

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

**ADANA BÖLGESİ BOKSİT CEVHERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLME
OLANAKLARI VE ALÜMİNA ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sakine ÖNLER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

AĞUSTOS 2024

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

**ADANA BÖLGESİ BOKSİT CEVHERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLME
OLANAKLARI VE ALÜMİNA ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sakine ÖNLER
(36203615011)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

AĞUSTOS 2024

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

**Adana Bölgesi Boksit Cevherinin Zenginleştirilme Olanakları ve Alümina
Üretiminin İncelenmesi**

Tezi Hazırlayan: Sakine ÖNLER
Yüksek Lisans Tezi



TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının ilk gününden itibaren ihtiyaç duyduğum her aşamada yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi beni her konuda yönlendiren çok kıymetli hocam Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKİRAN'a,

MTA Genel Müdürlüğü bünyesinde yürütülmekte olan “Adana Tufanbeyli Gümelektepe Boksit Cevherinin Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması” başlıklı proje kapsamında, cevher örneklerinin alınması ve her türlü imkan ve kolaylığı sağlayan MTA Genel Müdürlüğü'ne,

Çalışmalarına yakın ilgi alaka gösteren değerli fikirleriyle beni her zaman destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri Dairesi Başkanı Sayın Saruhan SAKLAR'a,

Çalışmanın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Kemal KAPICI, Dr. G. Deniz Turhan ÖZDEMİR, Erol ÜÇGÜL, A. Alper AYGÜN, Muhittin YİĞMATEPE, Halil İbrahim ŞENGÜN, Ufuk KİBAR, Dr. Feyza ŞAHİN KLAVUZ, Gaye GÜNDÜZ, Dr. A. Devrim PEKDEMİR, Burak GÜNDÜZ, Yasin BAKTARHAN, Hasan AKÇAY, M. Emre TAÇOĞLU, H. Hasan SİNİM, Serdar BARAK, Alev ŞAHİN'e ve sevgili Öykü AKYÜREK'e,

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “**Adana Bölgesi Boksit Cevherinin Zenginleştirilme Olanakları ve Alümina Üretiminin İncelenmesi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Sakine ÖNLER



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 Alüminyum Hakkında Genel Bilgiler.....	3
2.2 Alüminyum Mineralleri.....	3
2.3 Alüminyumun Kullanım Alanları.....	5
2.4 Dünyada ve Türkiye’de Alüminyum Rezervleri	5
2.5 Boksit ve Özellikleri.....	7
2.5.1 Boksit mineralleri	8
2.5.1.1 Alümina (Korund)	8
2.5.1.2 Gibsit	9
2.5.1.3 Böhmite	9
2.5.1.4 Diyaspor	9
2.5.2 Boksit cevherinde bulunan safsızlıklar ve etkileri.....	10
2.5.2.1 Demir	10
2.5.2.2 Silisyum	10
2.5.2.3 Titanyum.....	11
2.5.2.4 Diğer safsızlıklar	11
2.5.3 Boksitlerin sınıflandırılması	12
2.5.3.1 Jeolojik oluşumlarına göre boksitler.....	12
2.5.3.2 Mineralojik yapılarına göre boksitler	12
2.5.3.3 Silis modülü (Al_2O_3/SiO_2) ve Fe_2O_3 tenörüne göre boksitler	13
2.5.3.4 Endüstriyel Kullanım alanlarına göre boksitler.....	13
2.6 Boksit Zenginleştirme Yöntemleri	14
2.6.1 Boyuta göre ayırma yöntemi	14
2.6.2 Flotasyon yöntemi	14
2.6.3 Manyetik ayırma yöntemi.....	16
2.6.4 Mekanik aktivasyon yöntemi	16
2.7 Hidrometalürjik Yöntemlerle Alümina Üretimi	17
2.7.1 Asidik prosesle alümina üretimi	17
2.7.2 Alkali prosesle alümina üretimi.....	18
2.7.2.1 Bayer prosesi	18
2.8 Deneysel Tasarım (Yanıt Yüzey Yöntemi)	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1 Materyal.....	24
3.1.1 Boksit cevherinin temini.....	24
3.1.2 Boksit cevherinin hazırlanması	26
3.1.3 Boksit cevherinin karakterizasyonu	28
3.1.4 Kullanılan kimyasallar.....	36
3.2 Yöntem	36

3.2.1 Öğütme testleri	37
3.2.2 Boyuta göre ayırım çalışmaları	37
3.2.3 Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma cihazı ile yapılan çalışmalar	38
3.2.4 Flotasyon çalışmaları	40
3.2.5 Liç çalışmaları	42
3.2.5.1 Tüvenan cevher liçinin optimizasyonu	42
3.2.5.2. Kalsine edilmiş cevher liçinin optimizasyonu	43
3.2.5.3 Çözültiden alüminyum kazanma ve alümina üretimi deneyleri	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	46
4.1 Öğütme Deneyleri	46
4.2 Boyuta Göre Ayırım Yöntemi İle Zenginleştirme Çalışmaları	47
4.3 Manyetik Ayırma Yöntemi İle Zenginleştirme Çalışmaları	50
4.4 Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme Çalışmaları	51
4.4.1 Toplayıcı cinsinin zenginleştirmeye etkisi	51
4.4.2 Toplayıcı miktarının zenginleştirmeye etkisi	54
4.4.3 Tane boyunun zenginleştirmeye etkisi	57
4.4.4 pH'nın zenginleştirmeye etkisi	60
4.4.5 Bastırıcı (Na_2SiO_3) miktarının zenginleştirmeye etkisi	63
4.5 Tüvenan Cevher Liçinin Optimizasyon Deneyleri	67
4.5.1 Tüvenan cevherin çözünürlüğüne çözücü türünün etkisi	67
4.5.2 Tüvenan cevherin çözünürlüğüne tane boyutunun etkisi	68
4.5.3 Tüvenan cevher optimizasyon deney sonuçları	70
4.5.4 Tüvenan cevherden alüminyumun çözünmesi üzerine parametrelerin etkileri	74
4.5.4.1 Alüminyumun çözünmesine asit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisi	74
4.5.4.2 Alüminyumun çözünmesine katı/sıvı oranı ve tepkime sıcaklığının etkisi	76
4.5.4.3 Alüminyumun çözünmesine katı/sıvı oranı ve asit derişiminin etkisi	78
4.5.4.4 Alüminyumun çözünmesine asit derişimi ve tepkime süresinin etkisi	79
4.5.4.5 Alüminyumun çözünmesine tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisi	80
4.5.4.6 Alüminyumun çözünmesine katı/sıvı oranı ve tepkime süresinin etkisi	82
4.5.4.7 Tüvenan cevher için optimum deney koşulları	84
4.6 Kalsine Cevher Liç Deneyleri	84
4.6.1. Kalsinasyon deney sonuçları	85
4.6.2 Kalsinasyon sıcaklığının boksit cevherinin çözünürlüğüne etkisi	88
4.6.3 Kalsinasyon süresinin boksit cevherinin çözünürlüğüne etkisi	92
4.6.4 Kalsine cevher liçinin optimizasyon deneyleri	93
4.6.5 Kalsine cevherden alüminyumun çözünmesi üzerine parametrelerin etkileri	95
4.6.5.1 Alüminyumun çözünmesine tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisi	95
4.6.5.2 Alüminyumun çözünmesine asit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisi	96
4.6.5.3 Alüminyumun çözünmesine asit derişimi ve tepkime süresinin etkisi	98

4.6.4.4 Kalsine cevher için optimum deney koşulları	99
4.7 Alüminyum Hidroksit ve Alümina Üretimi	100
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	105
KAYNAKLAR.....	109
ÖZGEÇMİŞ.....	114



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: Bazı alüminyum mineralleri.	4
Çizelge 2.2: Türkiye boksit cevheri rezervleri.	7
Çizelge 2.3: Boksit cevherinin ortalama mineral bileşimi.	10
Çizelge 2.4: Boksit mineralleri ve bazı mineralojik özellikleri.	13
Çizelge 2.5: Silis modülü ve Fe_2O_3 içeriğine göre boksitler.	13
Çizelge 2.6: Kullanım alanlarına göre boksitler.	14
Çizelge 2.7: Boksit flotasyonunda yaygın olarak kullanılan bazı toplayıcılar.	15
Çizelge 2.8: Boksit cevherindeki alüminyum minerallerinin alkali ortamda tepkimeye girme sıcaklık ve basınçları.	18
Çizelge 3.1: Cevherin Rietveld analiz sonucu.	30
Çizelge 3.2: Cevherin XRF ile belirlenmiş kimyasal analiz sonucu.	30
Çizelge 3.3: Flotasyon deneylerinde kullanılan reaktifler.	36
Çizelge 3.4: Çubuk şarjı değerleri.	37
Çizelge 3.5: Bağımsız değişkenler ve seviyeleri (Tüvenan cevher için).	43
Çizelge 3.6: Bağımsız değişkenler ve seviyeleri (Kalsine cevher için).	44
Çizelge 4.1: Çubuklu değirmen kümülatif elek altı sonuçları (-300 μm -20 μm aralığında).	46
Çizelge 4.2: Çubuklu değirmen kümülatif elek altı sonuçları (-500 μm -20 μm aralığında).	47
Çizelge 4.3: Tane boyu dağılım çizelgesi.	48
Çizelge 4.4: -1 mm'nin altına indirilen cevherin elek analizi.	49
Çizelge 4.5: -1 mm'nin altına indirmiş cevherin Rietveld analizi.	50
Çizelge 4.6: 3.000 Gauss'ta yapılan yaş manyetik deney sonuçları.	51
Çizelge 4.7: Toplayıcı cinsinin flotasyona etkisinin incelendiği deney koşulları.	52
Çizelge 4.8: Toplayıcı cinsinin flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliği.	53
Çizelge 4.9: Toplayıcı miktarının flotasyona etkisinin incelendiği deney koşulları.	55
Çizelge 4.10: Toplayıcı miktarının flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliği.	56
Çizelge 4.11: Tane boyunun flotasyona etkisinin incelendiği deney koşulları.	58
Çizelge 4.12: Tane boyunun flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliği.	59

Çizelge 4.13: pH'ın flotasyona etkisinin incelendiği deney koşulları.	61
Çizelge 4.14: pH'nın flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliği.	62
Çizelge 4.15: Bastırıcı miktarının flotasyona etkisinin incelendiği deney koşulları.	64
Çizelge 4.16: Bastırıcı miktarının flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliği.	65
Çizelge 4.17: Bastırıcı miktarının en iyi sonucundaki deneyin Rietveld analizi.	65
Çizelge 4.18: Farklı çözücülerde tüvenan cevherden Al ve Fe'in liç verimleri.....	67
Çizelge 4.19: Farklı tane boyutuna sahip tüvenan cevherden Al ve Fe'in liç verimleri.....	68
Çizelge 4.20: MKT yöntemine göre tespit edilen deney planı ve belirlenen deneysel yanıtlar.	71
Çizelge 4.21: Varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....	72
Çizelge 4.22: MKT'ye göre ulaşılan optimum liç noktaları.	84
Çizelge 4.23: Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında cevher kütle kaybı değerleri.....	85
Çizelge 4.24: Kalsinasyon süresinin kütle kaybına etkisi.....	88
Çizelge 4.25: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen cevherden Al ve Fe'in liç verimleri.....	89
Çizelge 4.26: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş cevher örneklerinin mineralojik bileşimi.	92
Çizelge 4.27: Farklı sürelerde kalsine edilen cevherden Al ve Fe'in liç verimleri.....	92
Çizelge 4.28: MKT yöntemine göre tespit edilen deney planı ve belirlenen deneysel yanıtlar.	93
Çizelge 4.29: Kalsine cevher varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....	94
Çizelge 4.30: MKT'ye göre kalsine cevher için ulaşılan optimum liç noktaları.	99

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Dünya boksit rezervleri.....	5
Şekil 2.2: Türkiye boksit madeni yatakları.	6
Şekil 2.3: Bayer prosesi genel akış şeması.	19
Şekil 3.1: Çalışma alanı yer buldu haritası.	24
Şekil 3.2: Çalışma alanı ve çevresinde yer alan birliklerin yayılım haritası.....	25
Şekil 3.3: Numune hazırlama akım şeması.....	27
Şekil 3.4: Numune hazırlamada kullanılan cihazlar ve işlemler.....	28
Şekil 3.5: Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazların görselleri.	29
Şekil 3.6: Boksit cevherinin XRD grafiği.	31
Şekil 3.7: Cevherin SEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu.....	32
Şekil 3.8: Cevher el örneklerinin mikroskop görüntüleri.....	33
Şekil 3.9: Cevherin TG-DTA eğrisi grafiği.	34
Şekil 3.10: Satmagan cihazı.	34
Şekil 3.11: He gaz piknometresi.	35
Şekil 3.12: Çubuklu değirmen.	37
Şekil 3.13: Boyuta göre ayırimda kullanılan Russel elek görselleri.	38
Şekil 3.14: Matriks görseli (a: Üstten görüntüsü b: Yandan görüntüsü).	39
Şekil 3.15: Laboratuvar tipi yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı.	39
Şekil 3.16: Flotasyon çalışmalarında kullanılan cihazlar.....	40
Şekil 3.17: Flotasyon deneyleri genel akım şeması.	41
Şekil 3.18: Liç işleminin yapıldığı temsili deney düzeneği.	42
Şekil 3.19: Kalsinasyon çalışmalarında kullanılan kül fırını.	44
Şekil 4.1: Çubuklu değirmen süreye bağlı öğütme eğrileri (-300 µm-20 µm arasında).	46
Şekil 4.2: Çubuklu değirmen süreye bağlı öğütme eğrileri (-500 µm-20 µm arasında).	47
Şekil 4.3: Tane boyu dağılım grafiği.....	48
Şekil 4.4: Toplayıcı cinsinin zenginleştirmeye etkisi.	54
Şekil 4.5: Toplayıcı miktarının verim ve modül oranına etkisi.	57
Şekil 4.6: Tane boyunun verim ve modül oranına etkisi.	60
Şekil 4.7: pH'ın verim ve modül oranına etkisi.	63
Şekil 4.9: Nihai flotasyon akım şeması.....	66

Şekil 4.10: Farklı çözücülerde tüvenan cevherden Al ve Fe'in liç verimleri.....	67
Şekil 4.11: Farklı tane boyutuna sahip tüvenan cevherden Al ve Fe'in liç verimleri.....	68
Şekil 4.12: Deneysel bulgulara karşı modelden belirlenen cevapların grafiği.....	74
Şekil 4.13: Alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.	75
Şekil 4.14: Alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisini gösteren iz düşüm grafiği.	76
Şekil 4.15: Alüminyumun çözünürlüğüne katı/sıvı oranı ve tepkime sıcaklığının etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.	77
Şekil 4.16: Alüminyumun çözünürlüğüne katı/sıvı oranı ve tepkime sıcaklığının etkisini gösteren iz düşüm grafiği.	77
Şekil 4.17: Alüminyumun çözünürlüğüne katı/sıvı oranı ve asit derişiminin etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.	78
Şekil 4.18: Alüminyumun çözünürlüğüne katı/sıvı oranı ve asit derişiminin etkisini gösteren iz düşüm grafiği.	79
Şekil 4.19: Alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime süresinin etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.	80
Şekil 4.20: Alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime süresinin etkisini gösteren iz düşüm grafiği.	80
Şekil 4.21: Alüminyumun çözünürlüğüne tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.	81
Şekil 4.22: Alüminyumun çözünürlüğüne tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisini gösteren iz düşüm grafiği.	82
Şekil 4.23: Alüminyumun çözünürlüğüne katı/sıvı oranı ve tepkime süresinin etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.	82
Şekil 4.24: Alüminyumun çözünürlüğüne katı/sıvı oranı ve tepkime süresinin etkisini gösteren iz düşüm grafiği.	83
Şekil 4.25: 300 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevhere ait XRD pik deseni.	85
Şekil 4.26: 600 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevhere ait XRD pik deseni.	86
Şekil 4.27: 900 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevhere ait XRD pik deseni.	86
Şekil 4.28: Tüvenan cevher ve kalsinasyon sonrası boksit numuneleri görselleri.....	87
Şekil 4.29: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş boksit cevherine ait SEM görüntüleri.	88
Şekil 4.30: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen cevherden Al ve Fe'in liç verimleri.	89
Şekil 4.31: 300 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevherin liç işlemi sonrası XRD pik deseni. .	90
Şekil 4.32: 600 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevherin liç işlemi sonrası XRD pik deseni. .	91
Şekil 4.33: 900 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevherin liç işlemi sonrası XRD pik deseni. .	91
Şekil 4.34: Kalsinasyon süresinin cevherin çözünmesi üzerine etkisi.....	92
Şekil 4.35: Deneysel bulgulara karşı modelden belirlenen cevapların grafiği.....	95

Şekil 4.36: Kalsine cevherden alüminyumun çözünürlüğüne tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.	96
Şekil 4.37: Kalsine cevherden alüminyumun çözünürlüğüne tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisini gösteren iz düşüm grafiği.	96
Şekil 4.38: Kalsine cevherden alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.	97
Şekil 4.39: Kalsine cevherden alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisini gösteren iz düşüm grafiği.	97
Şekil 4.40: Kalsine cevherden alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime süresinin etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.	98
Şekil 4.41: Kalsine cevherden alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime süresinin etkisini gösteren iz düşüm grafiği.	98
Şekil 4.42: Çöktürme sonunda elde edilen ürünün XRD grafiği.	100
Şekil 4.43: Çöktürme sonunda elde edilen ürüne ait SEM-EDS grafiği.	101
Şekil 4.44: Kalsinasyon sonunda elde edilen ürünün XRD grafiği.	102
Şekil 4.45: Kalsinasyon sonunda elde edilen ürüne ait SEM-EDS grafiği.	103
Şekil 4.46: Üretilen alüminyum hidroksit ve alüminaya ait görseller.	104

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

μm	: Mikrometre
d_{80}	: Ölçümü yapılan numunenin %80'ninin sahip olduğu tane boyutu
MTA	: Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü
DDA	: Dodesilamin
SDBS	: Sodyum dodesil benzen sülfonat
CTAB	: Setiltrimetil amonyum bromür
Aero 6493	: A 6493
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi
XRD	: X ışınları difraktometresi
XRF	: X-ışınları floresans spektrometresi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
PKO	: Pülpte katı oranı
KEA	: Kümülatif elek altı
K	: Konsantre
SK1	: Süpürme konsantresi 1
SK2	: Süpürme konsantresi 2
SK3	: Süpürme konsantresi 3
A	: Atık
SA1	: Süpürme atığı 1
SA2	: Süpürme atığı 2
SA3	: Süpürme atığı 3
NA	: Nihai atık
TA1	: Temizleme atığı 1
TA2	: Temizleme atığı 2
TA3	: Temizleme atığı 2
NK	: Nihai konsantre
MKT	: Merkezi kompozit tasarımı
M	: Molar
mL	: Mililitre
rpm	: dev/dk.
°C	: Santigrat derece

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ADANA BÖLGESİ BOKSİT CEVHERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLME OLANAKLARI VE ALÜMİNA ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Sakine ÖNLER

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

114+xiii sayfa

2024

Danışman: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

Alümina ve alüminyum üretiminde hammadde kaynağı olarak genellikle boksit cevheri kullanılmaktadır. Günümüzde boksit cevherinden alüminyum üretimi Bayer prosesi ile yapılmaktadır. Cevherdeki safsızlıklar Bayer prosesinde teknik ve ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Bu sebeple, cevherin modül oranının Bayer prosesinin etkinliği ve ekonomikliği üzerinde önemli bir rolü bulunmaktadır.

Bu çalışmada, Adana-Tufanbeyli-Gümelektepe yöresine ait düşük modül içerikli boksit cevherinin zengileştirilmesi ve sülfürik asit çözeltilerinde liçi incelenmiştir. Cevheri zenginleştirmek amacıyla boyuta göre ayırım, manyetik ayırım ve flotasyon yöntemleri uygulanmıştır. Bu zenginleştirme yöntemleri ile cevherde modül oranı bakımından bir iyileşmenin olmadığı gözlenmiştir.

Liç deneylerinde tüvenan ve kalsine cevher örnekleri sülfürik asit çözeltilerinde liç edilmiştir. Deneysel bulgular yanıt yüzey yöntemi ile değerlendirilmiş ve optimum liç koşulları belirlenmiştir. Tüvenan cevherin liçinde bağımsız değişkenler olan asit derişimi, tepkime sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve tepkime süresi için optimum değerler sırasıyla 1 M, 40 °C, 42,29 g/mL ve 30 dk olarak bulunmuştur. Bu koşullarda cevherdeki alüminyumun %8,37'sinin çözüldüğü belirlenmiştir. Kalsine edilmiş örneklerle yapılan deneylerde bağımsız değişkenler olan asit derişimi, tepkime sıcaklığı ve tepkime süresi için optimum değerler sırasıyla 2,7 M, 60,90 °C ve 70,14 dk olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda kalsine örneklerdeki alüminyumun %22'sinin çözüldüğü hesaplanmıştır.

Çözeltideki alüminyum iyonları çöktürme yöntemi ile alüminyum hidroksit formunda kazanılmış ve 1050 °C sıcaklıkta kalsine edilerek alümina üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boksit, alümina, Bayer prosesi, modül oranı, flotasyon, hidrometalurji

ABSTRACT

Master Thesis

ENRICHMENT POSSIBILITIES OF ADANA REGION BAUXITE ORE AND INVESTIGATION OF PRODUCTION OF ALUMINA

Sakine ÖNLER

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

114+xiii pages

2024

Supervisor: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

Bauxite ore is commonly used as a source of raw material in the production of alumina and aluminum. Currently, aluminum production is carried out using the Bayer process from bauxite ore. The impurities in the ore can lead to technical and economic losses in the Bayer process. Therefore, the modulus ratio of the ore plays a significant role in the efficiency and cost-effectiveness of the Bayer process.

In this study, enrichment of bauxite ore with a low modulus content supplied from the Adana-Tufanbeyli-Gümelektepe region and the leaching in sulfuric acid solutions were examined. To enrich the ore, size separation, magnetic separation and flotation methods were performed. It was observed that a beneficiation in the ore was not occurred in terms of the modulus ratio by these enrichment methods.

In the leaching tests, run-of-mine and calcined ore samples were leached in sulfuric acid solutions. The experimental findings were evaluated by response surface methodology, and the optimal leaching conditions were determined. In the leaching of run-of-mine, the optimal values for acid concentration, reaction temperature, solid to liquid ratio, and reaction time were found to be 1 M, 40 °C, 42,29 g/mL, and 30 min, respectively. Under these conditions, it was detected that 8.37% of aluminum in the ore was leached. In the experiments performed by using the calcined samples, the optimal values for acid concentration, reaction temperature, and reaction time were determined to be 2,7 M, 60,90 °C ve 70,14 min, respectively. Under these conditions, it was calculated that 22% of aluminum in the calcined ore was dissolved.

Aluminum ions in the solution was recovered in the form of aluminum hydroxide by precipitation method, and alumina was produced by calcination at 1050 °C.

Keywords: Bauxite, alumina, Bayer process, modulus ratio, flotation, hydrometallurgy.

1. GİRİŞ

Alüminyum doğada (%8,1) genellikle silikatlar halinde yer almakta olup oksijen (%46,4) ve silisyumdan (%27,7) sonra en fazla bulunan element olarak bilinir. Doğada nadiren serbest halde bulunan alüminyum, genellikle başka metallerle birlikte cevher halinde bulunmaktadır. Çağın metali olarak da adlandırılan alüminyum, hafif oluşu ve kendine has özellikleri sebebiyle inşaat, elektrik, ulaşım araçları, ambalaj sektörü ve ev gereçleri gibi çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Düşük özgül ağırlığına sahip olması, mekanik etkilere ve korozyona karşı dayanımı, iyi bir ısı ve elektrik iletkenliği gibi özellikleri alüminyumun kullanım alanını genişletmektedir. Bununla birlikte başta alüminyum oksit (Al_2O_3) olmak üzere çeşitli bileşikler dolgu maddesi, katalizör, refrakter malzeme, yalıtım malzemesi ve biyomedikal malzeme gibi alanlarda da kullanımı yeri bulmaktadır.

Metalik alüminyum üretimi genellikle boksit cevherinden üretilen alümina kullanılarak yapılır. Boksit cevherinin basınçlı bir reaktörde yüksek sıcaklık altında sodyum hidroksit ile çözündürülmesi neticesinde elde edilen alüminadan elektroliz yoluyla alüminyum üretilmektedir.

Alüminyum üretiminde kullanılan boksit cevheri tabiatta genellikle mono ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) ve trihidrat ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) karışımı olarak bulunmakta olup $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ formülüyle gösterilmektedir. Boksit cevheri, hidratlanma ve Al_2O_3 kaynağına göre diaspore ($\alpha-AlO(OH)$), gibsit ($\gamma-Al(OH)_3$) ve böhmite ($\gamma-AlO(OH)$) minerallerinden oluşabilmektedir. Cevher yaygın olarak demir, silisyum ve titanyum gibi metallerin oksitlerini safsızlık olarak barındırabilmektedir.

Alüminyum üretiminin ticari olarak yapıldığı Bayer prosesinde metalürjik kalitede boksit cevherinin kullanılması gerekmektedir. Bunun için cevherdeki Al_2O_3 ve SiO_2 oranı (modül oranı) boksit kalitesini belirlemede önemli bir kriter olup bu oranın en az 7 olduğu cevherler Bayer prosesinde değerlendirilmektedir. Bu değerden daha küçük modül oranına sahip cevherler yüksek silis içerikli cevherler olup doğrudan doğruya proseste kullanılması ekonomik sebeplerden ötürü uygun olmamaktadır. Dolayısıyla, düşük modül oranlı boksit

cevherlerinin Bayer prosesinde değeriendirilebilmesi için silisyum içeriğinin düşürölmesi veya cevherin zenginleştirilmesi gerekmektedir.

Gelişen teknolojiyle birlikte alüminyumun kullanım sahasının genişlemesi, alüminaya olan gereksinimi de arttırmıştır. Bu durum, düşük modöl oranına sahip boksit cevherlerinin veya alüminyum içeren başka kaynakların da işlenmesini zorunlu kılmıştır. Her ne kadar düşük modöl oranına sahip boksit cevherleri doğrudan Bayer prosesinde kullanılmasa da çeşitli yöntemlerle zenginleştirmek suretiyle bunları prosese beslemek mümkün olabilmektedir. Bununla birlikte, düşük alüminyum içerikli boksit cevherleri zenginleştirilerek veya zenginleştirme işlemi uygulanmadan uygun bir çözücüde liç işlemine tabi tutularak alümina ve alümiyum üretiminde değeriendirilebilir. Zenginleştirme işlemi uygulanmasına rağmen modöl oranı istenen değere yükseltilemeyen cevherlerin bu şekilde veya hidrometalurjik yöntemle işlenmesi ekonomik bakımdan oldukça önemlidir.

MTA Genel Müdürlüğü Maden Etüt Dairesi Başkanlığının yürütmekte olduğı Adana-Tufanbeyli-Gümelektepe Boksit Cevherinin Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması projesi kapsamında, Adana-Tufanbeyli-Gümelektepe yöresinden temin edilen boksit cevher örneklerinin zenginleştirilebilme olanakları, hidrometalurjik yöntemle cevherin işlenmesi ve alümina üretilebilirliği bu tez çalışmasının konusunu oluşturmaktadır.

Boksit cevher örneklerinin zenginleştirilmesi için fiziksel (tane boyuna göre ayırım ve manyetik ayırım) ve fizikokimyasal (flotasyon) zenginleştirme çalışmaları yapılmış ve cevherin modöl oranının arttırılabilme olanağı incelenmiştir. Zenginleştirme çalışmalarından sonra tüvenan ve kalsine cevher örnekleri liç işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra alümina üretimi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Alüminyum Hakkında Genel Bilgiler

Atom numarası 13, atom ağırlığı 26,98 g/mol, erime sıcaklığı 660,37 °C ve kaynama sıcaklığı 2467 °C olan alüminyum, mat gümüş renkte olup oksijen ve silisyumun ardından doğada en sık rastlanan elementtir [1]. Yoğunluğu çeliğin üçte biri kadar olup saf halde yüksek ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir [2]. Alüminyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri metalin saflığıyla doğrudan ilişkilidir. Az miktarda alaşım yapıcı maddelerin eklenmesiyle metalin çekme mukavemeti ve sertliğinde önemli bir artış elde edilebilmektedir. Oldukça reaktif bir metal olmasına rağmen, atmosferik koşullarda yüzeyinde oluşan Al_2O_3 tabakası, metali çevresel korozyona karşı oldukça dirençli kılmaktadır [3, 4].

İngiliz kimyager Devy, alüminyumla ilgili ilk çalışmaları yürütmüş, 1808 yılında oksit formundaki bileşiğe alüminyum ismini vermiş ve alüminyum tuzlarının elektrolizini gerçekleştirmiştir. 1825 yılında Danimarkalı bilim adamı Hans Christian Dersted, ilk kez toz halinde alüminyum elde etmiş ancak yüksek saflığa ulaşamamıştır. 1827 yılında Frederick Woehler gri toz formunda saf metalik alüminyum, 1845'te ise alüminyum klorür ile potasyum arasındaki reaksiyonundan külçe alüminyum elde etmiştir [5]. Bu çalışmaların ardından 1854 yılında Fransa'da Sainte Claire Deville ilk defa ticari ölçekte alüminyum üretmiştir. 1886 yılında Fransa'da Paul Herrault ve A.B.D.'de Charles Martin Hall elektroliz yöntemi ile alüminadan alüminyum üretimini gerçekleştirmişlerdir [6].

2.2 Alüminyum Mineralleri

Alüminyum yaklaşık 250 mineraliyle yeryüzünde en çok bulunan elementlerden birisidir. Bunların büyük kısmını oksitli ve silikatlı mineraller oluşturmaktadır. Silikatlı mineraller ve korund sağlam yapılarından dolayı alüminyum üretiminde tercih edilmemektedir. Silikatlı kayalardan gelen birincil mineraller, yüzey etkilerindeki değişimlerle birlikte ikincil mineralleri oluşturmaktadır. Korundum, boksit, alunit ve alum mineralleri endüstriyel açıdan önemli alüminyum mineralleri arasındadır [7].

Korundum Al_2O_3 yapısında olup, farklı morfolojik yapıları nedeniyle kristalografik özellikleri tam olarak netleştirilememiştir. Elmaştan sonraki en sert mineral olarak bilinir ve renklerine göre isimlendirilir. Kuvars ve manyetit gibi minerallerle birlikte bulunduğu

sahip olduğu siyah rengi zımpara olarak adlandırılırken, mavi renkli hali safir ve kırmızı renkli hali ise yakut olarak isimlendirilmektedir [8]. Volkanik kayaçların hidrotermal çözeltilere maruz kalması sonucu potasyum alüminyum hidro sülfat yapısına sahip olan alunite mineralleri oluşmaktadır. Kristalin veya masif yapısına göre şeffaflığı değişen mineraller farklı renklerde bulunmakta olup refrakter ve seramik sektöründe tercih edilmektedir [9]. Alum mineralleri doğada alunit, halotrikitin, alümojel ve kalinit gibi farklı formlarda bulunmaktadır. Başlıca krom, potasyum ve sodyum olmak üzere çeşitli metallerin sülfatlarını içermektedir. Kili oluşturan yapısıyla sulu silikatlar genellikle silisyum dioksit, su ve alümina içerirler. Kil minerali %40'a yakın alümina oranıyla önemli bir alüminyum kaynağıdır. Alüminyumun ticari açıdan daha önemli olan kaynağı boksit mineralleridir [10]. Bazı alüminyum mineralleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [11].

Çizelge 2.1: Bazı alüminyum mineralleri.

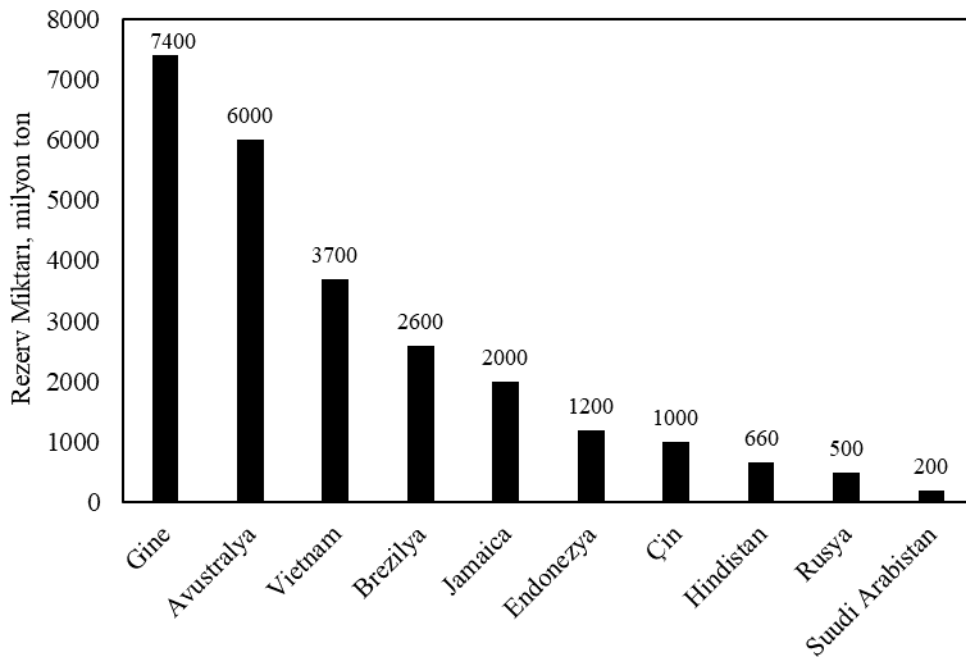
Mineral Adı	Mineralojik Formülü	%Al ₂ O ₃	%Al
Alüminyum Silikat Mineralleri			
Andaluzit/Kiyanit/Silimanit	Al ₂ SiO ₃	62,9	33,3
Kaolinit	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O	39,5	20,9
Ortoklaz	K ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂	18,3	9,7
Profilit	Al ₂ O ₃ .4SiO ₂ .H ₂ O	28,3	15,0
Beril	BeAl ₂ (SiO ₃) ₆	19,7	10,4
Staurilit	2Al ₂ SiO ₅ .Fe(OH) ₂	49,0	26,0
Nefelin	(Na,K) ₂ O ₂ . Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	32,27	17,0
Spinel	MgO. Al ₂ O ₃	71,8	38,0
Alüminyum Sülfat Mineralleri			
Alunit	K ₂ O.3Al ₂ O ₃ .4SO ₃ .6H ₂ O	85,0	19,6
Alümojel	Al ₂ O ₃ .4SO ₃ .6H ₂ O	29,8	15,8
Alunit	Al ₂ O ₃ .SO ₃ .9H ₂ O	29,7	15,7
Kalinit	K ₂ SO ₄ .Al ₂ (SO ₄) ₃ .24H ₂ O	10,8	5,7
Halotrikit	FeSO ₄ .Al ₂ (SO ₄) ₃ .24H ₂ O	11,0	5,8
Alüminyum Hidroksil Mineralleri			
Gibsit	γ - Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	65,4	34,6
Diyaspor	α - Al ₂ O ₃ .H ₂ O	85,0	45,0
Böhmit	γ- Al ₂ O ₃ .H ₂ O	85,0	45,0
Alüminyum Oksit Mineralleri			
Korundum	α- Al ₂ O ₃	52,9	100

2.3 Alüminyumun Kullanım Alanları

Alüminyum iletkenliği ve dayanıklılığı gibi özellikleri sayesinde inşaatın dekorasyon ürünlerine kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Korozyona dirençli yapısı, dekoratif görüntüsü ve düşük bakım maliyetleri sayesinde binaların dış cephe ve çatı kaplamalarında sıklıkla tercih edilmektedir [12]. Alüminyum hafif ancak dayanıklı bir metal olması sebebiyle deniz, hava ve kara ulaşım taşıtlarının çeşitli parçalarının üretiminde tercih edilen bir metaldir. Günümüzde alüminyum tüketiminin yaklaşık %25'i ulaşım sektöründe olmaktadır [13]. Alüminyum kolay işlenebilirliği, hava geçirmezliği ve homojen yapısıyla ambalaj, gıda ve içecek kutuları için sıklıkla tercih edilmektedir [14].

2.4 Dünyada ve Türkiye’de Alüminyum Rezervleri

Yukarıda ifade edildiği gibi alüminyumun çok sayıda minerali olmasına rağmen, alüminyum üretiminde yaygın olarak boksit cevherinden faydalanılmaktadır. Boksit cevheri rezervleri dünyanın çeşitli alanlarına yayılmış halde bulunmaktadır. Bu rezervler daha ziyade bol yağış alan sıcak iklimlerde yoğunlaştığından eşit bir dağılım söz konusu değildir. En geniş rezervler sırasıyla Gine (7400 milyon ton), Avustralya (6000 milyon ton), Brezilya (2600 milyon ton) ve Jamaika’da (2000 milyon ton) bulunmaktadır. Dünya genelinde çıkarılan boksit cevheri miktarı 2019 yılında 370 milyon ton olmuştur. Dünya boksit rezervlerinin bir kısmı Şekil 2.1’de verilmiştir [15].



Şekil 2.1: Dünya boksit rezervleri.

Alüminyum tenörünün %50'den fazla olduğu belirlenmiş olan Seydişehir-Akseki yöresindeki boksit sahası 1965 yılında işletilmek üzere Etibank'a devredilmiştir. Etibank Genel Müdürlüğü ile Tyazprom Export Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği arasında 1967 yılında imzalanan anlaşma ile 60.000 ton/yıl birincil alüminyum kapasiteli Eti Alüminyum Entegre Tesisi kurulmuştur. Bu tesiste ilk alümina 1973'te ve sıvı alüminyum ise 1974'te üretilmiştir [20].

Çizelge 2.2: Türkiye boksit cevheri rezervleri.

Yöre	Boksit Cevheri Rezervi (bin ton)				Mineral Tipi
	Görünür	Muh.+Müm.	Toplam	İşletilebilir	
Seydişehir- Akseki	35,251	1,253	36,504	31,000	Böhmit
Islahiye- Payas	0,000	215,500	215,500	0,000	Demirli-Diyaspor
Muğla- Milas- Yatağan	9,400	11,200	20,600	17,500	Diyaspor
Mersin- Bolkardağı	0,000	3,900	3,900	0,000	Diyaspor
Tufanbeyli- Saimbeyli	5,500	6,000	11,500	9,800	Diyaspor
Yalvaç- Şarkikaraağaç	0,000	115,600	115,600	0,000	Demirli-Diyaspor
Alanya	1,300	7,700	9,000	0,000	Diyaspor
Zonguldak- Kokaksu	5,900	3,400	9,300	5,000	Böhmit

Seydişehir Alüminyum tesisleri ülkemizdeki tek entegre tesis olup 2016'da 50 bin ton, 2017'de 82 bin ton alüminyum üretimi yapılmıştır. Birincil alüminyum üretim kapasitesi 60.000 ton/yıl olan fabrika 1977'de %100 kapasiteye ulaşmıştır. Ancak enerji sıkıntısı nedeni ile kapasitesi %50'ye düşürülmüş, 1985 yılında tekrar %100 kapasiteyle üretim yapmaya devam edilmiş olsa da bu üretim ülkemizin her geçen gün artan alüminyum talebinin ancak bir kısmını karşılayabilmiştir [20]. 2005 yılında özelleştirilen tesiste birincil alüminyum, alaşımlı külçe, sıcak rulo, ingot çeşitleri, şerit ve levha gibi alüminyum ürünlerinin üretimi yapılmaktadır [19].

2.5 Boksit ve Özellikleri

Dünya genelinde alüminyum üretiminin yaklaşık % 90'ı boksit cevherinden, Bayer prosesi ile elde edildiğinden bu cevher ticari açıdan önemli bir yere sahiptir. Yoğunluğu 2,5-3,5 g/cm³, sertliği 1-3 ve mohs sertliği 1-7 arasında değişebilen boksit cevheri, alüminyum oksit ve hidroksitlerin bileşiminden oluşmaktadır. Boksit cevheri doğada mono (Al₂O₃.H₂O)

ve trihidrat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) karışımı olarak bulunmakta ve genel olarak $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilmektedir. Yaygın olarak silisyum, titanyum ve demir oksit gibi safsızlıkları içermekte, rengi içeriğindeki demir miktarına göre sarı, kahverengi- kırmızı, ve gri olarak değişiklik göstermektedir. Renginin farklı olması yapısındaki gözenekliliğin azlığı ya da çokluğu ile ayrıca içerisindeki demir mineralinin miktarından kaynaklanmaktadır. Rengi beyaza yakın olan boksitler yüksek alüminyum oksit (%66-74 Al_2O_3) ve düşük demir oksit (%2-4 Fe_2O_3) içermekte olup, rengi kahverengi-kırmızı olan boksitler ise düşük alüminyum oksit (%50-66 Al_2O_3) ve yüksek demir oksit (%22-26 Fe_2O_3) ihtiva etmektedir [4, 11, 21]. En az %45-50 Al_2O_3 ve en fazla %3-5 SiO_2 ile %20-25 Fe_2O_3 içeren cevherler boksit cevheri olarak ifade edilmekte ve ekonomik olarak işletilebileceği kabul edilmektedir [22].

2.5.1 Boksit mineralleri

Boksit cevherleri Al_2O_3 kaynağına ve hidratlanma şekline göre böhmüt ($\gamma\text{-AlO(OH)}$), gibsit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) ve dijaspor ($\alpha\text{-AlO(OH)}$) olarak sınıflandırılmaktadır. Bu mineraller saf haldeyken beyaz renkte olmasına karşın cevherin yapısındaki safsızlıklar nedeniyle farklı renklere sahip olabilmektedir. Boksit cevherleri tek bir hidrat yapısı gösterebildiği gibi farklı hidratların karışımından da oluşabilirler. Örneğin yüzey boksitleri çoğunlukla gibsit ve düşük miktardaki böhmitten oluşmasına rağmen çok ender durumlarda sadece gibsit yapısı da gözlenebilmektedir. Boksit cevherlerinde en önemli safsızlıkları Fe_2O_3 , SiO_2 ve TiO_2 oluşturmaktadır [11].

2.5.1.1 Alümina (Korund)

Boksit cevheri saf alümina (Al_2O_3) kristalleri içerebilmektedir. Bu kristaller $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısında sahiptir ve doğada kendiliğinden oluştuğunda korund, yapay yollarla üretildiği durumlarda ise alüminyum oksit olarak isimlendirilir. Kararlı bir yapıya sahip olan korund hekzagonal düzlemde kristalleşirken rengi yeşil, kahverengi, beyaz ve kırmızı tonlarında bulunabilmektedir. Korund $4,0\text{-}4,1 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğu ve 9 mohs sertliğiyle elmasan sonraki en sert mineral olup saf haliyle beyaz renge sahiptir. İçerdiği safsızlıklara bağlı olarak farklı renklerde bulunabilir. Endüstride kırmızı renkli korunda yakut, mavi korunda safir denilmektedir. Korund zımparanın ana bileşenlerinden biridir ve genelde kuvars, manyetit ve hematitle birlikte bulunur [11]. Sentetik alüminalar üretim koşullarına göre farklı kristal yapıları sahip olabilirler ancak yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulduğunda hekzagonal sistemdeki $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüşürler. Bu dönüşüm sonucunda oluşan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

korundla aynı özgül ağırlığa ve sertliğe sahiptir. Doğal korund genellikle Hindistan, Güney Afrika, Madagaskar, Kanada ve A.B.D.'de bulunmaktadır [7, 23].

2.5.1.2 Gibsit

Gibsit ya da diğer adıyla hidrarjilit γ -alümina trihidrat yapısında olup $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formülüyle temsil edilmektedir. Saf halde %65'e yakın alümina içeriğine sahiptir. Literatürde hem monoklinik hem de triklinik yapıda olduğu belirtilen gibsit minerali monoklinik sistem üzerinden kristalleşir. Gibsit 2.3-2.4 g/cm³ özgül ağırlığa, 2.5-3.5 mohs sertliğine sahiptir ve saydam yarı saydam griden kırmızı tonlarına kadar farklı renklerde bulunabilmektedir [14, 24, 25].

Gibsit mineralince zengin boksitler yüksek sıcaklıklarda dehidrasyona uğradığında kristal suyunu aşamalı olarak kaybetmektedir. Trihidrat yapıdaki kristal suyunun 2 molü 310-330 °C sıcaklık aralığında kaybedilirken, kalan kristal suyunun önemli bir kısmı ise 530-550 °C sıcaklık aralığında uzaklaşmaktadır. İlk aşamada elde edilen ürünler alümina ve böhmitten, 550 °C'den sonra elde edilen ürünler ise γ -alüminadan oluşmaktadır. 930 °C'den sonra γ -alüminanın yapısında bozunmalar gerçekleşmekte ve α - Al_2O_3 oluşmaktadır [7, 23].

2.5.1.3 Böhmit

Gibsitin dehidrasyonu neticesinde bir ara ürün olarak oluşan böhmit, γ -alümina monohidrat yapısına sahiptir ve $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüyle gösterilir. 3,5-4,0 mohs sertliğe ve 3,0-3,2 g/cm³ özgül ağırlığa sahiptir. Böhmit, ortorombik sistemde demir minerali içeren yaprak benzeri kristaller oluşturma eğilimindedir. Boksit yataklarının önemli minerallerinden biri olduğundan hemen hemen tüm yataklarda farklı oranlarda amorf kümeler şeklinde bulunabilmektedir. Ülkemizde özellikle Akdeniz bölgesinde bulunan karstik boksitlerdeki böhmit grimsi kahverengiden kırmızı tonlarına kadar farklı renklerde elde edilebilmektedir [16, 26].

