

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

**İSLAHİYE BÖLGESİ DİASPORİTİK BOKSİDİN ALÜMİNA
ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Volkan Murat YILMAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

AĞUSTOS 2022

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

**İSLAHIYE BÖLGESİ DİASPORİTİK BOKSİDİN ALÜMİNA
ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Volkan Murat YILMAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kenan YILDIZ

AĞUSTOS 2022

Volkan Murat YILMAZ tarafından hazırlanan “İSLAHİYE BÖLGESİ
DİASPORİTİK BOKSİDİN ALÜMİNA ÜRETİMİNDE
DEĞERLENDİRİLMESİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması 17.08.2022
tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen
Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora
tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof.Dr. Kenan YILDIZ (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof.Dr. Ahmet ALP Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof.Dr. Mustafa GÜLFEN Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof.Dr. Ahmet ATASOY Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Fatih APAYDIN Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “İslahiye Bölgesi Diasporitik Boksidin Alümina Üretiminde Değerlendirilmesinin Araştırılması” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim. (17/08/2022).

Volkan Murat YILMAZ





Eşime ve kızıma..



TEŞEKKÜR

Öncelikle, lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca değerli bilgi, birikim ve tecrübelerinden yararlandığım, her konuda bana yön gösteren, destek ve emeklerini esirgemeyen, teşvik eden, akademik kariyerimin devam etmesinde en büyük pay sahibi olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Kenan YILDIZ'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışma süreci boyunca ilgi ve önerilerini esirgemeyen, değerli zamanlarını bana ayıran, doktora tez izleme komitesinde bulunan saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Ahmet ALP ve Prof. Dr. Mustafa GÜLFEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması sırasında, cevher temini konusunda her türlü destek olan Sn. Mehmet BOZDEMİR'e, bilgi ve tavsiyeleriyle katkıda bulunan Arş. Gör. Dr. Tuğba TUNÇ PARLAK'a, ICP analizlerinde bana fazlasıyla destek olan Öğr. Gör. Dr. Tuna DEMİRCİ'ye, deneysel çalışmalar ve karakterizasyonda yardımcı olan değerli mesai arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Büşra AKSOY ERDEN ve Öğr. Gör. İbrahim ÇALIŞ'a, mikrodalga fırın kullanımında katkıları bulunan Dr. Öğr. Üyesi Mahir GÜLEN, Dr. Öğr. Üyesi Recep TAŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Hamza DÜNYA'ya ve tez düzenlemesinde desteğini esirgemeyen Sn. Tuba TOP'a teşekkür ederim.

Son olarak bu süreçte yeterli zaman ayıramadığım ama büyük bir sabırla beni destekleyen hayat arkadaşım Sibel ELELE YILMAZ'a ve en büyük motivasyon kaynağım kızım Zeynep YILMAZ'a, nasihatlerini hiçbir zaman unutmayacağım rahmetli amcam Mustafa YILMAZ'a hayatım boyunca beni destekleyen, cesaretlendiren, maddi manevi hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, haklarını asla ödeyemeyeceğim anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Volkan Murat YILMAZ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	iii
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI	5
2.1. Boksit	5
2.1.1. Türkiye’de boksit rezervleri	9
2.1.1.1. Payas-İslahiye boksit yatağı	10
2.1.2. Dünyada boksit rezervleri	12
2.2. Birincil Alümina Üretimi	14
2.3. Katıların Mekanik Aktivasyonu	25
2.3.1. Mekanik aktivasyon	25
2.3.2. Metalurjik süreçlerde mekanik aktivasyonun kullanımı	28
2.4. Mikrodalga Teknolojisi	31
2.4.1. Mikrodalga kavramı	31
2.4.2. Metalurjik süreçlerde mikrodalga kullanımı	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM	41
3.1. Numunelerin Temini ve Hazırlanması	41
3.2. Yöntemler	42
3.2.1. Mekanik aktivasyon işlemleri	42
3.2.2. Kinetik çalışma	43
3.2.3. Liç işlemleri	45
3.3. Kullanılan Cihazlar	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	51
4.1. Cevherin Tanımı ve Karakterizasyonu	51
4.1.1. Diasporitin kimyasal analizi	51
4.1.2. Diasporitin faz analizi	51
4.1.3. Diasporitin SEM-EDS, elementel haritalama ve partikül boyut analizi ..	52
4.1.4. Diasporitin FT-IR analizi	55
4.1.5. Diasporitin termal analizi	56
4.2. Mekanik Aktivasyonun Etkileri	58
4.2.1. Bilya/numune oranının etkisi	58
4.2.2. Mekanik aktivasyon süresi etkisi	62
4.2.3. Mekanik aktivasyonun mikroyapı, kimyasal bileşim ve tane boyutuna etkisi	64

4.2.4. Mekanik aktivasyonun bağ yapısına etkisi.....	68
4.2.5. Mekanik aktivasyonun diasporitin termal davranışına etkisi	70
4.2.6. Diasporitin termal parçalanma kinetiği ve mekanik aktivasyonun etkisi	72
4.3. Ca(OH) ₂ Katkısız Mikrodalga Destekli Liç İşlemleri	82
4.4. Ca(OH) ₂ Katkılı Mikrodalga Destekli Liç İşlemleri	85
4.4.1. Sıvı / katı oranının etkisi	85
4.4.2. Mikrodalga gücünün etkisi.....	88
4.4.3. Liç süresinin etkisi	90
4.5. Alümina Üretimi.....	93
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	101
5.1. Genel Sonuçlar	101
5.2. Öneriler.....	103
KAYNAKLAR.....	105
ÖZGEÇMİŞ	117



KISALTMALAR

DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
FT-IR	: Fourier dönüşüm kızıl ötesi spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TG	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-ışınları difraksiyon analizi
XRF	: X-ışınları floresans analizi



SİMGELER

Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
Pb	: Kurşun
Ti	: Titanyum
Zn	: Çinko
µm	: Mikrometre, 10 ⁻⁶ metre
d10	: Kümülatif dağılımda %10'daki tane boyutu
d50	: Kümülatif dağılımda %50'deki tane boyutu
d90	: Kümülatif dağılımda %90'daki tane boyutu



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Alüminyum mineralleri	6
Tablo 2.2. 2021 yılı verilerine göre dünya boksit rezervi.	12
Tablo 2.3. Farklı tip boksitler için Bayer prosesi parametreleri	15
Tablo 2.4. Farklı boksit türlerinin ana elementel ve mineralojik bileşimleri.	15
Tablo 4.1. Cevherin kimyasal kompozisyonu.	51
Tablo 4.2. Diasporitin pik yoğunluğu verileri.	60
Tablo 4.3. Mekanik aktivasyonla diasporitin en yoğun pikinden hesaplanan amorflaşma ve gerilme enerjisi değerleri	63
Tablo 4.4. Aktivasyon süresinin tane boyutu ve yüzey alanı ilişkisi.	65
Tablo 4.5. Numunelerin dalga sayısı ve geçirgenlik değerleri.	69
Tablo 4.6. Sıcaklık aralıkları ve ilgili ağırlık kayıpları.	71
Tablo 4.7. Orijinal diasporitin farklı ısıtma hızlarında α -sıcaklık değerleri ilişkisi..	73
Tablo 4.8. Orijinal diasporite ait farklı modellere göre hesaplanan aktivasyon enerjileri - α ilişkisi.	76
Tablo 4.9. Aktive edilen diasporitin farklı ısıtma hızlarında α -sıcaklık değerleri ilişkisi.	78
Tablo 4.10. Aktive edilen numuneye ait farklı modellere göre hesaplanan aktivasyon enerjileri - α ilişkisi.	81
Tablo 4.11. Ca(OH)_2 katkısız mikrodalga destekli liç işlemleri.	83
Tablo 4.12. Ca(OH)_2 katkılı mikrodalga destekli liç işlemine sıvı/katı oranının etkisi ve deney parametreleri.....	86
Tablo 4.13. Mikrodalga gücünün liç verimine etkisiyle ilgili deneysel parametreler.....	88
Tablo 4.14. Mikrodalga ile liç süresi deney parametreleri ve alüminyum verimleri	90



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Diasporitik boksit cevheri.....	5
Şekil 2.2. Alüminyum oksitler ve hidroksitler için en yaygın olan dönüşüm sıcaklıkları. Yunan harfleri alüminalleri temsil etmektedir	8
Şekil 2.3. Türkiye boksit maden haritası.	9
Şekil 2.4. Cevher oluşum alanı arazisi)	11
Şekil 2.5. 2021 verilerine göre dünya boksit rezervinin ülkelere göre dağılımı.	13
Şekil 2.6. Karstik ve lateritik boksit rezervlerin dünyadaki dağılımı.	13
Şekil 2.7. Bayer Prosesi	17
Şekil 2.8. a) Bayer sodalit, b) kankrinit kafes yapısı	20
Şekil 2.9. Flotasyon – Bayer prosesi şematik görünümü.	22
Şekil 2.10. Seri proses şematik görünümü.	23
Şekil 2.11. Kombine proses şematik görünümü	24
Şekil 2.12. Dünyada 2010-2020 yılları alüminyum üretimi.	24
Şekil 2.13. Birincil ve ikincil kaynaklardan toplam Al üretimi payları.	25
Şekil 2.14. a) Değirmenlerdeki gerilim tipleri, b) öğütme mekanizmaları.....	26
Şekil 2.15. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma mekanizması.	31
Şekil 2.16. Farklı polarizasyon mekanizmalarının şematik görünümü: a) elektronik polarizasyon, b) atomik polarizasyon, c) dipolar polarizasyon, d) arayüzey polarizasyonu	32
Şekil 2.17. a) Rastgele hareket eden, b) Elektromanyetik alanla düzene sokulan moleküller.....	33
Şekil 2.18. Malzemelerin mikrodalga ile etkileşimi.	34
Şekil 2.19. Mikrodalga ısıtma sisteminin şematik gösterimi	36
Şekil 3.1. Kurudağ boksit yatağının konum ve uydu görünümü.	41
Şekil 3.2. a) Temin edilen cevher, b) kırma, c) öğütme, d) eleme.	42
Şekil 3.3. Halkalı değirmen.	48
Şekil 3.4. Gezegensel bilyalı değirmen.	48
Şekil 3.5. Mikrodalga sistemi genel görünüşü.	49
Şekil 4.1. Diasporitik boksitin XRD analizi.	52
Şekil 4.2. Diasporitik boksitin SEM görüntüleri.	52
Şekil 4.3. Diasporitin partikül boyut dağılımı.	53
Şekil 4.4. Diasporitin elementel haritalama analizi.	54
Şekil 4.5. Diasporitin SEM-EDS analizi.	55
Şekil 4.6. Diasporitin FT-IR spektrumu.	56
Şekil 4.7. Diasporitin termal analizi.	57
Şekil 4.8. Farklı bilya/numune oranları için (a) 30 ve (b) 60 dakika aktivasyon sürelerinde diasporitik boksitin X-ışını difraksiyon pikleri	58
Şekil 4.9. a) 30 dk ve b) 60 dk aktive edilen diasporitin en yoğun pikteki değişim. .	59
Şekil 4.10. a) 30 dak ve b) 60 dak mekanik aktivasyon için bilya/numune oranının gerilme enerjisi ve %Amorflaşmaya etkisi.	61

Şekil 4.11. a) Orijinal ve aktive edilen numunelerin XRD analizi b) En şiddetli pikin mekanik aktivasyonla değişimi.	62
Şekil 4.12. Mekanik aktivasyon süresi - Gerilme enerjisi - I/I_0 - %Amorflaşma ilişkisi	63
Şekil 4.13. a) Orijinal, b) 15, c) 30, d) 60, e) 120 dakika aktive edilen diasporitin SEM görüntüleri	64
Şekil 4.14. Diasporitin mekanik aktivasyon süresiyle (a) partikül boyutu ve (b) yüzey alanı değişimi	66
Şekil 4.15. Orijinal ve aktive edilmiş diasporitin elementel haritalama görüntüleri ..	67
Şekil 4.16. Orijinal ile 60 dakika aktive edilmiş cevherin EDS analizi.	68
Şekil 4.17. Orijinal, 30 ve 90 dakika aktive edilmiş diasporitin FT-IR spektrumu ...	69
Şekil 4.18. Orijinal, 30 ve 90 dakika aktive edilen diasporitin TG-DTA analizleri ..	70
Şekil 4.19. Orijinal ve aktive edilen diasporitin termogravimetrik analizi (TG)	73
Şekil 4.20. Farklı ısıtma hızlarında α -sıcaklık ilişkisi.....	74
Şekil 4.21. Orijinal diasporite ait Kissenger denklem grafiği.....	74
Şekil 4.22. Orijinal diasporite ait Ozawa denklem grafiği.....	75
Şekil 4.23. Orijinal diasporite ait Boswell denklem grafiği	75
Şekil 4.24. Orijinal diasporite ait farklı modellere göre hesaplanan aktivasyon enerjisi – α ilişkisi	76
Şekil 4.25. Aktive edilen numuneye ait farklı ısıtma hızlarında α -sıcaklık ilişkisi. ..	78
Şekil 4.26. Aktive edilen numuneye ait Kissenger denklem grafiği.....	79
Şekil 4.27. Aktive edilen numuneye ait Ozawa denklem grafiği	79
Şekil 4.28. Aktive edilen numuneye ait Boswell denklem grafiği.....	80
Şekil 4.29. Aktive edilen diasporitin aktivasyon enerjisi - reaksiyon gerçekleşme oranı ilişkisi.	81
Şekil 4.30. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katkısız liç verimine sıvı/katı oranının etkisi.....	84
Şekil 4.31. Sıvı/katı oranının Al verimine etkisi.....	87
Şekil 4.32. Mikrodalga gücünün Al liç verimine etkisi.	89
Şekil 4.33. Liç süresinin Al liç verimine etkisi.	91
Şekil 4.34. Kırmızı çamur	94
Şekil 4.35. Kırmızı çamurun XRD analizi	94
Şekil 4.36. Kırmızı çamura ait EDS ve elementel haritalama analizi.	95
Şekil 4.37. Alüminyum hidroksitin ortam pH na göre çözünme diyagramı	96
Şekil 4.38. a) Çökelti b) Toz halinde bulunan alüminyum hidroksit	97
Şekil 4.39. α -alümina tozu	97
Şekil 4.40. α -Alüminaya ait XRD analizi	98
Şekil 4.41. α -Alüminaya ait SEM-EDS analizi	98

İSLAHIYE BÖLGESİ DİASPORİTİK BOKSİDİN ALÜMİNA ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışmada, Gaziantep – İslahiye bölgesi diasporitik boksitten mikrodalga liçiyle alümina üretimine mekanik aktivasyon ve Ca(OH)_2 katkısının etkisi ile diasporitik boksitin dehidroksilasyon kinetiği, izotermal olmayan yöntemlerle incelenmiştir. İslahiye bölgesinden temin edilen diasporitik boksit cevherinin XRF sonuçlarına göre %50,63 Al_2O_3 , %13,87 Fe_2O_3 , %14,52 SiO_2 , %7,64 TiO_2 içerdiği ve kızdırma kaybının %12,75 olduğu tespit edilmiştir. Cevherde, XRD analizi sonuçlarına göre ana faz olarak diasporit (AlOOH), minör fazlar hematit (Fe_2O_3), kuvars (SiO_2), anataz (TiO_2), muskovit ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) ve kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bulunmuştur.

Diasporitik boksitin yapısı üzerine mekanik aktivasyonun etkileri incelenmiş ve bu çalışmalarda mekanik aktivasyonda bilya/numune oranı etkisini görebilmek için 15, 25, 35 ve 45 oranlarında 30 dak süre ile yapılan aktivasyon işleminde amorflaşma derecesi sırasıyla %24,6, %42,3, %53,1 ve %59,7; 60 dak süre ile yapılan çalışmalarda sırasıyla %43,5, %58,8, %71,4 ve %79,6 olarak hesaplanmıştır. En uygun bilya/numune oranının 25 olduğu bulunmuştur. 60 dak süre ile yapılan çalışmalarda yapının daha fazla amorflaştığı görülmüştür. Mekanik aktivasyon süresinin etkisini görebilmek için 25 bilya/numune oranında 15, 30, 60, 90, 120 dak sürelerde mekanik aktivasyon işlemi yapılmış ve amorflaşma derecesi sırasıyla %35,16, %43,41, %64,33, %70,44, %72,05 olarak hesaplanmıştır. En verimli sürenin 60 dak olduğu tespit edilmiştir. Amorflaşma derecesi 60 dakikaya kadar önemli derecede artmış daha fazla sürelerde yapılan aktivasyonda artış hızı düşmüştür. Orijinal cevherde ortalama partikül boyutu (D_{50}) 36,6 μm ve spesifik yüzey alanı 5,81 m^2/g değerinde iken bu değerler 30 dakika mekanik aktivasyon işlemiyle 19,50 μm ve 54,36 m^2/g olarak tespit edilmiştir. 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında ise ortalama tane boyutu 16,70 μm ve spesifik yüzey alanı 63,18 m^2/g olarak bulunmuştur. 60 dakikadan daha uzun mekanik aktivasyon işlemlerinde oluşan aglomerasyon nedeniyle ortalama partikül boyutu bir miktar artmıştır. FT-IR analizi ile gözlemlenen mekanik aktivasyon sonrası piklerin kaybolması ya da azalma eğiliminde olması kristalin kaybı, mikro gerilim, amorflaşma gibi nedenlerden kaynaklı bağ yapısının zayıfladığı tespit edilmiştir. Diasporitin termal analizinde ise orijinal numuneye ait dehidratasyon reaksiyonunun 503 °C de meydana geldiği, 30 dakika aktive edilen cevherin 471°C ve 90 dakika aktive edilen cevherin ise 464°C de dehidratasyona uğradığı görülmüştür. Termal analiz sonucu orijinal cevherin 400°C den sonra parçalandığı, mekanik aktivasyon sonrası ağırlık kaybı hızının önemli bir şekilde arttığı ve oda sıcaklığından itibaren önemli derecede ağırlık kaybı gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Diasporitik boksitin dehidroksilasyon kinetiği izotermal olmayan yöntemle, Kissenger, Boswell ve Ozawa metotları kullanılarak incelenmiştir. İzotermal olmayan kinetik çalışma sonucu diasporitik boksitin dehidroksilasyonu için gerekli

aktivasyon enerjisi 231 – 239 kJ/mol aralığındadır. 60 dakika aktive edilen diasporitin dehidroksilasyonu için gereken aktivasyon enerjisi, yapıdaki amorfleşme nedeniyle başlarda 81,7 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Reaksiyonun yarısının tamamlandığı anda aktivasyon enerjisi 141,6 kJ/mol ve sonrasında ortalama 226,6 kJ/mol değerine çıkmıştır.

