

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

128778

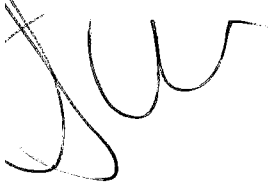
**BAYER PROSESİNİN ARA ATIK ÜRÜNÜ OLAN
ALÜMİNYUM HİDROKSİT KABUĞUNDAN AKTİF
ALÜMİNA ELDESİ**

Maden Müh. Selçuk DEĞERLİ

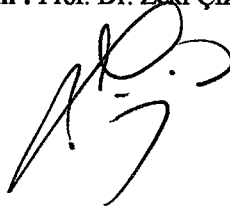
**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

G. Ahmet EKERİM



Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU



Prof. Dr. İsmail DUMAN



**TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANLASYON BİRİMİ**

128778

İSTANBUL, 2002

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1 GİRİŞ	1
2 BOKSİT VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Boksitin Tarihçesi	3
2.2 Boksitin Tanımı	3
2.2.1 Mineralojik Yapılarına Göre Boksitler	5
2.2.2 Endüstriyel Olarak Sınıflandırmalar	5
2.2.3 Boksitlerin Kullanım Yerleri	5
2.2.4 Endüstride Kullanılan Boksitlerde Aranılan Özellikler	6
2.2.5 Boksitin Üretimi	8
3 BAYER PROSESİ	12
3.1 Ana Üretim Birimleri	13
3.1.1 Alümina Fabrikası	13
3.1.1.1 Hammadde Hazırlama Bölümü	14
3.1.1.2 Otoklavlar ve Kırmızı Çamur Bölümü	15
3.1.1.3 Dekompozisyon ve Hidrat Bölümü	16
3.1.1.4 Buharlaştırma Bölümü	19
3.1.1.5 Kalsinasyon Bölümü	20
4 ALÜMİNYUM BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ	22
4.1 Alüminyum Hidroksitler	25
4.1.1 Alüminyum Hidroksitlerin Özellikleri	25
4.1.2 Alüminyum Hidroksitlerin Üretimi	30
4.1.3 Alüminyum Hidroksitlerin Kullanım Alanları ve Ekonomisi	33
4.2 Alümina	35
4.2.1 Aktifleştirilmiş Alümina	35
4.2.1.1 Aktifleştirilmiş Alüminanın Üretimi	37
4.2.1.2 Aktifleştirilmiş Alüminanın Kullanımı	37
4.2.2 Kalsine Edilmiş α -Alümina	38
4.2.3 Kesme (Tabular) Alümina	39
4.2.4 Erimiş (Fused) Alümina	40

4.2.5	Kalsine Edilmiş B-Alümina	40
4.2.6	Alümina Ekonomisi	40
5	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
5.1	Deney Programı	41
5.2	Deneyde Kullanılan Malzemeler	41
5.3	Deney Malzemelerinin Hazırlanması	42
5.3.1	Kırma ve Eleme	42
5.3.2	Aktifleştirme	43
5.3.2.1	Asit İle Aktifleştirme	43
5.3.2.2	Isıl İşlem İle Aktifleştirme	43
5.3.3	Tane Boyut Dağılımı	44
5.4	Asit ve Isıl Aktivasyon Deneyleri	46
5.5	Asit Ve Isıl Aktivasyonu Yapılan Numunelerin Yüzey Alanlarının Ölçülmesi	54
5.5.1	Yüzey Alanı Ölçüm Deneyleri	54
5.6	Asit ve Isıl Aktivasyonun Oluşturduğu Yüzey Alanlarının Karşılaştırılması	61
5.7	X - Işınları Difraksiyon Analizi	65
5.8	DTA - TG Analizi	68
5.9	Taramalı Elektrom Mikroskobu (SEM)	69
6	SONUÇLAR	77
	KAYNAKLAR	78
	ÖZGEÇMİŞ	80

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1	Alüminyum hidroksitlerin sınıflandırılması.....	26
Şekil 4.2	Gibsit, Böhmite ve Diyasporun kristal yapıları.....	27
Şekil 4.3	$Al_2O_3 - H_2O$ Sistemi	27
Şekil 4.4	Alüminyum Hidroksitte sıcaklığa karşı spesifik yüzey alanı, kızdırma kaybı, yoğunluk değişimleri	28
Şekil 4.5	Alüminyum Hidroksitlerin termal ve hidrotermal değişimler.....	29
Şekil 4.6	Bayer Prosesi 'nin akım şeması	34
Şekil 4.7	Al_2O_3 (korund) 'un kristal kafesi	39
Şekil 5.1	Kırma İşlemi Akım Şeması	42
Şekil 5.2	BET teorisiyle çalışan monosorb yüzey alanı ölçüm cihazı.	55
Şekil 5.3	+0,05 – 0,1 mm tane boyutlu numunenin yüzey alanı – zaman grafiği.....	62
Şekil 5.4	+0,2 – 0,4 mm tane boyutlu numunenin yüzey alanı – zaman grafiği.....	63
Şekil 5.5	(+0,05-0,1 mm) ve (+0,2 – 0,4 mm) tane boyutlu numunelerin yüzey alanı – zaman grafiği	64
Şekil 5.6	(0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 1,0 mm) tane boyutundaki numunelerin yüzey alanı - tane boyutu - deney adedi grafiği.	65
Şekil 5.7	Alüminyum hidroksit kabuğu numunesinin x-ışınları difraktogramı	66
Şekil 5.8	+0,4 boyutunda 100 cc HCl ve 20 cc HNO_3 asit aktivasyonu ve 500 °C 'de 2 saat ısı aktivasyonuna tabi tutulan alüminyum hidroksit kabuğu numunesinin x-ışınları difraktogramı.	67
Şekil 5.9	DTA-TG analiz grafiği.....	68
Şekil 5.10	Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	69
Şekil 5.11	(+0,05 - 0,1) boyutunda, asit aktivasyonu yapılmadan 390 °C 'de 1 saat ısı aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x75 büyütmedeki görüntüsü.....	70
Şekil 5.12	(+0,05 - 0,1) boyutunda, asit aktivasyonu yapılmadan 390 °C 'de 1 saat ısı aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x500 büyütmedeki görüntüsü.....	71
Şekil 5.13	(+0,05 - 0,1) boyutunda, asit aktivasyonu yapılmadan 390 °C 'de 1 saat ısı aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x1000 büyütmedeki görüntüsü.....	72
Şekil 5.14	(+0,1 - 0,2) boyutunda, 100 cc HCl ve 20 cc HNO_3 'lık karışımla asit aktivasyonundan sonra 500 °C 'de 2 saat ısı aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x75 büyütmedeki görüntüsü.....	73
Şekil 5.15	(+0,1 - 0,2) boyutunda, 100 cc HCl ve 20 cc HNO_3 'lık karışımla asit aktivasyonundan sonra 500 °C 'de 2 saat ısı aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x1000 büyütmedeki görüntüsü.....	74
Şekil 5.16	(+0,1 - 0,2) boyutunda, 100 cc HCl ve 20 cc HNO_3 'lık karışımla asit aktivasyonundan sonra 500 °C 'de 2 saat ısı aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x1000 büyütmedeki görüntüsü.....	75
Şekil 5.17	(+0,1 - 0,2) boyutunda, 100 cc HCl ve 20 cc HNO_3 'lık karışımla asit aktivasyonundan sonra 500 °C 'de 2 saat ısı aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x1000 büyütmedeki görüntüsü.....	76

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Kullanım amaçlarına göre boksitler	5
Çizelge 2.2 Alüminyum sanayii için boksit cevherinin özellikleri	6
Çizelge 2.3 Refrakter sanayiinde kullanılan boksitlerin özellikleri	7
Çizelge 2.4 Aşındırıcı imalinde kullanılan boksit cevherinin özellikleri	7
Çizelge 4.1 Özellikli alümina ürünleri	23
Çizelge 4.2 Kalsine alümina	24
Çizelge 4.3 Ticari özellikli alümina ürünlerinin 1987, 1995 ve 1996 fiyatları	25
Çizelge 4.4 Hidrotermal değişim	30
Çizelge 4.5 Alüminyum hidroksitlerin 1976 yılındaki fiyatları	35
Çizelge 4.6 Aktifleştirilmiş alüminaların bazı yapısal özellikleri	36
Çizelge 4.7 Alümina ürünlerinin A.B.D 'deki fiyatları	40
Çizelge 5.1 Kabuk Numunesinin Kimyasal Analizi	44
Çizelge 5.2 Çeneli kırıcıda kırılmış cevherin elek dağılımı	45
Çizelge 5.3 Yapılan deneysel çalışmaların açıklaması ve yüzey alanı sonuçları	56
Çizelge 5.4 (+ 0,05 - 0,1 mm) boyutlu numunelerin yüzey alanı ile karşılaştırılması	61
Çizelge 5.5 (+ 0,2 - 0,4 mm) boyutlu numunelerin karşılaştırılması	62
Çizelge 5.6 390 °C 'deki ısı aktivasyonlu numunelerin karşılaştırılması	63

ÖNSÖZ

Tez çalışmaları sırasında benden yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Zeki Çizmecioğlu'na ve Eti Alüminyum A.Ş. Genel Müdürlüğü Personeli'ne en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca gösterdikleri anlayış, sağladıkları ortam ve motivasyon için aileme teşekkür etmeyi borç bilirim.



ÖZET

Ekonomik değer yönünden ve kullanılabilir alan fazlalığından dolayı özellikli alüminalar, metalürjik kalitedeki alüminalardan daha değerlidirler. Özellikli alüminyum bileşiklerinden biri olan alümina, yukarıda belirtilen kalitenin dışında dünyada beş ayrı ticari kalitede daha üretilmektedir.

Bu çalışmada; özellikli alüminalardan biri olan aktif alüminanın, alüminyum hidroksit kabuğundan eldesi incelenmektedir. Çalışmada kullanılan numune, Bayer Prosesi ile metalürjik kalitede alümina elde eden Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş. 'den alınmıştır. Söz konusu fabrikadaki alüminyum hidroksit kabuğu, sisteme beslenemediğinden kırmızı çamur barajına atılmaktadır. Araştırma içerisinde; boksit ve özellikleri, bayer prosesi, alüminyum bileşikleri ve aktifleştirme deneyleri irdelenmektedir. İncelemeler sonucunda, alüminyum hidroksit kabuğunun asit ve ısıl aktivasyon karşısındaki davranışı, DTA-TG analizindeki durumu, XRD ve SEM 'deki görünümü irdelenmektedir. Yapılan deneylerde, numunenin farklı boyut aralıklarındaki HCl, HNO₃, H₂SO₄ 'deki aktivasyonu ve 300, 390, 500, 600, 700 °C 'deki ısıl aktivasyonu incelenmiştir. Araştırmada, incelenen örnekten yola çıkarak; Bayer Prosesi'nde atık ürün olan numunenin, aktifleştirilebileceği anlatılmak istenmektedir.

Anahtar kelimeler : Aktif alümina, boksit cevheri, özellikli alüminyum bileşikleri.

ABSTRACT

Specialty alumina ore more valuable than alumina of metallurgical quality because of the economic value and they have more applicable areas. Alumina produced in five different commercial qualities, specialty alumina compounds, in the world.

In this thesis, activated alumina which is one sort of specialty alumina is analyzed while it is gained from hydroxide shell. The sample used in this work is obtained from Seydişehir Eti Alüminyum A.S. which produces alumina of metallurgical quality by Bayer Process. Since the aluminum hydroxide shell in this factory can not be recycled, it is thrown to red mud dam.

In this work, bauxite and its specifications, Bayer Process, aluminum compound, and activation experiments are analyzed. After the analysis, the behavior of aluminum hydroxide shell against acid and heat treatment activations, the situation in DTA-TG analysis, view in XRD and SEM are analyzed. In the experiments, activation of the sample in HCl, HNO₃, H₂SO₄ in different dimension range and the heat treatment activation in 300, 390, 500, 600, 700 °C is analyzed. In this work, with the help of the analyzed sample, it is asserted that the residual in Bayer Process can be activated.

Keywords: Activated alumina, bauxite ore, specialty aluminum compounds.

1. GİRİŞ

Alüminyum metalinin ve özellikle *alüminanın*, içinde bulunduğumuz yüzyıldaki önemi kuşkusuz çok büyüktür. Bilhassa duralüminyum ve hidronalyum gibi alaşımların keşfedilmesinden sonra demir-çelik ile mukayese edebilecek bir duruma gelmesi, son yıllarda elektrik, kimya, tıp, inşaat ve otomotiv sanayiinde ve bunların yan kollarında her geçen gün artan bir şekilde kullanılması gün geçtikçe önemini bir kat daha artırmaktadır.

Bu kadar kıymetli bir malzemelerin şüphesiz hangi maddelerden elde edildiği de önemli bir konudur. Dünya alümina üretiminin %90 'dan fazlası yüksek saflıkta son ürün temin eden *Bayer Teknolojisi* ile yapılmaktadır. Hammadde olarak genellikle gibsitik ve böhmitik boksitler, nadiren de diyasporitik boksitler kullanılmaktadır. Seydişehir Entegre Alüminyum Tesisleri Alümina Fabrikası'nda işlenen boksit, böhmitik olup Avrupa tipi Bayer Teknolojisi kullanılmaktadır. Teknolojik alandaki gelişmeler kil, kaolen, nefelin, alünit, şeyl gibi hammaddelerin de alümina eldesinde kullanılabileceğini göstermektedir. Nitekim Rusya'da Spekaniye (Kavurma) Yöntemi ile Al_2O_3 , NO_2CO_3 , K_2SO_2 elde edilmektedir. Buna rağmen daha ekonomik olması nedeniyle alüminyum endüstrisinde bu gün için boksit hammaddesi rakipsiz durumdadır.

Bayer Prosesi'nde kullanılan boksitten kalsine alümina üretilirken proses gereği ara atıklar oluşmaktadır. Bu atıklardan biri de, hidrat çöktürücülerin iç yüzeyine zamanla biriken 0,5 m ile 1 m kalınlıkta bir kabuk tabakası oluşmaktadır. Bu alüminyum hidroksit kabuğu tabakası, çöktürücüler temizlenerek alınmaktadır. Prosese tekrar besleme durumu olmaz ise kırmızı çamur barajına atılmaktadır.

Dünyada alümina sektöründe söz sahibi olan firmalar bütün ara atıkları değerlendirerek üretim verimliliklerini maksimuma çıkarmaktadırlar. Bu durum da, o firmaların ticari anlamda sektörlerinde lider olmalarını sağlamaktadır. Söz konusu firmalar, milyon dolarlık bütçelerle AR – GE çalışmaları yaparak, alüminanın tüm sektörlerle hitap edecek yönlerini ortaya çıkararak ticari üretime geçmektedirler. Bu tür alüminalara *özellikli alümina* denmektedir. Özellikle alüminalar ticari anlamda satışı olmasına rağmen, firmalar ürettikleri teknolojik ürün için patent dahi almamaktadırlar.

Tezin konusu olan *aktifleştirilmiş alümina* da özellikli alüminallardan biridir. Metalürji için üretilen kalsine alüminadan ortalama beş kat daha fazla fiyata satılmaktadır. Aktif alümina üretimi için ekstradan hammadde girişı olmadan, atık ürün olan alüminyum hidroksit kabukları değerlendirerek katma değeri sağlanmaktadır.

Alüminyum hidroksit kabuğunu aktifleştirmek için, asit aktivasyonu ve ısı aktivasyonu kullanılmaktadır. Asit ile ön aktifleştirme yapılan ürün, ısı işlemleriyle yüzey alanları artırılarak aktifleştirilir.

Tez çalışmasında asit aktifleştirme olarak nitrik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit ve bu asitlerin farklı oranlardaki karışımları kullanılmıştır. Ön aktifleştirmeden sonra da 300, 390, 500, 600 ve 700 °C 'de ısı aktivleştirme yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiş ve veriler grafik haline getirilerek karşılaştırılmıştır.

2. BOKSİT VE ÖZELLİKLERİ

2.1 Boksitin Tarihçesi

Bugün için en önemli alüminyum hammaddesi olan boksitin adı; 1821 yılında M.Pierre Berthier'in Güney Fransa'da Arles yakınında "Le Baux" kasabasında bulduğu sedimanter alüminyum bileşiğine bu kasabanın adı izafeten verilmiş olup, bu olaydan sonra bilinir olmuştur.

Dünya boksit rezervi toplam 25 milyar ton civarındadır (baz rezerv = 34 milyar ton). Bunun 23 milyar tonu işletilebilir rezervdir. Avustralya, dünya rezervinin % 24'ü, Brezilya % 12'si ve Gine % 24'ü ile en büyük boksit rezervine sahip ülkeler durumundadır. Türkiye'de ise 45 milyon tonu görünür olmak üzere, toplam 97 milyon ton birincil öncelikli boksit rezervi mevcuttur ve bu rezervin 46 milyon tonu işletilebilir durumdadır. Görüldüğü gibi Türkiye, dünya boksit rezervinin çok küçük bir bölümüne (% 0,144) sahiptir.

Dünya boksit tüketiminin 120 milyon ton/yıl seviyesinde seyrettiği düşünülürse, 23 milyar ton'luk işletilebilir dünya boksit rezervinin, bugünkü üretim seviyeleri bazında 190 yıllık bir süre için yeterli olacağı ortaya çıkmaktadır. Bu haliyle görünür gelecekte herhangi bir sorun yoktur. Dünya boksit üretimi 1997'de 123 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. En büyük üreticiler, dünya toplamının % 36'sı ile Avustralya ve % 13'ü ile Gine olmuştur. Aynı yıl Türkiye'de 358 bin ton (dünya toplamının % 0,3'ü) boksit üretimi yapılmıştır. Halen dünya boksit üretim kapasitesi 153 milyon ton/yıl civarındadır. Bu kapasite 1992 yılına göre yaklaşık %20 oranında artmıştır. Dünya boksit üretim kapasitesinin % 40'ını; ALCAN Aluminium Ltd., ALCOA (Aluminium Co. of America), REYNOLDS Metals Co. , KAISER Aluminium and Chemical Corp. , PECHINEY, SWISS Aluminium Ltd. (ALUSUISSE) isimli altı uluslararası firma elinde bulundurmaktadır. (DPT, 2001)

Dünya boksit üretiminin % 90'ı açık işletme ile gerçekleştirilmekte olup, boksit tüketiminin % 85-90 'ı alümina ve alüminyum üretimine yöneliktir. Boksit ayrıca, kimya ve refrakter sanayiinde, çimento ve aşındırıcı yapımında kullanılmaktadır. Alüminyum üretiminde kullanılan boksit en az % 50 Al_2O_3 ve en fazla % 15 SiO_2 içermektedir. Yaklaşık olarak 4 ton boksitten 1 ton alüminyum elde edilmektedir. 1997'de dünya boksit tüketimi 123 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. En büyük tüketici ülkeler ABD, Çin ve Avustralya gibi ülkelerdir.

Aynı yıl Türkiye'de 398 bin ton (dünya toplamının % 0,32'si) boksit tüketilmiştir. Dünya boksit tüketiminin önemli bir bölümünü gerçekleştiren AB içindeki en büyük üretici ülkeler, Fransa ve Yunanistan'dır (AB toplamının % 96'sı). AB, boksit ihtiyacının büyük bir bölümünü Gine ve Avustralya'dan karşılamaktadır. Türkiye'nin AB ticaretindeki payı çok düşüktür.

Dünya boksit üretiminin % 33'ü uluslararası piyasada pazarlanmaktadır. En önemli ihracatçı ülkeler Avustralya, Gine, Brezilya ve Jamaika; ithalatçı ülkeler ise ABD, Almanya ve Japonya'dır. Ülkemizdeki boksit yataklarının % 95'i Toros kuşağı içinde yer almaktadır. Bunun dışında Zonguldak ili Kokaksu yöresinde de boksit yatağı mevcuttur. Türkiye'deki boksit yataklarının toplam rezervi yaklaşık 400 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Ancak bu yatakların büyük bir bölümü sorunludur. Şu anda üretim yapılan tesis, Konya'nın Seydişehir ilçesindeki *Eti Alüminyum A.Ş. Genel Müdürlüğü*'ne bağlı Mortaş İşletmesi'nde üretilen boksit cevheri, hammadde olarak kullanılmaktadır. Türkiye'nin alüminyum sanayisine yönelik boksit ithalatı yoktur. Ancak refrakter sanayiindeki ihtiyaca cevap verebilmek için 1997 yılında 3 milyon dolar karşılığında 34 bin ton refrakter boksit ithalatı yapılmıştır.

2.2 Boksitin Tanımı

Boksit; değişen miktarlarda Gibsit (Hidrarjilit) $Al(OH)_3$, Böhmit $AlO(OH)$, Diaspor ve Alümojel gibi Alüminyum Hidroksit; Hematit, Götit, Limonit, Siderit, İlmenit, Kaolinit, Kristobalit, Tridimit, Rutil, Anataz, Kalsit vb. mineraller ile Galyum (Ga), Vanadyum (V), Fosfor (P), Mangan (Mn), Krom (Cr), Nikel (Ni), Kobalt (Co), Zirkonyum (Zr), Kurşun(Pb), Çinko (Zn), Stronsiyum (St), Rubidyum (Rb), Bor (B), Magnezyum (Mg) gibi eser elementler ve organik maddeleri bünyesinde bulunduran karışık bir kayadır.

Boksit, kimyasal kompozisyon ve fiziksel görünüm bakımından çok değişiklik gösteren bir hammaddedir. Bünyesindeki demir minerallerinin cins ve miktarlarına göre, kahve, kırmızı, pembe, sarı, gri, beyaz ve alacalı gibi çok değişik renklerde olabilirler. Masif, toprağımsı, kilsî gibi çok ince taneli oolitik, pizolitik, modüler gözenekli v.s. gibi çok değişik yapısal özellik gösterir. Boksitlerin yoğunlukları da $2,5 - 3,7 \text{ gr/cm}^3$ arasında değişmektedir. Boksitlerin sertlikleri diaspor içeriklerine göre değişmekte, diaspor yüzdesi arttıkça sertlikleri de artmaktadır. Mohs skalasına göre sertlikleri de 1 – 7 'dir. Rengi, içerdiği demir miktarına bağlı olarak sarı, kahverengi ve kırmızı olabileceği gibi kirli-beyazdan, griye kadar

değişmektedir. Boksitler aşağıda açıklandığı üzere üç grupta sınıflandırılır.

2.2.1. Mineralojik Yapılarına Göre Boksitler

Boksitler yapılarına göre gibsitik, dijasporitik, böhmitik olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

a) Gibsitik Boksitler (Trihidratik) : Püskürük kayalardaki feldispat ve korundun düşük sıcaklıklarda dekompozisyonu ile oluşur.

b) Diyasporitik Boksitler (Monohidratik) : Yüksek sıcaklıklarda teşekkül ettikleri ileri sürülmektedir.

c) Böhmitik Boksitler (Monohidratik) : Gibsitin dehidratasyonu sırasında bir ara ürün olarak ortaya çıkmışlardır.

2.2.2 Endüstriyel Olarak Sınıflandırmalar

Bu sınıflandırma, kullanım amaçlarına göre dört şekilde yapılmaktadır.

Çizelge 2.1 Kullanım amaçlarına göre boksitler.

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ Oranına Göre	>20	Yüksek alüminalı cevher
	= 10 - 20	Alüminalı cevher
	= 4 - 10	Silikalı cevher
	<4	Yüksek silikalı cevher
Fe_2O_3 Tenörüne Göre	>25	Çok demirli cevher
	= 10-25	Demirli cevher
	<10	Az demirli cevher

2.2.3 Boksitlerin Kullanım Yerleri

- a- Alümina ve alüminyum üretiminde (% 90 oranında)
- b- Boksitten yapılan refrakter ürünler.
 1. Sentetik Mullit
 2. Yüksek Alüminalı Ateş Tuğlası

3. Döküm Maddeleri
4. Monolit, Çimento, Demir-Çelik ve Tuğla Sanayiinde (Çimento sanayiinde Fırın Tuğlası boşluklarını doldurması için)

c- Boksitten yapılan kimyasal maddeler

1. Su tasfiyesinde kullanılan Alüminyum Sülfat
2. Sodyum Alüminat
3. Ham petrol tasfiyesinde kullanılan alüminyum klorür

d- Boksitten yapılan abrasifler

1. Zımpara kağıdı
2. Zımpara taşı (Bileme ve keskinleştirme için)
3. Zımpara taşı tekerleği

e- Özel kaliteli boksit

1. Ham şekerin renginin giderilmesi
2. Ham şekerin tasfiyesinde yağlama (lübrikasyon) yağlarının tasfiyesinde

2.2.4 Endüstride Kullanılan Boksitlerde Aranılan Özellikler

Endüstri ülkelerinin boksit spesifikasyonları cevherin kullanılma gayesine bağlı olarak değişmektedir. Boksitin kalitesine mineralojik bünyesinin yanı sıra Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ve “silika modülü” de etki eder. Zararlı bileşenler; CaO , MgO , P_2O_5 , S , SO_3 , C .