2.5.1.4 Diyaspor

Diyaspor α -monohidrat yapıya sahip olup α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüyle gösterilir. Bu mineral ortorombik kristallerden oluşmakta olup kristaller genellikle prizmatik veya ince levha formundadır. Şeffaf ve yarı şeffaf olabildiği gibi sarı, gri ve kahverengi gibi çok farklı renklerde de bulunabilmektedir. Böhmitin diyajenezi sonucu oluşan diyaspor mineralinin dehidrasyonu böhmitle benzerlik gösterir. Dehidrasyon sırasında kütle kaybı 530-550 °C arasında maksimuma ulaşır. 6,5-7,0 mohs sertliğe ve 3,3-3,5 g/cm³ özgül

ağırlığa sahip olan diyaspör, gibsite nazaran oldukça sert bir yapıya sahiptir. Granüller, toprağımsı veya pizolitik yumrular halinde ticari yataklarda bulunan diyaspora dolomit, kristalize şistler ve granül kil taşlarında da rastlanmaktadır. Refrakter tuğla imalatında kullanılabildiği gibi kalsine edildikten sonra aşındırıcı olarakta kullanılabilmektedir [23, 16, 27].

2.5.2 Boksit cevherinde bulunan safsızlıklar ve etkileri

Boksit cevherinde alüminyum içeren gibsit, böhmit ve diyaspör gibi minerallerin yanı sıra safsızlık oluşturan başka mineraller de bulunmaktadır. Bu safsızlıkların en önemlileri demir, silisyum ve titanyum mineralleridir. Boksit cevherlerinin dünya genelinde ortalama olarak mineralojik bileşimi Çizelge 2.3'te verilmiştir [28].

Çizelge 2.3: Boksit cevherinin ortalama mineral bileşimi.

Bileşik	Miktar, %	Yaygın Mineraller
Al ₂ O ₃	35-65	Gibsit (Al(OH) ₃), Böhmit (AlO(OH)), Diyaspör(AlO(OH))
SiO ₂	0,5-10	Kuvars (SiO ₂), Tridimit (SiO ₂), Kaolinit (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄) Halloysit (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ .2H ₂ O), Pirofillit (Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂)
Fe ₂ O ₃	2-30	Götüt (HFeO ₂ FeO(OH)), Hematit(Fe ₂ O ₃), Siderit (FeCO ₃)
TiO ₂	0,5-8	Rutil (TiO ₂), Anataz (TiO ₂), İlmenit (FeTiO ₂), Lökokszen (FeTiO ₃)

2.5.2.1 Demir

Boksit cevherlerinde bulunan önemli safsızlıklardan birisi demirdir. Cevherdeki tenörü %2-30 arasında değişen demir hematit (Fe₂O₃), manyetit (Fe₃O₄), götüt (HFeO₂-FeO(OH)), siderit (FeCO₃), nontronit (Fe₂O₃.3SiO₂.5H₂O), limonit (2Fe₂O₃.2H₂O) ve pirit (FeS₂) mineralleri şeklinde cevherde bulunabilmektedir. Fe₂O₃ içeriği %10'dan daha az olan cevherler düşük demirli boksitler, Fe₂O₃ içeriği %10-25 aralığında olan cevherler orta demirli boksitler ve Fe₂O₃ içeriği %25'den büyük olan cevherler de yüksek demirli boksitler olarak ifade edilir Boksit cevherinin alkali liçinde demir çözünmeden kırmızı çamur olarak prosten atılırken, asit liçinde demir çözünerek çözeltiliye geçmektedir [29]. Fe₂O₃ tenörü %10-30 aralığında değişen boksit cevherleri Bayer prosesi ile ekonomik olarak işlenmektedir [30].

2.5.2.2 Silisyum

Bayer prosesinde işletmede güçlük ortaya çıkardığı ve çözücü kaybına yol açtığından silisyum, boksit cevheri içerisindeki en önemli safsızlık olarak düşünülür. Boksit cevherlerinde silisyum kuvars (SiO₂), kaolinit (Al₂O₃.2SiO₂.H₂O) ve pirofillit

($\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4$) mineralleri halinde bulunabilmektedir. Silisyumun boksit cevheri içerisinde yüksek oranda bulunması alkali proseste olumsuzluklar yaratmaktadır. Alkali proseste yapılan liç işlemi sırasında SiO_2 , sodyumalüminat (NaAlO_2) çözeltisi ile tepkimeye girerek farklı faz ve bileşimlerde çözünmeyen sodyum alüminyum silikat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) komplekslerini oluşturarak proseste alümina ve alkali kaybına sebep olmaktadır. Bununla birlikte sodyum alüminyum silikat bileşikler buharlaştırma ünitelerinin iç kısımlarında birikerek kabuk oluşumuna yol açarak çözelti iletim borularında, buharlaştırma bataryalarında ve vanalarda tıkanıklıkların oluşmasına neden olmaktadır [31, 32].

2.5.2.3 Titanyum

Boksit cevherlerinde titanyum genellikle rutil (TiO_2), anataz (TiO_2) ve ilmenit ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) mineralleri formunda bulunur. Bu mineraller, alkali proseste sodyumhidroksit ile tepkimeye girerek sodyum titanat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$) bileşiği oluştururlar. Oluşan bu bileşik NaOH kaybına neden olduğunda titanyum, alkali proseste istenmeyen bir safsızlıktır [32]. Titanyum mineralleri yüksek sıcaklıklarda, cevher yüzeyinin jelimsi bir film tabakasıyla kaplanmasına yol açarlar. Oluşan bu tabaka boksitin çözünmesine engel teşkil ederek sodyum titanatların oluşmasına neden olurlar. Bununla birlikte cevherdeki titanyum mineralleri alümina kayıplarına yol açarak, alümina veriminin azalmasına sebep olurlar. Cevherdeki titanyum minerallerinin önemli bir bölümü kırmızı çamur ile prosesi terk etmektedir [30].

2.5.2.4 Diğer safsızlıklar

Yukarıda belirtilen demir, silisyum ve titanyum safsızlıklarından başka boksit cevherinde fosfor, kalsiyum, magnezyum, vanadyum, flor, kükürt, galyum, krom, çinko ve nikel de cevherin kaynağına göre safsızlık olarak bulunabilmektedir [33].

Kalsit, apatit, dolomit, ankorit, frankolit ve jips cevherdeki kalsiyum safsızlığının kaynağını oluştururlar. Kalsiyum, alkali proseste çözelti ile tepkimeye girerek sodyum karbonat ve kalsiyum alüminat oluşumuna sebebiyet verebildiği için çözelti ve alümina kayıpları söz konusu olabilir. Cevherde nadiren de olsa bulunan kükürt markasit, pirit veya alunit halinde bulunabilmektedir. Kükürdün bir kısmı alüminat çözeltisine geçebilmekte ve sodyum hidroksit ile alümina kaybına sebep olmaktadır [34, 35]. Diğer bir safsızlık olan magnezyum minerallerine, yeniden kristallenmiş olan boksit cevherlerinde rastlanmaktadır. Alkali proseste kısmen çözünebilen magnezyum hidroksit formunda çökerek kırmızı çamurda kalmaktadır [33].

Boksit cevherlerinde fosfor genellikle eser miktarda bulunmaktadır. Cevherde bulunabilecek galyumun önemli bir kısmı çözünme prosesi esnasında çözeltiye geçmektedir.

Bir diğer safsızlık olan vanadyum, prosesin çözünme basamağında çözeltiye alınabilmekte ve sodyum vanadat (Na_3VO_4) olarak çözeltide bulunabilmektedir. Sodyum vanadat alüminanın elektrolizinde elektrik iletkenliğini azaltarak ürün kalitesinin düşmesine neden olmaktadır [36-38].

2.5.3 Boksitlerin sınıflandırılması

Boksit cevherleri genellikle, jeolojik oluşumlarına, mineralojik bileşimlerine, kullanım alanlarına, silisyum ve demir içeriklerine göre sınıflandırılmaktadır.

2.5.3.1 Jeolojik oluşumlarına göre boksitler

Jeolojik oluşumlarına göre boksitler lateritik (silikat, ekvatorial) ve karstik tipi boksitler olarak sınıflandırılmaktadır. Lateritik boksitler, birincil alüminasilikat kayaçların parçalanıp yıkanması ile oluşmaktadırlar. Karstik boksitler ise alüminyum başka ortamda çözmüş olan asidik tipli yüzeydeki suların, kalker içerisinde nötr hale gelerek alüminyumca zenginleşmesiyle oluşurlar [17].

2.5.3.2 Mineralojik yapılarına göre boksitler

Mineralojik yapılarına göre boksitler böhmik ($\text{AlO}(\text{OH})$), diyasporik ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve gibsitik ($\text{Al}(\text{OH})_3$) olmak üzere üç grupta incelenirler. Magmatik kayaçlardaki korundum ve bir miktar feldispatın düşük sıcaklıklarda dekompozisyonu sonucunda gibsitik boksitler oluşmaktadır. Gibsitin dehidrasyonu sırasında ortaya çıkan ara ürünün böhmik olduğu ifade edilmektedir. Boksit cevherlerinin mineralojik yapısındaki farklılıklar cevherin çözünürlüğünü etkilemektedir. Mineralin hidrojen bağ kuvveti arttıkça çözünme için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur. İşlenmeye dirençlerinden dolayı böhmik ve diyaspor yüksek sıcaklık boksitleri olarak belirtilmektedir. Gibsit monoklinik kristal yapıya sahipken böhmik ve diyaspor ortorombik kristal yapı gözlenmektedir [7, 10, 25]. Boksit cevherinin mineralleri ve bazı özellikleri Çizelge 2.4'te verilmiştir [39].

Çizelge 2.4: Boksit mineralleri ve bazı mineralojik özellikleri.

Mineral	Gibsit	Böhmit	Diyaspor
Kimyasal Formül	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Yoğunluk g/cm ³	2,3-3,4	3-3,2	3,3-3,5
Renk	Beyaz, gri	Kahverengi, kırmızı	Beyaz, sarı, yeşil,
Sertlik	3-3,5	3,5-4	6,5-7
Kristal Sistem	Monoklinik	Ortorombik	Ortorombik
Çözünme sıcaklığı, °C	>100	>250	>260
Çözünme basıncı, atm	~8	~54	~60

2.5.3.3 Silis modülü ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) ve Fe_2O_3 tenörüne göre boksitler

Bayer prosesinde işlenebilen boksit cevherleri metalürjik boksit olarak ifade edilmektedir. Cevherdeki kazanılabilir alümina (Al_2O_3) ile aktif silis (SiO_2) arasındaki oran, boksitin kalitesini ortaya çıkaran önemli kriterlerden birisidir. Alümina ile reaktif silis arasındaki bu oran literatürde silis modülü olarak adlandırılmakta olup metalürjik kalitede olan boksitler için büyük bir öneme sahiptir. Silis modülüne ve Fe_2O_3 içeriğine göre yapılan sınıflandırma Çizelge 2.5'te verilmiştir [17].

Çizelge 2.5: Silis modülü ve Fe_2O_3 içeriğine göre boksitler.

Modül veya Tenör	Cevher tipi	
Modül Değeri	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 > 20$	Yüksek alüminalı cevher
	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 : 10-20$	Alüminalı cevher
	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 : 4-10$	Silisyumlu cevher
	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 < 4$	Yüksek silisyumlu cevher
Fe_2O_3 Tenörü, %	$\text{Fe}_2\text{O}_3 > 25$	Çok demirli cevher
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : 10-25$	Demirli cevher
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 < 10$	Az demirli cevher

2.5.3.4 Endüstriyel Kullanım alanlarına göre boksitler

Dünya genelinde boksit cevherleri alkali proseste kullanılarak alümina üretiminde değerlendirilmektedir. Bununla birlikte boksit, cevher olarak çeşitli endüstriyel alanlarda da kullanım yeri bulmaktadır. Endüstriyel olarak değerlendirilen boksit cevherlerinde en çok aranan nitelik işletme yöntemi ve kullanım amacıdır. Boksit cevherlerinin bazı endüstriyel kullanım alanları Çizelge 2.6'da verilmiştir [17].

Çizelge 2.6: Kullanım alanlarına göre boksitler.

İçerik, %	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Metalürji	50-55	0,15	5-30	0,6
Kimya	Min 55	5-18	Max 2	3
Çimento	45-55	Max 6	20-30	3
Refrakter*	84,5	7,5	2,5	3
Aşındırıcı*	80-88	4-8	2-5	2-5

*Kalsine edilmiş cevher için

2.6 Boksit Zenginleştirme Yöntemleri

Boksitten alümina üretiminden önce genellikle cevhere zenginleştirme işlemleri uygulanarak alüminyum tenörünün artırılması sağlanır. Boksit cevherlerine uygulanan belli başlı zenginleştirme yöntemleri aşağıda anlatılmıştır.

2.6.1 Boyuta göre ayırım yöntemi

Bu yöntem, boyuta göre sınıflandırma esasına dayanmaktadır. Cevherin içerisindeki minerallerin sertlik-kırılgenlik gibi fiziksel özellik farklılığından faydalanarak boyut küçültme esnasında ince ve iri boyuttaki mineraller fraksiyonel olarak belirli ölçekte birbirlerinden ayrılabilir. Boksit cevheri içerisindeki silisli safsızlıkların (kaolinit gibi kil minerallerinin) uzaklaştırılabilmesi cevherin mineralojik yapısına bağlıdır. Cevherdeki kil minerallerinin belirli fraksiyonlarda yaş eleme yapılarak killerin alt boyutlara geçerek boksit cevherinden uzaklaştırılabilmesi durumunda fiziksel zenginleştirmede etkili bir yöntem olmaktadır [40].

2.6.2 Flotasyon yöntemi

Flotasyon, minerallerin yüzey/ara yüzey özelliklerinden faydalanarak değerli veya değersiz minerallerin birbirinden ayrılmasında kullanılan bir zenginleştirme metotudur [41]. Mineral taneleri çeşitli reaktiflerle temas ettirilerek flotasyon pülpündeki mineraller arasında yüzey özellikleri farklılığı belirgin hale getirilir ve daha sonra değerli ve değersiz mineraller yüzdürme yoluyla ayrılır. Mineral taneleri hava kabarcığına tutunup kaldırılır ve su yüzeyine yükselerek köpük oluştururlar. Pülp üzerindeki köpük sıyrılmak suretiyle uzaklaştırılır ve konsantre elde edilmiş olur. Bu işlemde tane boyutu gereğinden büyük olursa hava kabarcıkları suyun kaldırma kuvvetinden yararlanamazlar. Büyük mineral taneleri ve hava kabarcığı arasındaki çekme (adhezyon) kuvveti mineral tanelerini taşıyamaz ve taneler

köpükten pülpe doğru düşerler. Yüzeyleri kendiliğinden hidrofobik olan veya kullanılan reaktifler vasıtasıyla hidrofobik özellik kazandırılan mineraller, oluşan hava kabarcıklarına tutunarak yüzeye doğru çıkar ve konsantre mineral olarak alınırlar. Hidrofilik özelliğe sahip mineraller ise artık olarak ifade edilir ve pülp içerisinde kalırlar [42, 43].

Boksit cevherindeki minerallerin yüzdürülmesi için yapılan direkt flotasyon, ön desilikasyon ve ön konsantrasyon işlemleri için oldukça etkili bir yöntemdir. Direkt flotasyonda cevherdeki mineraller yüzdürülürken gang (genellikle kaolinit, demir vb.) mineralleri bastırılır. Minerallerin yüzdürülmesinde genellikle anyonik toplayıcılar (Oleik asit, sodyum oleat, HCDA, NHOD, BHUA, AHA-10 vb.) kullanılır. Ters flotasyonda yönteminde ise boksit cevherinde istenmeyen demir, kaolinit ve titanyum mineralleri yüzdürülürken, boksit mineralleri (diyaspor, böhmit vb.) bastırılır [44].

Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gibi alüminosilikatlar için uygun olan toplayıcılar katyonik toplayıcılardır. Bu tip toplayıcıların çoğu köpürtücü özelliğine sahip olduğundan katyonik toplayıcılar, köpürtücü kullanımını önemli miktarda azaltmış olurlar. Katyonik toplayıcılar silikatlar açısından iyi bir toplayıcı olsa da aşırısı mineralin yüzeyinde birikir. Bu durum mineral yüzeyinin köpük ile temasına engel teşkil edeceğinden uygun miktarda toplayıcı kullanılması son derece önemlidir. Yaygın olarak kullanılan katyonik toplayıcılar arasında dodesilamin (DDA), setiltrimetil amonyum klorür (CTAB) ve dodesil trimetil amonyum klorür (DTAC) sayılabilir [45]. Boksit cevherlerinin flotasyonunda kullanılan bazı anyonik ve katyonik toplayıcılar Çizelge 2.7’de gösterilmiştir [46].

Çizelge 2.7: Boksit flotasyonunda yaygın olarak kullanılan bazı toplayıcılar.

Toplayıcı Reaktif	Kimyasal Formülü
Dodesilamin (DDA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}(\text{CH}_2\text{NH}_2)$
Setiltrimetil amonyum bromür (CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}$
Sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4 \text{SO}_3 \text{Na}$
Oleik asit	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$
Sodyum oleat	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$

Boksit cevherindeki silisli safsızlıkları bastırmak amacıyla nişasta ve sodyum silikat gibi bastırıcılar kullanılmaktadır [47]. Boksit flotasyonunda en yaygın kullanılan dağıtıcı ise sodyum karbonattır (NaCO_3). Toplayıcı ile mineral yüzeylerinin kaplanması, bastırma ve aktifleştirme işlemlerinde pH’ın önemi büyük olduğundan, flotasyon prosesinde pülp

ortamının pH'ı son derece önemli bir parametredir. Bazı bir pH ortamı sağlamak için ucuz olmasından dolayı daha çok reaktif kireç kullanılırken, asidik bir pH ortamı sağlamak için de genellikle sülfürik asit tercih edilir [45, 46].

2.6.3 Manyetik ayırma yöntemi

Manyetik ayırma, bir mıknatısın oluşturduğu manyetik alanda çeşitli kuvvetlerin etkisi ile manyetik ve non-manyetik tanelerin birbirinden ayrılması işlemidir. Manyetik ayırmanın temelinde, oluşturulan manyetik alanın rolü büyük olup, manyetik alan şiddeti ayrılacak olan mineralin manyetik duyarlılığına göre değişiklik göstermektedir. Minerallerin büyük bir bölümünü kapsayan ve zayıf manyetik özellik gösteren mineraller olan paramanyetikler için yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılar, güçlü manyetik özellik gösteren mineraller olan ferromanyetikler için düşük alan şiddetli manyetik ayırıcılar kullanılmaktadır. Manyetik özelliği olmayan taneler ise diamanyetik mineraller olarak tanımlanmakta ve oluşturulan manyetik alandan etkilenmemektedir.

Manyetik zenginleştirme yönteminde minerallerin manyetik duyarlılık farklılığından yararlanılarak bir ayırım yapılmakta ve kazanılmak istenen minerale göre manyetik alan şiddeti ayarlanmaktadır. Manyetik alanın şiddetine göre düşük (500-5000 gauss arası), orta (5000-10000 gauss arası), ve yüksek alan şiddetli (10000 gaussdan büyük) manyetik ayırıcılar, çalışma ortamlarına göre ise, kuru ve yaş manyetik ayırıcılar, olarak ayrılmaktadır

Cevher zenginleştirme amacıyla kullanılan manyetik ayırıcılar başta manyetit olmak üzere, nadir toprak elementleri, nikel, elmas, krom, kalay, tungsten, titanyum, manganez, alüminyum, baryum, molibden, germanyum, kil, kum ve seramik hammaddeleri gibi pek çok mineralin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır. [48].

2.6.4 Mekanik aktivasyon yöntemi

Mekanik aktivasyon işlemi, mekano-kimyasal bir ön işlem olup kalsinasyon veya liç öncesinde cevher içerisindeki minerallerin reaktifliğini artırabilmek için uygulanan bir yöntemdir. Bu işlem mekanik olan enerjinin yüksek oranda aktarılabilirdiği öğütme değirmenlerinde gerçekleştirilmektedir. İşlemin uygulanmasıyla cevherin veya minerallerin yapısında meydana getirilen bozulmalarla katının spesifik yüzey alanının artması sağlanmış olur. Bunun neticesinde katı madde ile liç reaktifi arasındaki kimyasal tepkime hızlanır ve liç verimi artar. Bununla birlikte mekanik olarak aktive edilmiş cevherler ile daha düşük tepkime sıcaklığında ve daha kısa tepkime sürelerinde liç işlemi gerçekleştirilebilir [49, 50].

2.7 Hidrometalürjik Yöntemlerle Alümina Üretimi

Boksitten alümina üretimi asidik ve bazik proses olmak üzere iki şekilde yapılabilir. Yüksek tenörlü boksit cevherlerinin işlenmesinde kullanılan Bayer prosesi bazik proses olup dünya genelinde boksitten alümina üretiminde hali hazırda uygulanmaktadır. Yüksek tenörlü boksit cevherlerinin azalmasıyla birlikte düşük tenörlü cevherlerin işlenmesinde ise asidik prosese yönelme söz konusudur. Alüminyumun amfoterik özelliğinden dolayı boksit cevherleri hem asidik hem de bazik ortamda işlenebilmekte ve alümina üretimi yapılabilmektedir [51, 52].

2.7.1 Asidik prosesle alümina üretimi

Boksit cevherlerinden alümina üretimi genel olarak alkali proses (Bayer prosesi) vasıtasıyla gerçekleştirilir. Cevherde silisyum bileşenlerinin yüksek olması alüminyum kaybına neden olduğu bilinmektedir. Prosesin ekonomik bir şekilde işletilebilmesi için boksit cevherlerindeki silisin düşük, silis modül oranının ise yüksek olması istenir [53]. Bununla birlikte asidik prosesle de alümina üretimi yapılabilmekte ve alkali prosesle üretilen alüminaya yakın kalitede olmaktadır. Asidik proseste daha çok silis modülü düşük olan boksit cevherleri değerlendirilir [17].

Asidik yöntemler ile doğrudan ya da kalsine edilmiş cevher HCl , HNO_3 ve H_2SO_4 çözeltileri ile liç işlemine tabi tutulmaktadır. Kullanılan aside bağlı olarak AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ veya $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltileri elde edilir. Elde edilen çözeltilerde demir oksitler de çözündüğünden çözelti içerisinde demir iyonları bulunmaktadır. Bazik yöntemlerden farklı olarak demir bileşenlerinin de değerlendirilebilmesidir. Demir bileşenleri çöktürme, kristalizasyon vb. yöntemler ile ayrılmakta geriye kalan AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ veya $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltilerinin önce buharlaştırılması ve ardından kalsinasyonu ile Al_2O_3 elde edilebilmektedir. Asidik proseslerin zorlukları ise çözünme esnasında kullanılan asidin korozyona sebep olması ve çözelti fazındaki alüminyum ve demir bileşenlerinin ayrılmasında ortaya çıkmaktadır [54]. Asidik prosesler, çözündürme işleminde kullanılan çözeltinin türüne ve prosesin uygulanması şekline göre hidroklorik asit prosesi, amonyum sülfat prosesi, nitrik asit prosesi, hidroflorik asit prosesi ve sülfürik asit prosesi olarak adlandırılmaktadır. [17, 54].

2.7.2 Alkali prosesle alümina üretimi

Boksit cevherlerinin Bayer prosesinde ekonomik bir şekilde işlenebilmesi için cevherin silis modül oranının yüksek olması istenir. Bu proseste yüksek sıcaklık ve basınç altında boksit cevheri bazik bir çözücü ile çözündürülerek cevherdeki alüminyum, sodyum alüminat (NaAl_2O_3) olarak çözelti fazına alınır. Doygun sodyum alüminat çözeltisi kristallendirilerek alümina elde edilir. Cevher içerisindeki silisli safsızlıklar olarak bilinen reaktif silis (aktif silis) çözeltiye büyük oranda geçerken, serbest silis (kuvars) ise düşük oranda çözünmektedir. Alkali proseste cevherdeki demir çözeltiye geçmeden katı fazda kalmaktadır. Kırmızı çamur olarak isimlendirilen bu atığın içerisinde titanyum ve diğer safsızlıklar da bulunmaktadır. Cevher içerisinde miktarca daha az olan safsızlıklardan vanadyum (V), galyum (Ga) ve krom (Cr) da çözelti fazına geçmektedir [10]. Alkali ortamda çözünmüş olan sodyum alüminat (NaAlO_2) ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) tepkimeye girerek katı fazda kalan sodyum alüminyum silikası ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşturarak çözeltiyi olumsuz yönde etkilemektedir. Trihidrat yapıda olan gibsitik boksitler, monohidrat yapıda (böhmit ve diyaspor) olan boksitlere göre alkali proseslerde daha kolay çözünmektedirler [55]. Boksit cevherindeki alüminyum minerallerinin alkali ortamda çözünme sıcaklıkları ve basınç değerleri Çizelge 2.8 'de verilmiştir [56].

Çizelge 2.8: Boksit cevherindeki alüminyum minerallerinin alkali ortamda tepkimeye girme sıcaklık ve basınçları.

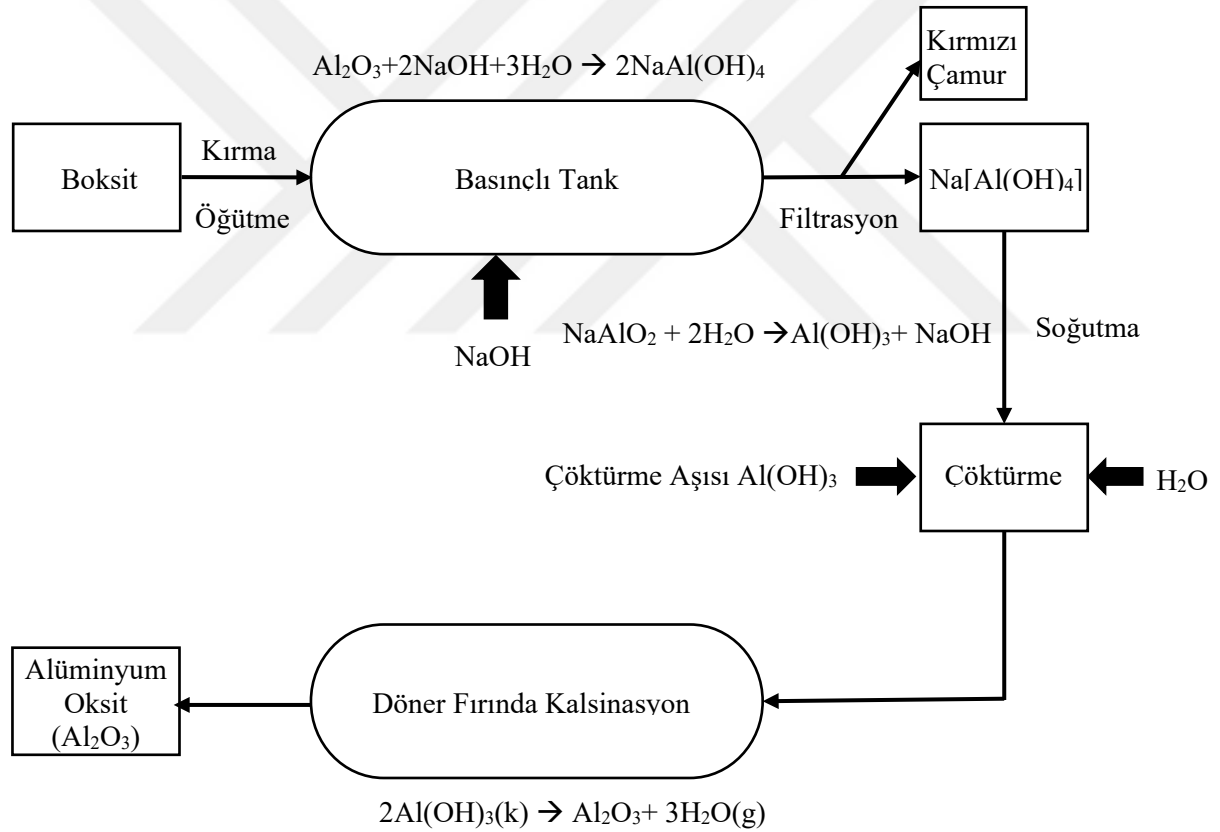
Mineral	Gibsit	Böhmit	Diyaspor
Sıcaklık, °C	>100	>200	>240
Basınç, atm	3-7	28-40	46-60

2.7.2.1 Bayer prosesi

Bayer prosesi yüksek sıcaklık ve basınç altında boksit cevherinin sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile muamele edilmesi esasına dayanmaktadır. Alüminyum amfoterik özellik sergilediğinden bazik bir çözücü olan sodyum hidroksitte çözünür ve sodyum alüminat çözeltisi elde edilir. Sodyum alüminat çözeltisi aşılama işlemine tabi tutularak alüminyum hidroksit olarak kristalize edilir. Bu işlem sonucunda elde edilen alüminyum hidroksit, eğimli döner fırınlarda 1100-1200 °C kalsine edilip alümina elde edilmektedir [62, 63]. Bayer prosesinin basitleştirilmiş akış şeması Şekil 2.3'te gösterilmiştir [58].

Bayer prosesinde alümina üretimi başlıca hammaddenin hazırlanması, otoklavlarda cevherin çözündürülmesi ve kırmızı çamurun ayrılması, buharlaştırma, dekompozisyon, oluşan hidrat bileşiğin filtrasyonu ve kalsinasyon olmak üzere beş aşamadan oluşmaktadır.

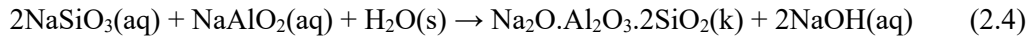
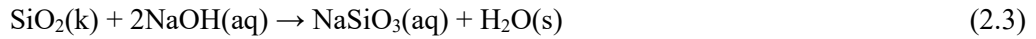
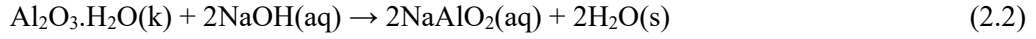
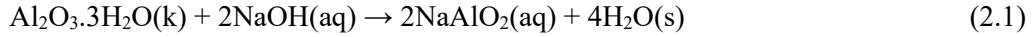
Hammadde hazırlamada, ilk olarak maden ocaklarından getirilen cevherler kalitesine göre panaolarda stoklanır. Stoktaki cevherler silis modül oranı ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) ≥ 7 veya 7'nin üzerinde olacak şekilde harmanlanır ve kırıcı bunkerlerine gönderilir [59]. Burada cevherin boyutu çekiçli kırıcılar yardımı ile 25-40 mm'nin altına indirilerek depolanır ve istenen modül oranının sağlanıp sağlanmadığı kimyasal analizle kontrol edilir. Kapasitesi 1.000 ton olan üç adet bilyalı değirmende yaş öğütmenin yapılması için cevher bilyalı değirmen bunkerlerine gönderilir. Daha sonra cevher basınçlı tanklara gönderilerek çözünmesi sağlanır [56].



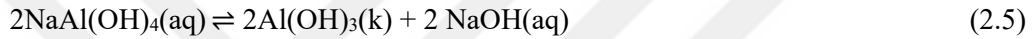
Şekil 2.3: Bayer prosesi genel akış şeması.

Otoklavda cevher NaOH ile muamele edilerek cevherdeki alüminyumun çözelti ortamına geçmesi sağlanır. Öğütülmüş cevher belirli sıcaklık ve basınç altında NaOH çözeltisi ile tepkimeye girer ve alüminyum çözelti fazına geçerken çözünmeyen kısımlar kırmızı çamur olarak adlandırılan atıkta kalır. Ters akım ile çalışan tiknerlerde altı kademede

yıkama yapıldıktan sonra çamur boru hatları ile kırmızı çamur barajına gönderilir, alümina çözeltisi ise dekompozisyon ünitesine gönderilir [57,60]. Proseste meydana gelen başlıca tepkimeler Eşitlik (2.1)-(2.4)'te gösterilmiştir.



Dekompozisyon ve hidrat filtrasyonu bölümünde sodyum alüminat ($\text{NaAl}(\text{OH})_4$) çözeltisi 72 saat süre ile kristallendirme işlemi sonunda çöktürülerek $\text{Al}(\text{OH})_3$ Eşitlik (2.5)'teki reaksiyona göre elde edilir.



Kristalizasyon işleminden sonra oluşan katı fazın sıvı fazdan ayrılması amacıyla karışım tıknar ve seperatör sistemine gönderilir. Daha sonra çözelti borulu ısıtıcılardan geçirilerek sıcaklığı $70-75^\circ\text{C}$ 'ye getirilerek buharlaştırma ünitesine beslenir. Buharlaştırma aşamasında çözeltiye Na_2CO_3 ilave edilerek organik safsızlıklar çöktürülüp sistemden uzaklaştırılır. Üretilen $\text{Al}(\text{OH})_3$ kalsinasyon ünitesine gönderilerek eğimli döner fırınlarda kalsine edilir ve Al_2O_3 elde edilmiş olur [57, 61].

2.8 Deneysel Tasarım (Yanıt Yüzey Yöntemi)

Hidrometalurjik proseste bir katıdaki metal değerinin çözelti ortamına alınması amacıyla yapılan liç işleminde, liç verimi üzerine herhangi bir parametrenin etkisi çalışılırken diğer deney parametreleri belirli bir değerde sabit tutulmaktadır. Böylece, her bir deney parametresinin liç üzerine olan etkisini gözleyebilmek için birçok deney yapılması gerekmektedir, parametrelerin birbirleriyle olan etkileşimleri de belirlenememektedir. Liç prosesinde deney sayısını azaltmak ve kullanılan parametrelerin hem liç verimi üzerindeki etkisini hem de parametrelerin birbirleriyle olan etkileşimlerini ortaya koyabilmek amacıyla bir çok deneysel tasarım yöntemi kullanılmaktadır. Literatürde son yıllarda Box-Behnken, Taguchi ve Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) gibi farklı deneysel tasarım metodlarının kullanıldığı liç çalışmaları yapılmıştır [62-65].

YYY ilk olarak 1951'de Box ve Wilson tarafından geliştirilmiştir. Box ve Wilson, olabildiğince az sayıda deney verisi ile cevap yüzeyi üzerinde, cevap değişkeninin en yüksek değerini aldığı noktaya erişilmesi istenen deney düzenlerini ortaya koymuşlardır. Myers ve Montgomery bu yöntemi, proseslerin tasarımı ve optimizasyonu için ihtiyaç duyulan matematiksel ve istatistiksel yöntemlerin beraber uygulandığı bir teknik olarak belirtmişlerdir. Yöntem, seviyeleri önceden tespit edilmiş birkaç bağımsız değişkenin, bağımlı değişken üzerine olan etkilerini belirleyebilmek üzere kullanılan deneysel tasarım tekniklerinden birisi olarak bilinir. Bu yöntem, sistemin cevabı ve bunun üzerinde etki gösteren bağımsız değişkenler arasındaki karşılıklı ilişkiyi gözlemek amacıyla baş vurulan ampirik modelleme yöntemlerini ve değişkenlerin yanıt üzerinde istenen tesiri gösterdiği seviyelerin bulunması amacıyla uygulanan optimizasyon yöntemlerini kapsamaktadır. Söz konusu yöntemi oluşturmanın maksadı, sonuç üzerinde bir etkiye sahip olan parametrelerden meydana gelen bir tasarım düzleminde belirli özellikleri yerine getiren bir aralığı ve bu aralığa sahip en uygun noktayı belirleyebilmektir [62, 64-68].

Genel olarak en çok tercih edilen yanıt yüzey tekniklerinden birisi merkezi kompozit tasarım tekniği (MKT) dir. Bu yöntemde, iki düzeyli faktöriyel, eksenel ve merkezi noktadan oluşan üç tasarım noktası mevcuttur. Faktöriyel nokta -1 ve +1 seviyelerinin olası bütün kombinasyonlarını içerir. Bu noktalar 2^k ile gösterilir ve k bağımsız değişkenlerin sayısını temsil eder. En küçük (minumum) ve en yüksek (maksimum) değerler -1 ve +1 ile ifade edilir. Merkezi nokta 0 ve eksenel noktalar da $\pm \alpha$ değerlerini alarak tespit edilen noktalardır [62, 65].

YYY kullanarak yapılan bir optimizasyon çalışması üç aşamaya ayrılabilir. Birinci aşama, bağımsız parametrelerin ve bunların düzeylerinin belirlendiği ön çalışma olarak değerlendirilebilir. İkincisi, deney tasarımının seçilmesi ve model denkleminin doğrulanması aşamasıdır. Üçüncü basamak, bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu olarak cevabın, cevap yüzey ve dağılım grafiklerinin bulunması ve en uygun noktaların tespit edilmesidir. Birinci aşamada bütün değişkenlerin deney üzerindeki etkilerinin tespiti zor olduğundan, esas etki gösterecek olan parametreler belirlenmelidir. Etkili olan parametreler belirlendikten sonra parametrelerin seviyeleri tespit edilir. Daha sonra en uygun tasarım belirlenerek model denklemi ortaya koyulur ve bu eşitliğin katsayıları belirlenir. Yöntemde kullanılan model çoğu zaman tam quadratik bir eşitlik veya bu eşitliğin azalan bileşenleri şeklinde olur. Regresyon katsayıları da belirlendikten sonra tahmin edilen cevap model eşitliği kullanılarak hesaplanır ve modelin deneysel bulgulara uygun olup olmadığı kontrol

edilir. Modelin uygunluğunun analizi için artık analizi, artıkları ölçeklendirme, hata kareler toplamı ve uyumsuzluğun test edilmesi gibi çeşitli teknikler uygulanır [62, 65, 68]. En uygun model tespit edildikten sonra optimizasyon çalışması yapılır ve değişkenlerin en uygun değerleri belirlenir. Belirlenen değerlerde deneyler yapılarak modelin deneysel verilerle uyumu kontrol edilir.

Alüminyum üretimi için metalürjik kalitedeki boksit cevherleri kullanılmaktadır. Bayer süreci sonunda elde edilen alüminyumun ekonomik olması için cevherdeki silis modül oranının en az 8/1 olması istenir [39]. Günümüzde bu oranı sağlayan Al_2O_3 tenörü yüksek boksit sahaları çok az olup, rezerv olarak da sayıları gittikçe azalmıştır. Düşük Al_2O_3 tenörüne sahip boksit sahaları ise daha geniş olup rezerv olarak da daha fazladır. Düşük tenörlü boksit cevherlerinde reaktif silisyumun (özellikle kaolinit) yüksek oranda bulunması cevherin Bayer prosesinde doğrudan kullanılmasına engel teşkil eder. Bu tip cevherlerdeki silisyumun minimize edilmesi Bayer prosesinde sodyum hidroksit tüketimini azaltarak alümina üretim maliyetlerini ciddi oranda etkilemektedir. Cevherdeki reaktif silisin yüksek olmasından kaynaklanan problemlerin çözümü için çeşitli araştırmalar yapılmış olmasına rağmen elde edilen bulgular bu problemlerin aşamadığını göstermiştir [28, 69].

Boksit cevherlerinin flotasyonunda literatür incelendiğinde ters flotasyon ve düz flotasyonun çalışıldığı görülür. Li vd., (2010) mikroflotasyon çalışmasında ters flotasyon ile kaolinit olan kil mineralinin dodesilamin (DDA) kollektörü ile yüzdürmeyi, diasporit mineralinin ise uzun zincirli olan nişasta ile bastırabilmeye sağlamışlar ve girişteki modül oranının 4,26'dan 12,73'e yükseltmeyi başarmışlardır [70].

Yu-hua vd., (2003) düz flotasyon çalışmalarında kollektör olarak setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) reaktifini kullanarak kaolinit, diyaspor, illit ve pirofillit minerallerinin yüzdürülebilmesini incelemişlerdir. En fazla yüzebilen mineralin pirofillit olduğunu en az yüzebilen mineralin ise diyaspor olduğunu tespit etmişlerdir [71].

Barbosa vd., (2016) gibsit mineral yapısında olan boksit cevherindeki demirli safsızlıkları arındırmak için hydroxamate (A 6493 Promat) kollektörünü kullanmışlardır. Alüminyum oksit ve cevherdeki diğer bileşenleri bastırmak için de nişasta kullanmışlar ve demir oranını %7,66'dan % 4,81-5,03'e indirebilmişlerdir [72].

Manyetik ayırma yöntemi, refrakter kalitedeki boksitlerde demirli safsızlıkları uzaklaştırma amacıyla uygulanırken, metalürjik kalitedeki boksitlerde bu yöntem silisli safsızlıkları uzaklaştırma maksadıyla kullanılır. Bu yöntemde, cevherdeki silisli mineraller

ile demir-silisyum, alüminyum-demir ve alüminyum-silisyum arasındaki bağ yapma ve kenetli tanelerin yoğunluğu son derece önemlidir. Stamboliadis ve Kailis (2004) yapmış oldukları çalışmada CaO'in yüksek miktarda olduğu boksitten kalsiyum oksitin uzaklaştırılması için yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcıyı kullanarak başarılı olmuşlardır [73].

Metalürjik işlemlerde ön işlem olarak uygulanan mekanik aktivasyon işlemi metalürjik proseste önem arz etmektedir. Pawlek vd., (1992) boksit cevherine mekanik aktivasyon ön işlemini ilk kez uygulamışlardır. Mikronize öğütmenin liç işleminde sıcaklığın düşürülerek alüminyumun kazanılma verimini arttırdığını belirtmişlerdir [74].

Liç prosesi ile boksitteki alüminyumun çözelti fazına alınması ve alüminyum kayıpların olmaması konusunda bir çok çalışma yapılmış olup bu konudaki çalışmalar günümüzde de devam etmektedir. Yüksek demir içeren boksit cevherleri için yapılan bir çalışmada sallantılı masa ile zenginleştirme yapılarak %53 Al₂O₃ oranına sahip konsantre elde edilip ardından konsantre CaO, NaOH ve kömür ile sinterlenip H₂O ile ekstrakte edilmesi ile konsantredeki alüminyumun %75'i çözelti fazına geçmiştir [75].

H₂SO₄ ve HCl'nin beraber kullanılarak alüminyum elde edilmesi için yapılan bir çalışmada cevher konsantresi %40-60 olan H₂SO₄ ile karıştırılıp, kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta ekstrakte edilmiştir. Çözelti fazı hidroklorik asit ve sülfürik asit ile doyurulup kristalizasyon işlemine tabi tutularak AlCl₃.6H₂O ayrılmıştır [76]. Böhmite mineraline sahip boksit cevherinden alüminyum eldesi için yapılan bir araştırmada %15'lik sülfürik asit ile atmosferik koşullarda, sıcaklığı kaynama noktasına yakın olacak şekilde 120 dakika ekstrakte edilerek demir oksitler çözelti fazına alınmaktadır. Katıda kalan kısım tekrar %30'luk H₂SO₄ ile basınçlı şartlarda kaynama noktasına yakın olacak şekilde çözeltiye alınmıştır. Sonuç olarak %85 verimle alümina elde edilebileceği belirtilmiştir [77].

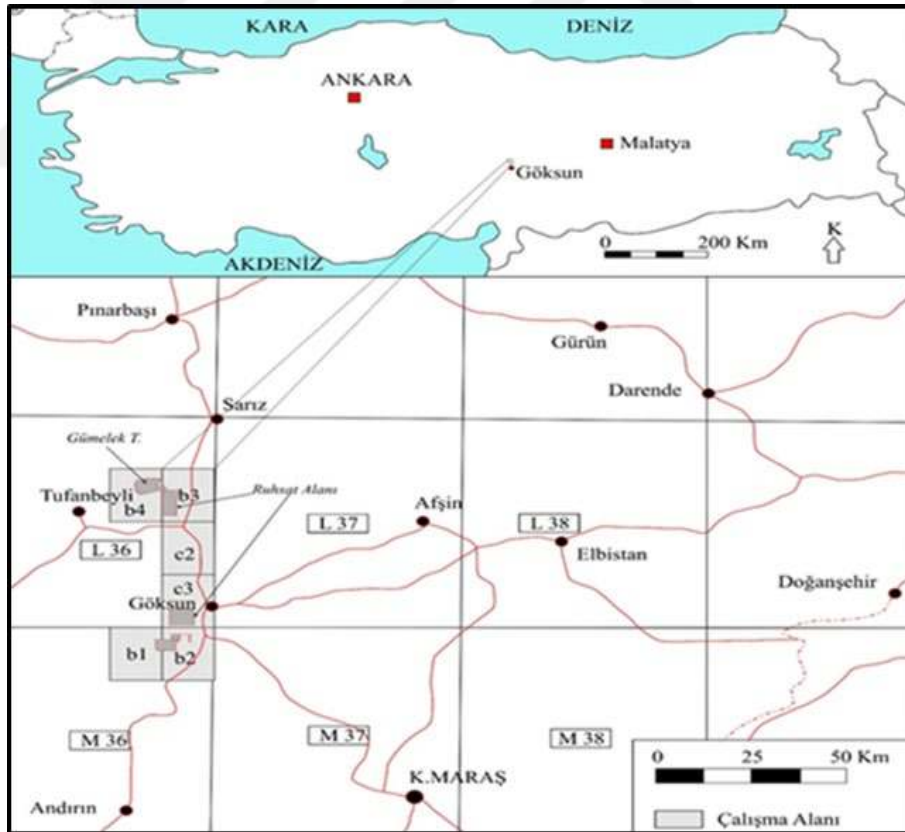
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması boksit cevherinin zenginleştirilmesi, tüvenan ve kalsine cevherin liçi ve çözeltiden alüminyum kazanma aşamalarından oluşmaktadır. Her bir deney aşamasında kullanılan materyalin hazırlanması, karakterizasyonu, deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve yararlanılan cihazlar ile uygulanan deneysel yöntemler hakkında ayrıntılı bilgiler aşağıda anlatılmaktadır.

