

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZİK LİÇ İLE BOKSİT ATIĞINDAN ALÜMİNYÜM HİDROOKSİT
EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakan KISIK

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

MANİSA 2014

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZİK LİÇ İLE BOKSİT ATIĞINDAN ALÜMİNYÜM HİDROOKSİT
EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakan KISIK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26.03.2012

Tezin Savunulduğu Tarih : 08.08.2014

Tez Danışmanı Yrd. Doç. Dr. Salih Uğur BAYÇA

Jüri Üyeleri Yrd. Doç. Dr. Salih Uğur BAYÇA

Doç. Dr. Uğur AVCIBAŞI

Doç. Dr. Hakan AKAT

İÇİNDEKİLER	Sayfa
içindekiler	i
Şekil listesi	iii
Çizelge listesi	iv
TEŞEKKÜR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1.GİRİŞ	1
2. ALÜMİNYUM	3
2.1.Alüminyumun Genel Özellikleri	4
2.1.2 Alüminyumun Kullanım Alanları	5
3. BOKSİT	6
3.1.Boksit Cevheri	6
3.2.Boksit Mineralleri	8
3.2.1.Gibbsit Minerali	8
3.2.2.Böhmit Minerali	9
3.2.3.Diyaspor Minerali	9
3.3.Boksit Cevherinde Bulunan Başlıca Empuriteler Ve Etkileri	10
3.3.1.Silisyum	10
3.3.2.Demir	10
3.3.3.Titanyum	11
3.3.4.Kalsiyum	11
3.3.5.Kükürt	11
4.BAYER PROSESİ İLE ALÜMİNA ÜRETİMİ	12
4.1.Bayer Prosesinin Bölümleri	13
4.1.1.Boksit Hazırlama	13
4.1.2.Liç İşlemi (Çözme işlemi)	13
4.1.2.1.Atmosferik Liç	13
4.1.2.2.Basınçlı Liç	14
4.1.3.Sodyum Alüminat Çözeltisi	14
4.1.4.Alüminyum Hidroksit Kristalleri	14
4.1.5.Alümina Eldesi	14
4.1.6.Saf Alüminyum Metal	16
4.1.7.Kırmızı Çamur	16
5.KIRMIZI ÇAMUR	17
5.1.Kimyasal Bileşimi	17

5.2.Mineralojik Bileşimi	18
5.3.Boksit Artığı Miktarı	19
5.4.Kırmızı Çamurun Çevreye Etkileri	19
6.TAGUCHI YÖNTEMİ	21
6.1.Taguchi Deney Tasarımı	22
6.2.Proses Parametre Tasarımı	23
7.BOKSİT VE KIRMIZI ÇAMUR ÇALIŞMALARI	25
8.MALZEME VE YÖNTEM	30
8.1.Numunenin Temini Ve Hazırlanması	30
8.2.Yöntem	31
8.3.Klasik Liç Deneyleri	31
8.4.Mikrodalga Liç Deneyleri	33
8.5.Deney Parametreleri Ve Seviyeleri	34
8.6.Deney Tasarımı	35
9.BULGULAR VE TARTIŞMA	37
9.1.Varyans Analizi	38
9.2.Optimum Koşulların Belirlenmesi	40
9.2.1.Katı Sıvı Oranı Etkisi (A)	40
9.2.2.Baz Konsantrasyonunun Etkisi (B)	41
9.2.3.Liç Süresinin Etkisi (C)	41
9.2.4.Sıcaklığın Etkisi (D)	42
9.2.5.Karıştırma Hızının Etkisi (E)	42
9.3.Optimum Koşullardaki Deney Sonuçlarının Tahmin Edilmesi Ve Doğrulama Deneyleri	42
9.4.Mikrodalga Deney Sonuçları	44
9.5.Liç Ürünleri Ve Karakterizasyonu	45
9.5.1.Boksit atık	45
9.5.2.Lic Sıvı Fazı	47
9.5.3.Lic Katı Fazı	48
10.SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR	52

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller	Sayfa
Şekil.1. Bayer Prosesi Akım Şeması	15
Şekil.2. Klasik Liç Deney Yöntemi	31
Şekil.3.Klasik Liç Deney Yöntemi Fotoğraf	32
Şekil.4.Mikrodalga Liç Deney Yöntemi	33
Şekil.5. Mikrodalga Liç İşlemi Deney Düzeneği	34
Şekil.6.Parametrelerin Sinyal-gürültü oranına Etkileri	41
Şekil.7. Çözünme Oranına Mikrodalga Liç Süresinin Etkileri	44
Şekil.8 Boksit Atık Alumina XRD Pikleri	45
Şekil 9 Boksit Atık Hematit, Rutil, Kuvars XRD Pikleri	46
Şekil.10 Boksit Atık Kireç XRD Pikleri	46
Şekil.11. Liç sıvı faz XRD grafiğinde alumina (dialumniyum trioksit) pikleri	47
Şekil.12. Liç sıvı faz XRD grafiğinde Na_2O pikleri	48
Şekil.13. liç katı faz XRD grafiğinde kireç (Lime) pikleri	49
Şekil.14. Liç katı faz XRD grafiğinde kristobalit (cristobalite) pikleri	49
Şekil.15 Liç katı faz XRD grafiğinde rutil (TiO_2) pikleri	50
Şekil.16. Liç katı faz XRD grafiğinde alümina pikleri	50

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1. Alüminyum silikatların bileşimi	3
Çizelge 2. Boksitin kimyasal bileşimi	7
Çizelge 3. Boksitin silis modülü ($\% \text{Al}_2\text{O}_3$ / $\% \text{SiO}_2$) ile $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ tenörüne göre sınıflandırılması	7
Çizelge 4. Boksit çeşitleri ve özellikleri	10
Çizelge 5. Farklı tesislerde kırmızı camur kimyasal analizi	18
Çizelge 6. Boksit Atık Kimyasal Analizi (MTA XRF)	30
Çizelge 7. Deneysel parametreler ve seviyeler	35
Çizelge. 8. Deneysel plan L_{16} (4^5) 4 seviye 5 faktör	36
Çizelge 9. Deney koşulları ve deney sonuçları	37
Çizelge 10. Varyans Analizi (ANOVA) ve F testi	38
Çizelge 11. Varyans analizi (ANOVA), F testi ve faktör katkı sonuçları	39
Çizelge.12. Büyük çözünme değeri daha iyi Sinyal gürültü oranları	40
Çizelge.13. Optimum koşullardaki tahmini ve doğrulama deney Al ekstraksiyonu	43
Çizelge.14. Çözünme oranına mikrodalga liç süresinin etkileri	44

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni doğru bir şekilde yönlendiren, literatür araştırmalarımda bilgi ve tecrübesi ile bana yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Salih Uğur BAYÇA 'ya ve analizlerimde yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen DEFAM çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Hakan KISIK

Manisa 2014

OZET

Dünyada alüminyum kullanım alanlarının gittikçe artması, alüminaya olan ihtiyacı da doğal olarak arttırmıştır. Boksit cevherinden üretilen bir ton alümina veya 0,5 ton alüminyum metaline karşılık yaklaşık olarak bir ton kırmızı çamur meydana gelmektedir. Bu da Bayer prosesi ile işlenen her ton boksitin yaklaşık olarak % 40'ı kırmızı çamura geçmesi anlamına da gelir. Kırmızı çamurda % 30–60 Fe_2O_3 , % 5–20 Al_2O_3 , % 1–20 SiO_2 , % 1–10 Na_2O , ve % 1–10 TiO_2 bulunmaktadır. Kırmızı çamurun atık olarak yüksek miktarda çıkması bu atığın değerlendirilme yöntemleri üzerinde çalışma yapılması ihtiyacını doğurmuştur zira içinde demir, alüminyum ve titanyum bileşenlerinin kazanılmasından sonra atık olarak kullanılması daha ekonomik olacaktır. Kırmızı çamurun farklı manyetik duyarlılık, elektriksel iletkenlik, sedimantasyon özellikleri gibi farklı fiziksel özelliklere sahip çok sayıda malzemeden oluşması, bu farklılıklardan yararlanılarak metallerin ayrılması mümkün olabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, kırmızı çamurdan alüminyum hidroksit elde etmektir. Birinci aşamada kırmızı çamur klasik bazik liç yapılmıştır. Taguchi yöntemi ile optimizasyon ve optimum koşullarda % Al çözünme oranı tahmini değerleri MINİTAB 17 yazılım programı ile hesaplanmıştır. İkinci aşamada kırmızı çamur mikrodalga bazik liç yapılmıştır.

Taguchi istatistiksel yöntem ile klasik bazik liç deneyleri kırmızı çamur numunesinin sodyum hidroksit çözeltisinde çözünmesine kati sıvı oranının etkisini belirlemek için kati sıvı oranı parametresinin seviyeleri 10–60 g/L, baz konsantrasyonun parametresinin seviyeleri 2,5–10 M, sıcaklık parametresinin seviyeleri 70–95 °C, numunenin çözünme süresinin etkisini belirlemek için süre parametresinin seviyeleri 1–4 saat, numunenin çözünmesine karıştırma hızının etkisini belirlemek için karıştırma hızı parametresinin seviyeleri 200–800 rpm arasındaki değerler belirlenmiştir.

Bu çalışmada 10 g/L (% 1) kati sıvı oranı, 10 M (% 40) sodyum hidroksit, 80 °C sıcaklık, 4 saat çözündürme süresi ve 800 rpm karıştırma hızı koşullarında MINİTAB 17 yazılım programı ile tahmini çözünme oranı % 66.35 Al olarak bulunmuştur. Aynı koşullarda kati-sıvı oranının % 2 ye artırılması ile tahmini çözünme oranı % 53,76 Al olarak bulunmuştur.

ABSTRACT

As the fields of use of aluminum increase in the world, so the demand for alumina naturally increases. When one ton of alumina or 0.5 tons of aluminum metal is produced from bauxite ore, approximately one ton of red mud is created. This means that approximately 40% of each ton of bauxite subjected to the Bayer process turns into red mud. Red mud contains 30–60% Fe_2O_3 , 5–20% Al_2O_3 , 1–20% SiO_2 , 1–10% Na_2O , and 1–10% TiO_2 . The fact that red mud is produced in such large quantities creates a need for studies on methods to make use of this waste, because it would be more economical to extract the iron, aluminum, and titanium compounds before it is discarded as waste. Its numerous components have varying physical properties such as magnetic sensitivity, electrical conductivity or sedimentation characteristics, and it should be possible to make use of these differences to separate the metals.

The aim of this study was to obtain aluminum hydroxide from red mud. At the first stage, the red mud was subjected to classic basic leaching. The program MINITAB 17 was used to calculate estimated values of optimization and the percentage rate of solution of aluminum under optimum conditions by the Taguchi method. At the second stage microwave basic leaching of red mud was performed.

In order to determine by the Taguchi statistical method the effect of the solid-liquid ratio when the sample of red mud was dissolved in a solution of sodium hydroxide, parameters of solid-liquid ratio were set at 10-60 g/L, base concentration at 2.5-10 M, and heat at 70-95°C; in order to determine the effect of length of time of dissolution on the sample, the time parameter was set at 1-4 hours; and in order to determine the effect of stirring speed on the dissolution of the sample, the stirring speed parameter was set at 200-800 rpm.

It was found in this study that under conditions of a 10 g/L (1%) solid-liquid ratio, 10 M (40%) sodium hydroxide, a temperature of 80°C, four hours of dissolution and a stirring speed of 800 rpm, the dissolution ratio estimated by the MINITAB 17 program was 66.35% Al. Under the same conditions, it was found that with an increase to 2% in the solid-liquid ratio the estimated dissolution ratio was 53.76% Al.

1.GİRİŞ

Doğada en çok silikatlar halinde bulunan Alüminyum, oksijen ve silisyumdan sonra üçüncü sırada gelir (Bahçeci, 1985) Yerkabuğunun %8 ini oluşturan alüminyum 250 çeşit minerali bilinmektedir. Endüstride demirden sonra en çok kullanılan alüminyumun üretiminde kullanabilecek mineraller sınırlı olmasına rağmen alüminyum üretimi son yıllarda hızla artmaktadır. Yumuşak bir metal olan alüminyum demirden de üç kat hafif olması diğer metallerin katılımıyla oluşan alaşım yoğunluğunun çok az değişmesine karşılık mekanik dayanaklığında önemli artışlar olması nedeni ile endüstride kullanım alanı her geçen gün artmaktadır (Alp, 1996). Alüminyumun ana cevheri olan boksit cevheri üretimi genellikle açık ocak işletmeciliği ile gerçekleştirilmektedir Boksit minerali %30–60 alüminyum oksit içerir. 1887 yılında K. J. Bayer alüminat çözeltisinin dekompozisyonu ve 1892'de ise boksitin sodyum hidroksit çözeltisi ilavesi ile yüksek basınç ve sıcaklık altında liç işleminin ilk patentini almıştır. Bu patent bugün pek az değişimlerle uygulanan Bayer metodunun temel prensiplerini içerir. Bayer Prosesine göre elde edilen alüminanın elektrolizi ile sıvı alüminyum (birincil alüminyum) üretilmektedir.

Yaklaşık 4 ton boksitten 2 ton alümina elde edilmekte, bundan da 1 ton metal alüminyum üretilmektedir. Entegre bir yapıda olan Eti Alüminyum A.Ş. Tesisleri; Alümina, Anot Pasta, Alüminyum, Dökümhane, Haddehane ana üretim fabrikaları ile bunlara hizmet veren Kazan Dairesi, Kompresör, Su Sirkülasyon, Laboratuvar, Atölyeler, Tesis Enerji gibi yardımcı ünitelerden oluşmaktadır. Açık işletme tekniği ile çıkarılan % 56 Al_2O_3 tenörlü 400.000–450.000 ton/yıl civarındaki boksit cevheri, Bayer prosesinin uygulandığı Alümina Fabrikasında kırma, öğütme, çözme, katı-sıvı ayrımı, sıvının kristalizasyonu işlemlerine tabi tutularak alüminyum hidroksit elde edilir. Alüminyum hidroksitin kalsine edilmesiyle de, 200.000 ton/yıl alümina üretilir (Etibank,1992).Alüminyum metalinin elektrik ve ısı iletkenliği, düşük yoğunluğu, ince levha haline getirilebilmesi, alaşımlarının özelliklerinin tercih edilmesi, korozyona dirençli olması nedeni ile kullanım alanı çok geniştir. Alüminyum metalinin üretimi Al_2O_3 üretimine bağlı olmakta ve Al_2O_3 üretimi ise en ekonomik olarak boksit cevherlerinden yapılmaktadır (Akyıl ve Altıok, 1983). % 50-60 Al_2O_3 içeren cevherler işlenmektedir. Boksit cevherleri içerisinde bulunan diğer maddeler TiO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 ile düşük miktarlarda CaO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Mn_2O_3 , P_2O_5 , ZnO 'dir (Aksu, 2001). Alüminyumun endüstri alanına girmesi, insan tarihinin ilk zamanlarında keşfedilip kullanılan diğer metallere göre oldukça yenidir. Element olarak alüminyum 1807'ler de H. Davy tarafından bulunmuş ve alüminyum tuzlarının elektrolizi ile bir demir – alüminyum alaşımı elde edilmiştir. Daha sonra H. C. Oersted ve F. Wöhler tarafından farklı yollarla elementel alüminyum elde edilmiştir. Bu konuda H. St. C. Deville tarafından yapılan çalışmalar ile alüminyum üretimi endüstriye mal edilmiştir. Günümüzdeki alüminyum üretim metodu 1886'lar da P. L. T. Herault (Fr) ve C. M. Hall (USA) tarafından ortaya konmuştur. Metodun esası kriyolit – alümina (Na_3AlF_6 - Al_2O_3) banyosunun elektrolizine dayanmaktadır. Karışımın erime noktasını düşürmek için

alüminyum florür, kalsiyum florür gibi katkı maddeleri kullanılmıştır. Böylece alüminyum üretimi için temel hammadde olarak alümina önem kazanmıştır. 1892'lerde Karl. J. Bayer boksitin alkali ortamda yüksek sıcaklık ve basınç altında liç işleminin prensiplerini ortaya koymuştur. Bu yöntem halen Bayer metodu olarak kullanılır (Aksu, 2001).

1990 yılında dünyada alüminyum üretimi 17.832.000 ton, 2001 yılında 20,5 milyon ton ve 2004 yılında ise 24 milyon ton olmuştur (Öztürk, 2005). Ülkemizde alüminyum ile ilgili çalışmalar 1960'dan sonra başlamıştır. Konya Seydişehir bölgesinde (Martaş, Doğankuzu) bulunan boksit rezervlerini işlemek amacıyla kurulan tesis 1974'de üretime geçmiştir (Akyıl, 1983). Tesisler yılda yaklaşık 117 bin ton alümina kullanarak, 60 bin ton sıvı alüminyum üretebilecek kapasitededir. 1984 yılında alüminyum üretimi 36.000 ton/yıl olarak gerçekleşmiştir (Aksu, 2001). Dünyada alüminyum kullanım alanlarının gittikçe artması, dolaylı olarak alüminaya olan ihtiyacı arttırmıştır. Üretilen bir ton alümina veya 0,5 ton alüminyum metale karşılık yaklaşık olarak bir ton kırmızı çamur (kuru baza göre) meydana gelir. Başka bir deyişle de Bayer prosesi ile işlenen her ton boksitin yaklaşık olarak % 40'ı kırmızı çamura geçmektedir. Kırmızı çamurun tiksotropik, koloidal yapışkan özellikleri ve ayrıca yüksek nem içeriği, çok ince tane büyüklüğü (% 60'ı 1µ'dan küçük) ve bağımsız mineral fazların iç içe geçmiş olması, kırmızı çamurun işlenmesinde bir dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır (Göral, 1999). Kırmızı çamurun alüminyum üretim endüstrisinde önemli bir atık problemi haline gelmesi çamurun değerlendirilmesi için çok sayıda çalışma yapılmasına neden olmuştur. Kırmızı çamurun değerlendirilmesi ile çevre kirliliği önlenecek, depolama sorunu ortadan kaldırılacak, alüminyum üretim maliyeti düşürülebilecek ve metalürji, inşaat ve kimya sektörüne ekonomik katkı sağlanabilecektir. Kırmızı çamurda % 30-60 Fe₂O₃, % 5-20 Al₂O₃, % 1-20 SiO₂, % 1-10 Na₂O, eser - % 10 TiO₂ bulunmaktadır. Kırmızı çamur içinde demir, alüminyum ve titanyum bileşenlerinin kazanılmasından sonra atık olarak kullanılması daha ekonomik olacaktır (Aksu, 2001).

Bu çalışmada kırmızı çamurun sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünürlüğü araştırılmış ve aşağıdakiler amaçlanmıştır.

- a) Taguchi istatistik yöntemi ile optimizasyon yapmak
- b) En önemli parametre belirlemek
- c) En önemsiz parametre belirlemek
- d) Optimum liç koşulları belirlemek
- e) Optimum liç koşullarında tahmini deney çözünme oranı, % Al hesaplamak
- f) Optimum liç koşullarında doğrulama deney çözünme oranı, % Al bulmaktır.

2. ALÜMİNYUM

Alüminyum, yerkabuğunun yaklaşık %8'ini oluşturur. Bu durumda yeryüzünde metaller içinde birinci sırayı, elementler içinde ise üçüncü sırayı teşkil eder. Alüminyum yer kabuğunda oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan elementtir. Oksijenle bileşik yapma isteği çok fazla olduğu için alüminyum tabiatta daima oksitler halinde bulunur, element halde bulunmaz. Alüminyum, oksitli bileşikler halinde birçok mineral yapısı içinde, kil ve boksitte bulunur. Özellikle alümina elde etmek için kullanılan cevhere boksit ismi verilir. Tabiatta 250 cins alüminyum minerali mevcuttur. Bunların % 40'ını alüminyum silikatlar oluşturmaktadır. Yer kabuğunda saf alüminyum oksit içeren mineral, korundur. Bu mineral alüminyum içeren mineraller içinde, alüminyum içeriği en yüksektir (Etibank 1992).

Alüminyum silikatların bir kısmının isim ve formülleri aşağıdaki gibidir.

Çizelge 1. Alüminyum silikatların bileşimi

Alüminyum silikatlar	Bileşim, %
Ortoklaz	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
Nefelin	$(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
Kianit	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$
Lösit	$(CaAl_2SiO_8 + NaAlSi_3O_8)$
Labradoit	Al_2SiO_5
Kriyolit	Na_3AlF_6
Alünit	$K(Al)_3 \cdot (SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

Alüminyumun atom numarası 13, atom ağırlığı 27, erime noktası 660,3 °C, kaynama noktası 2300 °C ve özgül ağırlığı 2,7 g/cm³ olarak periyodik cetvelde yerini almıştır.