1- Alüminyum Sanayii Cevheri

Çizelge 2.2 Alüminyum sanayii için boksit cevherinin özellikleri

Al_2O_3	en az %50	Hidrarjilit Boksitler İçin
	en az %55	Monohidrat Boksitler için
SiO_2	%3-5	Monohidrat Boksitler için
Fe_2O_3	%20-25	

2- Ateşe Dayanıklı Materyal imal sanayiinde (Refrakter Boksit)

Ca ve Fe tenörlerinin en az olması istenir. U.S.A. standartlarına göre;

Çizelge 2.3 Refrakter sanayiinde kullanılan boksitlerin özellikleri

Al_2O_3	En az %59
SiO_2	En fazla %5,5
Fe_2O_3	En fazla %2
TiO_2	En fazla %2,5

3- Aşındırıcı İmalinde:

Elektrokorund sanayii; Al_2O_3 Tenörünün yüksek, SiO_2 , CaO , MgO , S ve Fe tenörlerinin düşük olması istenir. ABD’de ;

Çizelge 2.4 Aşındırıcı imalinde kullanılan boksit cevherinin özellikleri

Al_2O_3	En az %55
SiO_2	En fazla %5
Fe_2O_3	En fazla %6
TiO_2	En fazla %2,5

İhtiva eden cevherler aşındırıcı malzeme sanayiinde kullanılmaktadır.

4- Çimento Sanayii:

Bu alanda kullanılan boksitlerde, Si tenörünün % 10-12 ’nin üzerine çıkmaması istenir. Rusya Standartlarına göre; $Al_2O_3 / SiO_2 = 5 - 7$ arasında değişmektedir. Al_2O_3 tenörü kuru materyalde % 30-46 arasındadır. Ayrıca boksit cevherlerinde, mineralizasyon tipine bağlı olarak su mühim bir rol oynar. Bünyedeki su %50 ’ye çıkabilir. (DPT, 2001)

2.2.5 Boksitin Üretimi

Seydişehir bölgesindeki boksit yatakları 1962 yılında M.T.A. Enstitüsü tarafından bulunmuş, 1962-1965 yılları arasında yapılan çalışmalar sonucu Doğankuzu ve Mortaş yataklarının rezerv ve tenör açısından alüminyum sanayiine uygun olduğu anlaşılmıştır. Doğankuzu Açık Ocağında dekapaj faaliyetlerine 1976 yılında başlanmış olup, ilk cevher üretimi 1982 tarihinde gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.1 Boksitlerin Ana Komponentleri

Boksitlerden alümina üretiminde bünyedeki Al_2O_3 tenörü ve Al_2O_3 mineralojik modifikasyonları (gibsit, böhmit, diyaspor) üretim teknolojisi ve ekonomisi açısından büyük önem taşır. Bir trihidrat modifikasyonu olan “gibsit” tipi boksitlerin işlenmesi ile monohidrat modifikasyonu olan böhmit veya diyaspor tipi boksitlerin kostik ile çözünürleşmesi arasında büyük farklar mevcuttur

Gibsit $105\text{ }^{\circ}C$ 'de reaksiyona girebildiği halde diğerleri için daha yüksek sıcaklık ($200\text{--}240\text{ }^{\circ}C$) gereklidir. Yüksek sıcaklıkta silikanın tamamı sodyum alüminyum, hidrosilikat bileşimleri oluşturduğu halde, gibsitik boksitlerin işlendiği sıcaklıkta silikanın bir kısmı (aktif silikanın) reaksiyona girdiğinden Na_2O ve Al_2O_3 kayıplarında önemli azalmalar oluşmaktadır. Zira kuvars halinde bulunan silika bu şartlarda reaksiyona girmemekte ve direkt olarak çamur fazına geçmektedir. Boksitlerde alüminyum mineralleri yukarıdaki modifikasyonların dışında korund, kil mineralleri ve ayrıca demir oksit içinde “alumohematit”, “alumogeoit”, “alumomanyetit” formlarında bulunmaktadır. Demir minerali bünyesinde izomorfik yapıda bulunan Al_2O_3 'ün kostik ile çözünürleştirilmesi olanaksızdır. Alümina üretiminde teorik çözünürleştirme verimi genellikle 2 mol silikanın 1 mol Al_2O_3 bağlayacağı varsayımı ile ;

$$\text{Teorik Verim} = \frac{(Al_2O_3 - 0,85xSiO_2)}{Al_2O_3} \quad (2.1)$$

olarak ifade edilmektedir.

Eti Alüminyum A.Ş. 'de teorik verim ile otoklav verimi arasında, uzun çalışmalarda elde edilen donelerden istifade edilerek, sürekli olarak farklılık olduğu saptanmıştır. (1975 yılında; Teorik Verim – Otoklav Verimi = % 2.17). Bu sebepten teorik verimde aşağıdaki şekilde bir düzenleme gerekli olabilir ;

$$\text{Teorik Verim} = \frac{(Al_2O_3 - (0,85xSiO_2 + Al_2O_{3\text{reaktifolmayan}}))}{Al_2O_3} \quad (2.2)$$

Boksitlerin silika komponentlerinin otoklav reaksiyonları sonunda; sodyum alüminyum hidrosilikat olarak katı faz oluşturduğu bilinmektedir. X-Ray 'lerle yapılan incelemeler sonucu sodalit ve kankrinit fazlarının oluştuğu saptanmış ve sodalitin aşağıdaki formül ile ifade edilebileceği belirtilmiştir.



Burada $\underline{X}$; CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , $2Cl^-$, $2OH$ veya $2AlO_2^-$ olabilmektedir.

AlO_2^- anyonları proseste oluşan sodyum alüminyum hidrosilikata (sıcaklığa bağlı olarak) en fazla $1.1Al_2O_3.2SiO_2$ olacak şekilde girebilmektedir. $180^\circ C$ alüminyum kadar oluşan faz sadece sodalit, $260^\circ C$ 'tan sonra oluşan faz ise sadece kankrinit olmaktadır. Bu nedenle 2 Mol SiO_2 'ye bağlı Al_2O_3 mol sayısı 1.1 ile 1 arasında değişmektedir.

Na_2O bağlantısına gelince; formülden de hesaplanabileceği gibi 2 mol SiO_2 için 1,33 mol Na_2O şeklindedir. Fakat bu fazlar yıkama prosesinde Na_2O muhtevası yönünde değişim gösterebilmektedir. Silikaya bağlı Na_2O miktarı PAPP tarafından aşağıdaki şekilde formülize edilmiştir.

$$Na_2O \text{ kaybı (\%)} = 0,52 SiO_2 (\%) + 0,004 (SiO_2)^2 (\%) \quad (2.3)$$

Silikaya bağlı kimyasal kostik kaybı yanında boksitlerin TiO_2 , P_2O_5 , F, SO_2 , V_2O_5 , CO_2 , C ve Cr_2O_3 gibi komponentleri de kostik kayıplarına sebebiyet vermektedir. Bu kayıpların miktarı çalışılan otoklav modülüne bağlı olarak değişmekte ve denge modülüne yaklaştıkça azalmaktadır. (Etüd Grubu Raporları, 1977). Silikanın önemli fakat bazen takdir edilmeyen

bir rolü bazı çözelti safsızlıklarını kontrol etmesidir. Desilikasyon ürünü belli bir miktarda sülfat, karbonat, klorür vs. uzaklaştırır. Her birinden ne kadar uzaklaştırıldığı konsantrasyonlarına ve kireç varlığına bağlıdır. Genel olarak boksitlerdeki yüksek silika iyi desilikasyon sağlar ve çözelti safsızlıklarını kontrol etmeye yardım eder fakat nispeten yüksek miktarda kostik sarf eder. Düşük silikalı boksitlerin kostik kayıpları azdır fakat desilikasyon ve safsızlık problemleri gösterebilirler. Düşük silikalı boksitlerin işlenmesi çoğu kez alümina maliyetini arttıran ön desilikasyon veya nihai desilikasyon devreleri gerektirir. Silisyum alüminyumun iletkenliğim etkiler. (Vergese,1995)

a) Demir mineralleri

Boksitlerde demir mineralleri genellikle hematit, götit, siderit, limonit, manyetit, pirit gibi çok değişik formlarda olabilir. Eti Alüminyum A.Ş 'de kullanılan Mortaş boksitlerinde ise demir genellikle hematit ve götit formlarındadır. Boksitlerin bünyesindeki demir yüzdesi arttıkça çamur miktarı artarak kostik kayıplarını yükseltmekte kırmızı çamur çöktürme ve yıkama devrelerini olumsuz şekilde etkilemektedir.

Demir tenörü yanında, boksitin bünyesindeki demirin mineralojik formasyonu kırmızı çamurun yüzeysel özelliklerini (zeta potansiyel) etkileyerek, pülpün flokülasyonunda önemli rol oynamaktadır. Genellikle +2 değerli demir mineralleri çökmeyi kötü yönde etkilemektedirler. Bu da alüminada demir yüzdesinin artmasına dolayısıyla alüminyum metalinde demir miktarının yükselerek kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır.

b) Titan mineralleri

Boksitteki titan mineralleri rutil ve anastas formlarındadır. Mortaş boksitlerinde rutil bulunmaktadır. Titan otoklavlarda sodyummetatitanat oluşturup (NaHTiO_3) kostik kayıplarına neden olduğu gibi bazı hallerde dijasporun çözünürleşmesini etkilemekte dolayısıyla verimin düşmesine sebep olmaktadır. Titanın verime olan etkisi kireç ilavesi ile engellenmektedir. Mortaş boksitlerinde titanın verim üzerine etki etmediği anlaşılmıştır. Ancak NaHTiO_3 formasyonu ısıtıcılarda ısı transfer katsayılarını önemli derecede etkilemekte ayrıca çap küçülmelerine neden olmakta dolayısıyla rejenere buharın değerlendirilmesinde sınırlayıcı rol oynamaktadır. Nitekim bu nedenlerle ısıtıcılarda ısıtma yüzeyleri azaltılmış ve

parametre 170 °C 'dan 160 °C 'ye düşürülmüştür.(Orban, Siklosi ve Sigmond, 1983)
Alüminyum metalindeki titan elektrik iletkenliğim olumsuz etkiler. Alüminyum metalindeki titanın ana kaynağı alüminadır. Alüminadaki titan, dekompozisyona giden çözeltideki partiküler kirlenme yüzündendir. (Vergese,1995)

c) Diğer komponentler

CaCO_3 ve diğer karbonat mineralleri Bayer prosesinde soda oluşturmaları nedeniyle önemlidir. Mortaş boksitlerinde karbonat mineralleri yüksek değildir. Bu nedenle soda birikimi için uygulanmakta olan kostik rejenerasyonu da soda birikimini azaltan bir faktördür. Boksitlerin bünyesinde genellikle az miktarda fosfor, flor ve vanadyum bileşikleri bulunur. Boksitlerin çözünürleşmesi sırasında bu elementler kısmen alüminat çözeltisine geçerek proses üzerinde olumsuz etki yaparlar. Alüminat çözeltisinde vanadyum ve fosfor tuzlarının bulunması çözelti stabilesini düşürücü bir rol oynar ve üretilen hidratin tane abadı inceler. Fazla miktarda fosfor da hidrat tane ebadını düşürücü rol oynar. Alüminada vanadyum üretilen alüminyumun elektrik iletkenliğini de düşürücü bir komponenttir.(Etüd Grubu Raporları 2 , 1977)

Ayrıca vanadyum değerli bir element olup geniş bir kullanım alanına sahiptir. Prosesteki vanadyumun bir kısmı, sistemde sirküle edilen sodyum alüminat çözeltisi içerisinde zamanla zenginleşmektedir. İçerisindeki vanadyum pentaoksit (V_2O_5) miktarı belli bir değere ulaştıncaya, sistemden “vanadyum çamuru” halinde uzaklaştırılan, bu çamurdan ticari bir vanadyum penta oksit üretilmesi mümkündür. Vanadyum pentaokitten ise diğer vanadyum bileşiklerine geçebilmektedir. (Yüzer, Emrullahoğlu ve Avcı, 1995)

CaO ve MgO içerikleri artarsa proseste iki önemli soruna yol açar. A) Alüminat çözeltisinin Na_2CO_3 içeriği artar. B) Kırmızı çamur yıkama devresinde köpüklenme görülür. Bu durum Macar Alümina Fabrikası'ndaki teknolojiyi kullanarak kalsit ve dolomit ile kirlenmiş boksitler ton alümina başına 200-250 Ft daha fazla maliyetle fakat işletme problemleri olmaksızın işlenebiliyor. (Orban, 1999)

3. BAYER PROSESİ

1887 yılında Karl Joseph Bayer tarafından geliştirilmiştir. Prensip olarak, boksitlerdeki alüminyum oksit içeriğinin yüksek basınç ve sıcaklık altında sodyum hidroksit çözeltisi ile çözündürülmesine dayanır. Bu proseste 1 ton alümina üretimi için yaklaşık 2-2,5 ton boksit 0,07-0,16 ton NaOH, 3 ton 'nun üzerinde buhar ve 300 kwh elektrik enerjisi kullanılır. Boksitten Al_2O_3 kazanım verimi %90 'a ulaşabilir. Diğer proseslere göre ekonomik olduğu ve iyi kalitede alümina üretimi sağladığından en yaygın kullanılan procestir. Boksitin içerdği her kg SiO_2 için 0,85 kg Al_2O_3 ve 0,67 kg NaOH kaybı gerektirdiğinden düşük silikalı boksitler için kullanılan en iyi procestir. (Pehlivan, 1983)

Bayer çevriminin yüksek sıcaklık tarafını temsil eden çözünürleştirmede kostik soda çözeltisi kullanarak boksitten alüminyum hidrat özütlenir. Çözünürleştirmeden gelen çözelti alümina bakımında zengindir ve buna alüminat çözeltisi denir. Atmosferik kaynama noktasına düşürüldükten sonra boksit artığına kırmızı çamur denir ve sonradan uzaklaştırılır ve yıkama devresinde yıkanır. Yıkama sonrası katı içermeyen alüminat çözeltisi su ile seyreltilir sonra daha öte soğutulur ve çözelti çevriminin düşük sıcaklık kısmı olan dekompozisyona aktarılır. Soğutma ve seyreltme yüzünden çözelti alümina açısında hayli aşırı doymuş haldedir ve aşırı kristali ilavesinden sonra alüminyum trihidrat kristallenir ve çöker. Sistem dengede kalsın diye oluşan trihidrat kadar çökmüş alüminyum hidrat kristalleri çözeltiden sürekli olarak alınır. Dekompozisyondan gelen çözelti alümina içeriği açısından fakirdir ve buna zayıf çözelti denir. Bir buharlaştırıcı, çözünürleştirme kademesinde gereken kostik konsantrasyonuna kadar bu zayıf çözelti akımını buharlaştırır. Kostik konsantrasyonu düzenlendikten ve çözünürleştirme sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra bu düzenlenmiş dönüş çözeltisi diğer bir üretim çevrimine hazırdır. Kristallendirilen alümina sülfat sınıflandırılır; hidratın ince kısmı artı kalan kostik sodayı uzaklaştırmak için su ile yıkanır veya elektrolizle alüminyum üretimine uygun alümina üretimi için yüksek sıcaklıklarda kalsine edilir veya diğer maksatlarla kullanılır. (Papanastassiou and Nicolaou, 1998)

Seydişehir Alüminyum Tesisleri, alüminyum endüstrisinin bütün kademelerini içeren, cevherden hareketle alüminyum yarı mamulleri üreten entegre bir tesistir. Tesiste bulunan birimler; ana üretim birimleri, yardımcı üniteleri ve atık arıtma üniteleri olmak üzere 3 grupta toplanarak aşağıda incelenmektedir.

Alümina, alüminyum oksidin (Al_2O_3) kısa adı olup boksit cevherinin *Bayer Prosesi* ile işlenmesiyle üretilir. Proses gereği önce alüminyum hidroksit [$\text{Al}(\text{OH})_3$ + nem] kristallendirilir. Alüminyum hidroksitin döner fırında 1200-1300 °C 'ta pişirilmesi ile toz halinde alüminyum oksit elde olunur. Elde olunan bu alümina ana olarak alüminyum metali eldesinde kullanılır. Fabrikanın alümina üretim kapasitesi 200.000 ton/yıl olup bunun yaklaşık 120.000 tonu tesiste kullanılarak 60.000 ton alüminyum metali elde olunur. (Gencer ve Öke, 1995)

3.1 Ana Üretim Birimleri

3.1.1. Alümina Fabrikası

Alümina Fabrikasında boksit cevherinden *Bayer Prosesi* kullanılarak alümina (Al_2O_3) elde edilmektedir. Birkaç örnek dışında Dünyada alümina üretimi için kullanılan bu proste önce öğütölmüş boksit ısı ve basınç altında sudkostik ile reaksiyona sokulmaktadır. Bu işlemin sonucunda meydana gelen sodyum alüminat çözeltisi yabancı maddelerden ayrılıp arıtdıktan sonra dekompoze edilmektedir. Dekompozisyon sonucu oluşan alüminyum hidroksit kalsine edilerek, alümina haline getirilmektedir. Tesisin ana üretim maddesi alümina olmakla birlikte dekompozisyon işlemi sonucu oluşan alüminyum hidroksitin bir kısmı da alt üretim maddesini oluşturmaktadır. Tesiste üretilen alümina ve hidratin üretim kapasitesi; Alüminyum Hidroksit 340.000 ton, Kalsine Alümina 200.000 ton'dur. Alümina Fabrikası beş ana bölümden meydana gelmiştir.

1. Hammadde Hazırlama Bölümü,
2. Otoklavlar – Kırmızı Çamur Bölümü,
3. Dekompozisyon – Hidrat Bölümü,
4. Buharlaştırma Bölümü,
5. Kalsinasyon Bölümü'dür.

3.1.1.1 Hammadde Hazırlama Bölümü

Hammadde hazırlama bölümünün işlevi, boksit cevherinin bayer prosesinde işlenebilir duruma getirilmesini sağlamaktır. Bu işlev 4 üniteye yerine getirilmektedir.

Boksit Cevherinin Stoklanması

Boksit işletmesinden karayolu ile nakledilen cevher toplam 750.000 ton kapasiteli 11 panoda stoklanmaktadır. Bu panolarda cevher kamyonlarla fabrika bunkerine nakledilmektedir. Bu arada silika modülünün ($\mu\text{si} = \% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2$) Bayer prosesin ekonomik çalışması için gerekli olan seviyenin altına düşürülmemesine dikkat edilmektedir. ($\mu\text{si} = 7$ olmalıdır)

Boksit Cevherinin Kırılması Ve Depolanması

Fabrika bunkerine alınan boksit, önce bir elekten geçirilerek 40 mm 'nin altına kırılmaktadır. Kırılan boksit her biri 9.000 ton kapasitede 2 adet depoya alınmaktadır. Boksit taşıyıcı bantlarla yaş öğütme bunkerine gönderilmektedir. Bunker adeti 3 olup kapasiteleri 1.000 'er ton'dur.

Katı Kostik Çözme Ve Çözelti Hazırlama

Boksit bünyesinde bulunan çeşitli mineraller, özellikle SiO_2 mineralleri kostik kayıplarına sebep olmaktadır. Bu kayıpların karşılanması için tesiste katı veya sıvı kostik kullanılmaktadır. Katı kostiğin çözerek sisteme verilmesi gerektiğinden çözme kapasitesi yaklaşık 100 ton NaOH/gün olan bir çözme ünitesi kurulmuştur. Çözme işlemi buharlaştırma bölümünden alınan zayıf çözelti veya sıcak su ile yapılmaktadır. Çözeltide Na_2O konsantrasyonunun 450 – 550 g/lt olması gerekmektedir. Hazırlanan çözelti daha sonra birim hacmi 2300 m³ olan 3 adet tankta toplanmakta ve belirli miktarlarda sisteme ilave edilmektedir. Buharlandırmadan gelen kuvvetli çözeltide 2300 m³ kapasiteli diğer 3 adet tanka alınmakta ve boksitle beraber öğütölme işleminde kullanılmaktadır.

Yaş Öğütme

Kırılmış boksitin Bayer Prosesi'nde gerekli olan tane ebadına düşürülmesi için iki kademeli kapalı devre yaş öğütme sistemi kullanılmaktadır. Öğütme işlemi için bilyeli değirmenler kullanılmaktadır. Bu değirmenler 2,7 m x 3,6 m boyutlarında olup kapasiteleri 20 – 30 ton / saat arasında değişmektedir. Mevcut 6 adet değirmen 3 seri halinde çalışmaktadır. Kırılmış boksit, çözültü ile birlikte her serinin birinci kademesine beslenmektedir. Birinci kademe öğütme ürünü hidrosiklon ünitesinde ayırma tabi tutulmaktadır. Kalın fraksiyon ikinci kademe değirmene, ince fraksiyon ise istenilen öğütme derecesine sahip olduğundan sıvı hazırlama bölümüne gönderilmektedir.

3.1.1.2 Otoklavlar ve Kırmızı Çamur Bölümü

Otoklavlar kısmının görevi öğütülmüş boksiti kimyasal reaksiyona sokarak Al_2O_3 'ü sıvı faza almaktır. Kırmızı çamur ünitesinin görevi ise çözünmeyen komponentleri çöktürerek temiz sodyum alüminat çözeltisini elde etmektir. Otoklavlar kısmı ham pulp karıştırıcıları, pistonlu pompalar, ısıtıcılar, otoklavlar, seperatörler, seyreltme karıştırıcıları ve ilgili tank ve boru bağlantılarını kapsamaktadır.

Ham pulp karıştırıcıları 4 adet olup boksit içindeki SiO_2 sıvı fazdan katı faza geçişini sağlayarak ısıtıcılarda kabuk teşekkülünü azaltmaktadır. Pistonlu pompalar ham pulpu 30 atü basınç altında çalışan otoklav bataryalarına basmaktadır. Isıtıcılar ham pulp'u indirekt olarak ısıtmaktadırlar. 4 batarya halinde çalışmakta, 1.Grup ısıtıcılar ham pulp'u 104 °C den 130 °C 'ye, 2.Grup ısıtıcılar ise 130 °C 'den 160 °C 'ye ısıtmaktadırlar. Otoklavlar bölümünde 4 adet otoklav bataryası bulunmaktadır. % 100 kapasitede 3 batarya çalışmakta 1 batarya ise yedek olarak bulunmaktadır. 1 otoklav bataryasında 2 si ısıtma 8'i reaksiyon otoklavı olmak üzere 10 adet otoklav bulunmaktadır. 2. Grup ısıtıcılarda 160 °C 'ye gelen pulp ısıtma otoklavlarında kazan dairesinden gelen buharla reaksiyon başlama sıcaklığı olan 240 °C 'ye kadar ısıtılmaktadır. Reaksiyon süresi iki saattir. Otoklavlardaki kimyasal reaksiyonun pratik verimi % 86-87 mertebesinde. Kimyasal reaksiyonunu tamamlamış olan pulp, yaklaşık 240 °C ve 30 atü basınçla dört kademeli seperatörden geçirilerek atmosferik şartlara indirgenmektedir. 1. ve 3. Kademe seperatörden çıkan buhar ısıtıcılarda, 2. Kademe seperatörden çıkan buhar buharlaştırma bölümünde, 4. kademe seperatörden çıkan buhar ise

sıcak su üretiminde kullanılmaktadır.

Katının sıvı fazdan ayrılması, alüminat çözeltisinin daha sonraki kimyasal reaksiyonları uygun olabilmesi için otoklav pulpunun seyreltilmesi gerekmektedir. Seyreltik pulp 140g/lt Na_2O ihtiva etmektedir. Seyreltme kırmızı çamurun yıkanmasında sağlanan yaklaşık 40 gr/lt Na_2O ihtiva eden yıkama suyu ile yapılmaktadır. Seyreltik pulp içerisindeki katı miktarının % 0.2 'si oranında un katılarak çökme işlemi kolaylaştırılmaktadır. Un ilave edilmiş seyreltik pulp 105 °C sıcaklıkta çöktürücülere verilmektedir. Çöktürme bölümünde paralel çalışan 2 adet çöktürücü bulunmaktadır. Çöktürücülerde alt akım sıvı/katı oranı 3 olacak şekilde alınmaktadır. Seyreltme konsantrasyonu 140 gr/lt Na_2O olduğundan 333 gr Na_2O 'da her kg çamurla çöktürücülerin alt akımından alınmış olmaktadır. Bu sebeple çöktürücülerin alt akımında bulunan Na_2O ve Al_2O_3 'ün tekrar geri kazanılması için alt akım çamurunun yıkanması gerekmektedir.

Çamur yıkama bölümünde seri olarak bağlı 6 adet yıkayıcı bulunmaktadır. Çamur ve yıkama suyunun hareketinin zıt yönlü olması sebebi ile çamur yıkama işlemi ters akımlı dekantasyon adını almaktadır. Yıkama sisteminde alt akımların sıvı/katı oranı 2,5 olarak saptanmış olup, 1 ton kuru çamur için yaklaşık 9 m³ sıcak su gerekmektedir. Yıkayıcılarda kostik konsantrasyonu 1.yıkayıcıdan 6. yıkayıcıya doğru azalmakta olup, 6.yıkayıcıda 1,5 – 2,0 g/lt Na_2O 'ya düşmektedir. 6.yıkayıcının alt akımı sıvı / katı oranı 2,5 olup bu pulp barajdan gelen nakliye suyu ile birlikte pompalarla kırmızı çamur barajına gönderilmektedir. Her kg kuru çamur için kırmızı çamur barajına kaçan kostik miktarı da maksimum 5 gr olmaktadır.