3.1 Materyal

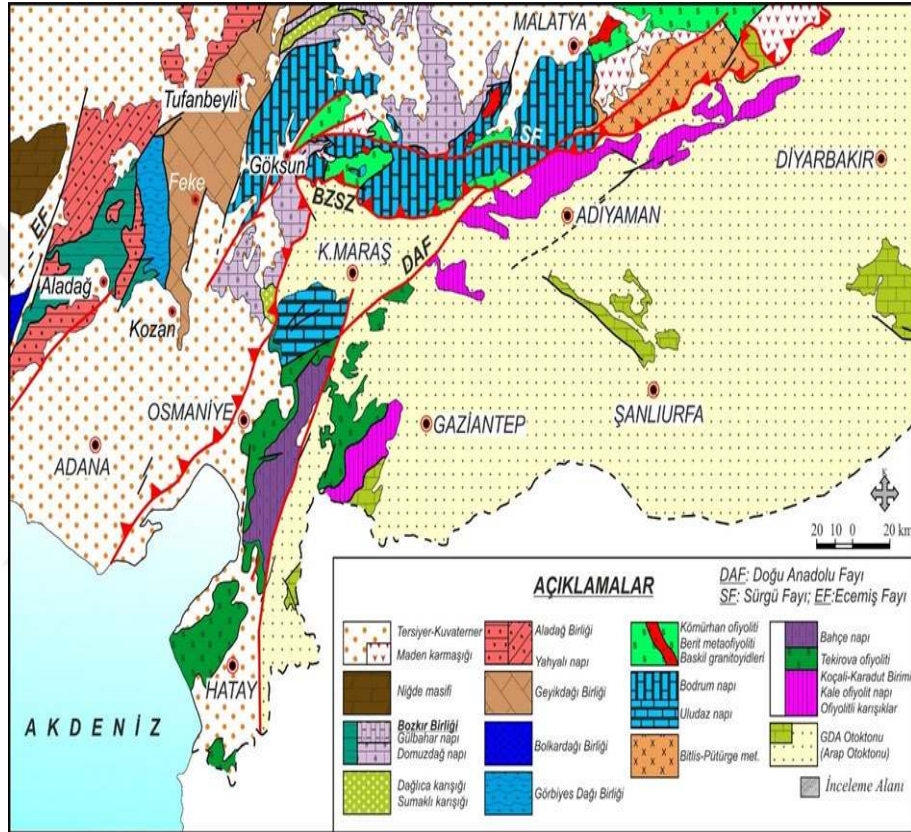
3.1.1 Boksit cevherinin temini

Numune alınan alan Doğu Toroslar'ın batısında yer alan Tufanbeyli (Adana) ve Göksun (Kahramanmaraş) dolaylarını kapsamaktadır. Çalışma alanı yer buldu haritası Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Çalışma alanı yer buldu haritası.

Doğu Toroslar'da Adana ilinin kuzeydoğusunda Kozan, Feke, Saimbeyli, Tufanbeyli, Develi ve Pınarbaşı ilçeleri arasında geniş alanlar kaplayan Geyikdağı Birliği, bu yörede Prekambriyen-Senozoyik aralığında hemen hemen bütün sistemleri temsil eden kaya birimlerini kapsar. Çalışma alanı ve çevresinde yer alan birliklerin yayılım haritası Şekil 3.2'de verilmiştir. Geyikdağı Birliği, adını Orta Toroslar'ın batı kesiminde yer alan Geyik Dağı'ndan almaktadır.



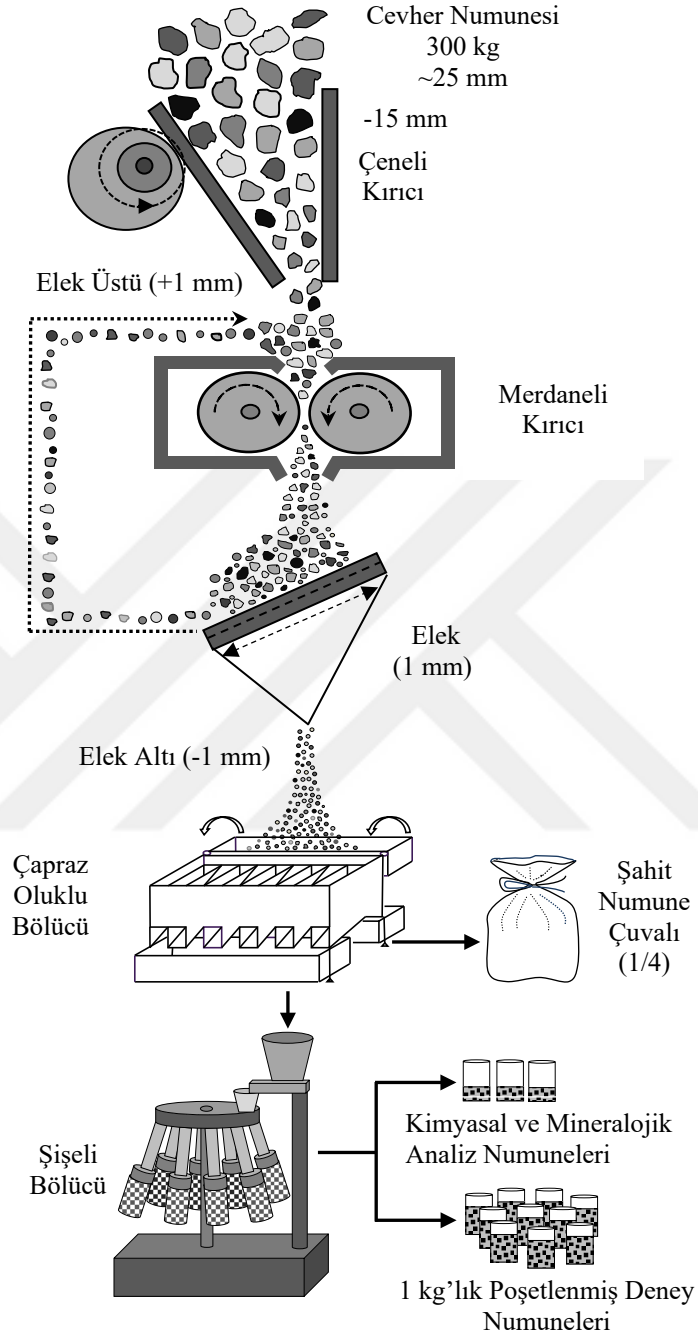
Şekil 3.2: Çalışma alanı ve çevresinde yer alan birliklerin yayılım haritası.

Özellikle Doğu Toroslar Kuşağı Geyikdağı Birliği içerisinde Feke diliminde, yüzeysel mostra ve sondaj verilerine bağlı olarak boksit oluşumlarının üst seviyelerinde pizolitik ve oolitlik seviyeler egemen olup orta ve alt kesimlerinde ince taneli boksitler ile beraber yassı ve merccek şeklinde oolitlik demir oluşumları gözlemlenir. Boksitik seviyelerin orta ve alt kesimlerinde oolitlik demir oluşumları ile beraber gözlenen köşeli çakıl özellikli demir oluşumları (hematit-götit), olasılıkla kaynak alanda etkin olan demirleşme süreçlerinden aşınma yoluyla akışkan tarafından boksitik seviyelere taşınmış olabileceğini ortaya koyar. Geyikdağı içerisinde yer alan Gümelektepe yakınlarındaki Koroğlu formasyonu Doğu

Torosların batı kesiminde geniş yayılıma sahip olup başlıca dolomit, kireçtaşı, dolomitik kireçtaşı, mikritik kireçtaşı ve yer yer breşik kireç taşlarından oluşur [78].

3.1.2 Boksit cevherinin hazırlanması

Maden Tetkik Arama (MTA) Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknoloji (MAT) Dairesi Başkanlığı, Cevher Zenginleştirme Birimi laboratuvarına getirilen ~300 kg ağırlığında ve ~25 mm boyutunda olan numuneden boyut küçültme öncesinde cevher mikroskobisi için el örnekleri alınmıştır. Numunenin tamamı çeneli kırıcıdan geçirilerek -15 mm'ye indirilmiş olup, ardından merdaneli kırıcı ile kapalı devre çalıştırılarak -1 mm tane boyutuna indirilmiştir. Sonrasında numune temiz bir yüzey üzerinde kürekle birçok kez harmanlanarak homojen bir karışım sağlanmış ardından numune çapraz oluklu bölücü ile bölünerek 1/4'ü şahit numune olarak ayrılmıştır. Kalan 3/4'ü oluklu bölücü yardımı ile bölünerek, 1 kg'lık paketler halinde deney numuneleri hazırlanmıştır. -1 mm tane boyutundaki numunelerden biri şişeli bölücüde bölünerek elde edilen temsili numune halkalı öğütücüde öğütüldükten sonra giriş analizleri yapılmıştır. Numune hazırlama akım şeması Şekil 3.3'te, numunelerin hazırlanması aşamasında kullanılan cihazlar ve işlemler ise Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Numune hazırlama akım şeması.



Şekil 3.4: Numune hazırlamada kullanılan cihazlar ve işlemler.

(a: Çeneli kırıcı, b: Merdaneli kırıcı, c: Russell elek, d: Eleme işlemi, e: Numune harmanlama, f: Temsili numune alma, g: Çapraz oluklu bölücü, h: Şişeli bölücü)

3.1.3 Boksit cevherinin karakterizasyonu

Temsili olarak hazırlanan -1 mm boyutundaki cevher örnekleri giriş analizleri için halkalı öğütücüde öğütüldükten sonra yüzey nemini uzaklaştırmak amacıyla etüvde 105 °C’de kurutulmuştur. Cevher karakterizasyonu için yapılan deney ve analizler, MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri Dairesi Başkanlığı analiz laboratuvarlarında yapılmıştır.

Cevherin mineralojik analizi BRUKER marka D8 ADVANCE model X- Işınları Difraktometresi (XRD) ile belirlenmiştir. Analizlerde CuK_{α} radyasyonu kullanılmış olup tarama açısı 10°-85° arasında ve tarama hızı da 1 °/dk olarak seçilmiştir.

Kimyasal analizlerde THERMO marka PERFORM X model X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) kullanılmış olup toz numuneden belli bir miktar tartılarak bağlayıcı madde (selüloz) ile homojen hale gelinceye kadar 15 dk karıştırılmıştır. Basınç altında sıkıştırma işlem sonucunda pelet hazırlanarak XRF cihazında numune yapısına uygun programlarda okutulup değerlendirilmiştir.

Cevherin liçi neticesinde çözeltiye geçmiş olan metal iyonlarının miktarının belirlenmesinde THERMO SCİENTIFIC marka Thermo Flex 900 model İndüktif Eşleşmiş Argon Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) kullanılmıştır.

Cevherin yüzey morfolojisini incelemek ve yüzey topografileri ile boyutları hakkında bilgi edinilmesinde FEI marka INSPECT F50 model Taramalı Elektron Mikroskopundan (SEM) yararlanılmıştır. EDS ile yapıdaki mevcut elementler ve stokiyometrilere hakkında bilgi edinilmiştir. EDS analizleri için aynı cihaz kullanılmıştır.

Tüvenan cevherden alınan dört farklı el örneğinin içerisindeki minerallerin göstermiş oldukları dokusal ilişkilerin yorumlanabilmesi için (detay cevher mikroskobisi analizi) LEICA marka DMLP model mikroskop cihazı kullanılmıştır.

Boksit cevherinin termal analiz çalışmalarında aynı anda diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TG) eğrilerini çizebilen SETARAM marka cihaz kullanılmıştır. Bu testler N₂ atmosferinde yapılmış olup referans madde olarak Al₂O₃'ten yararlanılmıştır. Yaklaşık 10 mg ağırlığında numuneler kullanılarak 10 °/dk ısıtma hızında testler yapılmıştır. MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi Başkanlığı analiz laboratuvarlarında bulunan ve örneklerin karakterizasyonunda kullanılan cihazların görselleri Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5: Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazların görselleri.

(a: THERMO marka PERFORM X model, X-Işınları Floresans Spektrometresi cihazı, b: Seteram marka Termal analiz cihazı, c: BRUKER marka D8 ADVANCE model X-Işınları Difraktometresi cihazı, d: JEOL marka JSM 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu cihazı, e: LEICA marka DMLP model mikroskop cihazı, f: THERMO SCİENTIFIC marka thermo Flex 900 model İndüktif Eşleşmiş Argon Plazma Optik Emiston Spektrometresi cihazı).

Adana-Tufanbeyli-Gümelektepe sahasından alınan boksit cevherinin içerisinde bulunan başlıca mineraller XRD ile belirlenmiştir. Elde edilen XRD sonuçları kullanılarak Rietveld analizi de yapılmış ve sonuçlar Çizelge 3.1’de verilmiştir. Rietveld analizi ile XRD’de tespit edilen minerallerin miktarları elde edilir. Cevherin XRD analizi neticesinde elde edilen mineral kristallerine ait pik deseni Şekil 3.6’da gösterilmiştir. Şekil 3.6’da pikleri temsil eden muhtemel fazlar şekil üzerinde belirlenmiş olup, cevher başlıca böhmit (γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), diyaspor (α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hematit, (Fe_2O_3), ve anataz (TiO_2) minerallerinden oluşmaktadır. Hem XRD hem de Rietvelt analiz sonuçlarına göre çalışmada kullanılan cevher, yüksek kaolinit içeren böhmit ve diyaspor minerallerinden oluşan boksit cevheri olarak tanımlanabilir.

Çizelge 3.1: Cevherin Rietveld analiz sonucu.

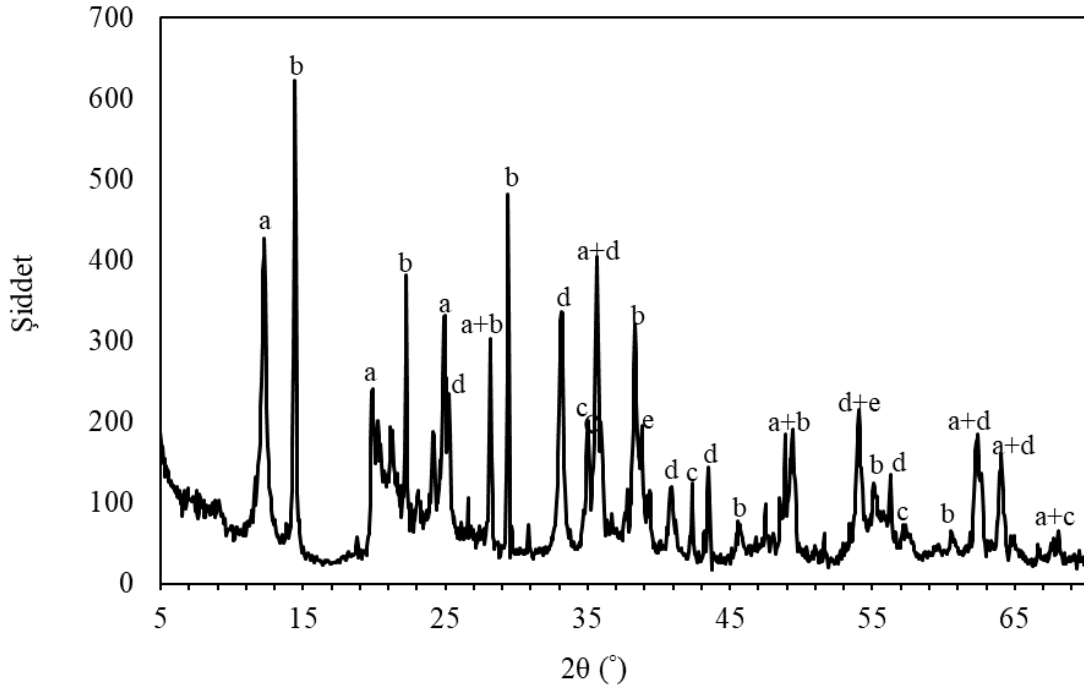
Mineral, %				
Böhmit	Diyaspor	Kaolinit	Hematit	Anataz
14,0	10,0	58,0	18,0	2,0

Cevherin XRF ile belirlenmiş olan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.2’de gösterilmiştir. Bu çizelgeden görüleceği üzere cevherdeki silis modül oranı ($\%\text{Al}_2\text{O}_3/\%\text{SiO}_2$) 1,48olmaktadır. Tespit edilen bu modül değeri Bayer prosesine doğrudan beslenecek boksit cevherinin modül değerinin ($\%\text{Al}_2\text{O}_3/\%\text{SiO}_2=8/1$) altında kalmaktadır. Bu durumda, çalışmada kullanılan cevherin Bayer prosesi ile alümina üretiminde doğrudan doğruya kullanılamayacağı söylenebilir.

Çizelge 3.2: Cevherin XRF ile belirlenmiş kimyasal analiz sonucu.

Boksit cevherinin kimyasal bileşimi, %										Modül oranı
Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	MnO	Diğerleri	A.Z.*	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
37,7	25,4	18,6	1,8	2,4	0,4	0,3	0,1	0,6	12,7	1,48

*Ateş Zaiyatı



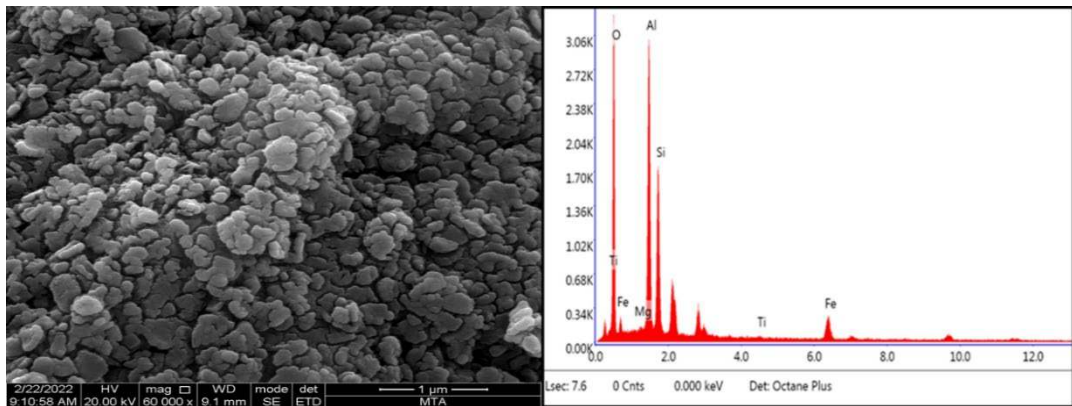
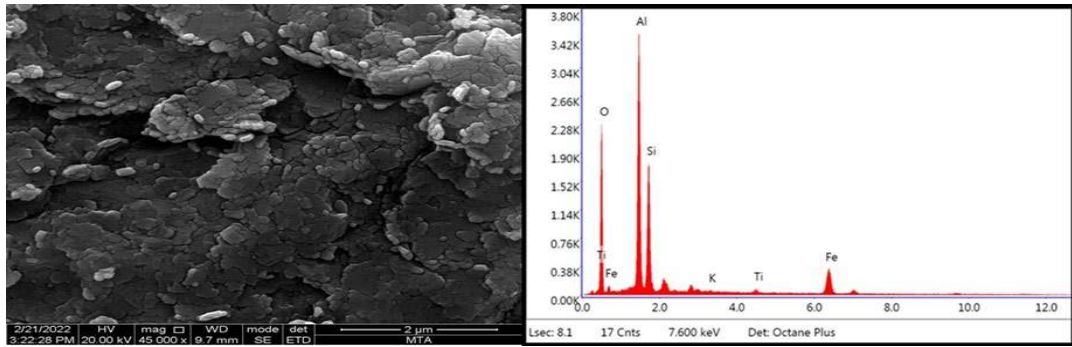
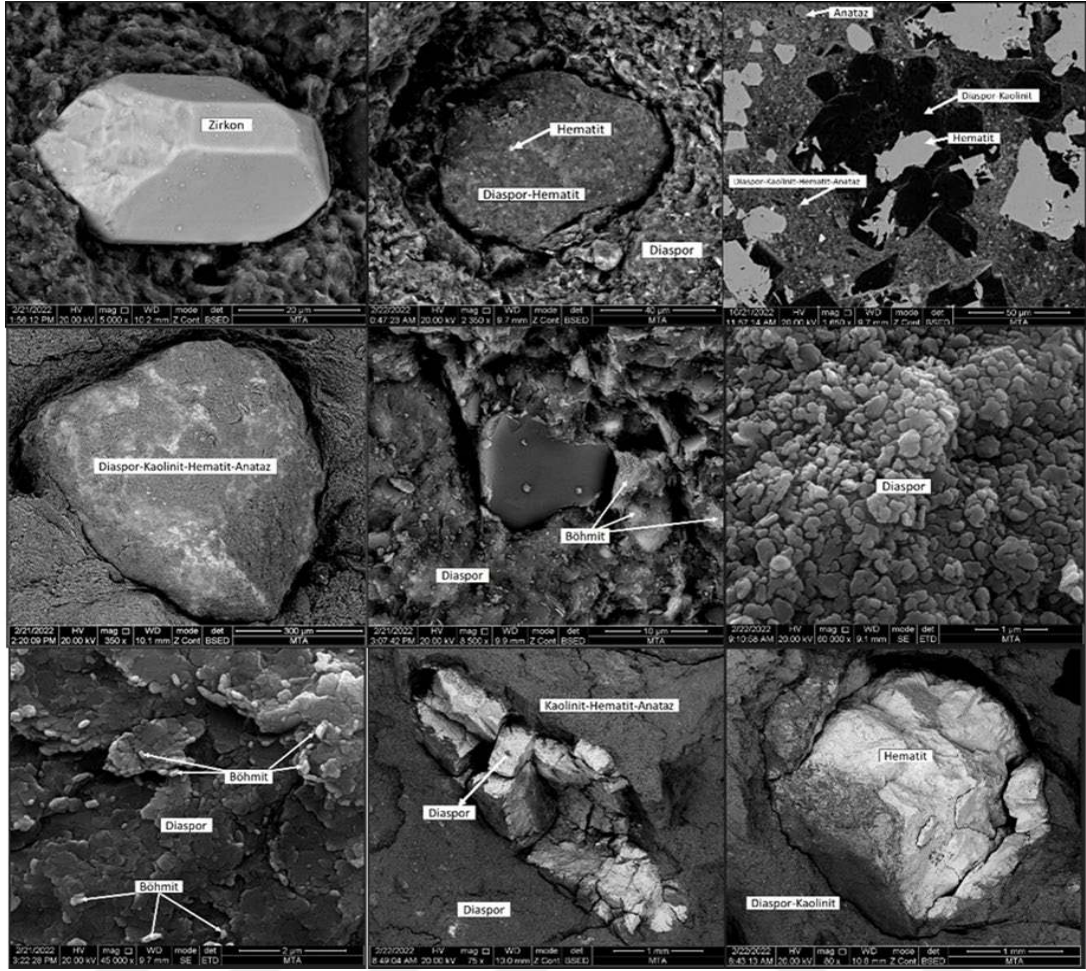
Şekil 3.6: Boksit cevherinin XRD grafiği.

(a:Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), b:Böhmite ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), c:Diaspor ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), e:Hematit (Fe_2O_3), d:Anataz (TiO_2)).

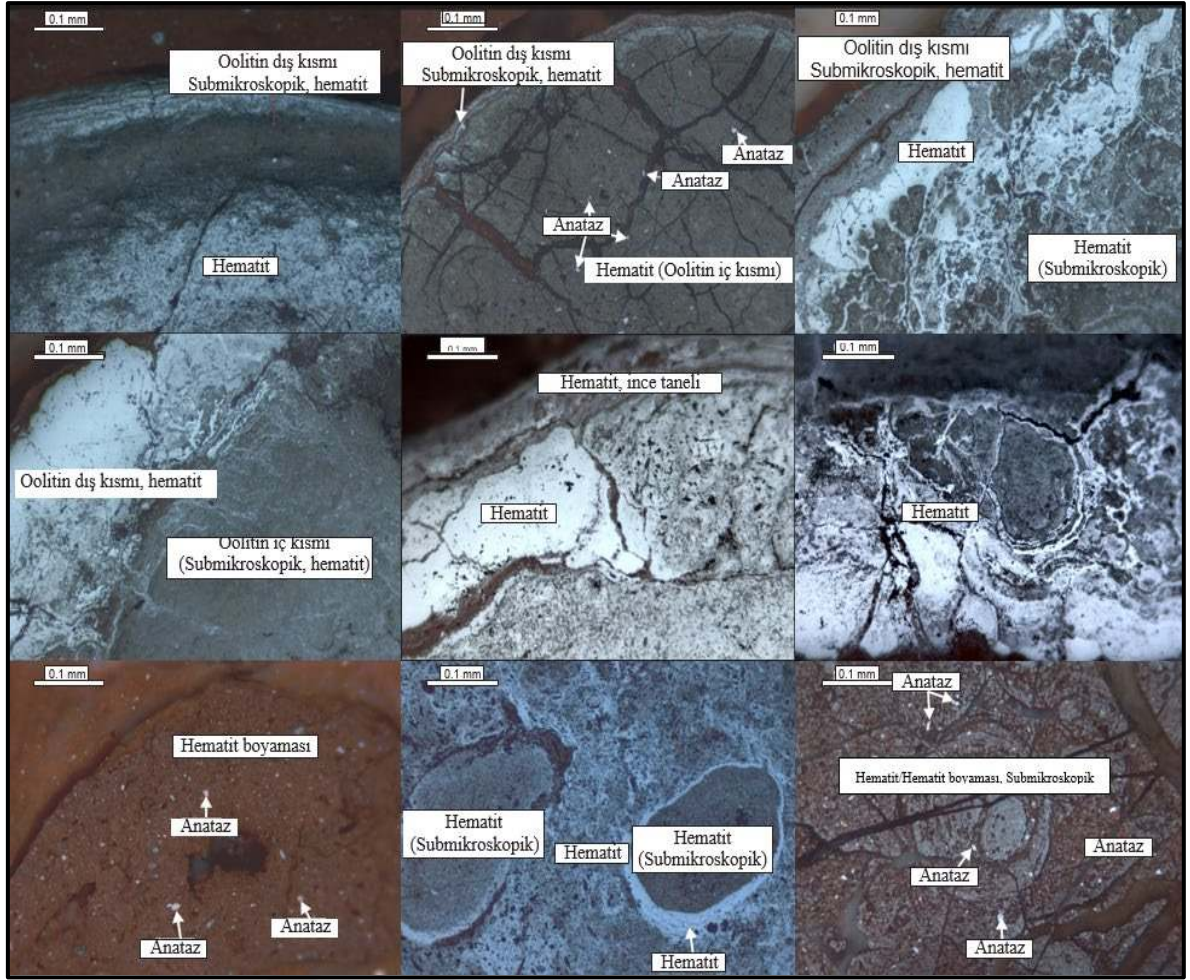
Tüvenan boksit cevherinin yüzey morfolojisini belirlemek için yapılan SEM analizine ait görüntüler ve EDS verileri Şekil 3.7’de görülmektedir. XRD analizi ile tespit edilmiş olan dijaspor, böhmite, hematit, kaolinit ve anataz mineralleri Şekil 3.7’de de gözlenmektedir. EDS grafiği de bu mineralleri oluşturan elementleri göstermektedir.

Cevherin petrografik analizleri neticesinde ulaşılan görüntüler Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Analiz sonuçlarına göre el örneklerinin tamamında, genellikle dairesel, küresel ve elipsoidal şekillere sahip oolitler izlenmiştir. Bu oolitlerin içlerinin büyük bir bölümü ince taneli (yer yer submikroskopik tane ve boyamalar şeklinde) hematit, hematit+rutil/anatas, bir kısmı hematit+rutil/anatas+gang mineral dolgulu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca hematit+gang mineral içeren köşeli parçalar da saptanmıştır. Oolitlerin aralarında yer alan kısımlarda ve gang minerallerin aralarında, bazen de devamlılıkları izlenemeyen hatlar boyunca çok ince taneler ve boyamalar şeklinde hematit ile çok ince taneli rutil/anatas ve birkaç tane pirit tespit edilmiştir. Numunede yaygın olarak demir oksit boyaması mevcut olduğu da görülmüştür.

Şekil 3.7’de SEM-EDS görüntüleri incelendiğinde cevher içerisindeki partiküllerin küresel halde olduğu ve kaolinitin tabakalı/yapraksı bir yapıda olduğu görülmektedir.



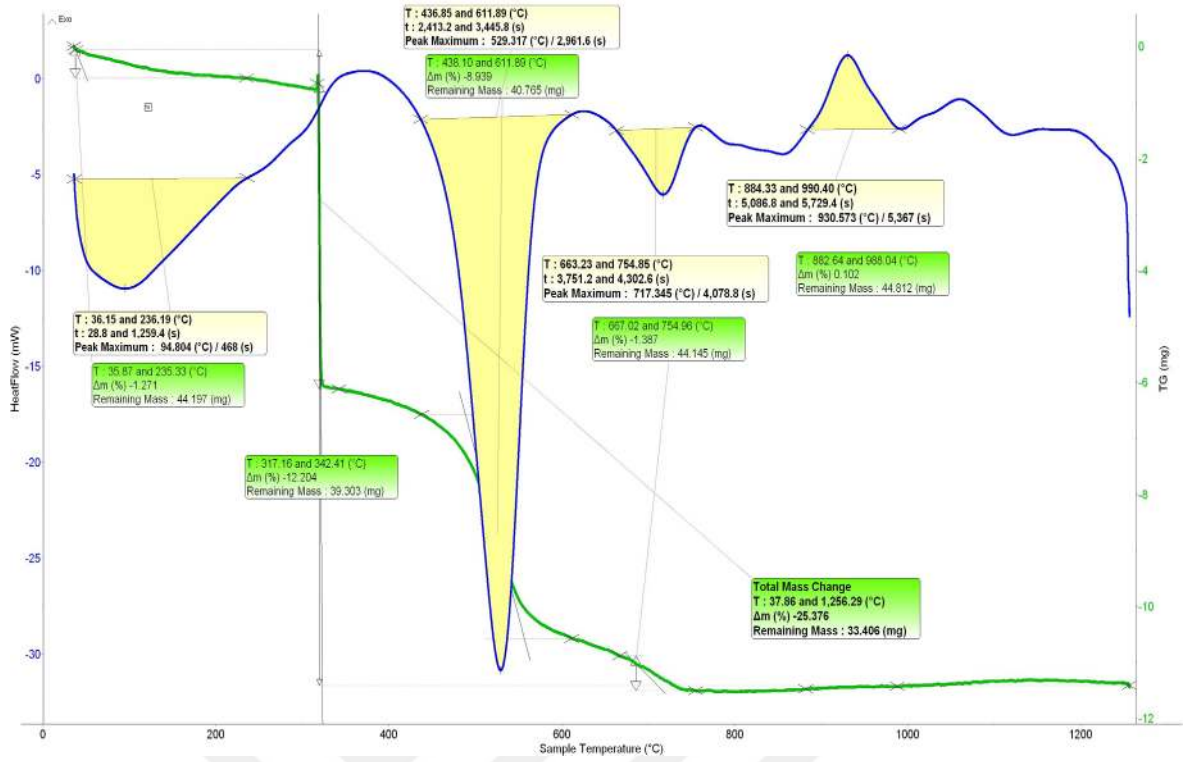
Şekil 3.7: Cevherin SEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu.



Şekil 3.8: Cevher el örneklerinin mikroskop görüntüleri.

Termal analiz çalışmaları sonucunda cevher için elde edilen termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri Şekil 3.9’da verilmiştir. Şekil 3.9’dan cevherin kütle kaybının üç aşamada meydana geldiği ve yaklaşık 750 °C’de cevherdeki suyun tamamının uzaklaştığı anlaşılmaktadır.

Orijinal numunede manyetit içeriğinin tayini Rapiscan marka Satmagan 135 cihazı ile yapılmıştır. Numune, üretici tarafından sağlanan özel numune kaplarına konulduktan sonra Satmagan cihazının ölçüm bölmesine yerleştirilerek ölçüm yapılmıştır. Öğütülmüş orijinal numunenin analizinde cevherdeki manyetit içeriği %1,95 olarak belirlenmiştir. Şekil 3.10’da Satmagan cihazının görseli verilmiştir.



Şekil 3.9: Cevherin TG-DTA eğrisi grafiği.



Şekil 3.10: Satmagan cihazı.

Flotasyon çalışmalarında pülpte katı oranının (PKO) hesaplanabilmesi için cevherin yoğunluğu belirlenmelidir. Boksit cevherinin yoğunluğunun belirlenmesi için micromeritics marka AccuPYC II TEC model helyum (He) gaz piknometresi kullanılmıştır. He gaz piknometresi ile sabit ve belirli basınçtaki He gazının hacmi bilinen numune kabına (kap,

test edilen ve kütlesi analiz öncesi ölçülen katı numuneyi içermektedir) aktarılmasıyla meydana gelen basınç düşüşünü ölçmeye dayanan analiz yöntemidir. Şekil 3.11’de He gaz piknometresi cihazının görseli verilmiştir. Flotasyon çalışmalarında PKO’nı Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmaktadır.



Şekil 3.11: He gaz piknometresi.

$$\text{Pülp \%} = \frac{M_k}{M_k + \left(S_v - \left(\frac{M_k}{Q_k} \right) \right)} \quad (3.1)$$

Pülp = % Katı oranı

M_k = Selüle beslenecek katı malzemenin ağırlığı, g

S_v = Selülün hacmi, L

Q_k = Selüle beslenecek katı malzemenin yoğunluğu, g/cm³

3.1.4 Kullanılan kimyasallar

Çalışmada boksit cevherinin flotasyonla zenginleştirilmesinde kullanılan kimyasal maddeler ve kullanım amaçları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3: Flotasyon deneylerinde kullanılan reaktifler.

Reaktif	Kimyasal Formül	Kullanım Amacı	Saflık Derecesi, %	Yoğunluk, g/cm ³	Firma
Dodesilamin (DDA)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ (CH ₂ NH ₂)	Toplayıcı	98	-	Sigma Aldrich
Setiltrimetil amonyum bromür (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ N.Br	Toplayıcı	99	-	Sigma Aldrich
Sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS)	((CH ₃ (CH ₂) ₁₁ C ₆ H ₄ SO ₃ Na)	Toplayıcı	-	0,806	Sigma Aldrich
Sodyum Oleat (Na-Oleat)	C ₁₈ H ₃₃ NaO ₂	Toplayıcı	≥82	-	Sigma Aldrich
Aero 6493 (A 6493)	---	Toplayıcı	98	-	Sigma Aldrich
Sodyum Silikat	Na ₂ SiO ₃	Bastırıcı	68	2,61	Merck
Sodyum Hegza Meta Fosfat	Na ₆ O ₁₈ P ₆	Dağıtıcı	-	-	-
Metil İzobutil Karbinol (MIBC)	C ₆ H ₁₄ O	Köpürtücü	98	-	Merck
Kireç	Ca(OH) ₂	pH ayarlayıcı	-	2,71	-
Sülfürik Asit	H ₂ SO ₄	pH ayarlayıcı	-	1,84	Sigma Aldrich

Boksit cevherinin liç çalışmalarında çözücü olarak H₂SO₄ (Sigma Aldrich, % 95-97, d=1,84 g/mL), HCl (Sigma-Aldrich, % 36.5-38, d=1,19 g/cm³) ve HNO₃ (Merck, % 65, d=1.39 g/cm³) kullanılmıştır. Belirtilen kimyasalların istenilen derişimde sulu çözeltileri hazırlanarak deneylerde kullanılmıştır Tüm deneylerde ve analizlerde çözeltiler saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

Esas liç ajanı olarak kullanılan H₂SO₄ renksiz, yağimsı, yoğun, korozif özellikte olan kuvvetli bir asit olup seyreltik çözeltileri elektiriği iyi iletmektedir. Metallerin çoğunu kolaylıkla çözebilir, hidroksitler, oksitler, karbonatlar, tuzlar ve sülfidlerle reaksiyon verebilir. Ekonomik oluşu ve teminin kolay olmasından dolayı liç işlemlerinde genellikle tercih edilen bir asittir [73].

3.2 Yöntem

Boksit cevherinin zenginleştirilmesinde fiziksel (tane boyuna göre ayırım ve manyetik ayırım) ve fizikokimyasal (flotasyon) çalışmalar yapılarak, cevherin modül oranının yükseltilmesi, cevherin liçi ve alümina üretimi işlemlerinin yapılışı aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır.

3.2.1 Öğütme testleri

Zenginleştirme deneyleri öncesinde öğütme testleri yapılarak deneylerde çalışılacak tane boylarının belirlenmesi için gerekli öğütme sürelerinin tespitinde kullanılmak üzere zamana bağlı boyut dağılımı verileri bulunmuştur.

Öğütme deneyleri için 178x356 mm ölçülerinde JEOTEST marka laboratuvar tipi çubuklu değirmen kullanılmıştır. Devir sayısı 45 rpm’de sabit tutulmuş ve -1 mm tane boyuna indirilmiş ~1.000 g numune 1:1 katı/sıvı (%50 pülp yoğunluğu) oranında Çizelge 3.4’te verilen çubuk şarjında değişen sürelerde öğütülmüştür. Şekil 3.12’de öğütme testinde, flotasyon ve liç deneylerinde numune öğütmek için kullanılan çubuklu değirmen görseli verilmiştir.



Şekil 3.12: Çubuklu değirmen.

Çizelge 3.4: Çubuk şarjı değerleri.

Çubuk çapı, mm	35	30	25	20	15
Miktar, adet	2	3	3	5	10

3.2.2 Boyuta göre ayırım çalışmaları

Boksit cevherinin boyuta göre ayırım işlemlerinde FINEX marka, 155711 model Russel elek cihazından yararlanılmıştır. Boyuta göre ayırimda kullanılan Russell elek ve çalışma sırasındaki görsel Şekil 3.13’te verilmiştir.

-1 mm'nin altına indirilen cevherden alınan temsili numune ile -1000+750 μm , -750+500 μm , -500+300 μm , -300+212 μm , -212+150 μm , -150+106 μm , -106+53 μm , -53+38 μm , -38+20 μm , ve -20 μm yaşı olarak elek analizi yapılmıştır. Eleme sonrası her fraksiyonda elek üzerinde kalan malzeme etüvde 105 °C'de kurutulmuş ve tartımı yapılarak elek analizi tablosuna kaydedilmiştir. Kurutulan malzeme içerisindeki % Al_2O_3 ve % SiO_2 değerlerinin belirlenmesi için XRF analizi yapılmıştır. Her bir fraksiyonda bulunan başlıca minerallerin tespiti için yapılan XRD analizi yardımıyla minerallerin % miktarları Rietveld analizi ile belirlenmiştir.



Şekil 3.13: Boyuta göre ayırmada kullanılan Russel elek görselleri.

(a: Boyuta göre ayırmada kullanılan Russell elek görseli, b: Boyuta göre ayırım çalışması görseli).

3.2.3 Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma cihazı ile yapılan çalışmalar

Deneylerde Master Magnet Limited marka yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı cihazı kullanılmıştır. Manyetik alanın oluşturulduğu bölgede içerisinde matriks bulunan ve alt tarafı musluklu cihaz haznesi mevcuttur. Ayrıca musluğun alt kısmında ürünlerin alındığı kova bulunmaktadır. Yaş malzeme hazneye yerleştirildikten sonra manyetik alan uygulanarak matriks tarafından manyetik özellik gösteren kısım tutulurken, nonmanyetik kısım ise cihazın alt kısmına geçmektedir. Ayrılmış olan manyetik ve nonmanyetik ürünlerin XRF ile kimyasal içeriği belirlenmiştir. XRF analizleri sonucunda Eşitlik (3.2) kullanılarak modül oranı, Eşitlik (3.3)'ten faydalanarak da Al_2O_3 verimi hesaplanmıştır.

$$Modül Oranı = \frac{\%Al_2O_3}{\%SiO_2} \quad (3.2)$$

$$\% Verim = \frac{Kxk}{Fx f} \times 100 \quad (3.3)$$

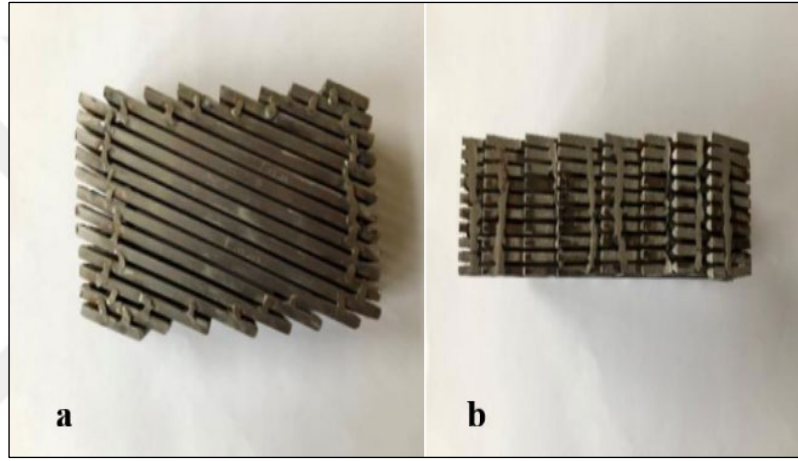
F: Tüvenan boksit cevher miktarı, g

K: Konsantre boksit cevher miktarı, g

f: Tüvenan boksit cevherin $\%Al_2O_3$ tenörü

k: Konsantre boksit cevherin $\%Al_2O_3$ tenörü

Şekil 3.14'te matriksin, Şekil 3.15'te ise yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.14: Matriks görseli (a: Üstten görüntüsü b: Yandan görüntüsü).



Şekil 3.15: Laboratuvar tipi yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı.

3.2.4 Flotasyon alışmaları

Flotasyon deneyleri için LİYA marka laboratuvar tipi flotasyon makinesi kullanılmıştır. Deneyler 1,7 L hacimli sell içerisinde, He gaz piknometresi ile ~ % 17,2 olarak belirlenen pülp yoğunluğunda çalışılmıştır. şekil 3.16’da deneylerde kullanılan flotasyon makinesi, ürünlerin susuzlandırılması için basınçlı filtre ve numuneleri (rnleri) kurutmak için etüv görselleri verilmiştir.

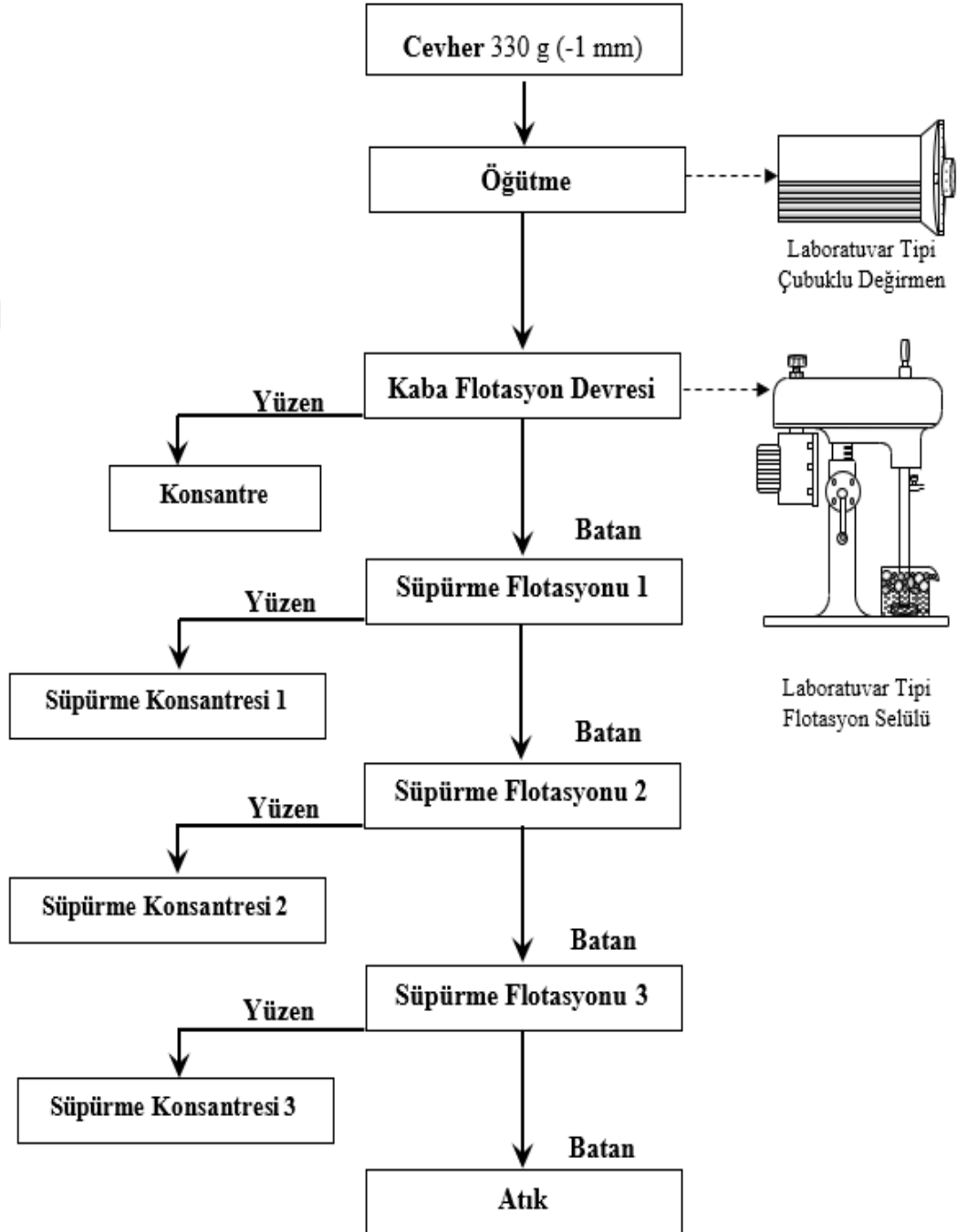


şekil 3.16: Flotasyon çalışmalarında kullanılan cihazlar.