Yer kabuğunun mineral yapısı içinde oldukça fazla bulunmasına rağmen varlığı 1808 yılında İngiliz Sir Humprey Davy tarafından tespit edilen Alüminyum metalinin ticari anlamda üretim teknolojisi ancak 1886 yılında Paul Louis Toussaint Héroult (Fransa) ve Charles Martin Hall (ABD) birbirlerinden habersiz şekilde ayrı ayrı çalışarak geliştirilmiştir. Günümüzde Hall-Héroult yöntemi olarak halen kullanılan bu yöntemde bu iki bilim adamı, alüminyum oksitin ergimiş kriyolit içinde çözündürülerek üzerinden güçlü bir elektrik akım geçirildiğinde, alüminyumun elektrolitin altında sıvı halde biriktiğini fark etmişlerdir. Bu yöntemin keşfinden sadece iki yıl sonra, 1888'de İsviçre'nin Neuhausen kentinde Schweizerische Metallurgische Gesellschaft tarafından Héroult

patentiyle ve yine aynı yıl A.B.D.'deki Pittsburgh kentinde Pittsburgh Reduction Company tarafından Hallpatentiyle ilk alüminyum elektroliz haneleri kurulmuştur.

Tenörü ve mineralojik yapısına bağlı olarak, ortalama %56 Al_2O_3 tenörlü cevher işleyen Seydişehir Alüminyum Tesislerinde 2 ton boksit cevherinden yaklaşık 1 ton alümina elde edilmektedir. Alümina üretiminden sonraki aşama, alüminanın ergimiş kriyolit banyosunda elektrolizi ile metalik alüminyuma dönüştürülmesidir. Birincil alüminyum, alüminanın elektroliz hücrelerinde yüksek akım (100-400kA) altındaki 960–970 °C sıcaklıkta elektrolit adı verilen kriyolit-alüminyum florür eriyik içinde çözünmesi, ayrışması ve indirgenmesi sonucu nötürleşen alüminyum metalinin tabanda birikmesi ile elde edilmektedir. Proses sırasında alüminanın parçalanmasıyla açığa çıkan oksijen ise petrol koku ve bağlayıcı olarak taş kömürü zifti'nden oluşan anot karbonu ile birleşerek oluşan CO_2 , CO, C_nH_n ve elektrolitteki reaksiyonlar sonucu gaz fazına geçen flor bileşikleriyle birlikte gaz temizleme sistemine gitmektedir. Tabanda biriken sıvı alüminyum belirli periyotlarla kapalı vakum potalarıyla çekilip alaşımlandırma ve kalıplara dökülmek üzere dökümhane birimine gönderilmektedir. Genel olarak, 2 ton alüminadan da 1 ton alüminyum elde edilmektedir (TMOBB, 2004).

2.1.Alüminyumun Genel Özellikleri

Alüminyumun diğer metallere göre birçok alanda avantajlı kılan en önemli ana özellikler (Akyıl,1983; Uzun, 2006): *Hafiflik*: Demirin özgül ağırlığı 7,87 g/cm³ bakırın özgül ağırlığı 8,93 g/cm³ ve çinkonun özgül ağırlığı 7,14 g/cm³ iken alüminyumun özgül ağırlığı 2,69 g/cm³'dür.

Mekanik dayanım: Alaşımlandırılarak değişik mekanik dayanım değerlerine ulaşılabilir. *Dayanım / ağırlık oranı*: Yüksek mekanik dayanımına karşın hafif olması, başta uzay ve uçak endüstrisi olmak üzere birçok endüstri kolunda tercih edilmesine neden olur.

Korozyon dayanımı: Yüzeyinde oluşan oksit filmi nedeni ile korozyon dayanımı yüksektir. *Isıl İletkenlik*: Maliyet ve ağırlık değerleri ile birlikte ele alındığında diğer metallerden daha yüksek ısı iletkenlik değerine sahiptir.

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

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

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

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

Döküm Kolaylığı: Çeşitli döküm yöntemleri ile karmaşık parçalar bile kolaylıkla dökülebilir. *Antitoksik Oluşu*: Gıda sektöründen ilaç sektörüne kadar birçok sektörde ambalaj malzemesi olarak kullanılabilir.

Maliyet: Birincil üretimdeki yüksek enerji girdisinden ötürü pahalı bir metaldir. *Yeniden Değerlendirilebilirlik (recyclable) :* Ekonomik ömrünü doldurmuş ve proses sürecinde hurdaya çıkmış alüminyum metal malzemeler geri dönüşümlü olarak başlangıçtaki metalürjik özelliklerini büyük ölçüde yitirmeden, birincil üretimin %5'ikadar bir maliyetle yeniden kullanılabilir. [TMMOB 2004]

2.1.2 Alüminyumun Kullanım Alanları

Ulaştırma Sektöründe Kullanımı: Demir-Çelik, bakır ve pirinç malzemelere göre üç kez daha hafif olmasına rağmen amaca hizmet edecek düzeyde yüksek dayanıma sahip olması, alüminyumun ulaştırma sektöründe kullanım miktarını hızla yükseltmektedir. Avrupa'da tüketilen alüminyumun yaklaşık üçte biri ulaşım sektörü tarafından kullanılmaktadır. Otomobillerde, uçaklarda, raylı ulaşım sisteminde yük taşıma ve yolcu kompartımanlarının yapımında, gemi sanayinde gittikçe artan oranlarda alüminyum kullanılmaktadır. Otomobilde yağ karteri, su pompası kutusu, vites kutusu, şasenin bir kısmı, jantlar, radyatör, yakıt tankı, egzoz manifoldu, debriyaj kutusu ve dört silindirli motor bloğu alüminyumdan yapılmaktadır.

Tren rayları, ağır makina manivelaları gibi ağır iş gören kısımların çatlak ve kırıkları alüminyum kaynağı ile tamir edilir. Alüminyum kaynağı toz halindeki alüminyum ve demir oksidin karıştırılarak yüksek sıcaklığa maruz bırakılmasıyla elde edilir (<http://aluminyum.nedir.com>).

AA 2014 ve AA 2024 alüminyum alaşımları uçak gövde ve kanatları, uzay araçları ve mermi kovanlarında kullanılır. Duralümin olarak da bilinen AA 2024, alüminyum alaşımları içinde en sert ve mekanik değerleri en yüksek olanlardan birisidir ([Kaçar-Durmuş ve diğer, 2003](#)).

Ambalaj Malzemesi Olarak Kullanımı: Son yıllarda alüminyumun en hızlı gelişen kullanım alanlarından birisi de ambalaj sektörüdür. Daha fazla miktardaki diğer ambalaj malzemeleri ile sağlanan korumayı, alüminyum birkaç mm kalınlıkla çok daha etkin bir şekilde sağlayabilmektedir. Alüminyumun homojen yapısı, ince folyo (alüminyum kağıt) şekline getirilebilmesi, hava geçirmezliği ve kolay şekillenebilmesi onu ideal bir ambalaj malzemesi yapar. Alüminyum ambalajın su, gaz, buhar, ışık ve mikroorganizma geçişini engellemesi, sıcak ve soğuğa dayanıklılığı, hava değişimlerinden ve çevreden etkilenmemesi özellikle bu niteliklerin arandığı gıda ve ilaç sektöründe ihtiyacı karşıladığı gibi, mor ötesi ve kızılötesi ışınlarla karşı da koruyucu olması yeni geliştirilen ürünlere de hitap edebilmesine olanak sağlamaktadır. Folyo olarak vakumlu ambalajlarda, metalize film (alüminyum kaplı plastik) olarak da ısı ile kapanan ambalajlarda (yoğurt, ilaçlar vb.) en fazla tercih edilen malzemedir.

İçecek Kutularında Kullanımı: Alüminyumun en yaygın kullanıldığı alanlardan biriside içecek kutularıdır. Dünyada kullanılan metal kutuların % 80'i alüminyumdur. Bunun nedenleri hafif, açılması kolay, darbeye dayanıklı, sağlam, geri kazanılabilir oluşu ve çabuk soğutma özellikleridir. Toplumun çevre bilincinin artması ve alüminyum üreticilerinin desteğiyle alüminyum içecek

kutularını toplama ve geri kazanım programları hızla gelişmiştir. Bu durum özellikle alüminyumun yüksek pazar payının böyle projeleri gerekli kılan yatırımları teşvik ettiği ülkeler için daha fazla geçerlidir.

Elektrik/Elektronik Sektöründe Kullanımı: Alüminyum son derece iletken bir metaldir. Alüminyum kullanımının Avrupa'da %10'u, ABD'de %9'u, Japonya'da %7'si elektrik ve elektronik sektörüne aittir. Çelik özlü alüminyum iletkenler, yüksek voltajlı elektrik nakil hatlarında tercih edilen tek malzeme olmuştur. Alüminyum, yeraltı kablolarında, elektrik borularında ve motor bobin sarımında da yaygın şekilde kullanılmaktadır. Şaseler, yongalar, transistör soğutucuları, veri kayıt diskleri ve cihaz kasaları alüminyumun elektronikteki ana kullanım alanlarıdır.

İnşaatlarda Kullanımı: Hafifliği, yüksek korozyon direnci, uzun ömürlülüğü, düşük bakım maliyetleri, geri kazanma imkanı ve metalin çok yönlülüğü ve sonsuz değişik şekilde profil elde edebilme olanağı nedenleri ile binaların çatı ve cephe kaplamalarında, kapı ve pencerelerinde, merdivenlerde, çatı ve inşaat iskelelerinde, sera yapımında da yoğun şekilde kullanılan alüminyum, sağlamlığı yanında dekoratif görünümü sayesinde de inşaat sektörüne de bir çok seçenekler sunmaktadır. Son yıllarda yapılardaki alüminyum, dünya çapında gelişme göstermiş ve çok büyük bir pazar payı elde etmiştir.

Diğer Kullanım Alanları: Alüminyum, diğer sektörlerle kıyaslandığında daha küçük oranlarda olmak üzere, buzdolabı, dondurucu, havalandırma, spor ekipmanları ve mutfak aletleri yapımında da kullanılmaktadır (TMMOB, 2004).

3. BOKSİT

Fransadaki Les Baux bölgesindeki alüminyum içeren kayaların tipik yapısından dolayı boksit cevheri denilmiştir. Günümüzde alüminyum üretimi için yoğun olarak boksit cevheri kullanılmaktadır.

Alüminyum üretiminin başlangıç hammaddesi alüminadır. Alüminanın günümüzde % 90'dan fazlası boksit tipi cevherlerden elde edilmektedir. Alüminyumun boksitten başka kaynakları da vardır ki bunlar killerdir. Ancak bu kaynaklar alüminyum üretimi için yeterli olmadığından günümüzde sadece boksit tipi cevherlerden yapılmaktadır (Aksu, 2001; Uzun, 2006).

3.1.Boksit Cevheri

Yeryüzünde en çok bulunan metal olan ve çok çeşitli minerallere sahip olan alüminyum, ekonomik açıdan daha çok boksit cevherlerinden yola çıkılarak elde edilmektedir. Boksit, adını Fransa'nın LesBaux maden yataklarından almaktadır. Boksit cevherlerinin ana bileşeni olan alüminyum hidratlar genel olarak $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ veya $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ şeklinde gösterilmektedir. Aslında $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ molekül yapısında bir mineral yoktur. Boksit $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ve $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ molekülüne

sahip minerallerin her ikisini de temsilen kullanılmıştır (Göral, 1999). Boksitin temel içeriği olan alüminyum oksitler yanında demir, silisyum ve titanyum oksitler de bulunur. Eser miktarda vanadyum, nikel, fosfor, çinko elementlerini de içerir (Kocaefe, 1982). Boksitlerin kimyasal bileşimi genellikle ana bileşenlerinin ağırlık yüzde aralığı olarak karakterize edilir ve Çizelge 2’de gösterilmiştir (Aksu, 2001).

Çizelge 2. Boksitin kimyasal bileşimi

Oksitler	Bileşim, %
Al ₂ O ₃	38 - 65
SiO ₂	0,5 - 12
Fe ₂ O ₃	3 - 30
TiO ₂	0,5 - 8
H ₂ O	10 - 34

Boksitin kalitesi birçok kritere göre tarif edilmiştir. Fakat en çok kullanılan kriter silis modülü (% Al₂O₃ / % SiO₂) ile % Fe₂O₃ tenörüne göre sınıflandırılmadır ve Çizelge 3’de gösterilmiştir (Göral, 1999).

Çizelge 3. Boksitin silis modülü (% Al₂O₃ / % SiO₂) ile % Fe₂O₃ tenörüne göre sınıflandırılması.

Modül	Sınıf
% Al ₂ O ₃ / % SiO ₂ = 20	Yüksek alüminalı cevher
% Al ₂ O ₃ / % SiO ₂ = 10-20	Alüminalı cevher
% Al ₂ O ₃ / % SiO ₂ = 4-10	Silisli cevher (endüstriyel cevher)
% Al ₂ O ₃ / % SiO ₂ = 4	Yüksek silisli cevher
% Fe ₂ O ₃ = 25	Çok demirli cevher
% Fe ₂ O ₃ = 10 – 25	Demirli cevher
% Fe ₂ O ₃ = 10	Az demirli cevher

Dünya alümina üretiminin % 90’dan fazlası Bayer metodu ile gerçekleştiğinden, boksit rezervlerini sınıflandırırken bu proses teknolojisinin özellikleri dikkate alınır. Bayer projesi ile işlenecek boksitlerin değerlendirilmesinde kullanılan iki ana kriter; çözünebilen alümina ile reaktif

ve kostikte çözünebilen silis bileşenleridir. Önceleri % 5'den fazla SiO₂ içeren cevherlerin işlenmesi ekonomik görülmemekteydi, ancak bugün için teknolojinin seviyesi ve teçhizat % 6,5–7 SiO₂ içerikli boksitlerin bile ekonomik olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Cevherde bulunması gereken alümina miktarının alt limiti diğer faktörlere bağlı olarak % 30 kabul edilebilmektedir. Ayrıca boksitin silis modülünün (M_{Si}) 7 den büyük olması gerekir (Uzun, 2006; Aksu, 2001).

$$M_{Si} = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$$

Boksitlerin kimyasal bileşimi hiçbir suretle aynı olmayıp, teşekkül ettiği mevkiye ve meydana geldiği kayaca göre değişir (Aksu, 2001). Boksit cevherleri, renk olarak toprak beyazı gri renkten kırmızı – kahverengine kadar değişen renklerde bulunmaktadır. Ergime noktası 2093 K civarında olan boksitin sertliği 1 – 4 mohs, özgül ağırlığı 2,5 – 3,5 g/cm³ olarak verilmiştir (Kocaefe, 1982; Aydoğanlı ve diğer, 1982). Alümina ve hidratları beyaz renklidir. Ancak boksit cevherlerinin renkli ve renklerinin değişken olması diğer tali bileşenlerden ileri gelmektedir. Örneğin demir oksitlerinin oranı yüksek olduğunda kırmızı–kahverengi boksit cevheri, demir oksitlerinin oranı az olduğunda ise beyaza yakın gri renkli boksit cevheri ile karşılaşmaktadır (Aydoğanlı ve diğer, 1982).

Boksit cevherleri ihtiva ettiği alümina mineralleri bakımından farklı sınıflandırılmaya tabi tutulmuştur. Bu açıdan boksit cevheri alümina (Al₂O₃), gibsit (γ-Al₂O₃.3H₂O), böhmite (γ-Al₂O₃.H₂O) ve diasporit (γ-Al₂O₃.H₂O) alüminyum oksit hidrat minerallerini bulundurabilmektedir. Örneğin, gibsit minerali bulunduran boksit cevherleri gibsitik boksit cevherleri olarak anılmaktadır (Gülfen, 1996; Uzun, 2006).

3.2.Boksit Mineralleri

3.2.1.Gibbsit minerali

Hidrarjilit diye de isimlendirilen Gibbsit, yer kabuğunda tabii olarak teşekkül eden alüminyum trihidrattan oluşmaktadır. Diğer alüminyum hidrat tiplerinden ayırmak için gama-alüminyum trihidrat olarak sınıflandırılır ve saf mineral olarak gibbsit %65,35 alümina içerir. Gibbsitin püskürük kayalarındaki feldispat ve korundumun düşük sıcaklıklarda hidrotermal dekompozisyonu sonucu oluştuğu sanılmaktadır. Kristal yapısı genellikle bir merkezden çıkan ışınlar halinde küreler teşekkül eder veya düzgün yüzeyli lifler halindedir. Toprak görünüşlü kitleler halinde veya hexagonal görünüşlü fakat tübüler karakteristik limonoklinik kristaller halinde depolanabilmektedir. Minerallerin kristalleri tam bir bazal kırılma yüzeyine ve cam inci parlaklığına sahiptir (Etibank, 1992).

Kimyasal formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Renk: Şeffaf veya yarı şeffaf olarak açık griden kırmızımsı sarıya kadar değişebilir. Sertlik: 2,5 – 3,5 mohs sertliği, ve özgül ağırlığı 2,3 – 2,4 arasındadır. Sıcak sud kostik çözeltisinde böhmit ve diyaspordan çok daha kolay çözünebilir ve soğutma ile tekrar kristallendirilebilir. İki eksenli ve optik aktifliği vardır. Reaktif indisi 1,565 – 1,595 arasındadır.

3.2.2.Böhmit Minerali

Akdeniz çevrelerinde en yaygın bulunan boksit cinsidir. Gibbsitin dehidratasyonu sırasında bir ara ürünü olarak meydana gelmektedir. Boksitlerin böhmit ihtiva edip etmediği X-ışınları ile yapılan deneylerle veya diferansiyel termal analizlerle anlaşılabilir. Böhmit, termal analiz sırasında 450 – 600 °C civarında endotermik bir reaksiyon vermesi ile tesbit edilebilir. Mikroskobik, dış bükey ortorombik kristaller, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya $\text{AlO}(\text{OH})$ Kimyasal formülü, kahverengimsi kırmızıdan grimsi kahverengiye kadar değişen renkli, 3,5 – 6,5 mohs sertliği, Özgül ağırlığı 3,01 – 3,06 arasında ve Reaktif indisi 1,645 – 1,72 dir (Etibank, 1992).

3.2.3.Diyaspor Minerali

Diyaspor yataklarının, paleozik çağlarda yüksek basınç ve sıcaklıkta teşekkül ettiği sanılmaktadır. Laboratuarlarda yapılan deneyler, diyaspor teşekkülünün 140 atmosfer basınç altında ve 275 °C 'den daha yüksek sıcaklıklarda olabileceği fikrini kuvvetlendirmektedir. X-ışınları veya diferansiyel termal analizlerle teşhis edilebilir. Kristal yapısı: Prizmatik veya inci levha halinde ortorombik kristallere sahiptir. Kimyasal formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya $\text{AlO}(\text{OH})$ ve Renk: Beyazdan gri veya kahverengiye kadardır. Sertliği 6,5 – 7 mohs sertliği ve özgül ağırlığı 3,3 – 3,5 arasındadır. Reaktif indisi 1,702 – 1,750 arasındadır (Etibank, 1992).

Boksit çeşitleri ve özellikleri **Çizelge 4**'de verilmektedir.

Çizelge 4. Boksit Çeşitleri Ve Özellikleri

Mineral	Kimyasal Formülü	Kristal Yapısı	Özgül Ağırlığı	Sertliği (mohs)
Gibbsit	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Monoklinik	2,3 – 2,4	2,5–3,5
Böhmit	$AlO(OH)$	Ortorombik	3,01 – 3,06	3,5–6,5
Diyasporit	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	Ortorombik	3,3 – 3,5	6,5–7

3.3.Boksit Cevherinde Bulunan Başlıca Empuriteler Ve Etkileri

Boksitler çeşitli minerallerle karışık olarak bulunurlar. Boksitlerde en çok rastlanan mineraller aşağıda verilmiştir (Etibank, 1992).

3.3.1.Silisyum

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

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

b) *Aktif SiO_2 olarak çeşitli mineraller halinde*; Boksit içindeki aktif SiO_2 genellikle alüminyum oksit ve diğer maddelerle beraber hidratlar halindedir. Böhmit otoklavlarda çok yüksek basınç ve sıcaklığa tabi tutulursa bütün SiO_2 aktif hale geçer. Başlıca aktif SiO_2 mineralleri şunlardır; killi mineraller; kaolinit($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), halloysit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$). Aktif SiO_2 soda ve alümina ile birleşerek sodyum-alüminyum silikat kompleksleri ($2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)halinde çökerek bu maddelerin kırmızı çamurla beraber atılmasına sebep olur (Etibank, 1992).