3.1.1.3 Dekompozisyon ve Hidrat Bölümü

Bu bölümde otoklavlar ve kırmızı çamur bölümünde elde edilen Sodyum Alüminat çözeltisi (NaAlO_2) hidroliz edilerek, hidrat adı verilen alüminyum hidroksit elde edilmektedir. Dekompozisyon ve Hidrat Bölümü; plakalı ve borulu ısı değiştiriciler, vakumlu soğutucular, vakum filtreleri, dekompozörler, seperatörler, tikinerler, ve ilgili tank ve boru bağlantılarını kapsamaktadır.

- *Vakumlu soğutucular (3 Adet)* : 2. bölümden yaklaşık 100 °C 'da gelen alüminat çözeltisinin sıcaklığının yaklaşık 65°C 'a düşürülmesini sağlar. Bu soğutma işlemi sırasında elde edilen buhar ise borulu ısı değiştiricilerde zayıf çözeltinin ısıtılmasında kullanılır.

- *Borulu ısı değiştiriciler (2 Adet)* : Zayıf çözeltinin sıcaklığını vakumlu soğutuculardan alınan sekonder buharla 70 °C 'a yükseltirler. Yukarıdaki aparatlarda sıcaklığı düşürülen alüminat çözeltisi, aşılama filtrelerinden elde edilen aşılama hidratı ile karıştırılarak, hidroliz reaksiyonu için dekompozörlere gönderilir.

- *Dekompozörler* : Hidroliz reaksiyonunun olduğu, her biri 1800 m³ hacminde aparatlardır. Toplam 20 adettir. % 100 kapasitede 17 adet dekompozör çalışır.



Reaksiyonu görüldüğü gibi çift yönlüdür. Reaksiyonun istenilen yönde oluşması, hidroliz reaksiyonuna etki eden faktörleri kontrol ederek olur. Bunlar : a) *Temperatür* : Hidroliz prosesinin hızı ve oluşan kristallerin tane büyüklüğüne etki eder. İlk dekompozöre 55 - 57 °C arasında giren çözelti son dekompozörden 45 - 47 °C'de çıkar. b) *Kostik Modülü* :

$$\alpha_K = 1,645 \frac{\text{Na}_2\text{O}_k}{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (3.2)$$

olarak ifade edilir.

Düşük kostik modülünde oluşan hidrat artar. Başlangıçta 1,65 olan modülü reaksiyon sonunda 3,45'e yükselir. c) *Çözelti Konsantrasyonu* : Al₂O₃ ve Na₂O konsantrasyonları önemlidir. Özellikle Na₂O konsantrasyonunun maks. 155 g/l'te tutulması sağlanır. d) *Aşılama Oranı* : Hidroliz süresini başlatmak ve hızlandırmak için, alüminat çözeltisine aşılama hidratı verilir.

$$\text{Aşılama Oranı} = \frac{\text{Al(OH)}_3 \text{ aşılama}}{\text{Al(OH)}_3 \text{ alüminat}} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ aşılama}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ alüminat}} \quad (3.3)$$

olarak gösterilir.

Bu oran 2,5 değerinde tutulmaya çalışılır. e) *Zaman* : Hidroliz reaksiyonlarında zaman sınırlandırılmaz. Önemli olan verimin optimum olduğu zamanı bulmaktır. Bu da 75 saat değerinde elde edilmektedir. f) *Karıştırma* : Basınçlı hava ile gerçekleştirilir. Bu saydığımız faktörler ayarlanarak, hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan hidratı içeren çözelti, son dekompozörlerden çöktürme devresine alınır. Çöktürme, hidroseparator ve tikinerlerde olmak üzere iki kademede yapılır.

- *Hidroseparatorler (4 Adet)* : Son dekompozörlerden alınan hidrat pulpu ilk olarak hidroseparatorlerde çöktürülür. İri taneler Stokes Kanununa göre kendi ağırlıklarıyla dibe doğru çökerek alttan alınırken, hafif olanlar ise üst akımla tikinerlere gönderilir.

- *Tikinerler (5 Adet)* : Hidroseparatorlerde çöktürülemeyen ince ebatlı taneler tikinerlerde çöktürülerek alt akım olarak alınır. Üst akım ise zayıf çözelti olarak buharlaştırma bölümüne gönderilir. Hidroseparator ve tikiner alt akımları bir tanka toplanır. Bu çözelti sıvı fazı da içerdiğinden, katı ve sıvı fazın ayrılması gerekmektedir. Bu işlem vakum filtreleri ile yapılır.

a) *Aşılama Filtreleri (3 Adet)* : Hidroliz reaksiyonu için alüminat çözeltisine verilen aşılama hidratının filtre edildiği vakum filtreleridir. 40 m² 'lik filtre yüzeyi vardır.

b) *Üretim filtreleri (5 Adet)* : 20 m² 'lik filtre yüzeyleri vardır. Üç kademe olarak çalışırlar. Son kademedan alınan hidratın içerisinde % 10-12 nem ve maks. % 0,30 Na₂O olması istendiğinden bu filtrelerde ters akım prensibine göre yıkama yapılır. Böylece elde edilen hidrat kalsinasyon bölümüne gönderilir.

Üretilen (yaş) Alüminyum Hidroksitin kimyasal ve fiziksel özellikleri :

Nem = % 10 – 12

Kuru $Al(OH)_3$ bazında :

Ateş zayıatı = % 34,4 - 34,6

Al_2O_3 = % 64 - 65

Na_2O = % 0,3

Fe_2O_3 = % 0,015 maks.

SiO_2 = % 0,015 maks.

Yığılma Yoğunluğu = 1,15 gr/cm³

Tane İriliği :

0 - 10 Mikron = % 0,5 - 1

10 - 20 Mikron = % 3 - 5

20 - 40 Mikron = % 15 - 25

> 40 Mikron = % 70 - 80

3.1.1.4 Buharlaştırma Bölümü

Buharlaştırma bölümü, zayıf çözeltinin buharlaştırılması ve soda (Na_2CO_3) ile organik safsızlıkların çöktürülerek prosten uzaklaştırılması amacıyla Bayer Çevriminde yerini alır. Alüminat çözeltisine su, başlıca seyreltmeden, yıkama sularından ve boksitten girer. Soda ise boksitin ihtiva ettiği CO_2 'li bileşenler ve havanın CO_2 'i nedeniyle teşekkül eder. Na_2CO_3 ve organik madde konsantrasyonları yeterince artmadığından bu bölümde yalnız buharlaştırma işlemi yapılmaktadır. Dekompozisyon bölümünden 145 - 150 g/lit Na_2O içerikli gönderilen çözelti 230 g/lit Na_2O konsantrasyonuna erişinceye kadar buharlaştırılır.

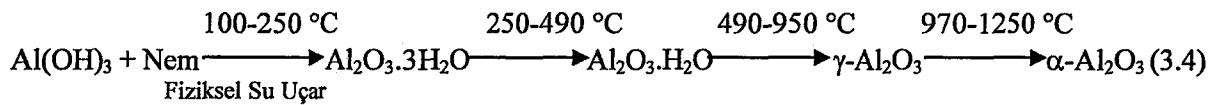
Bu işlemi gerçekleştirmek gayesiyle 4 adet 5 kademeli (ters akıma göre) buharlaştırma bataryası mevcuttur. Saatte buharlaştırılan su miktarı 125 tondur. Her bataryada 5 adet buharlaştırıcı, 3 adet ön ısıtıcı, 2 adet flaş tankı, barometrik kondansatörler, su kilitleri ve ilgili pompalar vardır.

Her bataryanın toplam ısı transfer yüzeyi 5.400 m^2 'dir. Isıtma buharla ve indirekt olarak yapılır, buharlaştırıcılara bir taraftan zayıf çözelti beslenirken diğer taraftan da ısıtma buharı beslenir. Meydana gelen kondensat kazan dairesine ve kırmızı çamur yıkamaya gönderilir. Ortalama olarak bir ton suyu buharlaştırmak için gerekli buhar miktarı 0,37 tondur. Kullanılan buhar $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve basıncı 7 Atü 'dür. Elde edilen kuvvetli çözelti Hammadde Hazırlama Bölümü'ne gönderilir.

3.1.1.5 Kalsinasyon Bölümü

Bayer prosesi sonunda üretilen $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in (Alüminyum Hidroksit) döner fırınlarda fiziksel ve kimyasal suyu uçurularak Al_2O_3 üretilir. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün Al_2O_3 (Alümina) haline dönüşme safhalarını kısaca şöyle özetleyebiliriz; 3. bölümde üretilen hidrat konveyörlerle hidrat bunkerine taşınır, buradan paletli besleyici vasıtasıyla iki milli karıştırıcıya dökülür. İki milli karıştırıcıda, toz tutma sisteminden gelen sıcak tozlarla, hidrat karıştırılarak, bir besleme borusu yardımıyla fırına beslenir. Döner fırınlar $3,6 \times 4$ metre iç çapında, 75 metre uzunluğundadır. Fırın dakikada 1.995 devir yapar. Fırın içi 250 ve 200 mm. yüksekliğinde ateş tuğlaları ile kaplanmış olup, mal girişinden itibaren 9,5 metrelik bir bölümü ön kurutmayı sağlamak için zincir sistemiyle donatılmıştır.

Fırında hidratın uğradığı değişiklikleri şu şekilde gösterebiliriz :



teşekkül eder.

Fırınlara verilen hidrat % 10-12 arasında fiziksel suya ve kuru hidrat bazında % 34-35

kimyasal suya sahiptir. Döner fırınların ısıtılması fuel-oil ile yapılmaktadır. Fırınların eğimi % 2 ve kapasitesi 15 ton Al_2O_3 / saat 'tır. 1 ton kalsine alümina için 1 no'lu fırında 98 kg 2 no'lu fırında ise 130 kg. fuel-oil tüketilmektedir. Fuel-oil 20-25 atmosfer basınç ve 110 °C civarında bir sıcaklıkla mekanik brülörle fırına püskürtülür. Yanma havası olarak soğutucu içinden çekilen sıcak hava ile atmosferden alınan hava karıştırılarak bir vantilatör vasıtasıyla fırına verilir. Döner fırından 1000 °C civarında çıkan alümina; 3 m çapında 34 m uzunluğunda ve % 2,5 eğimi olan soğutucuya dökülür. Soğutucu dış cidarına soğuk su verilerek alümina 80-90 °C 'ye kadar soğutulur. Soğutucudan pnömatik pompa kamaralarına intikal eden alümina pnömatik pompalarla Elektroliz veya Ticari Alümina Siloları'na sevk edilir. (Gencer ve Öke, 1995)

Üretilen Kalsine Alüminanın kimyasal ve fiziksel özellikleri :

A.Z. (20 - 1100 °C) = % 1 maks.

Al_2O_3 = % 98,5 min.

Na_2O = % 0,5 maks.

Fe_2O_3 = % 0,025 maks.

SiO_2 = % 0,020 maks.

Yığılma Yoğunluğu = 1,0 - 1,1 gr/cm³

Yığılma Açısı = 32° - 36°

Mutlak Yoğunluk = 3,30 - 3,6 gr/cm³

Alfa Al_2O_3 = % 15 min.

Elek Analizi (Tyler)

+100 Meş = % 3 - 5

-100 + 200 Meş = % 25 - 35

-200 + 325 Meş = % 30 - 40

- 325 Meş = % 20 - 30

4. ALÜMİNYUM BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ

Alüminyum metalinin eldesi dışındaki amaçlar için kullanılan alüminyum hidroksit ve alümina ürünlerine *özellikli alümina* adı verilmektedir. Bunların ilki 1910 yılında “Kalsine Alümina” adı altına Alcoa tarafından aşındırıcı üretiminde kullanılmıştır. Söz konusu tarihten sonra dünyanın birçok yerinde yeni özellikli alümina ürünleri için uygulama alanları bulma çalışmaları semeresini vermiş olup bu konudaki en son durumu Çizelge 4.1’den görmek mümkündür.

Özellikle alümina ürünlerinin isim ve kaliteleri fabrika ve ülkelere göre değişmekte olup, bu konuda bir düzenleme yapılamamıştır. Dolayısıyla bunların dünyadaki üretimi, fiyatı ve ticareti ile ilgili karşılaştırmalı bilgi bulmak güçtür. International Primary Alüminyum Institute (IPAI) ’ün verilerine göre dünyada, alüminyum metali dışındaki amaçlar için üretilen özellikli alümina ürünlerinin, 1976-1986 yılları arasında 2-2,5 milyon metrik (kalsine alümina cinsinden) ton arasında olduğu anlaşılmaktadır. 1986 yılında üretilen toplam alümina, miktarının % 10 ’unu oluşturan bu özellikli alüminanın % 92 ’sini dünyada 6 ülke (ABD, Kanada, Japonya, Almanya, Fransa, İngiltere) üretmektedir. (Köroğlu, Yüzer ve Taşcıoğlu, 1993)

Çizelge 4.1 Özellikli alümina ürünleri

Kimya Sanayii	Deterjanlar, Boyalar, Kağıt
	Evsel Atıkları Arıtma
	Çimento, Mumyalama, Deri
	Su Arıtma, Cam Ve Seramik
Fermasötikler	Diş Macunları, Deodorantlar
	Antiasitler, Kozmetikler
Yanmayı Önleyiciler	Kilimler, Kuru Sıvı
	Köpük Ve Normal Plastikler
	Plastik Tel İzolasyon
Dolgu Kaplamalar	Boyat, Kağıt
	Yapıştırıcı, Lastik
Pigmentler	Duvar Kağıdı, Vakslar
	Mürekkep, Boya, Kağıt, Lastik
Aktif Alümina	Claus Prosesinin Kükürt Kazanımı
	Gaz Ve Sıvılar İçin Adsorbent
	Nem Alıcılar, Petrol Rafinasyonu
	Katalizör Taşıyıcı, Eksoz Gazları

Çizelge 4.2 Kalsine alümina (Köroğlu, Yüzer ve Taşcıoğlu, 1993)

Düşük Sodalı Alümina	İnce Porselen, Beyaz Eşya
	Porselen İzolatörler, Buji
	Fırın İçi Donanımı
Yüksek Safılıkta Alümina	Suni Elmaslar
	Taşıyıcılar, Mikroçip, Katalizörler
	Yan Şeffaf Alümina Ürünleri
	Kesici Takımlar, Parlatici Bilezikler
Kesme Alümina	Cam, Seramik, Aşındırıcılar,
	Refrakterler, Katalizör, Taşıyıcı Yataklar,
	Kaynak Elektrik Kaplama,
	Epoksi, Silikon, Poliester
Erimiş Alümina	Beyaz Erimiş Aşındırıcı Taneler
	Pembe Erimiş Aşındırıcı Taneler
	Kırmızı Erimiş Aşındırıcı Taneler

Özellikli alümina ürünleri olarak bilinen çeşitli alüminyum hidroksit ve alüminyum oksitler yapı olarak aynı olmalarına rağmen, çok farklı fiyatla satılmaktadırlar. Bu ürünlerin fiyatlarını belirleyen faktörler arasında sodyum oksit içeriği, tane büyüklüğü ve öğütme derecesi, kalsinasyon derecesi, kristal yapı ve tane yüzey alanı gibi özellikler gelmektedir. Çoğu zaman üreticiler arasında büyük fiyat farklılıkları gösteren bu ürünlerin ABD üreticileri tarafından 1987 yılı için belirlenen fiyat aralıkları Çizelge 4.3 'de verilmiştir. Söz konusu tabloda ürünlerin çok genelleştirilmiş tiplerine yer verilmiştir.

Çizelge 4.3 Ticari özellikli alümina ürünlerinin 1987, 1995 ve 1996 fiyatları
(Köroğlu, Yüzer ve Taşcıoğlu, 1993)

Sıra No	Ürün Adı	Ürün Genel Özellikleri	Ticari Miktardaki Ürün Fiyatı (\$/Ton)
1	Kalsine Alümina	Orta sodalı, Ö1 veya Ö2	408-551
2	Kalsine Alümina	Çok d. sodalı, Ö1 veya sÖ2	1.210-1.985
3	Kesme Alümina	Kırık, sınıflandırılmamış	575-660
4	Kesme Alümina	Kırık, sınıflandırılmış	650-770
5	Kesme Alümina	Öğütülmüş, -325 meş	705-925
6	Al. Trihidrat	Standart Bayer Ö2, dökme	210-240
7	Aktifleştirilmiş Alümina	Granül Öğütülmemiş	900-1.115

Ö1= Öğütülmüş , Ö2=Öğütülmemiş, s=Süper, d=Düşük

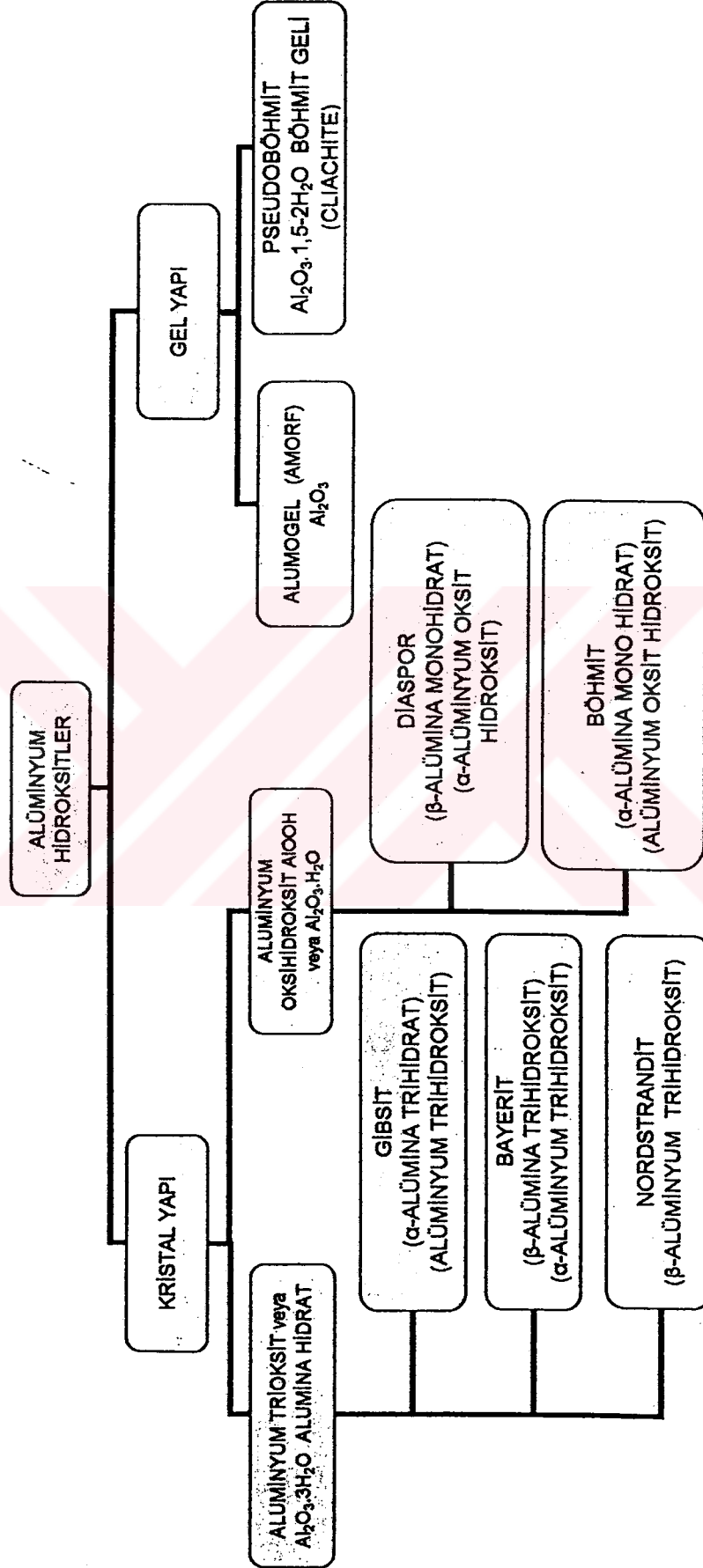
Son yıllarda çok değişik alanlarda kullanılmaya başlanan alüminyum, oksijen ve hidrojenle oluşan ticari bileşikler (alüminyum hidroksit, alüminyum hidroksioksit ve alüminyum oksit) üzerinde yoğun araştırmalar devam etmektedir. Çok eskiden bilinen bu bileşiklerin yeni özel kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır.

4.1. Alüminyum Hidroksitler

Alüminyum hidroksitler, trihidrat (gibsit, bayerit, nordstandit), monohidrat (böhmit, diaspor) ve Alümojel şeklinde bulunabilir (Şekil 4.2).

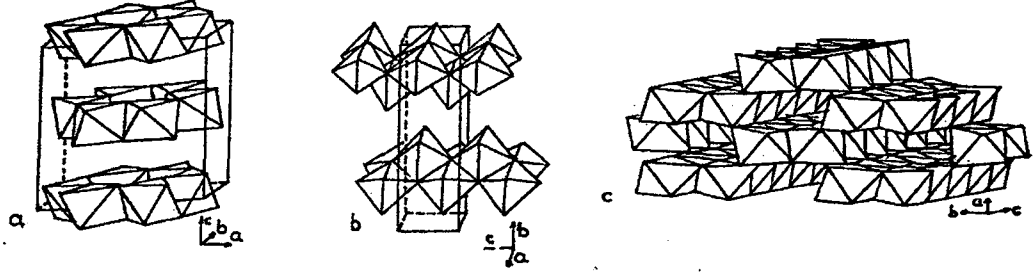
4.1.1. Alüminyum Hidroksitlerin Özellikleri

Alüminyum hidroksitler amfoterik özelliklere sahip olup, genellikle 4-9 pH 'lar dışındaki çözeltilerde çözünmektedir. Bu pH 'lar arasında ise çözünürlükleri oldukça düşüktür.

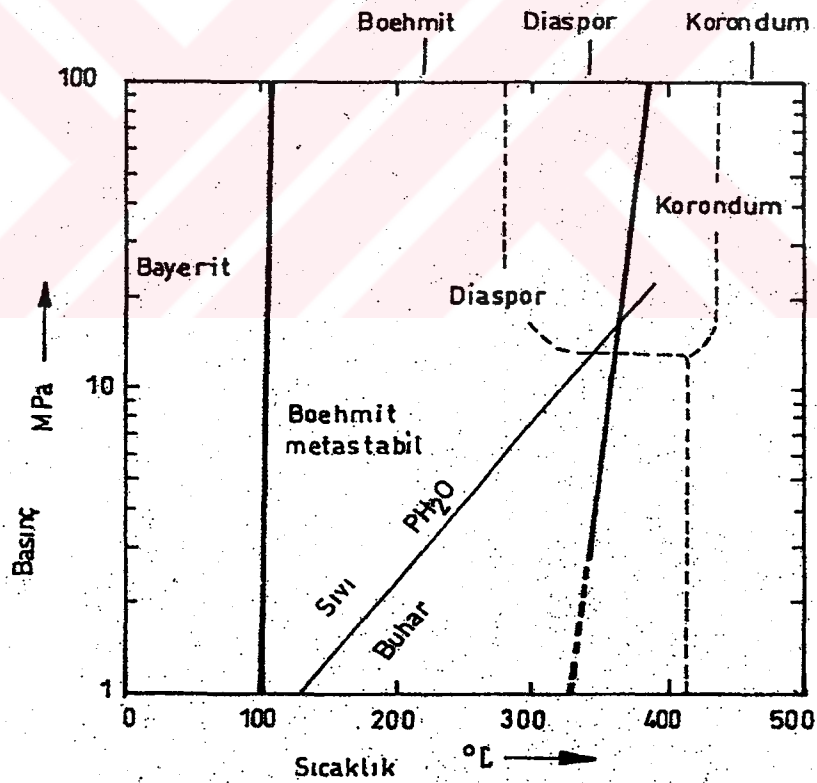


Şekil 4.1 Alüminyum hidroksitlerin sınıflandırılması

Bayerit ve gibsitin alkali ortamda bulunabilecekleri anlaşılmaktadır. Amorf alüminyum hidroksitin oluşması için ise, asidik ortam gerektiği görülmektedir. Alüminyum hidroksitlerin bazı mineralojik ve yapısal özellikleri de Çizelge 4.2 ve Şekil 4.3 'te verilmiştir.