(a: Deneylerde kullanılan flotasyon makinesi, b: Basınçlı filtre, c: Etüv)

Flotasyon çalışmalarında kullanılan numuneler şekil 3.3’teki akım şemasına göre, -1 mm boyutunda ve 1 kg’lık temsili örnekler olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan temsili numuneler ubuklu değirmende ğtlerek flotasyon deneyleri için belirlenen tane boyutuna indirilmiştir. ğtme sonrasında elde edilen 1 kg’lık numune fitrelenip kurutulduktan sonra, temsili olarak alınan 330 g numune ile flotasyon deneyleri yapılmıştır. pH ayarlaması sonrasında selldeki numune 5 dk süre ile koşullandırılmıştır. Daha sonra sell içerisindeki numuneye belirlenen dağıtıcı ve bastırıcılar, ardından toplayıcı ve kprtcler eklenerek deneyler tamamlanmıştır. Flotasyon deneylerinde en iyi toplayıcı çeşidini belirlemek için izelge 3.3’te verilen kimyasallar kullanılmıştır. Toplayıcı eşidi belirlendikten sonra flotasyon deneyleri için uygulanan genel akım şeması şekil 3.17’de verilmiştir. Her bir deney bir kaba flotasyon ve 3 süpürme devresinden oluşmaktadır. Kaba flotasyonda 13 dk boyunca, süpürme devrelerinde ise sırasıyla 7 dk, 6 dk ve 5 dk boyunca köpük alınmıştır. Bazı süpürme devrelerinde analiz numunesi yeterli olmadığı için ikinci ve üçüncü süpürme ürünleri birleştirilmiştir. Flotasyon işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen ürünler filtre edilip 105 C’deki etüvde kurutulmuştur. Kurutulan rnler tartılarak ağırlıkları

kaydedilmiştir. Elde edilen ürünlerin Al_2O_3 ve SiO_2 tenörleri XRF analizi ile tespit edilmiştir. Belirlenen bu tenör değerlerinden faydalanılarak ürünlerin modül değeri Eşitlik (3.2) ve Al_2O_3 verimleri ise Eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır.



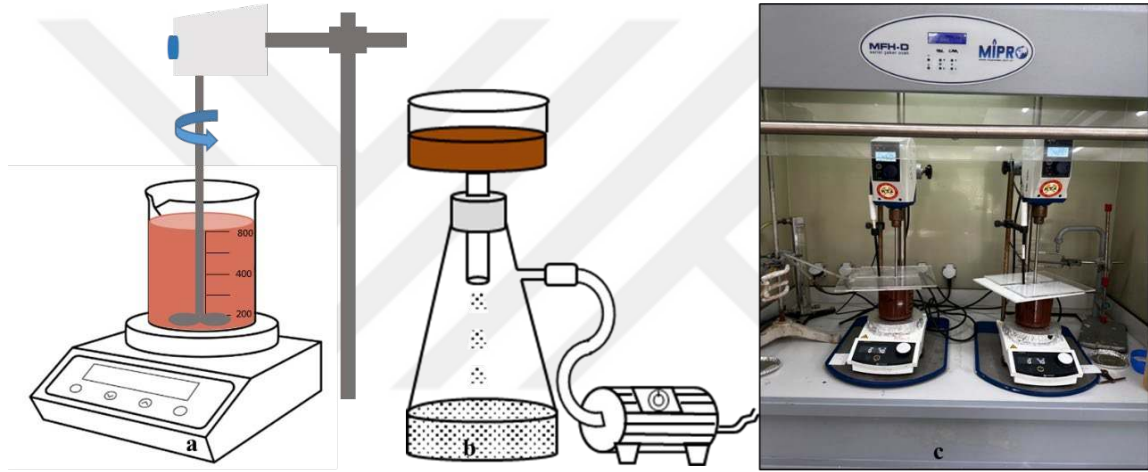
Şekil 3.17: Flotasyon deneyleri genel akım şeması.

3.2.5 Liç çalışmaları

Liç deneyleri boksit cevherindeki alüminyumı çözeltilmeye almak amacıyla yapılmıştır. Bu deneyler tüvenan ve kalsine edilmiş cevherin liçi olmak üzere iki şekilde yapılmıştır.

3.2.5.1 Tüvenan cevher liçinin optimizasyonu

Tüvenan boksit cevherinden Al kazanımı için yapılan liç çalışmaları Şekil 3.18 a ve b’de temsili olarak gösterilen deney düzeneğinde yapılmıştır. Şekil 3.18 c’de ise çalışmalar esnasındaki görsele yer verilmiştir. Liç işlemleri 800 mL hacimli bir cam reaksiyon kabında yapılmıştır. Karıştırma işlemi için DAIHAN Scientific marka HS-100D model sıcaklık ayarlı mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Deney düzeneği Migrolab marka çeker ocak içerisine kurulmuş ve deneyler burada gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.18: Liç işleminin yapıldığı temsili deney düzeneği.

(a: Standart ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, b: Vakumlu süzme düzeneği c: Liç çalışmasından görsel).

Çözücünün bilinen derişimdeki 500 mL çözeltilisi reaksiyon kabına konulduktan sonra sıcaklığın çalışma sıcaklığına gelmesi için beklenmiştir. Daha sonra -1000 μm boyutuna sahip cevher örneğinden çalışılacak miktar kadar tartılarak reaksiyon kabına eklenmiştir. 450 rpm karıştırma hızı uygulanarak farklı süreler için cevherin çözünmesi sağlanmıştır. Liç deneyleri sonunda elde edilen karışım Haldenwanger marka 125 mm porselen Buhner hunisi ile kartı sıvı ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Cevherin çözünmeyen kısmı XRF ile analiz edilerek Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriği tespit edilmiştir. Eşitlik (3.4)’e göre çözeltilmeye geçen veya çözünen alüminyum ve demir miktarları yüzde değer olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Çözünen} = \left(\frac{M_{L\ddot{o}} - M_{Ls}}{M_{L\ddot{o}}} \right) * 100 \quad (3.4)$$

MLö: Liç öncesi katıdaki metal miktarı, g

MLs: Liç sonrası katıdaki metal miktarı, g

Tüvenan cevherin optimum liç koşullarının belirlenmesinde sülfürik asit derişimi, tepkime sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve tepkime süresi bağımsız değişkenler olarak alınmıştır. Çizelge 3.5'te deneylerde kullanılan bağımsız değişkenler ve bu değişkenlerin seviyeleri gösterilmiştir. Bu çizelgede bağımsız değişkenlerin en yüksek değerleri +1 en düşük değerleri ise -1 olarak kodlanmıştır. Orta noktadaki deneyler ise sıfır (0) simgesiyle gösterilmiştir. n bağımsız değişken sayısını ve n₀ da merkezi noktayı temsil etmek üzere 2ⁿ faktöriyel düzeninde toplam deney sayısı 2ⁿ+2n+n₀ ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır. Deneylerde dört bağımsız değişken kullanıldığından 2⁴=16 faktöriyel nokta ve 2x4=8 eksenel nokta bulunacaktır. Merkezi noktadaki tekrar deney sayısı 6 olarak seçilmiştir. Böylece toplam deney sayısı 30 olarak belirlenmiştir. ±α ile belirtilen eksenel noktalar ise α=(2ⁿ)^{1/4}=(2⁴)^{0,25}=2 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen cevapların değerlendirilmesinde merkezi kompozit tasarımı uygulanmıştır. Regresyon, varyans ve istatistiksel analizler, yanıt yüzey grafiklerinin oluşturulması ve optimizasyon işlemi Design Expert yazılımı (Version 13 Stat-Ease Inc.) kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 3.5: Bağımsız değişkenler ve seviyeleri (Tüvenan cevher için).

Bağımsız Değişken	Kod	Düzey		
		-1	0	+1
Tepkime Sıcaklığı, °C	A	40	55	70
Asit Derişimi, M	B	1	2	3
Katı/Svı Oranı, g/mL	C	40	50	60
Tepkime Süresi, dk	D	30	60	90

3.2.5.2. Kalsine edilmiş cevher liçinin optimizasyonu

Kalsinasyon işleminin liç verimi üzerine bir etkisinin olup olmadığını görmek üzere kalsine edilmiş örnekler kullanılarak da liç deneyleri yapılmıştır. Kalsine edilmiş örneklerin hazırlanmasında -1000 µm tane boyutundaki cevher örnekleri kullanılmıştır. Kalsinasyon deneylerinde Şekil 3.19'da görülen MAGMA THERM marka kül fırını kullanılmıştır. 100 g tüvenan cevher tartıldıktan sonra fırına yerleştirilmiş ve 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 °C sıcaklıklarda izotermal olarak 60 dk süre ile kalsinasyon işlemi yapılmıştır. İşlem sonunda örnekler oda sıcaklığına soğutulmuş ve tartılmıştır. Örneklerin kütle kaybı Eşitlik

(3.5)'ten hesaplanmıştır. Kalsine örneklerin Al_2O_3 ve Fe_2O_3 miktarları da XRF analizi ile belirlenmiştir.

$$\% \text{ K\u00fctle kayb\u0131} = \left(\frac{W_T - W_K}{W_T} \right) * 100 \quad (3.5)$$

W_T : T\u00fcvenan cevherin k\u00fctlesi, g

W_K : Kalsine cevherin k\u00fctlesi, g



Şekil 3.19: Kalsinasyon çalışmalarında kullanılan kül fırını.

Kalsine boksit cevher örneklerinin liç işlemi de Şekil 3.18'de verilmiş olan deney düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Kalsine edilmiş örneklerle yapılan liç işlemi de tüvenan cevherin liçinde uygulandığı şekliyle yürütüldüğü için burada tekrar edilmemiştir. Çözeltiye geçen alüminyum ve demir miktarlarının hesabı da yine Eşitlik (3.4) kullanılarak yapılmıştır.

Kalsine edilmiş örneklerin liç işleminde bağımsız değişkenler olarak sülfürik asit derişimi, tepkime sıcaklığı ve tepkime süresi seçilmiştir. Bu deneylerdeki bağımsız değişkenler ve bunların seviyeleri Çizelge 3.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.6: Bağımsız değişkenler ve seviyeleri (Kalsine cevher için).

Bağımsız Değişken	Kod	Düzey		
		-1	0	+1
Asit Derişimi, M	A	1	2	3
Tepkime Sıcaklığı, °C	B	50	60	70
Tepkime Süresi, dk	C	30	60	90

Söz konusu çizelgeden de görüleceği üzere değişkenlerin en yüksek değeri +1, en düşük değeri de -1 ve merkezi noktadaki deneyler de sıfır (0) ile temsil edilmiştir. Deneylerde üç bağımsız parametre kullanıldığı için $2^3=8$ faktöryel nokta ve $2 \times 3=6$ eksenel nokta bulunmaktadır. Bununla birlikte merkezi noktadaki tekrar deney sayısı 6 olarak seçilmiştir. Dolayısıyla toplam deney sayısı 20 olarak belirlenmiştir. Eksenel noktalar ($\pm\alpha$) ise $\alpha=(2^n)^{0,25}=(2^3)^{0,25}=1,68$ olarak hesaplanmıştır. Cevapların değerlendirilmesinde merkezi kompozit tasarımı uygulanmıştır. Regresyon, varyans ve istatistiksel analizler, yanıt yüzey grafiklerinin oluşturulması ve optimizasyon işlemi Design Expert yazılımı (Version 13 Stat-Ease Inc.) kullanılarak yapılmıştır.

3.2.5.3 Çözeltiden alüminyum kazanma ve alümina üretimi deneyleri

Alümina üretiminde kullanılmak üzere, kalsine cevherin liç deneylerinde ulaşılan optimum koşullar kullanılarak 2 L'lik bir stok liç çözeltisi hazırlanmıştır. Liç çözeltisindeki başta demir iyonları ve diğer safsızlıkları çöktürmek amacı ile % 25'lik NaOH çözeltisi oda sıcaklığında pH 12,5 oluncaya kadar liç çözeltisine ilave edilip çöktürme işlemi yapılmıştır. Bu işlem sırasında alüminyum iyonları da hidroksit formunda çökecektir. Ancak, alüminyumun amfoter özelliğinden dolayı pH yükseldikçe oluşan alüminyum hidroksit, kompleks alüminat iyonu (AlO_2^-) formunda çözünecektir. Katı sıvı ayırma işlemi yapıldıktan sonra alüminat iyonu içeren süzüntüye derişik H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek pH değeri 2 olan çözelti hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltinin pH değeri 5 oluncaya kadar % 25'lik NH_3 çözeltisi ilave edilmiştir. Bu işlem sonunda alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) olduğu değerlendirilen bir katı ürün elde edilmiştir. Oluşan katı filtrasyonla ayrıldıktan sonra 105 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Kurutulan katı ürünün XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

Oluşan katıdan alümina üretmek için katı madde 1050 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile kül fırınında kalsinasyon işlemine uğratılmıştır. Kalsinasyon işleminden sonra elde edilen ürünün XRD ve SEM analizleri yapılarak karakterize edilmiştir.

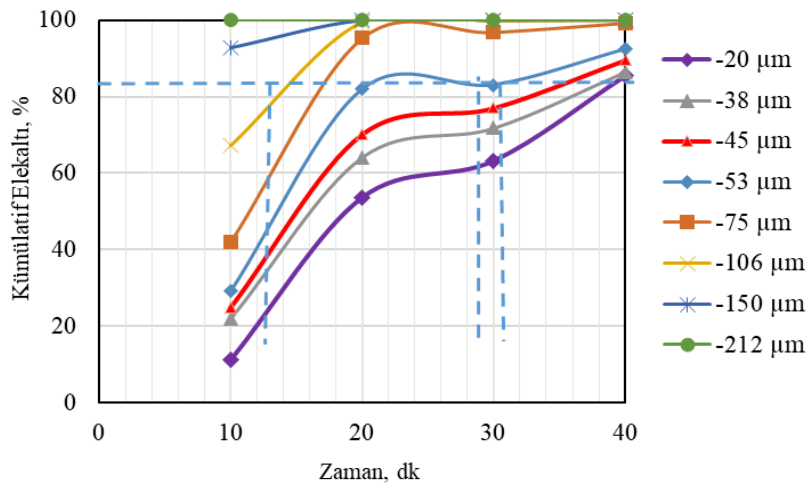
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Öğütme Deneyleri

Cevher numunesinin öğütme süresi ve tane boyu ilişkisini belirlemek için belirli fraksiyonlarda 0, 5, 10, 20, 30 ve 40 dk süre ile öğütme işlemleri ve ardından yaş elek analizleri yapılarak boyut dağılımları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar deneylerde istenilen tane boyunu elde etmek için gerekli öğütme süresinin tespitinde kullanılmıştır. -300 μm ile -20 μm fraksiyon aralığında yapılan öğütme deneylerinde elde edilen kümülatif elek altı sonuçları Çizelge 4.1’de, süreye bağlı öğütme eğrisi grafiği ise Şekil 4.1’de verilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda daha iri boyutta liç deneylerinin yapılması gerektiği ön görüldüğünden -500 μm ile -20 μm fraksiyon aralığında öğütme deneyleri yapılmış olup kümülatif elek altı sonuçları Çizelge 4.2’de, süreye bağlı öğütme eğrisi ise Şekil 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Çubuklu değirmen kümülatif elek altı sonuçları (-300 μm -20 μm aralığında).

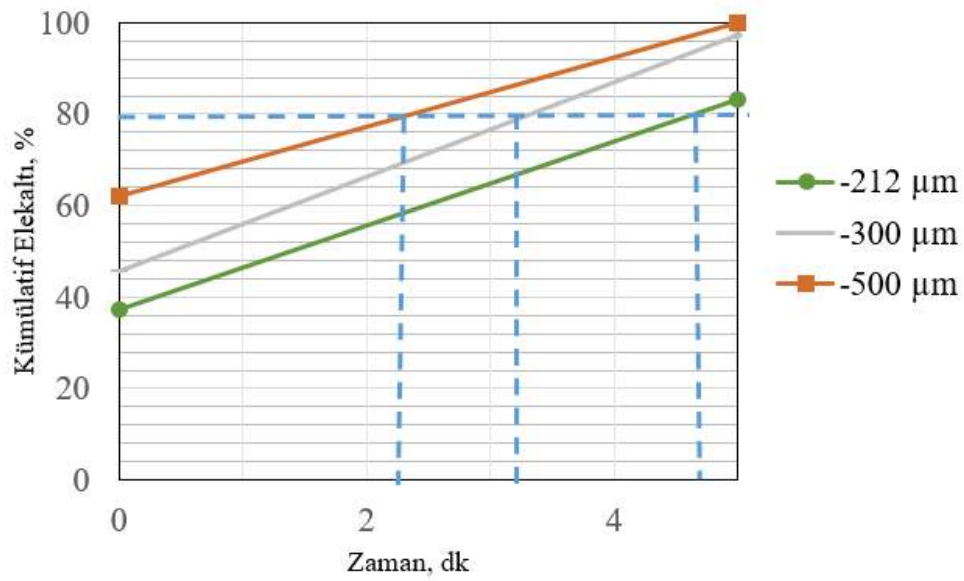
Tane Boyu, μm	Ağırlık, %				Kümülatif Elek Altı, %			
	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk
-300+212	0	0	0	0	100,00	100,00	100,00	100,00
-212+150	7,10	0	0	0	100,00	100,00	100,00	100,00
-150+106	25,77	0,48	0,28	0,00	92,90	100,00	100,00	100,00
-106+75	25,25	4,24	2,96	0,80	67,13	99,52	99,72	100,00
-75+53	12,68	13,33	13,72	6,85	41,88	95,28	96,76	99,20
-53+45	4,38	11,83	6,02	2,80	29,21	81,95	83,04	92,35
-45+38	2,76	5,95	5,24	3,11	24,83	70,13	77,03	89,55
-38+20	10,92	10,51	8,50	0,97	22,07	64,18	71,78	86,44
-20	11,15	53,67	63,28	85,48	11,15	53,67	63,28	85,48



Şekil 4.1: Çubuklu değirmen süreye bağlı öğütme eğrileri (-300 μm -20 μm arasında).

Çizelge 4.2: Çubuklu değirmen kümülatif elek altı sonuçları (-500 µm-20 µm aralığında).

Tane Boyu, µm	Ağırlık, %		Kümülatif Elek Altı, %	
	0 dk	5 dk	0 dk	5 dk
-500+300	54,49	2,73	100,00	100,00
-300+212	8,18	14,06	45,52	97,27
-212+150	6,81	18,67	37,34	83,21
-150+106	4,48	11,11	30,53	64,53
-106+53	6,54	15,56	26,05	53,42
-53+38	1,86	6,15	19,51	37,86
-38+20	2,32	4,71	17,65	31,71
-20	15,33	27,00	15,33	27,00



Şekil 4.2: Çubuklu değirmen süreye bağlı öğütme eğrileri (-500 µm-20 µm arasında).

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görüldüğü üzere numunenin d_{80} : 500 µm için 2 dk, d_{80} : 300 µm için 3 dk, d_{80} : 212 µm için 5 dk, d_{80} : 150 µm için 6 dk, d_{80} : 90 µm için 12 dk, d_{80} : 75 µm için 16 dk, d_{80} : 53 µm için 20 dk, d_{80} : 45 µm için 34 dk, d_{80} : 38 µm için 36 dk, d_{80} : 20 µm için 38 dk öğütülmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

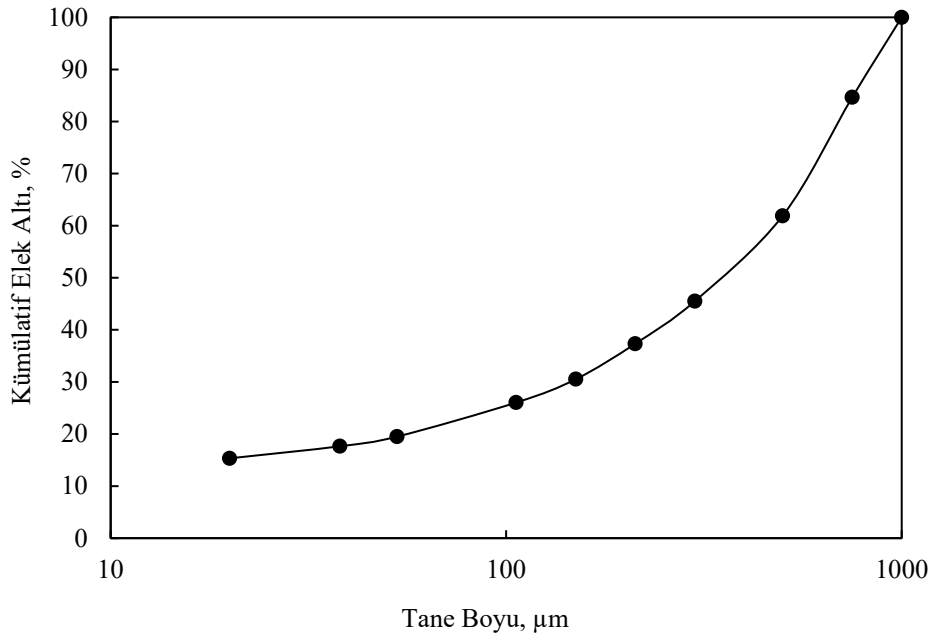
4.2 Boyuta Göre Ayırım Yöntemi İle Zenginleştirme Çalışmaları

Boyuta göre ayırım yöntemi ile boyut küçültme işlemleri sırasında iri ve ince tanelerde meydana gelebilecek silis modülündeki değişimi tespit etmek amacıyla 1 mm’nin altına indirilen cevherden alınan temsili numune ile -1000+750, -750+500, -500+300, -300+212, -212+150, -150+106, -106+53, -53+38, -38+20 ve -20 µm boyut aralıklarına yaş elek analizi yapılmıştır. Çizelge 4.3’te kümülatif elek altı hesaplanarak tane boyu dağılımı, Şekil 4.3’te ise tane boyu dağılım grafiği verilmiştir. Her fraksiyon için belirlenen Al_2O_3 ve SiO_2 için

tane boyut dağılımı ve modül oranları Çizelge 4.4'te gösterilmiştir. Yine her fraksiyonun mineralojik olarak Rietvelt analizi yapılarak cevher içerisindeki minerallerin yüzde oranları belirlenmiş olup Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.3: Tane boyu dağılım çizelgesi.

Tane Boyu, μm	Ağırlık, %	Küm. Elek Altı, %
-1000+750	15,34	100,00
-750+500	22,77	84,66
-500+300	16,37	61,89
-300+212	8,18	45,51
-212+150	6,81	37,33
-150+106	4,48	30,53
-106+53	6,54	26,04
-53+38	1,86	19,50
-38+20	2,32	17,65
-20	15,33	15,33
Toplam	100,00	



Şekil 4.3: Tane boyu dağılım grafiği.

Çizelge 4.4: -1 mm'nin altına indirilen cevherin elek analizi.

Tane Boyu, μm	Ağırlık, %	Tenör, %		Modül Oranı $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Dağılım, %	
		Al_2O_3	SiO_2		Al_2O_3	SiO_2
-1.000+750	15,34	37,00	23,80	1,55	16,19	14,56
-750+500	22,77	34,80	24,10	1,44	22,60	21,89
-500+300	16,37	34,90	23,10	1,51	16,30	15,09
-300+212	8,18	34,60	23,90	1,45	8,07	7,80
-212+150	6,81	33,30	24,10	1,38	6,47	6,54
-150+106	4,48	35,40	23,70	1,49	4,53	4,24
-106+53	6,54	35,00	23,50	1,49	6,53	6,13
-53+38	1,86	34,70	23,40	1,48	1,84	1,73
-38+20	2,32	33,00	26,00	1,27	2,18	2,40
-20	15,33	35,00	32,10	1,09	15,30	19,62
Toplam	100,00	35,06	25,07	1,42	100,00	100,00

Çizelge 4.4 incelendiğinde ince tane boylarına inildikçe Al_2O_3 içeriğinde önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. SiO_2 içeriğinde ise -20 μm boyutunda bir artış olduğu gözlenmektedir. Modül oranı incelendiğinde ise giriş modül değeri 1,48 iken iri fraksiyonda (-1000+750 μm) 1,55, en ince fraksiyonda (-20 μm) 1,09 a kadar düşmüş olup kil açısından her hangi bir zenginleşmenin söz konusu olmadığı görülmüştür. İnce fraksiyonda kaolinitin bir miktar artmasının sebebi mineralojik yapısı gereği daha fazla ufalanması ile açıklanabilir.

Her fraksiyonun %'de ağırlık oranı ile dağılımına bakıldığında da homojen olarak dağılım gösterdiği gözlemlenmekte olup, Bayer prosesi için kabul görülen silis modül oranının 7'nin üzerinde olması koşulu sağlanamamıştır. Başka bir şekilde ifade etmek gerekirse, boyut küçültme işlemi ile Bayer prosesine doğrudan beslenebilecek kalitede boksit konsantresi elde edilememiştir. Şekil 3.7'deki SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçlarından da görüleceği üzere boksit cevherinin mineralojisinin karmaşık bir yapı sergilediği, sertlik ve kırılgenlikleri birbirine çok yakın olan boksit mineralleri ile kil minerallerinin iç içe geçmiş bir doku oluşturduğu görülmektedir. SEM görüntüleri de böyle bir yapı içerisinde kil minerallerinin seçimli olarak boksit minerallerinden ayırmanın güç olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 4.5: -1 mm'nin altına indirmiş cevherin Rietveld analizi.

Mineral İçeriği, %	Tane Boyu, µm									
	-1000+750	-750+500	-500+300	-300+212	-212+150	-150+106	-106+53	-53+38	-38+20	-20
Böhmit	19,00	20,00	19,00	19,00	18,00	18,00	19,00	19,00	18,00	12,00
Diyaspor	16,00	14,00	18,00	17,00	16,00	17,00	16,00	15,00	16,00	14,00
Hematit	18,00	16,00	14,00	15,00	12,00	16,00	18,00	16,00	15,00	15,00
Kaolinit	45,00	48,00	47,00	48,00	46,00	47,00	45,00	49,00	50,00	53,00
Anataz	2,00	2,00	2,00	1,00	1,00	2,00	2,00	1,00	1,00	6,00
Toplam	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Çizelge 4.5 incelendiğinde iri fraksiyonlarda cevher içerisindeki böhmit, diyaspor, hematit, anataz ve kaolinit minerallerinin çok fazla değişim göstermediği homojen bir dağılım sergilediği gözlemlenmekte, en ince fraksiyonda (-20 µm) böhmit, diyaspor ve hematitin düştüğü, anataz ve kaolinitin ise arttığı görülmektedir. Rietveld analiz sonuçları da XRF sonuçlarını destekler niteliktedir.

4.3 Manyetik Ayırma Yöntemi İle Zenginleştirme Çalışmaları

Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma cihazı ile yapılacak olan zenginleştirme deneylerinde kullanılmak üzere -1.000 µm boyutuna getirilmiş olan cevher numunesinden -1000+500 µm, -500+212 µm, -212+106 µm, -106+53 µm ve -53 µm olmak üzere beş farklı fraksiyonda örnekler hazırlanmıştır. Bu fraksiyonlar için 18.000, 12.000, 7.000 ve 3.000 Gauss değerlerinde deneyler yapılmıştır. 18.000, 12.000 ve 7.000 Gauss ile yapılan deneylerden elde edilen non-manyetik ürün yeterli olmadığı için analize gönderilememiştir. 3.000 Gauss'ta elde edilen manyetik ve non-manyetik ürün miktarı ise yeterli olduğundan analize gönderilmiştir. Yaş manyetik ayırma ile 3.000 Gauss'ta yapılan deneylerin %Al₂O₃ ve %SiO₂ dağılımları hesaplanarak Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6: 3.000 Gauss'ta yapılan yaş manyetik deney sonuçları.

Boyut Aralığı, µm	Ürün	Fraksiyonel Ağırlık, %	Giriş Ağırlık, %	Tenör, %			Fraksiyonel Verim, %			Giriş Verim, %			Modül Oranı
				Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
-1000+500	M	41,14	12,16	34,50	23,70	23,60	39,85	38,64	48,10	11,68	11,50	14,39	1,46
	NM	58,86	17,40	36,40	26,30	17,80	60,15	61,36	51,90	17,64	18,57	15,52	1,38
	Giriş	100,00	29,56	35,62	25,23	20,19	100,00	100,00	100,00	29,32	29,27	29,91	1,41
-500+212	M	34,96	20,79	33,00	20,80	30,00	32,17	29,67	50,36	7,16	6,47	11,72	1,59
	NM	65,04	14,50	37,40	26,50	15,90	67,83	70,33	49,64	15,10	15,33	11,55	1,41
	Giriş	100,00	22,29	35,86	24,51	20,83	100,00	100,00	100,00	22,26	21,80	23,27	1,46
-212+106	M	26,66	4,67	35,20	23,00	24,10	71,55	68,94	85,00	4,57	4,28	5,64	1,53
	NM	73,34	12,83	38,50	28,50	11,70	28,45	31,06	15,00	13,76	14,60	7,53	1,35
	Giriş	100,00	17,50	36,08	24,47	20,79	100,00	100,00	100,00	18,34	18,88	13,16	1,47
-106+53	M	34,97	7,28	31,20	20,00	35,40	30,80	28,71	56,76	6,32	5,81	12,91	1,56
	NM	65,03	13,53	37,70	26,70	14,50	69,20	71,29	43,24	14,21	14,42	9,83	1,41
	Giriş	100,00	20,81	35,43	24,36	21,81	100,00	100,00	100,00	20,53	20,23	22,75	1,45
-53	M	39,33	3,87	32,00	20,50	31,40	36,11	34,00	55,84	3,45	3,17	6,09	1,56
	NM	60,67	5,97	36,70	25,80	16,10	63,89	66,00	44,16	6,10	6,15	4,82	1,42
	Giriş	100,00	9,84	34,85	23,72	22,12	100,00	100,00	100,00	9,55	9,31	10,91	1,47
Giriş*	-			35,64	24,60	20,96							1,45

M: Manyetik, NM: Non-Manyetik

* Hesapla bulunmuştur.

Çizelge 4.6'da yaş manyetik ayırım çalışmalarından elde edilen ürünlerin analiz sonuçları değerlendirildiğinde Al₂O₃ için herhangi bir zenginleşmenin olmadığı görülmektedir. Manyetik ve non-manyetik kısımlarda Al₂O₃ verimleri her bir fraksiyon için birbirlerine yakın çıkmıştır. Orijinal cevherin modül oranı (1,48) ile deneyler sonrasında elde edilen ürünlerin modül oranları karşılaştırıldığında herhangi bir artışın olmadığı görülmektedir. Elde edilen bulgular neticesinde, incelenen boksit cevherinin yaş manyetik ayırım yöntemi ile zenginleştirilemeyeceğini söylemek mümkündür.

4.4 Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme Çalışmaları

Flotasyon deneyleri, cevherdeki silikat minerallerini bastırarak uzaklaştırmak ve boksit minerallerini de yüzdürmek suretiyle modül oranını artırmak amacıyla yapılmıştır.

4.4.1 Toplayıcı cinsinin zenginleştirmeye etkisi

Toplayıcı cinsinin zenginleştirmeye etkisinin incelendiği deneyler boksit cevherinde bulunan silikatlı minerallerin uzaklaştırılmasında kullanılacak olan en uygun reaktifin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Bu deneylerde -75 µm tane boyutuna sahip örnekler kullanılmıştır. Flotasyon deneylerinde toplayıcı çeşidini belirlemek için Çizelge 3.3'te

verilen reaktifler kullanılmıştır. Deneylerde SDBS %2'lik, CTAB %1'lik ve Na-Oleat %1'lik çözelti halinde, A 6493 ve DDA ise stoktan kullanılmıştır. Toplayıcı cinsinin belirlenmesi deneylerinde toplayıcı miktarları 500 g/t'da sabit tutulmuştur. Çizelge 4.7'de farklı tipteki toplayıcılarla gerçekleştirilen flotasyon deneylerinin koşulları, Çizelge 4.8'de ise toplayıcı cinsinin flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliği verilmiştir. Toplayıcı cinsinin flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin grafiği Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

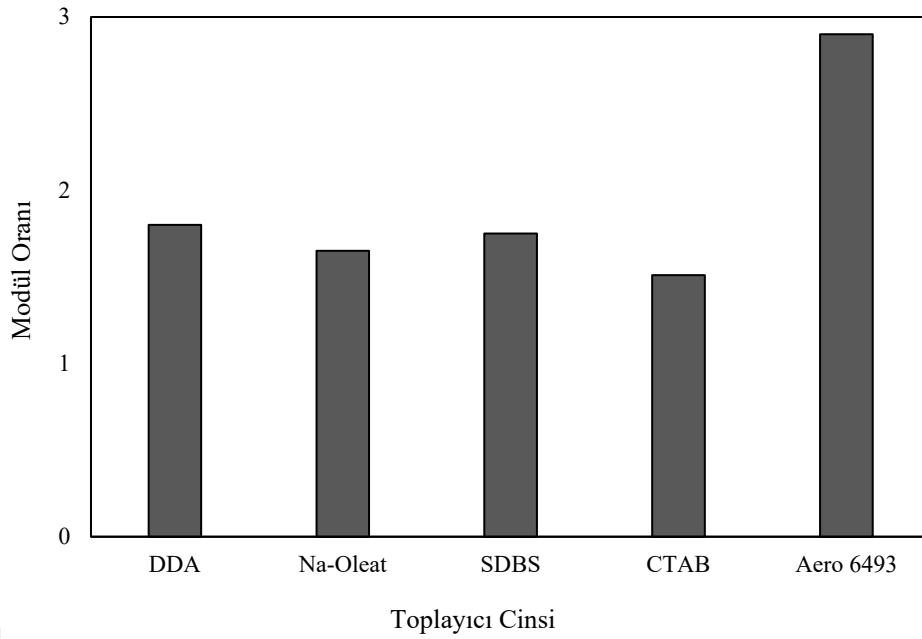
Çizelge 4.7: Toplayıcı cinsinin flotasyona etkisinin incelendiği deney koşulları.

Toplayıcı Cinsi	Kaba Flotasyon			
500 g/t DDA	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	5,5	5 dk	500 g/t DDA+500 g/tNa ₆ O ₁₈ P ₆	-
	Temizleme Devresi			
	1. Temizleme (2 dk)		2. Temizleme (2 dk)	3. Temizleme
	pH: 5,5		pH: 5,5	-
500 g/t Na-Oleat	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8,1	3 dk	500 g/t Na-Oleat	50 g/t Dow Froth 250
	Temizleme Devresi			
	1. Süpürme (3dk)		2. Süpürme (3 dk)	3. Süpürme (3 dk)
500 g/t CTAB	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8,3	5 dk	500 g/t CTAB+500 g/tNa ₆ O ₁₈ P ₆	50 g/t MIBC
	Temizleme Devresi			
	1. Temizleme (4 dk)		2. Temizleme (4 dk)	3. Temizleme (2 dk)
500 g/t SDBS	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8,1	5 dk	500 g/t SDBS	-
	Temizleme Devresi			
	1. Temizleme (2 dk)		2. Temizleme (3 dk)	3. Temizleme
500 g/t A 6493	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8	13 dk	1500 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Temizleme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
500 g/t A 6493	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8	13 dk	1500 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Temizleme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
500 g/t A 6493	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8	13 dk	1500 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Temizleme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
500 g/t A 6493	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8	13 dk	1500 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Temizleme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
500 g/t A 6493	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8	13 dk	1500 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Temizleme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)

Çizelge 4.8: Toplayıcı cinsinin flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliği.

Toplayıcı Cinsi	Ürün Adı	Ağırlık, %	Al ₂ O ₃ Tenör	Al ₂ O ₃ Verim	SiO ₂ Tenör	SiO ₂ Verim	Fe ₂ O ₃ Tenör	Fe ₂ O ₃ Verim	Modül Oranı
			%						
500 g/t DDA	Besleme*	100,00	39,27	100,00	22,94	100,00	19,57	100,00	1,71
	NA	18,10	37,40	17,24	25,20	19,89	16,20	14,99	1,48
	TA1	3,66	37,20	3,46	25,20	4,02	15,80	2,95	1,48
	TA2	2,79	37,00	2,63	25,20	3,06	15,70	2,24	1,47
	NK	75,76	39,90	76,67	22,20	73,03	20,70	79,82	1,80
500 g/t Na-Oleat	Besleme*	100,00	39,18	100,00	20,21	100,00	19,77	100,00	1,71
	NA	84,16	40,20	86,35	23,40	86,12	20,80	88,52	1,72
	SA1	3,49	32,80	2,92	19,00	2,90	13,60	2,40	1,73
	SA2	5,94	37,90	5,74	22,40	5,81	16,60	4,98	1,69
	SA3	1,89	35,50	1,71	21,30	1,76	14,80	1,41	1,67
	NK	4,53	28,30	3,27	17,20	3,41	11,70	2,68	1,65
500 g/t CTAB	Besleme*	100,00	40,67	100,00	24,00	100,00	20,38	100,00	1,69
	NA	6,09	39,00	5,84	26,80	6,80	16,30	4,87	1,46
	TA1	4,86	38,90	4,65	26,80	5,43	16,10	3,84	1,45
	TA2	7,44	38,90	7,12	24,90	7,72	17,70	6,46	1,56
	TA3	3,70	38,90	3,54	25,20	3,89	17,40	3,16	1,54
	NK	81,61	39,30	78,86	22,40	76,17	20,40	81,67	1,75
500 g/t SDBS	Besleme*	100,00	38,94	100,00	23,02	100,00	19,64	100,00	1,69
	NA	89,30	39,10	89,67	22,80	88,44	20,00	90,93	1,71
	SA1	1,78	37,90	1,73	25,00	1,93	16,90	1,53	1,52
	SA2	0,88	37,90	0,86	25,10	0,96	16,60	0,75	1,51
	NK	8,04	37,50	7,74	24,80	8,66	16,60	6,79	1,51
500 g/t A 6493	Besleme*	100,00	37,40	100,00	23,05	100,00	20,40	100,00	1,62
	A	26,58	38,80	27,58	30,00	34,60	13,80	17,99	1,29
	SK3	14,49	36,70	14,22	19,50	12,26	21,20	15,06	1,88
	SK2	16,39	38,80	17,01	24,80	17,64	17,40	13,99	1,56
	SK1	20,09	39,40	21,16	27,90	24,31	14,90	14,67	1,41
	K	22,44	33,40	20,04	11,50	11,50	34,80	38,29	2,90

* Hesapla bulunmuştur.



Şekil 4.4: Toplayıcı cinsinin zenginleştirmeye etkisi.

Çizelge 4.8 ve Şekil 4.4'ten görüleceği üzere DDA, Na-Oleat, CTAB, SDBS ve A 6493 toplayıcılar ile yapılan deneyler sonucunda modül oranı sırasıyla 1,80, 1,65, 1,75, 1,51 ve 2,90 olarak belirlenmiştir. Bu deneylerden elde edilen modül oranı değerleri orijinal giriş analizinde belirlenmiş olan modül oranı (1,48) ile karşılaştırıldığı zaman, deneylerde kullanılan toplayıcılar ile iyi bir zenginleştirmenin sağlanamadığı söylenebilir. Buna rağmen, diğer toplayıcılara nazaran daha iyi bir sonucun elde edildiği A 6493 kullanılarak flotasyon ile zenginleştirme üzerine diğer parametrelerin etkilerini gözlemek için deneyler yapılmıştır.

4.4.2 Toplayıcı miktarının zenginleştirmeye etkisi

Toplayıcı miktarını belirlemek amacıyla 500 g/t, 750 g/t, 1.000 g/t, 1.500 g/t ve 2.000 g/t değerlerinde A 6493 kullanılarak flotasyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerde boyutu -75 μm 'nin altına getirilmiş olan cevher örnekleri kullanılmıştır. Çizelge 4.9 toplayıcı miktarının etkisinin incelendiği deney koşullarını, Çizelge 4.10 bu deneyler için madde denkliğini ve Şekil 4.5 toplayıcı miktarının modül oranı ve verim üzerindeki etkisini göstermektedir.

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.5'te görüldüğü üzere 750 g/t A 6493 reaktifi kullanıldığında konsantre için 3,16 ile en yüksek modül oranı elde edilmiştir. Reaktif miktarı arttıkça konsantrenin Al_2O_3 tenöründe önemli bir değişikliğin olmadığı fakat SiO_2 içeriğinde bir artış olduğu gözlenmiştir. Yine reaktif miktarı arttıkça atıktaki Al_2O_3 ve SiO_2 verimlerinin yükseldiği belirlenmiştir. Deneyler sonucunda ulaşılan bulgulara göre, uygun toplayıcı olarak belirlenmiş olan A 6493'ün miktarının artırılmasının alüminyum minerallerinin

yüzdürülmesinde veya cevherin zenginleştirilmesi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

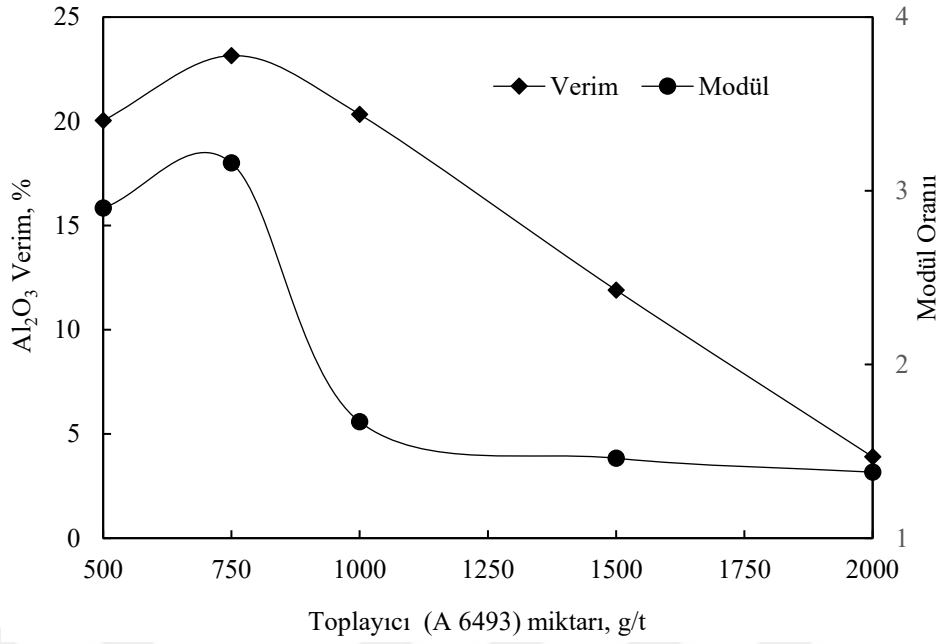
Çizelge 4.9: Toplayıcı miktarının flotasyona etkisinin incelendiği deney koşulları.

Toplayıcı Miktarı, g/t	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
500	8	13 dk	500 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
	pH: 8			
	Kaba Flotasyon			
750	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8	13 dk	750 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
	pH: 8			
1000	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8	13 dk	1000 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
1500	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8	13 dk	1500 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
2000	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8	13 dk	2000 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
	pH: 8			

Çizelge 4.10: Toplayıcı miktarının flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliği.

Toplayıcı Miktarı, g/t	Ürün Adı	Ağırlık, %	Al ₂ O ₃ Tenör	Al ₂ O ₃ Verim	SiO ₂ Tenör	SiO ₂ Verim	Fe ₂ O ₃ Tenör	Fe ₂ O ₃ Verim	Modül Oranı
			%						
500	Besleme*	100,00	37,40	100,00	23,05	100,00	20,40	100,00	1,62
	A	26,58	38,80	27,58	30,00	34,60	13,80	17,99	1,29
	SK3	14,49	36,70	14,22	19,50	12,26	21,20	15,06	1,88
	SK2	16,39	38,80	17,01	24,80	17,64	17,40	13,99	1,56
	SK1	20,09	39,40	21,16	27,90	24,31	14,90	14,67	1,41
	K	22,44	33,40	20,04	11,50	11,20	34,80	38,29	2,90
750	Besleme*	100,00	37,60	100,00	23,34	100,00	20,20	100,00	1,61
	A	38,11	38,00	38,52	28,60	46,70	16,20	30,56	1,33
	SK3	6,25	39,80	6,62	23,50	6,29	19,40	6,00	1,69
	SK2	11,61	39,30	12,14	25,90	12,89	16,40	9,43	1,52
	SK1	19,02	38,70	19,58	27,40	22,33	15,40	14,50	1,41
	K	25,01	34,80	23,15	11,00	11,79	31,90	39,51	3,16
1000	Besleme*	100,00	35,99	100,00	25,41	100,00	19,80	100,00	1,42
	A	75,42	36,60	76,70	27,00	80,16	19,10	72,74	1,36
	SK2	0,64	34,50	0,62	20,60	0,52	24,70	0,80	1,67
	SK1	2,54	33,40	2,35	20,60	2,06	25,20	3,23	1,62
	K	21,40	34,20	20,33	20,50	17,27	21,50	23,23	1,67
1500	Besleme*	100,00	35,96	100,00	24,98	100,00	20,25	100,00	1,44
	A	84,82	36,10	85,16	25,10	85,22	20,40	85,45	1,44
	SK2	0,95	35,90	0,95	25,90	0,98	17,90	0,84	1,39
	SK1	2,01	35,80	2,00	25,60	2,06	17,80	1,76	1,40
	K	12,22	35,00	11,90	24,00	11,74	19,80	11,95	1,46
2000	Besleme*	100,00	36,59	100,00	25,36	100,00	20,03	100,00	1,44
	A	93,59	36,60	93,60	25,30	93,35	20,20	94,40	1,45
	SK3	0,64	37,80	1,00	26,40	0,66	16,80	0,53	1,43
	SK2	0,77	37,50	0,79	26,10	0,79	16,90	0,65	1,44
	SK1	1,05	36,60	1,05	26,80	1,11	16,80	0,88	1,37
	K	3,96	36,10	3,90	26,20	4,09	17,90	3,54	1,38

* Hesapla bulunmuştur.