3.3.2.Demir

Demir normal şartlarda kırmızı çamur miktarını ve dolayısıyla yıkama işlemlerinde kullanılan su ve iş gücünü arttırmaktan başka bir güçlük çıkarmaz. %25–30 Fe_2O_3 ihtiva eden boksitler Bayer metodu ile rahatlıkla işlenebilmektedir. Boksit içinde başlıca şu şekillerde bulunabilir;

a) Hidroksitler halinde; goethite ($FeO \cdot OH$) ve limonit ($FeO \cdot OH \cdot 2H_2O$)

- b) Oksitler halinde; hematit (Fe_2O_3)
- c) İki değerli demir bileşikler halinde; siderit (FeCO_3)
- d) Kompleks mineraller halinde; ilmenit (FeO.TiO_2) ve nontronit ($\text{Fe}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2.5\text{H}_2\text{O}$)
- e) Nadiren sülfidler halinde bulunur.

İki değerli demir bileşikler miktarı çok yüksek olursa, bunlar koloidal demir hidroksit teşekkülüne sebep olabilir ve kolloid normal metotlarla süzölemediği için sodyum alüminatın bozulması ile meydana gelen trihidrat alümina kristallerinin üstünü kaplayarak zehirlenmesine sebep olur ki neticede ancak mikro kristaller elde edilebilir. Demir bileşiklerini ortamdan uzaklaştırmak için çöktürme ve durultma havuzları kullanılır (Etibank, 1992).

3.3.3.Titanyum

Titanyum bileşikler yüksek kostik konsantrasyonlarına kadar (400 g/L kostik) çözünmediği için demir bileşikler ile beraber kırmızı çamur içinde atılır. Titanyumun Genellikle boksit içinde bulunduğu şekiller şunlardır; Rutil (TiO_2), Anatas ve Brookit (TiO_2), İlmenit (FeO.TiO_2), İlmenorutil ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) Titano-magnetit ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{TiO}_2$), Sphene ve leucozene ($\text{CaO.TiO}_2.\text{SiO}_2$), Perovskit (CaO.TiO_2) şeklinde bulunur (Etibank, 1992).

3.3.4.Kalsiyum

Kalsiyum boksitlerde % 1–2 kadar ve genellikle dolomit ve apatit ($\text{CaF}_2.3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) halinde bulunur (Etibank, 1992).

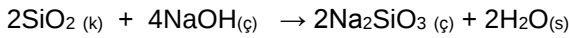
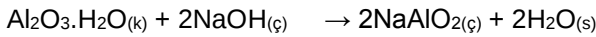
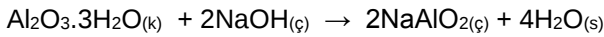
3.3.5.Kükürt

Genellikle boksitler kükürt ihtiva etmezler. Nadiren de olsa kükürt cevher içinde pirit veya markasit (FeS_2), veya alünit ($\text{K}_2\text{SO}_4.\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3.4\text{Al}(\text{OH})_3$) halinde bulunabilir. Kükürdün bir kısmı alüminat çözeltisine kadar geçebilir ve noselit ($5\text{Na}_2\text{O}.3\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2.2\text{SO}_3$) halinde soda ve alümina kaybına sebep olur. Kurutma sırasında da kükürt kullanılan yakıttan da karışabilir (Etibank, 1992).

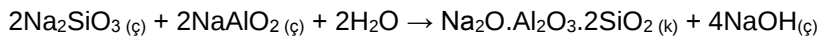
BAYER PROSESİ İLE ALÜMİNA ÜRETİMİ

Bayer prosesi, saf alüminyum üretimi için en yaygın kullanılan hidrometalurjik yöntemdir. Bayer prosesinde kırılmış ve öğütülmüş boksit kostik çözeltisinde yüksek sıcaklıktaki otaklavda çözündürülür ve sodyum alüminat çözeltisi elde edilir. Bu çözelti, katı ayırımı ile ayrılarak katı faz kırmızı çamur ve sıvı faz alüminat çözeltisi olarak ikiye ayrılır. Kırmızı çamur atık olarak atılır. Sıvı faz filtrelendir ve kristalizatörde kristallendirilir ve elde edilen iri taneli kristaller yıkanır. Bu kristaller, kalsine edilerek saf alümina ürün elde edilir.

1887 yılında Karl J. Bayer tarafından geliştirilmiş olan bu proseste, boksit cevherleri yüksek sıcaklık ve basınç altında sodyum hidroksit çözeltisi ile çözündürme yapılır ve alüminyum içeriği çözeltiye alınır. Bu çözeltinin sıcakta bir süre daha tutulmasıyla çözeltinin desilikasyonu sağlanır. Bu yöntemdeki kimyasal olaylar sırası ile gösterilmiştir. Böylece cevher yapısındaki alüminyum ve silisyum çözeltiye alınmaktadır (Gülfen, 1998).



Bu çözündürme reaksiyonları gerçekleştiikten sonra istenmeyen bir durum olarak bir miktar çözünmüş alüminyum bazik ortamda silisyum ile birlikte geri çökmektedir. Çöken $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (sodyum alüminyum silikat) ile birlikte cevher içindeki alüminyum atığa gitmektedir. Bu nedenle, boksit cevherinin sınıflandırılması silis içeriği bakımından da yapılmaktadır. % Al_2O_3 / % SiO_2 oranının 7'den küçük olmaması istenmektedir (Gülfen, 1998).

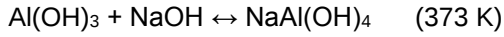


Bayer prosesi sonucunda, sodyum alüminat çözeltisinden ayrılan ve bu çözünmeyen sodyum alüminyum silikatlar yanında ana bileşenler olarak demir ve titan oksitleri de içeren bu katı atık bunların yanında tesise beslenen boksitlerin yapısına bağlı olarak kalsiyum, magnezyum, vanadyum, galyum, zirkonyum, nadir toprak elementleri vs gibi elementleri çok daha düşük oranlarda da içerir. Bu katı atık içerdiği demir oksitten ileri gelen kırmızı rengi nedeniyle kırmızı çamur olarak adlandırılır (Aksu, 2001).

Üretilen bir ton alümina veya 0,5 ton alüminyum metaline karşılık yaklaşık olarak bir ton kırmızı çamur (kuru baza göre) meydana gelir. Başka bir deyişle de Bayer prosesi ile işlenen her ton boksitin yaklaşık olarak % 40'ı kırmızı çamura geçmektedir. Giderek artan alüminyum metali üretiminde kırmızı çamur bu endüstrinin en önemli atık problemidir. Önemli miktarda kostik soda ve alüminyum kaybına neden olduğu gibi içerdiği kostik nedeniyle güneş ışığında ve kuruyan kırmızı çamurların rüzgârla havayı kirletmesi gibi nedenlerle çevresel sorunlara da sebep

olmaktadır. Büyük miktarlarda açığa çıkan bu çamurun depolanması da ayrı bir problemdir. Birkaç alümina fabrikasında kırmızı çamur kurallara uygun olarak deniz altında depolanır. Kırmızı çamur atılışında çok rastlanan bir metotta karada geçirgen olmayan bir alanda havuzlamaktır. Bir süre sonra, göllenmiş saha görsel kirlenmeyi gidermek için yeniden eklenebilir (Aksu, 2001). J. K. Bayer tarafından bulunan ve patenti alınan bu proses, dünyada en çok kullanılan bir proses olup yüksek kaliteli alümina üretir. Bayer prosesinin temelini teşkil eden prensibi, boksitteki sulu alüminyum oksitlerin kostik soda ve sıcaklık ile değişken olarak çözünmeleridir (Bahçeci, 1985).

Bu prosesin ana reaksiyonu şöyledir.



Çözünmüş alümina, 90-150 g/L Na_2O içeren düşük kostik konsantrasyonlu alüminat çözeltilerinden, 318-348 K gibi düşük sıcaklıklarda kristalize edilerek ayrıştırılır (Aksu, 2001).

4.1.Bayer Prosesinin Bölümleri

Bayer prosesi dört ana bölümden oluşmaktadır.

4.1.1.Boksit Hazırlama

Maden ocağından gelen tüvenan cevher konsantratörde kırma işlemi ile parça büyüklüğü yaklaşık 50 mm ye indirilir ve zenginleştirilir.

4.1.2.Liç İşlemi (Çözme işlemi)

4.1.2.1.Atmosferik Liç

Böylece konsantre boksit elde edilir. Konsantre boksit, çubuklu ve bilyalı değirmenlerde NaOH çözeltisi ile yaş yöntemle öğütülür. Silikayı çöktürmek için değirmene kireç eklenir. Çözelti tanklara alınır ve 100 °C ye ısıtılır. Silisin ürün kalitesindeki ve ısı transferindeki zararlı etkilerini azaltmak amacıyla öğütmeyi takiben bir desilikasyon işlemi yapılır. 373 K sıcaklıkta ve 6–10 saat bekleme süresi içinde silis çözündürülerek sıvı fazın sodyum alüminyum silikat halinde çökmesi sağlanır (Aksu, 2001).

4.1.2.2.Basınçlı Liç

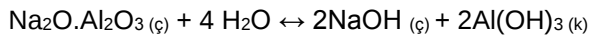
Ham pulp ön ısıtıcılarda 170 °C ye ısıtılır. Basınçlı liç reaktörlerine pompalanır. Basınçlı liç reaktöründe (otoklavda) 36 atm basınç altında indirekt buharla 90 dakika boyunca 230 °C ye ısıtılır. Reaktörde boksit cevherinde bulunan alümina, sodyum alüminat olarak sıvı faza geçer ve diğer bileşikler, özellikle demir, titan ve kalsiyum oksitler katı fazda kalır (Aksu, 2001; Erçağ). Otoklav pulpunun basıncı çok kademeli bir flaş sistemiyle (seperatörler) atmosferik basınca düşürülür. Çıkan buharlar pulpun ön ısıtmasında ve proses çözeltisinin bir kısmının ısıtılmasında kullanılır (Aksu, 2001).

4.1.3.Sodyum Alüminat Çözeltisi

Seyreltme karıştırıcılarında ise çözeltinin konsantrasyonu, çökmeyi kolaylaştıracak değere ayarlanır ve çözelti kırmızı çamur çöktürme tanklarına (tikiner) gönderilir. Tikinerde flokulant eklenerek çökelme hızı artırılır. Tikiner altı ters akımlı yöntemle sıcak suyla yıkanır ve katı faz **kırmızı çamur** olarak atılır. Tikiner üstü **sodyum alüminat çözeltisi** 65 °C ye soğutulur (Göral, 1999).

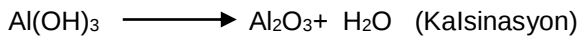
4.1.4.Alüminyum Hidroksit Kristalleri

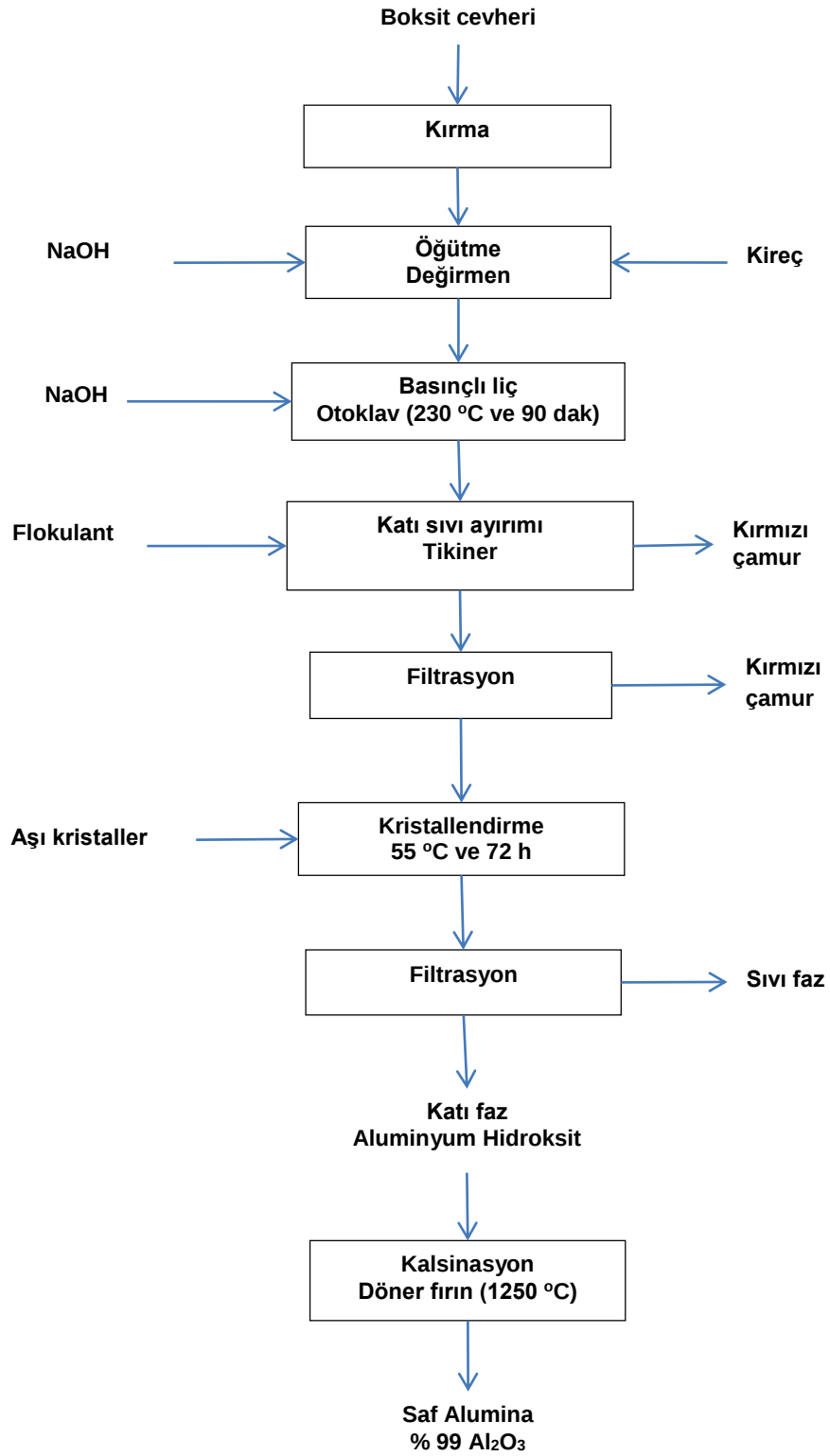
Bu bölümde işleme hazır hale getirilen alüminat çözeltisi aşılama hidratıyla $[Al(OH)_3]$ karıştırılıp dekompozörlere (soğutma) gönderilir. Burada oluşan hidroliz olayı sonucu alüminyum hidroksit kristalleri elde edilir. Bu ürün çöktürülüp zayıf çözeltiden ayrılır, yıkanır ve filtre edilir. Dekompozörlerdeki hidroliz prosesi sonucu $Al(OH)_3$ kristalizasyonu reaksiyona olur ve reaksiyon tersinirdir.



4.1.5.Alümina Eldesi

Alüminyum hidroksit kristalleri 1250 °C de döner fırınlarda kalsine edilir. Elde edilen hidrat 50 – 150 m uzunluğunda 2 – 5 m çapında ve % 1 – 2 eğime sahip döner fırınlarda 1250 °C de kalsine edilerek fiziksel nemi ve kristal suyu uçurularak alüminyum metalinin temel üretim maddesi olan alümina elde edilir (Aksu, 2001; Göral, 1999).

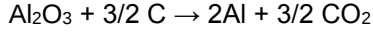




Şekil.1. Bayer prosesi akım şeması

4.1.6.Saf Alüminyum Metal

Saf alüminyum ise elektroliz metodu ile elde edilir. Elektroliz hücresi karbon ile astarlanmış bir çelik kaptan ibarettir. Anot karbondur. Elektroliz esnasında katotta erimiş alüminyum üretilirken anotlar okside olarak CO₂ meydana getiriler. Hücrenin kendisi katot görevi görür (Öztürk, 2005).



Bayer prosesi sonucunda sodyum alüminat çözeltisinden ayrılan ve çözünmeyen sodyum alüminyum silikatlar yanında ana bileşen olarak demir ve titan oksitleri de içeren bu katı atık, tüvenan cevherin yapısına bağlı olarak V, Ga, Cr, P, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Mg ,Zr, Hf, Nb, U, Th, K, Ba, Sr gibi elementleri de içerir. Bu elementlerin yanı sıra 6 majör bileşikten; Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Na₂O, CaO oluşmaktadır (Özgün, 2012).

Bayer prosesinin akım seması Şekil 1’de verilmektedir. Birincil alüminyum üretiminde kullanılan boksit cevherlerinin kimyasal ve mineralojik bileşimlerine bağlı olarak, yaklaşık 4-5 ton boksitten 2 ton alümina, 2 ton alüminadan da 1 ton alüminyum elde edilmektedir.

Seydişehir Alüminyum tesisi (Eti Alüminyum A.Ş.), Bayer prosesi ile yılda %10 nemli ve 7,5 (Al/Si) modüllü 460.000 ton boksiti işleyip, 200.000 ton alümina üretilecek şekilde dizayn edilmiştir.

4.1.7.Kırmızı Çamur

%40’a varan oranlarda su içeren Bayer prosesi atığına kostik rejenerasyonuna tabi tutulmuşsa kahverengi çamur, tutulmamışsa kırmızı çamur (pH 10-12.5) adı verilmektedir Üretilen bir ton alümina veya 0.5 ton alüminyum metaline karşılık yaklaşık olarak bir ton kırmızı çamur (kuru baza göre) meydana gelmektedir (Özgün, 2012).

5.KIRMIZI ÇAMUR

Kırmızı çamur, Bayer prosesi ile boksitten alümina ekstraksiyonu esnasında çıkan kimyasal atıktır. Yüksek demir içeriği atığın karakteristik kırmızı rengini verir. Boksit kaynağına bağlı olarak kırmızı çamur kimyasal ve mineralojik bileşimi değişebilir. Kırmızı çamur değerli mineral ve metaller içerir. Kırmızı çamur, % 15–30 katı içerikli ve pH 10–12,5 yüksek alkali içeren bir çamur olarak atık barajlarına pompalanmaktadır.

Kırmızı çamurun depolanması aşağıda verilen problemlere yol açabilir:

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

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

Türkiye’de yılda minimum 50 000 ton kırmızı çamur depolanmaktadır. Seydişehir’de 2013 yılına kadar toplam depolanan kırmızı çamur miktarı 2 000 000 ton (iki milyon ton) olduğu tahmin edilmektedir.

Kırmızı çamur atıklarının tekrar endüstride kullanımı konusunda son yıllarda birçok araştırma yapılmıştır.

5.1.Kimyasal Bileşimi

Kırmızı çamurun kimyasal ve mineralojik bileşimi boksitin ayrı kompozisyonlarından ve uygulanan teknolojiye etkilenir. Boksitlerin çözünmesi sırasında toplam alüminanın % 76–93 kadarı alüminat çözeltisinde sıvı faza geçer. Boksitteki silis, sodyum alüminat çözeltisiyle reaksiyona girerek çeşitli kompozisyonlardaki sodyum alüminyum silikatlar halinde katı faza geçer ve boksit artığının temelini oluşturur. Boksitin diğer ana bileşenleri, örneğin demir ve titanda katı fazda kalırlar. Ayrıca galyum, vanadyum, fosfor, nikel, krom, magnezyum gibi boksitte az miktarda bulunan diğer safsızlıklarda boksit artığında bulunur (Akıncı, 2004).

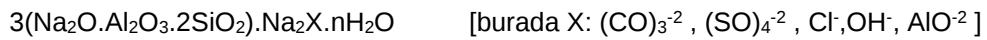
Boksit artığının iki ana bileşeni Na ve Ca genellikle boksitte bulunmayıp artığa teknolojik işlemler sonucu, kısmen desilikasyon reaksiyonu ile, kısmen çözünme katkı maddesi veya kısmen de sinterleştirilecek karışımın bileşeni olarak geçerler. Boksit artığının kimyasal bileşimi çok değişmektedir. Bayer prosesinde oluşan kırmızı çamurların ana bileşenlerinin kimyasal kompozisyon aralığı çizelge de verilmiştir.