NaOH ile yapılan mikrodalga liç çalışmalarında Ca(OH)_2 katkısı, sıvı/katı oranı, mikrodalga gücü ve liç süresi gibi parametreler hem orijinal diasporitik boksit hem de 60 dakika aktive edilmiş diasporitik boksit için incelenmiştir. Ca(OH)_2 katkısız mikrodalga destekli liç çalışmaları 1000 W mikrodalga gücü ve 20 dakika liç süresi sabit tutularak sıvı/katı oranları 10, 20, 30 ve 40 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sıvı/katı oranlarına bağlı olarak %Al verimleri orijinal cevher için %8-10 aralığında kalırken bu verim mekanik aktive edilmiş diasporitik boksitte %28-39 aralığında gerçekleşmiştir. Daha sonraki çalışmalar için en uygun sıvı/katı oranı 20 olarak bulunmuştur.

Ca(OH)_2 katkılı mikrodalga destekli liç işlemleri 1000 W mikrodalga gücünde ve 20 dakika süre ile farklı sıvı/katı oranları (10, 20, 30 ve 40) için gerçekleştirilmiştir. Ca(OH)_2 katkısı liç verimine olumlu yönde etki etmiştir. Orijinal cevherde %Al verimi %39,62 olarak gerçekleşirken bu değer mekanik aktive edilmiş cevherde %64,27 olarak gerçekleşmiştir. En uygun sıvı/katı oranı 20 olarak bulunmuştur. Ca(OH)_2 katkılı mikrodalga destekli liç işleminde sıvı/katı oranı 20, liç süresi 20 dakika sabit tutularak mikrodalga gücünün (800, 1000, 1200 ve 1400 W) %Al verimine etkisi incelendiğinde en uygun mikrodalga gücünün 1200 W olduğu görülmüştür. Bu mikrodalga gücünde %Al verimi orijinal cevherde %43,65 olarak gerçekleşirken bu değer 60 dakika aktive edilmiş cevherde %71,85 olarak tespit edilmiştir. 1400 W mikrodalga gücüne çıkıldığında verimde çok fazla bir değişim olmamıştır. Ca(OH)_2 katkılı mikrodalga destekli liç işleminde, sıvı/katı oranı 20 ve mikrodalga gücü 1200 W sabit tutularak %Al verimine liç süresini (10, 20, 30 ve 40 dakika) etkisi incelendiğinde 30 dakikaya kadar liç veriminin kayda değer bir şekilde artış gösterdiği ancak daha uzun sürede alüminyum veriminin değişmediği gözlenmiştir. 30 dakikalık liç işleminde %Al verimi orijinal cevherde %48,56 olarak gerçekleşirken bu değer 60 dakika aktive edilmiş cevherde %79,14 olarak gerçekleşmiştir. Diasporitik boksitin mikrodalga destekli liç işlemlerinde hem mekanik aktivasyon ön işleminin hem de Ca(OH)_2 katkısının cevherden alüminyum çözünme verimine olumlu yönde çok önemli etkisi olduğu görülmüştür.

Liç çalışmaları sonrası elde edilen çözeltiden pH düzenlemesi ile alüminyum hidroksit çöktürülmüş ve numune 900 °C de 3 saat süre ile kalsine edilerek saf α -alümina üretilmiştir. Elde edilen ürünün saf α - Al_2O_3 olduğu hem XRD analizi hem de SEM-EDS analizi yapılarak ortaya konulmuştur.

INVESTIGATION OF THE EVALUATION OF DIASPORIC BAUXITE FROM ISLAHIYE REGION IN ALUMINA PRODUCTION

SUMMARY

In this study, the effect of mechanical activation and Ca(OH)_2 additive on alumina production by microwave leaching from diasporic bauxite in Gaziantep – Islahiye region and dehydroxylation kinetics of diasporic bauxite by non-isothermal methods were investigated. According to XRF results of the diasporic bauxite ore, it has been determined that it contains 50.63% Al_2O_3 , 13.87% Fe_2O_3 , 14.52% SiO_2 , 7.64% TiO_2 and 12.75% heating loss. According to the XRD analysis of the ore, diasporite (AlOOH), hematite (Fe_2O_3), quartz (SiO_2), anatase (TiO_2), muscovite ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) and kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were found in the ore.

The effects of the mechanical activation on the structure of diasporic bauxite were investigated and in these studies, in order to see the effect of ball/sample ratio in mechanical activation, in the activation process performed at 15, 25, 35 and 45 ratios for 30 minutes, the degrees of amorphization were found as 24.6%, 42.3%, 53.1% and 59.7%, respectively. In the studies performed at 60 minute, the degrees of amorphization were calculated as 43.5%, 58.8%, 71.4% and 79.6% respectively. The optimal ball/sample ratio was found to be 25. It was observed that the structure of diasporic bauxite became more amorphous in studies carried out for 60 minutes. In order to see the effects of mechanical activation time, mechanical activation was performed at 25 ball/sample ratio for 15, 30, 60, 90 and 120 minutes and the degrees of amorphization in the structure were calculated as 35.16%, 43.41%, 64.33%, 70.44% and 72.05% respectively. It has been determined that the optimal time in the mechanical activation process is 60 minutes. The degree of amorphization increased significantly up to 60 minutes, and the rate of increase in activation performed for longer periods of time decreased.

While the average particle size (D_{50}) was 36.6 μm and the specific surface area was 5.81 m^2/g in the non-activated ore, these values were determined as 19.5 μm and 54.36 m^2/g after 30 minutes of mechanical activation. After 60 minutes of mechanical activation, the average particle size was 16.70 μm and the specific surface area was 63.18 m^2/g . Average particle size slightly increased due to agglomeration in mechanical activation process longer than 60 minutes.

It has been determined that the bond structure of diasporic bauxite was weakened due to the reasons such as loss of crystallinity, microtensions, amorphization, disappearance or tendency of the peaks to disappear after the mechanical activation observed by FT-IR analysis.

In the thermal analysis of diasporic bauxite, it was observed that dehydroxylation reaction of the non-activated diasporic bauxite occurred at 503°C. the activated ore for 30 minutes dehydroxylated at 471°C and this temperature decreased to 464°C for 60 minute activated ore. As a result of the thermal analysis, it was determined that the non-activated diasporic bauxite was decomposed after 400°C, the weight loss rate increased significantly after mechanical activation and a significant weight loss occurred from room temperature.

The non-isothermal dehydroxylation kinetics of diasporic bauxite was carried out using the non-isothermal methods of Kissenger, Boswell and Ozawa. The thermal analysis data was obtained at different heating rates (5 – 10 – 15 – 20 °C/minute). As a result kinetic of study, the activation energy required for the dehydroxylation of non-activated diasporic bauxite was in the range of 231 – 239 kJ/mol. The activation energy for the dehydroxylation of the diasporic bauxite activated for 60 minutes was determined to be 81,7 kJ/mol at the beginning of the reaction because of amorphization in the structure. This value was determined as 141,6 kJ/mol at $\alpha=0.5$ (half of reaction) and then increased to 226,6 kJ/mol at $\alpha=0.7$ because of the remaining diasporite in the structure without amorphization.

In microwave assisted leaching studies with NaOH, the parameters such as Ca(OH)_2 addition, liquid/solid ratio, microwave power and leaching time were investigated for both non-activated diasporic bauxite and 60 minute activated diasporic bauxite. Microwave assisted leaching studies without Ca(OH)_2 addition were carried out with 1000 W microwave power and 20 minutes of leaching time as constant, with liquid/solid ratios of 10, 20, 30 and 40. Depending on the solid/liquid ratios, Al% yields remained in the range of 8 – 10% for the non-activated diasporic bauxite, while this yield was in the range of 28 – 39% for the mechanically activated diasporic bauxite. The most suitable liquid/solid ratio was found to be as 20 in these studies.

Microwave assisted leaching processes with Ca(OH)_2 addition were carried out at 1000 W microwave power and 20 minutes for different liquid/solid ratios (10, 20, 30 and 40). Ca(OH)_2 addition had a positive effect on the leaching yield. While Al% yield was 39.62% for the non-activated diasporic bauxite, this value was 64.27% for 60 minute activated diasporic bauxite.

When the effect of microwave power (800, 1000, 1200 and 1400 W) on Al% yield was examined by keeping the liquid/solid ratio of 20 and 20 minutes of leaching time as constants in the microwave assisted leaching with Ca(OH)_2 addition, it was seen that the most appropriate microwave power was 1200 W. While the Al% yield was 43.65% for non-activated diasporic bauxite at this microwave power, this value was determined as 71.85% for 60 min activated diasporic bauxite. There was not much change in yield at 1400 W of microwave power.

When the effect of leaching time (10, 20, 30 and 40 minutes) on the Al% yield was examined by keeping the liquid/solid ratio of 20 and 1200 W of microwave power as constant in microwave assisted leaching with Ca(OH)_2 addition. The leaching efficiency was significantly increased up to 30 minutes. However, it was observed that the Al% yield did not change over a longer period. In the 30 minutes of leaching process, the Al% yield was 48.56% for non-activated diasporic bauxite while this value was 79.14% for 60 minute activated diasporic bauxite.

In the microwave assisted leaching of diasporic bauxite, both the mechanical activation of the ore as pretreatment and the Ca(OH)_2 addition had a very significantly positive effect on the aluminium dissolution from diasporic bauxite.

Aluminium hydroxide was precipitated from the solution obtained after the leaching studies by pH adjustment and pure $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ was produced by calcining the sample at 900°C for 3 hours. It was revealed that the obtained product is pure $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ by both XRD analysis and SEM-EDS analysis.

According to the results obtained in this study, it was seen that an acceptable percent of alumina could be obtained by microwave leaching in atmospheric conditions after mechanical activation and Ca(OH)_2 addition from diasporic bauxite in Islahiye region.





1. GİRİŞ

Alüminyum; gümüş renginde bir metal olup atom numarası 13, yoğunluğu ise 2,70 gr/cm³ dir (Eroğlu ve Şahiner, 2019). İngiliz Sir Humprey Davy tarafından 1808 yılında varlığı tespit edilmiştir (Cebeci, 2007). 1825'te Danimarkalı kimyager Hans-Christian tarafından ilk cevherden saf metal olarak başarıyla elde edilmiştir (History of Aluminum, 2021). Alüminyumun ticari olarak üretimi ABD'de Charles Martin Hall ve Fransa'da Paul T. Heroult'un birbiriyle bağımsız olarak yaptıkları çalışmalarda 1886 yılında gerçekleşmiştir. Günümüzde en çok kullanılan yöntemdir (Cebeci, 2007). 1888'de Karl Josef Bayer, dünya çapında alüminyum üretim endüstrisinin temeli olan Bayer prosesini geliştirdi ve patentini aldı. Bayer prosesi, boksitin alüminyumun öncüsü olan eritme dereceli alüminaya rafine edilmesi için kullanılır (Abdel ve El-Sayed, 2016). Bayer prosesi bir asırdan fazla ve önümüzdeki 50 yıl ya da daha fazla süreç için alüminyum/alümina endüstrisine hakimdir. Çünkü daha iyi bir alternatif yöntem mevcut değildir (Alex ve ark., 2016).

Alüminyum, hafifliği, yüksek korozyon direnci, tokluk ve geri dönüşüm açısından diğer rakip malzemelerden üstün kılan avantajlı özellikleri nedeniyle modern toplumda en çok kullanılan metaller listesinde demirden sonra ikinci sırada yer almaktadır (Maung ve ark., 2017). Hafif metallerden biri olan alüminyum, yumuşak ve demirden 3 kat daha hafif bir metaldir (Cebeci, 2007). Oksijen ve silisyumdan sonra en fazla bulunan alüminyum, yerkabuğunun %8 ini oluşturmaktadır ve doğada silikat ve oksit mineralleri halinde bulunmaktadır. Günümüzde alüminyum üretiminin yapıldığı ana kaynak boksit cevheridir (Alp ve ark., 2008).

Ergime sıcaklığı 660,32 °C ve 26,97 g/mol atom ağırlığına sahip olan alüminyum yüksek mukavemetli olduğundan özgül dayanımı da yüksektir. Isıl ve elektrik iletkenliği bakıra oranla %61 gibi önemli bir değerdedir. Yüzeyinde ince film şeklinde oluşturduğu alümina tabakası sayesinde korozyona dayanımı çok yüksektir.

Kristal yapısı yüzey merkezli kübik olduğundan kolay şekillendirilebilir (Alüminyum nedir? Nereelerde kullanılır? Özellikleri nelerdir?, 2021).

Alüminyum hafiflik başta olmak üzere kendine has mekanik özellikleri ile elektrik-elektronik, havacılık, uzay, ambalaj, gıda, ulaşım, otomotiv vb. sektörlerde çok geniş bir uygulama alanına sahiptir ve “Çağın metali” olarak ifade edilir. Düşük özgül ağırlığından dolayı hafifliği, mekanik dayanım, korozyon direnci ve güzel görünüm gibi özellikleri ile ulaşım ve inşaat sektöründe yaygın kullanım alanı vardır. Ambalaj sektöründe çok tercih edilmesinin nedenleri; aktioksidan olması, korozyon dayanımı, görünüm, kısmen de ısı ve elektrik iletkenliği gibi özelliklere sahip olmasıdır. Yine korozyon dayanımı, mekanik dayanım, ısı ve elektrik iletkenliği, düşük yoğunluk sayesinde elektrik mühendisliği ve makine mühendisliği uygulamalarında geniş kullanım alanına sahiptir (Alp ve ark., 2008).

Alüminyum ve alaşımları, korozyona dayanıklılık, elektriksel ve ısı iletkenlik, hafiflik ve yüksek mukavemet gibi mükemmel özelliklerinden dolayı günlük yaşamda ve endüstriyel üretimde yaygın olarak kullanılmaktadır (Lyu ve ark., 2021). Alüminyumun kullanım alanlarında ulaşım sektörü %27 ile ilk sırada yer almaktadır. inşaat ve yapı alanı %24, mühendislik ve kablo uygulamaları %21, diğer alanlarda %15, ambalaj olarak kullanımı %13 olarak devam etmektedir (IAI, 2009).

Mekanik aktivasyon, minerallerde yeni yüzey alanı ve kristal düzensizlik oluşumu ile hidrometalurjik proseslerde bir gelişmenin sağlanabileceği yenilikçi bir yöntemdir. Daha basit ve daha ekonomik reaktörlere duyulan ihtiyaç ve daha kısa reaksiyon süreleri mekanik aktivasyonun avantajlarından bazılarıdır. Çevresel yönleriyle birlikte mekanik aktivasyon, hidrometalurji teknolojisi için ilgi duyulan bir konu haline gelmiştir (Balaz, 2003).

Maden işleme ve ekstraktif metalurjisi endüstrileri, daha verimli enerji ve sürdürülebilir teknolojiler geliştirme yöntemleri arayışı içerisinde. Mikrodalga teknolojisi gibi alternatif enerji kaynaklarının uygulanmasına artan bir ilgi vardır (Bobicki ve ark., 2020). Analitik kimyacılar mikrodalga ısıtma cihazını metaller, mineraller ve çeşitli kimyasalları çözündürme işlemleri için sık sık kullanmaktadır. Mikrodalga ısıtma, geleneksel ısıtmadan önemli ölçüde farklıdır. Geleneksel kurutma teknolojileriyle (konvektif kurutma, kızılötesi kurutma ve vakum kurutma gibi) karşılaştırıldığında, mikrodalga kurutmanın dielektrik malzemeler için en az iki kat daha etkili olduğu bildirilmiştir. Bu, esas olarak, mikrodalga enerjisinin yüksek dielektrik kayıplı malzemeyle, özellikle de yaş malzeme içindeki su molekülleriyle

yüksek seçiciliği ve güçlü etkileşimi ile elde edilmektedir (Le ve ark., 2019). Geleneksel ısıtmaya göre daha hızlı ısıtma ve daha hızlı çözünme sağlayan mikrodalga enerjisi, farklı minerallerin liçinde ön işlem olarak kullanılmıştır (Yıldız ve Alp, 2000).

İslahiye bölgesinde mevcut olan diasporitin hemen işletilebilir rezerv durumunu dikkate aldığımızda ülkemizin alümina ihtiyacını ciddi oranda karşılayabilecek kapasitede olduğu görünmektedir. Diasporitin yüksek SiO₂ içeriğinden ve nispeten zor çözünmesinden dolayı Bayer prosesiyle boksitten alümina üretiminde böhmit ve gibsitin gerisinde kalmıştır. Ayrıca Bayer prosesi ile birlikte gelen düşük alümina verimi, çevre kirliliği, kırmızı çamurun geri dönüşüme uygun olmaması, yüksek enerji tüketimi gibi nedenlerden dolayı diasporitin değerlendirilebilmesi için Bayer prosesine alternatif yöntem geliştirilmesi gerekir. Bayer prosesi ile alümina üretiminde ekonomik olması açısından ağırlıklı olarak Muğla bölgesi diasporitik tip boksit cevherleri kullanıldığı için kaynaklar zamanla azalacak ve yeni rezerv arayışı ortaya çıkacaktır.

Bu çalışmada cevhere mekanik aktivasyon işlemi uygulanarak kristal yapının bozulması ve bu sayede reaksiyona girme eğiliminin artırılması sağlanmıştır. Mikrodalga destekli liç işlemlerinde ise atmosferik şartlarda, daha düşük sıcaklıklarda, daha kısa sürede, daha çevre dostu yaklaşımla boksitten alümina üretim verimini arttırmak amaçlanmıştır.



2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Boksit

Boksit; ticari olarak farklı uygulamalar için, büyük bir çoğunluğunun dünyada Bayer prosesiyle üretildiği alüminanın başlıca hammaddesidir. Yüksek sıcaklık ve basınçta kostik soda içerisinde çözündürülen boksitin operasyon şartları minerolojik kompozisyonuna bağlıdır. Trihidrat bağlı Gibsit [$\gamma\text{-Al(OH)}_3$] ortalama şartlarda (100-150°C) çözünürken, monohidrat içeren Böhmit [$\gamma\text{-AlOOH}$] ya da Diaspor [$\alpha\text{-AlOOH}$] daha zor şartlarda (>200°C) çözünür (Alex ve Rakesh, 2017). Şekil 2.1.'de İslahiye bölgesi diasporitik boksit cevheri fotoğrafı verilmektedir.



Şekil 2.1. Diasporitik boksit cevheri.

Boksit yatakları, endüstriyel dünyamızdaki ana alüminyum kaynağını oluşturur. Boksitlerde ve lateritlerde bilinen ana alüminyum fazlar, hidrarjilit olarak bilinen gibsit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), böhmit ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) ve diasporittir ($\alpha\text{-AlO(OH)}$). Ek olarak diğer yaygın olarak gözlemlenen fazlar kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), allofan ($((\text{Al}_2\text{O}_3).(\text{SiO}_2)_{1.3-2.5}(\text{H}_2\text{O}))$), kuvars (SiO_2), götit (FeO(OH)) ve hematittir (Fe_2O_3). Diasporit, gibsit ve böhmitlere ek olarak birçok boksit türünde az da olsa bulunur (Kloprogge ve ark., 2002). Boksit türleri arasında endüstriyel prosesler için en dezavantajlı, alümina üretimi için düşük tenörlü diasporittir. Böhmit ve gibsite göre çözünmesi için daha çok alkali çözeltiye ve daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyar (Pehlivan ve ark., 2012). Tablo 2.1.'de çeşitli alüminyum mineralleri ve özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Alüminyum mineralleri (Alp ve ark., 2008).