Şekil 4.5: Toplayıcı miktarının verim ve modül oranına etkisi.

4.4.3 Tane boyunun zenginleştirmeye etkisi

Tane boyut dağılımı flotasyon deneylerinin önemli parametrelerden birisidir. Tane boyunun etkisinin incelendiği deneylerde d_{80} -75 μm , -53 μm , -38 μm ve -20 μm boyutlarına öğütülmüş cevher örnekleri kullanılmıştır. Deneylerde toplayıcı reaktif olarak A 6493 750 g/t değerinde kullanılmıştır. Çizelge 4.11’de tane boyunun flotasyon üzerine olan etkisinin incelendiği deneylerin koşulları, Çizelge 4.12’de bu deneylere ait madde denkliği ve Şekil 4.6’da tane boyunun modül oranı ve verim üzerine olan etkisi verilmiştir.

Çizelge 4.12 ve Şekil 4.6’da görüldüğü üzere tane boyu küçüldükçe $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\%\text{SiO}_2$ verimi süpürme atığında artmakta, konsantrelerdeki verimler ise azalmaktadır. Her bir fraksiyon içerisindeki ürünlerin $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\%\text{SiO}_2$ tenörleri birbirine yakın çıktığı gözlenmiştir. Bayer prosesine beslenecek modül değerinin altında kalsa da, diğer tane boylarına göre daha yüksek bir modül oranı -38 μm tane boyuna sahip cevher örneği ile yapılan deney sonucunda 3,64 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bulgular, incelenen cevherin tane boyunun azaltılmasının flotasyonla zenginleştirilmesi üzerine bir miktar etkisinin olduğunu ancak istenen modül oranına ulaşamadığı göstermektedir.

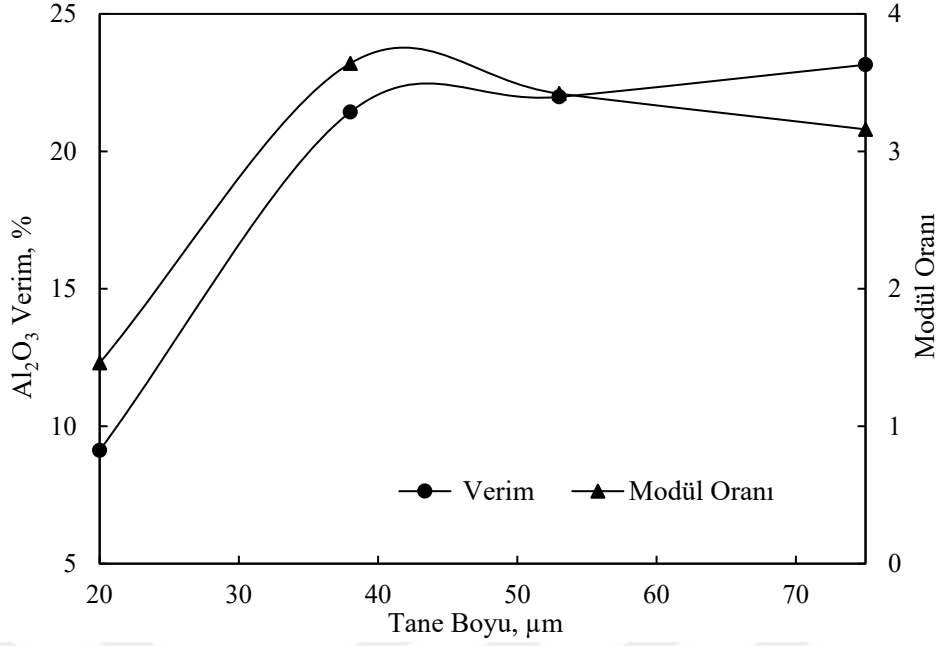
Çizelge 4.11: Tane boyunun flotasyona etkisinin incelendiği deney koşulları.

Tane Boyu, μm	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
-75	8	13 dk	750 g/t A 6493+ 500 g/t Na_2SiO_3	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
	pH: 8			
	Kaba Flotasyon			
-53	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8	13 dk	750 g/t A 6493+ 500 g/t Na_2SiO_3	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
	pH: 8			
-38	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8	13 dk	750 g/t A 6493+ 500 g/t Na_2SiO_3	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
-20	pH: 8			
	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	8	13 dk	750 g/t A 6493+ 500 g/t Na_2SiO_3	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
	pH: 8			

Çizelge 4.12: Tane boyunun flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliği.

Tane Boyu, μm	Ürün Adı	Ağırlık, %	Al ₂ O ₃ Tenör	Al ₂ O ₃ Verim	SiO ₂ Tenör	SiO ₂ Verim	Fe ₂ O ₃ Tenör	Fe ₂ O ₃ Verim	Modül Oranı Al ₂ O ₃ /SiO ₂
			%						
- 75	Besleme*	100,00	37,60	100,00	23,34	100,00	20,20	100,00	1,61
	A	38,11	38,00	38,52	28,60	46,70	16,20	30,56	1,33
	SK3	6,25	39,80	6,62	23,50	6,29	19,40	6,00	1,69
	SK2	11,61	39,30	12,14	25,90	12,89	16,40	9,43	1,52
	SK1	19,02	38,70	19,58	27,40	22,33	15,40	14,50	1,41
	K	25,01	34,80	23,15	11,00	11,79	31,90	39,51	3,16
- 53	Besleme*	100,00	37,64	100,00	23,15	100,00	20,15	100,00	1,63
	A	43,89	38,20	44,54	28,70	54,41	15,70	34,20	1,33
	SK3	7,16	39,60	7,53	21,30	6,59	21,10	7,50	1,86
	SK2	8,94	39,90	9,47	25,60	9,88	16,60	7,36	1,56
	SK1	15,82	39,20	16,48	27,30	18,66	15,00	11,78	1,44
	K	24,19	34,20	21,98	10,00	10,45	32,60	39,15	3,42
- 38	Besleme*	100,00	37,83	100,00	23,38	100,00	20,06	100,00	1,62
	A	72,65	38,50	73,94	27,70	86,08	16,20	58,68	1,39
	SK1	4,39	39,90	4,63	23,40	4,40	19,30	4,23	1,71
	K	22,96	35,30	21,43	9,70	9,53	32,40	37,10	3,64
- 20	Besleme*	100,00	35,70	100,00	24,81	100,00	20,58	100,00	1,44
	A	87,08	35,80	87,31	24,90	87,38	20,70	87,57	1,44
	SK2	1,82	36,00	1,84	25,90	1,90	17,80	1,57	1,39
	SK1	1,75	35,40	1,74	24,80	1,75	18,60	1,58	1,43
	K	9,35	34,80	9,12	23,80	8,97	20,40	9,27	1,46

* Hesapla bulunmuştur.



Şekil 4.6: Tane boyunun verim ve modül oranına etkisi.

4.4.4 pH'nın zenginleştirmeye etkisi

Flotasyon esnasında tanelerin hidrofob veya hidrofil özellikleri pH değerine bağlı olarak değiştiğinden, bu prosesteki en önemli parametrelerden birisi pH'tır. -38 µm altına öğütülmüş cevher örneklerinde modül oranını arttırmak veya cevheri zenginleştirmek üzere en uygun pH değerinin belirlenmesi amacıyla deneyler yapılmıştır. Çizelge 4.13'te pH'ın flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin koşulları, Çizelge 4.14'te pH'ın flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliği ve Şekil 4.7'de ise pH'ın modül oranına ve verime olan etkisi gösterilmiştir.

Çizelge 4.14 ve Şekil 4.7'de görüldüğü üzere tüm pH deneylerindeki konsantrenin Al₂O₃ tenörleri birbirine oldukça yakın çıkmaktadır. pH 8'de yapılan deneyden elde edilen konsantre ürününde SiO₂ tenör ve verim değerinin düştüğü gözlenmektedir. pH 8'de yapılan deneyde SiO₂ tenörü daha düşük çıktığından ve modül oranı da diğer pH'larda yapılan deneylerde ulaşılan modül oranlarından nispeten daha iyi olduğundan, flotasyon işlemini pH'ın 8 olduğu ortamda yapmanın daha uygun olacağı neticesine varılmıştır. Ancak bu pH değerinde bile yeterli bir zenginleştirmenin sağlanamadığı da gözlenmektedir.

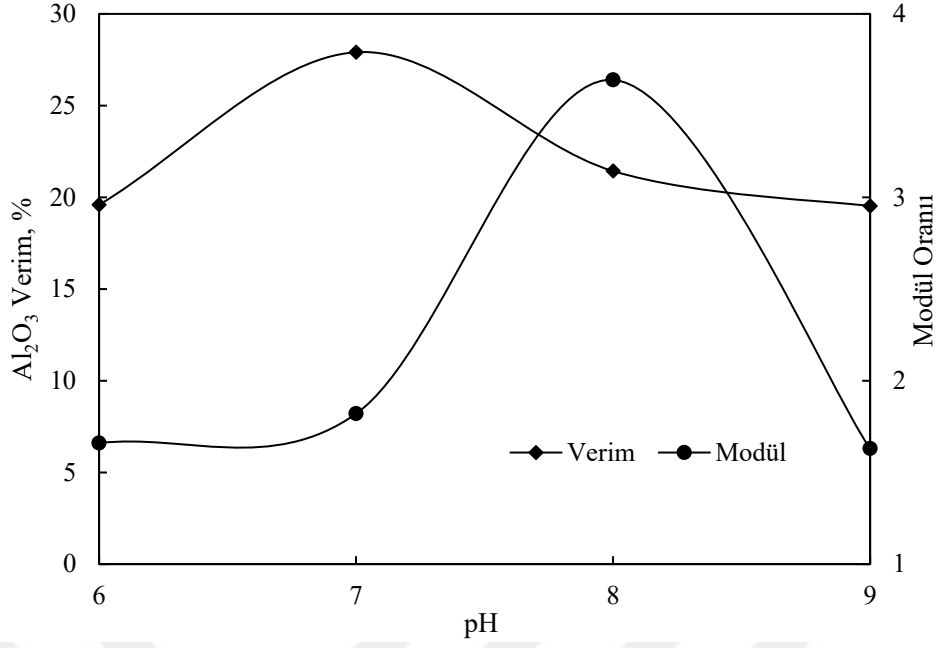
Çizelge 4.13: pH'ın flotasyona etkisinin incelendiği deney koşulları.

pH	Kaba Flotasyon		
6	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
	13 dk	750 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi		
	1. Süpürme (7 dk)	2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
	pH: 6		
7	Kaba Flotasyon		
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler
	7	13 dk	750 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃
	Süpürme Devresi		
	1. Süpürme (7 dk)	2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
8	Kaba Flotasyon		
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler
	8	13 dk	750 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃
	Süpürme Devresi		
	1. Süpürme (7 dk)	2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
9	Kaba Flotasyon		
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler
	9	13 dk	750 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃
	Süpürme Devresi		
	1. Süpürme (7 dk)	2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
pH: 9			

Çizelge 4.14: pH'nın flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliği.

pH	Ürün Adı	Ağırlık, %	Al ₂ O ₃ Tenör	Al ₂ O ₃ Verim	SiO ₂ Tenör	SiO ₂ Verim	Fe ₂ O ₃ Tenör	Fe ₂ O ₃ Verim	Modül Oranı
			%						
6	Besleme*	100,00	35,28	100,00	22,92	100,00	18,71	100,00	1,54
	A	73,96	35,00	73,37	23,20	74,87	19,10	75,51	1,51
	SK3	1,49	33,50	1,41	22,60	1,47	15,70	1,25	1,48
	SK2	2,13	34,20	2,06	22,40	2,08	16,30	1,85	1,53
	SK1	3,64	34,60	3,57	21,40	3,40	18,10	3,52	1,62
	K	18,78	36,80	19,59	22,20	18,19	17,87	17,87	1,66
7	Besleme*	100,00	36,07	100,00	24,94	100,00	20,15	100,00	1,45
	A	67,42	36,80	68,78	27,50	74,34	18,20	60,88	1,34
	SK2	1,29	36,50	1,30	27,20	1,40	16,80	1,07	1,34
	SK1	2,02	35,80	2,00	25,60	2,07	18,80	1,88	1,40
	K	29,27	34,40	27,91	18,90	22,18	24,90	36,16	1,82
8	Besleme*	100,00	37,83	100,00	23,38	100,00	20,06	100,00	1,62
	A	72,65	38,50	73,94	27,70	86,08	16,20	58,68	1,39
	SK1	4,39	39,90	4,63	23,40	4,40	19,30	4,23	1,71
	K	22,96	35,30	21,43	9,70	9,53	32,40	37,10	3,64
9	Besleme*	100,00	36,83	100,00	23,96	100,00	19,52	100,00	1,54
	A	73,21	36,70	72,95	24,30	74,24	19,70	73,89	1,51
	SK3	1,59	36,40	1,58	24,00	1,60	17,30	1,41	1,52
	SK2	2,29	36,60	2,28	23,50	2,25	17,60	2,07	1,56
	SK1	3,69	36,70	3,67	23,10	3,55	19,20	3,63	1,59
	K	19,22	37,40	19,52	22,90	18,37	19,30	19,01	1,63

* Hesapla bulunmuştur.



Şekil 4.7: pH'nın verim ve modül oranına etkisi.

4.4.5 Bastırıcı (Na₂SiO₃) miktarının zenginleştirmeye etkisi

Flotasyon deneylerinde cevherdeki silikatların bastırılması için sodyum silikat kullanılmıştır. Kullanılan bastırıcı miktarının cevherin zenginleştirilmesi üzerindeki etkisini görmek üzere 250 g/t, 500 g/t, 750 g/t, 1000 g/t ve 1500 g/t sodyum silikat kullanılarak deneyler yapılmıştır. Çizelge 4.15 bastırıcı miktarının flotasyon üzerine olan etkisinin incelendiği deneylerin koşullarını, Çizelge 4.16 bastırıcı miktarının etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliliğini ve Şekil 4.7 bastırıcı miktarının modül oranına ve verime olan etkisini göstermektedir.

Çizelge 4.16 ve Şekil 4.8 değerlendirildiğinde konsatre için Al₂O₃ tenör değerleri bu deneylerde 34,00 ile 37,50 aralığında tespit edilmiştir. Modül oranları incelendiğinde ise 750 g/t ve 1000 g/t ile yapılan deneylerin sonuçlarının bir birlerine yakın olduğu gözlenmektedir. Fakat bu iki deneyde verimlerin düştüğü anlaşılmaktadır. 1000 g/t ile yapılan deneyde SiO₂ tenörü düşük çıkmış ve modül oranı ise 5,10 ile bütün deneyler arasında en yüksek değere ulaşılmıştır.

Çizelge 4.15: Bastırıcı miktarının flotasyona etkisinin incelendiği deney koşulları.

Bastırıcı Miktarı, g/t	Kaba Flotasyon			
	pH	Flotasyon Süresi	Reaktifler	Köpürtücü
250	8	13 dk	750 g/t A 6493+ 250 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
	pH: 8			
	Kaba Flotasyon			
500	8	13 dk	750 g/t A 6493+ 500 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
	pH: 8			
	Kaba Flotasyon			
750	8	13 dk	750 g/t A 6493+ 750 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
	pH: 8			
	Kaba Flotasyon			
1000	8	13 dk	750 g/t A 6493+ 1000 g/t Na ₂ SiO ₃	50 g/t MIBC
	Süpürme Devresi			
	1. Süpürme (7 dk)		2. Süpürme (6 dk)	3. Süpürme (5 dk)
	pH: 8			
	Kaba Flotasyon			

Çizelge 4.16: Bastırıcı miktarının flotasyona etkisinin incelendiği deneylerin madde denkliği.

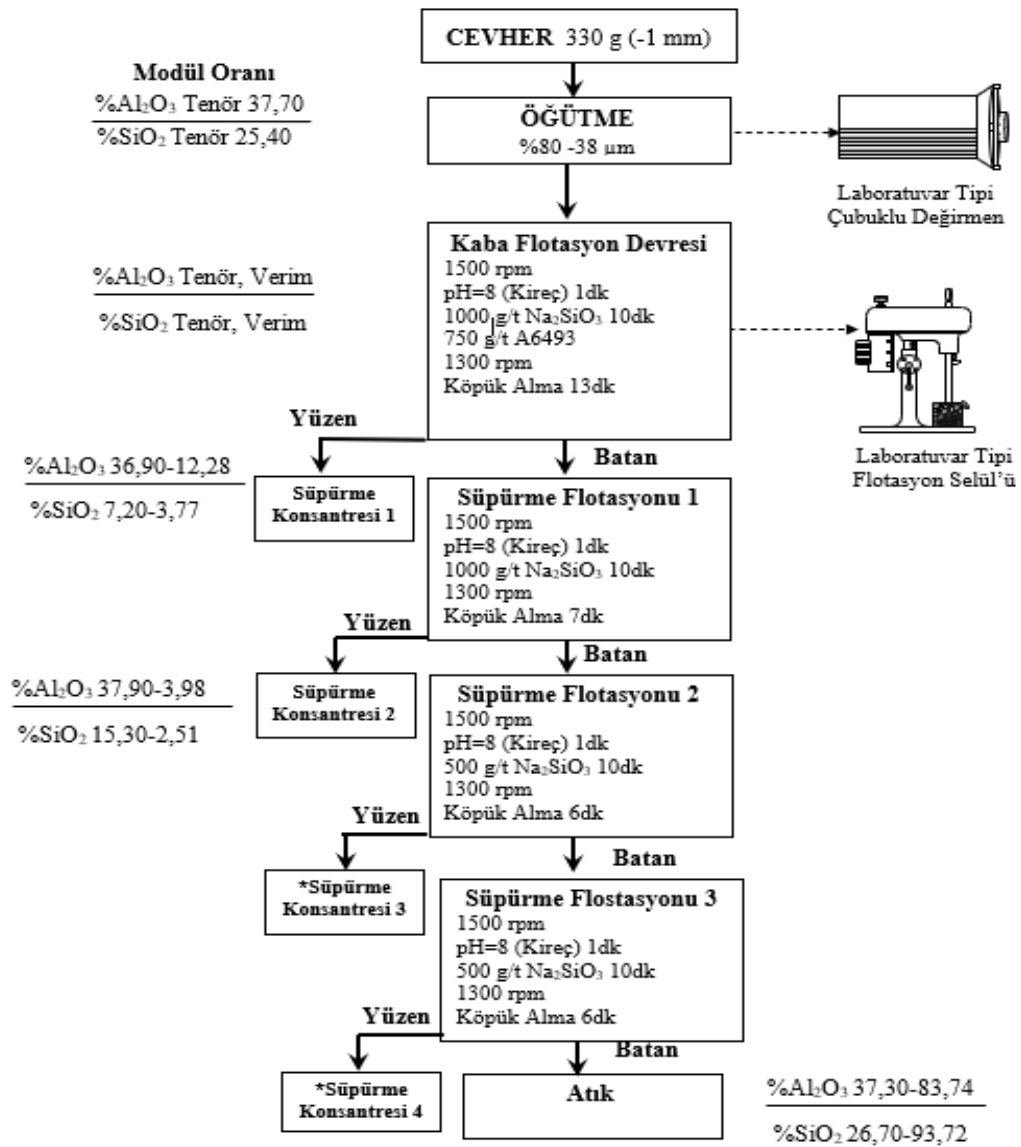
Bastırıcı Miktarı, g/t	Ürün Adı	Ağırlık, %	Al ₂ O ₃ Tenör	Al ₂ O ₃ Verim	SiO ₂ Tenör	SiO ₂ Verim	Fe ₂ O ₃ Tenör	Fe ₂ O ₃ Verim	Modül Oranı Al ₂ O ₃ /SiO ₂
			%						
250	Besleme*	100,00	37,25	100,00	24,47	100,00	19,58	100,00	1,52
	A	54,93	37,50	55,31	25,60	57,46	19,50	54,70	1,46
	SK2	2,63	35,90	2,54	24,10	2,59	16,70	2,24	1,49
	SK1	7,96	35,70	7,63	21,90	7,12	20,60	8,37	1,63
	K	34,48	37,30	34,53	23,30	32,83	19,70	34,69	1,60
500	Besleme*	100,00	37,83	100,00	23,38	100,00	20,06	100,00	1,62
	A	72,65	38,50	73,94	27,70	86,08	16,20	58,68	1,39
	SK1	4,39	39,90	4,63	23,40	4,40	19,30	4,23	1,71
	K	22,96	35,30	21,43	9,70	9,53	32,40	37,10	3,64
750	Besleme*	100,00	37,69	100,00	26,53	100,00	17,04	100,00	1,42
	A	58,63	38,40	59,73	32,70	72,25	12,40	42,66	1,17
	SK3	7,24	34,80	6,69	14,10	3,85	14,10	5,99	2,47
	SK2	9,94	38,20	10,08	21,40	8,02	23,00	13,42	1,79
	SK1	11,95	39,30	12,46	28,00	12,61	16,40	11,50	1,40
	K	12,24	34,00	11,04	7,10	3,27	36,80	26,43	4,79
1000	Besleme*	100,00	37,25	100,00	23,82	100,00	20,19	100,00	1,56
	A	83,63	37,30	83,74	26,70	93,72	17,60	72,91	1,40
	SK1	3,91	37,90	3,98	15,30	2,51	27,70	5,37	2,48
	K	12,46	36,90	12,28	7,20	3,77	35,20	21,73	5,10
1500	Besleme*	100,00	37,30	100,00	24,25	100,00	19,69	100,00	1,54
	A	46,46	37,60	46,83	26,00	49,81	18,60	43,88	1,45
	SK2	3,83	36,80	3,77	24,70	3,90	17,80	3,46	1,49
	SK1	12,17	35,70	11,65	21,60	10,84	23,20	14,34	1,65
	K	37,55	37,50	37,75	22,90	35,46	20,10	38,33	1,64

*Hesapla bulunmuştur.

Çizelge 4.17: Bastırıcı miktarının en iyi sonucundaki deneyin Rietveld analizi.

Mineral İsmi	Böhmit, %	Diyaspor, %	Hematit, %	Kaolinit, %	Anataz, %
A	18,00	10,00	21,00	49,00	2,00
SK1	17,00	31,00	19,00	31,00	2,00
K	8,00	62,00	18,00	11,00	2,00

Çalışmada kullanılan düşük tenörlü boksit cevherini zenginleştirmek ve böylece modül oranını yükselterek Bayer prosesinde kullanılabilecek kalitede cevher konsantresi elde etmek amacıyla uygulanan boyuta göre ayırma, manyetik ayırma ve flotasyon deneyleri sonucunda, mevcut cevherin sözü edilen yöntemler vasıtasıyla istenen düzeye kadar zenginleştirilemeyeceği sonucuna varılmıştır. Ancak cevher, hidrometalurjik yöntemler uygulanarak alümina üretiminde değerlendirilebilir. Bunu görmek için tüvenan ve kalsine edilmiş cevher örnekleri kullanılarak liç işlemleri yapılmıştır. Aşağıdaki kısımlarda tüvenan ve kalsine edilmiş cevherin liçi anlatılmıştır.



Şekil 4.9: Nihai flotasyon akım şeması.

*Süpürme konsantresi 3 ve 4 devrelerinde ürün yeterli olmadığı için süpürme konsantresi 2 ile birleştirilip analize gönderilmiştir.

4.5 Tüvenan Cevher Liçinin Optimizasyon Deneyleri

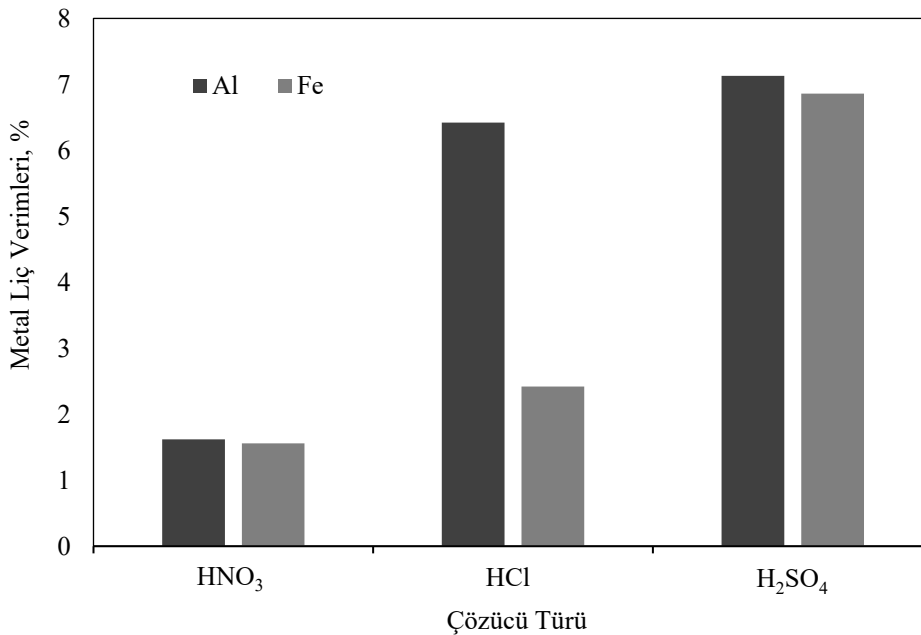
Tüvenan cevher liçinin optimum koşullarının belirlenmesinden önce, uygun liç reaktifinin ve cevher tane boyutunun belirlenmesine yönelik deneyler yapılmıştır.

4.5.1 Tüvenan cevherin çözünürlüğüne çözücü türünün etkisi

Tüvenan cevherden alüminyum kazanımına yönelik uygun liç reaktifini belirlemek amacıyla farklı çözücüler ile (H_2SO_4 , HCl ve HNO_3) deneyler yapılmıştır. Deneylerde her bir çözücü için derişim 1 M olarak alınmış, tane boyutu, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve süre sırasıyla d_{80} : -75 μm , 50/500 g/mL, 70 $^{\circ}C$, 450 rpm ve 60 dk değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneyler sonucu her bir çözücü için elde edilen alüminyum ve demir çözünme değerleri Çizelge 4.18’de, değerlerin grafiksel gösterimi ise Şekil 4.10’da verilmektedir.

Çizelge 4.18: Farklı çözücülerde tüvenan cevherden Al ve Fe’in liç verimleri.

Çözücü türü		HNO_3	HCl	H_2SO_4
Çözünme değeri, %	Al	1,62	6,78	7,13
	Fe	1,56	2,80	6,86



Şekil 4.10: Farklı çözücülerde tüvenan cevherden Al ve Fe’in liç verimleri.

Çizelge 4.18 ve Şekil 4.10’dan çözeltiye geçen alüminyum miktarının H_2SO_4 çözeltisinde daha fazla olduğu görülmektedir. H_2SO_4 ve HCl çözeltileri kullanılarak elde edilen çözünme değerleri kıyaslandığında her iki çözeltide çözünen alüminyum miktarının birbirine oldukça yakın olduğu, demirin ise HCl çözeltisinde H_2SO_4 ’e göre daha az miktarda

çözündüğü gözlenmektedir. HCl çözeltisinde demirin çözeltiye geçen miktarı düşük olsa da Cl^- iyonlarının giderilmesinin zorluğu ve proseslerdeki korozif etkisinden dolayı boksit cevherinin liçi için daha ekonomik olan H_2SO_4 liç reaktifi olarak seçilmiştir.

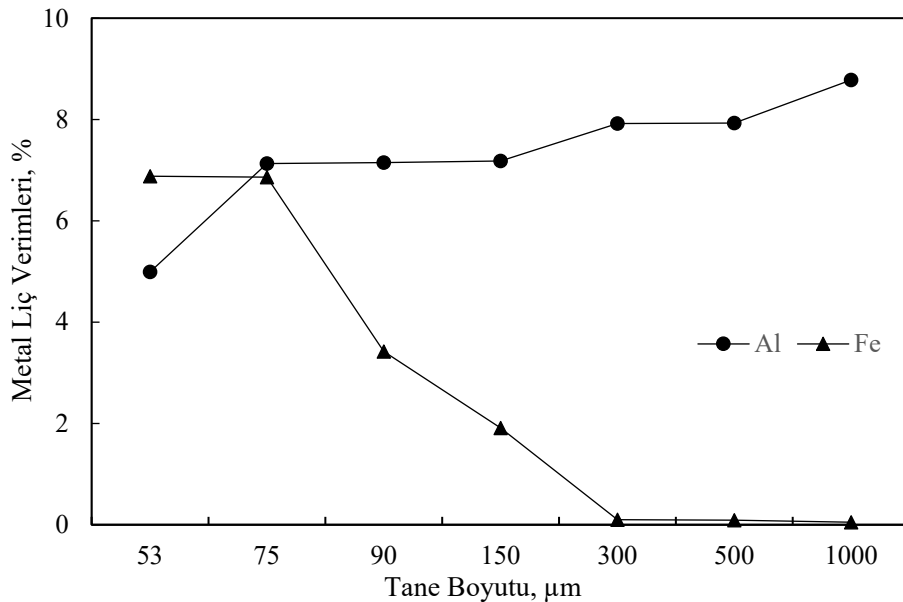
4.5.2 Tüvenan cevherin çözünürlüğüne tane boyutunun etkisi

Tüvenan cevherin liç işleminde en uygun tane boyutunu belirlemek üzere cevher numunesi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'deki grafiklerden yararlanılarak her fraksiyon için (-1000 μm , -500 μm , -300 μm -150 μm , -90 μm , -75 μm ve -53 μm) gerekli görülen sürelerde çubuklu değirmende öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

Tane boyutunun etkisinin incelendiği deneylerde H_2SO_4 derişimi 1 M olarak alınmış katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve liç süresi sırasıyla 50/500 g/mL, 70 °C, 450 rpm ve 60 dk değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda farklı tane boyutuna sahip örneklerden çözünen alüminyum ve demir miktarları Çizelge 4.19 ve Şekil 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.19: Farklı tane boyutuna sahip tüvenan cevherden Al ve Fe'in liç verimleri.

Tane Boyu, μm		-1000	-500	-300	-150	-90	-75	-53
Çözünme değeri	% Al	8,78	7,93	7,92	7,18	7,15	7,13	4,99
	% Fe	0,05	0,09	0,10	1,91	3,42	6,86	6,88



Şekil 4.11: Farklı tane boyutuna sahip tüvenan cevherden Al ve Fe'in liç verimleri.

Çizelge 4.19 ve Şekil 4.11 cevherin tane boyutunun büyümesiyle çözelti ortamına geçen Fe miktarının azaldığını, Al miktarının ise arttığını göstermektedir. Çizelge 3.1 ve Çizelge 4.5 incelenerek bu olay izah edilebilir. Çizelge 3.1'deki tüvenan cevherin Rietveld analiz sonucu, çalışmada kullanılan boksit cevherinde yüksek miktarda bir kil minerali olan kaolinitin bulunduğunu göstermektedir. Çizelge 4.5'te tane boyutu 1 mm'nin altına getirilmiş çeşitli fraksiyonların Rietveld analiz sonuçları görülmektedir. Bu çizelge incelendiğinde tane boyutunun küçülmesiyle cevherdeki böhmit ve dijaspor minerallerinin miktarında önemli bir değişim gözlenmezken, kaolinit miktarında ise bir artış olduğu anlaşılmaktadır. -38+20 μm ve -20 μm boyutlarındaki cevher örneklerinde kaolinit miktarındaki artış daha açık bir şekilde görülmektedir. (Bu iki boyuta ait deney sonuçları Çizelge 4.19 ve Şekil 4.11'de verilmemiştir). Böylece, tüvenan cevherin tane boyutunun küçülmesiyle liç işleminde kullanılan örneklerin birim kütlelerinde kaolinit miktarının arttığı söylenebilir. Dolayısıyla, liç işleminde kullanılan 50 g cevher örneğinde daha fazla miktarda kaolinit minerali bulunurken daha az miktarda dijaspor ve böhmit mineralleri bulunacaktır. Bir alüminyum silikat minerali olan kaolinit kuvvetli asit çözeltilerinde dahi zor çözünebilen bir kil mineralidir. Cevherin tane boyutunun azalmasıyla birim kütlede asıl mineraller olan dijaspor ve böhmit miktarının azalması, buna karşın kaolinitin miktarının artması söz konusu olabilir. Bunun neticesinde, cevherden çözeltiye geçen alüminyum miktarında bir azalmanın meydana gelebileceği söylenebilir. Başka bir şekilde ifade edilecek olursa, tane boyutunun büyümesiyle cevher örneğindeki dijaspor ve böhmit miktarının artmasına bağlı olarak liç işlemi ile çözeltiye alınan alüminyum miktarında bir artış olduğunu söylemek mümkündür. Yine Çizelge 4.5'e bakıldığında, cevherdeki hematit miktarı çeşitli fraksiyonlar için az çok farklılık gösterse de tane boyutunun değişmesiyle fazla bir değişim göstermediği söylenebilir. Cevherlerdeki demir mineralleri esasen asit çözeltilerinde kolay çözünmez. Tane boyutu büyüdükçe difüzyon yolunun uzamasına bağlı olarak cevherin iç kısımlarına doğru çözücünün nüfuz etmesi zorlaşacağından demirin çözünürlüğünde bir azalma beklenebilir. Liç işlemlerinde demir iyonları en temel safsızlık olarak bilinir ve çözelti saflaştırma aşamasında giderilmesi gerekir. Bu da proses maliyetini olumsuz etkileyebileceği gibi atık oluşumuna da sebebiyet verebilir. Mevcut çalışmada çözelti ortamına daha fazla miktarda alüminyum ve oldukça düşük miktarda demir geçmesini sağladığı için -1000 μm boyutundaki cevher örnekleri seçilmiştir.

Çözücü türü ve tane boyutunun belirlenmesine ilişkin deneylerin yanı sıra, reaksiyon süresi için yapılan deneylerde 60 dk süreden sonra çözünme veriminde önemli değişimin

olmadığı, karıştırma hızı için yapılan deneylerde de 450 rpm hızda cevher taneciklerinin nispeten askıda kaldığı gözlenmiştir. Böylece bu iki parametre için 60 dk ve 450 rpm değerleri sabit olarak seçilmiştir. Liç deneylerinde katı/sıvı oranının yüksek olması birim hacim başına düşen katı miktarının artmasını sağlar ve proses ekonomisi bakımından önemlidir. Bu sebeple deneyler sırasında katı/sıvı oranı 50/500 g/mL olarak alınmıştır. Yine yapılan ön denemelerde 70 °C sıcaklıktan sonra demir çözünürlüğünün oldukça arttığı belirlenmiştir. Sözü edilen parametreler için sonuçlar burada gösterilmemiştir. Bu parametre için yapılan denemeler aynı zamanda optimizasyon çalışmalarında parametre belirleme amacıyla da yapılmıştır.

4.5.3 Tüvenan cevher optimizasyon deney sonuçları

Deneylerde bağımsız değişkenlerin cevap veya bağımlı değişken üzerindeki etkilerini görmek ve optimum cevabı elde etmek için yanıt yüzey metodu uygulanmıştır. Yanıt yüzey metodunun en çok kullanılan motodlardan bir tanesi olan merkezi kompozit tasarım, değişkenlerin seviyelerini belirlemek ve cevap tahmini için ikinci dereceden bir polinom modeli elde etmek üzere kullanılmaktadır. Merkezi kompozit tasarımın önerdiği deney planlanması ve yapılan deneylerden elde edilen cevaplar Çizelge 4.20’de sunulmuştur. Bu deneylerin tümünde tane boyutu -1000 µm ve karıştırma hızı 450 rpm değerlerinde sabit tutulmuştur.

Değişkenler arasındaki matematiksel ilişkiyi gösterecek olan model denklemini tespit etmek amacıyla deneysel olarak belirlenen verilere çoklu regresyon analizi uygulanmıştır. Cevap ile bağımsız değişkenler arasındaki matematiksel ilişkiyi gösteren ikinci dereceden regresyon denklemi Eşitlik 4.1’de yazılmıştır.

$$\%Al = 8,36 + 0,3450A + 0,4423B + 0,0720C + 0,1221D - 0,0769AB + 0,1994AC + 0,5156AD + 0,0994BC - 0,0219BD + 0,0294CD + 0,6117A^2 + 0,0578B^2 - 0,1674C^2 - 0,1846D^2 \quad (4.1)$$

Modelin istatistiksel açıdan önemi ve uygunluğu varyans analiz (ANOVA) sonuçlarına göre tespit edilmiş ve F-testine göre yorumlanmıştır. Çizelge 4.21 varyans analiz sonuçlarını göstermektedir. Söz konusu çizelgede gözlenen olasılık değerleri (Prob>F) incelenerek, her bir değişkenin cevap üzerindeki önemi ve bu değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimleri hakkında bir yorum yapılabilir.

Çizelge 4.20: MKT yöntemine göre tespit edilen deney planı ve belirlenen deneysel yanıtlar.

Deney No	Bağımsız Değişkenler				Deneysel Yanıt, %	
	Tepkime Sıcaklığı, °C (A)	Asit Derişimi, M (B)	Katı/Sıvı Oranı, g/mL (C)	Tepkime Süresi, dk (D)	Al	Fe
1	40	1	60	90	7,93	0,02
2	70	1	60	30	8,38	0,01
3	55	2	50	8,434	7,37	0,01
4	55	0,28	50	60	7,86	0,02
5	40	1	40	30	8,40	0,03
6	55	3,72	50	90	9,14	0,06
7	70	1	40	30	7,75	0,01
8	70	1	40	90	8,66	0,05
9	40	1	60	30	6,90	0,99
10	55	2	50	60	8,35	0,02
11	55	2	50	60	8,3	0,03
12	55	2	50	90	8,37	0,06
13	70	3	40	30	8,30	0,28
14	55	2	50	60	8,20	0,02
15	80,7	2	50	60	10,76	12,44
16	55	2	50	111,5	8,2	0,04
17	55	2	67	60	7,75	0,02
08	40	1	40	90	7,98	0,10
19	40	3	60	30	9,19	0,03
20	70	1	60	90	9,72	0,01
21	40	3	60	90	9,04	0,01
22	70	3	40	90	10,1	8,95
23	30	2	50	60	9,50	0,04
24	40	3	40	90	7,72	0,01
25	55	2	33	60	7,92	0,03
26	40	3	40	30	9,62	0,02
27	70	3	60	30	9,97	2,22
28	70	3	60	90	10,8	9,14

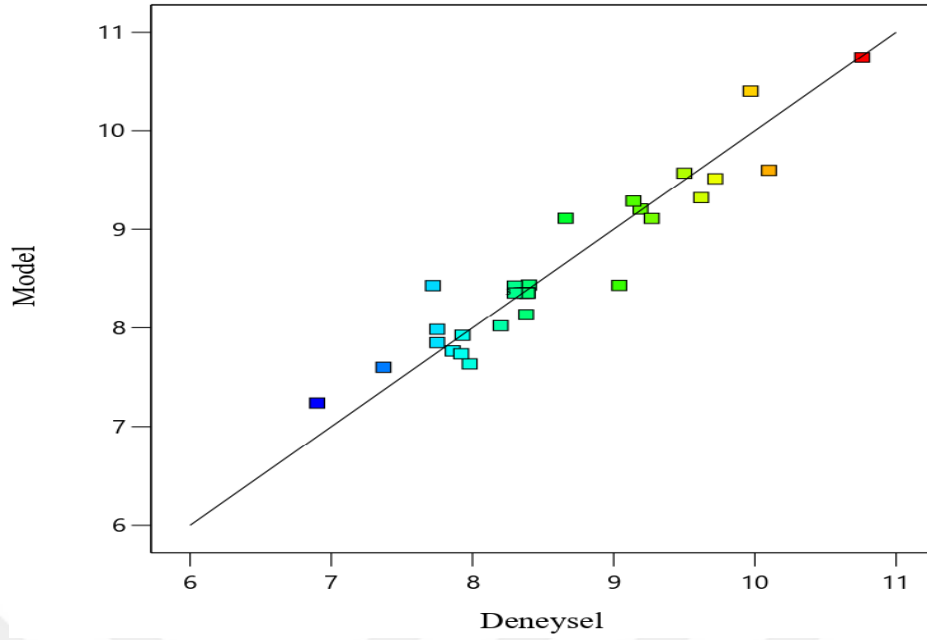
Çizelge 4.21: Varyans analiz (ANOVA) sonuçları.

Değişimin Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Değeri	Prob.>F	Sonuç
Model	20,11	14	1,44	9,76	< 0,0001	Önemli
A-Tepkime Sıcaklığı	2,61	1	2,61	17,70	0,0008	Önemli
B-Asit Derişimi	4,29	1	4,29	29,12	< 0,0001	Önemli
C-Katı/Sıvı Oranı	0,1136	1	0,1136	0,7719	0,3935	
D-Tepkime Süresi	0,3263	1	0,3263	2,22	0,1572	
AB	0,0946	1	0,0946	0,6424	0,4354	
AC	0,6360	1	0,6360	4,32	0,0552	
AD	4,25	1	4,25	28,90	< 0,0001	Önemli
BC	0,1580	1	0,1580	1,07	0,3166	
BD	0,0077	1	0,0077	0,0520	0,8227	
CD	0,0138	1	0,0138	0,0938	0,7636	
A ²	6,50	1	6,50	44,16	< 0,0001	Önemli
B ²	0,0583	1	0,0583	0,3962	0,5385	
C ²	0,4891	1	0,4891	3,32	0,0883	
D ²	0,5936	1	0,5936	4,03	0,0630	
Kalan	2,21	15	0,1472			
Açıklanamayan kısım	2,20	10	0,2202	173,35	< 0,0001	
Hata	0,0063	5	0,0013			
Toplam	22,32	29				

Prob>F değeri 0,05 değerinden küçük olan bağımsız değişkenin cevap üzerinde daha etkili bir paramtere olduğu söylenebilir. Çizelge 4.21 incelendiği zaman hem model için hem de A, B, AD ve A² terimleri için Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, elde edilen model denkleminin istatistiksel açıdan önemli olduğu söylenebileceği gibi A, B, AD ve A² terimlerinin de modeldeki önemli terimler olduğu ifade edilebilir. Buna göre, bağımsız değişkenler olan tepkime sıcaklığı, asit derişimi, katı/sıvı oranı ve tepkime süresi arasında tepkime sıcaklığı ve asit derişiminin tüvenan cevherden alüminyum çözünmesi üzerinde daha önemli bir etkiye sahip parametreler olduğu belirtilebilir. Bunun yanı sıra, asit derişimi ve tepkime sıcaklığı için Çizelge 4.21'de yer alan F değerleri karşılaştırıldığı zaman, asit derişimi için olan F değerinin tepkime sıcaklığı için olan F değerinden daha büyük olduğu gözlenmektedir. Böylece, alüminyumun çözünmesi üzerinde asit derişiminin tepkime sıcaklığından daha önemli bir parametre olduğunu söylemek mümkündür. Bağımsız değişkenlerle cevap arasında iki faktörlü ve ikinci dereceden etkileşimler için Çizelge 4.21'deki Prob>F değerlerine bakıldığı zaman, tepkime sıcaklığı-tepkime süresi (AD) ve tepkime sıcaklığı-tepkime sıcaklığı (A²) etkileşimi için bu değerin 0,05'ten küçük olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla, bu etkileşimlerin de boksit cevherinden alüminyum çözünmesi üzerinde bir tesire sahip olduğu anlaşılmaktadır. Çözünme üzerinde önemli etkiye sahip olan değişkenler ve değişkenler arasındaki etkileşimler dikkate alındığı zaman, cevherden alüminyum çözünmesi için indirgenmiş ikinci dereceden model denklemi Eşitlik 4.2'deki gibi yazılabilir.

$$\%Al = 8,36 + 0,3450A + 0,4423B + 0,5156AD + 0,6117A^2 \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2'deki istatistiksel model için olan korelasyon katsayısı R²=0,9011 ve düzeltilmiş korelasyon katsayısı da R²_{adj}=0,8080 olarak belirlenmiştir. Yüksek R² değerleri, deneysel olarak belirlenmiş olan çözünme değerleri ile model eşitliğinden hesaplanmış olan çözünme değerlerinin uyumunu gösterdiği için önemlidir. Bu değerlerin 1'e yaklaşması bu uyumun da iyi olduğunu gösterir. Çalışmada tespit edilmiş olan R² değerlerinin 1'e yakın olduğu söylenebilir. Deneysel yanıtlar ve modelden tahmin edilen yanıtlar arasındaki uyumu gözlemek için, deneylerde ulaşılan verilere karşılık modelden tahmin edilen verilerin grafiği Şekil 4.12'de çizilmiştir. Bu şekilden deneysel yanıtlar ile model denkleminde tahmin edilen yanıtların uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.12: Deneysel bulgulara karşı modelden belirlenen cevapların grafiği.