Çizelge 5. Farklı tesislerde kırmızı çamur kimyasal analizi

Kırmızı çamur Bileşim, %	Çin	Yunanistan	Türkiye	Fransa	USA
Fe ₂ O ₃	11,59	41,30	33,36	19,4	41,6
Al ₂ O ₃	24,96	21,20	21,30	27,3	16,4
SiO ₂	24,65	5,35	16,81	10,2	1,30
Na ₂ O	17,67	2,15	12,43	5,20	6,80
TiO ₂	6,12	7,10	5,22	1,90	5,50
CaO	1,32	11,02	2,35	8,60	6,7
KK	-	10,50	7,91	16,5	-
Kaynak	Zhong 2009	Agatzini- Leonardou, 2008	Cengelolu 1991	Schwartz, Lalik 2012	Schwartz, Lalik, 2012

5.2.Mineralojik Bileşimi

Kırmızı çamurun mineralojik bileşimi, kısmen boksitin değişmeyen fazlarından, kısmen de aniden oluşan fazlarda veya proses teknolojisi sırasındaki kontrollerde belirlenir. Yeni mineral fazların oluşumuna en iyi örnek silisin aluminat çözeltisiyle yaptığı reaksiyondur. Bu reaksiyonla; sıcaklık, kostik konsantrasyonu, reaksiyon zamanı, katı bileşenler ve miktarları, çözeltideki safsızlıklar gibi teknolojik parametrelere bağlı olarak değişen kompozisyonlarda sodyum alüminyum silikatlar aşağıdaki formüle göre meydana gelir.



Belli şartlarda boksitteki TiO₂ de aluminat çözeltisiyle reaksiyona girerek değişen kompozisyonlarda sodyum titanatlar meydana gelmektedir. Demir bileşenleri, Bayer çözeltisinde katı fazda bulunur. Boksitlerde kırmızı çamurun çökme ve filtrasyon işlemlerinde götit formunda bulunan demir bileşeni genellikle olumsuz şekilde etki eder. Kırmızı çamur işleme elemanları, örneğin filtreler, çöktürücüler, yıkayıcılar, hematit tipi boksitlerin çamura nazaran daha büyük olmalıdır. Bu da yatırım ve işletme maliyetini ters olarak etki eder. Bu şekildeki çözünürleştirme işlemine CaO, sülfatlar, klorürler gibi katkı maddeleri eklenir. Kontrol edilen şartlar altında götit hematite dönüşür ve sonuçta da çamurun çökme ve filtrasyon karakterleri iyileşir (Akıncı, 2004; Sigmond ve diğer, 1979).

5.3.Boksit Artığı Miktarı

Alümina proseslerinden çıkan boksit artıklarının miktarı değişmekte, boksit kalitesine ve proses teknolojisine bağlı olmaktadır. 1 ton kalsine alüminaya eşdeğer kırmızı çamur miktarı için karakteristik bir katsayı vardır. En az kırmızı çamur Surinam boksitlerinin işlenmesi sırasında çıkmaktadır. Rapor edildiğine göre 0,3 ton/ton alüminadır. Seydişehir kırmızı çamurları için bu oran 0,6 – 1 arasındadır. Çeşitli kalitede boksit isleyen ve farklı proses teknolojileri uygulanan dünya alümina tesislerinden çıkan kırmızı çamurların ortalama miktarı düşünüldüğünde 1 ton alümina için çıkarılacak kırmızı çamur miktarı 1 ton olmalıdır. Kırmızı çamurların yoğunlukları 2,7 – 3,2 ton/m³ arasındadır. Kırmızı çamurun yıkanmasında amaç sıvı fazda bulunan kostik ve alümina gibi değerleri geri kazanmaktır (TMOBB, 2004).

5.4.Kırmızı Çamurun Çevreye Etkileri

Kırmızı çamurun ekonomik olarak işlenmesi konusunda çeşitli metotlar bulunmuş ancak şimdiye kadar pratik bir çözüm geliştirilememiştir. Bu yüzden proses artığı olan kırmızı çamur faydasız bir atık olarak görülmekte ve depolanması her yerde çevresel sorunlara yol açmaktadır. Alümina fabrikaları kırmızı çamurları baraj olarak isimlendiren göl tipi alanlarda depolamakta, ancak depolama metotları fabrikadan fabrikaya değişmekte ve çoğu çevreye zarar vermektedir. Kırmızı çamur koloidal yapısı nedeni ile bol miktarda su içerir. Bu haliyle barajlarda depolanan atık, rüzgârın ve çeşitli doğa olaylarının etkisiyle, çevreye taşınır. İçerdiği alkali ve mikron boyutlu partiküller (1µm – 2 mm arasında değişir) nedeniyle çevre sağlığı konusunda endişe uyandırmaktadır (Akıncı, 2004).

Kirlenmenin diğer bir etkisi de tozlanmadır. Yazın kuruyan tozlar rüzgârla uçarak havayı kirletmekte ve alkali içeriği sorunu büyütmektedir. Bu sorun yeniden yeşillendirme veya periyodik sulama ile önlenmelidir (Yalçın, 1995).

Son yıllarda çevre kontrolü hizmetlerinin göz ardı edilemeyeceği ve bütünüyle ele alınması gerektiği açıkça görülmektedir. Yaşadığımız atmosferin kirlenmesi; yer kabuğunda, su ve hava da yer alan proseslerin özelliklerinin bilinmesiyle ve karşı tedbirler alınmak suretiyle kontrol edilebilir. Bu tür düşünce şekli alümina üretimi ve özellikle kırmızı çamur depolama sorununun çözümü içinde benimsenmelidir. Kırmızı çamurun teknolojiye ve depolamadaki davranımını tayin eden karakteristikleri, proses teknolojisinden ziyade boksitin kalitesiyle belirlenir. Bununla beraber, çeşitli çözünürleştirme katkı maddelerinin ilavesiyle, zayıf çökme ve sıklık özellikleri gösteren kırmızı çamurların elde edildiği bazı boksitlerin teknolojik davranımlarında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Aynı gelişmeler depolama alanında da mevcuttur ancak henüz ispat edilememiştir. Birkaç alümina fabrikasında kırmızı çamur kurallara uygun olarak deniz altında depolanır. Kırmızı çamur en yaygın yöntemde karada ve geçirgen olmayan bir alanda suni

göletlere depolanmaktadır. Bir süre sonra, göllenmiş saha görsel kirlenmeyi gidermek için yeniden eklenebilir. Kırmızı çamur kullanımları için çeşitli araştırma ve geliştirmeye büyük bir çaba harcanmış olmasına rağmen bunların hiçbiri ticari bazda önemli miktardaki kullanıma ümit vermemektedir (Akıncı, 2004). Denizde depolama sorunu yalnızca ekonomi bazına göre halledilemez. Deniz dibi test sonuçlarına göre dipteki depolama sahasının uzun bir süre sonunda biyolojik dengeyi olumsuz yönde etkileyip etkilemediği konusunun detaylı olarak araştırılması gerekmektedir (Yegen, 2002).

6.TAGUCHI YÖNTEMİ

Taguchi, geliştirdiği ortogonal dizinler sayesinde yapılacak olan deneyleri önemli ölçüde azaltmış, bu da zaman ve maliyet kaybının artmasını engellemiştir. Taguchi yönteminin en büyük avantajı yöntemin kolay uygulanabilir ve maliyet etkin bir yöntem olmasıdır.

Taguchi yöntemi, parametre tasarımı, sistem tasarımı ve tolerans tasarımı üzerine kurulmuş bir deney tasarım ve optimizasyon yöntemidir. En yaygın olarak, kalite güvence sistemleri kapsamında toplanan verilerin, istatistiksel analizinde kullanılmaktadır. Bu yöntem kendi adı ile anılan Dr. Genichi Taguchi tarafından geliştirilmiş olup Taguchi'ye göre bir ürünün kalitesinin, söz konusu ürünün geliştirilmesi sonucunda oluşmaktadır. Ürünün arzulan özellikleri, ürün kalitesini belirlediğinden, bu özellikler tasarım aşamasında ortaya konmalı ve böylece arzu edilen performansta ürünlerin üretilmesi sağlanmalıdır (Taguchi vd. 2005). Taguchi'nin deney tasarım yöntemi, farklı parametrelerin farklı seviyeleri arasından optimum kombinasyonu belirlemek için oldukça yararlı bir yöntemdir. Her bir parametrenin, her bir seviyesini içeren tüm kombinasyonlar için oldukça fazla deneysel çalışma yapılması gereken durumlarda, Taguchi yöntemi kullanılarak, çok daha az sayıda deneysel çalışma ile sonuca ulaşmak mümkün olmaktadır. Taguchi deneysel tasarım metodunda geliştirilen metodoloji üç temel kavramdan oluşur bunlar; sistem tasarımı, parametre tasarımı ve tolerans tasarımıdır (Gokce ve Tasgetiren 2009).

Sistem tasarımı: Sistem tasarımı bu metodun ilk adımıdır. Bu adımda eldeki bütün materyaller değerlendirilir, aynı zamanda mevcut teknolojik yenilikler araştırılır ve sistemde kullanılabilirliği üzerine fizibilitesi yapılır. Bu adımda amaç, en az maliyetle en iyi ürün tasarımı ve maksimum müşteri memnuniyetidir.

Parametre tasarımı: Süreç (proses) yenilemesi ve iyileştirmesinin en önemli adımı parametre tasarımıdır. Bu adımda üretilecek olan ürünün yada geliştirilecek olan ürünün özelliklerinin en iyi seviyeye getirilebilmesi için üretimde kullanılan parametrelerin iyileştirilmesi sağlanır. Parametrelere en iyi seviyeler seçilir. Üretim esnasında ürünün kalitesini olumsuz etkileyecek kontrol edilemeyen etkiler belirlenir. Bunlara kontrol edilemeyen parametre adı verilir bu parametrelerin etkileri minimize edilir. Bu adımda parametreler bloklanırken Taguchi'nin geliştirmiş olduğu ortogonal diziler kullanılır. Aynı zamanda sinyal gürültü oranı (S/N) analizi ile hesaplama yapılabilir. Parametreler belirlendikten sonra Taguchi ortogonal dizisinden bir dizi seçmek gerekmektedir (Gokce ve Tasgetiren 2009).

Tolerans tasarımı: Tolerans tasarımında parametre belirleme çalışmaları sonucu istenilen hedefe ulaşılmadığı durumda yapılan ilave çalışmalardan ibarettir. Bu aşamada gözlenen değerlerden faydalanılarak ürünün hedef değerden sapma göstermesinin getirdiği kayıplar bulunur ve bu sapmalar azaltılır. Taguchi kayıp fonksiyonu olarak bilinen ve aynı zamanda sinyal-gürültü oranı (S/N) fonksiyonu olarak da ifade edilen üç farklı amaca uygun fonksiyon vardır (Gokce ve Tasgetiren 2009). Taguchi yönteminde istatistik bir yöntem ile deney tasarımı

yapılmaktadır. Taguchi yöntemi sayesinde belli güven aralığında optimum sonuca ulaşmak için gerekli deney sayısı oldukça azalır (Sigmond ve diğer, 1979). Taguchi deney tasarımı elde edilen deney sonuçları sinyal-gürültü (S/N) oranlarına çevirerek değerlendirir. Taguchi Deney Tasarımı metodunda kalite karakteristiklerinin ölçülmesinde ve değerlendirilmesinde kullanılan ölçüt, ölçülmek istenen sinyalin (S), gürültü faktörüne (N) oranıdır. Sinyal değeri sistemin verdiği ve ölçülmek istenen gerçek değeri, gürültü faktörü ise ölçülen değer içerisindeki istenmeyen faktörlerin payını temsil eder". Deney sonuçları S/N oranına çevrilirken hedefe göre, *Büyük değer daha iyi, Küçük değer daha iyi, Normal değer daha iyi* şeklinde hesaplanır. Hangi hedef kullanılırsa kullanılsın sonuçta elde edilen en büyük S/N oranı en iyi sonuçtur. Bunun yanı sıra yapılan ANOVA analizi ile hangi faktörün deney sonucunu % kaç etkilediği belirlenir. Ayrıca ANOVA analizi ile sonuçların güven seviyesi de belirlenir (Savaşkan ve diğer, 2004).

6.1.Taguchi Deney Tasarımı

Taguchi Yöntemi ile hedef değerler veya tahmin edilen değerler, kontrol edilebilen parametreleri ve seviyelerini içeren ortogonal dizinler ile belirlenmektedir. Seçilen ortogonal dizini ile oldukça az sayıda deney veya çalışma yapılarak parametrelerin sonuca etkileri araştırılabilmektedir. Ayrıca bu yöntem ile yapılmamış olan diğer deney sonuçları ile maksimum ve minimum değerler de tahmin edilebilmektedir. Taguchi yöntemi, son yıllardaki bilgisayar teknolojisindeki hızlı ilerlemelerin sonucunda, çeşitli bilimsel araştırmalarda, endüstri ürünleri tasarımlarında ve deney tasarımlarında kullanılmaktadır.

Ortogonal dizilerin iyi bilinen özelliklerinden ilki tam faktöriyel özelliğe sahip olmasıdır. En az iki veya daha fazla parametre ve bu parametrelere ait en az iki veya daha fazla seviyelerin bulunduğu deneylerde seviyelerin birbiri ile çarpımları ile oluşan kombinasyonudur. Deney optimizasyonunda parametre ve bu parametrelerin seviyeli değerleri için $\text{seviye}^{(\text{parametre})} = \text{deney sayısı}$ dır. Örneğin 4 parametrelili ve bu parametrelerin 5 seviyeli bir deney optimizasyonunda $4^5=1024$ deney yapılması gerekir. Ancak 4 parametrelili ve bu parametrelerin 5 seviyeli deney optimizasyonu Taguchi deney tasarımı ile yapılırsa 16 deney yapmak yeterlidir. Taguchi deney tasarımına (tam faktöriyel) göre 10 parametrelili ve her parametrenin 3 seviyeli değerleri için $3^{10}=59049$ deneyin yapılması gerekmektedir. Bu deney tasarımı için ortogonal dizi seçimi ile yapılacak olursa sadece 27 deney ile optimum sonuca ulaşılabilir. Burada deney sayısı oldukça azalmasına rağmen istatistiksel sonuçlara bakıldığında ortogonal dizi kullanımı ile istenen optimum sonuçlara ulaşılabilir.

6.2. Proses Parametre Tasarımı

Kontrol edilebilen imalat proses parametreleri (hat hızı gibi çeşitli hızlar, fırın sıcaklığı gibi çeşitli sıcaklıklar, çeşitli basınçlar ve çeşitli süreler) için optimal düzey ve ayarların belirlenmesi anlamında kullanılmaktadır. Her iki parametre tasarımında amaç, üründe ve proseste, varyasyon oluşturan ve kontrol edilemeyen parametrelere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin (parametrelerin) değerlerini optimal seçerek, ürün ve prosesteki varyasyonu en aza indirmektir. Taguchi bu amaçla yapılan ürün ve proses tasarımına robust tasarım demektedir. Burada robust, kontrol edilemeyen faktörlere, örneğin nem, toz, ısı gibi çevre koşullarına, müşteri kullanımındaki farklı uygulamalara ve malzemedeki farklılıklara karşı duyarsız olan yani onlardan etkilenmeyen, ürün ve proses kullanılmaktadır.

Ürün ve proses parametre tasarım aşamalarında, optimal değerlerin belirlenmesini ve optimal ayarların yapılmasını gerektiren çok faktör vardır. Üstelik bu faktörlerin birçoğu birbirleriyle etkileşim durumundadır. Bu kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörlerin, ürün ve ürünün performansına olan etkilerinin birlikte belirlenmesi için en etkin yöntem istatistiksel deney tasarımıdır. Deney tasarımı aracılığıyla, birçok faktörün ürün üzerindeki etkisini ekonomik olarak (düşük maliyetle) belirlemek ve varyasyon yaratan parametrelere karşı önlemleri, tasarım aşamasında almak mümkün olmaktadır. Dolayısıyla, Taguchi'nin off-line kalite kontrol sistemi içinde en önemli kalite sağlama yöntemi deney tasarımıdır (Sirvanci, 1997).

Taguchi Yöntemi, ürün ve prosesteki değişkenliği en aza indirmeye çalışan bir deney tasarımı yöntemidir. Değişkenliği oluşturan ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin düzeylerinin en uygun kombinasyonunu verir. Orjinal Taguchi tekniğinde ürünün tek bir kalite karakteristiği en iyilenmeye çalışmaktadır. Ancak gerçek hayatta ürün geliştirme aşamalarında çoğu zaman birden çok sayıda yanıt değişkeninin eşzamanlı en iyilenmesi problemi ile karşı karşıya kalınır. Çok yanıtli deneylerde yanıt değişkenlerinin tek tek ve diğerlerinden bağımsız bir şekilde incelenmesi sorunlara yol açtığından eş zamanlı en iyilenmesi istenir ki veya daha fazla kalite karakteristiğini eş zamanlı iyileştirilmesi ile ilgili geliştirilen yaklaşımlarda çoğunlukla farklı kalite karakteristiklerinin farklı önceliklere sahip olması durumunda ağırlıklandırma istenmektedir. Bu işlem uzman kişilerin deneyimlerinden veya çeşitli yöntemlerden yararlanılarak yapılabilmesine rağmen, genellikle birinci yolun tercih edildiği görülmektedir (Baynal, Boran, 2006).

Profesör Taguchi deney içindeki değişkenliği azaltmak amacıyla, deney tasarımında performans kriteri olarak kullanılmak üzere, sinyal/ gürültü oranı olarak adlandırılan bir kriter geliştirmiştir ve problemin amacına göre farklı sinyal gürültü oranları ile sınaama yapmıştır. Deneylerin sonuçları birden çok koşul içerdğinden, standart bir analiz olan ortalama sonuçların kullanımı yerine sinyal- gürültü oranının, S/N kullanılması tercih edilir. Bir deneysel tasarımda incelenen ürünün bir faktöre bağılı olarak kalite özelliğindeki değişim istenen etkinin “sinyali” olarak adlandırılır. Ama bir deney gerçekleştirildiğinde tasarıma tabi tutulmamış, sonucu etkileyebilecek

olan bir çok dış faktör olabilir. Bu dış parametreler gürültü parametreleri olarak adlandırılır ve çıktı üzerindeki etkilerine “gürültü” adı verilir. Sinyal-gürültü oranı (S/N) kontrollü bir şekilde araştırılan kalite özelliğinin, kontrol altında olmayan ama sonucu etkileyen dışsal parametrelere (gürültü) karşı duyarlılığını ölçer. Basit olarak tanımlamak gerekirse S/N ortalamanın standart sapmaya oranıdır. Genel olarak herhangi bir deneyin amacı sonuç için en yüksek sinyal-gürültü oranına ulaşmaktır. Yüksek bir sinyal-gürültü oranı sinyalin gürültü parametrelerinin rassal etkilerine karşı daha yüksek olduğunu gösterir. Ürün tasarımı ya da proses operasyonu yüksek bir sinyal-gürültü oranında kararlıysa her zaman optimum kaliteyi ve minimum varyansı verir (Kasapoğlu, 2007).

Taguchi yöntemi ile çözünme optimizasyonu konusunda bir çok araştırma yapılmıştır. Abali ve arkadaşları (2011) dolomit cevherinin hidroklorik asit çözeltilerinde liç işleminin optimizasyonunu çalışmışlardır. Copur ve arkadaşları (1997) stibnitin HCl asit çözeltilerinde çözünmesini optimum koşullarını belirlemişlerdir. Copur ve arkadaşları (2004) kavrulmuş çinkosülfat sülfirik asit çözeltilerinde çözünmesini optimum koşullarını belirlemişlerdir. Yartasi ve arkadaşları (1999) bakır cevherinin NH_3 çözeltilerinde çözünmesini optimum koşullarını belirlemişlerdir.

7.BOKSİT VE KIRMIZI ÇAMUR ÇALIŞMALARI

Kırmızı çamur, Avrupa Birliği (Commission Decision 2000/532/EC) tarafından zararsız atık (nonhazardous waste) olarak sınıflandırılmıştır. Fakat kırmızı çamurun küçük tane boyutu, yüksek alkalinitesi ve çok miktarda olmasından dolayı kırmızı çamuru depolama problemlerine yol açmıştır. Macaristan'da Ekim 2010 da kırmızı çamur barajının yıkılması ve çevreye dökülmesi felaketi, kırmızı çamur depolama probleminin büyüklüğünü göstermiştir. Bu nedenle kırmızı çamurun depolanması yerine tekrar kullanımı güncelleştirilmiştir (Balomenos ve diğer, 2012). Kırmızı çamurun değerlendirilmesi üzerine çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Kırmızı çamurun % 90'ının 10 mikronun altında tane boyutuna sahip olması, değerlerin kazanımı açısından gravitasyonel, magnetik ve boyutsal ayırmaların etkili olmadığı önceki çalışmalarda saptanmıştır (Yalçın, 1995).