Adı	Formül	%Al	%Al ₂ O ₃
a) Boksit mineralleri			
Korund	α -Al ₂ O ₃	52,9	100
Diasporit	α -Al ₂ O ₃ .H ₂ O	34,6	65,4
Gibsit	γ -Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	45	85,0
Böhmit	γ -Al ₂ O ₃ .H ₂ O	45	85,0
b) Alunit			
Alunit	K ₂ O.3Al ₂ O ₃ .4SO ₃ .6H ₂ O	19,6	85,0
c) Alum mineralleri			
Alumojel	Al ₂ O ₃ .4SO ₃ .6H ₂ O	15,8	29,8
Aluminit	Al ₂ O ₃ .SO ₃ .9H ₂ O	15,7	29,7
Kalinit	K ₂ SO ₄ .Al ₂ (SO ₄) ₃ .24H ₂ O	5,7	10,8
Halotrikrit	FeSO ₄ .Al ₂ (SO ₄) ₃ .24H ₂ O	5,8	11,0
d) Diğer mineraller			
Andaluzit	Al ₂ SiO ₅	33,3	62,9
Kiyanit	Al ₂ SiO ₅	33,3	62,9
Silimanit	Al ₂ SiO ₅	33,3	62,9
Kaolinit	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .H ₂ O	20,9	39,5
Spinel	MgO.Al ₂ O ₃	38,0	71,8
Ortoklaz	K ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂	9,7	18,3
Kriyolit	3NaF.AlF ₃	12,9	24,3
Topaz	Al ₂ [Fe(OH) ₂].SiO ₄	22,7	42,9
Beril	BeAl ₂ (SiO ₃) ₆	10,4	19,7
Staurilit	2Al ₂ SiO ₅ .Fe(OH) ₂	26,0	49,0

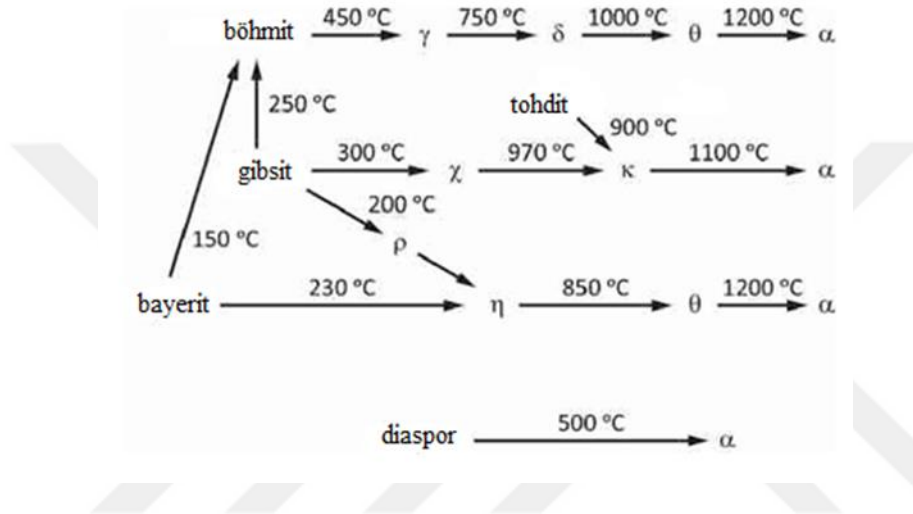
Yüksek diaspor içerikli boksit cevheri, düşük Al/Si oranı, önemli ölçüde kırmızı çamur oluşumu, proses için yüksek sıcaklık ve basınç gereksinimleri nedenleriyle Bayer prosesinde alumina üretimi için kullanımı uygun değildir (Wang ve ark., 2018). Çoğunluğu gibsit içeren boksitlerin Bayer prosesi için kullanımı uygun olup, düşük sıcaklık boksiti olarak isimlendirilir. Böhmite ve özellikle diaspor içeren boksitler işlenmeye daha dirençlidir ve yüksek sıcaklık boksiti olarak adlandırılırlar (Bagshaw, 2017). Genel olarak asit liçi içeren ve hidrometalurjik-pirometalurjik olarak sınıflandırılabilen diasporitik boksitler, nefelin siyenit ve kaolinden alumina kazanımı için alternatif bir yol olarak düşünülebilir (Kumar ve ark., 2020).

Düşük tenörlü cevherlerde bulunan mineraller çoğunlukla boksitteki emrüteler ile ilişkilendirilmektedir. Boksitin başlıca emrüteleri silika, demir oksit ve kalsiyum; seramik, refrakter ve aşındırıcıların kullanımlarını etkileyecek proses sorunlarına yol açar (Natarajan, 2006). Ekstraksiyonu istenen mineralden önce bu emrütelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Zenginleştirme, farklı mineral emrütelerin uzaklaştırılması yoluyla cevherin iyileştirilme prosesi olarak tanımlanabilir. Zenginleştirmenin iki önemli adımı ufalama ve konsantrasyondur (Balsubramanian, 2015). Cevherin aşamalı olarak parçacık boyutunu küçültme işlemi kırma ve öğütme ile gerçekleştirilen ufalama olarak ifade edilir. Gang minerallerinin uzaklaştırılması ile cevherdeki metal yüzdesinin artması ufalamayı takip eden konsantrasyon işlemidir. Manyetik ayırma, köpük flotasyonu, ağırlık ayrımı gibi farklı yöntemlerle mineral konsantrasyonu gerçekleştirilmektedir. Boksitte silika, demir ve kalsiyum emrütelerin miktarını azaltmak için ayrıca fizikokimyasal ve biyoteknolojik farklı yöntemler kullanımı tartışılmaktadır (Sukla ve ark., 2019).

Boksit cevheri ağırlıkça %30-60 aralığında alüminyum oksit içermektedir (çoğunluğu monohidrat ya da trihidrat formunda: gibsit, nordstrandit, böhmite ve/veya diaspor), kalan kısmı ise demir, silisyum ve titanyumlu bileşikler oluşturur (Donaldson ve Raahauge, 2016). Endüstride sıklıkla alumina trihidrat ya da hidrat olarak bahsedilen gibsit ($Al(OH)_3$ veya $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), böhmite alüminyum oksihidroksit ya da monohidrat ($AlO(OH)$ veya $Al_2O_3 \cdot H_2O$) ve diaspor (kimyasal formülü böhmite ile aynı) mevcut alüminyum mineralleridir (Bagshaw, 2017).

Şekil 2.2.'de alüminyum hidroksitler için yaygın dönüşüm yolları gösterilmektedir. Tüm alüminyum hidroksitler kararlı $\alpha-Al_2O_3$ 'e dönüşüm eğilimindedir, ancak yalnızca diaspor doğrudan dönüşüm gerçekleştirir (Heleen, 2021).

Günümüzde boksit, alüminyum üretimi için teknolojik koşullarıyla bilinen, en çok kullanılan ekonomik hammadde olarak kabul edilmektedir. Boksit, dış etkenler tarafından farklı kayalara oluşturulmuş, alüminyum açısından zengin bir grup mineralin adıdır. Boksit mineralleri, jeolojik oluşumlarına göre lateritik ve karstik olmak üzere iki grupta sınıflandırılır. Silikat boksit olarak da adlandırılan lateritik boksit, silikat kayaçlarının tropikal şartlarla değişmesiyle oluşur ve yüksek düzeyde gipsit içerir. Türkiye'nin boksit rezervleri de karstik boksit grubunda yer alır (Pehlivan ve ark., 2012).



Şekil 2.2. Alüminyum oksitler ve hidroksitler için en yaygın olan dönüşüm sıcaklıkları. Yunan harfleri alüminalleri temsil etmektedir (Heleen, 2021).

Boksit cevherinin %90'a varan kısmı, alümina ve alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Bu nedenle boksit cevherinin en az %50 Al_2O_3 ve en fazla %15 SiO_2 içermesi gereklidir. Galyum ve vanadium gibi metaller, boksitten alüminyum üretiminde yan ürün olarak elde edilebilmektedir. Günümüzde ABD ve Macaristan'da galyum, Fransa'da ise vanadyum kazanılmaktadır (MTA, 2021). Boksit cevherleri aşındırıcı hazırlama, yüksek alüminalı çimento, refrakter, seramik, kimyasal ve ilaç alanlarında geniş bir uygulamaya sahip olan alüminyum üretimi için kullanılabilir (Zhenning ve ark., 2016). Kimyasal bileşimine bağlı olarak boksit cevheri değişik alanlarda kullanılmaktadır. Refrakter sanayisinde döküm maddeleri, sentetik mullit, yüksek alüminalı ateş tuğlası, tuğla, çimento olarak kullanılırken kimya sanayisinde su temizlemesinde kullanılan alüminyum sülfat, sodyum alüminat, ham petrol tasfiyesinde kullanılan alüminyum klorür, alüminyum hidrat

dışındaki önemli boksit yatakları Kokaksu-Zonguldak yöresindedir. Ancak bölgenin konumu ve ekonomik nedenlerden dolayı işletme yapılamamaktadır (Eroğlu ve Şahiner, 2019).

Türkiye’de ekonomik olarak işletilebilir boksit yataklarının çoğu karstik tipte, nadiren de (Yalvaç-Şarkikaraağaç) lateritik tiptedir. Akseki-Seydişehir ve Yalvaç-Şarkikaraağaç bölgelerinde ağırlıklı boksit minerali böhmit iken, diğer bölgelerde diasporit çoğunluktadır. Yüksek tenörlü boksit cevherlerden Milas-Yatağan bölgesi %54, Seydişehir-Akseki %59, Bolkardağı %56 ortalama Al_2O_3 içeriğine sahiptir (Hanilçi, 2019).

Türkiye’nin boksit rezervi, mevcut üretim miktarı göz önünde bulundurulduğunda yakın gelecek için yeterli görünmektedir. Henüz tespit edilmemiş ya da işletme yapılmayan boksit potansiyeli düşünüldüğünde ihtiyaç olan rezerv uzun vadede yeterlidir (Alp ve ark., 2008).

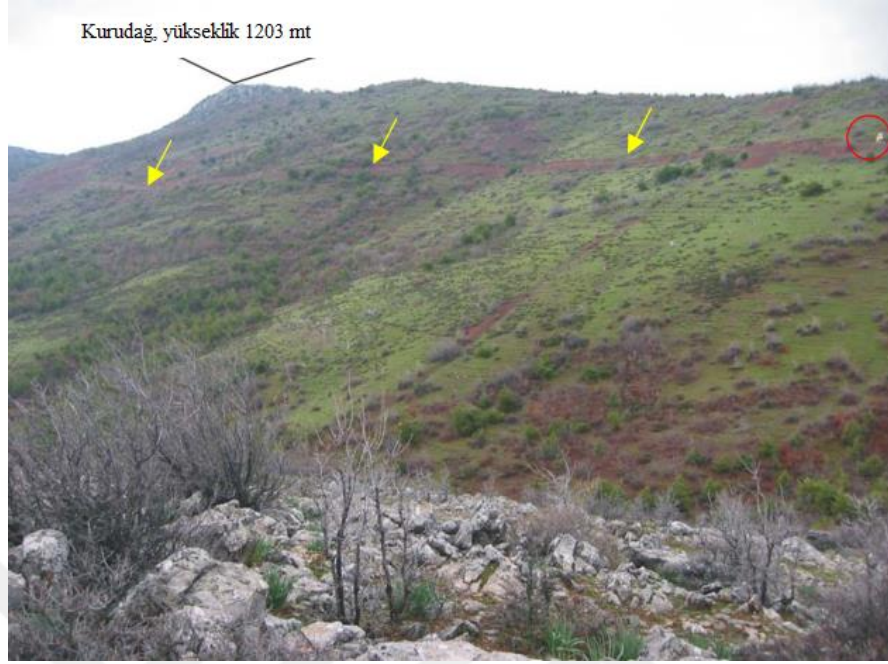
2.1.1.1. Payas-İslahiye boksit yatağı

Demirli boksit olarak bilinen Payas-İslahiye boksitleri, MTK tarafından demir-çelik fabrikalarının taleplerinin karşılanması için birçok kez yapılan maden araştırmalarına konu olmuştur. Ancak çelik metalurjisinde istenmeyen element olan Al içeriğinin yüksek olması nedeniyle aramalar durdurulmuştur. Daha sonra Payas bölgesinde bazı şirketler boksit madenciliği yapmaya başladıktan sonra çimento ve metalurji sektörleri için boksit cevheri ürettirler (Öztürk ve ark., 2021). Karstik tip boksit olan Payas-İslahiye boksitleri farklı oranlarda hematit, manyetit, diaspor, böhmit, kaolinit, maghemit, berthierin, anataz, kuvars, rutil ve pirit mineralleri içerir. Payas bölgesi yatakları demir açısından zengin iken, İslahiye-Hassa bölgesi alüminyum bakımından zengindir (Hanilçi, 2019).

Şekil 2.4.’te cevher oluşum arazisi görünen Kurudağ boksitleri, İslahiye ilçe merkezine 20 km mesafede olup Kayabaşı köyünün 1,5 km batısında yer almaktadır. İskenderun Limanı demiryolu ile İslahiye merkeze 180 km uzaklıktadır. Akdeniz boksitlerinden olup Türkiye’deki diğer boksit yataklarına (Mortaş, Doğankuzu vb.) benzer yapıya sahiptir (Suss, 2005).

Gaziantep-İslahiye boksit sahasında rezerv ve kalite durumunun belirlenmesi amacıyla 2005 ve 2006 yıllarında toplam 57 lokasyonda yapılan sondaj ve analiz çalışmalarına göre cevherin alümina içeriğine göre sınıflandırılması; yüksek tenörlü

(%50 den fazla), orta tenörlü (%40-50 aralığında) ve düşük tenörlü (%35-40 aralığında) şeklinde yapılmıştır (Taş ve Simav, 2015).



Şekil 2.4. Cevher oluşum alanı arazisi (Suss, 2005)

Ciner Grup, Park Elektrik Üretim firmasının raporuna göre; Kurudağ ve yakın çevresi boksit rezervi 114 milyon ton'dur. 76,7 Mt rezerv %41,1 Al_2O_3 ve %14,8 SiO_2 içeriğine sahiptir ve silis modülü 2,8'dir. Silis modülü boksit cevherleri için büyük öneme sahiptir bu değer cevherdeki $%Al_2O_3 / %SiO_2$ oranıdır. Aynı bölgede 23,8 Mt'luk rezerv %49,5 Al_2O_3 ve %9,5 SiO_2 içermektedir ve silis modülü 5,2'dir. Bu cevher kalitesi Bayer-Sinterleme prosesi veya Bayer-Alkali Boksit Kazanım prosesleri için uygundur. Silika modülü 3,2 olan benzer boksitler, üretim kapasitesi 1,4 Mt olan Kazakistan'daki Pavlodar alüminyum fabrikasında kullanılmaktadır. 13,5 Mt olan rezervde ise %52,8 Al_2O_3 ve %7,5 SiO_2 mevcut olup silis modülü 7,1'dir. Bu boksit, Seydişehir alüminyum fabrikasında kullanılan cevher kalitesindedir ve Bayer prosesi için elverişlidir (Suss, 2005). Payas bölgesi boksitlerinde ağırlıkça %9,67 TiO_2 bileşimi (Öztürk ve ark., 2021), Kurudağ boksitlerinde %6-7 TiO_2 bulunduğu tespit edilmiştir (Suss, 2005). Gaziantep – İslahiye bölgesi boksit rezervleri genel olarak 2,3 milyon ton Cabbar Dağı – Hopuz – Gözkayası sahalarında (%50 $Al_2O_3 + TiO_2$, %35 Fe_2O_3 , %7,5 SiO_2), 16,5 milyon ton Kaplan Banası sahasında (%28-34 Al_2O_3 , %28,5-33,5 Fe_2O_3), 27 milyon ton Şahinlik – Akçadağ Tepe sahaslarında (%28,5 Al_2O_3 , %29,5 Fe_2O_3) ve 50 milyon ton Kurudağ

– Toprak Tepe – Sulumağara Tepe sahalarında (%45 Al_2O_3 , %33 Fe_2O_3 , %9 SiO_2) bulunmaktadır (MTA, 2022).

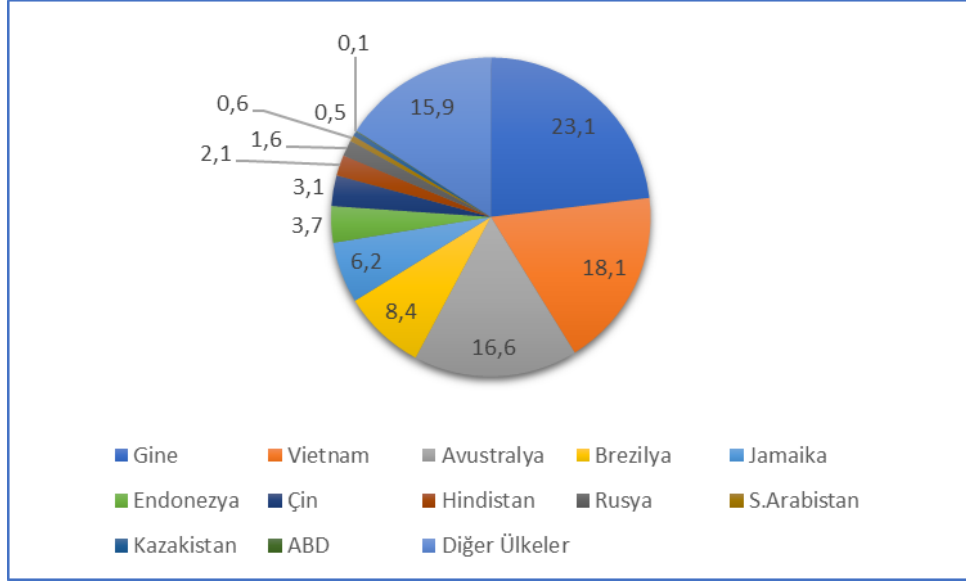
2.1.2. Dünyada boksit rezervleri

Alümina, büyük bir metal tüketici ürünüdür ve küresel alümina talebi her yıl artmaktadır. Fakat, boksit kaynaklarının farklı ülkelerde dağılımı eşit değildir, bu da dünyanın her yerinden, özellikle de düşük cevher rezervlerine veya büyük taleplere sahip ülkelerdeki bilim adamlarının alüminanın kullanılabileceği ek yeni hammaddeler bulma hevesini uyandırır (Zhang ve ark., 2021).