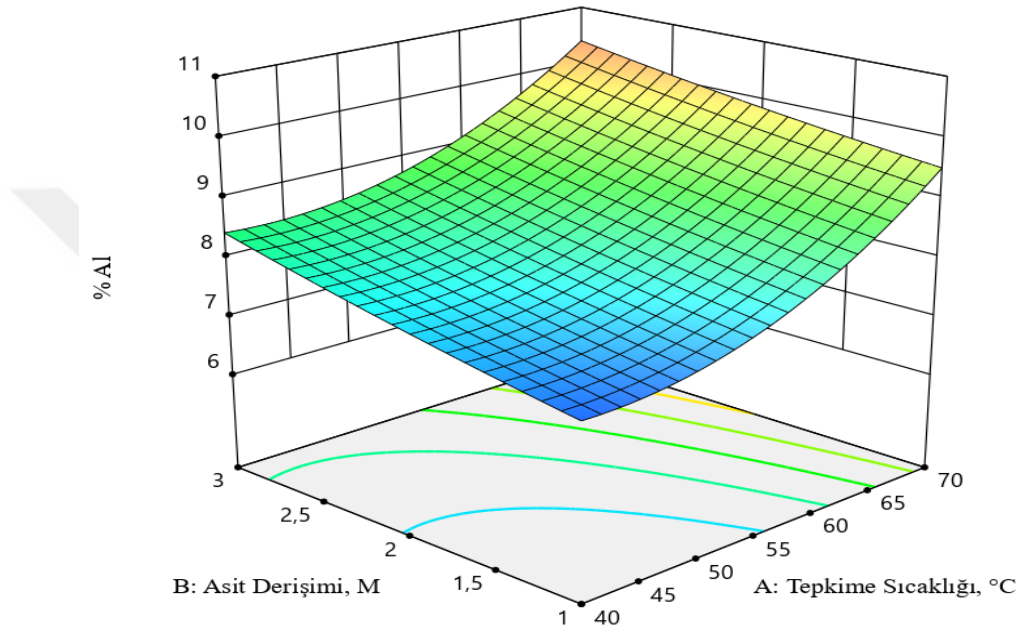
Bağımsız değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimleri ve cevap arasındaki ilişkiyi ortaya koyması sebebiyle model denkleminde ulaşılan üç boyutlu yanıt yüzey şekilleri ile iki boyutlu kontur şekillerini kullanmak mümkündür. Üç boyutlu şekiller bağımsız değişkenlerden bir tanesi merkez seviyesinde sabit tutulurken öbür iki değişkenin birbirleriyle etkileşimini ve cevap üzerindeki etkisini göstermektedir. Aynı zamanda bu şekiller üzerinde optimum koşullar da gözlenebilmektedir.

4.5.4 Tüvenan cevherden alüminyumun çözünmesi üzerine parametrelerin etkileri

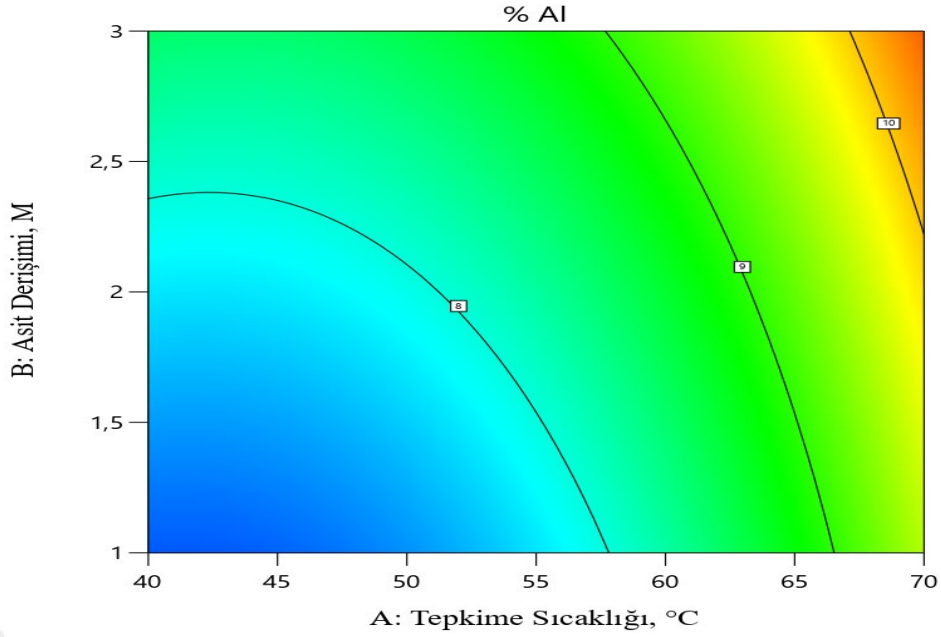
4.5.4.1 Alüminyumun çözünmesine asit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisi

Tüvenan boksit cevherinden alüminyumun çözünmesi üzerine H_2SO_4 derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisini birlikte gösteren üç boyutlu yanıt yüzey grafiği Şekil 4.13'te, bu iki parametrenin cevap üzerindeki etkisini içeren iki boyutlu iz düşüm veya kontur grafiği ise Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.13'teki üç boyutlu grafikten asit derişimi ve tepkime sıcaklığının artmasıyla alüminyum çözünme veriminin de arttığı gözlenmektedir. Şekil üzerinde mavi olarak gözlenen bölgeler asit derişimi ve sıcaklığın düşük değerlerinin olduğu bölgeleri göstermektedir ve çözünmenin de buna bağlı olarak düşük olduğu gözlenmektedir. Üç boyutlu grafikteki seviyelerin daha iyi anlaşılması için oluşturulan ve Şekil 4.14'te verilen kontur grafiğinde de her iki bağımsız değişkenin değerindeki bir artışın çözünme üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Gerek üç boyutlu gerekse iki boyutlu grafikten cevherdeki alüminyumun çözünmesi üzerinde H_2SO_4 derişiminin tepkime sıcaklığından

daha etkili bir parametre olduğunu söylemek mümkündür. Çizelge 4.21’de asit derişimi ve tepkime sıcaklığı için belirlenen F değeri yukarıda mukayese edilmiş ve asit derişiminin alüminyumun çözünmesinde tepkime sıcaklığından daha etkili bir parametre olduğu ifade edilmişti. Böylece, varyans analiz sonuçları ile oluşturulan şekillerdeki sonuçlar örtüşmektedir. Her ne kadar çözücü derişimi ve sıcaklığın artması alüminyumun çözünen miktarında bir artışa yol açsa da tüvenan cevherden alüminyumun yüksek çözünme değerlerine ulaşamamıştır.



Şekil 4.13: Alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisini gösteren yanıt yüzey grafiğı.

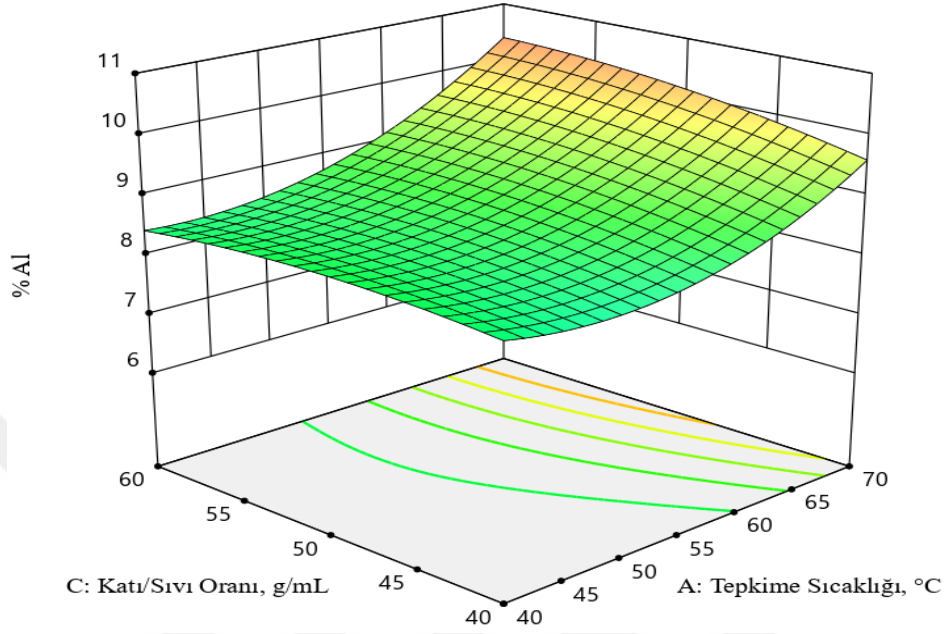


Şekil 4.14: Alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisini gösteren iz düşüm grafiğı.

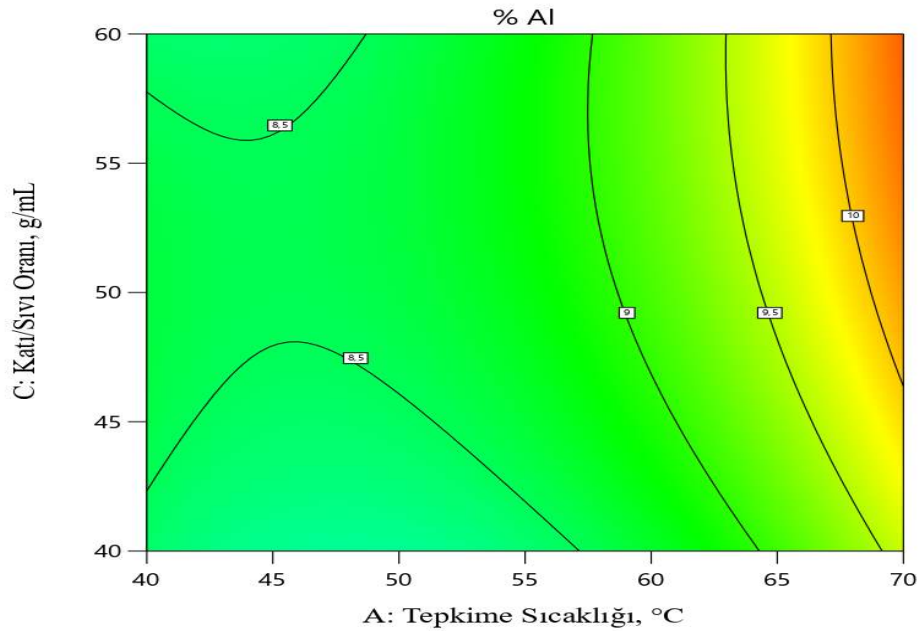
4.5.4.2 Alüminyumun çözünmesine katı/sıvı oranı ve tepkime sıcaklığının etkisi

Tüvenan boksit cevherinden alüminyumun çözünmesi üzerine kat/sıvı oranı ve tepkime sıcaklığının etkisini veren üç boyutlu yanıt yüzey grafiğı Şekil 4.15'te, bu iki parametrenin cevap üzerindeki etkisini temsil eden kontur grafiğı ise Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Katı/sıvı oranının azalması ve tepkime sıcaklığının artması ile alüminyumun çözünürlüğünün arttığı Şekil 4.15'teki grafikten gözlenmektedir. Şekil 4.16'daki iz düşüm grafiğinden de bu durum görülebilmektedir. Her iki şekil incelendiği zaman alüminyumun çözünme verimi üzerinde tepkime sıcaklığının katı/sıvı oranından daha önemli bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Her ne kadar katı/sıvı oranının küçülmesi alüminyumun çözünme veriminde bir miktar artışa yol açsa da bu artışın çok hissedilebilir bir artış olmadığı belirtilen şekillerden gözlenebilir. Çizelge 4.21'deki varyans analiz sonuçları dikkate alındığında katı/sıvı oranı için olan Prob>F değerinin 0,05'den oldukça büyük bir değere sahip olduğu görülebilir. Dolayısıyla, katı/sıvı oranının alüminyum çözünmesi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirtilebilir. Bununla birlikte yine Çizelge 4.21'de tepkime sıcaklığı ve katı/sıvı oranı için yer alan F değerlerine bakıldığında, sıcaklık için olan değerin katı/sıvı oranı için olan değerden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu değerler de çözünme üzerinde sıcaklığın etkisinin katı/sıvı oranın etkisinden daha anlamlı olduğunu göstermektedir. Esasında katı/sıvı oranının artması ile çözünme veriminde dikkate değer bir azalmanın olmaması proses ekonomisi açısından son derece önemlidir. Zira, aynı miktarda

çözücü içerisinde daha fazla miktarda katı maddenin çözünmesi sağlanacağından, daha az çözücü tüketimi söz konusu olacaktır.



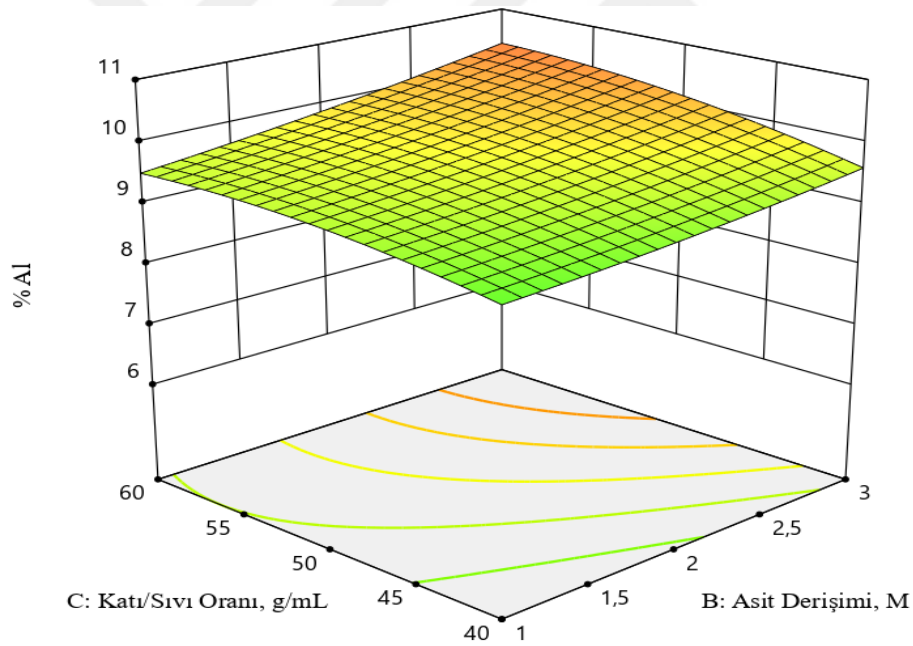
Şekil 4.15: Alüminyumun çözünürlüğüne katı/sıvı oranı ve tepkime sıcaklığının etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.



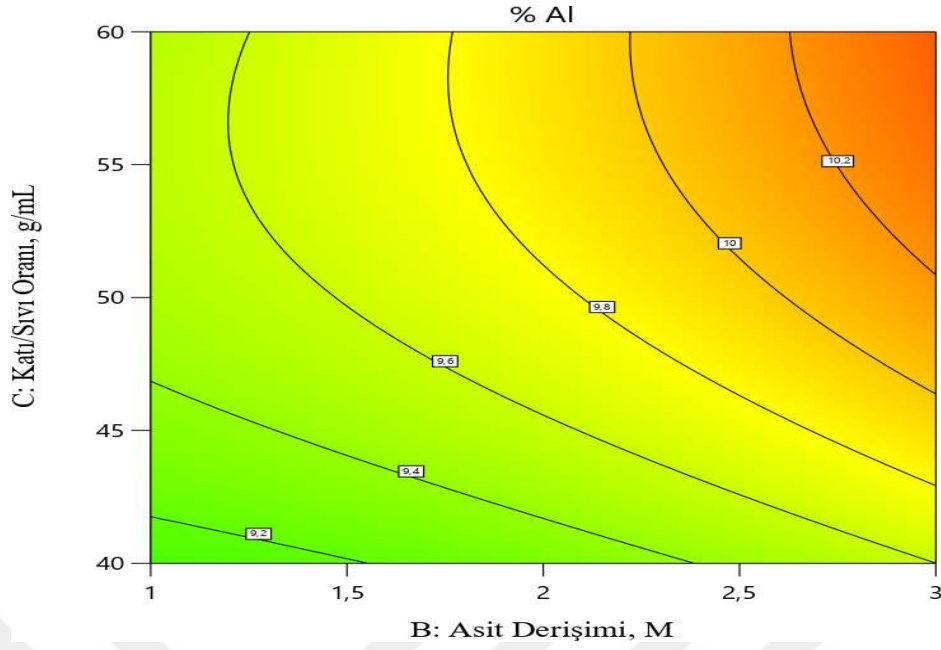
Şekil 4.16: Alüminyumun çözünürlüğüne katı/sıvı oranı ve tepkime sıcaklığının etkisini gösteren iz düşüm grafiği.

4.5.4.3 Alüminyumun çözünmesine katı/sıvı oranı ve asit derişiminin etkisi

Katı/sıvı oranı ve H_2SO_4 derişiminin boksit cevherinden alüminyumun çözünmesine birlikte olan etkisini gösteren üç boyutlu ve iz düşüm grafikleri sırasıyla Şekil 4.17 ve 4.18’de çizilmiştir. Bu iki şekilden de katı/sıvı oranının azalmasının çözünme değeri üzerinde önemli bir tesire sahip olmadığı anlaşılmaktadır. Buna karşılık, asit derişiminde bir artmanın çözünmede de bir artış sağladığı gözlenmektedir. Her iki şekilde de turuncu ile gözlenen bölgeler daha fazla çözünme değerlerini ifade etmektedir. Bahsedilen şekiller dikkate alındığı zaman asit derişiminin katı/sıvı oranından daha etkili bir parametre olduğu belirtilebilir. Çizelge 4.21’de katı/sıvı oranı için var olan $Prob>F$ değerinin 0,05’den oldukça büyük olduğu ve bu parametrenin alüminyum çözünmesi üzerinde fazla bir öneminin olmadığı yukarıda ifade edilmiştir. Aynı çizelgede asit derişimi ve katı/sıvı oranı için bulunan F değerlerine bakıldığı zaman da çözünme verimi üzerine asit derişiminin katı/sıvı oranından daha anlamlı bir etkisinin olduğu sonucuna varılabilir.



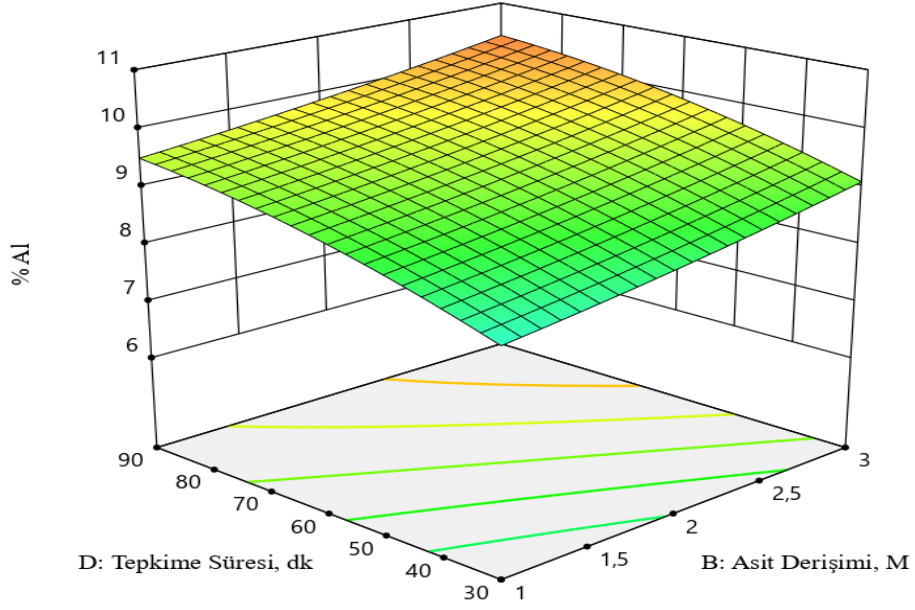
Şekil 4.17: Alüminyumun çözünürlüğüne katı/sıvı oranı ve asit derişiminin etkisini gösteren yanıt yüzey grafiğı.



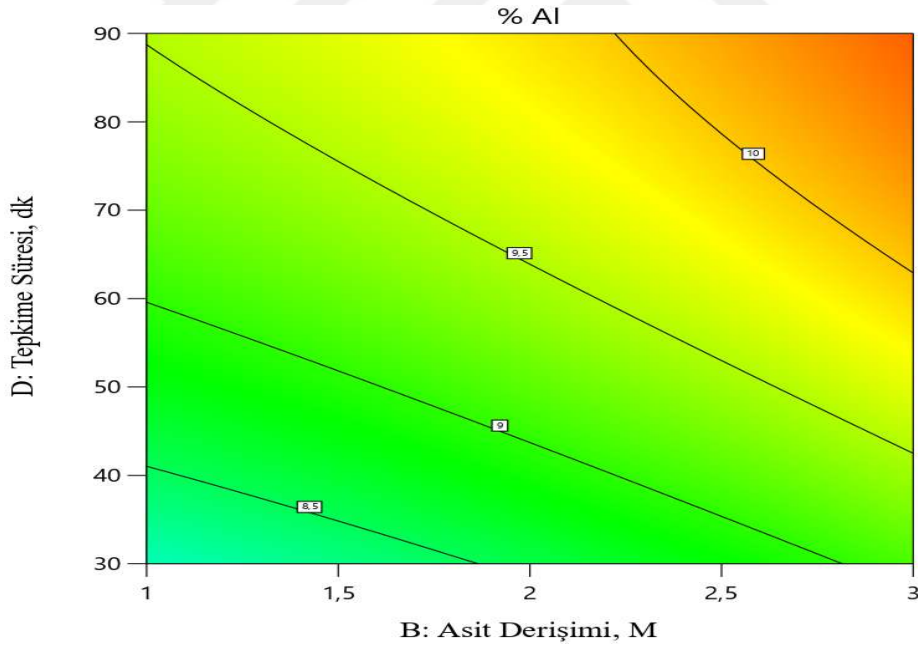
Şekil 4.18: Alüminyumun çözünürlüğüne katı/sıvı oranı ve asit derişiminin etkisini gösteren iz düşüm grafiğı.

4.5.4.4 Alüminyumun çözünmesine asit derişimi ve tepkime süresinin etkisi

Şekil 4.19'daki üç boyutlu grafik ile Şekil 4.20'deki iz düşüm grafiğı boksit cevherinden alüminyum çözünmesi üzerine asit derişimi ve tepkime süresinin birlikte olan etkisini göstermektedir. Asit derişimindeki artışın çözünme üzerinde diğer parametrelerden daha önemli bir etkiye sahip olduğu yukarıdaki kısımlarda belirtilmiştir. Tepkime süresi veya liç süresininin uzamasıyla liç veriminde bir miktar artışın olduğu belirtilen şekillerden gözlenmekle birlikte, bu parametrenin değerindeki bir artışın çözünme verimi üzerinde anlamlı bir etki göstermediğı de ifade edilebilir. Çizelge 4.21'de tepkime süresi için belirlenen Prob>F değerinin 0,05'ten büyük olması zaten bu parametrenin çözünme verimine önemli bir katkı sunmadığını göstermektedir. Aynı çizelgede asit derişimi ve tepkime süresi için bulunan F değerleri de asit derişiminin süreden daha önemli bir etkiye sahip olduğunu teyit etmektedir. Dolayısıyla, tüvenan cevherin H₂SO₄ çözeltilerindeki liç işleminde asit derişiminin tepkime süresine nazaran daha önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.19: Alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime süresinin etkisini gösteren yanıt yüzey grafiğı.

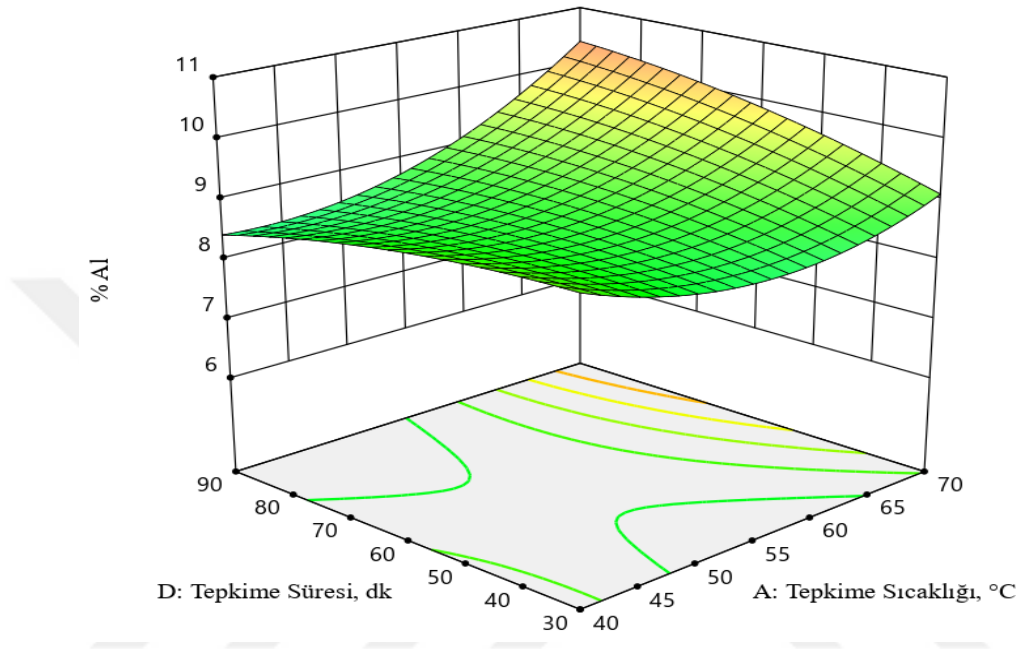


Şekil 4.20: Alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime süresinin etkisini gösteren iz düşüm grafiğı.

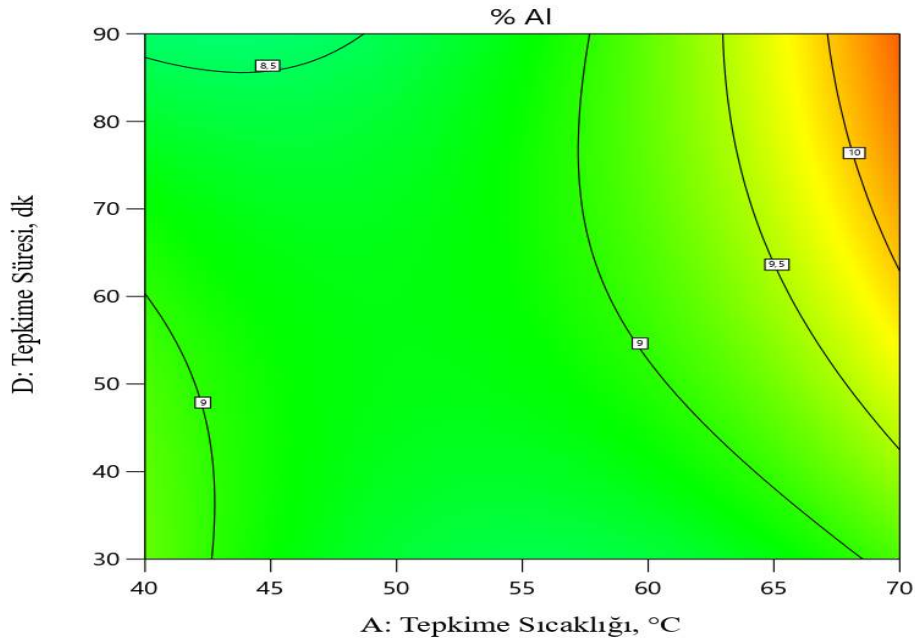
4.5.4.5 Alüminyumun çözünmesine tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisi

Tepkime sıcaklığının ve tepkime süresinin artması ile liç verimi veya cevherden alüminyumun çözünme veriminin arttığını gösteren üç boyutlu ve iz düşüm grafikleri sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de çizilmiştir. Asit derişimi ve tepkime süresi ile ilgili

deneysel bulgulara benzer olarak, sıcaklığın süreden daha önemli bir etkiye sahip olduğu bu şekillerden gözlenmektedir. Çizelge 4.21’deki Prob>F değerleri incelendiği zaman sıcaklık için olan değerin 0,05’ten küçük, süre için olan değerin ise 0,05’ten oldukça büyük bir değer gösterdiği görülebilir. Aynı zamanda, tepkime sıcaklığı ve tepkime süresi için bu çizelgedeki F değerleri de sıcaklığın süreden daha önemli bir değişken olduğunu belirtmektedir.



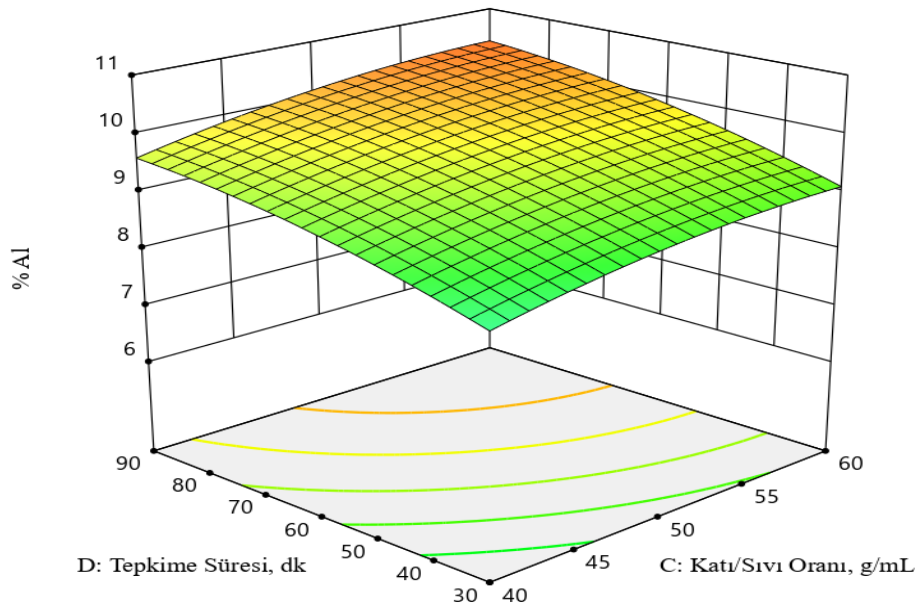
Şekil 4.21: Alüminyumun çözünürlüğüne tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.



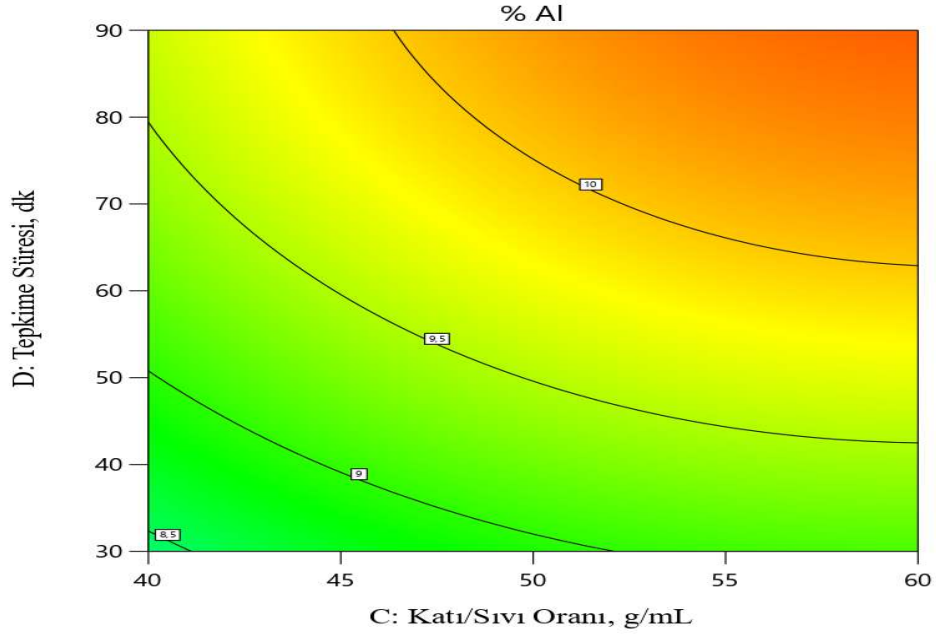
Şekil 4.22: Alüminyumun çözünürlüğüne tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisini gösteren iz düşüm grafiği.

4.5.4.6 Alüminyumun çözünmesine katı/sıvı oranı ve tepkime süresinin etkisi

Katı/sıvı oranı ve tepkime süresinin liç işlemi üzerine birlikte etkisini içeren deneysel bulgular Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te sırasıyla üç boyutlu ve kontur grafikleri olarak verilmiştir. Bu şekillerden katı/sıvı oranında bir azalma, tepkime süresinde ise bir artma olması durumunda liç veya çözünme veriminde bir artışın olacağı anlaşılmaktadır. Ancak, her iki bağımsız değişkenin değerinde meydana gelecek bir değişimin liç işlemi üzerinde önemli bir artışa yol açmadığı ve çözünen alüminyum miktarında kayda değer bir yükselişe sebep olmadığı gözlenmektedir. Çizelge 4.21'de katı/sıvı oranı ve tepkime süresi için Prob>F değerleri 0,05'den daha büyük bir değer olarak yer almaktadır. Dolayısıyla bu veri, bu iki bağımsız değişkenin alüminyumun çözünmesinde bir öneme sahip olmadıklarını göstermektedir. Bununla birlikte, çizelgede katı/sıvı oranı ve süre için mevcut olan F değerlerine bakıldığında, nispeten sürenin etkisinin katı/sıvı oranının etkisinden bir miktar daha önemli olduğu söylenebilir.



Şekil 4.23: Alüminyumun çözünürlüğüne katı/sıvı oranı ve tepkime süresinin etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.



Şekil 4.24: Alüminyumun çözünürlüğüne katı/sıvı oranı ve tepkime süresinin etkisini gösteren iz düşüm grafiği.

Yukarıda verilmiş olan bulgulara göre, asit derişiminin diğer bağımsız değişkenlere nazaran tüvenan cevherin liçi üzerinde daha etkili bir parametre olduğunu ifade etmek mümkündür. Asit derişiminden sonra sıcaklık önemli bir etkiye sahip olan diğer bir parametre olarak gözlenmektedir. Deneylerde tepkime sıcaklığının üst değerinin 70 °C olarak seçilmesinin en önemli sebebi, bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda liç ortamına fazla miktarda demir geçmesinden dolayıdır. 70 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda alüminyumun çözünmesinde fazla bir değişim gözlenmezken demirin çözünürlüğü oldukça artmakta ve liç ortamının kirlenmesine sebep olmaktadır. Alüminyum iyonlarını yüksek miktarda içeren ve daha temiz bir liç çözeltisi elde etmek için demir iyonlarının çöktürülmesi gerekmektedir. Yüksek demir içerikli bir liç çözeltisinden demir iyonlarını uzaklaştırmak mümkün olmakla birlikte fazla miktarda kirlilik oluşturunucu atık ortaya çıkmış olacaktır. Dolayısıyla, gerek bu kirliliği minimum seviyelerde tutmak gerekse enerji maliyetlerini azaltmak için 70 °C ve altındaki sıcaklıklarda liç işlemini yapmak daha makul görülmektedir.

Sıcaklık, asit derişimi ve katı/sıvı oranının liç süresi ile birlikte olan etkilerini gösteren bulgular dikkate alındığında, süredeki artışın liç veriminde kayda değer bir artışa sebep olmadığı gözlenmiştir. Bu durum esasında liç prosesi için olumlu bir durum olarak değerlendirilebilir. Çünkü kısa sürelerde yeterli bir çözünme değerine ulaşılması da prosenin maliyeti üzerinde olumlu bir etkiye sahip olacaktır.

Tüvenan boksit cevherini sülfürik asit çözeltilerinde çözerek alüminyum iyonlarını içeren bir çözelti elde etmek mümkün olsa da, yüksek bir liç verimine ulaşamadığı gözlenmiştir.

4.5.4.7 Tüvenan cevher için optimum deney koşulları

Optimum deney şartlarının belirlenmesinde Design Expert'in desirability fonksiyonundan yararlanılmıştır. Desirability fonksiyonu bütün sonuçların bir araya getirildiği ve hedeflenen sonuçları verecek biçimde maksimize edilebildiği değer olarak ifade edilir. Fonksiyonun değeri 0 ile 1 arasında yer alabilir. Fonksiyonun değerinin 1'e yaklaşması tespit edilen deney şartlarının optimum şartlara yaklaştığını gösterir ve birden fazla optimum nokta söz konusu olabilir. Belirlenmiş olan optimum çözüm noktalarından bazıları Çizelge 4.22'de gösterilmiştir.

Karıştırma hızının 450 rpm, tane boyutunun -1000 µm, tepkime sıcaklığının 40 °C, asit derişiminin 1 M, katı/sıvı oranının 42,29 g/mL ve tepkime süresinin 30,05 dk olduğu koşullarda cevherdeki alüminyumun %8,45'inin çözüldüğü model denkleminde belirlenmiştir. Aynı koşullarda deneysel olarak alüminyumun % 8,37'sinin çözüldüğü bulunmuştur.

Çizelge 4.22: MKT'ye göre ulaşılan optimum liç noktaları.

No	Tepkime Sıcaklığı, °C	Asit Derişimi, M	Katı/Sıvı Oranı, g/mL	Tepkime Süresi, dk	Yanıt, % Al	Desirability
1	40	1	42,29	30,05	8,45	0,737
2	40	1	42,12	30,00	8,45	0,737
3	40	1	41,93	30,00	8,45	0,737
4	40	1	42,44	30,36	8,45	0,737
5	40	1	42,19	30,01	8,45	0,737

4.6 Kalsine Cevher Liç Deneyleri

Tüvenan cevher ile yapılan liç deneylerinde yüksek alüminyum çözünme değerlerine ulaşamadığı gözlenmiştir. Kalsinasyon prosesi birçok cevherden metal değerlerin yüksek oranda çözünmesi üzerinde etkili olmaktadır. Çalışmada kullanılan boksit cevherinden alüminyumun çözünmesi üzerine kalsinasyon işleminin bir etkisinin olup olmadığını görmek üzere deneyler yapılmıştır. Aşağıdaki kısımlarda ilk olarak kalsinasyon işleminin cevher üzerindeki etkisini gösteren deney sonuçları gösterilmiştir. Daha sonra liç için uygun

kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin belirlenmesiyle ilgili deneylerin sonuçlarına yer verilmiş ve son olarak kalsine cevher liçinin optimizasyonu deneylerinden elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

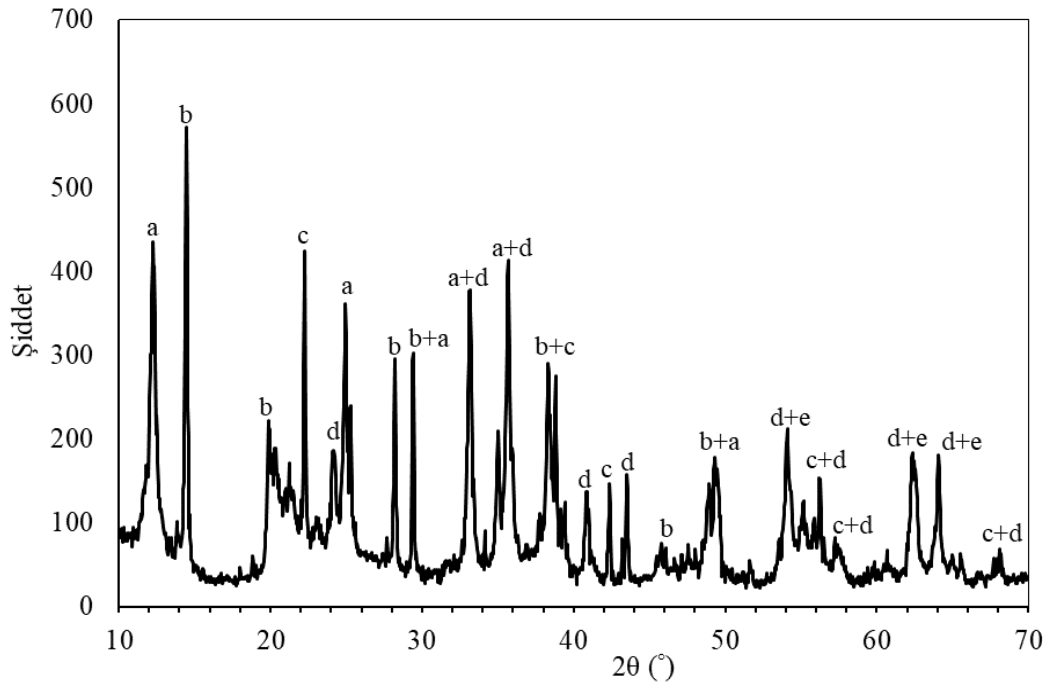
4.6.1. Kalsinasyon deney sonuçları

Tüvenan boksit cevherinden 10 mg kullanılarak 10 °C/dk ısıtma hızında yapılan termal analiz çalışmalarında cevherin yapısında bulunan suyun yaklaşık 750 °C’de tamamen uzaklaştığı belirlenmiştir (Şekil 3.9). 100 g cevher kullanılarak 300, 400, 500, 600, 700, 800 ve 900 °C’de izotermal olarak 60 dk süreyle yapılan kalsinasyon işleminde her bir sıcaklıktaki kütle kaybı Çizelge 4.23’te gösterilmiştir. Çizelgeden görüleceği üzere 600 °C sıcaklığa kadar kütle kaybının kayda değer olduğu, bu sıcaklıktan sonra ise kütle kaybında önemli bir değişimin olmadığı anlaşılmaktadır.

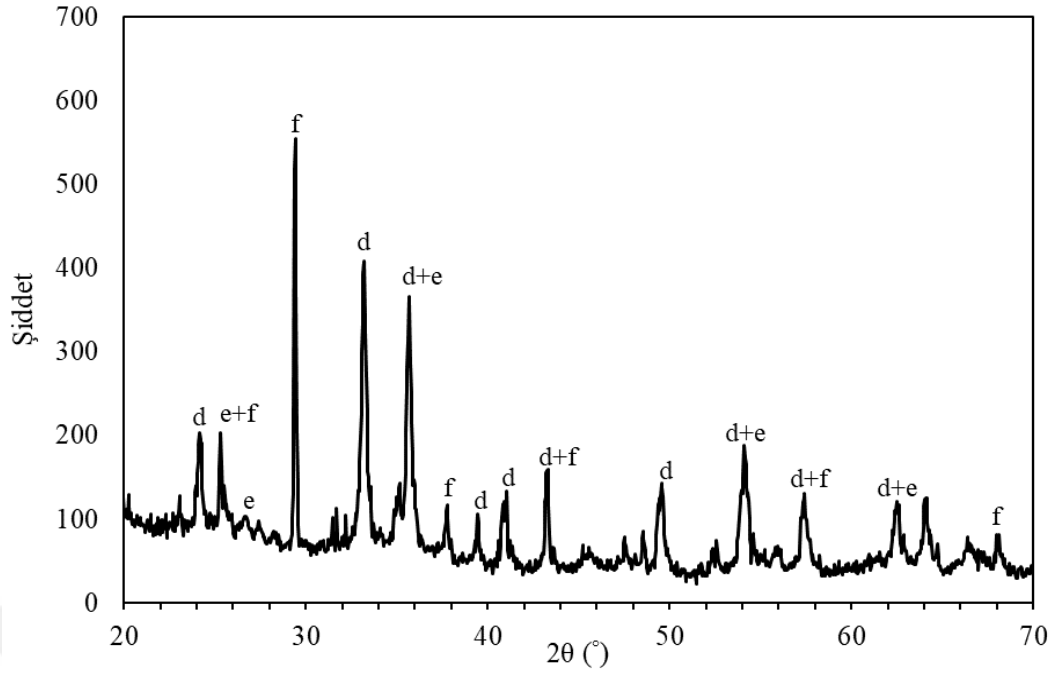
Çizelge 4.23: Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında cevher kütle kaybı değerleri.

Kalsinasyon sıcaklığı, °C	300	400	500	600	700	800	900
Kütle kaybı, %	1,69	2,25	7,52	10,68	11,34	12,96	13,48

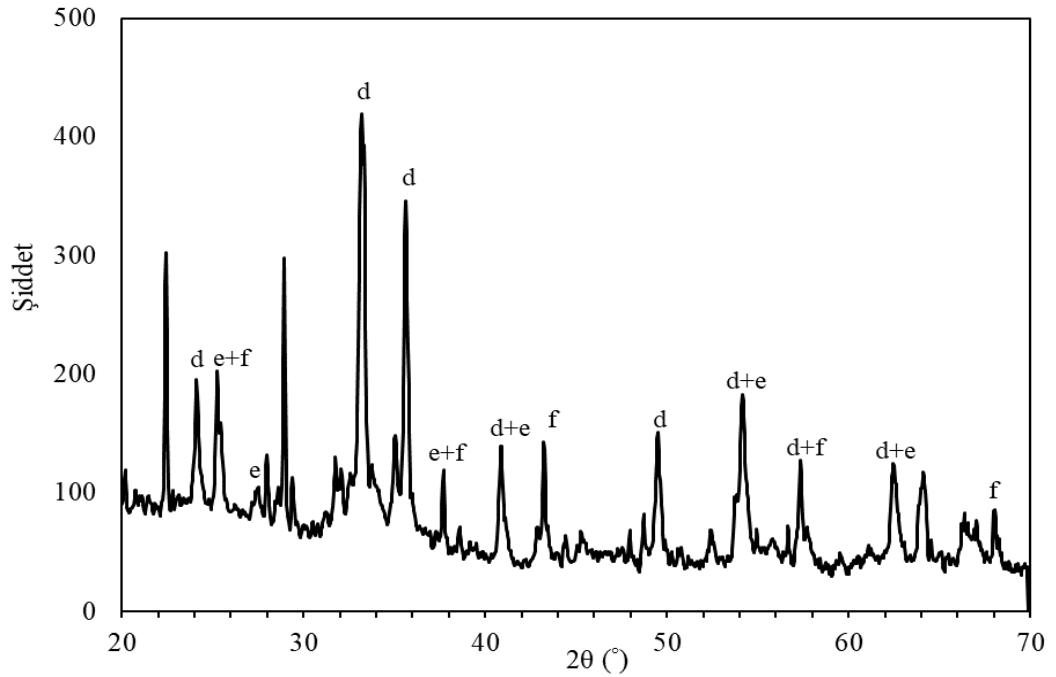
Farklı sıcaklıklarda (300, 600 ve 900 °C) kalsine edilmiş örneklerin mineral içeriğinin tespiti için XRD analizleri yapılmış olup analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de gösterilmiştir.