Kırmızı çamurun toplu değerlendirilmesini hedef alan sinter ya da izabe yöntemiyle pik demir üretimi ve cürufun işlenmesi yolu dışında pek çok değerlendirme seçenekleri vardır. Bunların başlıcaları kırmızı çamurun,

- a) Atık su ve gaz arıtımı için adsorban,
- b) Vanadyum içeren konverter cürufalarının yükseltgen kavrulmasında inert katkı maddesi,
- c) Kauçuk endüstrisinde dolgu maddesi,
- d) Aşındırıcı,
- e) Seramik yer karosu pigmenti,
- f) Çimentoya katkı maddesi,
- g) Yapay agregat ham maddesi,
- h) Kömürün sıvılaştırılmasında katalizör,
- i) Radyoaktif atıkların giderilmesinde ham madde, Karayolu yapımında yatak malzemesi,
- j) Hafif inşaat malzemesi ve ısı izolasyon malzemesi olarak,
- k) Ekilebilir toprak ıslahında kullanımlarıdır

Çok çeşitlilik gösteren bu uygulama alanlarının ortak özellikleri, kırmızı çamurun içerdiği bütün değerlerin bir arada kazanımına olanak vermemeleridir. Bu nedenle son yıllarda giderek önem kazanan çözüm şekillerinden biri, kırmızı çamuru sinter ve izabe işlemleriyle pik demire indirgeyerek demiri kazanmak, izabe sırasında cürufa geçen alümina, sodyum oksit, titan dioksit, zirkonyum, uranyum, toryum ve nadir toprak metallerini iç işlemleri, hidrolitik çöktürme, klorinasyon, kristalizasyon ve sıvı –sıvı ekstraksiyonu gibi çeşitli yöntemlerle elde etmektedir. Sayılan bu maddeler alındıktan sonra cürufun iç artığı gübre, çimento vb. yapımında kullanılmaktadır.

Kırmızı çamurdan öncelikle demir ve alüminyum değerlerinin kazanımı için önde gelen iki yol; karbon – kireç – soda sinterleme prosesi ve kok–kireç taşı ile yapılan elektrik ark fırını izabe prosesidir. Bu proseslerin yatırım maliyetlerinin ve enerji tüketimlerinin yüksek olması bir

dezavantajdır. Kırmızı çamurun mevcut demir yataklarının içerdiği demir tenöründen (% 50) daha düşük demir tenörüne sahip olması ve proseslerin sahip oldukları dezavantajlar nedeni ile kırmızı çamurdaki demir bileşeninin eldesi yönündeki çalışmalar bugün için ekonomik değildir. Dünya hammadde kaynaklarının devamlı azalması kırmızı çamuru değerli maddelerin elde edilebileceği alternatif bir kaynak olarak sürekli gündemde tutmaktadır.

Kırmızı çamurun değerlendirilmesi; çevre kirliliğinin önlenmesi, depolama sorununu ve maliyetini düşürmesi, çok çeşitli uygulama alanlarına alternatif bir hammadde kaynağı olması açısından büyük önem taşımaktadır. Geliştirilen pek çok proses ekonomik olmadığı için uygulama imkanı bulamamışsa da araştırmalar halen sürmektedir (Yalçın, 1995).

Kırmızı çamur yol inşaatında dolgu maddesi olarak çok iyi bir şekilde kullanılabilir. Vaw (GFR) ile Building Material Research Institutü birlikte 1972'ye kadar bu şekilde 30.000 m² deneme yolu inşa etmiştir.

Başka bir çalışmada kırmızı çamurun % 40 – 45 dikalsiyum silikat içeriği nedeni ile yapıştırıcı özelliğine sahip olduğu, ayrıca yüksek sıkıştırılabilirlik, düşük geçirgenlik ve yüksek çimentolaşma özelliklerine sahip olduğu belirtilmekte, aynı zamanda uzun süre bekletmenin özelliklerini etkilemediği ve şehirlerarası yol inşaatı için tavsiye edilmektedir (Yegen, 2002).

Kırmızı çamurun hafif yapı malzemesi ve ısı yalıtım maddesi üretiminde kullanılması amacı ile bazı çalışmalar yapılmıştır. Kırmızı çamurdan tuğla yapım tekniği üzerinde ilk kez Almanya'da çalışılmıştır. Metot, bir tuğla fabrikasında yıllardan beri uygulanmaktadır. Tuğlaların mukavemeti normal yollarla yapılanlarıkinden fazla olup, yüksek binaların inşaatında bile kullanılabilir (Gözmen ve diğer, 1983).

Kırmızı çamurun tane boyutu ve içerdiği fazı oluşturan bileşiklerde dikkate alınarak, bu atığın yapı malzemesi olarak kullanılabileceğinden yola çıkılarak yapılan çalışmalarda kırmızı çamurun tek basına veya katkı malzemeleriyle birlikte tuğla, kiremit ve seramik malzeme üretimine uygunluğu araştırılmıştır (Kara ve diğer, 1995).

Kırmızı çamurun kimyasal analizinde bulunan ve sinterleme sonrası camsı faz oluşturan SiO₂, CaO, Na₂O gibi oksitleri içermektedir. Bu özellik kırmızı çamurdan sağlam yapılı seramik yapılabileceğini göstermektedir. Yüksek orandaki amorf malzemenin mukavemeti düşüreceği düşünülebilir, fakat amorf hematit ısıtma ve soğutma aşamalarında kristallenir.

Kırmızı çamurun seramik üretiminde değerlendirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, kurutulmuş ve 1mm'lik elekten elenmiş numuneden özel kalıp kullanılarak dikdörtgen prizma şeklinde ve 5x10x60 mm ebatlarında çubuklar hazırlanmıştır. Çubuklar hidrolik preste 32 kg/cm² basınçta ve oda sıcaklığında preslenmiştir. Bu şekilde hazırlanan ve etüvde 105 °C'de bir gece bekletilen numuneler elektrik ısıtmalı fırına konulmuştur. Fırının saatte 300 °C artış hızı ile istenen sıcaklığa ulaşması sağlanmıştır. Pişirme sıcaklığı 950-1150 °C' arasında 50 °C lik aralıklarla değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar numunenin basma mukavemetinin 1050 °C'ye kadar

değişmediğini bu sıcaklıktan itibaren mukavemetinin hızla artarak 90-135 MN/m² arasında değiştiğini göstermektedir (Kara ve diğer, 1994).

Kırmızı çamurun gazlardan ve sıvılardan S, SO₂, H₂S giderilmesi işlemlerinde gaz temizleme maddesi olarak ve sulardan arsenik giderilmesinde kullanılması amacıyla yapılan çalışmalarda vardır.

Kauçuk endüstrisinde kırmızı çamurun dolgu maddesi olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Fanke ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada 1 kg kırmızı çamurun kurutulduktan sonra 6,35 kg % 6,3'luk sulu HCl ile 90°C'da 30 dakika süreyle ısıtılmıştır. Meydana gelen atıktan ısıtma ile Fe₂O₃ pigmenti hazırlanmıştır. Pigmentin süzülerek ayrılmasından alümina, silikat ve az miktarda Fe₂O₃ içeren filtrat ise 110 °C'de kurutulmuş ve öğütülerek kauçukla karıştırılmış ve güçlendirilmiş kauçuk üretilmiştir.

Kırmızı çamur ile doymamış poliestерler, stiren ve sisal elyafından polimerizasyon ile fiziksel özellikleri kuvvetli bir malzeme Yuan H. C. ve diğerleri tarafından 60 Co radyasyonu ile hazırlanmış ve bu malzemenin boru yapımında, depo kaplamasında vs. kullanılabileceği söylenmiştir (Gözmen ve diğer, 1983).

Günümüzde yaygın olarak kullanılan bu yöntemde boksit, ısı ve basınç altında NaOH veya Na₂CO₃ ile reaksiyona tabi tutulur ve sodyum alüminat çözeltisi elde edilir. Cevherdeki demir, titanyum ve kalsiyum oksitler bazik çözelti ile reaksiyona girmezler ve kalıntı olarak kalırlar. Silika ise kısmen reaksiyona girer ve sodyum alüminyum silikat bileşiği oluşturur. Dolayısı ile cevherin silika içeriğine bağlı olarak bir miktar alkali ve alümina kaybı söz konusudur. Bu nedenle bazik yöntemlerde cevherin silis modülü (MSi = % Al₂O₃ / % SiO₂) çok önemlidir. Düşük silikalı cevherler için "Bayer prosesi", yüksek silikalı cevherler için "Deville – Pechiney prosesi" olmak üzere iki tip bazik yöntem dünya da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak birde Bayer prosesi ile Spekani (Sinter) prosesinin birlikte tatbik edildiği "Kombine prosesi" mevcuttur. Kırmızı çamur, Bayer prosesi ile alümina üretimi sırasında oluşan atıktır. Üretime giren boksit cevherlerinin yaklaşık % 35 - 40'ı kırmızı çamur olarak atığa geçmekte ve daha sonra yıkanarak atık barajına pompalanmaktadır (Göral, 1999).

Kırmızı çamur yaklaşık %37.67 Fe₂O₃, %5.55 TiO₂, %20.42 Al₂O₃ içermektedir. Bu metallerin geri kazanımı amacıyla çeşitli geleneksel yöntemlere (fiziksel, pirometalurjik, hidrometalurjik) dayalı çözümler önerilmektedir.

Li Zhong ve arkadaşları (2009) %45 NaOH çözeltisinde katı sıvı oranı 0,9 olacak şekilde 200°C de 3,5 saatte kırmızı çamuru çözmüşler %87,5 verimle Alümina(Al₂O₃) kazanılmıştır. Agatzini-Leonardou ve Arkadaşları (2008) kırmızı çamurda H₂SO₄ liçi ile atmosfer basıncında %64,5 verimle TiO₂ kazandıklarını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada optimum koşullar olarak 6N H₂SO₄, 60 °C , %5 katı olarak tespit edilmiştir. Balomenos ve arkadaşları (2012) konferansında ki sunumlarında Elektrik arkının tozu ile kırmızı çamuru Carbothermic reduction yöntemi ile dökme demir elde etmiştir. 1540 °C ergitilerek curuf dökme demir elde edilmiştir. Tinkılıç ve

[Erdem \(1996\)](#) kırmızı çamur içerisindeki Fe, Al, Na, V ve Ti gibi kıymetli maddeleri, sülfürik asit kullanılarak 170 °C 'de 3 saat süreyle liç yapmışlardır. Bu çalışmada % 86 verimle $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ şeklinde ayrıldığı belirtilmiştir. Demir oranı düşük (%38,57 Fe_2O_3) olması sebebiyle pik demir üretimi için uygun olmayan kırmızı çamurun $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ üretiminde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Kılınç ve arkadaşlarıyla kırmızı çamur atığının renkli beton üretiminde pigment olarak kullanılabilirliği ve betonun renklendirme özelliklerine etkisi incelenmiştir. Kırmızı çamurun pigment olarak kullanımına yönelik kalsinasyon çalışmaları (600-800°C) ve kalsinasyonun renklendirme özelliklerine etkisi renk ölçümü ile belirlenmiştir. Kırmızı renkli parke taşı elde edilmiş ve kırmızı çamurun parke aşını renklendirme özelliği, geleneksel pigmentlerle kıyaslanmıştır. Kırmızı çamurun renkli beton üretiminde değerlendirilmesini amaçlayan bu çalışma ile beton endüstrisi için yeni bir katkı elde edilerek, çevresel ve diğer zararlı etkilerinin giderilmesi hedeflenmiştir. Parketaşı üretiminde kırmızı çamur renklendirici olarak kullanıldığında, kırmızı çamurla üretilen ürünlerin, yarma dayanımı, aşınma, ve su emme gibi mekanik özelliklerinde herhangi olumsuz bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

Boksitler ve oldukça karışık birleşmiş kıl tasları, ısısal işlemde ve organo alüminyum bileşikli işlemde sonra etilenin polimerizasyonundan dolgu ve katalizör olarak kullanılabilirliği belirlenmiştir. Kırmızı çamur, asidik iyon değiştirme işleminden sonra oldukça etkili dolgu ve katalizör olmaktadır. Kırmızı çamurdan manyetik demir konsantresi hazırlama ile ilgili bir çalışmada demir mineralleri ıslak ve titreşimli bir meyilde manyetik ayrıştırma ile kırmızı çamurdan ayrıştırılmıştır. Kırmızı çamur, % 13 Fe_2O_3 içeren pişirilmiş boksitin Bayer işlemine tabi tutulması ile elde edilmiştir.

Kırmızı çamura sıvılaştırılmış yatak kömür külü ilavesi ile şekillendirme, sinterleme, sırlama ve sır tabakalarının pişirilmesi ile suni mermer imali yapılmıştır.

Kırmızı çamur dolgulu PVC üretimi ile ilgili yapılan bir çalışmada özel kompozisyon, 150 – 170 °C altında %70 – 75 oranında PVC, %20 – 25 oranında kırmızı çamur ve %5 – 10 oranında plastikleştiricinin karıştırılması ile hazırlanmıştır. Kırmızı çamur partiküllerinin karışıma bir direnç sağladığı tespit edilmiştir. Kırmızı çamur altın cevherlerinin hazırlanmasında da kullanılmıştır. Altının siyanürizasyonunda bir pH modifikatör olan boksit atık kırmızı çamurunun rölatif etkinliği araştırılmıştır. Sonuçta kırmızı çamurun altın madeni cevherinin pH'sını modifiye etmekte çok etkili olduğu görülmüştür. Altın ihtiva eden bir kırmızı çamur kolaylıkla ayrıştırılabilir ([Göral, 1999](#)).

Gaz temizleyici pastası (Lux-paste) da kırmızı çamurdan yapılabilir. Bir Alman firması, su temizleme işlemi için kırmızı çamur kullanarak flokülant üretimi üzerinde çalışmıştır. "Ferriflac" diye bilinen bileşik demir ve alüminyum sülfatlardan oluşur. Katkıların negatif yüklü moleküllerini, pozitif yüklü yüksek moleküllü metal hidroksit kompleks bileşikler, tutarak sudan ayırır. Yüksek titan içeren kırmızı çamurların işlenmesiyle pigmentler üretilir. Ayrıca kırmızı çamur

kullanılarak adsorplayıcı, katalistlerin üretimi için de araştırmalar gelişme safhasındadır (Özgün, 2001).

8.MALZEME VE YÖNTEM

8.1.Numunenin Temini Ve Hazırlanması

Kırmızı çamur Konya Seydişehir ETİ Alüminyum AŞ'den alınmıştır. Numune çeneli kırıcıda kırılmıştır. Kırılmış numune disk değirmende 500 mikrometre tane boyutu altına öğütülmüştür. Kullanılan Sodyum hidroksit (NaOH) %99 saflıkta ve granül halindedir. Bu çalışmada deiyonize saf su kullanılmıştır.

Numunenin kimyasal analizi XRF (Thermo Scientific Advant' X ARL) cihazı ile yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 6 da verilmiştir.

Çizelge 6. Boksit Atık Kimyasal Analizi (MTA XRF)

Bileşim	Yüzde
Fe ₂ O ₃	38,8
Al ₂ O ₃	16,8
SiO ₂	15,8
Na ₂ O	11,4
TiO ₂	4,4
CaO	2,2
MgO	0,4
K ₂ O	0,4
MnO	0,1
P ₂ O ₅	0,1
KK	9,2
DİĞER	0,4
Toplam	100

Klasik liç deney düzenek malzemeleri: 150 mikrometre altına öğütülmüş boksit atık, %99 saflıkta sodyum hidroksit (NaOH), Saf Su, IKA RW 20 dijital Karıştırıcı, dijital termometre, Kronometre, Sartorius analitik terazi (0,1mg hassasiyet), Memmert 12 L su banyosu, üç boyunlu 500 mL cam reaktör, spiral kondenser, mavi renkli süzgeç kağıdı, kantitatif huni, 100 mL balon joje, ICP OES Cihazı.

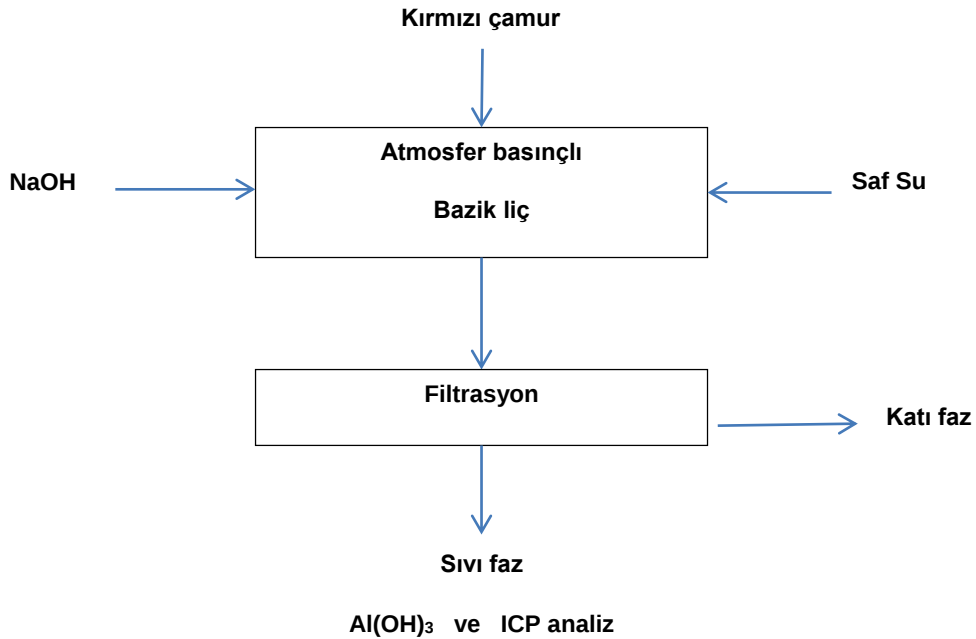
8.2.Yöntem

Kırmızı çamur atık numunesi 20 kg civarında Seydişehir'den katı parçalar olarak laboratuvara getirildi. Numune, çeneli kırıcıda kırıldı, laboratuvar disk değirmende 500 mikrometre altına öğütüldü. Cevherin karakterizasyonu XRD (PANalytical) cihazı ile içerisindeki mineraller ve ICP (Perkin Elmer) cihazı ile oksitlerin yüzde bileşimleri belirlendi.

8.3.Klasik Liç Deneyleri

İlk olarak su banyosunu deneyin yapılması gereken sıcaklıktan birkaç derece fazla olarak ayarlanır ki reaktör kabımızın sıcaklığı istenilen değere ulaşsın.

Üç boyunlu reaktör kabımız su banyosuna yerleştirildi. Birinci boynuna buharlaşmayı önlemek için spiral kondenser, ikinci boynuna dijital hız göstergeli mekanik karıştırıcı ve pervanesi takıldı. Su banyosunun sıcaklığı 70 °C ye gelince, reaktörün üçüncü boynundan 100 mL saf su konuldu. Reaktör üçüncü boynu tapa ile kapatıldı.



Şekil.2. Klasik liç deney yöntemi

Dijital daldırma termometre ile reaktördeki su sıcaklığı 70 °C ye ulaştığı zaman su banyosu ayarı sabitlendi. 0,1 mg hassasiyetteki analitik terazide 10 g NaOH tartıldı ve huni vasıtasıyla Reaktördeki 70 °C sıcaklıktaki suya eklendi. Mekanik karıştırıcı istenilen devire getirildi. Baz

özöldükten sonra içeresine 1g kırmızı çamur, analitik terazide tartıldı ve huni vasıtasıyla ilave edildi. Reaktör üçüncü boynu tapa ile kapatıldı. Kronometre ile süre başlatıldı.120 dakika sonra kronometre durduruldu. Reaktör çıkarıldı ve reaktördeki bu karışım, su trompu huni ve mavi süzgeç kağıdından oluşın düzenekte soğumadan süzöldü. Sıvı faz (süzüntü) ve kati faz olarak ayrıldı. Sıvı fazdan 2 mL pipetle alındı ve 100 mL ye tamamlanarak seyreltildi. Bu seyreltilmiş sıvı faz numune ICP OES cihazında analizi yapılarak sonuçlar kaydedildi.