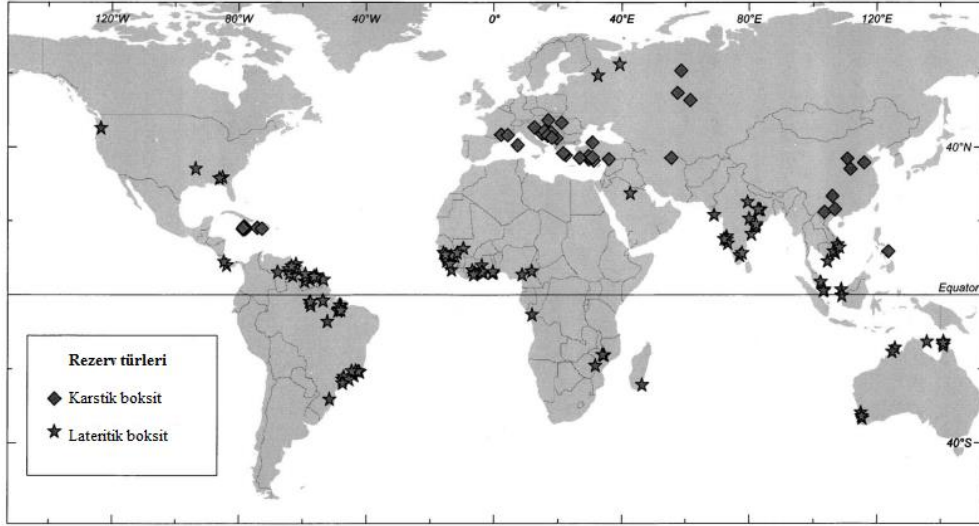
2021 yılı verilerine göre toplam küresel boksit rezervi 32 milyar tondur. Tablo 2.2. ve Şekil 2.5.'te ülkelere göre boksit rezervi dağılımı gösterilmiştir (Statista, 2022).

Tablo 2.2. 2021 yılı verilerine göre dünya boksit rezervi (Statista, 2022).

Sıralama	Ülke	Rezerv (Milyon ton)	%Dağılım
1	Gine	7.400	23,1
2	Vietnam	5.800	18,1
3	Avustralya	5.300	16.6
4	Brezilya	2.700	8.4
5	Jamaika	2.000	6.2
6	Endonezya	1.200	3.7
7	Çin	1.000	3.1
8	Hindistan	660	2.1
9	Rusya	500	1.6
10	Suudi Arabistan	180	0.6
11	Kazakistan	160	0.5
12	Amerika Bir. Dev.	20	0.1
12	Diğer Ülkeler	5.100	15.9
14	Toplam Dünya	32.020	



Şekil 2.5. 2021 verilerine göre dünya boksit rezervinin ülkelere göre dağılımı (Statista, 2022).



Şekil 2.6. Karstik ve lateritik boksit rezervlerin dünyadaki dağılımı (Meyer, 2004).

Karstik ve Lateritik boksit türlerinin dünya haritası üzerindeki dağılımı Şekil 2.6.'da gösterilmiştir. Lateritik boksit demir minerali olarak götit, silikat minerali olarak kaolinit ve alüminyum minerali olarakta gibsitte meydana gelmiştir. Lateritleşme, demir ve alüminyum silikat minerallerinin bulunduğu yerlerde bol yağış ve ısı altında silisin uzaklaşması sonucunda demir ve alüminyumun hidroksit halinde kalmasıdır.

Karstik boksit ise silikat minerali olarak kaolinit, alüminyum minerali olarak da böhmite ve diasporitten meydana gelmiştir. Karstik boksit rezervleri Kuzey Asya ve Doğu Avrupa'da yaygın olarak dağılmıştır. Lateritik boksitler ise ağırlıklı olarak

Afrika ve Güney Amerika’da yaygındır. Boksit türleri kompozisyonunun farklı olması, iklim koşullarıyla ilişkilidir. Bu bileşim farklılığı Bayer süreci gereksinimlerini etkilemektedir. Lateritik boksitler, karstik boksitlere göre daha kolay ufalanmaktadır (Sukla ve ark., 2019).

2.2. Birincil Alümina Üretimi

Dünyada alüminyum üretimi iki şekilde gerçekleşir: Birincil alüminyum üretimi boksitten, ikincil alüminyum üretimi hurdadan elde edilir. Boksitten Bayer prosesi ile alümina ve Hall-Heroult prosesi ile alüminyum üretimi 3 aşamadan oluşur:

- Boksit madenciliği,
- Bayer prosesi ile alümina üretimi,
- Elektroliz yöntemi ile aluminadan alüminyum üretimi.

Son aşamada elde edilen metalik sıvı alüminyumun külçe olarak dökülmesi, ekstrüzyon, haddeleme işlemleriyle yarı mamül ve son ürün elde edilmesi adımlarının her biri sektörde ayrı bir sanayi kolunu oluşturur. Entegre tesis adı verilen tüm bu işlemlerin bir arada bulunduğu tesis dünyada çok azdır. Ülkemizde de sadece Seydişehir Alüminyum Tesisleri bu kapsamda yer alır.

Boksit madeni genellikle yüzeye yakın yerlerde bulunduğu için açık işletmeyle çıkarılır ve yakınlarına alümina tesisleri kurulur. Çoğunlukla Bayer prosesi (sodyum hidroksit ile alüminyum hidroksit eldesi ve kalsinasyon) kullanılarak boksit cevherinden alümina bu tesislerde üretilir. Daha sonra elde edilen alümina Hall - Heroult elektrokimyasal ergitme prosesi ile alüminyuma dönüştürülür. Çelik konteyner hücre içinde kriyolit banyosunda alümina çözünür, karbon anot ve katotlar kullanılarak elektrolize edilir bu sayede oksijenden alüminyum ayrılır. Dipte biriken alüminyum alınır ve işlem biter. Elde edilen sıvı alüminyum, sektörde birincil alüminyum olarak isimlendirilir. Kabaca 4 ton boksitten 2 ton alümina, 2 ton aluminadan 1 ton alüminyum elde edilir. Bu işlemler içerisinde en fazla enerji elektroliz sırasında harcanır (Eroğlu ve Şahiner, 2019).

Alümina üretiminin temel amaçlarından biri, maksimum alümina içeren kostik çözelti ve daha sonra çökelme halinde çözeltiden maksimum alümina eldesiyle zenginleştirmektir. Başka bir deyişle alümina verimini en üst düzeye çıkarmaktır.

Artan verim, yıllık ton üretim kapasitesi başına sermaye maliyeti, çöktürme, buharlaştırma ve elektrik sarfiyatını azaltır. Diğer avantajları ise birim işletme maliyetleri, güç, işçilik, bakım, genel giderler ve diğer sabit maliyetler verim arttıkça azalır (Den Hond ve ark., 2007).

Bayer prosesi 1888’de Karl Bayer tarafından gibsitik, böhmitik ya da diasporitik boksitten alüminyum oksit üretimi için geliştirilmiştir (Authier-Martin ve ark., 2001). Farklı boksit türleri için özellikle sıcaklık ve kostik alkali konsantrasyonu gibi farklı çözünme koşulları gereklidir. Gibsitik boksitin çözünmesi için, böhmitik ve diasporitik boksite göre daha düşük sıcaklık ve kostik alkali konsantrasyonu gereklidir. Boksitte rutil, anataz ya da brokit şeklinde bulunan titanyum içeren minerallerin, diasporitik ve böhmitik boksitin çözünmesini ciddi şekilde engellediği ancak gibsitik boksitin etkilenmediği tespit edilmiştir. Bu durum titanyum içeren minerallerin yaklaşık 180 °C ye kadar reaksiyona girmediği ile açıklanmıştır. Yüksek sıcaklık reaksiyonu esnasında alümina ekstraksiyonunu engelleyen fazın, titanyum içeren minerallerden rutil değil, anataz fazı olduğu gözlemlenmiştir (Li ve ark., 2015).

Tablo 2.3. ve 2.4.’te farklı boksit türlerinin ana elementlerini, mineralojik bileşimlerini ve bunlara uygulanabilir Bayer proses parametrelerini özetlenmiştir. Buna göre çözünme zorluğu açısından değerlendirilirse sıralama gibsit < böhmit < diaspor şeklindedir (Lyu ve ark., 2021).

Tablo 2.2. Farklı tip boksitler için Bayer prosesi parametreleri (Lyu ve ark., 2021).

Boksit tipleri	Çözünme sıcaklığı (°C)	Çözünme basıncı (atm)	Alkali konsantrasyonu (g/L)	Çözünme kostik oranı (α)
Gibsit	104-145	1,0-4,0	120-140	1,5-1,65
Böhmit	200-240	12-34	140-240	1,5-1,75
Diaspor	220-260	28-34	250-280	1,65-1,71

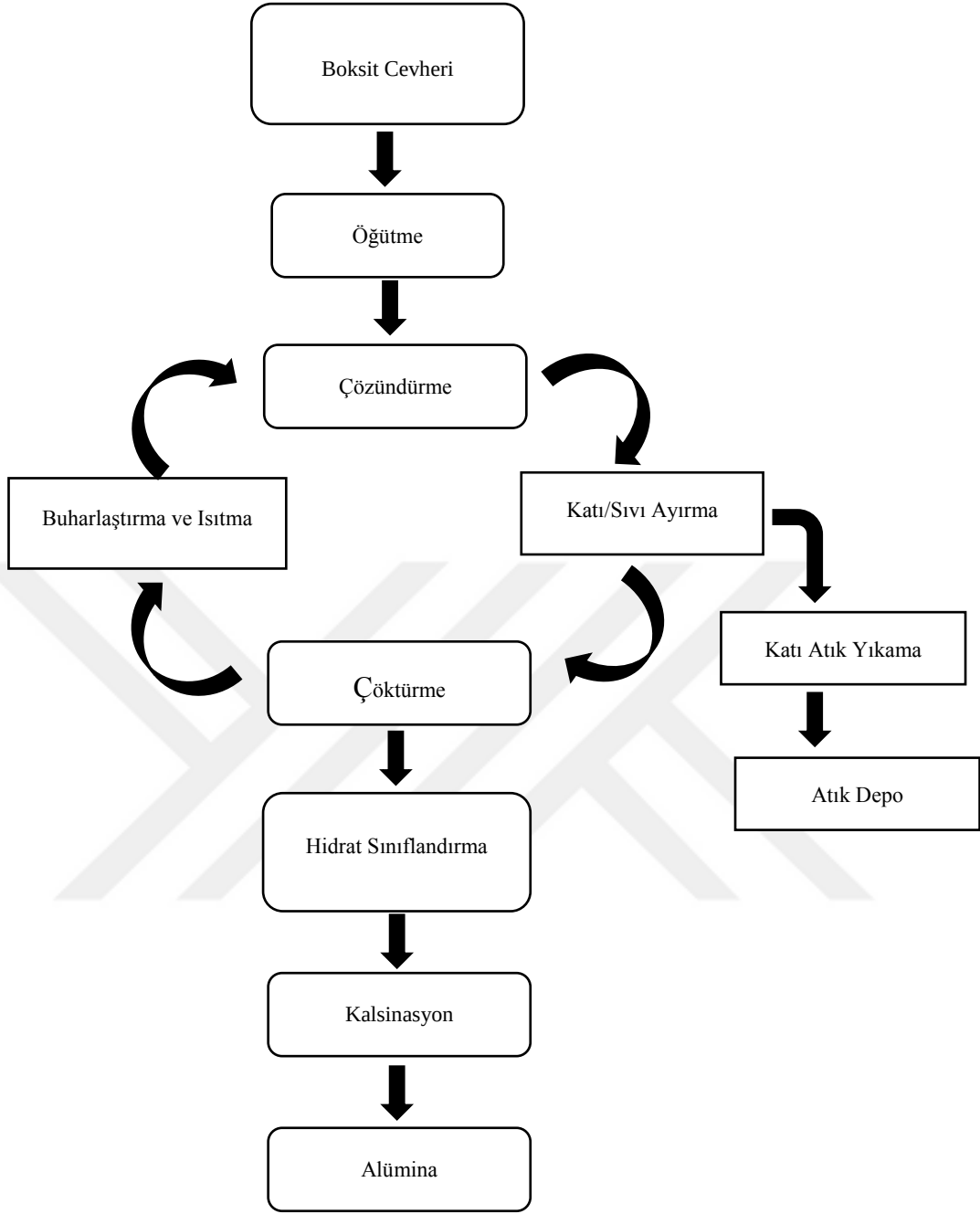
Titanyum içeren minerallerin çözünmeyi önleyici etkisi, genellikle boksitin yüzeyini kaplayan yoğun sodyum titanat film tabakası oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Li ve ark., 2015). Enerji filtreli geçirimli elektron mikroskobu vasıtasıyla, anataz varlığında sentetik Bayer çözeltisinde kısmen çözülmüş böhmit

katılarının yüzeyinde ve içerisinde elementel dağılımların görüntülenmesi yoluyla sodyum titanatın böhmite yüzeyinde homojen olmayan bir yapı oluşturduğu keşfedilmiştir. Böylece çözünen titanatların, sodyum titanat olarak böhmite yüzeyinde yeniden çökmesiyle daha fazla çözünmeyi engelleyebilecektir (Ireland ve ark., 2014). Yüksek sıcaklıklarda farklı bileşimdeki alüminat çözeltilerinde çözünen sodyum titanat konsantrasyonlarının ölçülmesiyle elde edilen bulgular, çözünen sodyum titanatın Bayer çözeltisinde çökebilir ve boksit parçacıklarının yüzeyinde yoğun film tabakası oluşturabileceğini göstermiştir (Li ve ark., 2014).

Tablo 2.3. Farklı boksit türlerinin ana elementel ve mineralojik bileşimleri (Lyu ve ark., 2021).

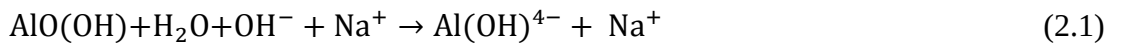
Oksitli bileşikler	Ağırlıkça içerik, %			Ana faz	Formül
	En az	Ortalama	En çok		
Al ₂ O ₃	20	26-60	70	Gibsite Böhmite Diaspor	Al(OH) ₃ γ-AlOOH α-AlOOH
Fe ₂ O ₃	0.5	10-35	65	Hematit Götit	α-Fe ₂ O ₃ α-FeOOH
TiO ₂	0,1	2-4	25	Anataz Rutil İlmenit	TiO ₂ TiO ₂ TiFeO ₃
SiO ₂	0,1	4-8	15	Kaolinit Kuars Opal	Si ₄ Al ₄ O ₁₀ (OH) ₈ SiO ₂ SiO ₂ ·nH ₂ O Al(OH) ₃

Şekil 2.7.'de şematik görüntüsü verilen Bayer prosesi, boksitten alüminanın hidrometalurjik ekstraksiyonu ve rafine edilmesidir. Boksit cevheri öğütülür ve daha sonra yüksek sıcaklıklarda yüksek kostik çözeltilerde parçalanır. Katı artıklar, genellikle demir oksitler, kuvars ve diğer çözünmeyen mineraller, sıcak sodyum alüminat çamurundan çöktürme ve filtrasyon gibi fiziksel yollarla ayrılır. Katılar (kırmızı çamur ve kırmızı kum), kostik çözeltileri geri kazanmak için ters akımla yıkanır, daha sonra özel olarak tasarlanmış su tutma yataklarına pompalanır. Çamur ve kum alınabilir, nötralize edilebilir, yıkanabilir ve yeniden kullanım için saklanabilir (Jamieson ve ark., 2017).

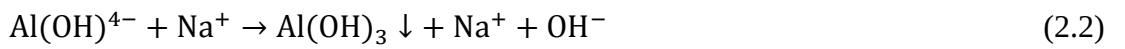


Şekil 2.7. Bayer Prosesi (Jamieson, 2014).

Boksitin çözünmesi (Jamieson, 2014);



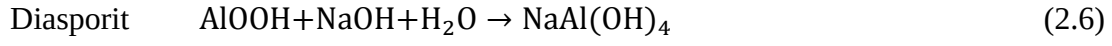
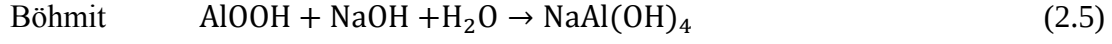
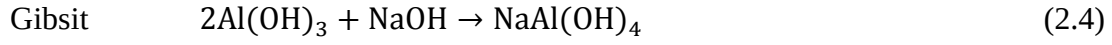
Çöktürme;



Kalsinasyon;



Alüminyum oksiti, boksitin içerisindeki diğer maddelerden ayırmak için öncelikle kostik soda çözeltisi ile liç işlemi yapılır. Boksitin çözünme reaksiyonları boksit tipine göre değişkenlik göstermektedir;



Yüksek oranda SiO_2 içeren cevherlerde bir miktar alüminyum çözünmez. Bayer çözeltisi içerisinde çözünemeyen diğer maddeler gibi filtrasyonla atılır. Demir, silis, titanyum ile birlikte kırmızı çamurda kalır;



Kırmızı çamurda kalan alüminyum soda-kireç sinterleme yöntemiyle geri kazanımı mümkündür. Soda, kireç ve kırmızı çamur karıştırılıp $980-1100^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bir döner fırında sinterlenmektedir. Bu işlem esnasında sodyum alüminyum silikat parçalanarak suda çözünebilir sodyum alüminat ve çözünemeyen kalsiyum silikat oluşur bu yüzden Bayer Prosesi için düşük silisli cevher uygundur. Silis miktarı yüksek olduğunda sinterleme gibi ekstra işlem gereklidir (Cöcen, 2017).

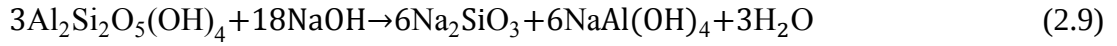
Alüminyum çözündürme işleminden sonra hidrat çöktürmesi adı verilen sodyum alüminat (NaAlO_2) çözeltisinden alüminyum hidrat $\text{Al}(\text{OH})_3$ halinde çökmesi sağlanmaktadır. Bu işlemi hızlandırmak amacıyla çözeltiye $\text{Al}(\text{OH})_3$ aşılama hidratı ilave edilir. Eşitlik 2.8.'de verilen hidroliz reaksiyonları neticesinde alüminat yapılarının parçalanması ile alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) kristalleri oluşmaktadır. Elde edilen alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) kristalleri çözeltiden ayrıştırılarak kalsinasyon amacıyla fırınlara verilmektedir.



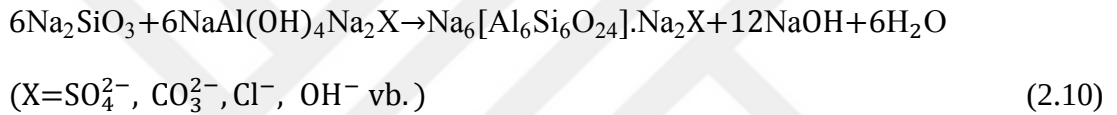
Bayer prosesinin son aşaması olan kalsinasyon işleminde döner fırın ya da akışkan yataklarda 1100°C de Eşitlik 2.3.'te görüldüğü gibi alüminyum hidroksitin ($\text{Al}(\text{OH})_3$) alüminaya (Al_2O_3) dönüşümü gerçekleştirilir (Birinci ve Gök, 2018).