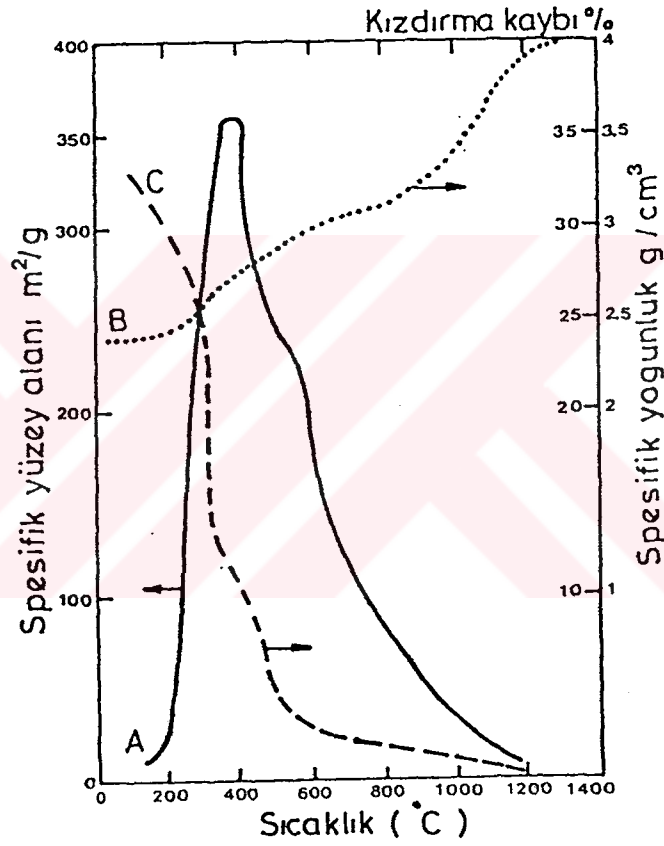


Şekil 4.2 Gibsit, Böhmit ve Diasporun kristal yapıları (Özsoy, 1996)



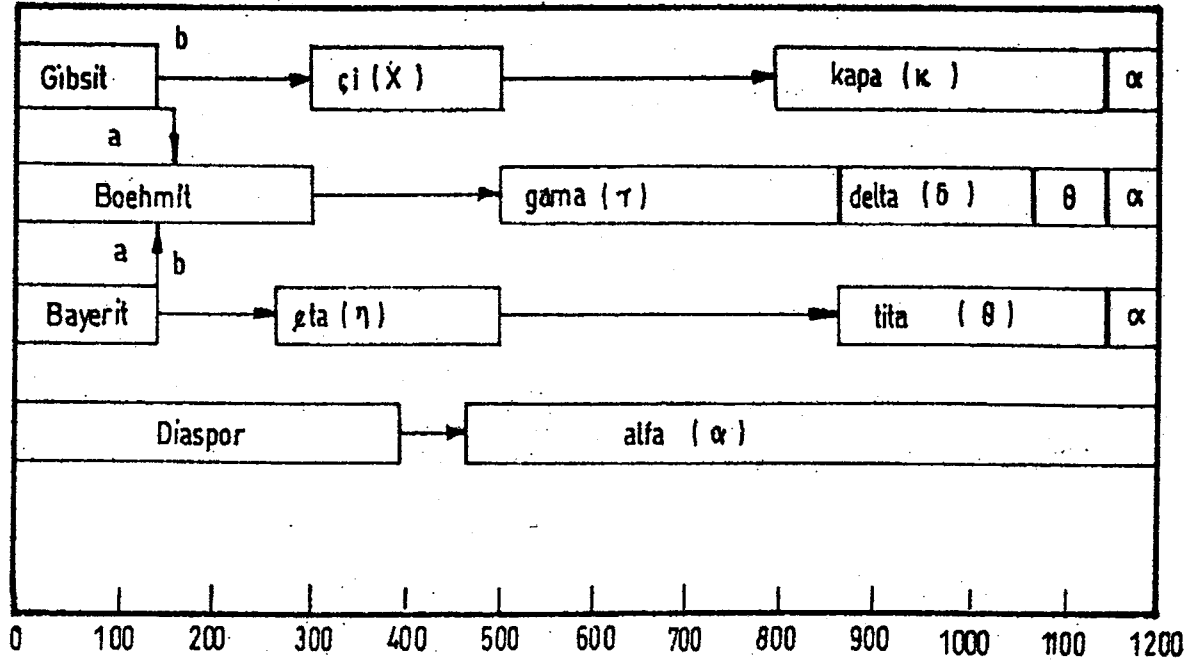
Şekil 4.3 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ Sistemi (Özsoy, 1996)

Alüminyum hidroksitlerin sıcaklığa karşı gösterdikleri davranışlar Şekil 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8 'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi $\text{Al}(\text{OH})_3$ kristalleri belirli bir sıcaklıktan sonra AlOOH 'a dönüşmektedir. Sıcaklık artışının sürmesi durumunda ise çeşitli kristal fazlar oluşarak en son $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korondum)'a gelinmektedir. (Özsoy, 1996)



A: Spesifik yüzey alanı (m^2/g)
 B: Spesifik yoğunluk (g/cm^3)
 C: Kızdırma kaybı

Şekil 4.4 Alüminyum Hidroksitte sıcaklığa karşı spesifik yüzey alanı, kızdırma kaybı, yoğunluk değişimleri



Şekil 4.5 Alüminyum Hidroksitlerin termal ve hidrotermal değişimler.

Şekil 4.5 'den de görülebileceği gibi $Al(OH)_3$ 'tan Al_2O_3 'e kadar olan bölgede ($Al_2O_3 + \text{en fazla } \%15 H_2O$), çi, gama, delta, kapa, eta, ve teta-alümina fazları belirlenmiştir. Alüminyum hidroksitin 220-230 °C 'de OH^- gruplarını dışarıdan ısı (1.172 j/kg) alarak açığa bırakma özelliğinden günümüzde çok fazla yararlanılmaktadır. Bazı ticari alüminyum hidroksitlerin tipik fiziksel özellikleri analizi çizelge 4.3 'de verilmiştir. Ürünün tane boyu dağılımı, yığın yoğunluğu, rengi ve içerdiği safsızlıklar ürünün kalitesini belirtmektedir.

Çizelge 4.4 Hidrotermal değişim (Köroğlu, Yüzer ve Taşcıoğlu, 1993)

a) Tipik Fiziksel Analiz

Ticari Ürün Kodu Özellikler	Hidrat 710	Hidrat 710	Lupral 710
Dökme Yoğunluk Paketlenmiş (g/cm ³)	0,26-0,45	0,70	0,23-0,4
Dökme Yoğunluk Serbest (g/cm ³)	0,13-0,22	0,35	0,13-0,2
Spesifik Yoğunluk (g/cm ³)	2,42	2,24	2,42
Yüzey Alanı (m ² /g)	6,8	6,8	6,8
Sertlik, Mohs	2,5-3,5	2,5-3,5	2,-3,5
Reaktif indeks, n20 D	1,57	1,57	1,57
Renk	Beyaza Yakın	Beyaza Yakın	Beyaza Yakın

b) Tane Boyutu Analizi - Kümülatif

+ 44 mikron, %	En fazla 0,15	En fazla 0,15	En fazla 0,15
- 3 mikron, %	90	-	90
+ 1 mikron, %	50	-	50
-0.5 mikron, %	10	-	10

Alüminyum hidroksitlerden yalnız gibsit, böhmit ve diaspor tabiattaki diğer minerallerle birlikte yaygın olarak bulunabilmektedir. Diğerlerinin kayda değer bir yatağına rastlanamamaktadır.

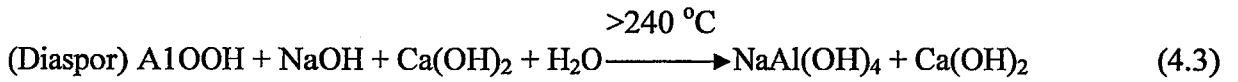
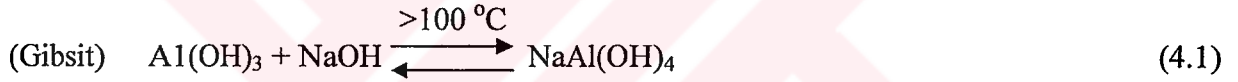
4.1.2. Alüminyum Hidroksitlerin Üretimi

Alüminyum hidroksit ve diğer alüminyum bileşiklerinin eldesi için en fazla boksit yatakları kullanılmaktadır. Boksit genelde $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ olarak tanınmakta ise de, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ şeklinde

yazılmaktadır. Bünyesinde değişebilen miktarlarda hematit, götit, kaolinit, anataz, rutil, ilmenit vs. gibi safsızlıklar içeren boksit, laterik (gibsitik) ve karstik (böhmitik, diasporik) tipte olabilmektedir. Genel olarak boksitin işlenmesi için;

- a) Yaş alkali yöntem (Bayer Prosesi)
- b) Yaş asidik yöntem (düşük pH 'lı yöntem)
- c) Alkali fırınlama yöntemi
- d) Karbotermik fırınlama yöntemi
- e) Elektrolitik yöntem

geliştirilmiş olmasına rağmen, dünyadaki uygulamanın % 95 'lik payını Bayer prosesi oluşturmaktadır (Şekil 4.8). Yukarıda verilen proseslerde boksit tiplerine göre değişebilen ana reaksiyonların amacı, hammaddedeki alüminyumun en fazlasını çözeltiye geçirerek saf alüminyum bileşiklerine dönüşüm verimini yüksek tutmak olmaktadır.



Çözünürleştirme işleminde boksit tipine göre oluşabilen proses farkı Bayer Prosesi'nin de "Amerikan" ve "Avrupa" diye iki değişik şekilde gelişmesine sebep olmuştur. Bu çözünürleştirme işleminden sonra sistemde dekantasyon ve gerekirse katı (kırmızı çamur) sıvı (sodyum alüminat) ayırımı yapılmaktadır. Sıvı kısımda doygunluk derecesinin üzerindeki bir çözünürlükle kalabilen Al(OH)_3 'in metastabilitesi sıcaklık ve aşırı kristal etkenleriyle bozundurulularak bir kısım Al(OH)_3 'in çökmesi sağlanmaktadır. İkinci bir katı sıvı ayırımı yapmak için kullanılan döner vakum filtrelerden sonra ayrılan Al(OH)_3 'in genelde 2/3 'ü aşırı kristali olarak geri döndürülmektedir.

Kalan kısım ise yeterli derecede su ile yıkandıktan sonra mamul $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ü oluşturmak için döner vakum filtrelerden süzölmektedir. Ayrılan sıvı kısım ise konsantre edilerek "kuvvetli Çözelti" adı altında tekrar boksit çözünürleştirme bölümüne verilmektedir. Proseste oluşabilen sodyum hidroksit (NaOH) kayıplarının karşılanması için, kuvvetli çözeltiye gerekli miktarda NaOH ilavesi yapılmaktadır.

Bu proseste halen araştırılan konular arasında;

- a) Kırmızı çamur değerlendirilmesi,
- b) Sodyum hidroksit kayıplarının azaltılabilmesi,
- c) Isı ve kütle dengelerinin optimizasyonu,
- d) Ürünün kimyasal ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi, gibi çalışmalar ağırlık teşkil etmektedir.

Bayer prosesinin dışındaki yöntemler genellikle direkt olarak alümina üretimi için daha elverişli olup, alüminyum hidroksiti yaklaşık iki kat daha pahalıya mal etmektedir. Bayer prosesinin alüminyum hidroksit ürünü gibsidir. Ticari ürün olarak piyasaya sürülen alüminyum hidroksitin nemi % 0,4 civarında olup, tane boyut dağılımı 0,3-80 μm arasındadır. Bu ürünün kalitesini ve dolayısıyla fiyatını belirleyen unsurların başında maddenin Na_2O içeriği gelmektedir. Diğer alüminyum hidroksitlerin saf olarak üretilmesi için çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bayerit eldesi için geliştirilen yöntemlerden en önemlileri;

- a) Sodyum alüminat çözeltisinden karbondioksit geçirilmesi,
- b) Alüminyum veya alüminyum alkoolatların su ile muamelesi,
- c) β -alüminanın sudaki rehidratasyonu gösterilebilir.

Ticari ürün olarak sunulan bayeritin kristal büyüklüğü 1 μm olmasına rağmen bayerit taneleri 30-100 μm 'lik kümeler halindedir. Miktar olarakta az üretilen bayeritten τ -alüminaya geçilerek çeşitli katalizörler yapılabilmektedir. Nordstrandit 'in eldesinde ise alümogel kullanılmaktadır. Kullanım alanı olmayan Nordstranditin ticari bir üretim yöntemi de yoktur. Böhmit eldesi için kullanılan yöntemler arasında;

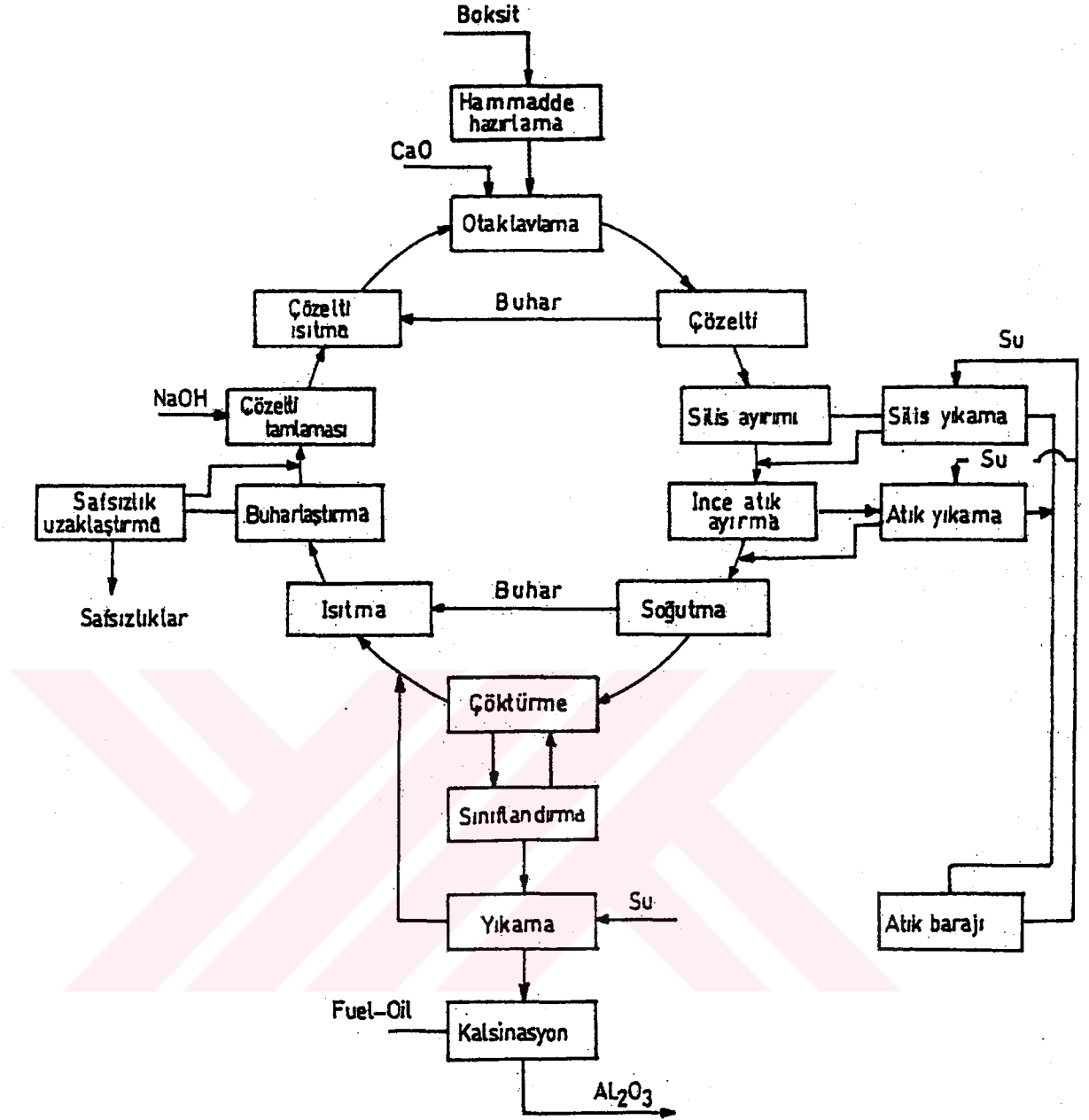
- a) Gibsit, bayerit veya amorfik hidroksitin hidrotermal dehidratasyonu,
- b) Alüminyum metalinin 100 °C 'de buharla muamelesi,
- c) Gibsitin 300 °C 'deki havayla ısıtılması,

teknikleri yer almaktadır. Ticari ürün olarak üretilen böhmitin fiyatı yüksek olup, miktarı azdır. Diaspor ise laboratuarda hidrotermal olarak elde edilmesine karşın, ticari çapta üretilmemektedir. Alümogel ve amorf alüminyum hidroksitler gibsitte sonra en fazla üretilmektedir. 10.000 ton/yıl 'ın üzerinde bir üretime sahip olan bu bileşiklerin eldesinde kullanılan yöntemler arasında;

- a) Alüminyumun anorganik tuzlarına belirli koşullarda asit veya baz katılması,
- b) Bazı alüminyum organik bileşiklerinin hidrolizi, yer almaktadır.

4.1.3. Alüminyum Hidroksitlerin Kullanım Alanları ve Ekonomisi

Gibsit, aşındırıcı olarak diş macunlarında, yanmayı önleyici olarak halı, plastik ve inşaat sanayiinde, antiasit olarak ilaç sanayiinde, pigment olarak kağıt, lastik ve boya sanayiinde kullanım alanı bulabilmektedir. Ayrıca diğer anorganik alüminyum bileşiklerinin üretiminde de kullanılan gibsitin çok önemli bir kullanım alanını da zeolitlerin üretimi oluşturmaktadır. Bayeritten elde edilebilen τ -alüminadan bir seri katalizör üretilmektedir. Nordstranditin fazla kullanım alanı yoktur. Son zamanlarda önemli ölçülerde artan kullanma alanlarına sahip böhmit ileri teknolojilerin kullandığı sol-gel seramikler için gerekli olan düşük sodalı alüminaya geçişi sağlayabilmektedir. Çok ince taneli böhmitin lastik, kağıt, boya ve mürekkepte pigment olarak çok iyi neticeler verdiği bilindiği halde, pahalı olması nedeniyle fazla kullanılamamaktadır. Diaspor, refrakter aşındırıcıların üretiminde kullanılan bazı killerin yapısına girmesine rağmen, şimdiye kadar ticari bir öneme sahip olamamıştır. Alümogel ve amorf alüminyum hidroksitin en yaygın kullanım alanı katalizör üretimidir. İkinci kullanım alanını oluşturan çok çeşitli adsorbantların üretiminde ise artış gözlenmektedir. Bunlar ayrıca ilaç sanayinin kullandığı antiasitlerin yapısına da girmektedir. Alüminyum hidroksitlerin 1976 yılındaki satış fiyatlarından (Çizelge 4.5) ürünlerin önemlilik derecelerinin karşılaştırılması kolayca yapılabilmektedir. (Etüd Grubu Raporları 2 ,1977)



Şekil 4.6 Bayer Prosesi 'nin akım şeması.

Çizelge 4.5 Alüminyum hidroksitlerin 1976 yılındaki fiyatları (DPT, 2001)

Ürün	Fiyat (\$/Ton)
Gipsit	100 – 400
Bayerit	400
Nordstrandit	-
Böhmit	800
Diaspor	-
Alümogel + Amorf Alüminyum Hidroksit	650 - 1.100

Anlaşılabacağı gibi ürünlerdeki kalitenin yükseltilmesi fiyatların artmasına neden olmaktadır.

4.2 Alümina

Alüminyum hidroksitlerin ısıtılmasında (Şekil 4.6, 4.7, 4.8) oluşan fazların genel adı alümina olup, 1000 °C 'in altındakilere “aktifleştirilmiş alümina” denir. 1.150 °C 'in üzerindeki ısıtılmasında ise kalsine edilmiş “ α -Al₂O₃ (korondum)” oluşmaktadır. Bu iki sıcaklık arasındaki fazların adı kalsine edilmiş “ β -alümina” olarak kabul edilmiştir. Kalsine edilmiş α -alüminadan belirli işlemler uygulanarak “kesme (tabular) alümina” ve “erimiş (fused) alümina” elde edilebilmektedir.

4.2.1. Aktifleştirilmiş Alümina (Al₂O₃.nH₂O)

Özellikli alümina kimyasalı olan aktif alümina, alüminyum hidroksitlerin 1.000 °C 'nin altındaki ısıtılmasında oluşan fazların genel adı olup, alüminyum hidroksitin 5 katı fiyatına pazarlanmaktadır (1987 'de 900-1.115 \$/ton). Kullanım alanlarına göre farklı işlemlerin uygulanmasıyla üretilen aktif alüminaların eldesi için genelde; a) alüminyum hidroksitlerin

(α -trihidrat, gibsit, alümogel, amorfik gibi) üretimi; b) kullanım alanının isteğine göre ön şekil verme; c) ısısal işlem; d) son şekil verme; kademelerinden geçilmektedir.(Köroğlu, Yüzer ve Taşcıoğlu, 1993)

Isıl işlemin sıcaklığına bağlı olarak bünyesinde çeşitli miktarlarda ($0 < n < 0,6$) kimyasal bileşim halinde su içeren bu ürün, toz, ince taneler (granül) veya sert yuvarlak gözenekli bilyeler şeklinde kullanıma sürülür. Kimyasal aktivitesi düşük olan ürün, çok önemli bir özellik olan, su alma kapasitesine sahiptir. Bu özelliği belirleyen etkenler ise, ürünün kristal yapısı (α, τ -alümina), gözenek şekli ve yüzey alanıdır. Bu ürünlerin bazı yapısal özellikleri Çizelge 4.6 'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Aktifleştirilmiş alüminaların bazı yapısal özellikleri

Çeşit		Kristal Sistemi	Birim Hücredeki Moleküller	Yoğunluk (g/cm ³)
γ	Gama	Tetragonal	-	3,2
δ	Delta	Ortorombik/Tetragonal	12	3,2
η	Eta	Kübik (spiral)	10	2,5-3,6
θ	Teta	Monoklinik	4	3,56
χ	Çi	Kübik Hekzagonal	10	3,0
κ	Kappa	Hekzagonal	28	3,1-3,3

4.2.1.1 Aktifleştirilmiş Alüminanın Üretimi

ALCOA F-1 olarak piyasaya sunulan aktifleştirilmiş alüminanın eldesi için çöktürme tanklarında oluşan Bayer α -trihidrat kabuklarına kırma, yıkama, 400 °C 'ye kadar ısıtma, tekrar kırma ve eleme işlemleri uygulanmaktadır. Yaklaşık % 6 su içeren bu ürünün yüzey alanı 250 m²/g civarındadır.

Gibsitte hareket edilerek aktifleştirilmiş alümina üretilen bir başka yöntemde ise, döner tanburlarda mekanik presleme kullanılmaktadır.

Alümogel ve amorfik alüminyum hidroksitlerden oluşan kekin ekstrüzyon yoluyla yufka şekline getirilip ısısal işleme tabi tutulması ile de aktif alümina elde edilebilmektedir. Bu yöntemde değişiklik yapılarak, ekstrüzyon yerine kekten tekrar çözeltiye geçme, bu çözeltinin püskürtmeli kurutucuda çok ince toz haline getirme ve preslenme işlemleri uygulanarak yüzey alanı 300-600 m²/g olan aktifleştirilmiş alümina üretilmektedir. Alkoksitten elde edilen bir alümogel'in kurutularak 500 °C'taki ısısal işlem neticesinde saydam aktifleştirilmiş alüminaya geçişi ise B. Yoldaş tarafından patentleşmiştir (Yoldaş, 1976)

Bir başka aktif alümina üretim yönteminde ise gibsit 400-800 °C 'ta hızlı bir aktifleştirme işlemi uygulanmaktadır.