Alüminyumun özünme oranı % Y dir.

$$Y = \frac{C_1}{C_o} \cdot 100 \quad (2)$$

Burada C_o numunedeki Al nin miktarı (g) ve C_1 özeltideki Al miktarıdır (g).



Şekil.3. Klasik liç deney yöntemi fotoğraf

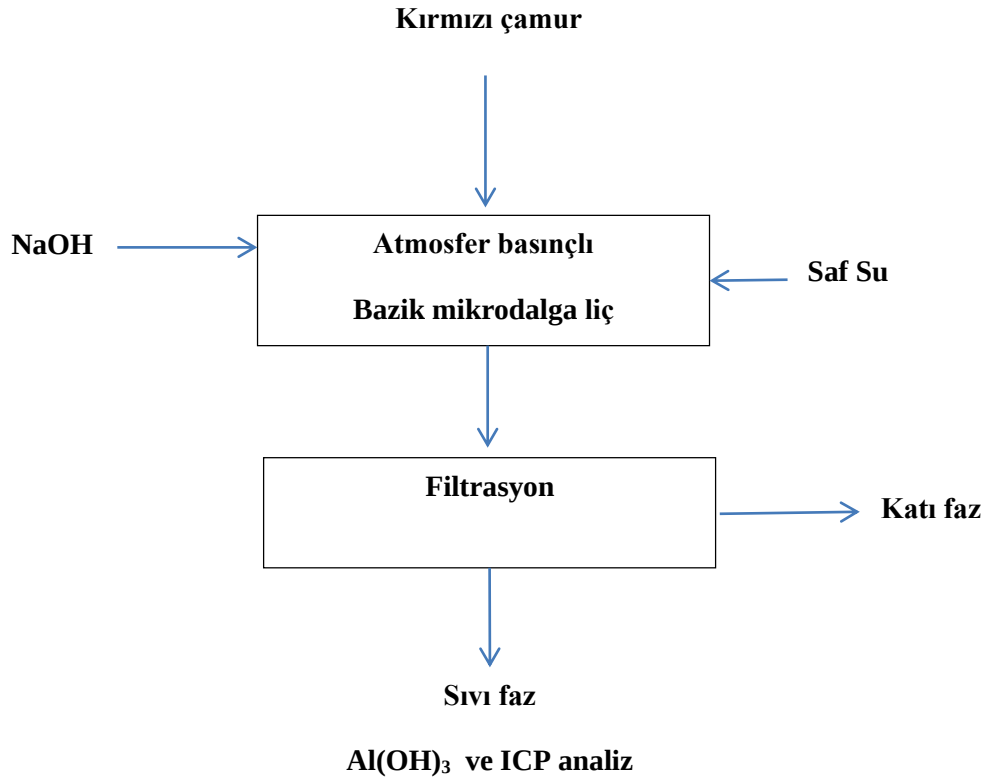
8.4.Mikrodalga Liç Deneyleri

Üç boyunlu reaktör deney düzenek bağlantıları yapıldı. Reaktörün üçüncü boyunundan 1 g numune konuldu. Bu numune üzerine 100 mL NaOH çözeltisi konuldu. Reaktör üçüncü boynu tapa ile kapatıldı. Mikrodalga fırın kronometresi ve gücü ayarlandı ve süre başlatıldı. 10 dakika sonra mikrodalga fırın durduruldu. Reaktör çıkarıldı ve reaktördeki bu karışım, su trompu huni ve mavi süzgeç kâğıdından oluşan düzenekte soğumadan süzüldü. Sıvı faz (süzüntü) ve kati faz olarak ayrıldı. Sıvı fazdan 2 mL pipetle alındı ve 100 mL ye tamamlanarak seyreltilti. . Bu seyreltilmiş sıvı faz numune ICP OES cihazında analizi yapılarak sonuçlar kaydedildi.

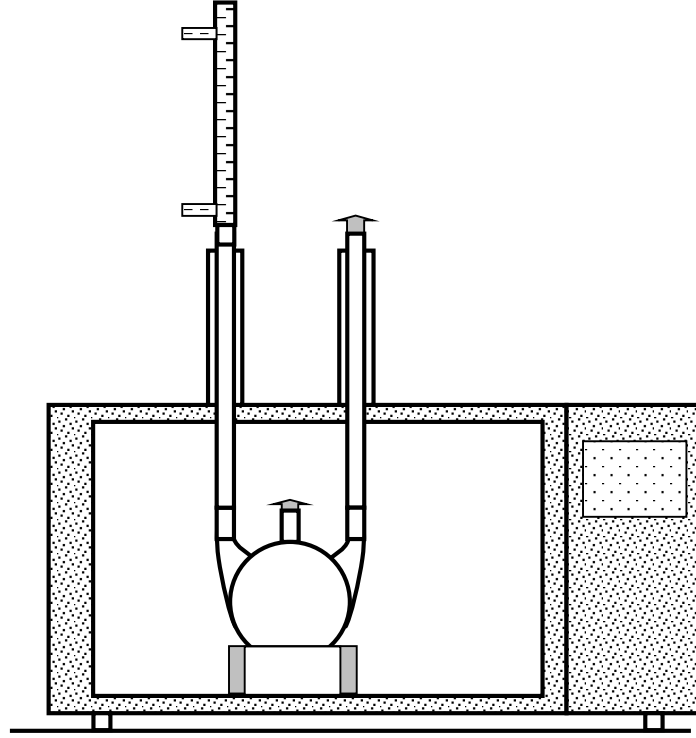
Alüminyumun çözünme oranı % Y dir.

$$Y = \frac{C_1}{C_o} \cdot 100 \quad (2)$$

Burada C_o numunedeki Al nin miktarı (g) ve C_1 çözeltideki Al miktarıdır (g).



Şekil.4. Mikrodalga liç deney yöntemi



Şekil.5. Mikrodalga Liç İşlemi Deney Düzeneği (Bayca, 2013)

8.5.Deney Parametreleri Ve Seviyeleri

Bu çalışmada parametre sayısı 5 ve seviye sayısı 4 olan deney koşulları seçilmiş ve çizelgede verilmiştir. Kırmızı çamur numunesinin sodyum hidroksit çözeltisinde çözünmesine katı sıvı oranının etkisini belirlemek için katı-sıvı oranı parametresinin seviyeleri 10–60 g/L arasındaki değerler belirlenmiştir. Numunenin çözünmesine sodyum hidroksit konsantrasyonunun etkisini belirlemek için baz konsantrasyonun parametresinin seviyeleri 2,5–10 M arasındaki değerler belirlenmiştir. Endüstriyel boyutta boksitin çözünmesi 230 °C gibi yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta yapıldığı için bu çalışmada atmosferik basınçta elde edilebilecek yüksek sıcaklık değerleri seçilmiştir. Sıcaklık parametresinin seviyeleri 70–95 °C arasındaki değerler belirlenmiştir. Numunenin çözünme süresinin etkisini belirlemek için süre parametresinin seviyeleri 1–4 saat arasındaki değerler belirlenmiştir. Numunenin çözünmesine karıştırma hızının etkisini belirlemek için karıştırma hızı parametresinin seviyeleri 200–800 rpm arasındaki değerler belirlenmiştir (Çizelge 7).

Çizelge 7. Deneysel Parametreler Ve Seviyeler

Parametreler		Seviyeler			
		1	2	3	4
Katı sıvı oranı, g/L	A	10	20	40	60
Baz Konsantrasyonu, M	B	2,5	5	7,5	10
Sıcaklık, °C	C	70	80	90	95
Liç reaksiyon süresi, saat	D	1	2	3	4
Karıştırma Hızı, rpm	E	200	500	600	800

8.6.Deney Tasarımı

Kırmızı çamur çözünme Optimum koşullarını belirlemek için Taguchi yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemde optimizasyon için yapılacak deney sayısı oldukça azdır. Deney parametrelerin etkilerini belirlemek için ortogonal dizin deney tasarımı (DOE, design of experiment) kullanılmış ve Minitab 17 yazılım programı ile hesaplanmıştır. Çizelge 8 de ortogonal dizin deney tasarımı verilmiştir. Birinci kolonda katı sıvı ayırımı, ikinci kolonda baz konsantrasyonu, üçüncü kolonda sıcaklık, dördüncü kolonda çözünme süresi ve beşinci kolonda karıştırma hızı bulunmaktadır. Bu çalışmada da kullanılan L16 ($4^5 = 1024$) 5 parametrelili ve 4 seviyeli ortogonal dizisi Çizelge 8 de verilmiştir.

Çizelge. 8. Deneysel Plan L₁₆ (4⁵) 4 Seviye 5 Faktör

Deney	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

Bu çizelge 1024 deney yerine sadece 16 deney yapılarak sonuçlar üzerinde değerlendirme yapılabilmektedir.

9.BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 9 da yapılan 16 deney koşulları ve deney sonuçları verilmiştir. Bu çizelgede Y_1 sonuçlar olarak verilen değerler deney no 1 ile 16 arası yapılmış deney sonuçlarıdır. Y_2 sonuçlar olarak verilen değerler ise 1 – 16 arası deneyler tekrar yapılmış deneylerin sonuçlarıdır. Deney bir ve deney 2 sonuçlarının aritmetik ortalaması ortalama çizelgede Y_{ort} olarak verilmiştir (Çizelge 9).

Çizelge 9. Deney Koşulları Ve Deney Sonuçları

Deney	K-S oranı, g/L	Baz kons., M	Sıcaklık °C	Liç Süresi, h	Karıştırma Hızı, rpm	Y1	Y 2	Y_{ort}
1	10	2,5	70	1	200	21,036	20,424	20,730
2	10	5	80	2	500	57,068	51,204	54,136
3	10	7,5	90	3	600	53,261	57,191	55,230
4	10	10	95	4	800	70,256	69,698	69,977
5	20	2,5	80	3	800	32,843	31,473	32,158
6	20	5	70	4	600	35,224	34,624	34,924
7	20	7,5	95	1	500	36,555	42,581	39,568
8	20	10	90	2	200	43,673	42,418	43,045
9	40	2,5	90	4	500	18,641	20,107	19,374
10	40	5	95	3	200	19,836	18,936	19,386
11	40	7,5	70	2	800	19,838	20,920	20,379
12	40	10	80	1	600	24,840	25,716	25,278
13	60	2,5	95	2	600	13,586	14,904	14,245
14	60	5	90	1	800	15,483	15,963	15,723
15	60	7,5	80	4	200	17,525	16,731	17,128
16	60	10	70	3	500	17,179	16,123	16,651

9.1.Varyans Analizi

Varyans analizi parametrelerin etkisinin önemini istatistiksel olarak belirlemek için yapılır. Varyans analizi ile F değerleri bulunur (Çizelge 10). Proses parametreleri içinde yüksek F değerine sahip bir parametre diğerlerinden daha büyük etkiye sahiptir.

A faktörünün seviyesi a , B faktörünün seviyesi b , C faktörünün seviyesi c , D faktörünün seviyesi d ve E faktörünün seviyesi e dir. Burada n deney tekrar sayısıdır. CF düzeltme faktörüdür.

$$CF = \frac{[\sum y]^2}{abcde n}$$

Çizelge 10. Varyans Analizi (ANOVA) ve F testi

Parametre	SS	Df	MS	F
A	$SSA = \frac{\sum A^2}{bcde n} - CF$	$a - 1$	$MSA = \frac{SSA}{(a - 1)}$	$\frac{MSA}{MSH}$
B	$SSB = \frac{\sum B^2}{acde n} - CF$	$b - 1$	$MSB = \frac{SSB}{(b - 1)}$	$\frac{MSB}{MSH}$
C	$SSC = \frac{\sum C^2}{abde n} - CF$	$c - 1$	$MSC = \frac{SSC}{(c - 1)}$	$\frac{MSC}{MSH}$
D	$SSD = \frac{\sum D^2}{abcen} - CF$	$d - 1$	$MSD = \frac{SSD}{(d - 1)}$	$\frac{MSD}{MSH}$
E	$SSE = \frac{\sum E^2}{abcdn} - CF$	$e - 1$	$MSE = \frac{SSE}{(e - 1)}$	$\frac{MSE}{MSH}$
Hata	SSH	$abcde(n - 1)$	$MSH = \frac{SSH}{abcde(n - 1)}$	
Toplam	SST	$abcde n - 1$		

Alt toplam interaksiyon Kareler toplamı

$$SS_{ABCDE} = \frac{\sum T^2}{n} - SSA - SSB - SSC - SSD - SSE - CF$$

Burada T sonuçların toplamı ve *n deney sayıdır.*

Hatanın karelerinin toplamı

$$SSH = SST - SSA - SSB - SSC - SSD - SSE - SSABCDE$$

MS= (mean square) ortalama kareleri, SS= (sum of square) kareler toplamı, Df= (degree of freedom) serbestleşme derecesi, F= F testi

Çizelge 9 daki veriler kullanılarak Minitab 17 software programı ile varyans analizi (ANOVA) değerleri hesaplanmıştır. Çözünme prosesi üzerine parametrelerin etkisinin önemi %95 güven seviyesinde Varyans analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 11 de verilmiştir. Boksit atığının çamurun çözünme oranına en yüksek etki katı sıvı oranı parametresidir.

Çizelge 11. Varyans Analizi (Anova), F Testi Ve Faktör Katkı Sonuçları

PARAMETRE (Faktör)	SS	DOF	MS	F	Faktör Katkısı, %
Katı-Sıvı Oranı	2910,9	3	970,31	-	67,54
Baz Konsantrasyonu	607,9	3	202,63	-	14,10
Liç Süresi	364,4	3	121,45	-	8,45
Sıcaklık	219,6	3	73,21	-	5,10
Karıştırma Hızı	207,3	3	69,09	-	4,81
Hata	0	0	-	-	-
Toplam	4310,1	15			100

Boksit atığının çözünme oranına katı sıvı oranının etkisi % 67,54 baz konsantrasyonun etkisi % 14,10 liç süresinin etkisi % 8,45, sıcaklığın etkisi % 5,10 ve karıştırma hızının etkisi % 4,81 dir. En önemli etki katı sıvı oranı parametresidir. Ancak endüstriyel boyutta işletme maliyetin düşük olması için yüksek katı sıvı oranında çalışmak gerekmektedir. Bu çalışmada yüksek liç verim ile boksit atığından alüminyum hidroksit kazanımı ancak düşük katı sıvı oranlarında mümkün olduğu sonucuna varılmıştır. En önemsiz parametreler liç suresi, karıştırma hızı ve sıcaklıktır.

9.2.Optimum Koşulların Belirlenmesi

Boksit atığının çözünme oranı çözeltide alüminyum miktarı ICP analizi ile belirlenmiş ve hesaplama çözünme oranına dönüştürülmüştür. Bu çalışmanın başarısı yüksek çözünme oranıdır. Bu nedenle büyük çözünme değeri daha iyidir.

Taguchi yöntemi ile optimum koşulları belirlemek için parametrelerin sinyal gürültü oranları aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte büyük çözünme değeri daha iyi olarak seçilmiştir.

$$SN = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum \frac{1}{Y^2} \right) \quad (1)$$

Burada büyük daha iyi performans karakteristiğidir. n verilen deney kombinasyonunda tekrarlama sayesidir, Y_i inici deneyin performans değeridir.

Minitab 17 software programı ile Çizelge 9 değerleri kullanılarak katı sıvı oranı, baz konsantrasyonu, lic suresi, sıcaklık ve karıştırma hızının etkileri grafiği çizilmiş ve Sekil.5. ve çizelge 12 de verilmiştir.

Çizelge.12. Büyük çözünme değeri daha iyi Sinyal gürültü oranları

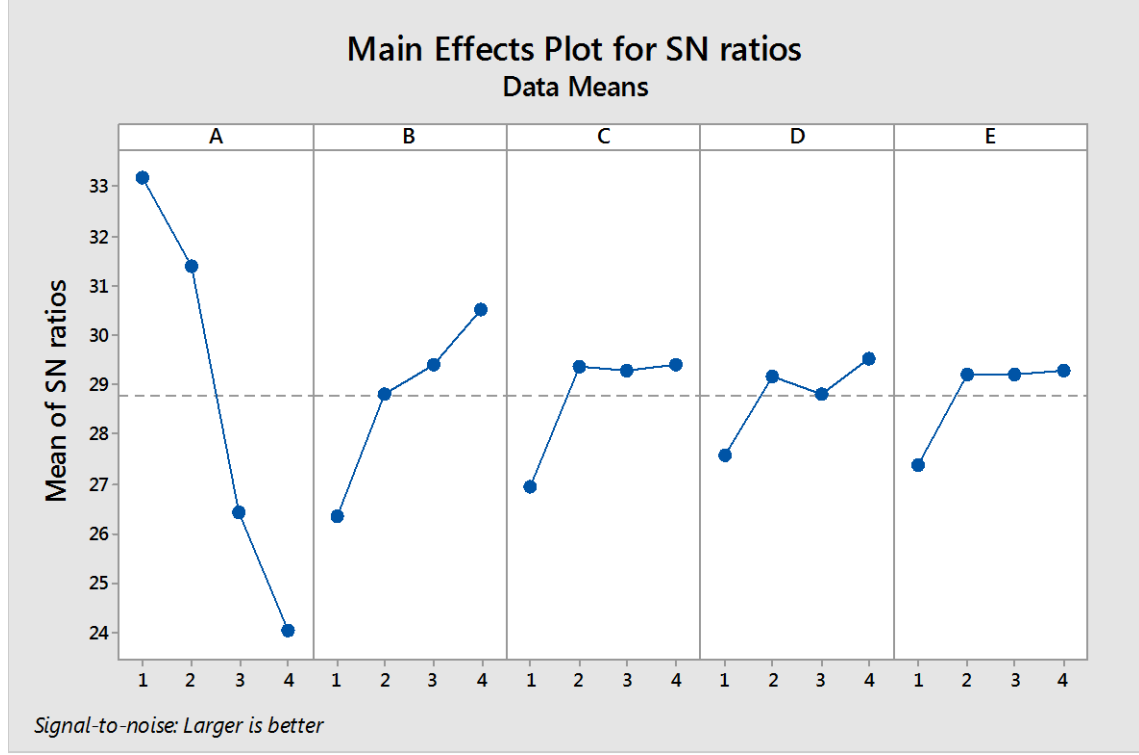
Seviye	A	B	C	D	E
1	33,19	26,32	26,95	27,24	27,36
2	31,08	28,80	29,39	29,15	28,87
3	26,43	29,09	29,30	28,79	29,21
4	24,03	30,52	29,09	29,55	29,29

9.2.1.Katı Sıvı Oranı Etkisi (A)

Katı sıvı oranı %1 değerinde maksimum SN oranı elde edilmiştir. Katı sıvı oranı % 2 sinyal gürültü oranı 31 olmasına rağmen % 6 katı oranında sinyal gürültü oranı 24 değerine kadar azalmıştır. Katı oranının artması ile sinyal gürültü oranı hızla azalmıştır.Katı-sıvı oranının artması ile alüminyum ekstraksiyonu hızla azaldığı için optimum katı-sıvı oranı 10 g/l veya 20 g/L seçilebilir. Abali ve diğer (2006) tinkalin oksalik asit çözeltilerinde çözünmesinin kinetiği çalışmasında katı oranının artması ile çözünme oranının azaldığını belirtmişlerdir. Kalsine tinkalden saf boraks pentahidrat ekstraksiyonu nun optimizasyon çalışmasında Abali ve diğer (2014) tarafından benzer bir sonuç rapor edilmiştir.

9.2.2.Baz Konsantrasyonunun Etkisi (B)

Baz konsantrasyonu 2,5 M değerinde minimum sinyal gürültü oranı (26) elde edilmiştir. Baz konsantrasyonu artması ile sinyal gürültü oranı artmış ve 30 değerine ulaşmıştır. Baz konsantrasyonunun artması ile sinyal gürültü oranı artmıştır. Baz konsantrasyonu artması ile alüminyum ekstraksiyonu hızla arttığı için optimum baz konsantrasyonu 10 M seçilebilir (Şekil 6).



A: Katı-sıvı oranı, B: Baz konsantrasyonu, C: Liç süresi, D: Sıcaklık, E: Karıştırma hızı

Şekil.6. Parametrelerin Sinyal-gürültü oranına etkileri

9.2.3. Liç Süresinin Etkisi (C)

Liç süresi 1 saatte minimum sinyal gürültü oranı (27) elde edilmiştir. Liç süresi 2 saat olduğu zaman sinyal gürültü oranı çok az artmıştır. Liç süresinin 3-4 saat arasında sinyal-gürültü oranı yavaşça artmıştır. Bu nedenle optimum liç süresi 2 saat veya 4 saat seçilebilir. benzer bir sonuç Abali ve diğer (2014) tarafından kalsine tinkalden saf boraks pentahidrat ekstraksiyonunun optimizasyon çalışmasında da rapor edilmiştir.