Boksitin çözünmesi sırasında sadece alümina türleri değil, başta silis olmak üzere fosfor, kükürt, klor, flor gibi elementler de çözünür. Bunların arasında alümina üretimini negatif etkileyen ve en çok sorun teşkil eden silisli safsızlıklardır. Silisin bazı türleri alkali ortamda çözünme eğilimindedir bunlara reaktif silis, bazı türleri ise

çözünmeye karşı dirençlidir bu tür silislere ise reaktif olmayan silis adı verilmektedir (Smith, 2009). Reaktif silisin en tipik örneği kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), reaktif olmayana örnek ise kuvars (SiO_2) verilebilir. Liç işlemi sırasında alümina türleri gibi reaktif silis türleri de NaOH ile reaksiyona girer ve Eşitlik 2.9.'da verildiği gibi sodyum silikat (Na_2SiO_3) oluşturur. Kostik soda (NaOH) derişimi, alümina içeriği, sıcaklık gibi etkenler silis çözünürlüğünü belirleyen faktörlerdir.



Reaksiyon sonucu oluşan sodyum silikatlar ile çözünen sodyum alüminatlar reaksiyona girerek çözünmesi zor olan alüminosilikat türü oluşturur. Buda belli bir konsantrasyon değerinden sonra desilikasyon ürünleri adı verilen sodyum alüminyum silikat kompleks bileşiği oluşturur ($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}].\text{Na}_2\text{X}$) ve alüminat çözeltisi içerisinde çökelmektedir.

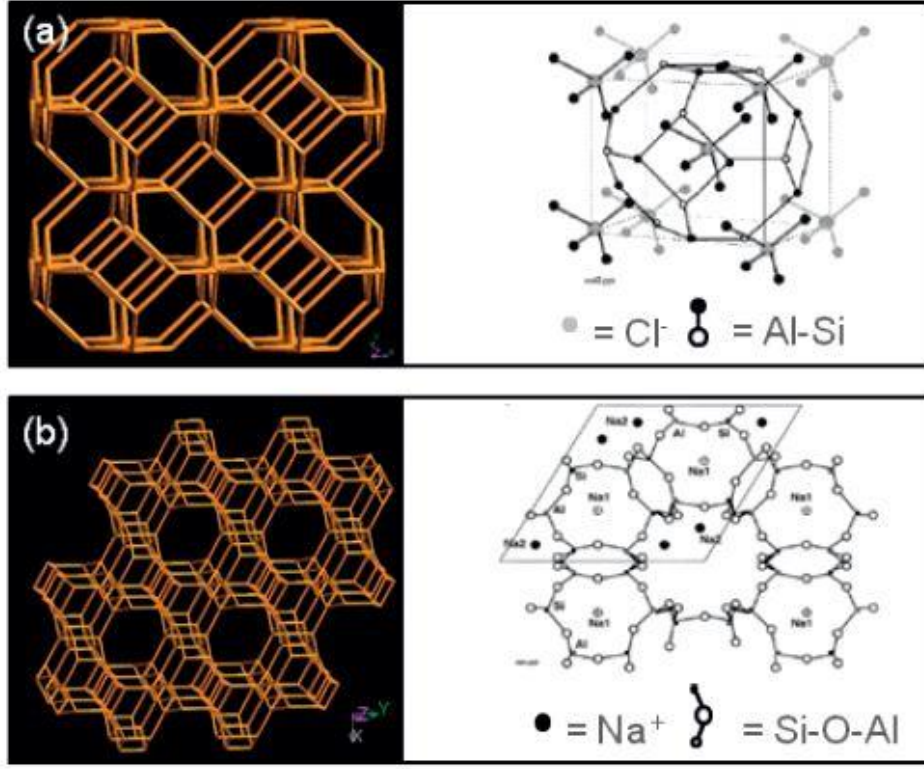


Desilikasyon ürünlerinin birçok türü vardır. Fakat en çok tanınan Bayer sodalit ve kankrinit bileşiğidir. Bu iki desilikasyon türünün genel formülü $(\text{NaAlSiO}_4)_6.m\text{Na}_2\text{X}.n\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Bayer sodalit kübik kafes yapısına sahiptir, kankrinit ise hegzagonal yapıya sahiptir ve daha yüksek çözünme sıcaklıklarında oluşur. Şekil 2.8.'de her iki türe ait kafes yapısı gösterilmektedir (Birinci ve Gök, 2018).

Bayer tipi bir proste reaktif silika kostik alüminat çözeltisinde çözünecek ve çoğunlukla kırmızı çamurun bir parçası olarak sodyum alüminyum silikatlar şeklinde çökecektir. Sistemdeki kostik soda kaybını azaltmak için üç temel strateji bulunmaktadır.

- Birincisi sisteme reaktif silika girişini azaltmaktır. Bu işlem boksitin cevher hazırlama gibi ön işlemler sayesinde sağlanabilmektedir.
- İkincisi daha az kostik soda içeren atık oluşması için prosesi modifiye etmektir. Bu işlem, desilikasyon ürünlerine dönüşen reaktif silika fraksiyonunu azaltarak ya da daha düşük soda içeriğine sahip alternatif desilikasyon ürünlerinin oluşumuyla sağlanabilmektedir.

- Üçüncüsü desilikasyon ürünlerinden sodayı geri kazanmaktır. Bu işlem, atık kısmın yeniden işlenerek elde edilen kostiğin Bayer prosesinde kullanılan çözeltiye geri döndürülerek kullanılmasını sağlayan bir proses olacaktır.



Hangi teknolojinin düşünüldüğüne/geliştirildiğine bağlı olarak bu üç stratejiden birinci ve üçüncü strateji, Bayer prosesinin ön kademelerine veya son kademelerine bazı proses eklentileri yapacağı açıktır. İkinci strateji ise Bayer prosesini değiştirmesi söz konusudur (Smith, 2009).

Bayer prosesine uygun olarak %45-52 arasında Al_2O_3 ve %5 ten daha az SiO_2 içeren gibsitik boksitler dünyanın genelinde kullanılmaktadır. Özellikle Avrupa, Çin, Rusya ve Türkiye’de %50-60 Al_2O_3 ve %5-15 oranında SiO_2 içeren böhmitik ve diasporitik boksitler bulunmaktadır (Demir, 2017).

Alüminyum üretimi için Bayer prosesinde kullanılan boksitlere “metalurjik kalite boksit” ismi verilmektedir. Alümina üretiminde cevherdeki kazanılabilir alümina (Al_2O_3) ile reaktif silis (SiO_2) oranı boksit kalitesini gösteren en önemli parametredir. Alüminyum sektöründe silis modülü ya da modül olarak adlandırılan bu oran

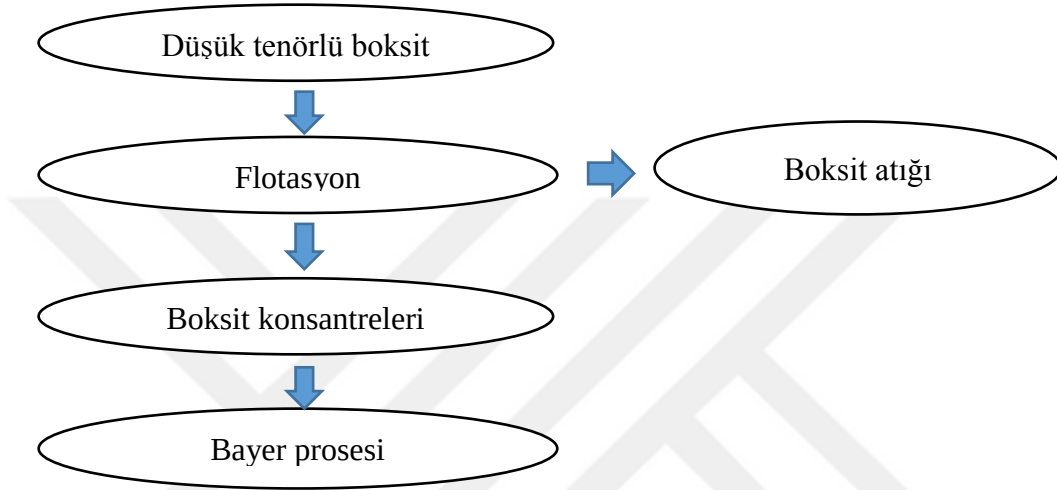
metalurjik kalite boksit cevherleri için büyük öneme sahiptir. Bayer prosesinin ekonomik olarak değerlendirilebilmesi için silis modülünün optimum bir değerde olması gerekmektedir. Optimum modül boksit tipine göre ülkeden ülkeye farklılık gösterse en az ortalama 7-8 civarında olması gerekmektedir. Kaliteli boksitlerin modülü 10'dan daha fazladır. Fakat bu şartları sağlayabilen yüksek tenörlü/kaliteli boksit yatakları kısıtlıdır ve rezervleri gün geçtikçe azalmaktadır. Düşük modüllü boksit cevher rezervleri yaygındır ve daha fazla bulunmaktadır. Bu tür cevherlerin yüksek silis içeriğinden dolayı Bayer prosesinde kullanımı mümkün olamamakla birlikte silis oranlarının azaltılabilmesi konusunda çalışmalar devam etmektedir. Bu sayede kostik tüketim miktarı azalacak ve üretim maliyetlerinde ciddi düşüşler meydana gelebilecektir (Birinci ve Gök, 2018).

Al_2O_3/SiO_2 oranı arttıkça şarj edilmesi gereken boksit miktarı azalır. Bayer ve sinter proseslerinde boksit şarjı hızla azalırken, kombine ve seri proseslerde daha yavaş azalma meydana gelmektedir. Aynı durum kostik soda tüketimi için de geçerlidir. Al_2O_3/SiO_2 oranının artmasıyla Bayer ve sinter proseslerinde kostik soda tüketimi hızla düşerken, kombine ve seri proseslerde azalma daha yavaş olur. Ham pulp miktarı Bayer prosesinde Al_2O_3/SiO_2 oranı artışıyla azalırken, seri ve kombine proseslerde artış gösterir. Sinter miktarı ise tüm proseslerde Al_2O_3/SiO_2 oranı artışıyla azalmaktadır. Enerji tüketimi ise tüm proseslerde Al_2O_3/SiO_2 oranı arttıkça azalmaktadır. Bayer ve sinter proseslerinde, seri ve kombine proseslere göre enerji tüketimi daha yavaş azalır. En fazla enerji tüketimi sinter prosesinde gözlemlenirken, en düşük Bayer prosesindedir. Benzer durum üretim maliyetlerinde de görülmektedir. Al_2O_3/SiO_2 oranı artmasıyla tüm proseslerde maliyetler azalır. Sinter ve kombine proseslerin üretim maliyetleri Bayer ve seri proseslerden daha pahalıdır. Alümina üretiminin en ekonomik yolu Bayer prosesidir (Demir, 2017).

Şekil 2.9.'da Flotasyon-Bayer prosesi akış şeması gösterilmektedir. Bu prosesin temeli, Bayer prosesinden önce flotasyon işlemi yapılarak düşük tenörlü boksitten bazı silika minerallerini uzaklaştırmaktır. Flotasyon sonrası elde edilen konsantreler daha yüksek kaliteye (Al_2O_3/SiO_2 oranına) sahip olmakta ve Bayer prosesinde fazla kostik tüketimine neden olmadan kullanılabilir hale gelmektedir.

Flotasyon sırasında tüm alüminyum mineralleri geri kazanılamaz çünkü sadece flotasyon yoluyla alümina minerallerini silika minerallerinden ayırmak zordur. Belirli miktarda alümina içeren bazı silika mineralleri atıkta kalır. Silika

minerallerinin daha yüksek seçici ayırma verimliliği için flotasyon katkı maddelerinin seçici özelliği geliştirilmelidir. Özellikle karmaşık silika minerallerine sahip Çin boksitlerinin yüksek kaolinit içeriği sebebiyle, tatmin edici sonuçlar için flotasyon prosesinin oldukça geliştirilmeye ihtiyacı vardır. Sonuç olarak bu prosesin geleceğe yönelik önemli hamleleri ile, yüksek alümina geri kazanımı ve daha az flotasyon katkı maddesi ilavesinin Bayer prosesine bazı olumsuz etkileri olacaktır.

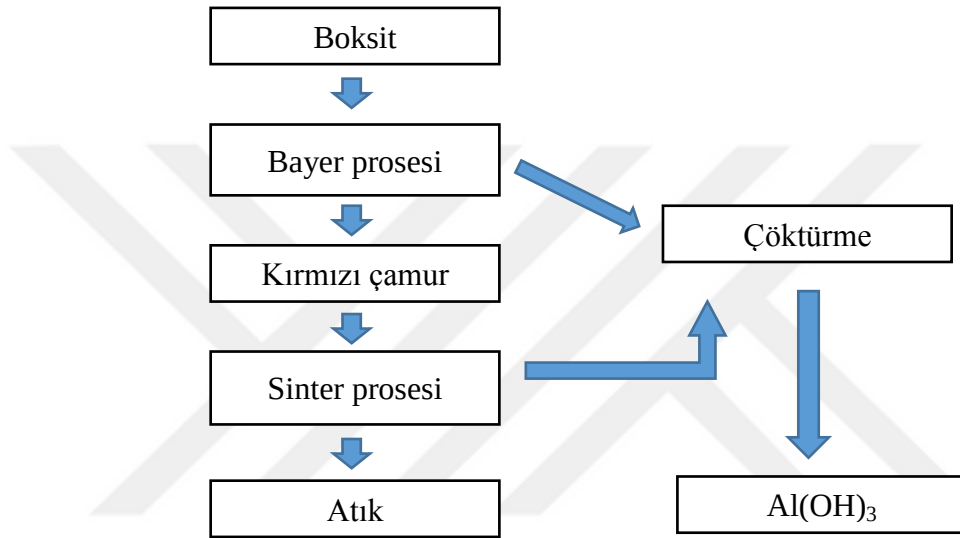


Şekil 2.9. Flotasyon – Bayer prosesi şematik görünümü (Songqing, 2008).

Bayer prosesinde kostik tüketimini azaltmak için düşük tenörlü boksiti kullanmanın tek yolu, daha fazla kireç ilavesidir. Bunun temel nedeni kirecin basit desilikasyon ürünleri yerine çeşitli hidrogarnet türleri oluşturmak için parçalanma prosesinde silika mineralleri ile reaksiyona girmesidir. Hidrogarnet neredeyse hiç Na_2O içermez, bu nedenle silikayı ekstra kireç ilavesi ile uzaklaştırmak mümkündür. Bu süreçte daha fazla kireç tüketilip daha fazla kırmızı çamur üretilir. Ortaya çıkan sonucun negatif etkisi ise kırmızı çamurun daha zor ayrışması dolayısıyla flokülant ve kireç maliyetlerinin daha yüksek olmasıdır. Uygun kireç ilavesi ve doğru flokülant seçimi, bu proses için ihtiyaç olan gelişim teknolojisinin anahtarıdır.

Bayer prosesinde ortaya çıkan kırmızı çamurdan kostik sodanın geri kazanım yolları halen araştırılmaktadır. Temelde Na_2O ve Al_2O_3 bazı şartlar altında alkali çözelti de ekstrakte edilebilmektedir. Geri kazanım oranı; proses sıcaklığı ve süresi, çözeltideki alkali ve alümina konsantrasyonu gibi proses koşullarına bağlıdır. Proses şartları değiştirilerek yeni prosesler geliştirilebilir. En iyi seçim kazanım oranı yüksek, maliyeti düşük proses olmalıdır.

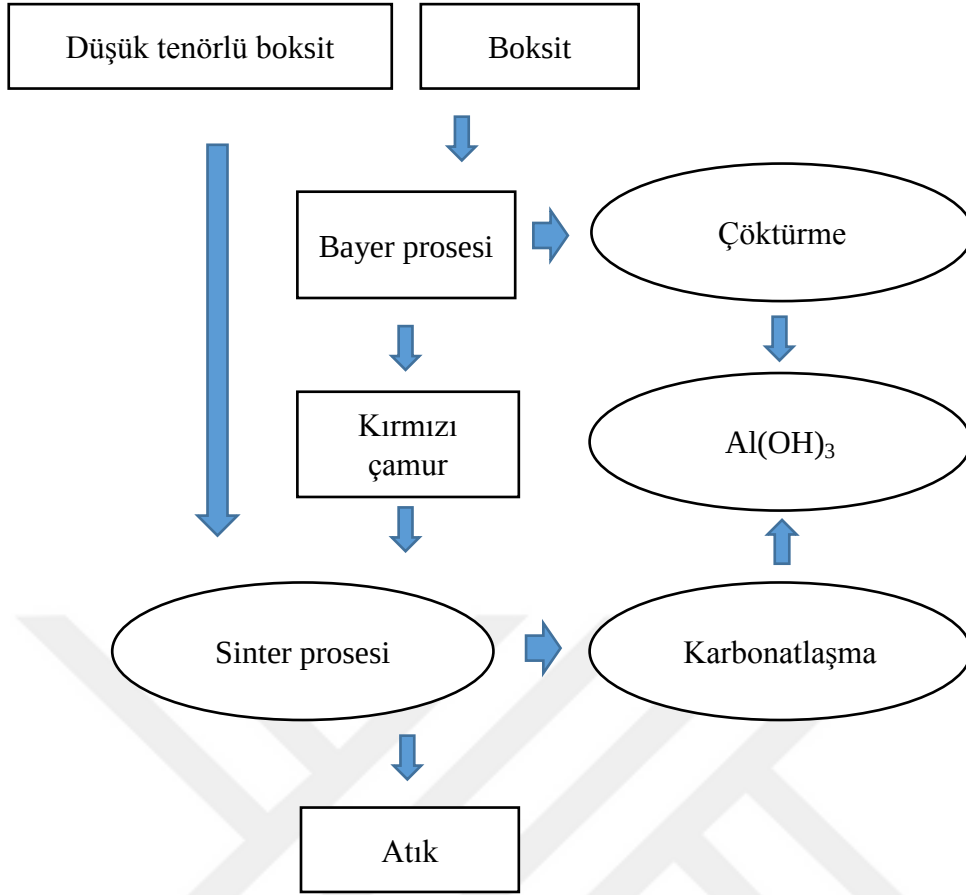
Şekil 2.10.'da Bayer-Sinter seri proses akış şemasını göstermektedir. Na_2O ve Al_2O_3 ekstraksiyonu için Bayerden gelen kırmızı çamur ile kostik soda ve kireç sinterlenir. Şekil 2.11.'de verilen Bayer-Sinter kombine prosesi ile mukayese edildiğinde Bayer-Sinter seri proses daha az sinterleme çıktısına sahiptir. Bu nedenle daha az enerji tüketimi söz konusudur. Ancak bu süreçte alümina üretimi Bayer - Sinter kombine prosese göre daha azdır. Çünkü sinterdeki alümina içeriği ve sinter çıktıları Bayer-Sinter kombine prosesden daha düşüktür (Songqing, 2008).



