., Xian, P.,** (2015). “Recovery of Iron from Red Mud by Selective Leach with Oxalic Acid”, *Hydrometallurgy*, 157, 239-245.
- [50] **Veglio, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P., Marabini, A.M,** (1998). “Drum Leaching Tests In Iron Removal from Quartz Using Oxalic and Sulphuric Acids”, *Int. J. Miner. Process*, 54, 183-200.
- [51] **Kim, E., Horckmans, L., Spooren, J., Broos, K., Vrancken, K. C., Quaghebeur, M.,** (2017). “Recycling of a Secondary Lead Smeltingmatte by Selective Citrate Leaching of Valuable Metals and Simultaneous Recovery of Hematite as a Secondary Resource”, *Hydrometallurgy*, 169, 290-296.
- [52] **Xu, D., Li, H., Bao, W., Wang, C.,** (2016). “A New Process of Extracting Alumina from High-Alumina Coal Fly Ash in $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ Mixed Solution”, *Hydrometallurgy*, 165, 336-344.
- [53] **Doucet, F. J., Mohamed, S., Neyt, N., Castleman, B. A., E.M., van der Merwe,** (2016). “Thermochemical Processing of a South African Ultrafine Coal Fly Ash Using Ammonium Sulphate as Extracting Agent for Aluminium Extraction”, *Hydrometallurgy*, 166, 174-184.
- [54] **Guo, Y., Zhao, Z., Zhao, Q., Cheng, F.,** (2017). “Novel Process of Alumina Extraction from Coal Fly Ash Bypre-Desilicating- Na_2CO_3 Activation-Acid Leaching Technique”, *Hydrometallurgy*, 169, 418-425.
- [55] **Kısıık H.,** (2014). “ Bazık Liç İle Boksit Atığından Alüminyum Hidroksit Ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.

- [56] **Özen, B.**, (2015). “Seydişehir Boksit Maden Ocağının Seçimli Madencilik Yöntemi ile Üretilmesi Prosesine Ve Maliyete Etkisi” ’Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [57] **Çelik, O.H.**, (2015). “ Alüminyum Siyah Cüruflarındaki Alüminyumun ve Bileşiklerinin Hidro ve Pirometalurjik Yöntemler ile Geri Kazanılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [58] **Gülfe, M.**, (1998). “Hidroklorik Asit Çözeltilisinde Milas Boksit Cevherlerinin Çözünürlüğü”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak.
- [59] **Alp, A.**, (1996). “Muğla Boksitlerinden Alümina Üretiminde Verimlilik Koşullarının İncelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Nisan, İstanbul.
- [60] **Hacıoğlu, S.**, (2006). “Alümina Üretiminde Seydişehir Boksitinin Öğütme Boyutunun Ekstraksiyon Verimine ve Süresine Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [61] **Habashi, F.**, (2017). “Alumina from Silicates”, Laval University, Metall, September.
- [62] **Okudan, M.D., Akçil, A., Tuncuk, A., Devci, H.**, (2014). “Asidik Ve Bazik Ortamda Bayer Prosesi Yan Ürünüden Galyum Kazanımı” , Madencilik, Cilt 53, Sayı 3-4, Sayfa 3-12.
- [63] **Sardohan, T., Kır, E., Perçin, S., Atan, T., Şengül, Ö., Akşit, G., Çakır, Z.**, (2012). “Kompozit Membranlar Kullanılarak Kırmızı Çamurdan Metallerin Geri Kazanılması”, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16-2 (2012), 184-190.
- [64] **Hogan, T.**, (2007). Recycling in the Aluminium Industry, in: Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting.
- [65] **Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A.**, (1997). “Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions,” Hydrometallurgy, 44, 287-299.
- [66] **Lee, S.O., Tran, T., Jung, B.H., Kim, S.J., Kim, M.J.**, (2007). “Dissolution of iron oxide using oxalic acid”, Hydrometallurgy, 87, 91-99.
- [67] **Arslan, V., Bayat, O.**, 2008. “Feldspattaki Demirin Oksalit Asit Liçi ile Uzaklaştırılması” Madencilik, 47, 35-41.
- [68] **Mukherjee, A., Raichur, A.M., Modak, J.M.**, (2005). “Dissolution studies on TiO₂ with organics”, Chemosphere, 61, 585-588.
- [69] **Yang, Y., Wang, X., Wang, M., Wang, H., Xian, P.**, (2015). “Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid”, Hydrometallurgy, 157, 239-245.