4.2.1.2 Aktifleştirilmiş Alüminanın Kullanımı

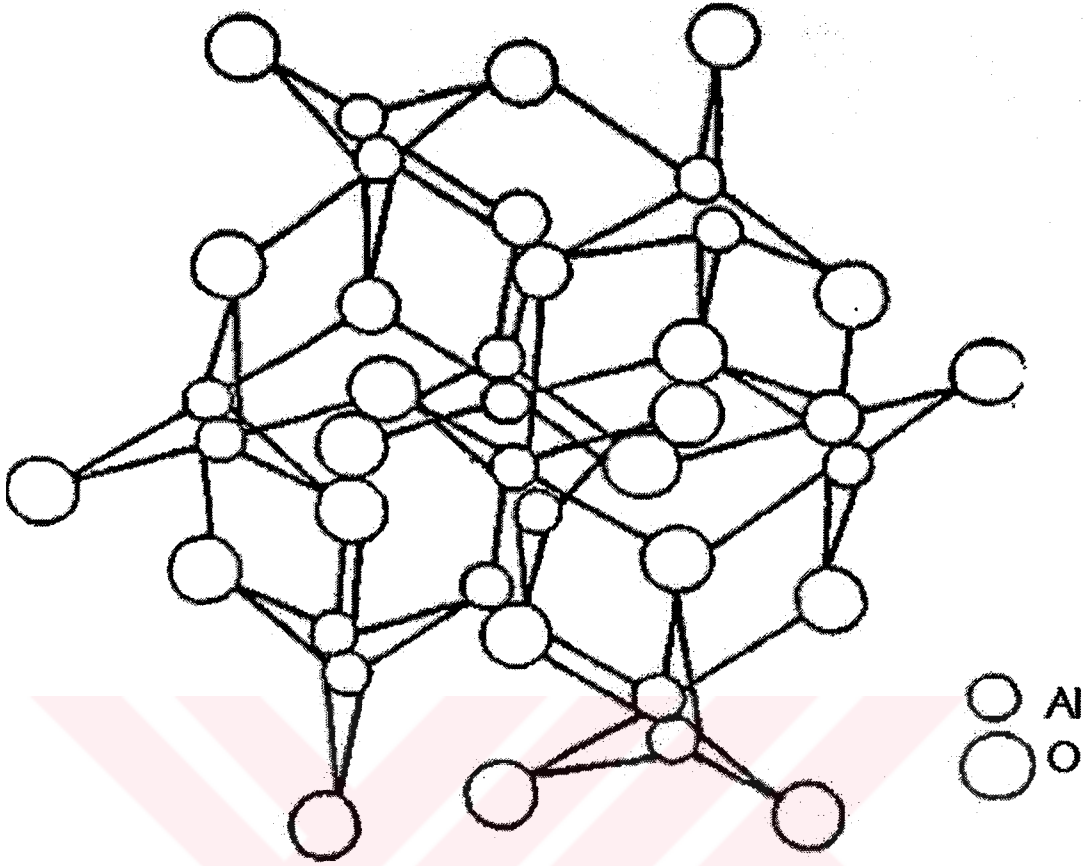
Aktifleştirilmiş alüminanın en önemli ve en geniş kullanım alanını adsorbent ve katalizör sanayi oluşturmaktadır. Bünyesinde önemli miktarda su adsorblayabilen bu ürün 1990 yılında birçok endüstriyel tesislerde 21 çeşit gaz ve 26 adet organik sıvının kurutulmasında kullanılmıştır. Kalsiyum klorür ve silika-jel 'den daha iyi bir nem alıcı olan bu madde gazlardaki rutubeti ppm mertebesine indirmektedir. İçme suyunun mikrobunu öldürmekte kullanılan fluosilikat asidi (H₂SiF₆) 'nin florunu almak için kullanılan aktifleştirilmiş alümina atık sulardaki fosfat, arsenik, anyonik boyalar, kolloidal silika, civa, selenyum ve diğer metalleri de adsorblama özelliğine sahiptir. (Köroğlu, Yüzer ve Taşcıoğlu, 1993)

Aktif alümina gaz ve nem adsorpsiyonunda (Orban, Siklosi and Sigmond,1983), katalizör ve katalizör taşıyıcısı eldesi gibi çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bazı aktif alümina çeşitlerinin atık veya içme sularındaki belirli kirleticilerin (As^{+3} , As^{+5} , PO_4^{-3} , F^{-1}) tutulmasında da başarıyla kullanılabileceği tespit edilmiştir. (Yüzer, Hasanova ve Köroğlu, 1995), aktif alümina içme suyundan, arseniğin adsorpsiyonunda ve uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. (Yan-hua , Tsunenori and Akira 2002), (Jalil and Farooque, 2001). Arsenit ve arsenatın denge ve kinetik adsorpsiyonu aktif alümina ile aydınlatılmıştır. Çünkü aktif alümina güçlü arsenat iyonu seçiciliğine sahiptir. Lin ve Wu çalışmasında kullandığı aktif alüminanın yüzey alanı $115-118 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. (Lin, Wu, 2000), Ayrıca aktif alümina su kaynaklarından florur uzaklaştırılmasında da kullanılmıştır. (Karthikeyan, Meenakshi and Apparao, 1994), aktif alümina sülfat formasyonunda H_2S ve SO_2 'den sülfüre dönüşümü sağlar. (PClark, Dowling and M. Huang, vd. 2002). Ayrıca su arıtımında,gübre endüstrisinde, petrol rafineri tesislerinde, gıda ve ilaç endüstrisinde, mineral yağ üretiminde, soğutucu makine üretiminde kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş alüminanın bir diğer önemli kullanım alanını ise genellikle petrokimya endüstrisinde kullanılan katalizörler (Claus katalizörü, alkollerin dehidratasyon katalizörü, olefinlerin izomerizasyon katalizörü gibi) ve katalizör taşıyıcıları (Co, MoOx, Ni-MoOx, eksoz gazı temizlenmesi ve yüksek oktanlı benzin eldesi için kullanılan Pt-Pd, CrOx, zeolit Y gibi) oluşturmaktadır. (Özsoy, 1996) Ayrıca elektrokimyasal sistem ile aktif alümina sisteminin birleşmesi ile flüorit yeraltı sularından başarılı bir şekilde kaldırılmaktadır. (Lounici and Addour, 1997)

4.2.2 Kalsine Edilmiş α -Alümina

Isısal işlemin son kademesinde oluşabilen α - Al_2O_3 ürünü romboedrik yapılı (Şekil 4.10) beyaz renkli kristal görünümündedir. Yoğunluğu 4.0 g/cm^3 , mohs sertliği 9, ergime noktası $2.055 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $2.980 \text{ }^\circ\text{C}$ olan α -alümina, üstün özelliklere sahip bir doğa harikasıdır. Bu ürünün çeşitli kalitelerini kristal boyut, kalsinasyon sıcaklığı ve Na_2O içeriği gibi özellikler belirlemektedir.



Şekil 4.7 Al_2O_3 (korund) 'un kristal kafesi

4.2.3 Kesme (Tabular) Alümina

Kalsine edilmiş α -alüminadan elde edilen bu ürünün tamamı α -alümina şeklinde olup, çok sert, yoğun, iyi bir ısı geçirici, ısı şoklarına dayanıklı ve yüksek sıcaklıkta dielektrik gücüne sahip bir maddedir. Görünüşte geniş, hegzagonal, uzunlamasına oluşan tablet biçimindeki α - Al_2O_3 kristallerinin ortalama tane boyutu 40-200 μm arasındadır.

4.2.4 Erimiş (Fused) Alümina

Diğer adı sentetik (yapay) korondum olan bu tipin, hareket edilen hammaddeye göre, birkaç ayrı renkte olan şekilleri vardır. Genellikle kahverengi, pembe (yakut kırmızısı veya sentetik yakut) ve beyaz renklerde piyasaya sürülen erimiş alüminanın en önemli özelliği aşındırıcı olmasıdır.

4.2.5 Kalsine Edilmiş B-Alümina

Bu tip alüminanın yapısında çeşitli oksitler (N_2O , K_2O , CaO , SrO , BaO , LiO gibi) (Çizelge 4.9) yer alabilmekte ise de, günümüzde yalnız kalsine edilmiş sodyum alüminanın ticari değeri bulunmaktadır.

4.2.6 Alümina Ekonomisi

Çeşitli tipteki alüminaların A.B.D 'deki fiyatları Çizelge 4.10 'da verilmiştir. Alümina ürünlerin vatani olan Kuzey Amerika'nın ilerleyen yıllardaki üretimi düşerken, Japonya ve Avrupa ülkelerinde artış söz konusudur.

Çizelge 4.7 Alümina ürünlerinin A.B.D 'deki fiyatları

Sıra No	Ürün Adı	Üretim (ton/yıl)	Birim (\$/kg)
1	Aktifleştirilmiş Alümina	20.000 25.000	0,9-1,25
2	Kalsine Edilmiş alfa-Alümina a) Düşük Soda lı b) Ekstra saf	-	0.41-0.55 1.21-1.98
3	Kesme Alümina	0,5	
4	Erimiş Alümina	20.000	-
5	Kalsine Edilmiş β -Alümina	-	-

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar; deney programını, çalışmada kullanılan numunenin kaynağını, bu numunenin hazırlanmasını ve aktifleştirilmesini içermektedir.

5.1 Deney Programı

Bu çalışmanın amacı; Konya'nın Seydişehir ilçesinde bulunan Alüminyum Fabrikası'ndan katı atık olarak atılan alüminyum hidroksit $[Al(OH)_3]$ veya $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ kabuğundan aktif alümina üretim imkanlarının araştırılmasıdır. Yapılan çalışmanın birinci aşamasında numunenin, kimyasal analiz, X-Işınlı difraksiyonu, DTA-TG Analizi ve Elektron Mikroskopu incelemesi yapılarak karakteri tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, temsili numunenin kırma, eleme, değişik asitlerle aktifleştirme, değişik sıcaklıklarda ısıtma işlemi ve bu işlemler sonucu elde edilen ürünlerin karakterizasyon çalışmalarını kapsamaktadır.

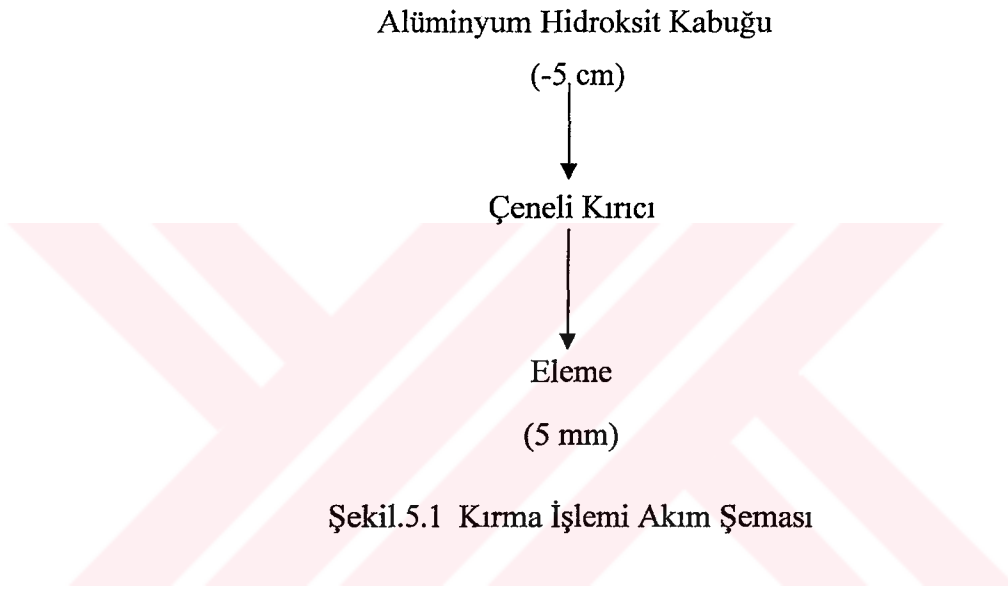
5.2 Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Çalışmada kullanılan alüminyum hidroksit kabuğu numunesi Eti Alüminyum A.Ş. Genel Müdürlüğü'ne bağlı Alümina Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Fabrikanın yaklaşık 15 m çap ve 30 m yüksekliğindeki hidrat çöktürücülerin iç yüzeyine zamanla proses gereği, 0,5 - 1 m kalınlıkta bir kabuk tabakası teşekkül etmektedir. Daha önceleri, devre dışı bırakılarak çöktürücü iç yüzeyinin temizlenmesinde açığa çıkan atık bloklarının yükleme, taşınma, kırma, öğütme, eleme gibi ek işlemlerden sonra sisteme geri beslenmiştir. Sistemde meydana gelen mekanik sorunlar yüzünden, alüminyum hidroksit kabuğu kırmızı çamur barajına atılmaktadır.

5.3 Deney numunelerinin hazırlanması

5.3.1 Kırma ve Eleme

Alınan temsili numune 40 kg 'dır. Malzeme fabrikanın laboratuvarındaki çeneli kırıcıda, boğaz açıklığı en az olacak şekilde kırılmıştır. Kırma işlemi akım şeması Şekil 5.1. 'de verilmiştir.



Şekil.5.1 Kırma İşlemi Akım Şeması

Çeneli kırıcıda kırılan alüminyum hidroksit kabuğu, 5 mm açıklıklı elekten elenmiş, elek üstü çeneli kırıcıda tekrar kırılmıştır. Kırıcıda ikinci kez kırılan elek üstü malzeme tekrar aynı elekten elenmiştir. Bu işlem alüminyum hidroksit kabuğunun tümü 5 mm altına kırılncaya kadar sürmüştür. Bu işlem sonrası numune, “numune bölücü” ile bölünerek çeşitli amaçlar için kullanılmak üzere çok sayıda temsili numuneye ayrılmıştır. Bu temsili numunelerden birisi laboratuvar tip titreşimli elekte 5; 3; 1; 0,4; 0,2; 0,1; 0,05 mm elekler kullanılarak analize tabi tutulmuştur. Bu elek analizi sonucunda 0,05 mm altı, 0,05-0,1 mm; 0,1-0,2 mm; 0,2-0,4 mm; 0,4-1 mm; 1-3mm; 3-5mm; ve +5 mm elek fraksiyonları elde edilmiştir.

5.3.2 Aktifleştirme

Alüminyum hidroksit (alüminyum trihidrat) kabuğu numunelerini aktifleştirmek için çeşitli asitler kullanılmış ve farklı ısı derecelerinde kalsine edilmiştir.

5.3.2.1 Asit İle Aktifleştirme

Asit ile aktifleştirmeye ön aktivasyon da denir. Birinci grup deneylerde sadece, nitrik asit (HNO_3), hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır. İkinci grup deneylerde ise asitler aralarında farklı oranda karışım kullanılarak, aktifleştirme sağlanmıştır. Ayrıca asitler +0,05-0,1 ; +0,1-0,2 mm; +0,4-1,0 mm ; +70 μm farklı boyutlardaki numuneler kullanılmıştır.

5.3.2.2 Isıl İşlem İle Aktifleştirme

Isıl işlem deneyleri dört grupta yapılmıştır. Deneyde Heraeus Tipi fırın kullanılmıştır.

Birinci grup deneyde temsili numune, +0,4-1,0 mm ; +0,1-0,2 mm tane boyutunda ön aktivasyon yapılmadan direkt olarak 600 °C 'de 1 saat süreyle bekletilmiştir.

İkinci grup deneyde numune, 0,4-1,0 mm ; +0,1-0,2 mm tane boyutunda ön aktivasyon yapılmadan 500 °C 'de 1 saat bekletildi, daha sonra sıcaklık 15 dakika sonra 600 °C 'ye çıkartıldı ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildi, daha sonra sıcaklık 15 dakika sonra 700 °C 'ye çıkartıldı ve bu sıcaklıkta da 1 saat bekletildi. .

Üçüncü grup deneyde numune, +0,05-0,1 mm ; +0,1-0,2 mm; +0,2-0,4 mm ;+1,0-3,0 mm tane boyutunda ön aktivasyon yapılmadan direkt olarak 390 °C 'de 1,2,3 ve 4 saat bekletildi.

Dördüncü grup deneyde numune, +0,1-0,2 mm; +0,2-0,4 mm ;+1,0-3,0 mm tane boyutunda ön aktivasyon yapılarak, 300 - 380 - 500 - 560 °C 'de ısıtılma işlemi ile kalsine edilerek aktifleştirme çalışması yapılmıştır.

Çizelge 5.1 Kabuk Numunesinin Kimyasal Analizi

Al ₂ O ₃	% 63,76
Fe ₂ O ₃	% 1,13
SiO ₂	% 0,44
TiO ₂	% 0,0053
Na ₂ O	% 0,31
Nem (110 °C)	% 10,50
Kızdırma Kaybı (1100 °C)	% 34,67

5.3.3 Tane Boyut Dağılımı

10 cm ve üzeri alınan cevher, deneylerde kullanılmak üzere, boğaz açıklığı en aza indirilmiş, ve laboratuvar tipi çeneli kırıcıda kırılarak boyutu düşürülmüştür. Daha sonra 5; 3; 1; 0,4; 0,2; 0,1; 0,05 mm 'lik elekler kullanılarak boyutlar sınıflandırılmış ve boyut dağılımı çıkarılmıştır.

Çizelge 5.2 Çeneli kırıcıda kırılmış cevherin elek dağılımı

BOYUT (mm)	MİKTAR		
	(%)	Σ % Elek Altı	Σ % Elek Üstü
+5	30,1	30,1	100
-5 + 3	16,9	47,0	69,9
-3 + 1	14,1	61,1	53,0
-1 + 0,4	19,2	80,3	38,9
-0,4 + 0,2	7,5	87,8	19,7
-0,2 + 0,1	4,6	92,4	12,2
-0,1 + 0,05	4,1	96,5	7,6
-0,05	3,5	100	3,5
TOPLAM	100		

5.4 Asit ve Isıl Aktivasyon Deneyleri

Alüminyum hidroksit kabuğunu aktifleştirmek için çok çeşitli parametreler kullanarak deneyler yapılmıştır ve bu deneylerin genel akım şemaları verilmiştir.

a) Deney - 1

Kullanılan Malzemeler : +5 mm boyutunda 20,1775 g numune. 120 cc 1 N HNO₃

Numune (20,1775 g)

120 cc 1 N HNO₃

1 saat karıştırma
(10 dk. aralıklarla)

1. Katı-Sıvı Ayırımı

Katı Kısım
(150 cc saf su ilavesi)

Süzme

Oda Sıcaklığında Bekletme

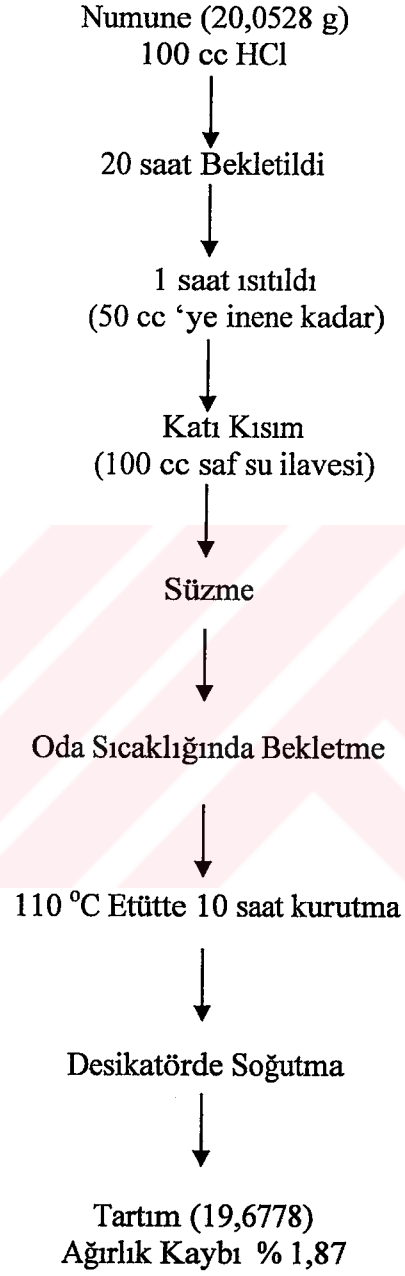
110 °C Etütte 10 saat kurutma

Desikatörde Soğutma

Tartım (20,0395)
Ağırlık Kaybı % 0,68

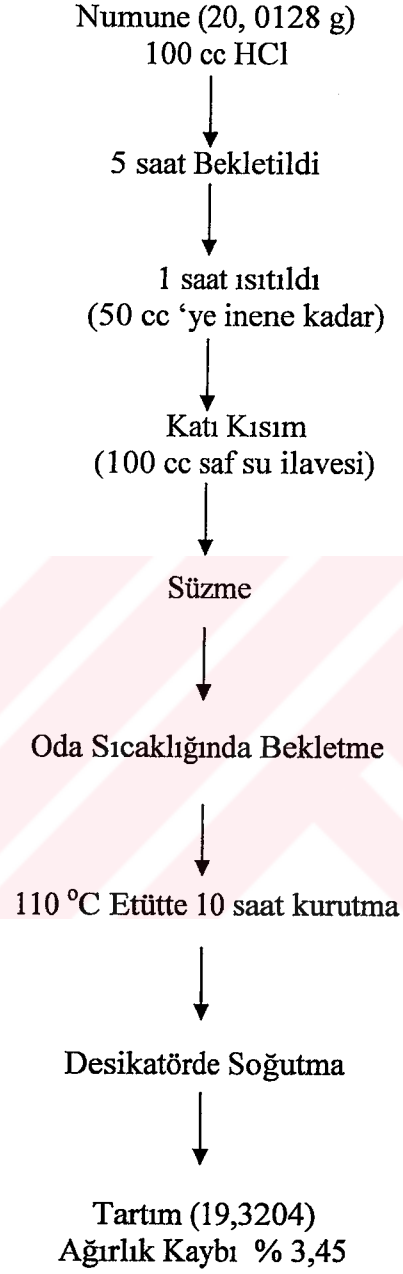
b) Deney - 2

Kullanılan Malzemeler : +0,4 mm boyutunda 20,0528 g numune. 100 cc HCl



c) Deney - 3

Kullanılan Malzemeler : +0,1 mm boyutunda 20,0128 g numune. 100 cc HCl



d) Deney - 4

Kullanılan Malzemeler : +0,1 mm boyutunda 20,0092 g numune.

100 cc HCl + 20 cc HNO₃

Numune (20,0092 g)
100 cc HCl + 20 cc HNO₃

↓
1 saat ısıtıldı
(25 cc 'ye inene kadar)

↓
Katı Kısım
(100 cc saf su ilavesi)

↓
Süzme

↓
Oda Sıcaklığında Bekletme

↓
110 °C Etütte 10 saat kurutma

↓
Desikatörde Soğutma

↓
Tartım (12,351)
Ağırlık Kaybı % 38,27

e) Deney - 5

Kullanılan Malzemeler : +0,4 mm boyutunda 20,7020 g numune.

100 cc HCl + 20 cc HNO₃

Numune (20,7020 g)
100 cc HCl + 20 cc HNO₃

↓
1 saat ısıtıldı
(20 cc 'ye inene kadar)

↓
Kati Kısım
(100 cc saf su ilavesi)

↓
Süzme

↓
Oda Sıcaklığında Bekletme

↓
110 °C Etütte 10 saat kurutma

↓
Desikatörde Soğutma

↓
Tartım (18,8680)
Ağırlık Kaybı % 23,62

f) Deney - 6

Kullanılan Malzemeler :

+0,4 mm boyutunda 5,0427 g numune.

+0,1 mm boyutunda 5,0019 g numune.

+0,5 mm boyutunda 20,0395 g numune.

Numuneler 600 °C sıcaklıkta Heraeus tipi fırında 2 saat ısı aktivasyona tabi tutuldu.

g) Deney - 7

Kullanılan Malzemeler : +0,4 mm boyutunda 20,9443 g numune.

+0,1 mm boyutunda 20,0068 g numune.

(1/6) Oranında 100 ml HCl/H₂SO₄

Numune (20,7020 g)
100 ml HCl/H₂SO₄

↓
1 saat ısıtıldı
(20 cc 'ye inene kadar)

↓
Katı Kısım
(Sülfatlaştı)

Numune (20,7020 g)
100 ml HCl/H₂SO₄

↓
1 saat ısıtıldı
(20 cc 'ye inene kadar)

↓
Katı Kısım
(Sülfatlaştı)

g) Deney – 8

Kullanılan Malzemeler :

+0,1 mm boyutunda 10,0060 g numune.

+0,4 mm boyutunda 13,0648 g numune.

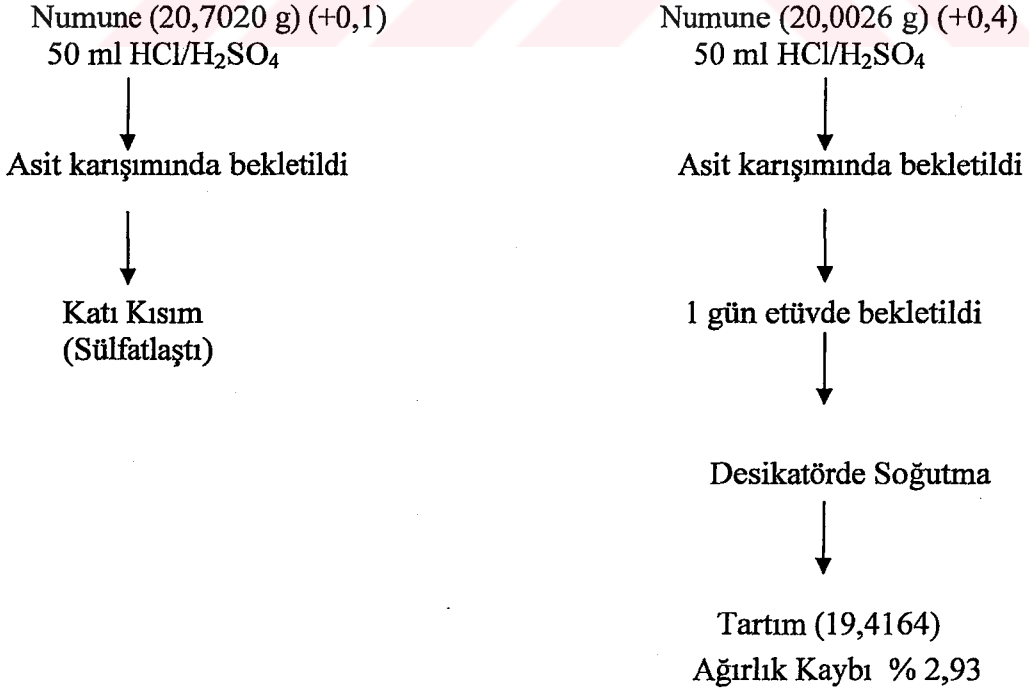
Numuneler 500, 600, 700 °C sıcaklıkta Heraeus tipi fırında 1 ‘er saat ısı aktivasyona tabi tutuldu.

h) Deney – 9

Kullanılan Malzemeler : +0,4 mm boyutunda 20,0026 g numune.

+0,1 mm boyutunda 20,0002 g numune.

(1/6) oranında 50 ml HCl/H₂SO₄



1) Deney – 10

Kullanılan Malzemeler :

100 ml HCl asit aktivasyonu uygulanmış +0,1 mm boyutunda numune.

100 ml HCl asit aktivasyonu uygulanmış +0,4 mm boyutunda numune.

100 cc HCl + 20 cc HNO₃ asit aktivasyonu uygulanmış +0,1 mm boyutunda numune.

100 cc HCl + 20 cc HNO₃ asit aktivasyonu uygulanmış +0,4 mm boyutunda numune.

50 ml HCl/H₂SO₄ asit aktivasyonu uygulanmış +0,4 mm boyutunda numune.