9.2.4.Sıcaklığın Etkisi (D)

Sıcaklık 70 °C değerinde minimum sinyal gürültü oranı (27) elde edilmiştir. Liç sıcaklığının 80 °C ye artması sinyal gürültü oranı artmış ve 29 sinyal gürültü oranı ile sonuçlanmıştır. Ancak 90 °C sıcaklıkta çok az azalmıştır. Liç sıcaklığı 95 °C sıcaklıkta yavaşça artmıştır. Bu dalgalanma nedeni ile deneyler beş kez tekrarlanmış ancak aynı dalgalanma yeni deney sonuçlarında gözlenmiştir. Bu nedenle, optimum liç sıcaklığı 80 °C seçilebilir.

9.2.5.Karıştırma Hızının Etkisi (E)

Karıştırma hızı 200 rpm değerinde minimum sinyal gürültü oranı (27) elde edilmiştir. Karıştırma hızı 200 – 500 rpm arasında yavaşça artmış ve 29 değerine ulaşmıştır. Karıştırma hızı 500 – 800 rpm arasında sinyal-gürültü oranında çok yavaş bir artma gözlenmiştir. Bu nedenle, optimum karıştırma hızı 500 veya 800 rpm seçilebilir. Benzer sonuçlar Bayca ve diğer (2014) tarafından uleksitin oksalik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği çalışmasında da verilmiştir.

9.3.Optimum Koşullardaki Deney Sonuçlarının Tahmin Edilmesi Ve Doğrulama Deneyleri

Performans değeri optimum çalışma koşulları ortogonal dizinin deneğe karakteristiği kullanılarak tahmin edilebilir (Phadke et al., 1983):

$$Y_{predicted} = \mu + \sum X_i + \varepsilon_i \quad (2)$$

Burada μ ortalama performans değerinin ortalaması, X_i inci deneyin etkisi

Güven aralığı hesaplaması (Taguchi, 1987):

$$CI = \mu \pm \sqrt{F_{\alpha;1, dfMSH} MSH \left(\frac{1+m}{N} + \frac{1}{n_i} \right)} \quad (3)$$

F test tablosundaki F değeri, α hata seviyesi, $dfMSH$ ortalama kare hatasının serbestlik derecesi, m Y_i nin serbestlik derecesi, N toplam deney sayısı, n_i doğrulama deneyindeki tekrarlaması sayısı (Taguchi, 1987):

Belirlenen optimum deney koşullarının parametre ve seviyeleri kullanılarak Taguchi yöntemi ile tahmini ekstraksiyon % Al hesaplanır. Minitab 17 software programı ile Taguchi yöntemi ile tahmini ekstraksiyon % Al hesaplanmış ve Çizelge 13 de verilmiştir. Bu optimum koşullar ve

seviyelerinde deney yapılır. Bu deney sonuçları doğrulama deney ekstraksiyon % Al olarak tabloya yazılır. Burada %95 güven aralığında çözünme oranı, Yp dir.

Bu çalışmada 10 g/L (% 1) katı sıvı oranı, 10 M (% 40) sodyum hidroksit, 80 °C sıcaklık, 4 saat çözündürme süresi ve 800 rpm karıştırma hızı koşullarında % 66,35 Al çözünme oranı elde edilmiştir. Katı sıvı oranının artırılarak yapılan çalışmada 20 g/L (% 2) katı sıvı oranı, 10 M (% 40) sodyum hidroksit, 80 °C sıcaklık, 4 saat çözündürme süresi ve 800 rpm karıştırma hızı koşullarında % 53,76 Al çözünme oranı elde edilmiştir. Katı sıvı oranının artmasıyla alüminyum ekstraksiyonu hızla azalmaktadır.

Çizelge.13. Optimum Koşullardaki Tahmini Ve Doğrulama Deney Al Ekstraksiyonu

Parametre	Durum 1	Seviye	Durum 2	Seviye	Durum 3	Seviye
Katı-Sıvı Oranı	10 g/L	A ₁	20 g/L	A ₂	20 g/L	A ₂
Baz Konsantrasyonu	10 M	B ₄	10 M	B ₄	10 M	B ₄
Sıcaklık	80 °C	C ₂	80 °C	C ₂	80 °C	C ₂
Liç Süresi	4 saat	D ₄	4 saat	D ₄	2 saat	D ₂
Karıştırma Hızı	800 rpm	E ₄	800 rpm	E ₄	500 rpm	E ₂
Tahmini çözünme oranı, Yp	% 66,35 Al		% 53,76 Al		% 49,23 Al	
%95 Güven aralığında çözünme oranı, Yp	63.03 < Yp < 69.67		51.07 < Yp < 56.45		46.77 < Yp < 51.69	
Doğrulama çözünme oranı, Yc	% 67,30 Al		% 52,62 Al		% 47, 94Al	

Çizelge 13 de durum-1 deki optimum koşullarda % 66,35 alüminyum ve durum-2 deki optimum koşullarda % 53,76 alüminyum elde edilebileceği tahmini olarak hesaplanmıştır. Bu iki durum arasında sadece katı-sıvı oranı artırılmasına ve diğer parametreler aynı kalmasına rağmen alüminyum ekstraksiyonu 10 birimlik bir düşüş gözlenmiştir. Durum-2 ve Durum-3 karşılaştırıldığında liç süresi karıştırma hızı azalmasına rağmen 4 birimlik bir azalma gözlenmiştir.

Zhong ve arkadaşları (2009) 9 g/L (% 0,9) katı sıvı oranı, % 45 sodyum hidroksit, 200 °C sıcaklık, 3,5 saat çözündürme süresi ve 0,25 CaO- kırmızı çamur oranı koşullarında % 87,8 Al₂O₃ çözünme oranı elde edildiğini belirtmişlerdir.

9.4.Mikrodalga Deney Sonuçları

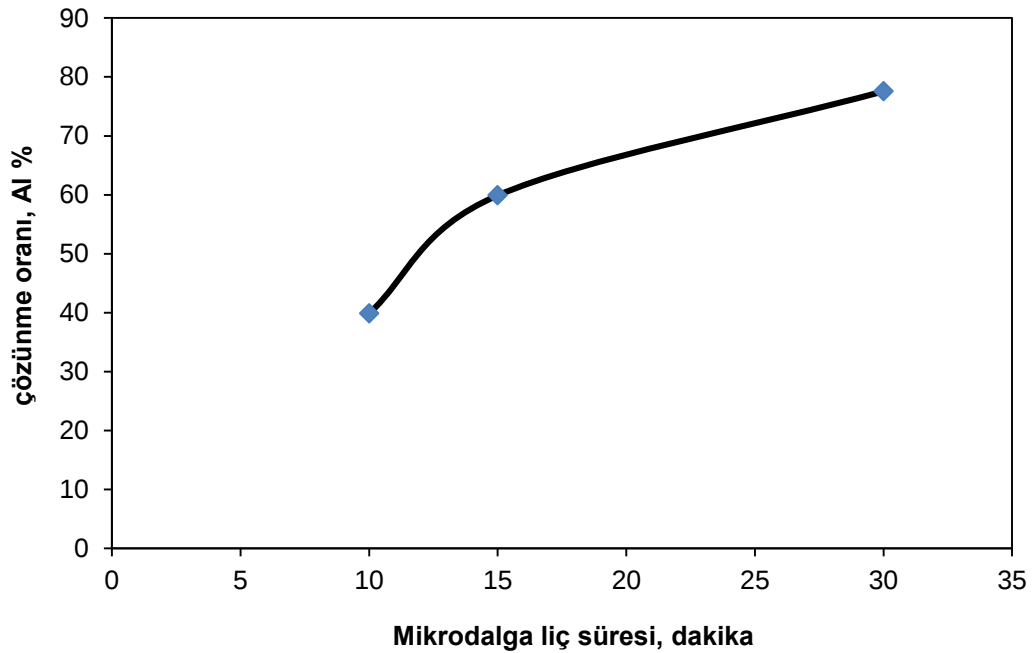
Mikrodalga liç çözünme oranı 2 g boksit atık numune, 5 M NaOH içeren 100 mL çözelti ve 720 W mikrodalga gücü koşullarında deneyler yapılmıştır (Şekil 7).

Mikrodalga liç deneylerinde liç süresinin artması ile Al çözünme oranı artmıştır. 30 dakika liç süresinde çözünme oranı % 77,5 değerine ulaşmıştır (Çizelge 14).

Çizelge.14. Çözünme oranına mikrodalga liç süresinin etkileri

Lic suresi, dakika	Cozunme oranı, % Al
10	39,85
15	59,90
30	77,57

Klasik liç ile optimum koşullarda 20 g/L katı sıvı oranında ve 240 dakika liç süresinde alüminyum çözünme oranı %53,76 elde edilmiştir. Mikrodalga liç ile optimum koşullarda 20 g/L katı sıvı oranında ve 30 dakika liç süresinde alüminyum çözünme oranı % 77,57 elde edilmiştir.



Şekil.7. Çözünme Oranına Mikrodalga Liç Süresinin Etkileri

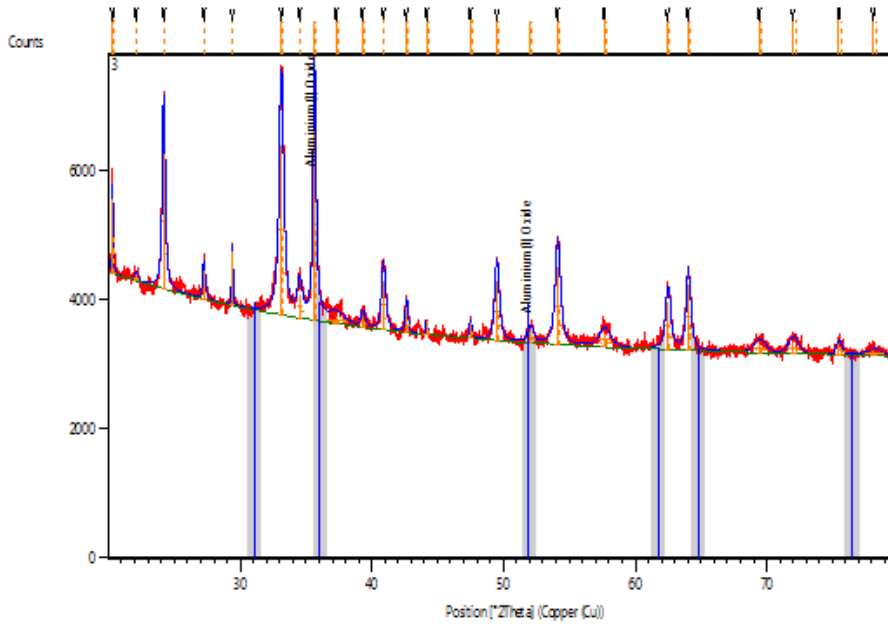
9.5.Liç Ürünleri Ve Karakterizasyonu

9.5.1.Boksit atık

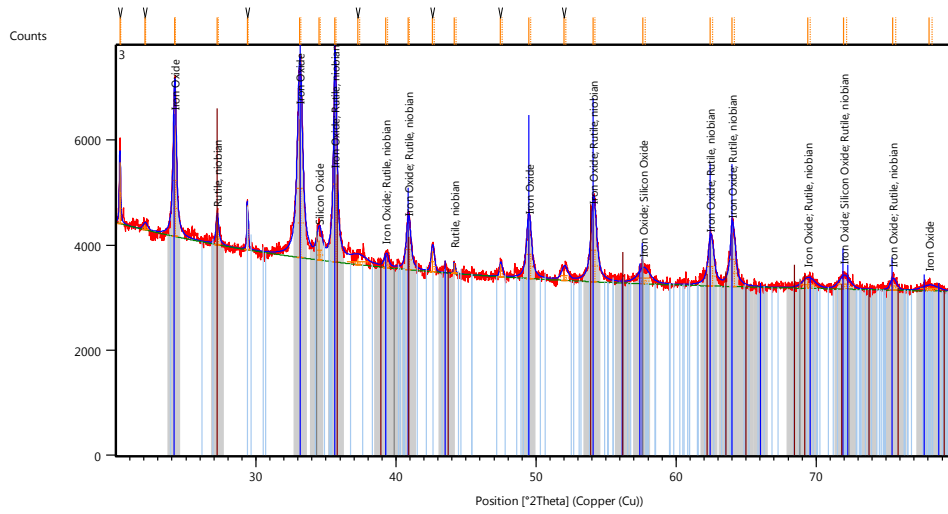
Çizelge 6 da boksit atık kimyasal analizi verilmiştir. Boksit atıkta majör oksitler % 16,8 Al_2O_3 , %38,8 Fe_2O_3 , %15,8 SiO_2 , % 11,4 Na_2O , % 4,4 TiO_2 % ve 2,2 CaO bulunmaktadır.

Boksit atık XRD analizinde alumina (Al_2O_3), hematit (Fe_2O_3), kuvars (SiO_2), sodyum oksit (Na_2O), rutil (TiO_2) ve kireç (CaO) minerallerinden oluşmaktadır. Şekil 8,9,10 da XRD grafikleri verilmiştir. Cevherde bulunan hematitin sodyum hidroksit liçinde çözünmediğini ve atığa hematit olarak geçtiğini şeklinde açıklanabilir. Cevherde bulunan rutilin sodyum hidroksit liçinde çözünmediğini ve atığa rutil olarak geçtiğini şeklinde açıklanabilir. Cevherde bulunmayan sodyum, liç prosesinde reaktif olarak ilave edilen sodyum hidroksitten kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir.

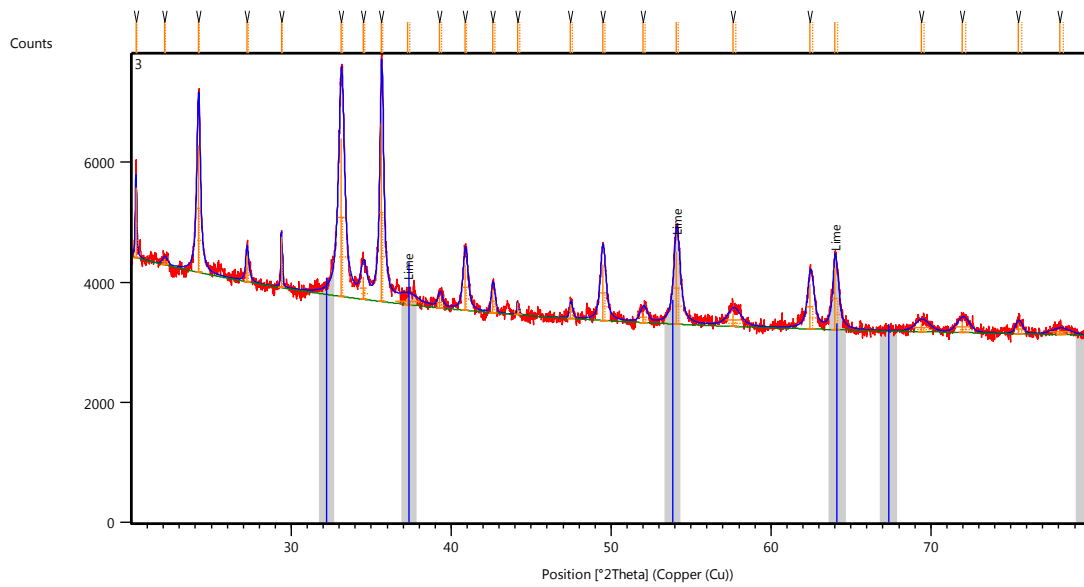
Boksit atığı ile sodyum hidroksit çözeltisi arasındaki reaksiyonu ile liç çözeltisi elde edilmiştir. Liç çözeltisi filtrasyon ile sıvı faz ve kati faz olarak ikiye ayrılmıştır.



Sekil.8 de boksit atık alumina XRD pikleri



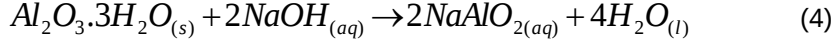
Sekil.9 de boksit atık hematit, rutil, kuvars XRD pikleri



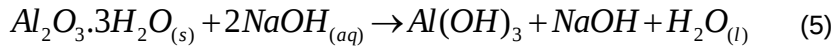
Sekil.10 de boksit atık kireç XRD pikleri

9.5.2.Liç Sivi Fazı

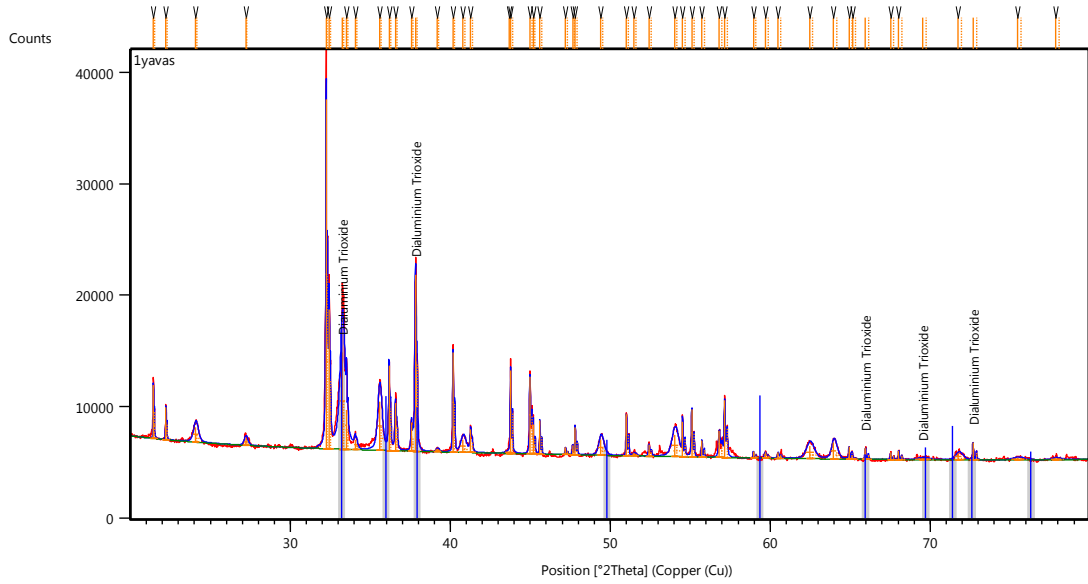
Boksit atığının sodyum hidroksit çözeltisinde çözünme reaksiyonu aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.



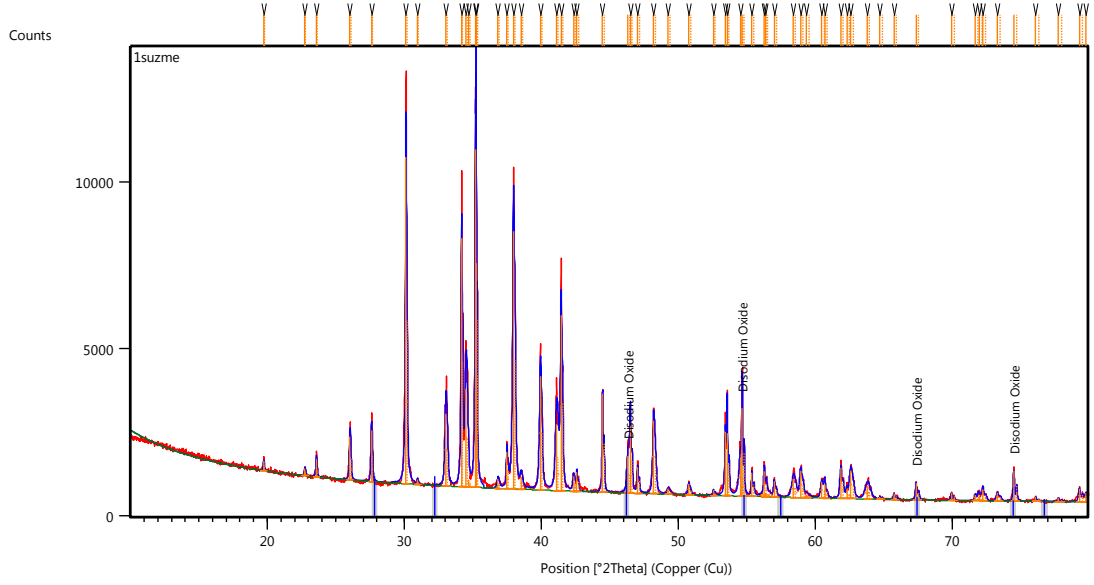
Liç sıvı fazında, yukarıdaki reaksiyona göre sodyum aluminat ve su oluşmuştur. Bu sıvı fazın kristallendirilmesi ile alüminyum hidroksit kristalleri katı olarak elde edilmiştir.