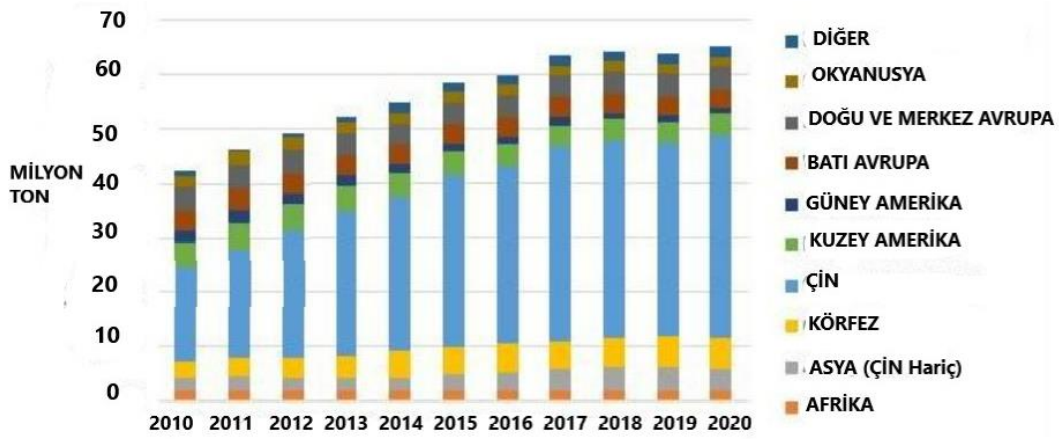
Şekil 2.10. Seri proses şematik görünümü (Songqing, 2008).

Şekil 2.12.'de görüldüğü gibi küresel alüminyum üretimi 2010 yılında 42 milyon ton iken, 2020 yılında 65 milyon tondur. Bu büyümenin neredeyse tamamı Asya kıtasında özellikle günümüzde ilk sırada olan Çin'de gerçekleşmektedir (Light Metal Age, 2022).

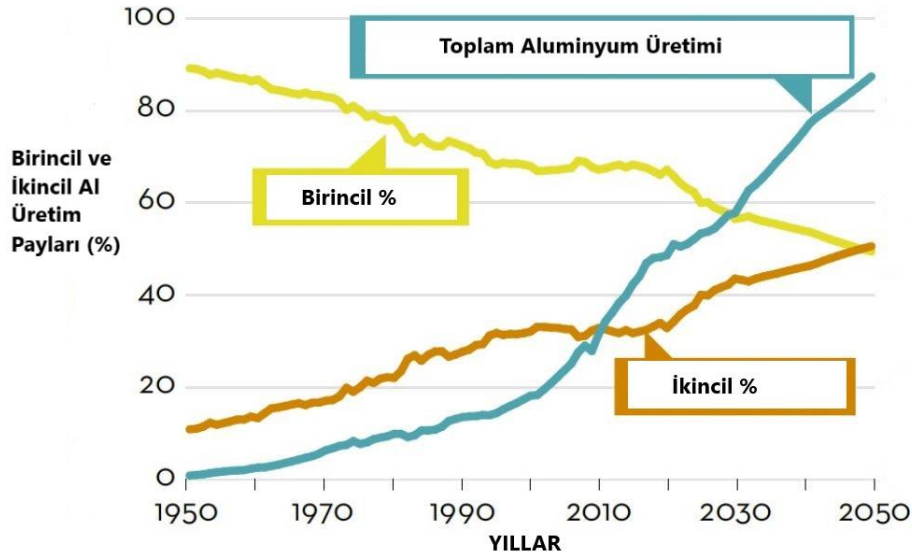
Şekil 2.13.'te görüldüğü üzere birincil alüminyum üretimi 2050 yılı hedefine doğru azalma eğiliminde, hurdadan yani ikincil alüminyum üretimi ise artma eğilimindedir (Light Metal Age, 2022). Ülkemizde birincil alüminyum (cevherden) üreten Seydişehir Alüminyum Tesisleri bu alanda tek olsa da ikincil alüminyum (hurdadan) üreten birçok firma bulunmaktadır.



Şekil 2.11. Kombine proses şematik görünümü (Songqing, 2008).



Şekil 2.12. Dünyada 2010-2020 yılları alüminyum üretimi (Light Metal Age, 2022).



Şekil 2.13. Birincil ve ikincil kaynaklardan toplam Al üretimi payları (Light Meta Age, 2022).

2.3. Katıların Mekanik Aktivasyonu

2.3.1. Mekanik aktivasyon

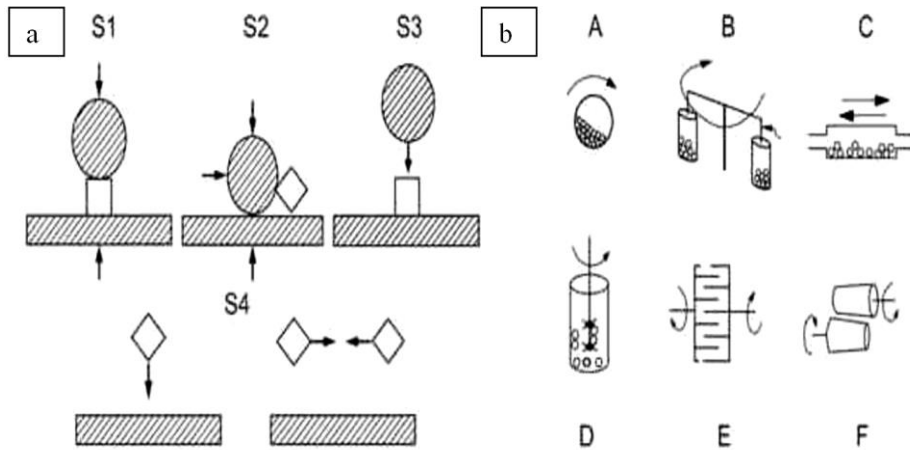
Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle agregasyon halindeki tüm maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal değişimleri ile ilgilenir. Mekanik enerjinin etkisi altında fizikokimyasal özelliklerin (daha çok yüzeyin) değişmesi nedeniyle katıların reaktivitesindeki değişime “mekanik aktivasyon” veya “mekanokimyasal aktivasyon” denir (Alex ve ark., 2016).

Bilim dalı olarak Mekanokimya, 20. yüzyılda gelişti ve zamanla tanımı ve kapsamı genişledi (Mehrotra, 2007). Mekanokimya, metalurji ile yakından bağlantılıydı. 1929’da Tamman, mekanik enerjinin metaller üzerindeki etkisini incelemiş ve öğütmenin mekanik enerji birikiminin bir sonucu olarak metallerin çözünme hızını arttırdığı (%5-15) sonucuna varmıştır. “Mekanik aktivasyon” terimi 1940’larda Smekal tarafından ortaya atılmıştır. Bu bilim insanına göre mekanik aktivasyon, malzeme bileşiminde herhangi bir değişiklik olmaksızın bir malzemenin reaksiyon kabiliyetinin arttığı bir süreçtir. Aktivasyon, bileşimde ve yapıda herhangi bir değişikliğe neden oluyorsa, bu bir mekanokimyasal reaksiyondur (Alex ve ark., 2016). Bu durumda mekanik aktivasyon, reaksiyonu ilerletmekte fakat reaksiyonun başlamasına etki etmemektedir (Alp ve ark., 2008). Mekanokimya 1960’lardan sonra

birçok bilimsel çalışmanın konusu olmuş ve bu konunun önemi giderek artmıştır (Alex ve ark., 2016).

Minerallerin mekanik aktivasyonu, dekompozisyon sıcaklıklarını düşürmekte veya aktivasyon enerjisine gerek kalmayacak kadar düzensizlik derecesine neden olmaktadır. Bu süreçte, yüzey özelliklerinde değişimler oluşur. Mineral aktivasyonu, liç reaksiyon kinetiği üzerinde olumlu bir etkiye yol açarken yüzey alanında bir artışa ve zamanla daha önemli hale gelen çevre kirliliğinin azalmasına neden olmaktadır.

Katıların mekanik aktivasyonu öğütme değirmenlerinde gerçekleştirilir. Düşük gerilim yoğunlukları ile karakterize edilen geleneksel bilyalı değirmenler, aktivasyon için çok fazla zaman gerektirdiğinden mekanik aktivasyon işlemi için tercih edilmez. Mekanik aktivasyon için geleneksel bilyalı değirmenlerden çok daha fazla gerilim yoğunluğuna sahip yüksek enerjili değirmenler kullanılır. Bu amaç için kullanılabilen çeşitli değirmen türleri şunlardır: gezegensel bilyalı değirmen, atritör değirmeni, titreşimli değirmen, jet değirmen, yüksek çevresel hızlı değirmen, vb. Bu değirmenler, öğütme mekanizmaları ve enerji açısından farklılık gösterirler (Balaz, 2008). Şekil 2.14.'te değirmen çeşitleri detaylı olarak gösterilmiştir.



S1-Basma/sıkıştırma, S2-Yırtılma/aşındırma, S3-Darbe/çarpma, S4-Darbe/çarpışma. Daire: öğütme ortamını, kare: şarj malzemeyi, dikdörtgen: değirmen duvarını temsil etmektedir. A-Bilyalı değirmen (S1-S4), B-Gezegensel değirmen (S1-S4), C-Vibrasyonal değirmen (S1-S4), D-Atritör/karıştırmalı bilyalı değirmen (S1-S4), E-Mil değirmen (S4), F-Haddeli değirmen (S1-S2).

Şekil 2.14. a) Değirmenlerdeki gerilim tipleri, b) öğütme mekanizmaları (Balaz, 2008).

Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden faktörler şunlardır;

- Değirmen tipi,
- Değirmen hızı,
- Öğütme sıcaklığı,
- Öğütme türü (kuru ve yaş),
- Öğütme ortamı (bilya/çubuk vb.),
- Öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, alumina, WC vb.),
- Öğütme atmosferi (inert gaz, redükleyici gaz, hava)
- Öğütme zamanı,
- Bilya / numune ağırlık oranı,
- Bilya / numune boyut oranı (Alp ve ark., 2008).

Bir malzemenin mekanik aktivasyona tepkisi değirmene özgüdür. Malzemeye ve amaçlanan uygulamaya bağlı olarak bir öğütme cihazının akıllıca seçilmesi çok önemlidir (Mehrotra, 2007). Öğütme mekanizmaları ve enerji yoğunluğunun yanı sıra, ölçeğin büyütülmesi açısından değirmenin boyutu da önemlidir. Enerji verimliliği ve yığın enerji yoğunluğu açısından, gezegensel değirmenler diğer değirmenlerden üstündür. Ancak gezegensel değirmen, çok yüksek hızlarda hareket eden tamburlara, sürekli besleme sistemleri eksikliği nedeniyle oldukça uzun bir süre kesikli değirmen olarak kalmıştır (Fokina ve ark., 2004).

Öğütme esnasında bir kimyasal reaksiyon oluşturulduğunda, prosese genel olarak mekanokimya denir ve değirmen cihazı bir reaktör olarak düşünülmelidir. Mekanokimya genellikle toz reaktan karışımları kullanılarak yüksek enerjili bilyalı değirmenlerde gerçekleştirilir. Öğütme sırasında, reaktanların homojen şekilde karıştırılması ile sürekli olarak yeni arayüzlerin ve kusurların oluşturulması, katı hal reaksiyonlarının oda sıcaklığında kademeli olarak ilerlemesini sağlar (Gotor, 2013).

Malzemenin yüzey alanı değişimi, amorflaşması, faz değişimi ve kristalit boyutu gibi yapısal değişimler entalpiyi artırır (Pourghahramani, 2007). Mekanik aktivasyon hem yüzey serbest enerjisi hem de hacimsel elastik gerinim enerjisi sayesinde malzemenin serbest enerjisini artırır. Böylece, öğütülen malzeme aktive olur ve kazandığı serbest enerjiyi farklı enerji dönüşüm türleri ile enerji salınımı yapabilir

(Pourghahramani, 2006). Amorfleşma, kusurlu yapı, aglomerasyon ve polimorfik dönüşüm şeklinde bu serbest enerji salınabilir (Pourghahramani, 2008). Mekanik aktivasyon, malzemelerin partikül boyutunu kontrol etmek/azaltmak için geliştirilmiş en yaygın yöntemdir. Mekanik aktivasyon sırasında malzemelerin kristal yapısındaki kusuru ortaya çıkararak, kimyasal reaksiyonun sıcaklığının ve süresinin azalması beklenir (Abdi ve Ebadzadeh, 2013).

2.3.2. Metalurjik süreçlerde mekanik aktivasyonun kullanımı

Ekstraktif metalurjide, katı parçacıkların reaktivitesini büyük ölçüde artırabilen yüksek enerjili öğütme ile numune aktive edilir. Artan reaktivite, aktivasyon enerjisinin azalmasına ve minerallerde bulunan değerli metallerin liçinin hızlanmasına yol açar (Yang ve ark., 2021). Liç öncesi bir ön işlem olarak kullanılan mekanik aktivasyonun, daha az enerji tüketimi ve atık salınımı ile minerallerin işlenmesinde etkili olduğu bildirilmiştir (He ve ark., 2018).

Reaksiyon sıcaklığını düşürmek, çözünme hızını artırmak, daha kolay suda çözünmeye imkan sağlama, reaksiyon süresini azaltmak, daha ucuz reaktör üretimi gibi üstün özellikleri nedeniyle mekanik aktivasyon, metalurjik süreçler için önemli hale gelmiştir (Göktaş, 2018).

Bir çalışmada, mekanik aktivasyon ile böhmitten termal özelliklerindeki değişiklikler gözlemlenmiştir. Gezegenel bir değirmen ile öğütme süresinin artmasıyla yapısal bozulma artmıştır. Sonuç olarak Al-OH bağları güçlenirken hidrojen bağları zayıflar. Azalan hidrojen bağı kuvveti, dehidroksilasyon ürününün (su) kolay çıkışı ve Al'in tetrahedral pozisyonlara yer değiştirmesi γ -Al₂O₃ dönüşümünü kolaylaştırır. Daha kısa difüzyon yolunun bir sonucu olarak mekanik aktivasyon, böhmitten kalıntı hidroksillerin uzaklaştırılması kolaylığı, daha düşük sıcaklıkta α -Al₂O₃ dönüşümünü sağlamıştır (Alex, 2014).

Bir başka çalışmada, andaluzitin mekanik aktivasyonu ve mikrodalga ısıtmanın müllit oluşumuna etkileri araştırılmıştır. Gezegenel değirmen ile 60 saatlik öğütmeden sonra andaluzit piklerinin kaybolduğu ve alümina piklerinin ortaya çıktığı görülmüştür. Andaluzitten müllit oluşumu aktive edilmiş ve aktive edilmemiş numune için sırasıyla 800 ve 1250 °C'de meydana gelirken, müllitizasyon sıcaklığı mekanik aktivasyonun etkisiyle 1400 °C den 1100 °C ye düşürülmüştür. Aktive

edilmiş andaluzitten hazırlanan müllit numuneleri, çubuksu morfoloji ile daha iyi yoğunlaşma göstermiştir (Abdi ve Ebadzadeh, 2013).

Parlak'ın yaptığı çalışmada, lateritik nikel cevherinden nikel ve kobalt kazanımına mekanik aktivasyonun etkisi araştırılmıştır. Aktive edilen cevherin liç verimi, orjinal cevherlere göre düşük sıcaklık ve sürelerde daha iyi sonuçlar verdiği. yapılan kinetik çalışmada mekanik aktivasyonun aktivasyon enerjisini düşürdüğü, aktive olan ve orjinal cevherden demir, nikel, kobalt çözünürlüğünün difüzyon kontrollü ama farklı mekanizmalarda gerçekleştiği ifade edilmiştir. Mekanik aktivasyonun çözünme hızını artırdığı, daha düşük sürelerde bile yüksek liç verimine ulaşılacağı, sülfatlayıcı kavurmanın, demirin çözeltiye geçmesini engelleyebileceği sonucuna varılmıştır (Parlak, 2017).

Yürüyen ve arkadaşları talk-kaolen-alümina karışımını gezegensel bir değirmende mekanik aktivasyona tabi tutarak kordiyerit oluşumuna etkisini incelemiştir. Aktive edilen numunelerin orjinal numunelere göre daha düşük sıcaklıklarda kordiyerit faz dönüşümüne uğradığı tespit edilmiştir. Talk-kaolen-alümina seramik sisteminde mekanik aktivasyon sonucu herhangi bir kristalin faz bulunamamıştır. Yapılan kinetik çalışmada Kissinger eşitliği kullanılarak mekanik aktivasyon işleminin aktivasyon enerjisini düşürdüğü tespit edilmiştir (Yürüyen, 2014).

Hamzaoui ve arkadaşlarının çalışmasında gezegensel bilyalı değirmen kullanılarak kaolinit kil tozunun öğütme süresinin yapısı ve termal davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kaolinite ait kristalit piklerin kademeli olarak azaldığını ve 3 saatlik öğütmeden sonra bozulduğu görülmektedir. Kaolinitin amorf yapısı, bir nanokristalin kuvars ile oluşur. Nanokristalin kuvarsın ortalama kristalit boyutunun, 9 saatlik işlemten sonra öğütülmemiş toz için $D = 30 \pm 2$ nm'den $D = 7 \pm 1.5$ nm'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Aynı zamanda aktive edilmiş tozun özgül ısı kapasitesinin 0.93 J/g.K'dan 1.65 J/g.K'ya yükseldiği tespit edilmiştir (Hamzaoui ve ark., 2015).

Alex ve arkadaşlarının çalışmasında gipsitin termal dekompozisyonu ile sentezlenen böhmit, gezegensel bir değirmende mekanik aktivasyona tabi tutulmuş ve yüzey alanındaki değişim gözlemlenmiştir. Beklenmedik bir şekilde, numunenin spesifik yüzey alanı öğütme ile 264 m²/g'den 67 m²/g'ye düşmüştür. Yüzey alanındaki azalmanın mikro gözenekli dar kesik benzeri gözeneklerin, trombosit tipi parçacıkların gevşek agregatından kaynaklanan kesik şekilli gözeneklere değişimi ve

~2 nm ve ~4 nm'de gözenek boyutu dağılım grafiğindeki maksimumların baskın olarak ~23 nm boyutundaki gözeneklere kayması nedenleriyle ilişkilendirilmiştir. Alkalide çözünme artışı ve böhmitte γ -Al₂O₃ dönüşüm sıcaklığının düşmesi olarak ifade edilen numunelerin reaktivitesi, öğütme süresi ile artmıştır (Alex ve ark., 2011a).

Zhang ve arkadaşları, kromit cevherinin alkali liçine mekanik aktivasyonun etkisini araştırmıştır. Orjinal cevherin liç verimi %34 iken, aktive edilmiş cevherin liç verimi %97 ye kadar çıkmıştır. Mekanik aktivasyonun etkisiyle partikül boyutu azalırken kafes distorsiyonu artmıştır (Zhang, 2010).