Şekil 4.25: 300 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevhere ait XRD pik deseni.



Şekil 4.26: 600 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevhere ait XRD pik deseni.



Şekil 4.27: 900 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevhere ait XRD pik deseni.

(a:Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), b:Böhmit ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), c:Diaspor ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), d: Anataz (TiO_2), e:Hematit, (Fe_2O_3), f: Korundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)).

Şekil 4.25'te görüldüğü üzere 300 °C sıcaklıkta yapılan kalsinasyon işlemi sonunda diasporitik ve böhmitik yapıda alüminanın kalsine üründe değişime uğramadığı görülmektedir. Yine orijinal boksitte varlığı belirlenen hidrate alüminyum silikat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hematit ve anatazda da bir değişimin olmadığı anlaşılmaktadır.

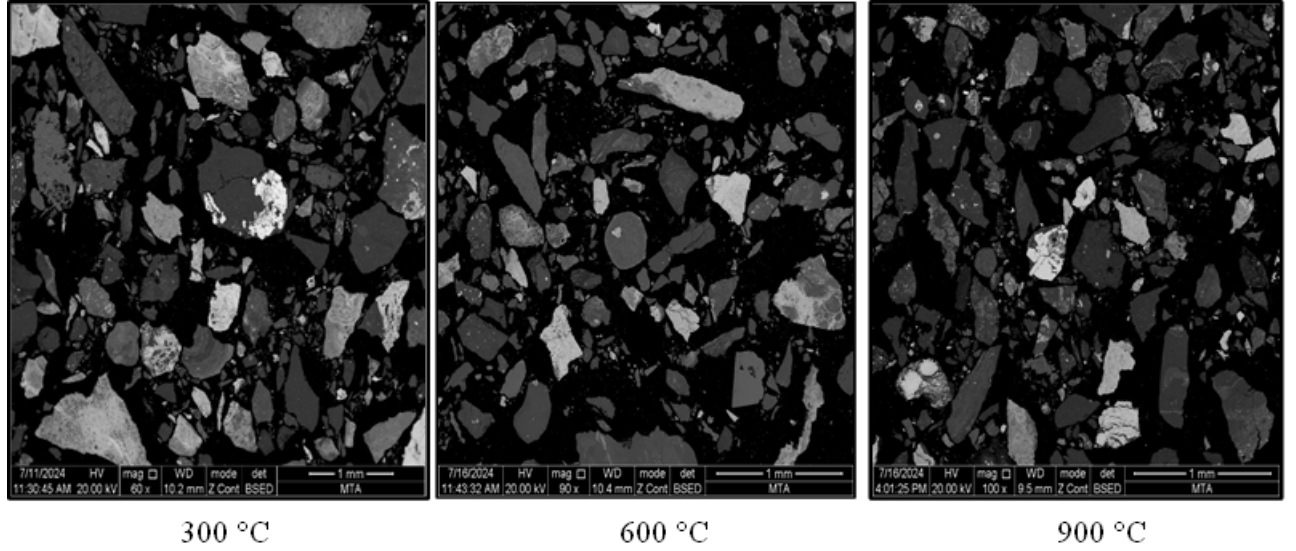
Şekil 4.26'da 600 °C sıcaklıktaki kalsinasyondan itibaren diasporitik ve böhmitik yapıda alüminanın tamamının α -Al₂O₃'e dönüştüğü gözlenmektedir. Orijinal boksitte varlığı belirlenen hidrate alüminyum silikatın herhangi bir pikine rastlanmamıştır. Bu durum alüminyum silikatın hemem hemen bozunduğunu ortaya koymaktadır. Yine hematit ve anatazin değişime uğramadığı görülmektedir. Ayrıca böhmit ve dijaspor pikleri, orijinal cevher ve 300 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevherin dijaspor ve böhmit pikleri ile karşılaştırıldığında bütün pik şiddetlerinde artan kalsinasyon sıcaklığı ile bir azalma olduğu saptanmıştır. Bunun yanında piklerde daha küçük açığa doğru kayma eğilimi hatta bazı piklerin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu Diyaspor ve böhmitin amorflaşma ve yapısal bozunmasının sonucu olarak değerlendirilmektedir. Şekil 4.27'de 900 °C sonunda piklerde meydana gelen değişim yine Şekil 4.26'dakine benzer bir şekilde yorumlanabilir.

Tüvenan cevher ile farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş örneklerin görselleri Şekil 4.28'te verilmiştir. Görsellerden görüleceği üzere kalsinasyon sıcaklığı arttıkça örneklerin rengi gittikçe açılmaktadır. Bu durum kalsinasyon sıcaklığı arttıkça örneklerdeki su kaybının artmasına bağlanabilir.



Şekil 4.28: Tüvenan cevher ve kalsinasyon sonrası boksit numuneleri görselleri.

300, 600 ve 900 °C’de kalsine edilen cevher örneklerinin yüzey morfolojisini belirlemek için yapılan SEM analizlerine ait görüntüler ve EDS verileri Şekil 4.29’da gösterilmiştir.



Şekil 4.29: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş boksit cevherine ait SEM görüntüleri.

Kalsinasyon sıcaklığının kütle kaybı üzerine olan etkisi tespit edildikten sonra kalsinasyon süresinin kütle kaybı üzerine olan etkisini görmek için bir deney yapılmıştır. Bu deney 600 °C sıcaklıkta farklı süreler için gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon süresi ile kütle kaybı arasındaki ilişki Çizelge 4.24’te gösterilmiştir. Çizelgeden görüleceği üzere 60 dk’ya kadar kütle kaybının arttığı bu süreden sonra ise kütle kaybında önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Bu bulguya göre kalsine örnekler hazırlamak için 60 dk sürenin yeterli olacağı söylenebilir.

Çizelge 4.24: Kalsinasyon süresinin kütle kaybına etkisi.

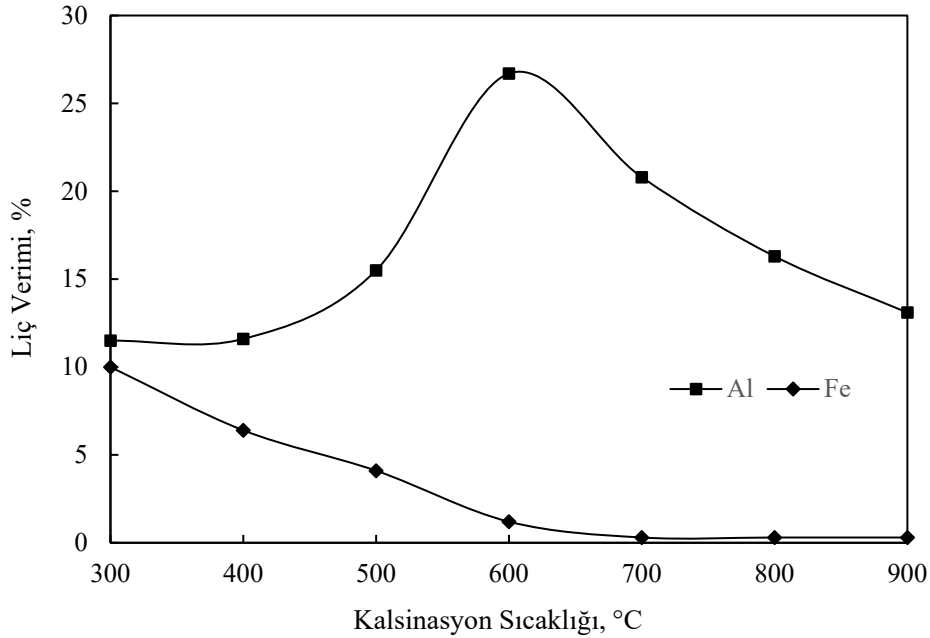
Kalsinasyon Süresi, dk	30	60	90	120	180
Kütle Kaybı, %	9,48	10,68	11,00	11,09	11,24

4.6.2 Kalsinasyon sıcaklığının boksit cevherinin çözünürlüğüne etkisi

Kalsinasyon sıcaklığının liç verimine olan etkisini görmek üzere farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş örnekler kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde sülfürik asit derişimi, tepkime sıcaklığı, katı/sıvı oranı, tane boyutu, karıştırma hızı ve tepkime süresi sırasıyla 1 M, 70 °C, 50/500 g/mL, -1000 µm, 450 rpm ve 60 dk olarak alınmıştır. Çizelge 4.25 ve Şekil 4.30 bu deneylerin sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.25: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen cevherden Al ve Fe'in liç verimleri.

Kalsinasyon sıcaklığı, °C		300	400	500	600	700	800	900
Liç verimi, %	Al	11,5	11,6	15,5	26,7	20,8	16,3	13,1
	Fe	10	6,4	4,1	1,2	0,3	0,3	0,3



Şekil 4.30: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen cevherden Al ve Fe'in liç verimleri.

Çizelge 4.25 ve Şekil 4.30 incelendiği zaman, 600 °C kalsinasyon sıcaklığına kadar cevherden çözeltiye geçen alüminyum miktarında bir artma olduğu, demir miktarında ise azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu sıcaklıktan daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında ise çözünen alüminyum miktarında bir azalma olmaktadır. Çözünen demir miktarı 700 °C kalsinasyon sıcaklığından itibaren değişmemektedir. Daha fazla miktarda alüminyum ve daha düşük miktarda demir çözünmesini sağladığı için 600 °C kalsinasyon sıcaklığı olarak seçilmiştir. Sonraki deneylerde bu sıcaklıkta kalsine edilmiş cevher örnekleri kullanılmıştır.

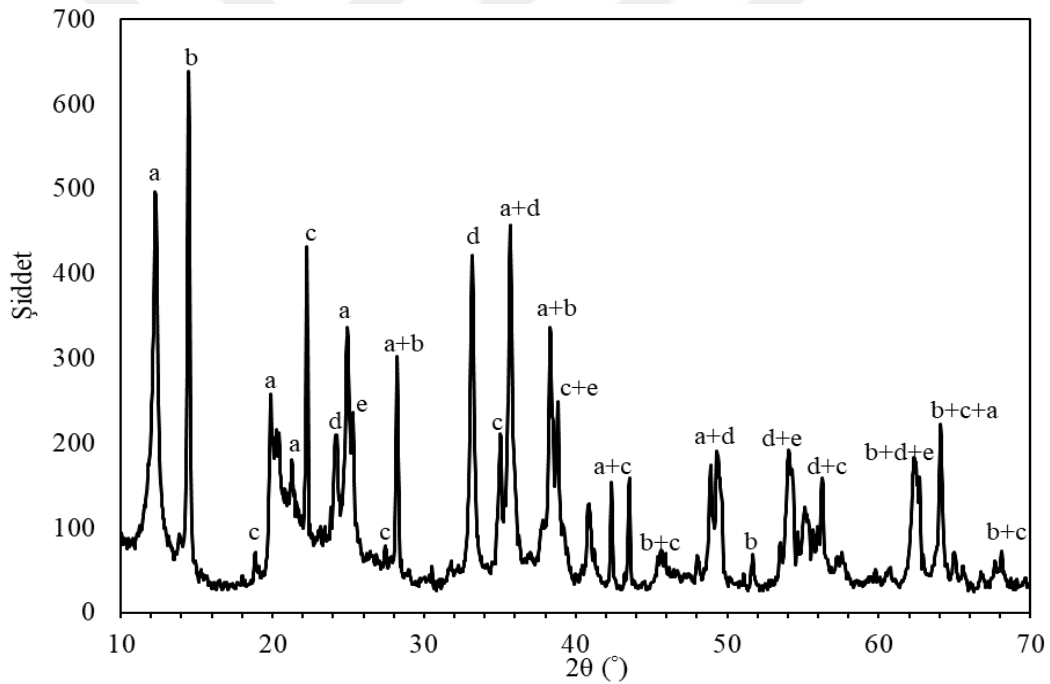
Farklı sıcaklıklarda (300, 600 ve 900 °C) kalsine edilmiş örneklerin liç işlemi sonucunda kalan katının mineral içeriğinin tespiti için XRD analizleri yapılmış olup analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'te gösterilmiştir.

Şekil 4.31'de görüldüğü üzere 300 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevherin liçinden sonra diasporitik ve böhmitik yapıdaki alüminanın piklerinde bir düşüş görülmemektedir. Bu durum Çizelge 4.25'te farklı sıcaklıklarda kalsine edilen cevherin kimyasal analiz

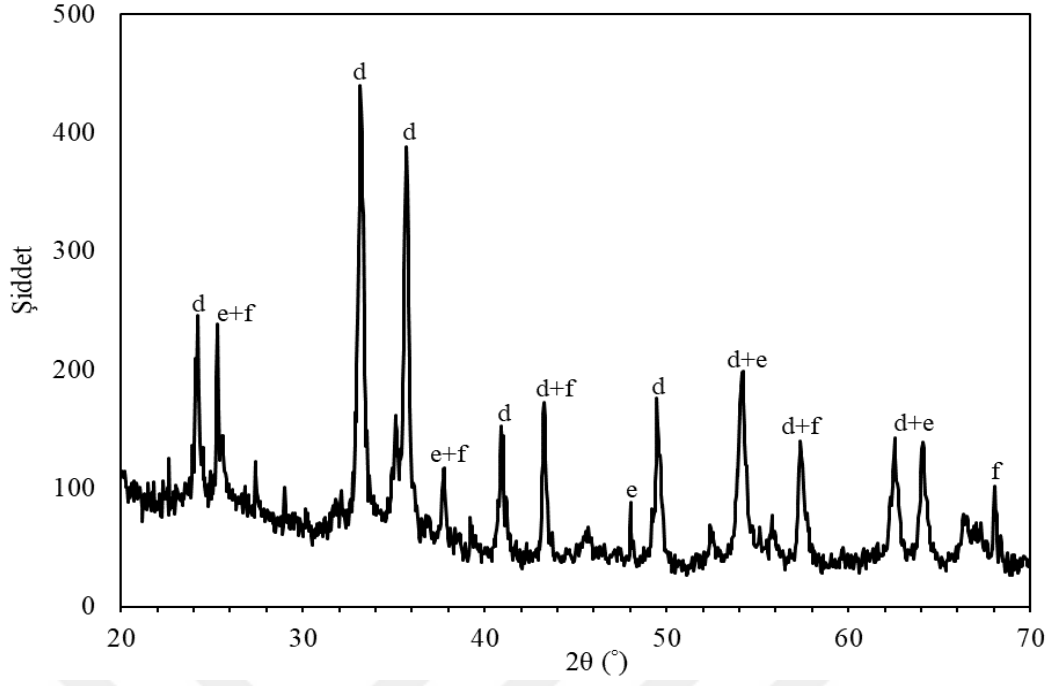
sonuçlarına göre hesaplandığında da alüminyumun çözeltiye geçme verimlerinin düşük olmasıyla da anlaşılmaktadır.

Şekil 4.32’de görüldüğü üzere 600 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevherin liç işleminden sonra hematit piklerinde bir değişim olmadığı diaspor ve böhmit piklerinde ise bir düşüş meydana geldiği anlaşılmaktadır. Bu durum Çizelge 4.25’te farklı sıcaklıklarda kalsine edilen cevherden alüminyum ve demirin liç verimlerine bakıldığında demirin çözeltiye geçme veriminin düşük, diaspor ve böhmitin ise yüksek olduğu görülmektedir.

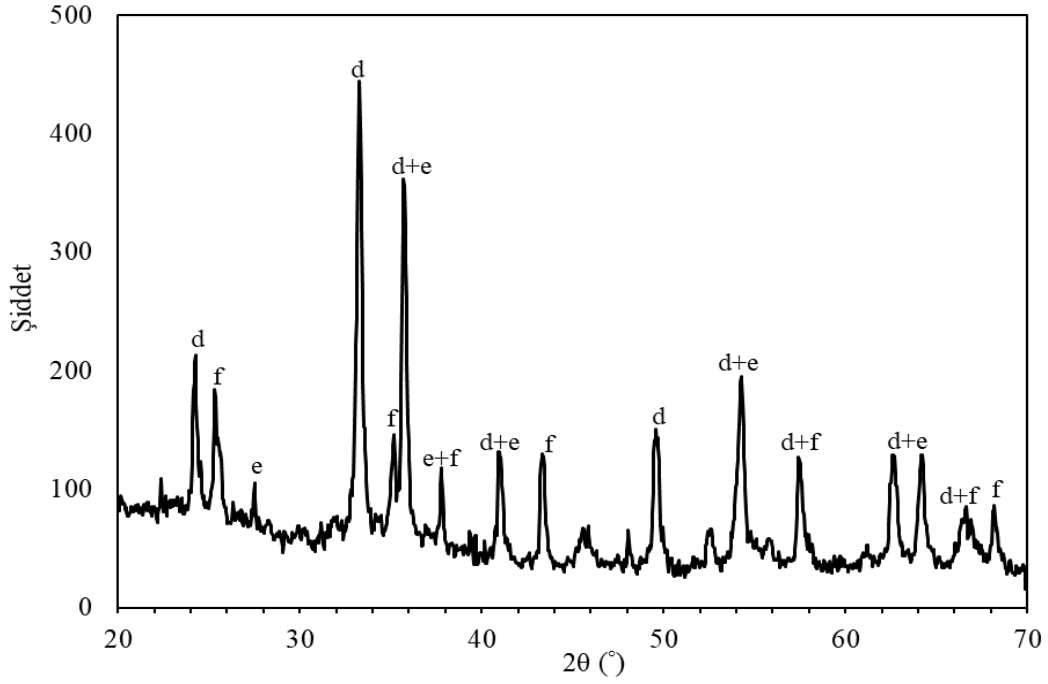
Şekil 4.33’te 900 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevhere uygulanan liç işlemi sonucunda diaspor ve böhmit piklerinde bir düşüş görülmemektedir. Çizelge 4.25’te farklı sıcaklıklarda kalsine edilen cevherden alüminyum ve demirin çözeltiye geçme verimlerine bakıldığında demir, diaspor ve böhmitin çözeltiye alma verimlerinin düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.31: 300 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevherin liç işlemi sonrası XRD pik deseni.



Şekil 4.32: 600 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevherin liç işlemi sonrası XRD pik deseni.



Şekil 4.33: 900 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevherin liç işlemi sonrası XRD pik deseni.

Çizelge 4.26’da tüvenan cevher, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen cevher ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş olan cevherin liç işlemi sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analizi sonucundaki mineralojik bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 4.26: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş cevher örneklerinin mineralojik bileşimi.

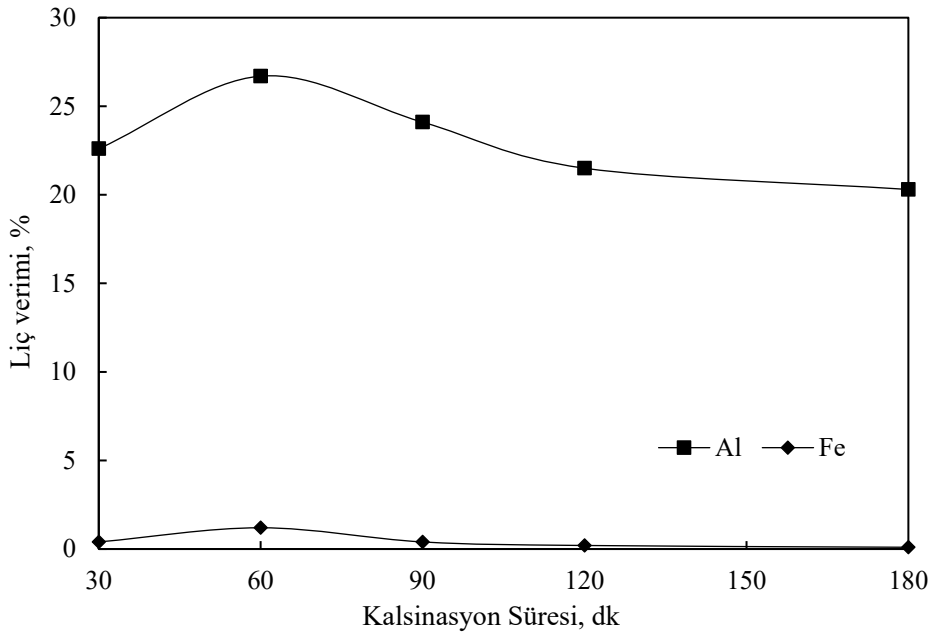
Mineral İsmi	Tüvenan	Kalsinasyon Sıcaklığı, °C			Kalsinasyon Sıcaklığı, °C + Liç		
		300	600	900	300	600	900
Böhmit	Böhmit	Böhmit	Hematit	Hematit	Böhmit	Hematit	Hematit
Diyaspor	Diyaspor	Diyaspor	Kalsit	Kalsit	Diyaspor	Anataz	Anataz
Kaolinit	Kaolinit	Kaolinit	Korundum	Korundum	Kaolinit	Korundum	Korundum
Anataz	Amorf	Amorf	Amorf	Amorf	Amorf	Amorf	Amorf
	Malzeme	Malzeme	Malzeme	Malzeme	Mazleme	Malzeme	Malzeme
Hematit	Anataz	Anataz	Rutil/Anataz	Rutil/Anataz	Hematit	Rutil	Rutil
-	Hematit	-	-	-	Anataz/Rutil	-	-
-	-	-	-	-	Götit	-	-

4.6.3 Kalsinasyon süresinin boksit cevherinin çözünürlüğüne etkisi

Kalsinasyon süresinin cevherin çözünürlüğüne etkisini belirlemek için 30, 60, 90, 120 ve 180 dk süre ile kalsine edilen temsili cevher numuneleri kullanılarak liç deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde kalsinasyon sıcaklığı 600 °C, sülfürik asit derişimi 1 M, tepkime sıcaklığı 70 °C, katı/sıvı oranı 50/500 g/mL, tane boyutu -1000 µm, karıştırma hızı 450 rpm ve tepkime süresi 60 dk olarak alınmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.27 ve Şekil 4.34'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.27: Farklı sürelerde kalsine edilen cevherden Al ve Fe'in liç verimleri.

Kalsinasyon süresi, dk		30	60	90	120	180
Çözünme değeri, %	Al	22,6	26,70	24,1	21,5	20,3
	Fe	0,4	1,2	0,4	0,2	0,1



Şekil 4.34: Kalsinasyon süresinin cevherin çözünmesi üzerine etkisi.

Çizelge 4.27 ve Şekil 4.34'deki sonuçlar dikkate alındığı zaman daha yüksek alüminyum çözünme verimine 60 dk kalsinasyon süresinde ulaşıldığı için bu süre kalsinasyon süresi olarak seçilmiştir.

4.6.4 Kalsine cevher liçinin optimizasyon deneyleri

Daha yüksek alüminyum ve daha düşük demir çözünmesini sağladığı için kalsinasyon sıcaklığı 600 °C ve kalsinasyon süresi de 60 dk olarak seçilmiş ve bu koşullarda kalsine örnekler hazırlanarak liç deneyleri yapılmıştır. Kalsine örneklerle yapılan liç deneylerinde karıştırma hızı 450 rpm, tane boyutu -1000 µm ve katı/sıvı oranı 50/500 g/mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu deneylerde bağımsız değişkenler olarak asit derişimi, tepkime sıcaklığı ve tepkime süresi seçilmiştir.

Tüvenan cevherle yapılan liç deneylerinde olduğu gibi kalsine örneklerle yapılan deneylerde de bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini görmek ve optimum cevabı elde etmek için yanıt yüzey metoduna baş vurulmuştur. Merkezi kompozit tasarımın önermiş olduğu deney planlanması ve deneyler neticesinde ulaşılan cevaplar Çizelge 4.28'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.28: MKT yöntemine göre tespit edilen deney planı ve belirlenen deneysel yanıtlar.

Deney No	A: Asit Derişimi	B: Tepkime Sıcaklığı	D: Tepkime Süresi	Yanıt	
	M	°C	dk	% Al	% Fe
1	2	60	60	17,5	0,3
2	1	50	30	7,6	0,1
3	3,68	60	60	20,5	0,3
4	2	60	60	18,5	0,4
5	2	60	60	18,2	0,4
6	1	70	30	14,8	0,2
7	3	70	30	20,8	0,3
8	3	50	30	10,2	0,8
9	2	60	60	18	0,3
10	2	60	60	17,5	0,3
11	3	70	90	36	9,2
12	2	60	9,55	7,7	0,4
13	0,32	60	60	10,2	0,2
14	1	50	90	10	0,1
15	2	60	60	18	0,4
16	2	43,18	60	8	0,1
17	2	60	110,45	24,8	0,1
18	1	70	90	25,7	0,5
19	2	76,82	60	36	7,4
20	3	50	90	12,3	0,2

Deneyssel olarak belirlenen verilere çoklu regresyon analizi uygulanmış ve cevap ile bağımsız değişkenler arasındaki matematiksel ilişkiyi temsil eden regresyon denklemi Eşitlik 4.3'te yazılmıştır.

$$\%Al = 17,97 + 2,82A + 7,64B + 4,35C + 1,42AB + 0,50AC + 2,70BC - 1,06A^2 + 1,29B^2 - 0,75C^2 \quad (4.3)$$

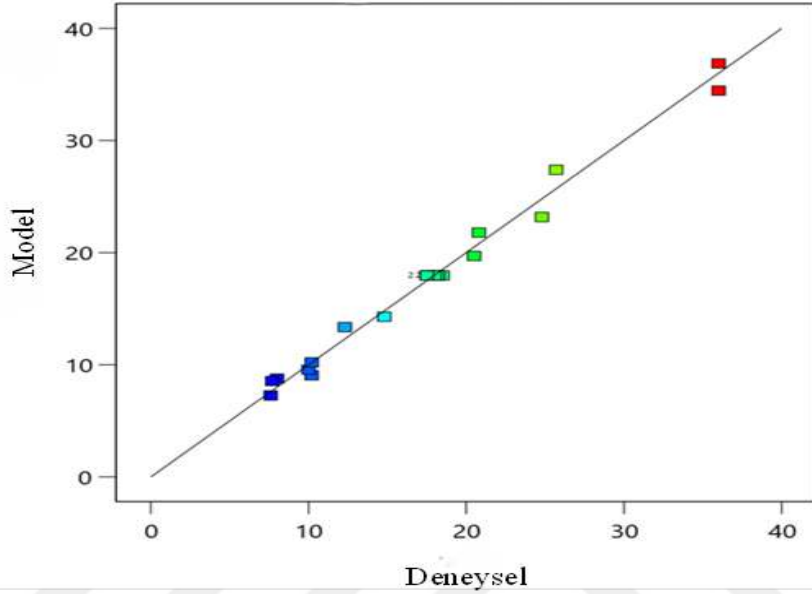
Kalsine örneklerle yapılan liç işlemi için elde edilen modelin istatistiksel açıdan önemi ve uygunluğu varyans analiz (ANOVA) sonuçlarına göre tespit edilmiş ve F-testine göre yorumlanmıştır. Varyans analiz sonuçlarının gösterildiği Çizelge 4.29'daki Prob>F değerleri incelendiği zaman AC terimi haricinde bütün terimler ve model için Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu görülecektir. Böylece, istatistiksel bakımdan model denklemi önemli olduğu kadar, AC terimi dışındaki diğer bütün terimlerin de modeldeki önemli terimler olduğunu söylemek mümkündür. Kalsine cevher örnekleriyle yapılan liç işleminde bağımsız değişkenler olan asit derişimi, tepkime sıcaklığı ve tepkime süresi için Çizelge 4.29'daki F değerlerine bakıldığı zaman, sıcaklığın liç verimi üzerinde daha etkili bir parametre olduğu anlaşılmaktadır. Yine bu çizelgeden, çözünme üzerine tepkime süresinin asit derişiminde daha kayda değer bir etkisinin olduğu belirtilebilir.

Çizelge 4.29: Kalsine cevher varyans analiz (ANOVA) sonuçları.

Değişimin Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Değeri	Prob>F	Sonuç
Model	1292,79	9	143,64	93,82	< 0,0001	Önemli
A- Asit Derişim	108,66	1	108,66	70,97	< 0,0001	Önemli
B-Sıcaklık	796,41	1	796,41	520,16	< 0,0001	Önemli
C-Tepkime Süresi	258,00	1	258,00	168,51	< 0,0001	Önemli
AB	16,24	1	16,24	10,61	0,0086	Önemli
AC	2,00	1	2,00	1,31	0,2797	
BC	58,32	1	58,32	38,09	0,0001	Önemli
A ²	16,32	1	16,32	10,66	0,0085	Önemli
B ²	23,87	1	23,87	15,59	0,0027	Önemli
C ²	8,02	1	8,02	5,24	0,0451	Önemli
Kalan	15,31	10	1,53			
Açıklanamayan kısım	14,54	5	2,91	18,76	0,0030	Önemli
Hata	0,7750	5	0,1550			
Toplam	1308,11	19				

Eşitlik 4.3'deki model için korelasyon katsayısı R²=0,9883 ve düzeltilmiş korelasyon katsayısı da R²_{adj}=0,9778 olarak belirlenmiştir. Buna göre 1 değerine oldukça yakın bir R²

değerinin belirlenmiştir. Deneysel yanıtlar ve modelden tahmin edilen yanıtlar arasındaki uyumu gözlemek için, deneylerde ulaşılan verilere karşılık modelden tahmin edilen verilerin grafiği Şekil 4.35'te çizilmiştir. Şekil 4.35 deneysel yanıtlar ile model denkleminde tahmin edilen yanıtların uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

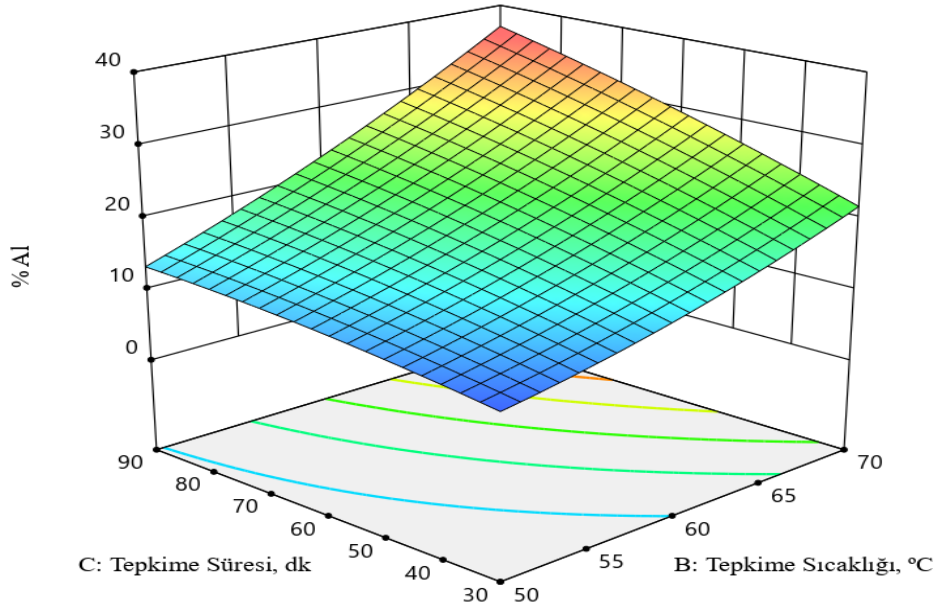


Şekil 4.35: Deneysel bulgulara karşı modelden belirlenen cevapların grafiği.

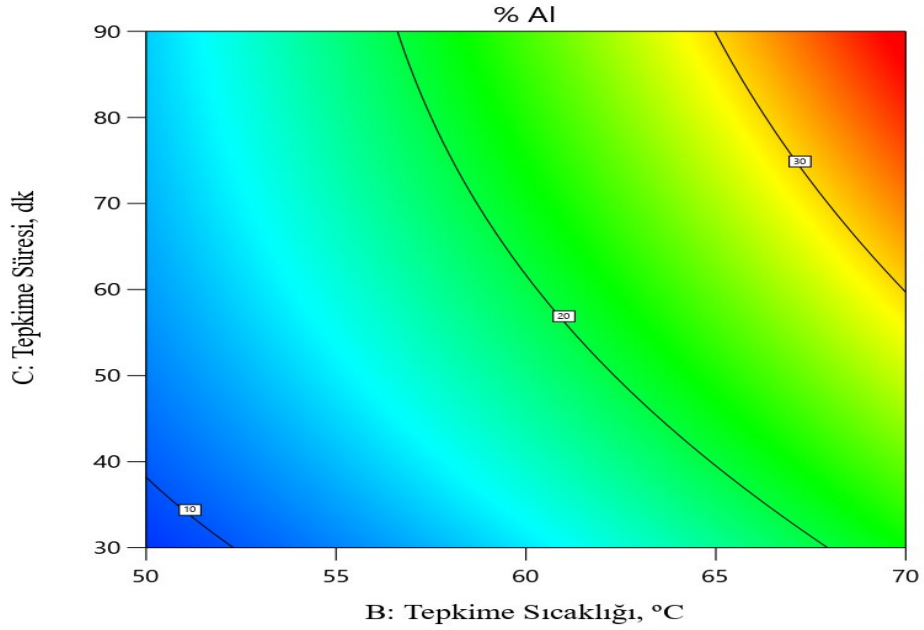
4.6.5 Kalsine cevherden alüminyumun çözünmesi üzerine parametrelerin etkileri

4.6.5.1 Alüminyumun çözünmesine tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisi

Kalsine cevherden alüminyumun çözünmesi üzerine tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisini veren üç boyutlu yanıt yüzey grafiği Şekil 4.36'da, bu iki bağımsız değişkenin yanıt üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği ise Şekil 4.37'de verilmiştir. Tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin artması ile kalsine örneklerden alüminyumun çözünürlüğünün arttığı Şekil 4.36'daki grafikten anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, tepkime sıcaklığındaki artışın süredeki artışa göre alüminyumun çözünmesi üzerinde daha önemli bir etki gösterdiği de anlaşılmaktadır. Çizelge 4.29'daki tepkime sıcaklığı ve katı/sıvı oranı için bulunan F değerleri karşılaştırıldığında sıcaklık için olan F değerinin süre için olan değerden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu değerler de kalsine cevherden alüminyum çözünmesi üzerine tepkime sıcaklığının etkisinin tepkime süresinin etkisinden daha etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.36: Kalsine cevherden alüminyumun çözünürlüğüne tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.

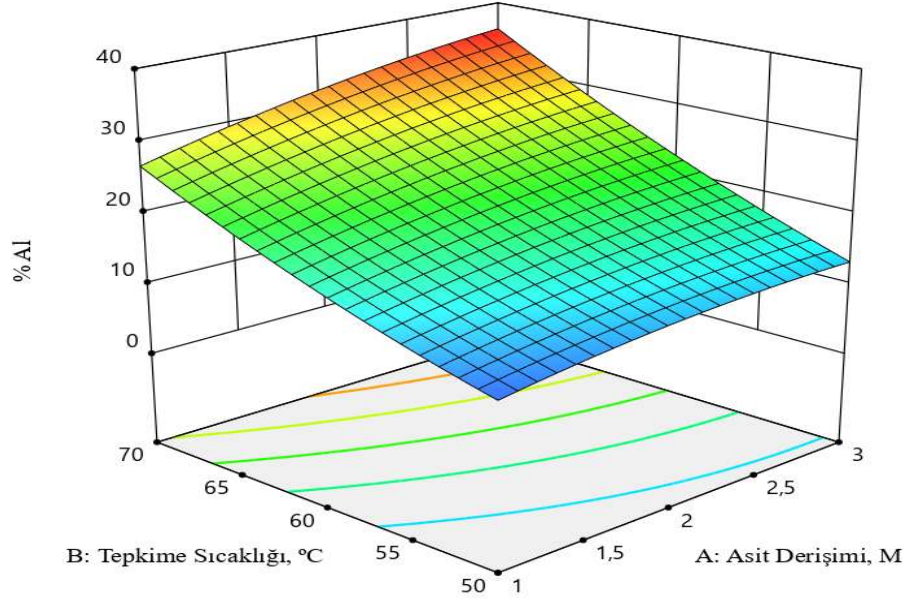


Şekil 4.37: Kalsine cevherden alüminyumun çözünürlüğüne tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisini gösteren iz düşüm grafiği.

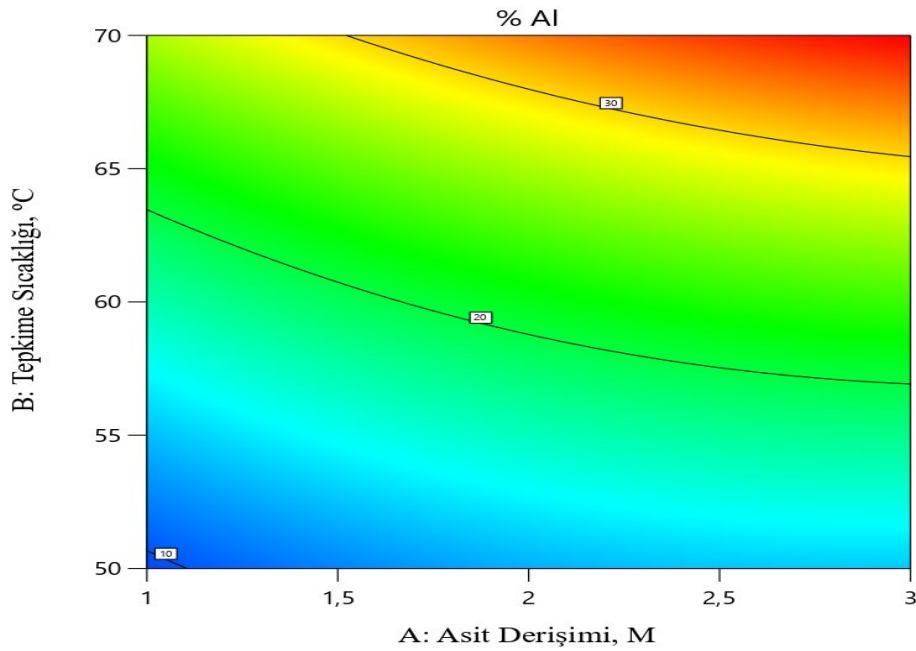
4.6.5.2 Alüminyumun çözünmesine asit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisi

Kalsine cevherden alüminyum çözünmesi üzerine asit derişimi ve tepkime sıcaklığının birlikte etkisi gösteren üç boyutlu ve kontur grafikleri sırasıyla Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da verilmiştir. Bu şekiller, kalsine cevherden alüminyum çözünmesi üzerine tepkime sıcaklığında meydana gelen bir artışın asit derişimindeki artıştan daha etkili olduğunu

göstermektedir. Çizelge 4.29’da bu iki bağımsız değişken için yer alan F değerlerine bakıldığında zaman da çözünme üzerine sıcaklığın etkisinin derişimin etkisinden daha önemli olduğu anlaşılmaktadır.



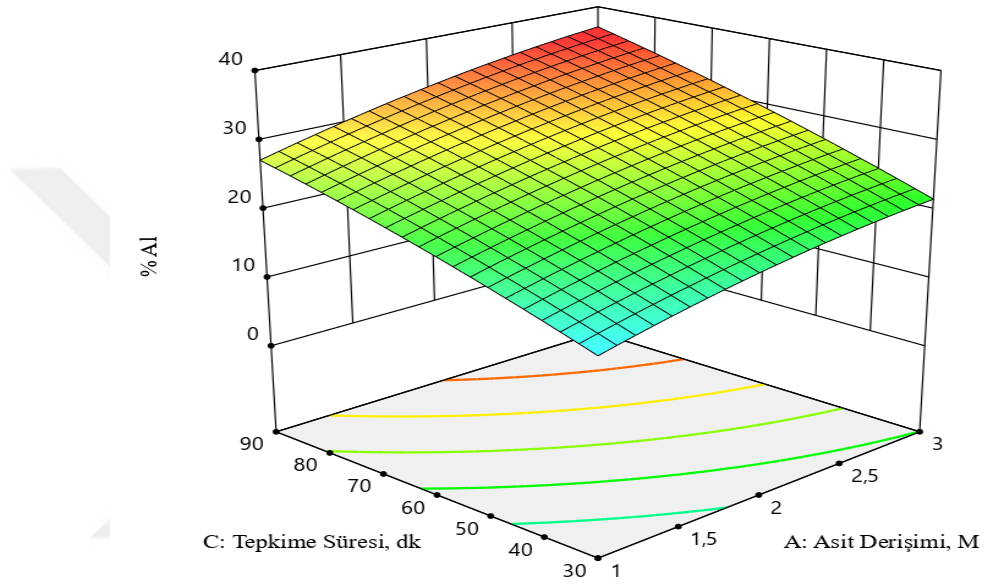
Şekil 4.38: Kalsine cevherden alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisini gösteren yanıt yüzey grafiğı.



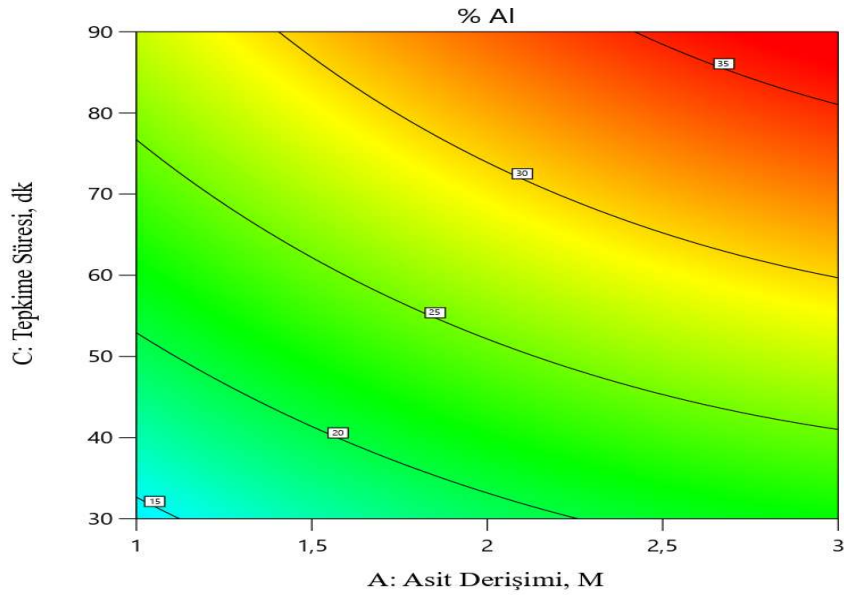
Şekil 4.39: Kalsine cevherden alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisini gösteren iz düşüm grafiğı.

4.6.5.3 Alüminyumun çözünmesine asit derişimi ve tepkime süresinin etkisi

şekil 4.40'daki üç boyutlu grafik ve şekil 4.41'deki iz düşüm grafiği kalsine edilmiş boksit cevherinden alüminyum çözünmesi üzerine asit derişimi ve tepkime süresinin birlikte olan etkisini göstermektedir. Bu iki şekil, asit derişiminde ve tepkime süresinde olan bir artmanın kalsine örneklerden alüminyumun çözünmesinde bir artışa yol açtığını göstermektedir. Bununla birlikte tepkime süresinin asit derişiminden daha önemli bir tesirinin olduğu da bu şekillerden anlaşılmaktadır. Bu durum, Çizelge 4.29'daki F değerleri mukayese edildiği zaman da görülmektedir.



şekil 4.40: Kalsine cevherden alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime süresinin etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.



şekil 4.41: Kalsine cevherden alüminyumun çözünürlüğüne asit derişimi ve tepkime süresinin etkisini gösteren iz düşüm grafiği.

4.6.4.4 Kalsine cevher için optimum deney koşulları

Optimum deney şartlarının belirlenmesinde Design Expert'in desirability fonksiyonundan yararlanılmıştır. Belirlenmiş olan optimum çözüm noktalarından bazıları Çizelge 4.30'da gösterilmiştir.

Karıştırma hızının 450 rpm, tane boyutunun -1000 μm , katı/sıvı oranının 50/500 g/mL, tepkime sıcaklığının 60,90 $^{\circ}\text{C}$, asit derişiminin 2.7 M ve tepkime süresinin 70,14 dk olduğu koşullarda kalsine cevherden alüminyumun %21,80'inin çözündüğü model denkleminde belirlenmiştir. Aynı koşullarda deneysel olarak alüminyumun % 22'sinin çözündüğü belirlenmiştir. Bu sonuçlar model denkleminde hesaplanmış olan çözünme değeri ile deneysel olarak bulunan çözünme değerinin hemen hemen aynı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.30: MKT'ye göre kalsine cevher için ulaşılan optimum liç noktaları.