Numuneler 500 °C sıcaklıkta Heraeus tipi fırında 2 saat ısı aktivasyona tabi tutuldu.

i) Deney – 11

Kullanılan Malzemeler :

+0,2 mm boyutunda, ön aktivasyon uygulanmamış numune, 390 °C sıcaklıkta Heraeus tipi fırında 1 saat süreyle ısı aktivasyona tabi tutuldu.

+0,05 mm boyutunda, ön aktivasyon uygulanmamış numune, 390 °C sıcaklıkta Heraeus tipi fırında 1 saat süreyle ısı aktivasyona tabi tutuldu.

+0,2 mm boyutunda, ön aktivasyon uygulanmamış numune, 390 °C sıcaklıkta Heraeus tipi fırında 2 saat süreyle ısı aktivasyona tabi tutuldu.

+0,05 mm boyutunda, ön aktivasyon uygulanmamış numune, 390 °C sıcaklıkta Heraeus tipi fırında 2 süreyle saat ısı aktivasyona tabi tutuldu.

+0,2 mm boyutunda, ön aktivasyon uygulanmamış numune, 390 °C sıcaklıkta Heraeus tipi fırında 3 saat süreyle ısı aktivasyona tabi tutuldu.

+0,05 mm boyutunda, ön aktivasyon uygulanmamış numune, 390 °C sıcaklıkta Heraeus tipi fırında 3 saat süreyle ısı aktivasyona tabi tutuldu.

+0,2 mm boyutunda, ön aktivasyon uygulanmamış numune, 390 °C sıcaklıkta Heraeus tipi fırında 4 saat süreyle ısıtılma aktivasyona tabi tutuldu.

+0,05 mm boyutunda, ön aktivasyon uygulanmamış numune, 390 °C sıcaklıkta Heraeus tipi fırında 4 saat süreyle ısıtılma aktivasyona tabi tutuldu.

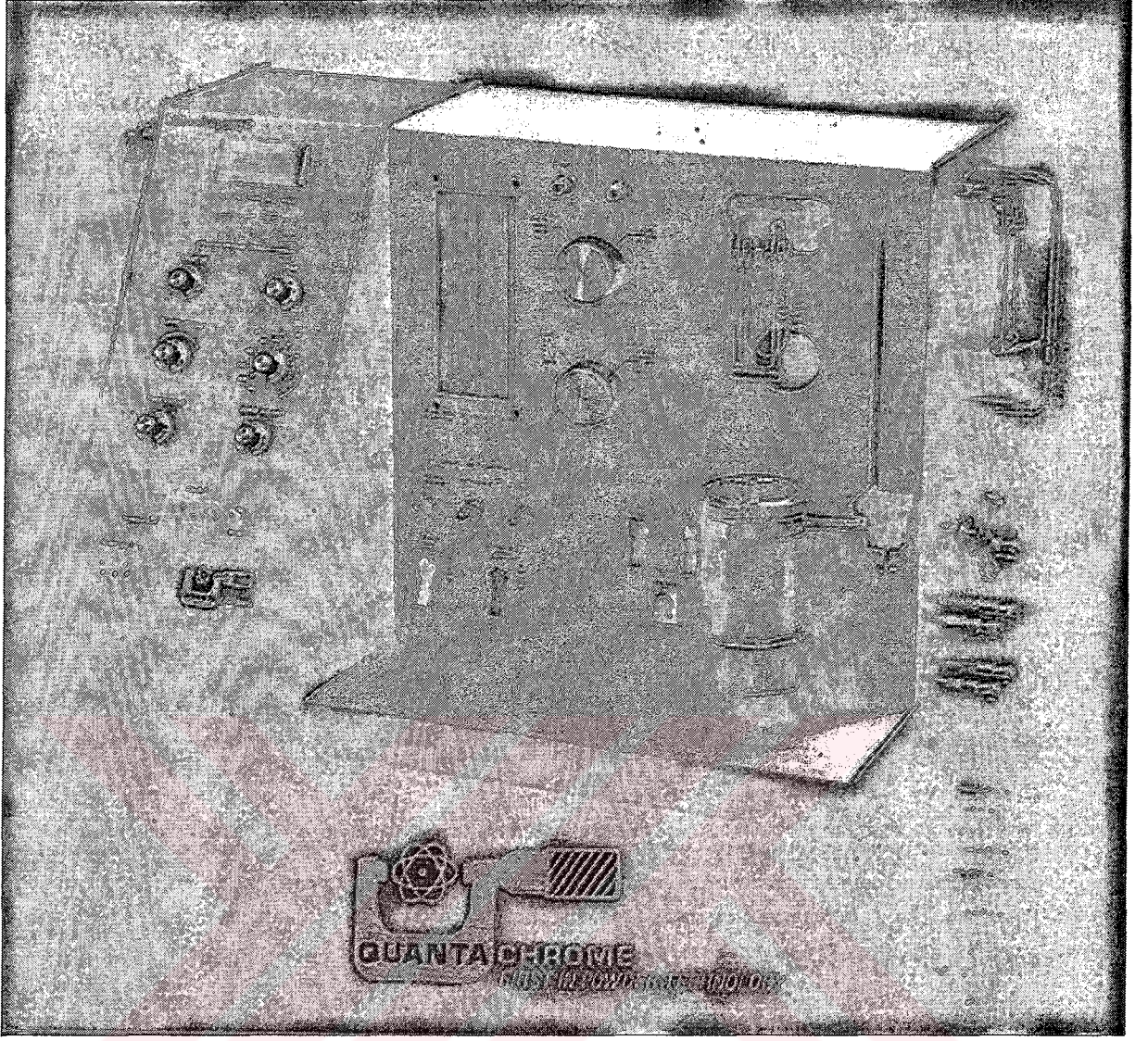
5.5 Asit Ve Isıl Aktivasyonu Yapılan Numunelerin Yüzey Alanlarının Ölçülmesi

5.5.1 Yüzey Alanı Ölçüm Deneyleri

Yüzey alanı ölçüm deneyleri, İTÜ Maden Fakültesi laboratuvarında mevcut, B.E.T. (Brunauer, Emmet ve Teller) teorisiyle çalışan MONOSORB yüzey alanı ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Yüzey alanı ölçümünde numune yüzeyine adsorbe olmuş mikroporlardaki sıvı veya gaz kaparımlarının desorpsiyonunu sağlamak amacıyla yapılan ön ısıtma işlemi ise “Thermoflow Degasser” marka numune istasyonunda gerçekleştirilmiştir. Monosorb katı yüzeyine adsorblanan gaz miktarını ölçmektedir. Ölçüm, nitrojen ve helyumdan oluşan adsorbate ve inert taşıyıcı gaz karışımının ısıtılma iletkenlik değişiminin saptanması esasına dayanmaktadır.

B.E.T. teorisiyle çalışan MONOSORB cihazının kullanımında, numune miktarının yüzey alanına önemli bir etkisinin olmadığı, numunelerin boyutları ve ön ısıtma işlemi sırasında uygulanan sıcaklıklar ile yüzey alanı arasında ise doğrusal bir ilişki olduğu belirtilmiştir. (Firat, 1998)

MONOSORB cihazında farklı tane boyutlarına ve farklı aktivasyona sahip 25 adet ölçüm gerçekleştirilmiştir. Malzemenin cinsine ve ölçülecek miktara göre ölçüm süreleri değiştiği gözlenmiştir. Alüminyum hidroksit kabuğu olan numune için her bir ölçüm en az 25 dk ile 45 dk arasında değişmiştir.



Şekil 5.2 BET teorisiyle çalışan monosorb yüzey alanı ölçüm cihazı.

Çizelge 5.3 Yapılan deneysel çalışmaların açıklaması ve yüzey alanı sonuçları.

Deney no	Tane Boyutu	Açıklama	Yüzey Alanı (m ² /g)
1	+ 0,1 - 0,2	100 cc HCl ile asit aktivasyonu uygulanmıştır.	45
2	+ 0,4 – 1,0	100 cc HCl ile asit aktivasyonu uygulanmıştır.	40
3	+ 0,1 - 0,2	100 cc HCl + 20 cc HNO ₃ ile asit aktivasyonu uygulanmıştır.	85
4	+ 0,4 – 1,0	100 cc HCl + 20 cc HNO ₃ ile asit aktivasyonu uygulanmıştır.	75
5	+ 0,1 - 0,2	600 °C 'de 1 saat süresince ısı aktivasyon uygulanmıştır.	178
6	+ 5,0 – 6,0	600 °C 'de 1 saat süresince ısı aktivasyon uygulanmıştır.	Yüzey alanı gelişmemiştir.
7	+ 0,4 – 1,0	600 °C 'de 1 saat süresince ısı aktivasyon uygulanmıştır.	167
8	+ 0,4 – 1,0	Her bir 500 - 600 - 700 °C 'de 1 saat süresince ısı aktivasyon uygulanmıştır.	189

9	+ 0,1 - 0,2	Her bir 500-600-700 °C 'de 1 saat süresince ısı aktivasyon uygulanmıştır.	173
10	+ 0,4 – 1,0	50 ml (1/6) HCl/H ₂ SO ₄ ile asit aktivasyonu uygulanmıştır.	Yüzey alanı gelişmemiştir.
11	+ 0,1 - 0,2	100 cc HCl asit ile ön aktivasyondan sonra 500 °C 'de 2 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	195
12	+ 0,1 - 0,2	100 cc HCl + 20 cc HNO ₃ asit ile ön aktivasyondan sonra 500 °C 'de 2 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	189
13	+70 (µm)	100 cc HCl + 20 cc HNO ₃ asit ile ön aktivasyondan sonra 500 °C 'de 2 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	199
14	+ 0,4 – 1,0	500 °C 'de 2 saat süresince ısı aktivasyon uygulanmıştır.	139
15	+ 0,4 – 1,0	100 cc 1 N HCl asit ile ön aktivasyondan sonra 500 °C 'de 2 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	201
16	+ 0,4 – 1,0	500 °C 'de 2 saat süresince ısı aktivasyon uygulanmıştır.	188

17	+ 0,1 - 0,2	500 °C 'de 2 saat süresince ısıtıl aktivasyon uygulanmıştır.	205
18	+ 0,2 - 0,4	390 °C 'de 1 saat süresince ısıtıl aktivasyon uygulanmıştır.	147
19	+ 0,05 - 0,1	390 °C 'de 1 saat süresince ısıtıl aktivasyon uygulanmıştır.	218
20	+ 0,2 - 0,4	390 °C 'de 2 saat süresince ısıtıl aktivasyon uygulanmıştır.	190
21	+ 0,05 - 0,1	390 °C 'de 2 saat süresince ısıtıl aktivasyon uygulanmıştır.	166
22	+ 0,2 - 0,4	390 °C 'de 3 saat süresince ısıtıl aktivasyon uygulanmıştır.	191
23	+ 0,05 - 0,1	390 °C 'de 3 saat süresince ısıtıl aktivasyon uygulanmıştır.	181
24	+ 0,2 - 0,4	390 °C 'de 3 saat süresince ısıtıl aktivasyon uygulanmıştır.	159
25	+ 0,05 - 0,1	390 °C 'de 3 saat süresince ısıtıl aktivasyon uygulanmıştır.	202

26	+ 0,2 - 0,4	60 cc HCl + 20 cc HNO ₃ asit ile ön aktivasyondan sonra 300 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	162
27	+ 0,2 - 0,4	60 cc HCl + 20 cc HNO ₃ asit ile ön aktivasyondan sonra 390 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	211
28	+ 0,2 - 0,4	60 cc HCl + 20 cc HNO ₃ asit ile ön aktivasyondan sonra 560 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	175
29	+ 0,4 - 1,0	60 cc HCl + 20 cc HNO ₃ asit ile ön aktivasyondan sonra 300 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	113
30	+ 0,4 - 1,0	60 cc HCl + 20 cc HNO ₃ asit ile ön aktivasyondan sonra 390 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	184
31	+ 0,4 - 1,0	60 cc HCl + 20 cc HNO ₃ asit ile ön aktivasyondan sonra 560 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	193
32	+1,0 - 3,0	60 cc HCl + 20 cc HNO ₃ asit ile ön aktivasyondan sonra 300 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	92
33	+1,0 - 3,0	60 cc HCl + 20 cc HNO ₃ asit ile ön aktivasyondan sonra 390 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	125
34	+1,0 - 3,0	60 cc HCl + 20 cc HNO ₃ asit ile ön aktivasyondan sonra 560 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	106

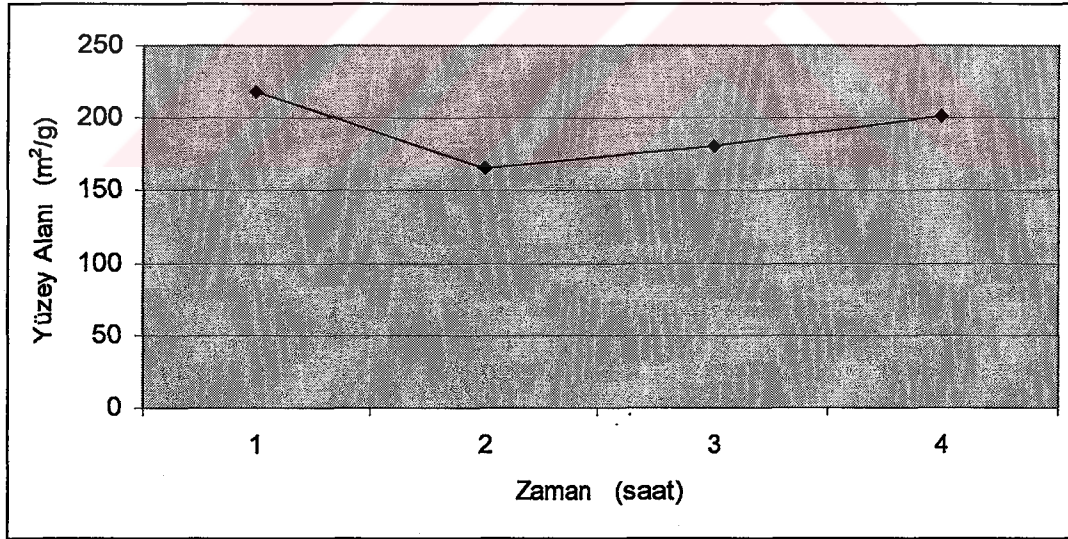
35	+ 0,2 - 0,4	125 cc Saf Su + 75 cc H ₂ SO ₄ asit ile ön aktivasyondan sonra 300 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	115
36	+ 0,2 - 0,4	125 cc Saf Su + 75 cc H ₂ SO ₄ asit ile ön aktivasyondan sonra 390 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	170
37	+ 0,2 - 0,4	125 cc Saf Su + 75 cc H ₂ SO ₄ asit ile ön aktivasyondan sonra 560 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	130
38	+ 0,4 - 1,0	125 cc Saf Su + 75 cc H ₂ SO ₄ asit ile ön aktivasyondan sonra 300 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	105
39	+ 0,4 - 1,0	125 cc Saf Su + 75 cc H ₂ SO ₄ asit ile ön aktivasyondan sonra 390 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	121
40	+ 0,4 - 1,0	125 cc Saf Su + 75 cc H ₂ SO ₄ asit ile ön aktivasyondan sonra 560 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	160
41	+1,0 - 3,0	125 cc Saf Su + 75 cc H ₂ SO ₄ asit ile ön aktivasyondan sonra 300 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	95
42	+1,0 - 3,0	125 cc Saf Su + 75 cc H ₂ SO ₄ asit ile ön aktivasyondan sonra 390 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	150
43	+1,0 - 3,0	125 cc Saf Su + 75 cc H ₂ SO ₄ asit ile ön aktivasyondan sonra 560 °C 'de 1 saat süre ile ısı aktivasyon uygulanmıştır.	117

5.6 Asit ve Isıl Aktivasyonun Oluşturduğu Yüzey Alanlarının Karşılaştırılması

Aktifleştirme deneylerinde yapılan çalışmaların belirli ortak parametrelere göre karşılaştırılmasını içerir.

Çizelge 5.4 (+ 0,05 - 0,1 mm) tane boyutlu numunelerin yüzey alanı ile karşılaştırılması.

Deney No	Tane Boyutu	Asit Aktivasyonu	Isı Aktivasyonu	Yüzey Alanı (m ² /g)
19	+ 0,05 - 0,1	-	390 °C 'de 1 saat	218
21	+ 0,05 - 0,1	-	390 °C 'de 2 saat	166
23	+ 0,05 - 0,1	-	390 °C 'de 3 saat	181
25	+ 0,05 - 0,1	-	390 °C 'de 4 saat	202

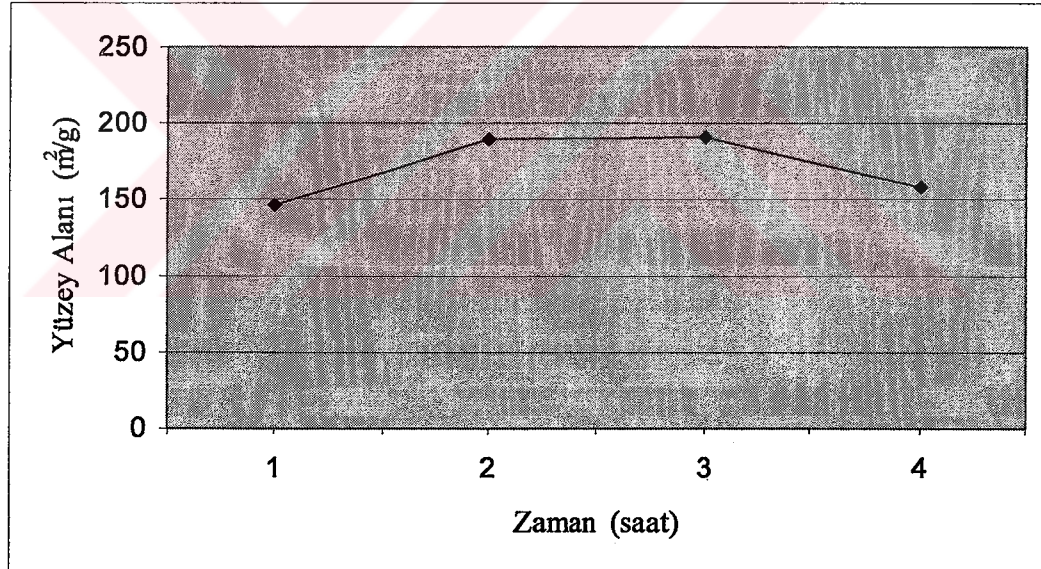


Şekil 5.3 +0,05 – 0,1 mm tane boyutlu numunenin yüzey alanı – zaman grafiği.

+0,05 – 0,1 tane boyutlu numune 390 °C 'de ısıl aktivasyona tabi tutulunca, 1. saatte yüzey alanının en yüksek seviyede olduğu, 2. saatte yüzey alanı daha düştüğü ve kalsine işlemi 3. ve 4. saate kadar uzatılınca, yüzey alanının arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 5.5 (+ 0,2 - 0,4 mm) tane boyutlu numunelerin karşılaştırılması.

Deney No	Tane Boyutu	Asit Aktivasyonu	Isı Aktivasyonu	Yüzey Alanı (m ² /g)
18	+ 0,2 - 0,4	-	390 °C 'de 1 saat	147
20	+ 0,2 - 0,4	-	390 °C 'de 2 saat	190
22	+ 0,2 - 0,4	-	390 °C 'de 3 saat	191
24	+ 0,2 - 0,4	-	390 °C 'de 4 saat	159

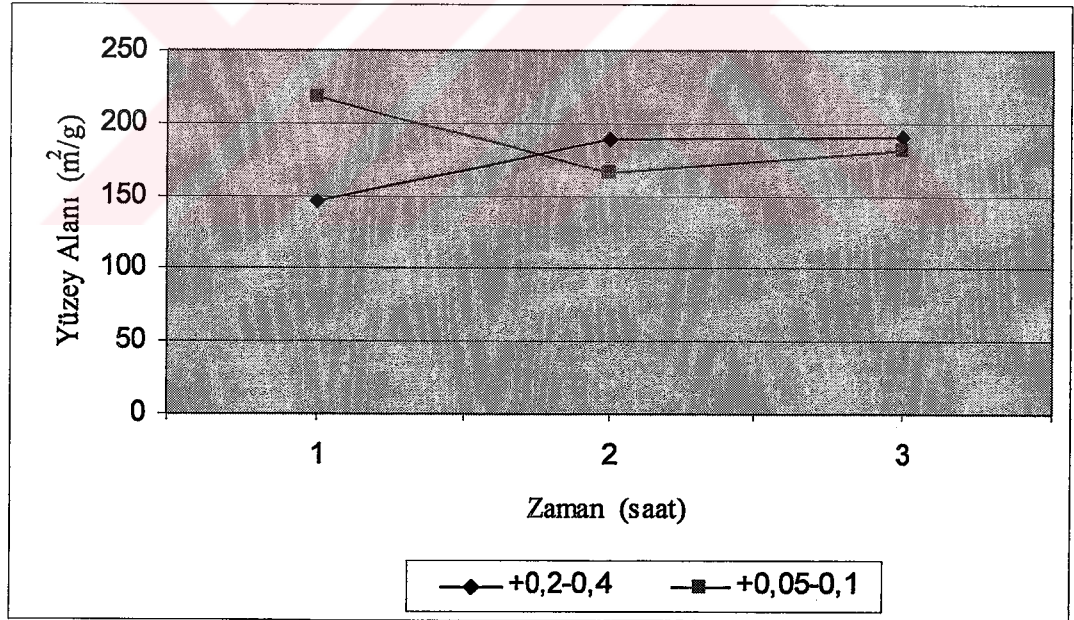


Şekil 5.4 +0,2 – 0,4 mm tane boyutlu numunenin yüzey alanı – zaman grafiği.

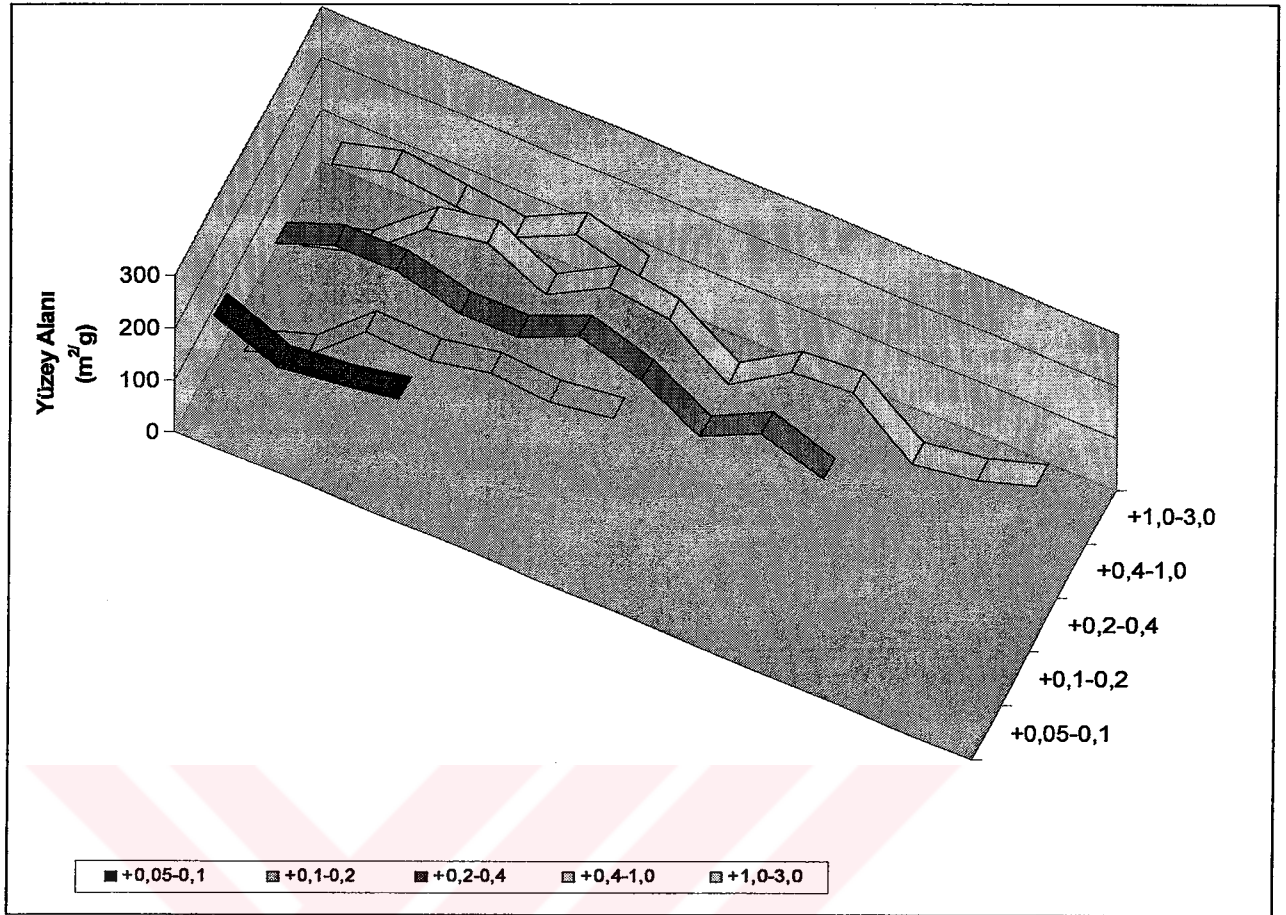
+0,2 – 0,4 tane boyutlu numune 390 °C 'de ısı aktivasyonuna tabi tutulunca, 1. saatte yüzey alanının en yüksek düşük seviyede olduğu, 2. ve 3. saatte yüzey alanı daha arttığı ve kalsine işlemi 4. saate kadar uzatılınca, yüzey alanının azaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 5.6 390 °C 'deki ısı aktivasyonlu numunelerin karşılaştırılması.