Şekil 11 ve şekil 12 deki XRD grafiklerine göre sıvı fazda Na_2O ve Al_2O_3 bulunmaktadır. Boksit atığının çözünmesi ile alüminyum hidroksitin çözeltiye geçmesi beklenen bir sonuçtur. Boksit atığının baz çözeltisinde çözünmesi ile çözeltiye sodyum aluminat bileşiği olduğu yukarıdaki reaksiyonlardaki eşitlik (4) de verilmiştir. Sodyum aluminat çözeltisi kristallenmesi sırasında hidrolize olmakta ve alüminyum hidroksit ve sodyum hidroksit bileşikleri oluşmaktadır



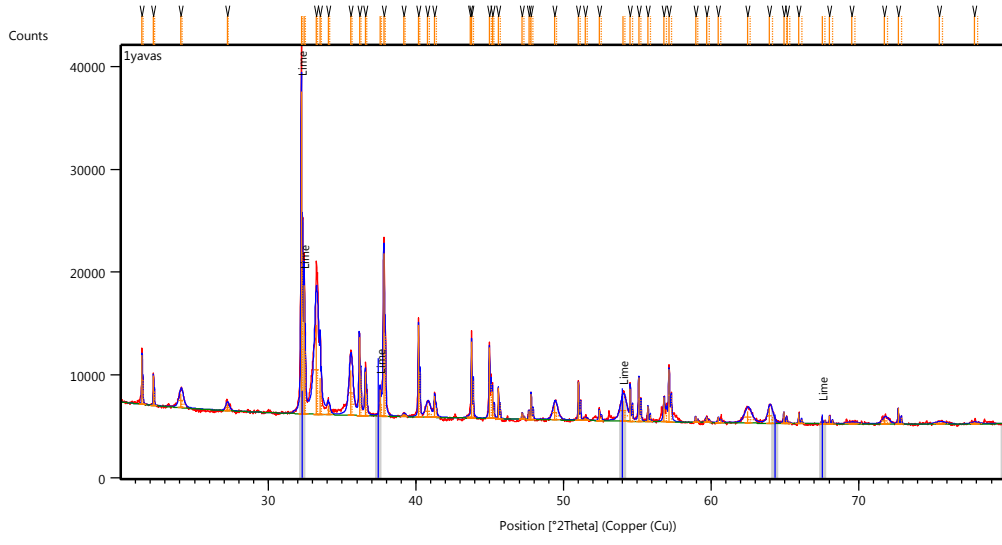
Sekil.11. Liç sıvı faz XRD grafiğinde alumina (dialumniyum trioksit) pikleri



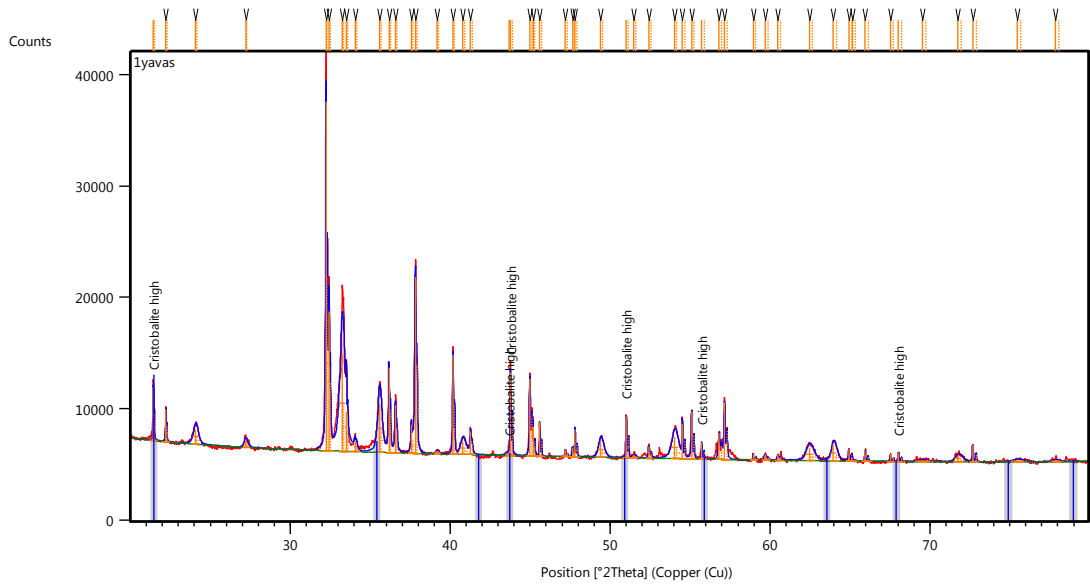
Sekil.12. Liç sıvı faz XRD grafiğinde Na₂O pikleri

9.5.3.Liç Katı fazı

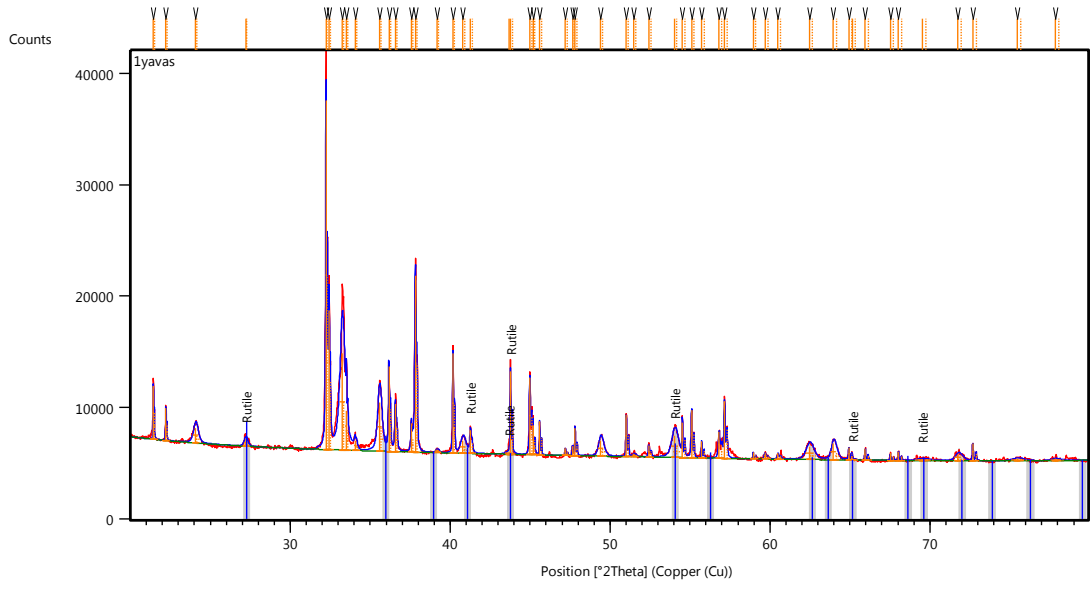
Liç çözeltisi filtrasyon ile katı faz ve sıvı faz ürünler elde edilmiştir. Boksit atığının sodyum hidroksit çözeltisinde çözünmeyen hematit, krisobalit, rutil ve kireç gibi mineraller bulunduğu belirlenmiştir. Katı fazda XRD grafiklerinde bu nedenle hematit, kristobalit, rutil, alumina ve kireç gibi mineraller gözlenmiştir (Şekil 13-16).



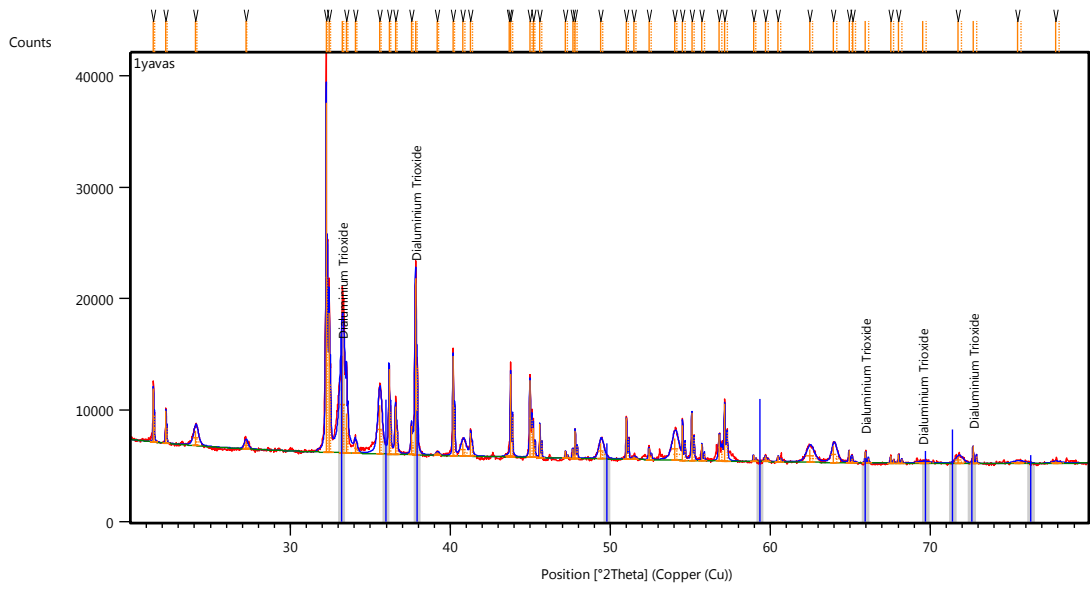
Sekil.13. Liç Katı Faz XRD Grafiğinde Kireç (Lime) Pikleri



Sekil.14. Liç kati faz XRD Grafiğinde Kristobalit (cristobalite) Pikleri



Sekil.15. Liç katı faz XRD grafiğinde rutil (TiO_2) pikleri



Sekil.16. Liç katı faz XRD grafiğinde alümina pikleri

Kati faz numunenin XRD grafiklerinde kristobalit, alumina ve rutil mineralleri ve kireç gözlenmiştir.

10.SONUÇLAR

Bu çalışmada boksit atığı sodyum hidroksit çözeltisinde çözünmesinin optimizasyonu Taguchi deney yöntemi ile yapılmıştır. Bu amaçla Seydişehir alüminyum tesisleri atık malzemesi boksit atık olarak kullanılmıştır.

Boksit atığının çözünme oranına katı sıvı oranının etkisi % 67,54 baz konsantrasyonun etkisi % 14,10 liç süresinin etkisi % 8,45, sıcaklığın etkisi % 5,10 ve karıştırma hızının etkisi % 4,81 dir. En önemli etki katı sıvı oranı parametresidir.

Katı oranının artması ile sinyal gürültü oranı hızla azalmıştır. Baz konsantrasyonunun artması ile sinyal gürültü oranı artmıştır. Liç süresinin 2 saat maksimum sinyal gürültü elde edilmiştir. Bu değerden sonra sürenin artması ile sinyal gürültü oranında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Liç sıcaklığı 80 °C de ve 95 °C maksimum sinyal gürültü oranı ile sonuçlanmıştır. Liç karıştırma hızı 500 rpm maksimum sinyal gürültü elde edilmiştir. Bu değerden sonra karıştırma hızının artması ile sinyal gürültü oranında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Bu çalışmada 10 g/L (% 1) katı sıvı oranı, 10 M (% 40) sodyum hidroksit, 80 °C sıcaklık, 4 saat çözündürme süresi ve 800 rpm karıştırma hızı koşullarında tahmini % 66.35 Al çözünme oranı elde edilmiştir. Katı sıvı oranının artırılarak yapılan çalışmada 20 g/L (% 2) katı sıvı oranı, 10 M (% 40) sodyum hidroksit, 80 °C sıcaklık, 4 saat çözündürme süresi ve 800 rpm karıştırma hızı koşullarında tahmini % 53,76 Al çözünme oranı elde edilmiştir. Katı sıvı oranının artmasıyla alüminyum ekstraksiyonu hızla azalmaktadır.

Mikrodalga liç deneylerinde liç süresinin artması ile Al çözünme oranı artmıştır. 30 dakika liç süresinde Çözünme oranı % 77,5 değerine ulaşmıştır.

KAYNAKLAR

<http://aluminyum.nedir.com>

- Y. Abali, S. U. Bayca, K. Arisoy, A. I. Vaizogullar, Optimization of Dolomite Ore Leaching in Hydrochloric Acid Solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 46 (2011) 253-262.
- Yüksel Abali, Salih Ugur Bayca, Gokhan Edgunlu, optimization of pure borax pentahydrate extraction from calcined tincal, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, (2014) inpress.
- Y. Abali, S.U. Bayca, E. Mistincik, *Kinetics of oxalic acid leaching of tincal*. *Chemical Engineering Journal*, 123 (2006) 25–30.
- S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, P.E. Tsakiridis, Ch. Markopoulos, Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure, *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 579–586
- A. Akinci, Polimer Matriksli Kompozitlerde Katkı Malzemelerinin Yapı ve Özelliklere Etkisi, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya, Şubat, 2004.
- S. Aksu, “Kırmızı Çamur Bileşenlerinin Hidroklorik Asit Çözeltisindeki Çözünürlükleri”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül, 2001.
- H. Akyil, V. Altioğ, “Boksitten Alümina Üretiminin Onuncu Yılı”, Etibank Bülteni, Sayı: 50, 3-4, Mayıs. 1983.
- A. Alp, Muğla Boksitlerinden Alümina Üretiminde Verimlilik Koşullarının İncelenmesi, Nisan 1996
- O. Aydoğanlı, H. Ersoy, M. Kocaefe, Türkiye Alüminyum Envanteri, MTA Ens. Yay. No:181, Ankara, 1982.
- A. Bahçeci, Türkiye Alüminyum Yataklarının Özellikleri, Ülke Olanakları MTA'nın Alüminyum Aramacılığındaki Yeri Bir Örnek Olarak Seydişehir Yatağı, Kasım, 1985, Ankara.
- E. Balomenos, I. Gianopoulou, D. Panias, I. Paspaliaris, A novel red mud treatment Process, Crete 2012 3rd international conference industrial and hazardous waste management, Greece
- S.U. Bayca, Microwave radiation acid leaching of colemanite in sulfuric acid solutions, *Separation and Purification Technology*, 2013, vol. 105, pp. 24 – 32.
- Salih U. Bayca, Feray Kocan, Yüksel Abali, Investigation of leaching kinetics of ulexite waste in oxalic acid solutions, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2014, Inpress.
- M. Copur, C. Ozmetin, E. Ozmetin, M. M. Kocakerim, 2004, Optimization study of the dissolution of roasted zinc sulphide concentration with sulfuric acid solution, *Chemical Engineering and Processing*, 43: 1007 – 1014.

- M. Copur, T. Pekdemir, C. Celik, S. Colak, 1997, Determination of the optimum conditions for the dissolution of stibnite in HCl solutions, Ind. Eng. Chem. Res., 36: 682.
- Y. Çengeloğlu, Kırmızı çamurun değerlendirilmesi, doktora tezi, Kimya mühendisliği, Selçuk üniversitesi, Konya, 1991.
- E. Erçağ, Kırmızı çamurdan demir, titanoksit ve nadir toprak konsantresinin, kazanılması, doktora tezi, kimya, İstanbul üniversitesi, İstanbul. 1995.
- Etibank, "Eti Alüminyum A.Ş. Tesisleri Tanımı", *Etibank Yayınları*, Seydişehir, 3–9, 1992.
- S. Gokce, B. Tasgetiren, 2009, Taguchi optimizasyon yöntemi ile anten tasarımı, yüksek lisans tez.
- M. S. Göral, Kırmızı Çamurdan Alümina'nın Geri Kazanımında Verimlilik Koşullarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Mart, 1999.
- T. Gözmen, H. Yüzer, E. Kalafatoglu, T. Balkas, Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Kimya Araştırma Bölümü, Gebze, 1983.
- M. Gülfen, Milas Boksit Cevherlerinin Sülfürik Asit Çözeltisindeki Çözünürlüğü, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Temmuz, 1996.
- G. Gülfen, Hidroklorik Asit Çözeltisinde Milas Boksit Cevherlerinin Çözünürlüğü", Yüksek Lisans Tezi, SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak, 1998.
- H. Kaçar-Durmuş, A. Okur, C. Meriç, AA2014 ve AA2024 alüminyum alaşımlarında soğutma koşullarının sertliğe etkisinin incelenmesi, PAU Mühendislik bilimler dergisi, cilt 9, 2003.
- M. Kara, M.A. Eker, Ö.F. Emrullahoglu, Katkılı Kırmızı Çamurun Yapı Malzemesi Olarak Kullanım İmkanlarının Araştırılması, 8. Uluslar arası Metalürji ve Malzeme Kongresi, II.Cilt, Sayfa 1435-1440, İstanbul 6-9, Haziran 1995.
- M. Kara, Ö.F. Emrullahoglu, Seydişehir Kırmızı Çamurunun Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiri Kitabı, Cilt I, Sayfa 181-189, İstanbul, 1994.
- Ö. A. Kasapoğlu, Talaşlı imalatta bir kalite karakteristiğinin modellenmesi, doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2007.
- M. Kocaefe, Dünyada ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler", 9. Alüminyum, MTA Ens., Yay., No:182, Ankara, 1982.
- M. S. Phadke, R. N. Kackar, D. V. Speeney, M. J. Grieco, 1983, Off-line quality control in integrated circuit fabrication using experimental design, Bell System Technical Journal, 62: 1273.
- M.A. Özgün, Kırmızı Çamur Üretimi Ve Değerlendirme Olanakları, Yüksek Lisans, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2012.

- M. Öztürk, Kullanılmış Alüminyum Malzemelerinin Geri Kazanılması, Çevre ve Orman Bakanlığı Projesi, Ankara, 2005
- M. Savaşkan, Y. Taptık, M. Ürgen, Deney tasarımı yöntemi ile matkap uçlarında performans Optimizasyonu”, *İTÜ dergisi*, 3 (6): 117-128 (2004)
- G. Sigmond, K. Solymar, P. Toth, Boksitten Alümina Üretiminin Kimyasal Temeli ve Teknolojisi, Alümina Üretiminde Grup Eğitimi, United Nations Industrial Development Organization, Aluterv-FKI, 1979.
- M. Schwarz and V. Lalík, Possibilities of Exploitation of Bauxite Residue from Alumina Production, Recent Researches in Metallurgical Engineering, Book Chapter 1 (2012) 3 – 22.
- G. Taguchi, 1987, System of Experimental Design, Quality Resources, New York, 108.
- N. Tinkılıç, E. Erdem, 1996, Kırmızı çamurdan demir (II) sülfat üretimi, PAU mühendislik bilimleri dergisi, cilt 2, sayı 2, 135-137.
- TMMOB, Alüminyum Raporu, *TMMOB, Metalurji Mühendisleri Odası, Ankara*, 9–12, (2004).
- D. Uzun, Kırmızı çamurdan demir ve alüminyumun sülfirik asit çözültisindeki çözünme kinetiği, Sakarya üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Sakarya, 2006.
- N. Yalçın, Kırmızı Çamurun Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Sakarya, 1995.
- A. Yartasi, M. Copur, C. Ozmetin, M. M. Kocakerim, H. Temur, 1999, An optimization study of dissolution of oxidized copper ore in NH₃ solutions, *Energy Educ. Sci. Techn.*, 3: 77.
- A. Yegen, Sulardaki Fosfatın Kimyasal Atık Maddeler Kullanılarak Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Haziran, 2002.
- L. Zhong, Y. Zhang, Y. Zhang, Journal of hazardous materials 172 (2009) 1629–1634.

OZGECMİS

Hakan KISIK 1977 yılında İstanbul'da doğdu.İlkokulu Ümraniye Ahmet Cevdet Paşa İlkokulunda bitirdi.Ortaokulu Nevzat Ayaz Lisesin'de ve liseyi Bursa Erkek Lisesin'de 1994 yılında tamamladı.1999 yılında Atatürk Üniversitesi Ağrı Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliğinden mezun oldu.Aynı yıl Balıkesir Edremit'te özel bir dersanede Kimya Öğretmeni olarak göreve başladı ve 5 yıl görev yaptı.2004 yılında vatani görevini tamamladıktan sonra 3 yıl daha burada çalıştı.2007 yılından itibaren Manisa'da özel bir dersanede halen Kimya Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.Evli ve iki çocuk babasıdır.