- [70] **Lee, S.O., Tran, T., Park, Y.Y., Kim, S.J., Kim, M.J.**, 2006. "Study on the Kinetics of Iron Oxide Leaching by Oxalic acid", *International Journal of Mineral Processing*, 80, 144-152.
- [71] **Grenman H., Salmi T., Murzin D., Addai-Mensah J.**, (2010). "Dissolution of boehmite in sodium hydroxide at ambient pressure: Kinetics and modelling", *Hydrometallurgy*, 102, 22-30.
- [72] **Abdel-Aal E.**, (2016). "Leaching kinetics of gibbsitic bauxite with sodium hydroxide", *E3S Web of Conferences (MEC 2016)*, 8, 01021.
- [73] **Panias D., Taxiarchou M., Paspaliaris I., Kontopoulos A.**, (1996). "Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions", *Hydrometallurgy*, 42, 257-265.
- [74] **Panias D., Taxiarchou M., Paspaliaris I., Kontopoulos A.**, (1998). "Dissolution of magnetite in acidic oxalate solutions", *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section A: Mining Technology*, January.
- [75] **Panias D., Paspaliaris I., Amanatidis A., Schmidt H.W., Hollnagel A.**, (2001). "Boehmite Process: An Alternative Technology in Alumina Production", *Conference Paper* (<https://www.researchgate.net/publication/234107423>), February.
- [76] **Haff, R. C.**, (1951). "Recovery of Alumina from Alumina Bearing Ores", *US. Patent*, No: 2, 551, 944, May-8.
- [77] **Cohen, J. And Adjeman, A.**, (1979). "Method of Obtained Pure Alumina by Acid Attack on Aluminous Minerals Containing Other Elements", *US. Patent*, No: 4, 177, 242, December.
- [78] **Belsky, M., Schwind, A., Winkhaus, G., Schierholt, J.**, (1980). "Method for the Manufacture of Pure Aluminium Ore", *US. Patent*, No: 4, 222, 989, Sep. 16.
- [79] **Belsky, M.**, (1974). "Method of Processing Aluminium Containing Ores", *US. Patent*, No: 3, 816, 605, June.
- [80] **Grubbs, D. K.**, (1987). "Alumina from High Silica Bauxite", *US Patent* No: 4,661,328, Apr. 28.
- [81] **Boudreault, R., Alex, S., Fabienne, B.**, (2012). "Processes for Extracting Aluminium", *US Patent* No: 8,337,789, Dec. 25.
- [82] **Cohen, J., Adjemian, A.**, (1980). "Process for Obtaining Pure Alumina by the Hydrochloric Attack of Aluminous Ores and Extraction of the Impurities by Means of A Sulphuric Treatment", *US. Patent* No: 4,237,102, Dec. 2.
- [83] **Gittos, A. J.**, (1968). "Extraction of Alumina From Bauxite", *US Patent* No: 3,401,009, Sept. 10.

- [84] **Haff, R.C.**, (1951). “ Method of Recovering Alumina from Alumina-Bearing Ores”, U.S Patent No: 2,551,944, May 8.
- [85] **Burman, A. S.**, (1940). “ Method of Producing Aluminium Oxide From Aluminiferous Raw Materials”, US Patent No:2,189,376, Feb. 6.
- [86] **Brown, R.W.** , (1942). “ Extraction of Alumina From Ores.” , U.S. Patent No:2,375,342, May 18.
- [87] **Rand, D.**, (1986). “Aluminous Abrasives Manufacturing”, Eur. Pat.195.491, (CI.C09K3/14), Appl.24, September.
- [88] **Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J., Denney, R.C.**, (1969). “Vogel’s Textbook of Quantitative Chemical Analysis ‘’, Fifth Edition, Page 697, London.
- [89] **Göral, M. S.**, (1999). “Kırmızı Çamurdan Alüminanın Geri Kazanımında Verimlilik Koşullarının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Mart.
- [90] **Sarı, Z.,A.**, (2016). “İki Kademeli Liç İle Kalkopirit Konsantresinden Metallerin Ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, FÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Temmuz, Elazığ.
- [91] **Lee, S.O., Tron, T., Park, Y.Y., Kim, S.J.**, (2007). “Dissolution of Iron Oxide Using Oxalic Acid”, Hydrometallurgy, 87, 91-99.
- [92] **Kirk- Othmer.**, (1969)‘‘Encyclopedia of Chemical Technology ‘’, Volume 20,Second Edition, Page 375.
- [93] [URL-1] <https://malzemebilimi.net/aluminyum-nasil-uretilir.html>
- [94] [URL-2] <https://www.assanaluminyum.com/tr-tr/surdurulebilirlik/her-yonuyle-aluminyum>
- [95] [URL-3] (<http://aluminyum.nedir.com>).
- [96] [URL-4] <https://malzemebilimi.net/aluminyum-alasimlari.html>
- [97] [URL-5] <http://www.world-aluminium.org/>
- [98] [URL-6] <http://www.talsad.org.tr/SektorelVeriler.asp?m=5>.
- [99] [URL-7] <http://www.tudoksad.org.tr/>

ÖZGEÇMİŞ

01/12/1992 yılında Gaziantep/Oğuzeli’nde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Oğuzeli Kurtuluş mahallesinde, lise öğrenimini ise Oğuzeli Çok Programlı Lisesi’nde tamamladı. 2016 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü bitirdi. 2016 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Üretim Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı ve halen aynı bölümde devam etmektedir.