Deney No	Tane Boyutu	Asit Aktivasyonu	Isı Aktivasyonu	Yüzey Alanı (m ² /g)
19	+ 0,05 - 0,1	-	390 °C 'de 1 saat	218
22	+ 0,2 - 0,4	-	390 °C 'de 3 saat	191
12	+ 0,2 - 0,4	-	390 °C 'de 2 saat	189
23	+ 0,05 - 0,1	-	390 °C 'de 3 saat	181
21	+ 0,05 - 0,1	-	390 °C 'de 2 saat	166
18	+ 0,2 - 0,4	-	390 °C 'de 1 saat	147



Şekil 5.5 (+0,05-0,1 mm) ve (+0,2 – 0,4 mm) tane boyutlu numunelerin yüzey alanı – zaman grafiği.



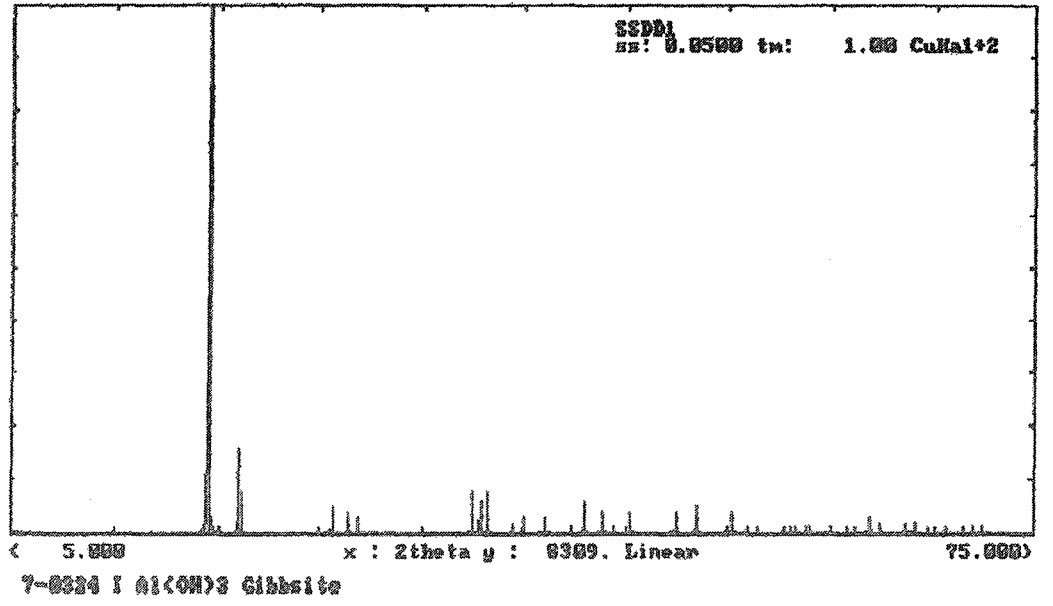
Şekil 5.6 (0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 1,0 mm) tane boyutundaki numunelerin yüzey alanı - tane boyutu - deney adeti grafiği.

(0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 1,0 mm) tane boyutundaki numunelerden, deneylerde en çok +0,4-1,0 mm boyutuyla ikinci olarak +0,2-0,4 mm boyutundaki numuneler kullanılmıştır. Ayrıca bu numunelerin üçüncü boyutunda yüzey alanları gösterilmektedir.

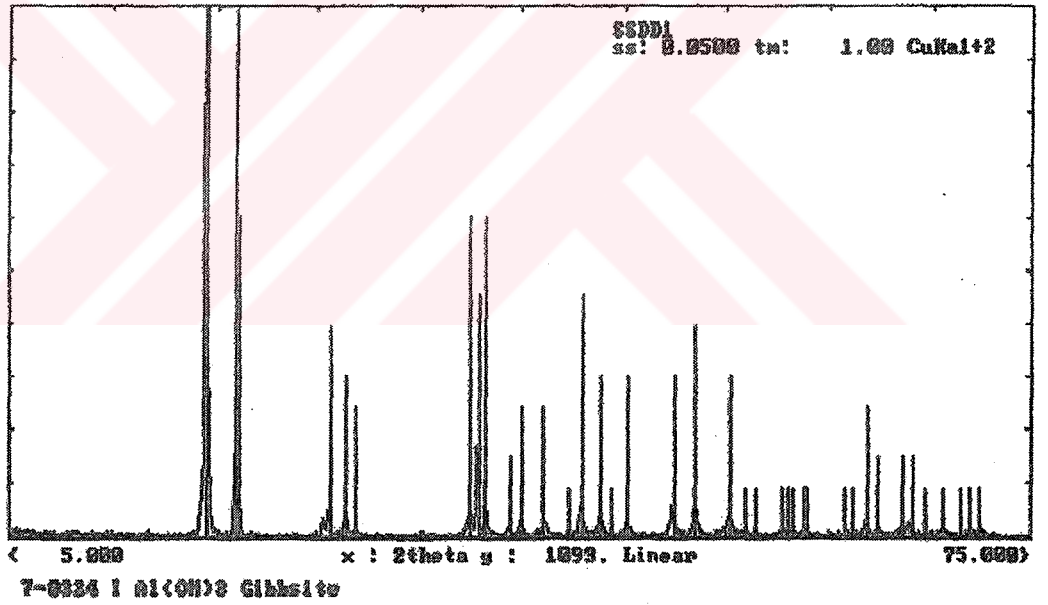
5.7 X - Işınları Difraksiyon Analizi

Eti Alüminyum A.Ş. laboratuvarında, alüminyum hidroksit kabuğu, x-ışınları difraksiyon analizi sonucunda elde edilen difraksiyon paterni Şekil 5.3 'de verilmiştir.

Şekil 5.3 'de verilen XRD verilerin incelenmesi sonucu temsili numunenin; $\text{Al}(\text{OH})_3$ Gibsit minerali olduğu görülmüştür. Diğer mineraller gibsit mineralinin verdiği pikin (%300) büyüklüğü dolayısıyla görünmeyecek kadar azdır.

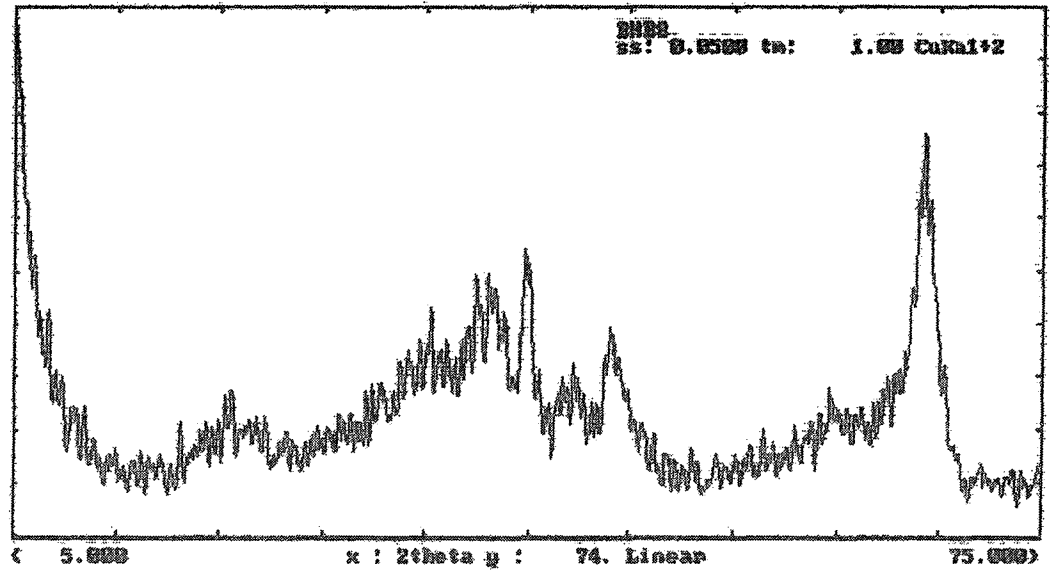


?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> N

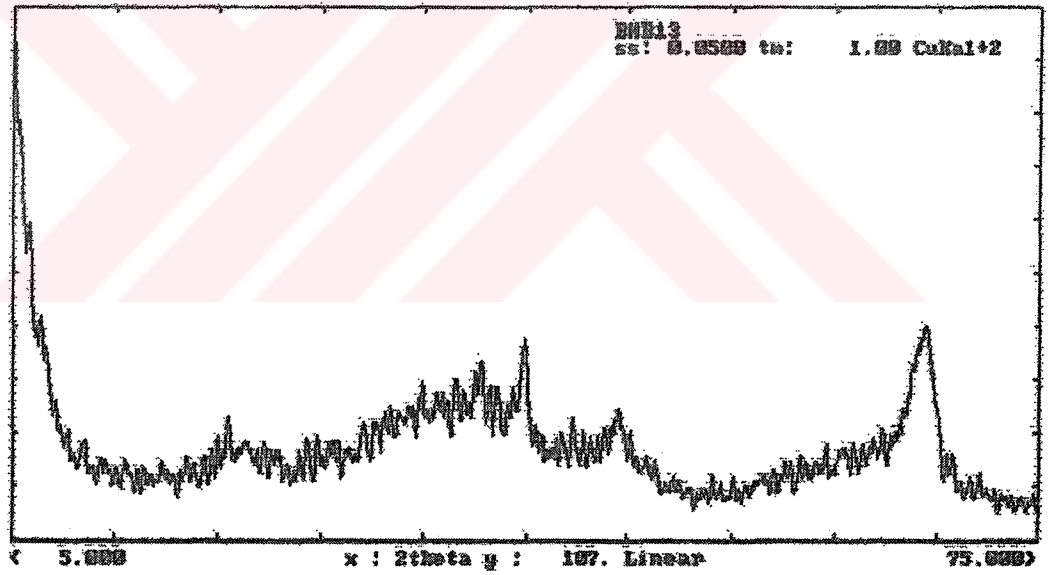


?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> N

Şekil 5.7 Alüminyum hidroksit kabuğu numunesinin x-ışınları difraktogramı



?help Zoom Hatch File Clear Back, Null H a2 Peaks Smoo, Comp, WFile -> S

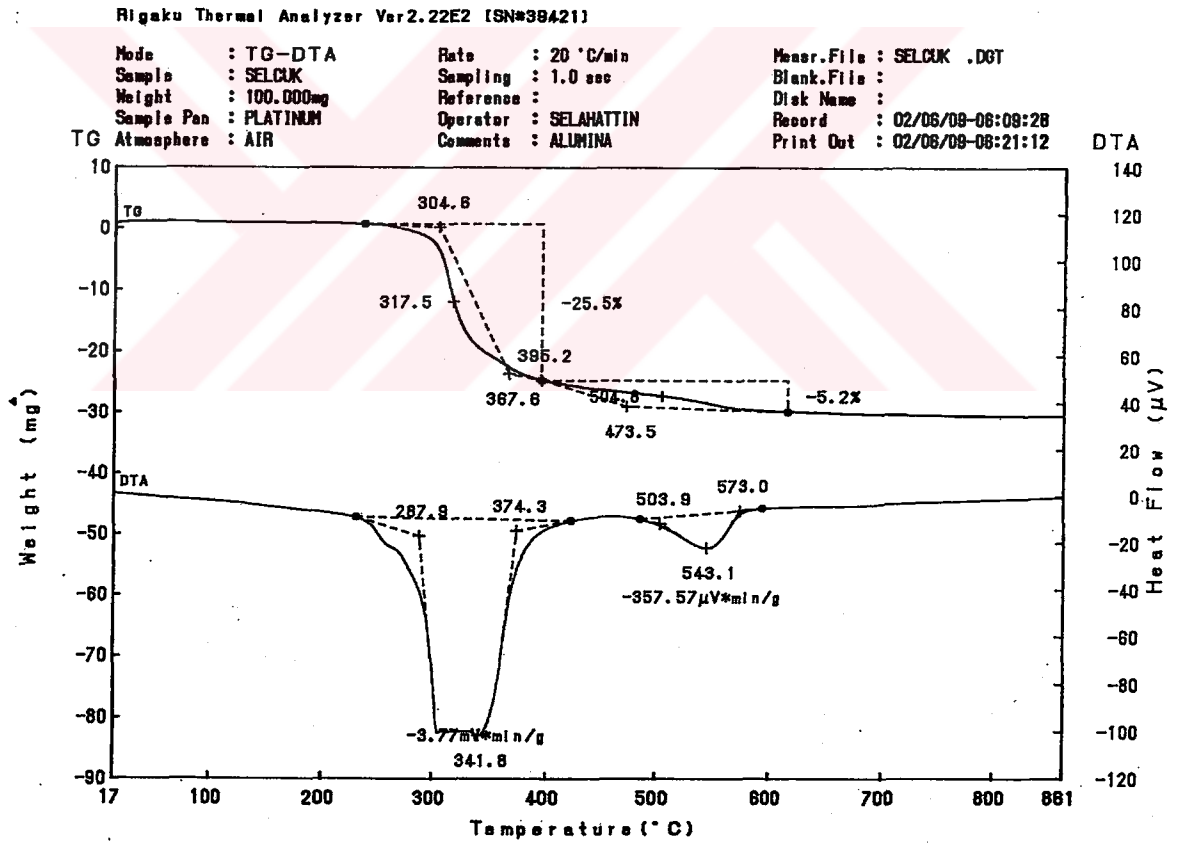


?help Zoom Hatch File Clear Back, Null H a2 Peaks Smoo, Comp, WFile -> S

Şekil 5.8 +0,4 boyutunda 100 cc HCl ve 20 cc HNO₃ asit aktivasyonu ve 500 °C 'de 2 saat ısl aktivasyonuna tabi tutulan alüminyum hidroksit kabuğu numunesinin x-ışınları difraktogramı.

5.8 DTA - TG Analizi

Alüminyum hidroksit kabuğu numunesi, MTA Genel Müdürlüğü'nde DTA – TG Analizi yapılmıştır. DTA-TG analizinde 100 mg örnek, platin kap (sample holder) içerisine yerleştirilmiştir. Referans olarak Alumina kullanılmıştır. Numunenin ısıtma tarama hızı ise dakikada 20 °C 'dir. Numune en güzel pikleri vermiştir. 2 adet endotermik reaksiyon gözlenmektedir. 341,8 °C büyük pikle birlikte görülen yaklaşık ağırlık kaybı %26 'dır. Bu pikte alüminyum okside dönüşüm söz konusudur, 543,1 °C 'lik pikte ise %5 'lik bir ağırlık kaybı olduğu görülmektedir.

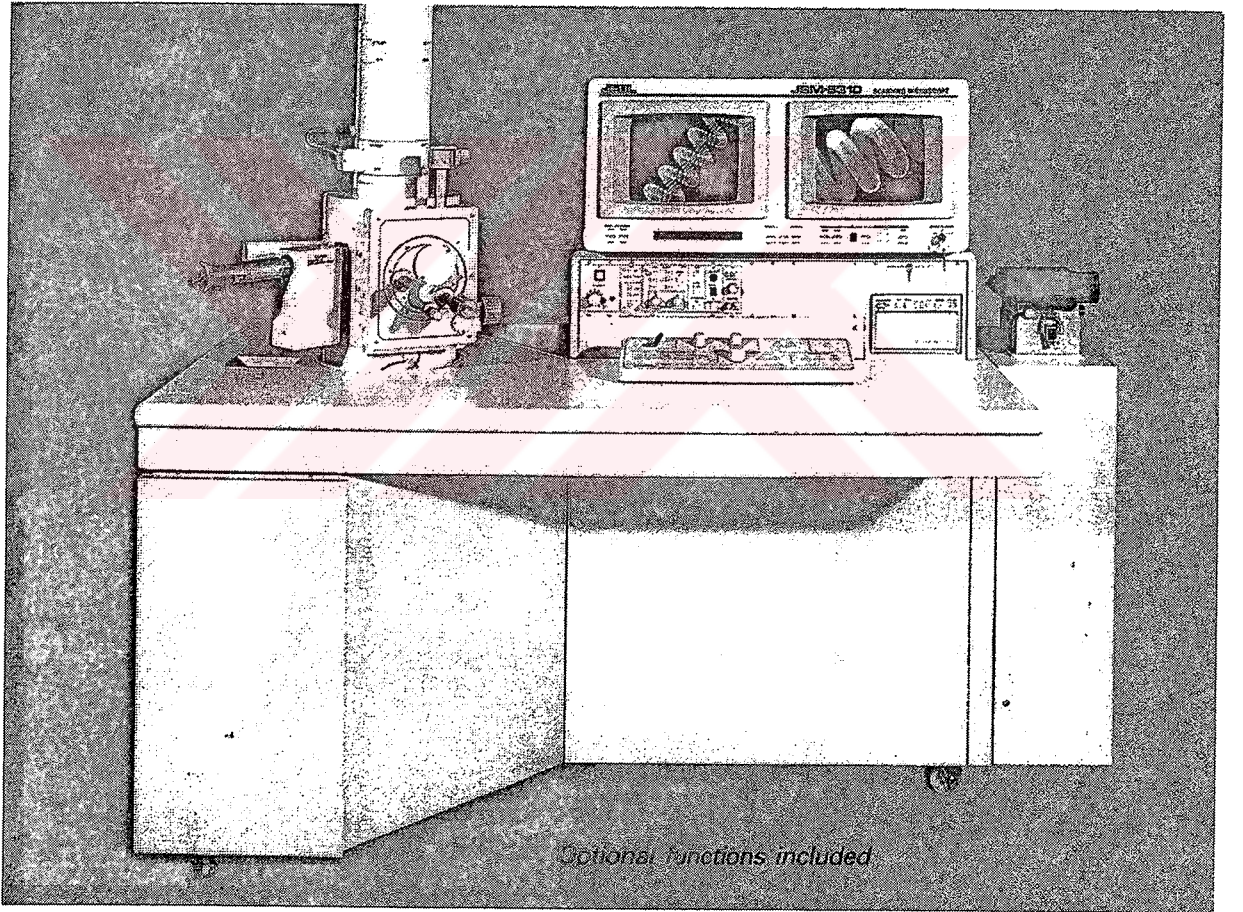


Şekil 5.9 DTA-TG analiz grafiği

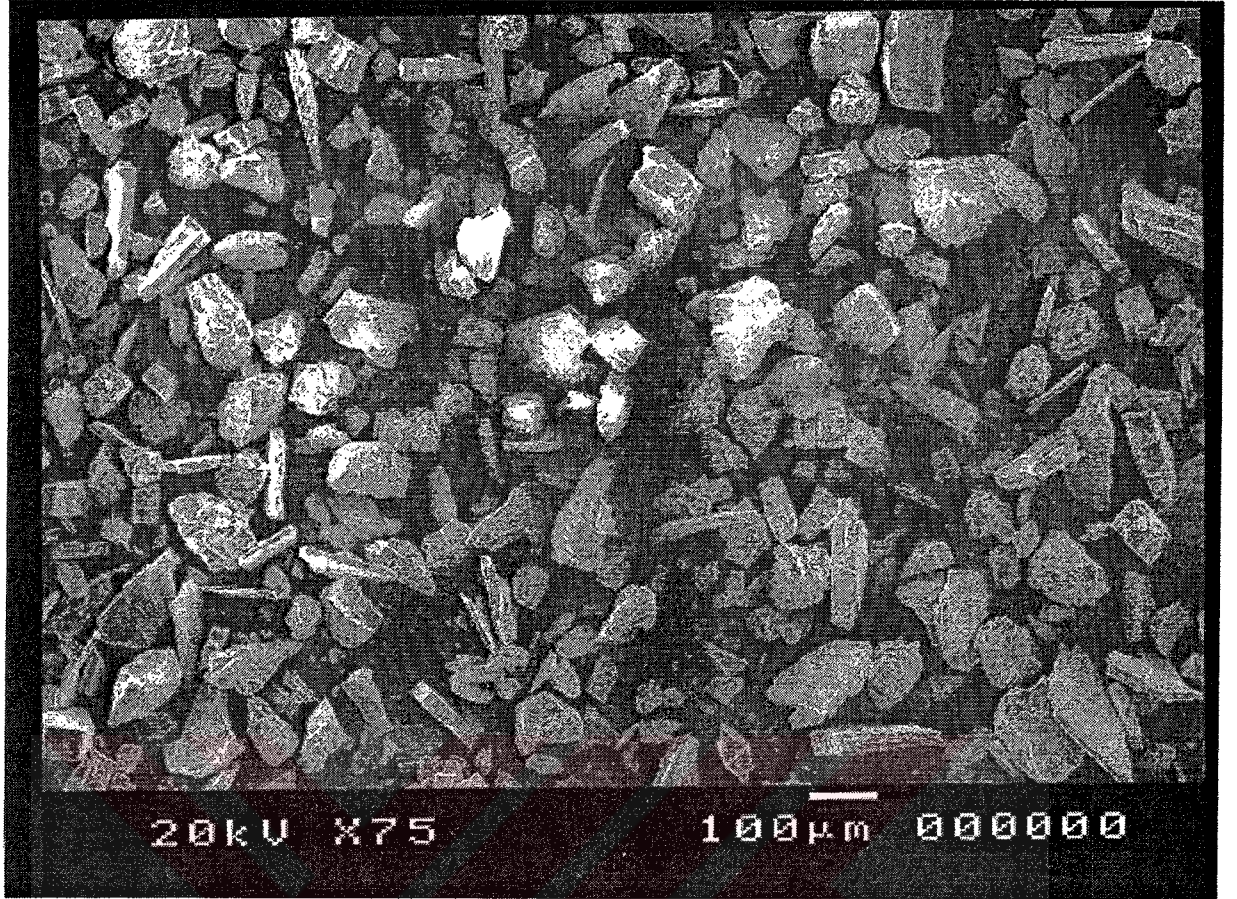
5.9 Taramalı Elektrom Mikroskobu (SEM)

Numuneler, YTÜ Malzeme ve Metalürji Mühendisliği'nde elektron mikroskobunda incelenmiştir. Kullanılan cihaz, JEOL JSM-5410LV 'dır. (Şekil 5.6)

İncelenen malzemelerden birincisi; (+0,05 - 0,1) boyutunda, asit aktivasyonu yapılmadan 390 °C 'de 1 saat ısıt aktivasyon yapılmıştır. (Şekil 5.7 - 5.8 - 5.9) İkincisi ise; (+0,1 - 0,2) boyutunda olup, 100 cc HCl ve 20 cc HNO₃ 'lık karışımla asit aktivasyonundan sonra 500 °C 'de 2 saat ısıt aktivasyon yapılmıştır. (Şekil 5.10)



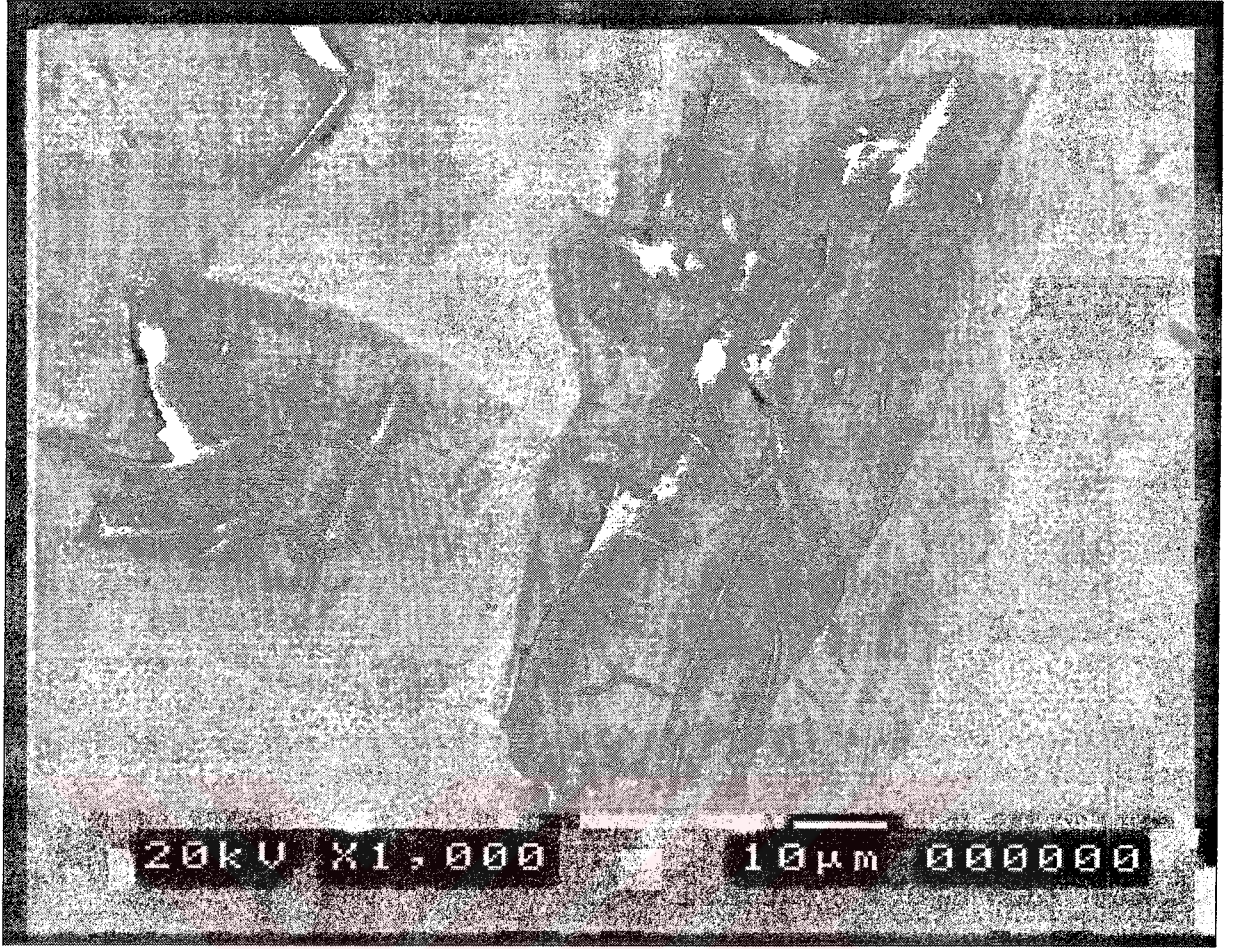
Şekil 5.10 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)