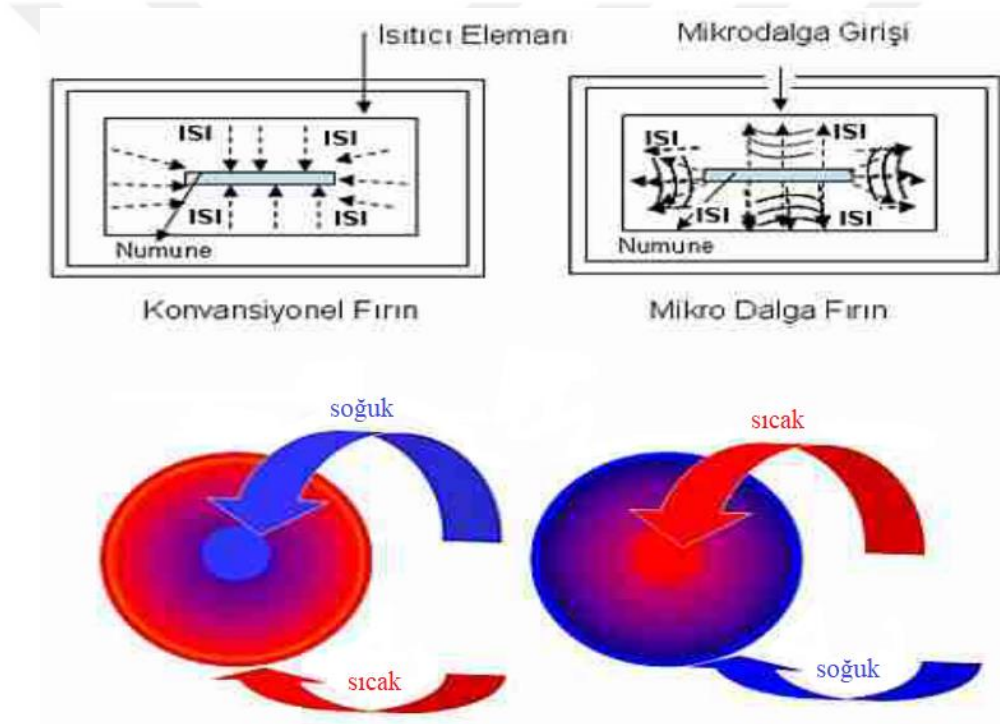
Yılmaz ve Apaydın, karbonatlı mangan cevherine farklı öğütme sürelerinde mekanik aktivasyon uygulamış ve cevherin yapısal değişimini incelemiştir. Mekanik aktivasyonun etkisiyle cevherin yapısal bozulmaya uğradığı ve amorflaşma eğiliminde olduğu görülmüştür. Aktive edilen ve orjinal cevher sülfürik asit çözeltisinde liç edilmiş ve yüksek enerjili öğütme ile mangan çözünürlüğünün arttığı görülmüştür. Asit çözeltisi ve cevher arasındaki temas yüzeyleri arttırılarak yapısal bozunma ve yüzey alanında artışa neden olmuştur. Aynı liç şartlarında aktive edilmiş cevherin mangan ekstraksiyonu, orjinal cevhere göre daha fazla olmuştur (Yılmaz ve Apaydın, 2014).

Parlak ve arkadaşlarının çalışmasında SrCO₃-TiO₂ karışımından SrTiO₃ üretmek için, kimyasal reaktivite ve yüzey alanını arttırmanın yanı sıra homojen bir karışım elde etmek için mekanik aktivasyon işlemi yapılmıştır. XRD piklerinin kaybolması, azalması ve/veya kayması mekanik aktivasyon ile amorflaşmanın gerçekleştiğini göstermiştir. Aktive edilmemiş numuneler ile 1300°C de SrTiO₃ oluşumu gerçekleşmezken, aktive edilen numuneler için 1000°C yeterli olmuştur. Bunun nedeni mekanik aktivasyon sırasında enerji birikimine ve lokal sıcaklık yükselmesinden kaynaklanan CO₂ salınımı ile açıklanmıştır. TG-DTA analizi sonucu pik sıcaklığının ve endotermik pik alanı azalması, SrCO₃ ın dekompozisyonu ile açıklanmıştır (Parlak ve ark., 2017).

2.4. Mikrodalga Teknolojisi

2.4.1. Mikrodalga kavramı

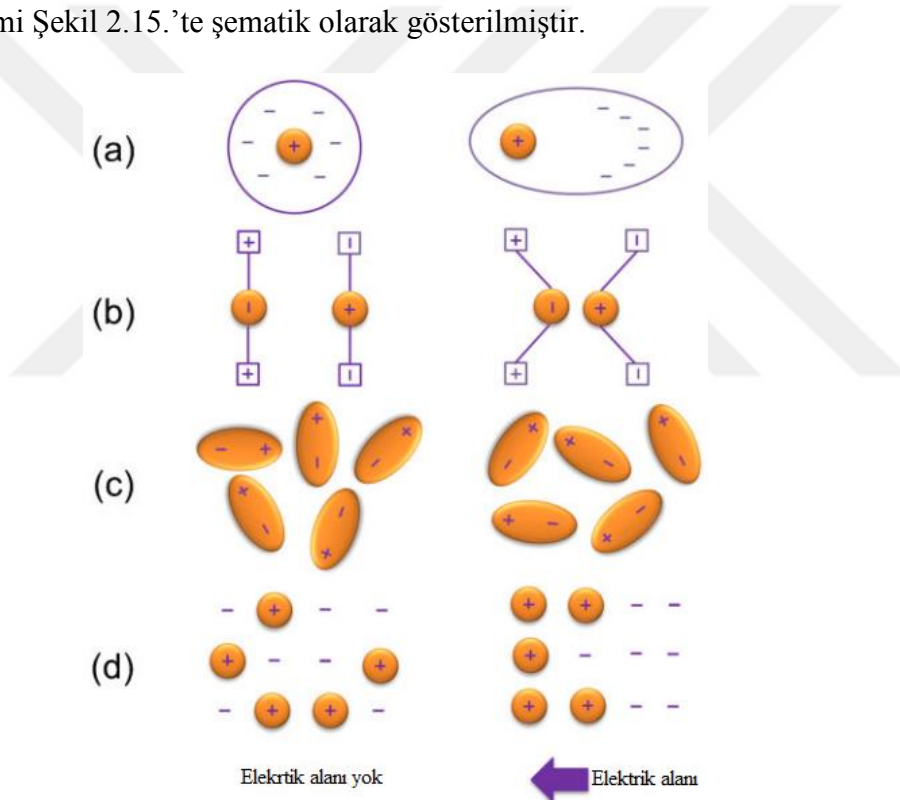
300 MHz - 300 GHz aralığında frekansa sahip iyonize olmamış bir elektromanyetik radyasyon olan mikrodalga enerjisi, malzemelere ön işlem için kullanılan popüler bir teknolojidir. (Lu ve ark., 2018). Mikrodalga frekansları; Ultra Yüksek Frekans (UHF: 0,3 - 3 GHz), Süper Yüksek Frekans (SHF: 3 - 30 GHz) ve Aşırı Yüksek Frekans (EHF: 30 - 300 GHz) olmak üzere üç band içermektedir (Yıldız ve Alp, 2000). Mikrodalga işlemi yaygın ve tasarruflu bir ısıtma prosedürüdür, çok hızlı, yüksek hacimli proses imkanı olan, düşük işletme maliyeti ve çevre dostu bir teknoloji olarak kabul edilir (Lewicka ve ark., 2015).



Şekil 2.15. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma mekanizması (Eskibalcı, 2014).

Mikrodalgalar optik yasalarına uyduğu için iletilebilir, absorbe edilebilir ve yansıtılabilirler. Yurtiçi ve endüstriyel uygulamalar için kullanılan uluslararası kabul görmüş frekans bantları sırasıyla 2450 MHz ve 915 MHz'dir (Pickles, 2009a). 2450 MHz için yaklaşık %50-72, 915 MHz için yaklaşık %80-87'lik bir dönüşüm verimiyle elektrik enerjisinden elde edilebilen mikrodalga enerjisi; Uv, görünür ya da infrared ışık gibi diğer elektromanyetik enerji türlerinden daha yüksek dalga boylarına ve daha düşük enerji miktarına sahiptirler (Toraman ve Depçi, 2007).

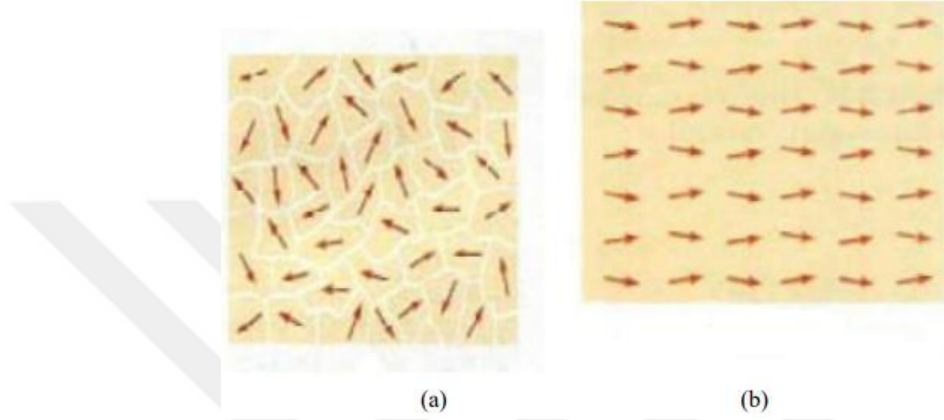
Mikrodalga ısıtma, elektromanyetik dalgaların etkileşimi yoluyla enerjinin doğrudan madde içerisinde ısıya dönüştürülmesidir (Le ve ark., 2018). Mikrodalgalar, bazı malzemelerin içinde verimli bir şekilde ve anında ısı üretebilir, böylece iletim (kondüksiyon) ve taşınım (konveksiyon), ısıtma işleminde dolaylı rol oynar yani sadece sıcaklık dağılımı hesaplamasının ısı kaybı faktörlerini etkiler. Konvansiyonel ısıtmada, ısı malzemenin dışında üretilir (örneğin bir alev veya rezistanslı ısıtıcı ile) ve malzemeye iletim veya taşınım yoluyla aktarılır. Önce malzemenin yüzeyi ısıtılır ve daha sonra ısı iletim yoluyla içeriye girer ve böylece yüzeyden içeriye doğru sıcaklık düşer. Öte yandan, mikrodalga radyasyonu malzemenin içine nüfuz eder, burada ısıya dönüştürülür, malzeme aracılığıyla yüzeye geri iletilir ve dışarısı içeriden daha soğuk kalır (Pickles, 2005). Konvansiyonel fırın ile mikrodalga ısıtma sistemi Şekil 2.15.'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Farklı polarizasyon mekanizmalarının şematik görünümü: a) elektronik polarizasyon, b) atomik polarizasyon, c) dipolar polarizasyon, d) arayüzey polarizasyonu (Peng ve Hwang, 2015).

Dielektrik malzemelerin mikrodalga ısıtılması temel olarak, malzeme içerisinde polarizasyonun takip edemediği hızlı elektrik alan değişimi nedeniyle elektrik alanının bağlı yükleri polarize etme yeteneğidir. Genel olarak toplam polarizasyon dört ayrı bileşenin toplamıdır: elektronik polarizasyon, atomik polarizasyon, dipolar

polarizasyon ve arayüzey polarizasyonu (Peng ve Hwang, 2015). Elektronik polarizasyon elektronların belirli çekirdekler etrafında yeniden hizalanmasıyla, atomik polarizasyon molekül içinde eşit olmayan yük dağılımı nedeniyle çekirdeklerin yer değiştirmesiyle ortaya çıkar. Zaman çizelgeleri olarak atomik polarizasyon ve elektronik polarizasyon, dielektrik ısıtma etkisine mikrodalga frekanslarından çok daha hızlı katkıda bulunur. Şekil 2.16.'da polarizasyon mekanizmaları gösterilmiştir (Gupta ve Leong, 2007).



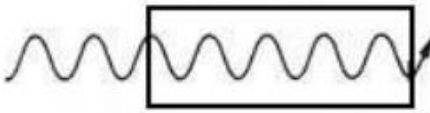
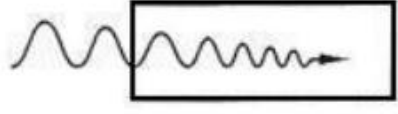
Şekil 2.17. a) Rastgele hareket eden, b) Elektromanyetik alanla düzene sokulan moleküller (Önol, 2010).

Elektronik polarizasyon ve atomik polarizasyon, dipolar polarizasyon ve arayüzey polarizasyonundan farklı olarak mikrodalga frekanslarıyla mukayese edilebilir zaman çizelgelerine sahiptir. Mikrodalga frekans bantında dielektrik polarizasyon, dipolar polarizasyon ve arayüzey polarizasyonundan kaynaklanır. Dipol polarizasyon ise moleküllerin değişen ya da alternatif elektrik alanı etkisi altında kalıcı dipollerin yeniden hizalanmasından kaynaklanır. Yeniden hizalanma her saniyede trilyonlarca kez ($10^{12}s^{-1}$) gerçekleşir ve hareketli moleküller arasında sürtünmeye neden olur. Bu işlem sonucu malzemenin tüm hacmi içerisinde üretilecek ısı açığa çıkar. Dipolar polarizasyonun aksine arayüzey polarizasyonu, heterojen sistemlerde farklı bileşenler arasında arayüzeyler ya da temas alanlarında yük biriktiğinde meydana gelir. Uzun yükünün birikimi alanda bozulmalara ve dielektrik kaybına neden olur dolayısıyla mikrodalga ısıtmaya katkıda bulunmaktadır (Peng ve Hwang, 2015).

Mikrodalgalar dipolar parçaların rotasyonu ya da iyonik parçaların göçü vasıtasıyla moleküller harekete sebep olurlar. Dipol rotasyon polarize olmuş moleküllerin bir düzen içerisinde olmasını, iyonik iletim ise uygulanan elektromanyetik alandaki

titreşim veya çözünme yoluyla iyonların göç etmesini ifade eder. Şekil 2.17.'de moleküllerin düzene sokulması şematik olarak gösterilmiştir (Önol, 2010).

Metallerin mikrodalga ile ısıtılamamasının nedeni, metaller saydam olmadığı için mikrodalga'nın yüzeyden yansıma yapmasıdır. Seramik malzemeler yalıtkan ve dielektrik özelliğe sahiptir. Bu nedenle mikrodalga fırınlarda malzemelerin ısıtılmasını desteklemek için kullanılırlar. Yüksek sıcaklıkta mikrodalga enerjisini mükemmel absorbe eden seramik malzemeler kolayca ısıtılabilir (Kutbay ve Kuşkonmaz, 2004). Mikrodalga ısıtma, malzemenin tüketme faktörüne bağlıdır. Bu faktör dielektrik kaybının, dielektrik sabitine oranı olarak hesaplanmıştır. Dielektrik sabiti, mikrodalga enerjisinin malzeme içerisinden geçtiği esnada absorblanma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Kayıp faktörü ise giren mikrodalga enerjisinin ısı enerjisine dönüşmesi yoluyla harcanma miktarıdır. Yani yüksek kayıp faktörüne sahip malzemeler, mikrodalga enerjisiyle kolayca ısıtılabilir ve dielektrik olarak sınıflandırılırlar. (Yıldız ve Alp, 2000). Şekil 2.18.'de farklı malzemelerin mikrodalga ile etkileşimi gösterilmiştir.

	Malzeme Tipi	Mikrodalga Penetrasyonu
	Transparan (saydam) Isınma yok	Tamamen geçirme
	İletken (opak) Isınma yok	Yok (Yansıma)
	Absorbe edici Isınma var	Tamamen absorbe edilme
	Absorbe edici Isınma var	Tamamen absorbe edilme

Şekil 2.18. Malzemelerin mikrodalga ile etkileşimi (Kutbay ve Kuşkonmaz, 2004).

Mikrodalgalar kimyasal reaksiyonlarda ısıtma amaçlı kullanıldığında çözelti içindeki moleküllerle doğrudan temasa geçer ve sıcaklık hızla artar. Isıtma işlemi ortam şartlarına ya da kabın ısı iletkenliğine bağlı olmadığından ani ısınma bölgeleri ortaya çıkar ve ısıdağılımı konvansiyonel ısıtmaya göre daha homojen olur. Temassız

ısıtma, ısı aktarımından ziyade enerji aktarımı, malzeme seçiciliği, hızlı başlatıp durdurma ve ters ısısal etki gibi avantajlarından dolayı mikrodalga ısıtma, geleneksel ısıtma yöntemlerine göre daha kısa sürede ve düzenli ısıtma sağlar (Gümüşderelioğlu, 2012).

Mikrodalga kullanımının bazı avantajları şunlardır:

1. Tozlar, aglomeralar, briketler, iletkenliğı düşük peletler gibi düşük termal iletkenliğe sahip malzemeler ısıtılabilir.
2. Farklı mikrodalga absorbsiyon özelliklere sahip farklı mineraller için, karışım içerisindeki bağımsız maddelerin benzer koşullar altında mikrodalga ısıtması sağlanabilir.
3. Mikrodalga sistemleri uzun süreli kullanım için uygundur (Amankwah ve Pickles, 2005).
4. Geleneksel ısıtmalarda olduğu gibi malzmede büyük ısı farkı oluşmaz, malzemenin her yerinde homojen ısıtma sağlar.
5. Mikrodalga enerjisinin frekansına ve geliş açısına göre malzeme içine penetrasyon özelliğı vardır.
6. Fırının kendisi ısınmayıp sadece numune ısıtıldığından ekstra soğutucu ve izolasyon malzemelerine ihtiyaç yoktur.
7. Isıtma gücü ile ısıtma hızı doğru orantılıdır.
8. Sıcaklığa bağı birçok kimyasal reaksiyonda katalizör işlevi yapabilir.
9. Isıtmanın başlaması, kesilmesi ve proses kontrolü hızlıdır (Eskibalcı, 2007).
10. Temiz ve verimli bir enerji kaynağı olarak mikrodalgalar, içten ısıtma, seçici ısıtma ve dielektrik ısıtma ilkesinin ayrıcalıklı özellikleri sayesinde, ısıtma malzemeleri için birçok kullanım alanına sahiptir. (Le ve ark., 2019).

Mikrodalga kaynağının sınırlı ömrü ve bir mikrodalga kaynağının sağlayabileceğı maksimum gücün sınırlandırılması, mikrodalga teknolojisinin yüksek ekipman maliyeti de mikrodalga ısıtmanın dezavantajları olarak kabul edilir (Samouhos ve ark., 2013). Mikrodalga enerjisi kullanımının bir başka dezavantajı ise malzeme proseslerinde ölçümlerin tekrarlanabilmesi güçlüdür. Nem içeriğı, proses esnasında dielektrik özelliklerdeki değışim, sıcaklık ölçümleriyle elektromanyetik karışıklık,

numune boyutu ve şekli, boşlukta numunenin yerleşimi gibi sayısız faktörden sonuçlar etkilenebilir. Bununla birlikte mikrodalga enerjisinin sağladığı birçok avantaj ile ana enerji kaynağını oluşturan mikrodalgalar, daha karmaşık olan geleneksel endüstriyel uygulamaların yerine geçebilir (Panias ve Krestou, 2004).