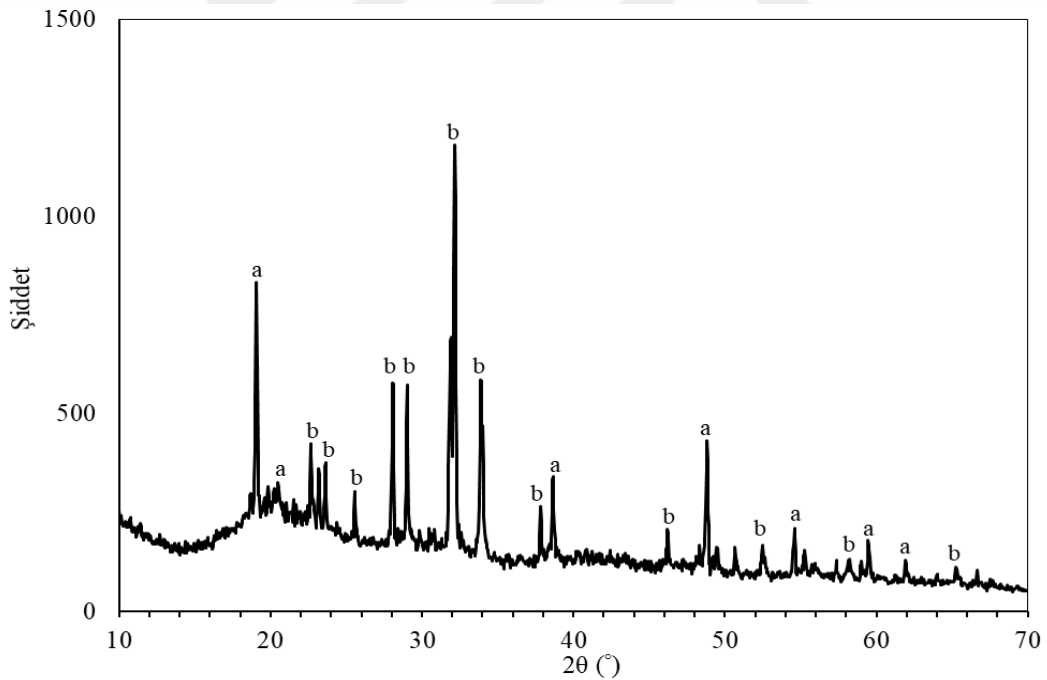
Deney No	Asit Derişimi, M	Sıcaklık, $^{\circ}\text{C}$	Tepkime Süresi, dk	% Al	Desirability
1	2,7	60,90	70,14	21,80	1
2	3	70	90	36,88	1
3	1	50	30	7,27	1
4	2	60	60	17,97	1
5	1	70	90	27,39	1
6	2,4	66,90	59,03	25,01	1
7	3	70	30	21,79	1
8	2,4	69,60	75,87	31,68	1

Tüvenan cevherin liçinde bağımsız değişkenler olarak seçilen tepkime sıcaklığı, asit derişimi, katı/sıvı oranı ve tepkime süresi arasında, tepkime sıcaklığı ve asit derişiminin alüminyumun çözünmesinde daha önemli etkiye sahip parametreler olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, asit derişiminin etkisinin tepkime sıcaklığının etkisinden daha fazla olduğu da gözlenmiştir. Ancak tüvenan cevherin liçinde yüksek alüminyum çözünme verimlerine ulaşılamamıştır. Kalsinasyon prosesinin liç verimi üzerinde bir etkisinin olup olmadığını görmek için yapılan deneylerde bağımsız değişkenler olarak asit derişimi, tepkime sıcaklığı ve tepkime süresi seçilmiştir. Bu deneylerde alüminyumun çözünmesinin bu üç parametrenin değerinde meydana gelen bir artıştan olumlu yönde etkilendiği belirlenmekle birlikte, tepkime sıcaklığının çözünmeye olan etkisinin diğer parametrelere göre daha önemli olduğu gözlenmiştir. Kalsine cevher örnekleri kullanılarak yapılan deneylerde tüvenan cevhere nazaran daha fazla miktarda alüminyum çözeltiye alınmıştır. Buna göre, çalışmada kullanılan boksit cevherinin kalsine edilmesinden sonra liç prosesinde kullanılmasının, daha

yüksek alüminyum çözünme verimine ulaşılması bakımından uygun olacağı ifade edilebilir. Böylece, mevcut boksit cevheri alumina veya alüminyum üretiminde değerlendirilmek istenirse, zenginleştirme yöntemlerini uygulamak yerine kalsine edildikten sonra hidrometalurjik yöntemler uygulanarak işlenmesi daha uygun olacaktır. Ancak bu durumda proses ekonomisinin iyi değerlendirilmesi gerekmektedir.

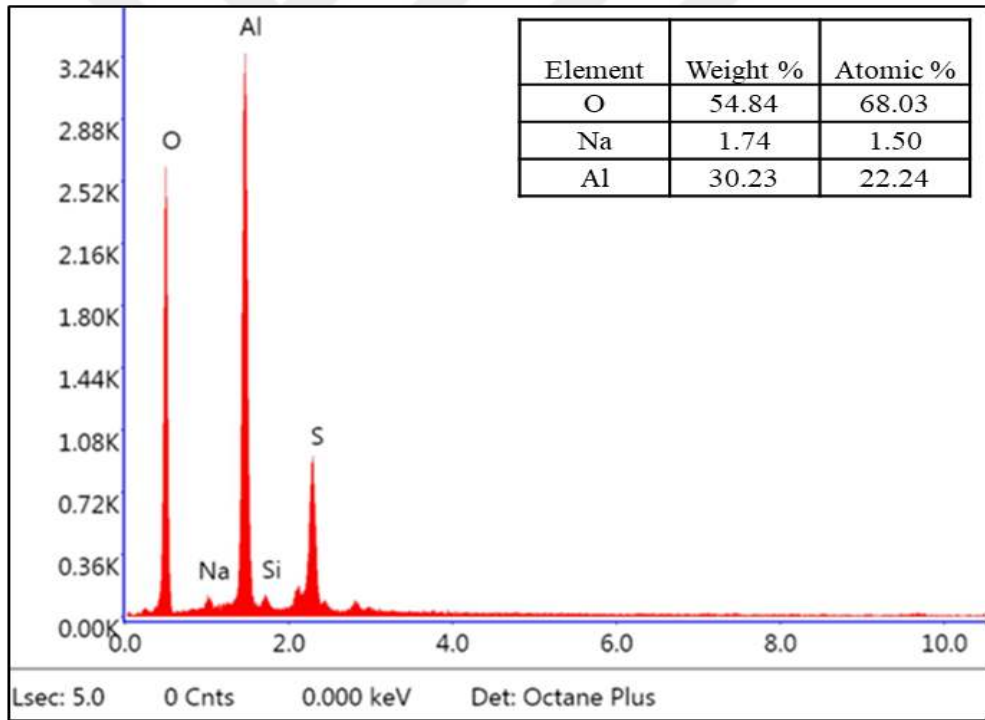
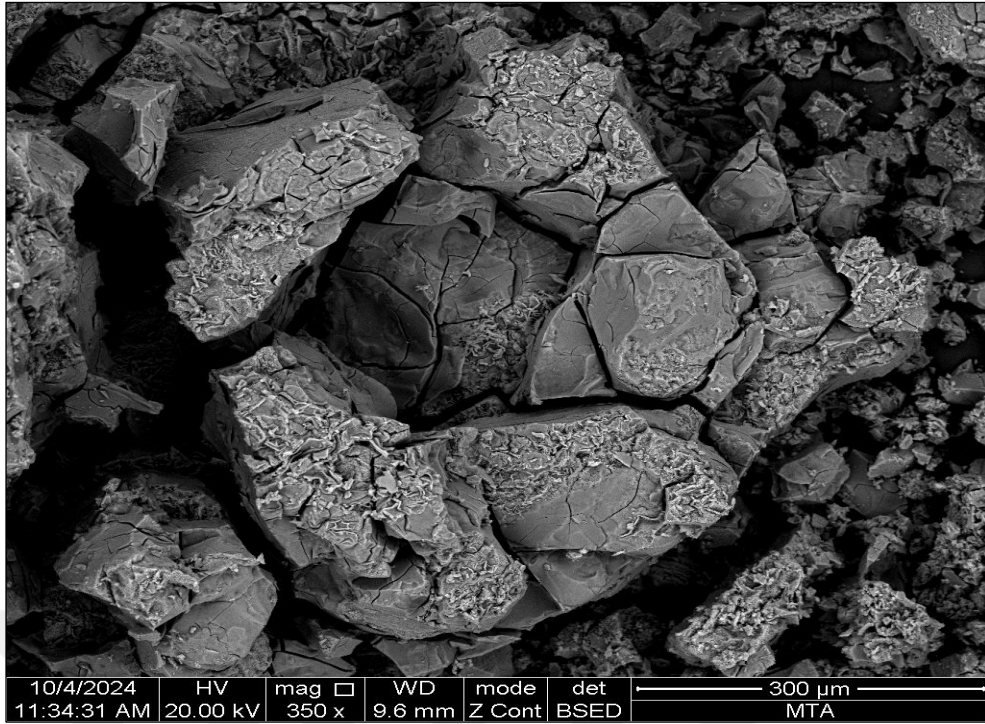
4.7 Alüminyum Hidroksit ve Alümina Üretimi

Kalsine cevher örnekleriyle gerçekleştirilen liç çalışmaları sonucunda alüminyumun çözeltiliye geçme veriminin en yüksek olduğu optimum deney şartları altında (1 M, 70 °C, 90 dk ve 450 rpm) yapılan liç işleminden hazırlanan stok çözeltideki Al^{3+} iyonları ICP ile analiz edilmiş 15,18 mg/L olarak tespit edilmiştir. Materyal ve metot kısmında anlatıldığı şekilde yapılan çöktürme işlemi neticesinde elde edilen katı ürüne ait XRD grafiği Şekil 4.42’de verilmiştir. Şekil 4.43 ise bu ürüne ait SEM-EDS analizini göstermektedir.



Şekil 4.42: Çöktürme sonunda elde edilen ürünün XRD grafiği.

(a:Alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$), b:Sodyum sülfat (Na_2SO_4))



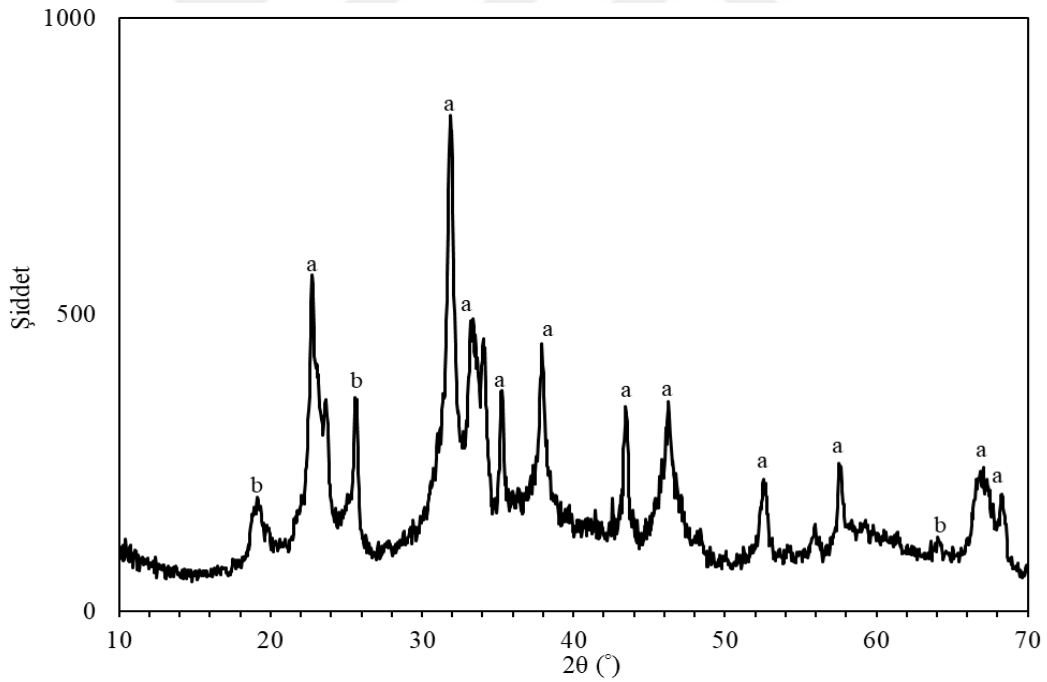
Şekil 4.43: Çöktürme sonunda elde edilen ürüne ait SEM-EDS grafiği.

Şekil 4.42 incelendiği zaman $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve Na_2SO_4 pikleri gözlenmektedir. Buna göre, safsızlıklar ayrıldıktan sonra amonyak ilavesi ile çöktürülerek elde edilen katı ürünün alüminyum hidroksit olduğunu söylemek mümkündür. Şekil 4.42’de gözlenen sodyum sülfatın elde edilen üründe safsızlık olarak yer aldığı anlaşılmaktadır. Burada sülfat, liç ajanı olarak kullanılan sülfürik asitten kaynaklanmaktadır. Sodyum ise liç çözeltisinde yer alan

demir ve diğer safsızlıkların uzaklaştırılmasında kullanılan sodyum hidroksitten gelmektedir. Çöktürülen üründe sodyum sülfat bulunmasının sebebi olarak, çöktürme işlemi sonunda elde edilen alüminyum hidroksit çökeleğinin muhtemelen iyi yıkanmaması gösterilebilir. Dolayısıyla çöktürme işleminden sonra elde edilen çökeleğin daha iyi yıkanmasıyla, daha az safsızlık içeren veya daha yüksek saflıkta alüminyum hidroksit üretmek mümkün olabilir. Bu da, nihai ürün olan alüminanın saflık derecesini olumlu yönde etkileyecektir.

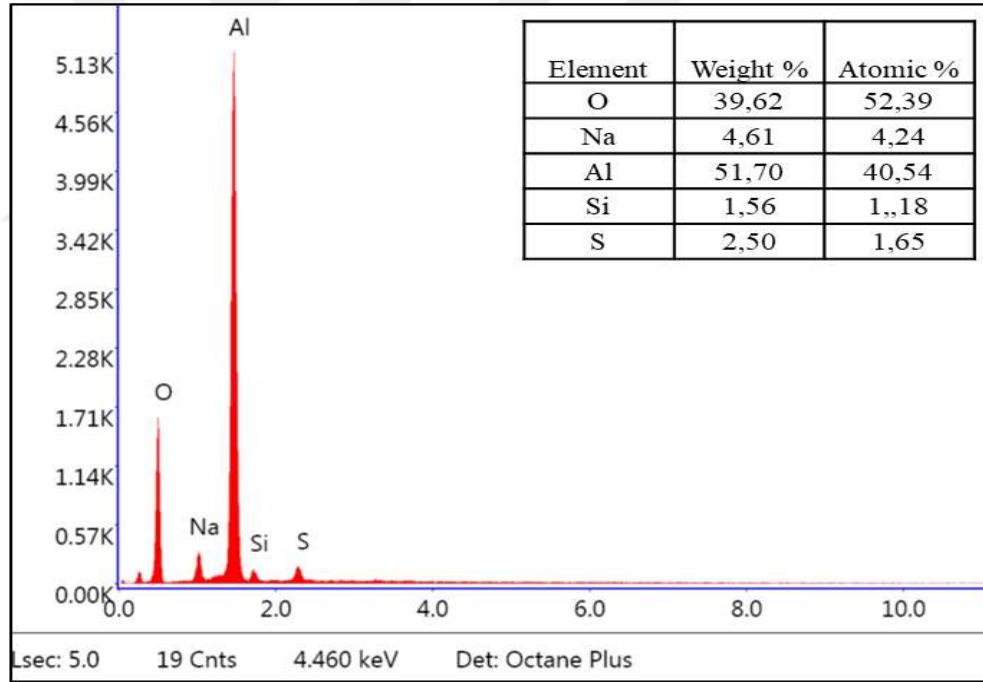
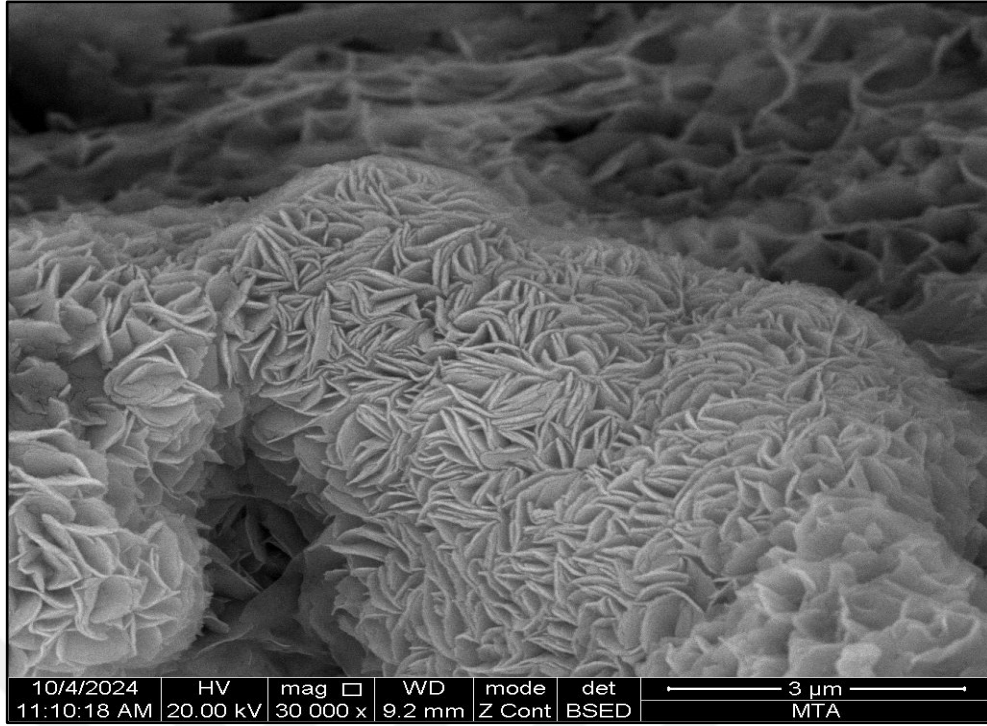
Alüminyum hidroksitin 1050 °C sıcaklık ve 1 saat süreyle kalsinasyonu sonunda elde edilen ürünün XRD grafiği Şekil 4.44'te, SEM-EDS grafiği ise Şekil 4.45'te gösterilmiştir.

Şekil 4.44'teki pikler, kalsine üründe Al_2O_3 ve Na_2SO_4 varlığını göstermektedir. Buna göre, çöktürme işlemi neticesinde elde edilmiş olan alüminyum hidroksitin kalsine edilmesi suretiyle alümina üretiminin mümkün olduğunu göstermektedir. Sodyum sülfatın kaynağı ise yukarıda ifade edilmiştir.



Şekil 4.44: Kalsinasyon sonunda elde edilen ürünün XRD grafiği.

(a:Alüminyum oksit ($\alpha-Al_2O_3$), b:Sodyum sülfat (Na_2SO_4))



Şekil 4.45: Kalsinasyon sonunda elde edilen ürüne ait SEM-EDS grafiği.

Şekil 4.46’da çöktürme işlemi sonunda elde edilen alüminyum hidroksit ve kalsinasyon işlemi sonunda üretilen alümina görsellerine yer verilmiştir. Ulaşılan bulgular sonucunda, hidrometalurjik yöntemin uygulanmasıyla mevcut boksit cevherinden alümina üretmenin mümkün olduğu söylenebilir.



Şekil 4.46: Üretilen alüminyum hidroksit ve alüminya ait görseller.

(a: $\text{Al}(\text{OH})_3$; b: Al_2O_3)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, MTA Genel Müdürlüğü Maden Etüt Dairesi Başkanlığının yürütmekte olduğu Adana-Tufanbeyli-Gümelektepe Boksit Cevherinin Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması projesi kapsamında Adana-Tufanbeyli-Gümelektepe yöresinden temin edilen boksit cevher örnekleri kullanılmıştır. Çalışmada söz konusu bölgedeki boksit cevherinin zenginleştirilebilme olanakları ve bu cevherden alümina üretimi hedeflenmiştir.

Alüminyum üretiminde temel ham madde kaynağı boksit cevheridir. Boksit cevherinden alüminyum üretilebilmesi için ilk olarak cevherin sodyum hidroksit ile tepkimesinden alümina üretiminin yapılması gerekir. Üretilen alüminanın eriyik haline getirilmesi ve elektroliz işleminin uygulanmasıyla metalik alüminyum üretimi gerçekleştirilir. Alümina üretimin yapıldığı Bayer prosesine beslenecek olan boksit cevherinin modül oranının ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) 8 civarında olması istenir. Bu koşulu yerine getirmeyen boksit cevherlerine çeşitli zenginleştirme yöntemleri uygulanarak modül oranı arttırılabilir ve Bayer prosesinde kullanılabilecek düzeye getirilebilir. Bunun yanı sıra, düşük tenörlü olan veya zenginleştirme işlemleri uygulanmasına rağmen modül oranı istenen seviyeye getirilemeyen boksit cevherleri de alümina ve alüminyum üretimde değerlendirilebilir. Böylesi bir durumda, cevherin öncelikle bir asit çözeltisinde liç işlemine tabi tutulması gerekir. Liç işleminden sonra çözeltideki safsızlıklar giderilir ve alüminyum iyonları alüminyum hidroksit halinde çöktürülür. Elde edilen alüminyum hidroksitin kalsinasyonu ile da alümina üretimi yapılabilir.

Mevcut çalışmada kullanılan boksit cevherinin XRD analizi sonucunda cevherin başlıca böhmit ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), diaspore ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hematit (Fe_2O_3) ve anataz (TiO_2) minerallerini içerdiği belirlenmiştir. Cevherin XRF analizi neticesinde kimyasal içeriği %37,70 Al_2O_3 , %25,40 SiO_2 ve %18,60 Fe_2O_3 olarak tespit edilmiştir. Bu analiz sonucuna göre cevher için modül oranı 1,48 olarak hesaplanmıştır. Belirlenen modül oranı, bu boksit cevherinin doğrudan Bayer prosesinde kullanılamayacağını göstermektedir.

Cevheri zenginleştirmek ve böylece modül oranını yükseltmek amacıyla tane boyuna göre ayırım, manyetik ayırım ve flotasyon yöntemleri uygulanmıştır.

Boyuta göre ayırım yönteminde cevher için en yüksek modül oranı -1000+750 μm boyut aralığındaki örnek için 1,55 olarak tespit edilmiştir. Bu değer, cevherin giriş modül oranı olan 1,48 ile karşılaştırıldığında boyuta göre ayırım yöntemiyle cevherde hemen

hemen hiçbir iyileşmenin olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla, bu yöntem uygulanarak cevherin zenginleştirilemeyeceği ve arzulanan modül oranına ulaşamayacağı söylenebilir.

Manyetik ayırma yöntemi, bir cevherden manyetik özellik taşıyan minerallerin giderilmesinde etkili bir yöntemdir. Bu yöntem yardımıyla cevheri zenginleştirmek için yapılan deneyler sonucunda, manyetik ve non-manyetik kısımlarda Al_2O_3 verimlerinin her bir boyut aralığı için birbirlerine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Orijinal cevherin modül oranı ile yapılan deneyler sonunda elde edilen ürünlerin modül oranları karşılaştırıldığında bir artışın olmadığı belirlenmiştir. Böylece, manyetik ayırma yönteminin de bu boksit cevherinin zenginleştirilmesine bir katkısının olmadığı sonucuna varılmıştır.

Flotasyon yöntemi ile yapılan zenginleştirme çalışmalarında daha uygun toplayıcı reaktif olarak A 6493 belirlenmiştir. Ancak, flotasyon çalışmaları neticesinde de cevherin yeteri kadar zenginleştirilemeyeceği bulunmuştur. Toplayıcı miktarının 760 g/t, tane boyutunun $-38 \mu m$, bastırıcı miktarının 1000 g/t ve ortam pH'ının 8 olduğu koşullarda modül oranı 5,1 olarak belirlenmiştir. Bu değer aynı zamanda flotasyon deneylerinde ulaşılan en yüksek modül oranı değeri olarak kaydedilmiştir. Ancak bu değer bile cevherin Bayer prosesinde kullanımına uygun bir değer değildir. Dolayısıyla, flotasyon yöntemiyle de Adana-Tufanbeyli-Gümelektepe yöresine ait boksit cevherinin istenen seviyeye kadar zenginleştirilemediği söylenebilir.

Deneylerde kullanılan düşük tenörlü boksit cevherini zenginleştirmek ve böylece modül oranını yükselterek Bayer prosesinde kullanılabilecek kalitede cevher konsantresi elde etmek amacıyla baş vurulan boyuta göre ayırma, manyetik ayırma ve flotasyon testleri sonucunda, mevcut cevherin belirtilen yöntemler yardımıyla olması gereken seviyeye kadar zenginleştirilemeyeceği sonucuna ulaşılmıştır. Zenginleştirme yöntemlerinin yetersiz kalması bu boksit cevherinin değerlendirilemeyeceği anlamına gelmez. Böylece, hidrometalurjik yöntemlerin uygulanmasıyla cevherden alümina üretmek üzere tüvenan ve kalsine cevher örnekleri liç edilmiştir.

Tüvenan ve kalsine cevher örneklerinin liç deneylerinde bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini görmek ve optimum cevabı elde etmek için yanıt yüzey metodu uygulanmıştır. Yanıt yüzey metodunun en çok kullanılan motodlardan bir tanesi olan merkezi kompozit tasarım, değişkenlerin seviyelerini belirlemek ve cevap tahmini için ikinci dereceden bir polinom modeli elde etmek üzere kullanılmıştır.

Tüvenan cevherin liçinde, bağımsız değişkenler olarak asit derişimi, tepkime sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve tepkime süresi seçilmiştir. Asit derişiminin diğer bağımsız değişkenlere nazaran alüminyumun çözünmesi üzerinde daha etkili bir parametre olduğu belirlenmiştir. Asit derişimi kadar etkili olmasa da tepkime sıcaklığında liç verimi üzerinde önemli bir tesire sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer bağımsız değişkenler olan katı/sıvı oranı ve liç süresinin ise fazla bir etki göstermediği gözlenmiştir. Ancak, tüvenan boksit cevherinin sülfürik asit çözeltilerinde liç deneyleri sonunda yüksek miktarda alüminyum iyonlarını içeren bir çözelti elde etmek mümkün olmamıştır. Bununla birlikte çalışılan deney koşullarında çözeltiye geçen demir miktarının da çok düşük olduğu belirlenmiştir. Demirin çok az miktarda çözünmesi hidrometalurjik prosesin çözelti saflaştırma adımı bakımından son derece önemli olduğundan bu bulgu kayda değer niteliktedir. Farklı optimum deney koşulları belirlenmiş olmakla birlikte; karıştırma hızının 450 rpm, tane boyutunun -1000 μm , tepkime sıcaklığının 40 $^{\circ}\text{C}$, asit derişiminin 1 M, katı/sıvı oranının 42,29 g/mL ve tepkime süresinin 30,05 dk olduğu koşullar optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında cevherdeki alüminyumun %8,45'inin çözünebileceği model denkleminde belirlenmiştir. Aynı koşullarda deneysel olarak ise alüminyumun %8,37'sinin çözündüğü tespit edilmiştir. Aynı koşullarda demirin ise hemen hemen çözünmediği belirlenmiştir.

-1000 μm boyutuna getirilmiş boksit cevheri kullanılarak kalsine örnekler hazırlanmıştır. Liç prosesinde kullanmak üzere kalsine örneklerin hazırlanması için 600 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve 60 dk sürenin yeterli olacağı belirlenmiştir. Bu sıcaklık ve sürede cevherin kütle kabı %10,68 olarak bulunmuştur. Kalsine edilmiş cevher örneklerinin liçinde bağımsız değişkenler olarak asit derişimi, tepkime sıcaklığı ve tepkime süresi seçilmiştir. Çözünen alüminyum miktarının bu üç bağımsız değişkenin değerinde meydana gelen bir artıştan olumlu yönde etkilendiği belirlenmiştir. Tepkime sıcaklığının çözünmeye olan etkisinin diğer parametrelere göre daha önemli olduğu gözlenmiştir. Kalsine cevher örnekleri kullanılarak yapılan liç deneylerinde tüvenan cevhere göre daha fazla miktarda alüminyumun çözeltiye alındığı belirlenmiştir. Yine bu deneylerde de oldukça düşük miktarda demirin cevherden çözeltiye geçtiği gözlenmiştir.

Kalsine örneklerle yapılan deneylerde de farklı optimum deney koşulları belirlenmiştir. Karıştırma hızının 450 rpm, tane boyutunun -1000 μm , tepkime sıcaklığının 60,90 $^{\circ}\text{C}$, asit derişiminin 2,7 M, katı/sıvı oranının 50/500 g/mL ve tepkime süresinin 70,14 dk olduğu koşullar optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu deney koşullarında kalsine

cevherdeki alüminyumun %21,80'inin çözünebileceği model denkleminde belirlenmiştir. Belirtilen koşullarda deneysel olarak alüminyumun %22'sinin çözüldüğü bulunmuştur.

Kalsine edilmiş cevher örnekleri kullanılarak hazırlanan liç çözeltisinden safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra alüminyum hidroksit üretilmiştir. Alüminyum hidroksitin 1050 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca kalsinasyonu neticesinde alümina üretimi gerçekleştirilmiştir. Ancak, çöktürme basamağında elde edilen hidroksit çökeleğin çok iyi yıkanmaması sebebiyle nihai üründe sodyum sülfatın safsızlık olarak bulunduğu belirlenmiştir. Çöktürülen ürünün daha iyi temizlenmesi durumunda oldukça yüksek saflıkta alümina üretimi mümkün olabilecektir.

Adana-Tufanbeyli-Gümelektepe yöresinden sağlanan boksit cevher örneklerinin zenginleştirme olanaklarının incelenmesi sonucunda, çalışmada uygulanan yöntemler vasıtasıyla bu cevherin Bayer prosesinde kullanılabilecek modül oranı düzeyine kadar zenginleştirilemediği sonucuna varılmıştır. Bahsi geçen cevherin ekonomiye kazandırılması bakımından hidrometalurjik yöntemlerin uygulanmasının daha uygun olacağı söylenebilir. Koşullara bağlı olarak cevherdeki demirin ya çok az miktarda veya ihmal edilebilecek seviyede çözüldüğünün tespit edilmiş olması, hidrometalurjik prosese bir avantaj sağlayacaktır. Ancak, cevherden yüksek miktarda alüminyumun çözünmesini sağlamak ve buna bağlı olarak da yüksek miktarda alümina üretebilmek için kalsine edilmiş cevherin kullanılması gerekmektedir. Bu durumda, kalsinasyon işleminde kullanılacak olan enerji miktarı, alümina üretim prosesinin maliyeti üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabilir. Proses için kütle ve enerji denkliklerinin oluşturulmasıyla, bu boksit cevherini değerlendirmek üzere hidrometalurjik yöntemin verimli olup olmayacağı konusunda daha iyi bir sonuca varılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Choudhay, N. K.** (1998). Aluminium & Recycling – An Economic & Ecofriendly Concept, INDAL, USA
- [2] **ASM International Handbook Committee.** (1990). Metals Handbook Vol 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. ASM Int, 3(5).
- [3] **Britannica, T. Editors of Encyclopaedia** (2023, July 6). aluminum. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/aluminum>.
- [4] **Habashi, F.,** (2007) Handbook of Extractive Metallurgy, Volume I, Willey-VHC; p 324-385
- [5] **Kvande, H.** (2008). Two hundred years of aluminum... or is it aluminium?. Jom, 60, 23-24.
- [6] **Ashkenazi, D.** (2019). How aluminum changed the world: A metallurgical revolution through technological and cultural perspectives. Technological Forecasting and Social Change, 143, 101-113.
- [7] **Gök, R.** (2019). Düşük modüllü metalürjik boksit cevherlerinin zenginleştirme olanaklarının araştırılması (Master's thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [8] **Aydoğanlı, O., Ersoy, H., Kocaefe, M.,** (1980) Türkiye Alüminyum Envanteri, MTA Enstitüsü Yayınlarından, No: 181, Ankara.
- [9] **Gülensoy, H., Şengül, I.A.,** (1989) Alunit Cevheri, Oluşumu ve Bulunuşu Hakkında, Kimya ve Sanayi, 31, 116-131, 157-158.
- [10] **Alp, A.** (1996). Muğla boksitlerinden alümina üretiminde verimlilik koşullarının incelenmesi (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [11] **Alp, A., Yıldız K., Taşkın E., Cebeci A.** (2008). Diyasporitik boksitlerden alümina üretiminde mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması. Proje no: 106M121, Tübitak, Ankara.
- [12] **Kubaş, A., Saral, M.** (2017). Alüminyum Sektör Analizi. Balkan ve Yakın Doğu Sosyal Bilimler Dergisi, 3, 82-87.
- [13] **Eroğlu, G. Şahiner, M.** (2018). Dünyada ve Türkiye’de Alüminyum. Maden Teknik ve Arama Genel Müdürlüğü, 3-5.
- [14] **Cam, A.** (2019). İki Aşamalı Liç ile Boksit Cevherinden Alüminyum Ekstraksiyonu. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [15] http://talsad.org.tr/wp-content/uploads/2020/11/TALSAD-D%C3%BCnyadaAl%C3%BCminyum_1.pdf
- [16] **Zor, M.** (2019). Yüksek Demirli Boksit Cevherlerinin Zenginleştirilmesi (Master’s thesis, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)

- [17] **DPT.** (2001). Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Boksit Çalışma Grubu. DPT: 2625-ÖİK: 636, Ankara
- [18] Türkiye ve Dünyada Alüminyum. Gebze ticaret odası. (n.d.). <https://www.gebzeto.org.tr/wp-content/uploads/2020/09/Aluminyum-Piyasa-Raporu-2019.pdf>
- [19] Dünyada ve Türkiye’de Alüminyum, Fizibilite Etütleri Dairesi Başkanlığı, MTA, Aralık 2018.
- [20] **Demirci, K. M.** (2012). Dünya alüminyum ticaretinde Türkiye’nin yeri. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalürji Mühendisleri Odası, 17-29
- [21] **Brady, G.S, Clauser, H.R,** Materials Handbook, McGraw-Hill Book Company, 12th, New York, 1979.
- [22] **Bhagat, R. P.; Banerjee, B.; Saha, P.; Mukherjee, B.C.**(2006) Dry Magnetic Separation of Bauxite Ore. Proceedings of the Internatioanal Seminar on Mineral Technology, Chennai, India. pp. 328-333.
- [23] **Gülfen, M.** (1996). Milas boksit cevherlerinin sülfürik asit çözeltisindeki çözünürlüğü (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- [24] **Gow, N. N., Lozej, G. P.** (1993). Bauxite. Geoscience Canada, 20(1), 9-16.
- [25] **Yılmaz, V. M., Yıldız, K.** (2023). Mekanik Aktive Edilmiş Diasporitik Boksitten Atmosferik Koşullarda Mikrodalga Destekli Liç ile Alümina Üretimi. Black Sea Journal of Engineering and Science, 6(1), 36-43.
- [26] **Cebeci, A.** (2007). Muğla diasporitinin termal özelliğine mekanik aktivasyonun etkisi (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- [27] **Yılmaz, V. M., Yıldız, K.** (2023). Mekanik Aktive Edilmiş Diasporitik Boksitten Atmosferik Koşullarda Mikrodalga Destekli Liç ile Alümina Üretimi. Black Sea Journal of Engineering and Science, 6(1), 36-43.
- [28] **Habashi, F.,** (1999). A textbook of hydrometallurgy. Métallurgie Extractive Québec, Canada, 750 p
- [29] **Kocaeffe. M.,** (1982)Dünyada ve Türkiye’de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti. Beklenen Gelişmeler, 9 Aluminyum, MTA Ens. Yay. No:182, Ankara
- [30] **Dickson, R., saleem, M., Bhatti, M.A.** (2017). The production of Al(OH)₃ from indigenous high-silica bauxite. Arab J Sci Eng 42: 1529–1535.
- [31] **Vural, A.** (1971). Bayer prosesi ile alümina üretiminde boksit komponentlerinin etkileri. Türkiye madencilik bilimsel teknik 5. Kongresi 14-18/2/1977. Ankara DSİ salonu, Ankara.
- [32] **Etibank,** (1992). “Eti Alüminyum A.Ş. Tesisleri Tanımı”, Etibank Yayınları, Seydişehir, 3–9

- [33] **Yalçın, Ü., Scherey, W., Medenrach, O., Zn-Rich** (1993) Högbomite Formed from Gahnit in the Metabauxites of the Menderes Massif, SW Turkey, Contributions to Mineralogy and Petrology, pp. 314-324, Springer-Verlag.
- [34] **Xu, B.** (1991), Lime chemistry in the Bayer process, Ph.D. Thesis, School of Math. and Phys. Sciences, Murdoch University, WA
- [35] **Özen B.** (2015). Seydişehir boksit maden ocağının seçimli madencilik yöntemi ile üretilmesi prosese ve maliyete etkisi. Yüksek lisans tezi, Selçuk üniversitesi, Konya.
- [36] **Sigmond, G., Solymar, K., Toth, P.,** (1979) Çeviren: Gençer, E., Nemli, H., Boksitten Alumina Üretiminin Kimyasal Temeli ve Teknolojisi, Alumina Üretiminde Grup Eğitimi, United Nations Industrial Development. Orgganization, Aluterv- FKI.
- [37] **Gençer, E.,** (1983)Alumina Üretimi Yan Ürünleri Vanadyum ve Galyum, Etibank Bülteni, 50, 18-21, Mayıs.
- [38] **Altıok, V.,** (1978) Boksitteki V_2O_5 'in Bayer Çözeltilerinden Kazanılması, I. Ulusal Alüminyum Sanayi Kongresi, Seydişehir, 41-45.
- [39] **Gibson, B., Wonyen, D.G., Chelgani, S.C.** (2017). A review of pretreatment of diasporic bauxite ores by flotation separation. Minerals Engineering 114, 64–73.
- [40] **Smith, P.,** (2009). The Processing of High Silica Bauxites-Review of Existing and Potential Processes. Hydrometallurgy, 98, 162-176
- [41] **Popli, K., Sekhvat, M., Afacan, A., Dubljevic, S., Liu, Q., Prasad, V.** (2015). Dynamic modeling and real-time monitoring of froth flotation. Minerals, 5(3), 570-591.
- [42] **Harris, C.C.,** (1976), “Flotation Machines in Flotation” Gaudin Memorial Volume, SMEAIME, V:2, pp 753-815.
- [43] **Ross, V.E.,** (1997), “Particle-Bubble Attachment in Flotation Froths” Minerals Engineering, V:10, N:7, pp 695-706.
- [44] **Yuehua, H. T, Wei S., Hao, J., Miller, J. D., Fa, K.** (2005). The anomalous behavior of kaolinite flotation with dodecyl amine collector as explained from crystal structure considerations. Int. J. Miner. Process, 76, 163–172.
- [45] **Rahimi, S., Irannajad, M., Mehdilo, A.** (2017). Comparative studies of two cationic collectors in the flotation of pyrolusite and calcite. International journal of mineral processing, 167, 103-112.
- [46] **Rodrigues, O. M. S., Peres, A. E. C., Henriques, A. B., Amorim, B. G.** (2016). Kaolinite removal from bauxite by flotation. REM-International Engineering Journal, 69(3), 349-353
- [47] **Liu, C., Feng, A., Guo, Z.,** (2016). Investigation and Optimization of Use of Anionic Collectors in Direct Flotation of Bauxite Ores. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 52(2), 932-942.
- [48] **Svaboda, J., Fujita, T.,** (2003); “Recent Developments in Magnetic Methods of Material Separation, Minerals Engineering, 16, 785-792.

- [49] **Balaz, P.**, (2000) "Extractive Metallurgy of Activated Mineral", Elsevier Science B.V., Amsterdam.
- [50] **Pawlek, F., Kheiri, M.J., Kammel, R.**, (1992). The Leaching Behaviour of Bauxite During Mechano-Chemical Treatment. *Proce. of TMS Light Metals*, 91-95.
- [51] **Senyuta, A., Panov A., Suss A., Layner Y.**, (2012), Comparison of Acidic and Alkaline Technologies for Producing Alumina from Low Grade Ores, 19th International Symposium ICSOBA-2012, Belem-Brasil.
- [52] **Tunalı, N.K., Özkar, S.**, (1993). "Anorganik Kimya", Gazi Üniversitesi, Yayın No:185, Ankara.
- [53] **Scott, T.R.**, (1961). "A New Acid Alumina Process", *Res.Apl.Ind.*,14(2), 305-331.
- [54] **Gülfe, G.**, (1998) "Hidroklorik Asit Çözeltisinde Milas Boksit Cevherlerinin Çözünürlüğü", Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [55] **Demirci, A.**, (1988). "T.C. Başbakanlık- DPT- Özel İhtisas Komisyonu Raporu", Alüminyum Hammaddeleri(Boksit) Yayın No: DPT 2121 ÖİK:326, Mart, Ankara.
- [56] **Hacıoğlu S.** (2007). Alümina üretiminde seydişehir boksitinin öğütme boyutunun ekstraksiyon verimine ve süresine etkisi. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [57] **Öke, Ü.Y.**, (1994). "Boksitlerden Alümina Üretimi ve Seydişehir Alümina Fabrikası", *Metalurji Dergisi*, Alüminyum Özel Sayısı, 44-47, Ekim.
- [58] **Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; Grocott, S. C.**, (1999) The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Journal of Colloids and Surfaces A: Pyhsicochemical and Engineering Aspect*, 146, (1- 3), 359-37
- [59] **Etibank**, (1992) "Alümina Fabrikası Tanımı", Etibank Yayınları, Seydişehir, 1-16
- [60] **Çamlıdere, T.**, (1994). "Alüminyum Endüstrisi ve Enerji Sorunları, *Metalurji Dergisi*, 106-111, Ekim.
- [61] **Etibank Alüminyum Tesisleri Grup Başkanlığı**, (1974). "Etibank Alüminyum Tesisleri Alümina Fabrikası Teknoloji Tanıtımı", Seydişehir
- [62] **Turan, M. D., & Altundoğan, H. S.** (2011). Hidrometalurjik araştırmalarda yanıt yüzey yöntemlerinin (yyy) kullanımı. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 50(3), 11-23
- [63] **Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escalera, L. A.** (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977.
- [64] **Şenel, M.** (2019). Atık çinko karbon pillerdeki metalik çinkonun hidrometalurjik yöntemle kazanılması (Yüksek Lisans Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [65] **Turhan Özdemir, G. D.** (2020). Atık pil tozlarından iki kademeli liç yönteminin uygulanmasıyla çinko ve manganın kazanılmasının araştırılması (Doktora Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [66] **Mead, R. & Pike, D. J.** (1975). Biometrics invited paper: A review of response surface methodology form a biometric viewpoint, *Biometrics*, 31, 803-851.

- [67] **Montgomery, D.C.** (2001). *Design and Analysis of Experiments*, 5th Edition, Wiley, New York.
- [68] **Koç, B. & Kaymak Ertekin, F.** (2010). Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları, *Gıda*, 35, 1-8.
- [69] **Mucsi, G., Csőke, B., Solymár, K.,** (2011). Grindability Characteristics of Lateritic and Karst Bauxites. *Int. Journal of Mineral Processing*, 100(3-4), 96-103.
- [70] **Li, H., Zhang S., Jiang, H., Hu, Y., Wangb, D.** (2010). Selective depression of diaspore with waxy maize starch. *Minerals Engineering*, 23(15), 1192-1197.
- [71] **Yu-hua, W., Yue-hua, H., Xiao-wen, L.** (2003). Flotation de-silicating from diaspore-bauxite with cetyl trimethylammonium bromide. *Journal of Central South University of Technology*, 10(4), 324-328.
- [72] **Barbosa F.M., Bergerman M. G., Horta, D. G.** (2016). Removal Of Iron-Bearing Minerals From Gibbsite Bauxite By Direct Froth Flotation. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 13(1), 106-112.
- [73] **Stamboliadis, E.Th., Kailis, G.** (2004). Removal of Limestone From Bauxite by Magnetic Separation. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 4 (2), 84-90.
- [74] **Pawlek, F., Kheiri, M.J., Kammel, R.,** (1992). The Leaching Behaviour of Bauxite During Mechano-Chemical Treatment. *Proce. of TMS Light Metals*, 91-95.
- [75] **Erten, M.H., Doğan, M.Z., Özbayoğlu, G., Bhappu, R., Bernard, J.H.,** (1977) Payas Bölgesindeki Alüminalı Demir Cevherlerinin Teknolojik Araştırılması, TÜBİTAK Proje No:Mag-210, TÜBİTAK Yayınları No:327, MAG Seri No:41, TÜBİTAK Fotoğraf Klşe Laboratuvarı ve Ofset Tesisleri.
- [76] **Maurel, P., Duhart, P.,** (1968) Process for the Acid Treatment of Aluminous Ores for the Recovery of Alumina, US Pat., 3, 620,671, Apl. No:768, 240
- [77] **Kaminski, J., and Witek, B.,** (1980) Lublin Bauxites as Raw Material for the Production of Aluminium Oxide by an Acid Method, *Prezgi. Geol., Polonia*, 1980.
- [78] **Yığmatepe, M., Usta, D., Aydar, Z., Pamukçu, M., Çıgıcı, R.,Hocaloğlu, F.,M.,** (2023) MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni (2023) 36: 25-41.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Sakine ÖNLER

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019 yılı, İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.

MESLEKİ DENEYİM:

Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğünde 2010 yılından itibaren çalışmaktadır.