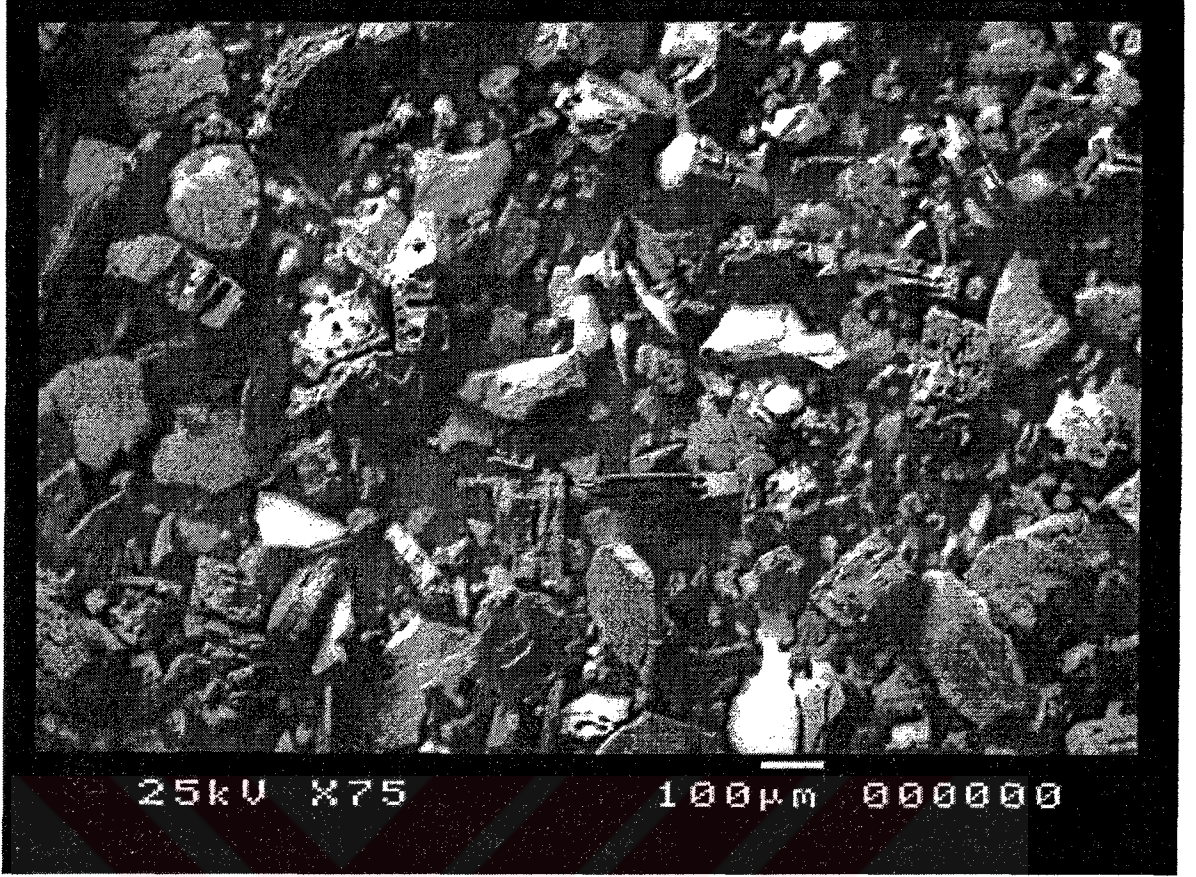
Şekil 5.11 (+0,05 - 0,1) boyutunda, asit aktivasyonu yapılmadan 390 °C 'de 1 saat ısıt aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x75 büyütmedeki görüntüsü.



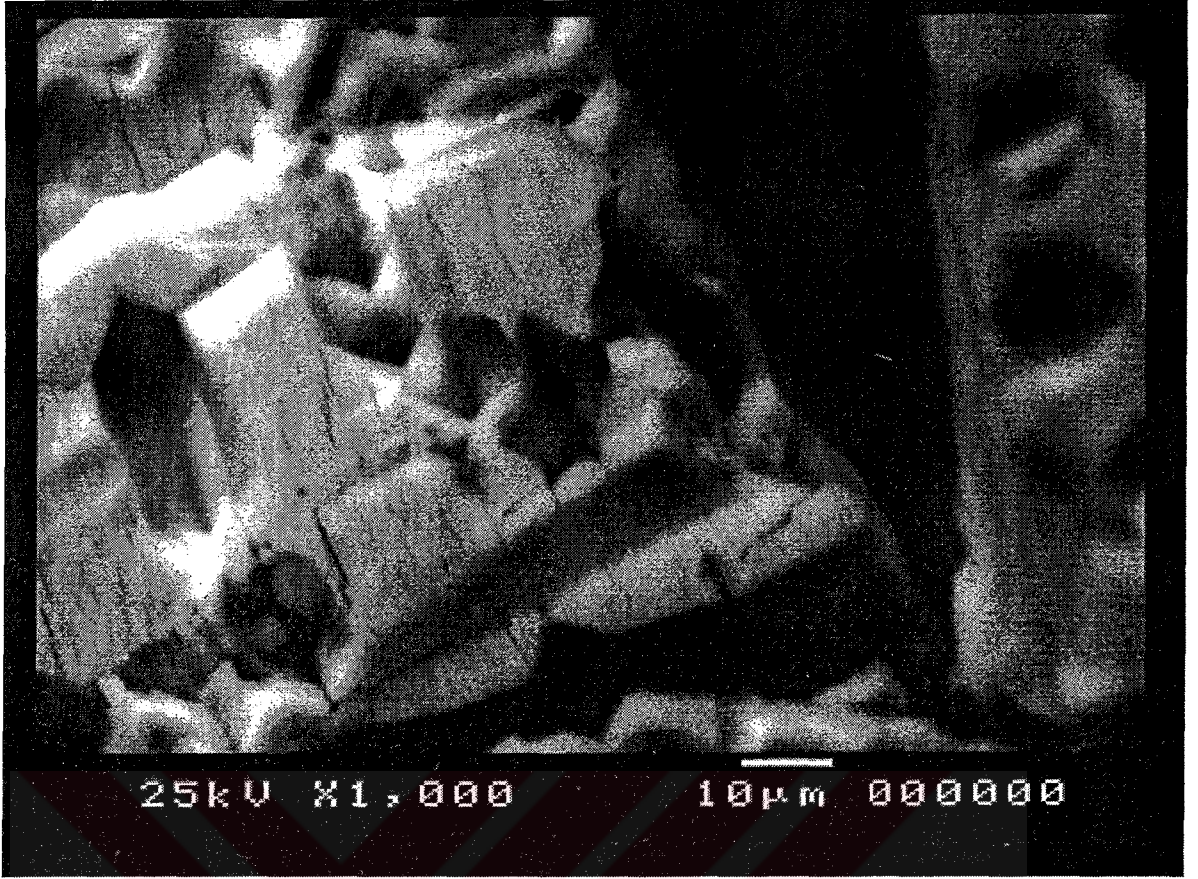
Şekil 5.12 (+0,05 - 0,1) boyutunda, asit aktivasyonu yapılmadan 390 °C 'de 1 saat ısıtılma aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x500 büyütmedeki görüntüsü.



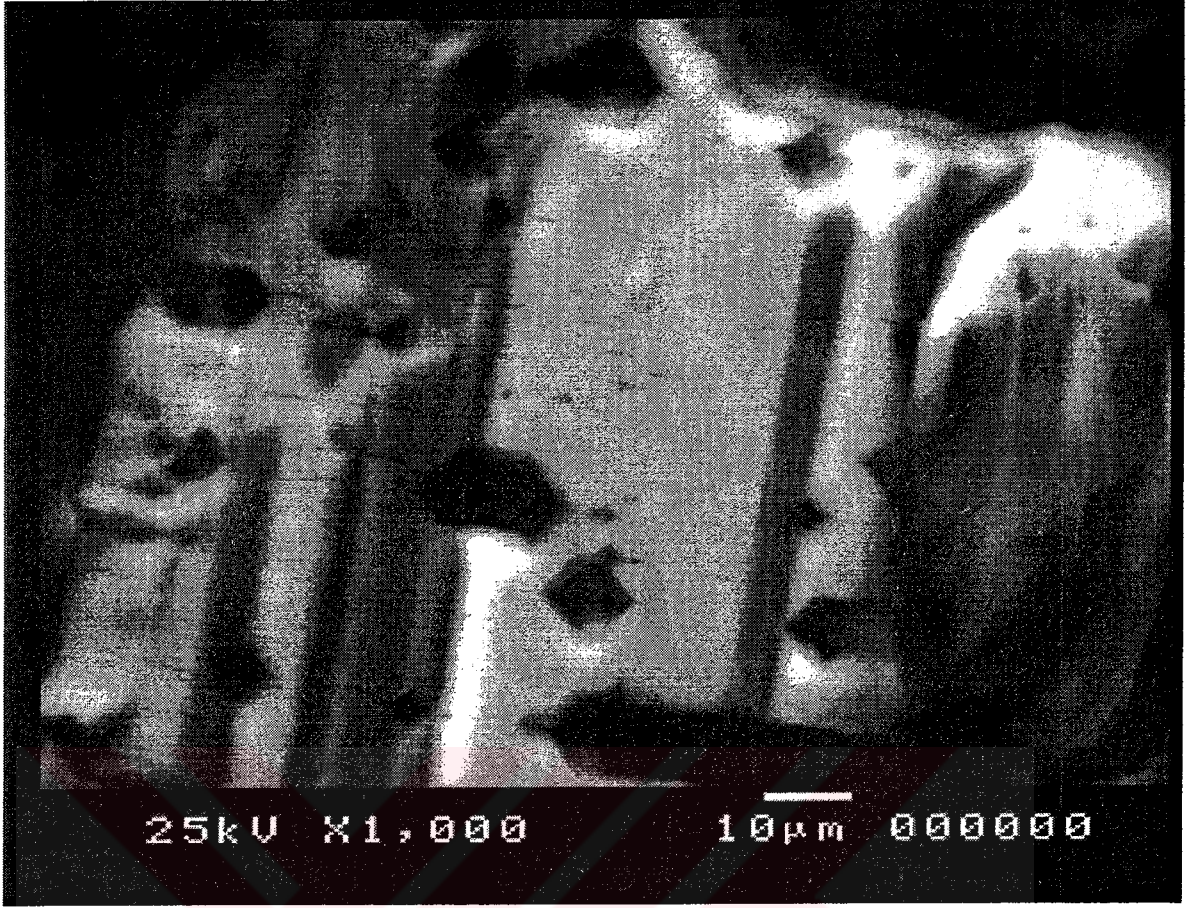
Şekil 5.13 (+0,05 - 0,1) boyutunda, asit aktivasyonu yapılmadan 390 °C 'de 1 saat ısıt aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x1000 büyütmedeki görüntüsü.



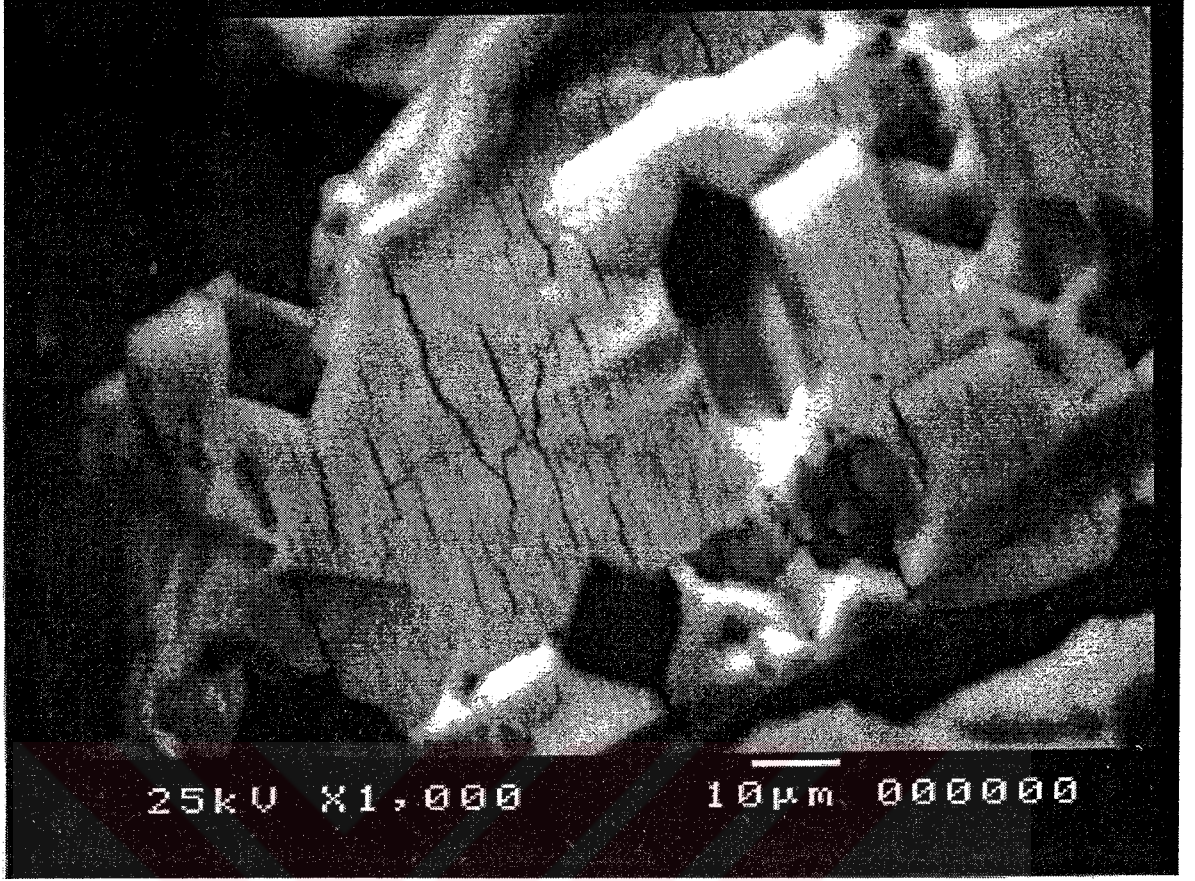
Şekil 5.14 (+0,1 - 0,2) botunda, 100 cc HCl ve 20 cc HNO₃ 'lık karışımla asit aktivasyonundan sonra 500 °C 'de 2 saat ısıt aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x75 büyütmedeki görüntüsü.



Şekil 5.15 (+0,1 - 0,2) boyutunda, 100 cc HCl ve 20 cc HNO₃ 'lık karışımla asit aktivasyonundan sonra 500 °C 'de 2 saat ısıt aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x1000 büyütmedeki görüntüsü



Şekil 5.16 (+0,1 - 0,2) boyutunda, 100 cc HCl ve 20 cc HNO₃ 'lık karışımla asit aktivasyonundan sonra 500 °C 'de 2 saat ısı aktivasyona tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x1000 büyütmedeki görüntüsü



Şekil 5.17 (+0,1 - 0,2) boyutunda, 100 cc HCl ve 20 cc HNO₃ 'lık karışım ile asit aktivasyonundan sonra 500 °C 'de 2 saat ısıtılmasına tabi tutulmuş numunenin, SEM 'deki x1000 büyütmedeki görüntüsü

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Seydişehir Eti Alüminyum Fabrikası'nda, kırmızı çamur barajına atılan alüminyum hidroksit kabuğundan aktif alüminanın elde edilebileceği ve yüzey alanlarının standartlara ulaşabileceği tespit edilmiştir.

DTA-TG Analizi : Alüminyum hidroksit kabuğu M.T.A. Genel Müdürlüğü'nde termal analiz cihazında (DTA-TG) analiz ettirilmiştir. Numune en güzel pikleri vermiştir. 2 adet endotermik reaksiyon gözlenmiştir. 341,8 °C büyük pikle birlikte görülen yaklaşık ağırlık kaybı %26 'dır. Bu pikte alüminyum okside dönüşüm söz konusudur. 543,1 °C 'lik pikte ise %5 'lik bir ağırlık kaybı olduğu görülmüştür.

Taramalı Elektron Mikroskobu : Asit ve ısıl aktivasyona uğramış numuneler elektron mikroskobunda incelenmişlerdir. Şekil 5.11 – 5.12 – 5.13 'de, asit aktivasyonu yapılmadan 390 °C 'de 1 saat ısıtılan numunelerin x75, x500, x1000 büyütme resimlerine bakıldığında; numunelerin yüzeylerinde kırıklıklar ve belli çatlaklıklar olduğu ama gözenekliklerin oluşmadığı görülmektedir.

Şekil 5.14 – 5.15 – 5.16 – 5.17 'deki SEM resimleri, asit aktivasyonundan sonra ısıl aktivasyonuna tabi tutulmuş numunelerin görüntüsünü vermektedir. x75, x1000 büyütme fotoğraflarda, numunenin asit ve ısıl işlemlerden ciddi oranda etkilendiği görülmektedir. Çünkü numune tanelerinin yüzeylerinde, derin çatlaklıklar oluşmuş ve de parçalanmalar olmuştur. Asit aktivasyonundan sonra ısıl aktivasyon yapıldığı takdirde daha çok porozite ve çatlaklıklar oluşmaktadır.

X – Işınları Difraksiyon Analizi : Numune cinsinin belirlenmesi amacıyla Eti Alüminyum A.Ş. Laboratuvar'ında XRD analizi yapılmıştır. Numunenin gipsit minerali olduğu tespit edilmiştir. Gipsitin yüzey alanının daha yüksek olabilmesi için yaklaşık 380-400 °C 'de gama alümina fazına dönüşmesi ile mümkündür.

Asit ve Isıl Aktivasyon :

a) Numune 390 °C 'de 1 saat ısıl aktivasyona tabi tutulunca; küçük tanenin yüzey alanı, büyük taneye göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

b) Numune 390 °C 'de 2 ve 3 saat ısı aktivasyona tabi tutulunca; yüzey alanının, tane boyutunun küçülmesiyle azaldığı, 4 saate çıkarıldığı zaman da küçük tanenin yüzey alanının diğerlerine göre arttığı gözlenmiştir.

c) Numune sadece asitlerle aktive edildiğinde, yeterince büyümeyen bir yüzey alanına sahip olmaktadır. Ayrıca bu numunelere ısı aktivasyon uygulandığında yüzey alanının arttığı tespit edilmiştir.

d) 390 °C 'de bekletilen numune ile 100 cc HCl + 20 cc HNO₃ asit aktivasyonlu ve 500 °C 'de 2 saat ısı aktivasyonlu numune, yaklaşık aynı yüzey alanına sahip olduğu gözlenmiştir.

e) (-0,6) numunesi 600 °C 'de 1 saat ısı aktivasyonu ile (-0,05) numunesi 390 °C 'de 3 saat ısı aktivasyonu yaklaşık aynı yüzey alanını verdiği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- DPT, (2001) "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Boksit Çalışma Grubu Raporu." Ankara:. 35 s. tab. (DPT. 2625 - ÖİK. 636) ISBN: 975-19-2863
- Etüd Grubu Raporları, (1977), "Bayer Prosesi İle Alümina Üretiminde Desilikasyon" A.T.G.B Alümina Fabrikası Müdürlüğü, Seydişehir/Konya
- Etüd Grubu Raporları, (1977), "Boksit Komponentleri Ve Alümina Üretimine Etkileri", A.T.G.B Alümina Fabrikası Müdürlüğü, Seydişehir/Konya
- Fırat, C., (1998), "B.E.T. Yöntemiyle Özgül Yüzey Alanı Ölçülmesi", İTÜ Maden Fakültesi Lisans Tezi.
- Gencer, E., Öke, Ü., (1995), "Boksitlerden Alümina Üretimi Ve Seydişehir Alümina Fabrikası", Seydişehir/Konya
- Jalil, M. A., Farooque, A., (2001), "Development of An Activated Alumina Based Household Arsenic Removal Unit" Department of Civil Engineering Bangladesh University of Engineering & Technology (BUET), Dhaka-1000, Bangladesh
- Karthikeyan, G., Meenakshi, S., Apparao, B.V., (1994), "Affordable Water Supply And Sanitation Defluoridation Technology Based On Activated Alumina" 20th WEDC Conference Colombo, Sri Lanka, (from Tamilnadu, South India)
- Köroğlu H.J., Yüzer H., Taşcıoğlu T., "Bayer Trihidrat ve Alüminasının Na₂O İçeriğini Düşürebilmek İçin Bir Yöntem" TÜBİTAK MAM. Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü Proje No T4 9201 Kasım 1993 Gebze KOCAELİ
- Lounici, H., Addour, L., LB., (1997), "Study Of New Technique For Fluoride Removel From Water" Alger and France.
- Orban, F., Siklosi, P., Sigmond, G., Çev: Pehlivan, M., (1983), "Alümina Proses Teknolojisi Seçimi İçin Boksit Araştırmalarının Değerlendirilmesi Ve Kısaca Fizibilite Çalışmaları", E.A.İ.M. Alümina Fabrikası, Seydişehir/Konya
- Orban, M., "Kalsit Ve Dolomit İçeren Boksitlerin İşlenme Sorunları", ALUTERV-FKI
- Özsoy, M.M., (1996), "Seydişehir Boksit Cevherinden Aktif Alümina Üretim İmkanlarının Araştırılması", Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- P.D. Clark ,N.I. Dowling , M. Huang, O. Okemona, G.D. Butlin , R. Hou, W.S. Kijlstra, (2002), "Studies On Sulfate Formation During The Conversion Of H₂S And SO₂ To Sulfur Over Activated Alümina" Department of Chemistry, Alberta Sulphur Research Ltd., The University of Calgary, 2500 University Drive N.W., Calgary, Alta., Canada T2N 1N4 8
- Papanastassiou, D.J., Nicolaou, P.D., "Diasporik Boksitlerde Alümina Üretiminde Yeni Verimler", Silver And Baryte Ores Mining Co. S.A.
- Pehlivan, M., (1983), "Alümina Üretim Yöntemleri", ETİBANK Bülteni, Sayı:50
- Proje Yöneticisi; Çelik, M.S., (2001) "Anyonik Yüzey Aktif Maddelerin Arıtılmasında Sepiyolit Adorban Olarak Kullanımı", İTÜ Araştırma Fonu.

Tsair-Fuh Lin, And Jun-Kun Wu, (2000), "Adsorption Of Arsenite And Arsenate within Activated Alumina Grains: Equilibrium And Kinetics" Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University, Tainan City 70101, Taiwan, ROC.

Vergese, K.I., "Bayer Prosesine Safsızlıkların Etkisi", ALCAN Int. Ltd., Montreal, Canada

Yan-hua Xu, Tsunenori, N., Akira Ohki, (2002), "Adsorption And Removal Of Arsenic (V) From Drinking Water By Aluminum-Loaded Shirasu-Zeolite" Department of Bioengineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University, 1-21-40, Korimoto,

Yoldaş, E.B., US. Pat. 3941719, 1976

Yüzer, H., Emrullahoğlu, Ö:F., Avcı, E., "Bayer Prosesine Göre İşlenen Boksit Cevherindeki Vanadyumun Değerlendirilmesi", TÜBİTAK M.B.E.A.M. , Gebze-Kocaeli

Yüzer. H., Hasanova, Ş., Köroğlu, J., (1995), "Seydişehir Gibsit Orijinli Kabuktan Aktif Alüminalı Adsorban Eldesi", 8. Uluslararası Metalürji Ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt 2, 6-7 Haziran 1995, İstanbul/Türkiye.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 06.04.1971

Doğum yeri Seydişehir / Konya

Lise 1987 – 1990 K.H. Lisesi

Lisans 1991 - 1997 İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fak.
Maden Mühendisliği Bölümü

Y. Lisans 1998 - Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya - Metalürji Fak.
Malzeme ve Metalürji Mühendisliği Bölümü
Üretim Metalürjisi

Çalıştığı kurum

1998-Devam ediyor Eti Alüminyum A.Ş. Genel Müdürlüğü