Şekil 2.19. Mikrodalga ısıtma sisteminin şematik gösterimi (Pickles, 2009a).

Şekil 2.19.'da şematik görünümü verilen mikrodalga ısıtma sistemi, uygulanan frekanslarla yakından ilişkilidir. Düşük frekanslar özellikle düşük enerji gereksinimi olan endüstriyel uygulamalar için tercih edilir. Örneğin, düşük enerji ihtiyacı olan endüstriyel kurutma uygulamalarında kömür ve gıda için yaygın olarak 915 MHz tercih edilmektedir. Düşük frekanslı ısıtmanın bir avantajı da yüksek verimlilik sağlayan, büyük bir numune hacminin etkin ısıtma gösterdiği geniş mikrodalga penetrasyonudur. 2450 MHz evde ve küçük ölçekli deneyler için uygulanan frekanstır. 28 GHz gibi izin verilen frekanslardan daha fazla frekans uygulaması ile homojen olmayan mikrodalga ısıtmayı azaltmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ancak yüksek frekans sistemleri son derece maliyetli olduğu için ekonomik olarak

mümkün değildir. Isıtmayı daha da optimize edebilmek için değişken frekanslı mikrodalga kaynakları geliştirilmiş ve seçili alanlarda başarıyla uygulanmıştır.

Mikrodalga kaynaklarının güç seviyesi genellikle tüm ısıtma sürecinin verimliliğini belirler. Prensipde mikrodalga gücüyle bir numunenin sıcaklığı artar ancak iki nedenden dolayı mikrodalga gücüyle malzeme sıcaklığındaki artış sınırlanmaktadır. Birincisi mikrodalga enerjisinin verimliliğiyle ilgilidir. Çoğu durumda mikrodalga gücü arttıkça numune sıcaklığının yükselmesi, eşzamanlı olarak numune tarafından yansıtılan enerjiden daha hızlı olur. Yansıyan mikrodalga enerjinin çoğu, mikrodalga cihazına ait yapay yük tarafından absorbe edilir ve ısıtma prosesi sırasında önemli bir enerji kaybıyla sonuçlanır. İkincisi termal kaçak denilen ciddi ısıtma olayıdır ve mikrodalga gücüne bağlıdır. Mikrodalga ısıtmanın mikrodalga gücüne karşı yüksek hassasiyetini temsil eder. Sürekli yüksek güç seviyeleri proses kontrolünü aşan üstel sıcaklık artışına neden olur. Verimli ısıtmayı geliştirmek ve termal kaçağı önlemek amacıyla, yüksek güç yoğunluğunda kısa süreli mikrodalgaya maruz bırakma bazı uygulamalar için yararlı bulunmuştur. Tipik bir örnek yüksek elektrik alan gerilimi mikrodalga destekli cevher ayrıştırmada hayati önem taşır. Bu proseste uygulanan güç yoğunluğu ya da alan gerilimini en üst düzeye çıkararak ve kalan süreyi en aza indirerek cevherin termal bozunması önemli bir şekilde artırılır. Böylece artan termal bozunma, cevherin ayrışması için harcanan enerjiyi azaltır.

Sıcaklık, malzemelerin mikrodalga prosesi için belirlenen reaksiyon koşullarına ulaşmada önemli bir rol oynar. Ev tipi mikrodalga fırınlarda ayarlanabilir parametreler yalnızca zaman ve ısıtılan güçtür. Sıcaklık genellikle belirsizdir ancak ısıtılma esnasında kademeli olarak artar. Yaygın ama yetersiz yöntem, sıcaklık kontrolü için belli bir süre içerisinde mikrodalga alanının kapatılıp açılmasıdır. Teknolojik laboratuvarlarda sınırlayıcı parametreler olarak ulaşılabilir sıcaklık veya basıncı ayarlayan mikrodalga sistemleri bilgisayar kontrollüdür. Daha önceden ayarlanmış parametrelere ulaşıldıktan sonra enerji, planlanan değerlerde tutmak için bilgisayar kontrollü olarak belli bir seviyeye indirilmektedir. Bu özellik hem prosesi ölçeklendirme hem de reaksiyonların tekrarlanabilirliği açısından son derece önemlidir. Kontrol sistemleri sıcaklık tepkisi, doğru sıcaklık ölçümü ve tahmin tekniğine bağlı olduğundan önemli işleve sahiptir (Peng ve Hwang, 2015).

2.4.2. Metalurjik süreçlerde mikrodalga kullanımı

Mikrodalga'nın başlangıçta gıda, kimya ve kağıt endüstrisine yönelik uygulama alanları varken, daha sonra metalurji ve cevher hazırlama sektöründe kullanımı önerilmiştir (Önol, 2010). Son yıllarda mikrodalga ısıtma teknolojisi mineral işleme, çevre mühendisliği ve metalurji alanında geniş uygulama alanlarına sahiptir (Zhang ve ark., 2018). Metalurji alanında özellikle daha çevreci yaklaşımlara artan taleple birlikte metal ekstraksiyon verimini artırmak ve proses süresini kısaltmak için giderek daha fazla kullanılmaktadır (Chang ve ark., 2015).

Mikrodalga, mineral işleme ve ekstraktif metalurjide özellikle pirometalurji ve hidrometalurjinin çeşitli uygulamalarında önemli potansiyele sahip enerji kaynağıdır. Oksitli cevherlerin pirometalurjik proseslerinde mikrodalga uygulanarak kurutma, kalsinasyon ve sinterleme, redüksiyon ve ergitme, curuf ısıtma ve redüksiyonu, segregasyon işlemleri, elektrik ark fırın tozu ve altın içeren malzemeler prosesi gibi çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Pickles, 2009b). Hidrometalurjik uygulamalarda ise benzersiz mikrodalga ısıtma özellikleri olan doğrudan, seçici ve hacimsel ısıtma, düşük işlem süresi, kolay kontrol edilebilir proses sayesinde mikrodalga destekli liç işlemleri, metal ekstraksiyonunda potansiyel uygulama alanlarına sahiptir (Al-Harashsheh ve Kingman, 2004).

Le ve ekibinin yaptığı bir çalışmada diasporitik boksit ile alkali çözelti karışımını mikrodalga kavurma işleminden sonra seyreltik alkali liçine alarak düşük tenörlü diasporitik boksit cevherinden alümina kazanımı amaçlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde geleneksel Bayer prosesine mukayese ile mikrodalga kavurma prosesinde liç verimi olarak kayda değer iyileşme gözlemlenmiştir. Bu yöntemi geleneksel soda-kireç sinterleme prosesi ile mukayese ettiğimizde kavurma sıcaklığı en az 400 °C daha az ve toplam ısıtma süresi oldukça azalmıştır (Le ve ark., 2017).

Le ve ekibinin diğer bir çalışmasında geleneksel ısıtma ve mikrodalga ile kavrulan diasporitik boksit cevheri ve alkali çözeltisi karıştırılmış ve NaOH ile Al bağlı mineraller arasındaki kinetik reaksiyonlar araştırılmıştır. Geleneksel ısıtma metoduna göre mikrodalga kavurma işlemi ile kavurma sıcaklığı yaklaşık 400 °C azalmış ve Al bağlı minerallerin ham boksitten NaAlO₂ dönüşümü için reaksiyon süresi üç kat daha azalmıştır. Mikrodalga kavurma yöntemiyle NaOH ile Al bağlı mineraller arasındaki reaksiyonlar için aktivasyon enerjisi 31,31 kJ/mol iken; geleneksel ısıtma

yöntemi reaksiyonlarının aktivasyon enerjisi 40,84 kJ/mol dır. NaOH ile Al bağılı mineraller arasındaki reaksiyon kinetiği üzerine mikrodalga'nın etkisi, ürünler ve reaktanların dielektrik kaybı arasındaki farklılıklar ve su buharının spesifik aktivasyon mekanizması ile açıklanmıştır (Le ve ark., 2018).

Haibin ve ekibinin çalışmasında Y_2O_3 -MgO nano tozlarını mikrodalga ve geleneksel sinterleme prosesiyle karşılaştırmalı kinetik çalışma yapmıştır. Sonuç olarak Mikrodalga sinterleme prosesiyle daha ince yapılı ve daha yüksek yoğunluklu yapı elde etmiştir. Mikrodalga prosesiyle 1300 °C nin altında bir sıcaklıkta sinterlenirken, geleneksel sinterleme sıcaklığı 1400 °C nin üzerinde gerçekleşmiştir. Mikrodalga prosesiyle tane büyümesi aktivasyon enerjisi 108,22 kJ/mol iken, geleneksel sinterleme ile 160,42 kJ/mol hesaplanmıştır (Haibin ve ark., 2014)

Dillinger ve arkadaşlarının çalışmasında gipsit farklı sıcaklık ve çözelti derişiminde mikrodalga ısıtma ve konveksiyon fırınında çözündürme işlemi yapılmıştır. 30 dakika sonra mikrodalga ısıtmanın çözünmeye %5-7 artış sağladığı ve geleneksel ısıtmaya kıyasla çözeltiyi ısıtmak için yaklaşık onda bir süre gerektirdiği tespit edilmiştir. Elektromanyetik simülasyonlar, çözelti yüzeyinde bir sıcaklık gradyanı oluşturarak tercihli ısıtmanın meydana geldiğini göstermektedir. Sıcaklık gradyanının en aza indirmek için çözeltinin iyice karıştırılmasına rağmen, çözünmede bariz fark gözlemlenmiştir (Dillinger ve ark., 2020).

Wen ve arkadaşları mikrodalga destekli liç işlemiyle kalkopiritten bakır kazanımını araştırmıştır. Mikrodalga destekli kalkopirit liçi çalışmasında arayüzey reaksiyon sıcaklığı ve yüzey enerjisinin etkileri incelenmiştir. Kalkopirit liçinin aktivasyon enerjisi mikrodalga destekli liç işleminde 39,1 kJ/mol iken, geleneksel ısıtmalı liç işleminde 43,9 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Mikrodalga ile arayüzey reaksiyon sıcaklığının artmasının ve kalkopiritin yüzey enerjisinin artmasının sonucu olarak kalkopiritten bakır çözünürlüğünün arttığı ifade edilmiştir (Wen ve ark., 2017).

Madakkaruppan ve arkadaşları düşük tenörlü cevherlerden uranyumun liç kinetiğine mikrodalga'nın etkisini incelemiştir. Farklı sıcaklık, sülfürik asit konsantrasyonu, partikül boyutu gibi parametrelerle yapılan deneyler sonucu mikrodalga destekli liç veriminin %84, geleneksel liç veriminin %74 olduğu ve mikrodalga etkisiyle nispeten daha az emprüte içeriği sağlamıştır. Uranyum oksit minerallerinin silikat mineral matrisi üzerindeki yüksek mikrodalga absorpsiyon yeteneği sayesinde

lokalize sıcaklık ve çözünürlük artmıştır. Mikrodalga destekli ısıtmada uranyum liç kinetiği temel mekanizma olarak ürün katmanı difüzyon prosesi ile küçülen çekirdek kinetik modeli tespit edilmiş ve Arrhenius aktivasyon enerjisi, yaklaşık 9.66 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Madakkaruppan ve ark., 2016).

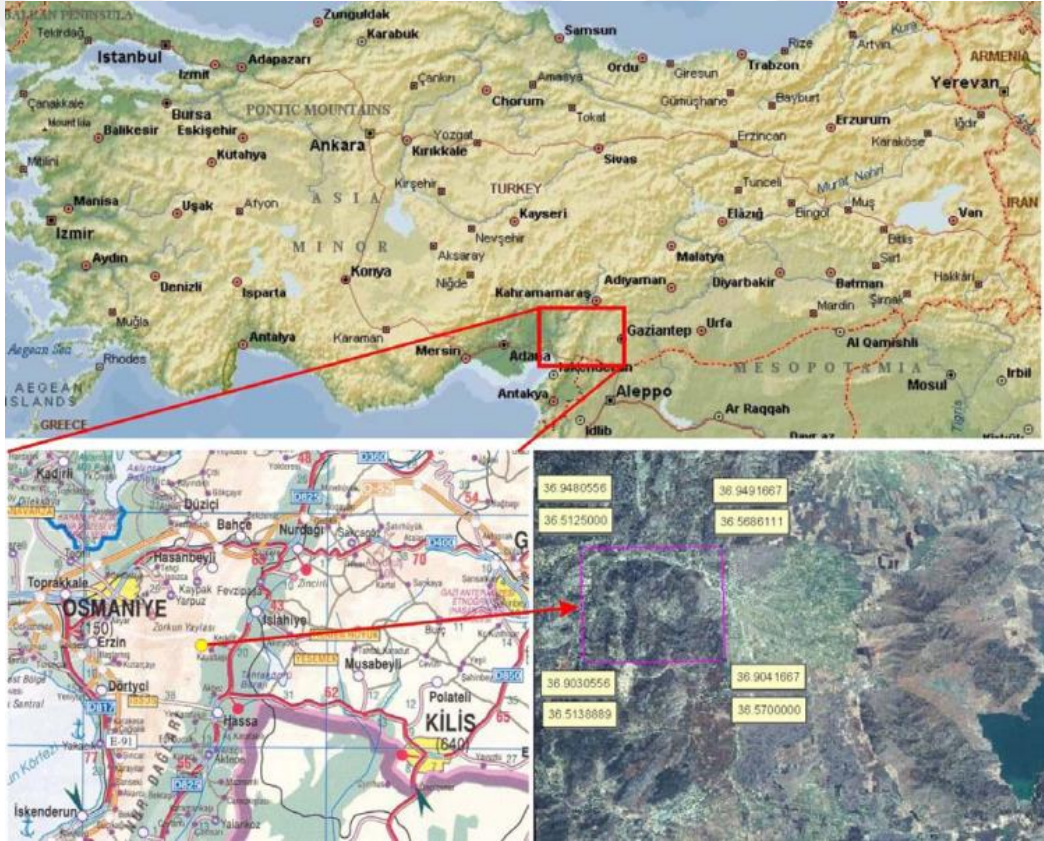
Cho ve arkadaşları mikrodalga destekli liç ile refrakter altın konsantresindeki altını zenginleştirmeyi amaçlayan çalışma yapmıştır. Metal iyonlarının (As, Cu, Zn, Fe ve Pb) liç verimleri ve refrakter altın konsantresinden altının geri kazanımı, nitrik asit liçi ve ardından mikrodalga enerjisiyle araştırılmıştır. Sonuç olarak asit konsantrasyonu arttıkça metal iyonlarının liçi artmıştır. Refrakter altın konsantresi liçi deneylerinde, yüksek sıcaklıklarda nitrik asit liçi refrakter altının içindeki pasif tabaka nedeniyle sülfür minerallerinin parçalanmasını zorlaştırmıştır. Mikrodalga destekli liç ve asit konsantrasyonunun arttırılmasıyla sülfid yüzeyinde gang minerallerinin serbest hale geçmesi ve metal iyonu çözünmesinden kaynaklı pasivasyon türlerinin parçalanması daha kolay hale gelmiştir. Liç artığında altının geri kazanım oranı 20 dakika sonra ~132.55 g/t altın kazanımı ile mikrodalga destekli liç sayesinde geliştirilmiştir (Cho ve ark., 2020).

Premaratne ve Rowson'un çalışmasında mikrodalga ısıtma ile sülfürik asit ortamında Sri Lanka ilmenitinden demir ve titanium liçinin kinetiği incelenmiş, sülfürik asit konsantrasyonu, partikül boyutu, reaksiyon sıcaklığının ilmenitin çözünme kinetiği üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. Asit konsantrasyonu ve sıcaklığın demir ve titanium çözünmesinde önemli etkisi olduğu, ilmenitin çözünme kinetiği kontrollü kimyasal reaksiyon şeklinde gerçekleşmiştir. Titanyum %74,2, demir %71,3 oranında ekstrakte edilirken aktivasyon enerjileri sırasıyla 137 ve 117,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle mikrodalga enerjisi ilmenitin hızlı ve verimli liçine neden olan, ekonomik ve çevre dostu bir proses olarak ifade edilmiştir (Premaratne ve Rowson, 2014).

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Numunelerin Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan diasporitik boksit cevheri, Gaziantep-İslahiye bölgesinde C.I.M. Madencilik San. ve Tic. A.Ş. firmasının işlettiği maden ocağından temin edilmiştir. Kurudağ boksitleri, İslahiye ilçe merkezine 20 km mesafede olup Kayabaşı köyünün 1,5 km batısında yer almaktadır. Şekil 3.1.'de Kurudağ boksit yatağının konumu ayrıntılı gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Kurudağ boksit yatağının konum ve uydu görünümü (Suss, 2005).



Şekil 3.2. a) Temin edilen cevher, b) kırma, c) öğütme, d) eleme.

Cevherin öğütülmesi tamamlandıktan sonra plastik bir kaptaki homojen karışımı sağlamak amacıyla karıştırılmıştır. Daha sonra 100 µm elek altı olacak şekilde Şekil 3.2.d.'de görüldüğü gibi eleme yapılarak tane boyutu mümkün olduğu kadar homojenleştirilen cevher, deneysel çalışmalar ve karakterizasyon için standart hale getirilmiştir. Tüm cevher hazırlama işlemleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Mekanik aktivasyon işlemleri

Mekanik aktivasyon çalışmalarında ana diskin hızı 600 devir/dakika olarak sabitlenmiş, öğütme kuru olarak ve hava ortamında gerçekleştirilmiştir.

İlk çalışmalarda bilya/numune oranı denemeleri için 30 dak ve 60 dak sürelerde, bilya ağırlığı sabit tutulup cevher miktarı değiştirilerek bilya/numune ağırlık oranı çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan bilya/numune ağırlık oranları 15, 25, 35 ve 45 olarak seçilmiştir.

Bilya/numune oranı 25 olarak sabitlenip mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak diasporitik boksitte gerçekleşen amorflaşma derecesi ve gerilim enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Mekanik aktivasyon süreleri 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika olup amorflaşma derecesi, Eşitlik 3.1.'de verilen denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\%A = \left(1 - \frac{I_{XB0}}{I_{0Bx}}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte A amorflaşma miktarını, I₀ aktive edilmemiş numune için difraksiyon pik alanını, B₀ aktive edilmemiş numunenin background değerini, I_x ve B_x aktive edilen numuneler için aynı değerleri temsil etmektedir (Balaz, 2008).

Gerilim enerjisi ise Eşitlik 3.2.'de verilen denkleme göre hesaplanmıştır.

$$SE \text{ (J/kg)} = \frac{m_B}{m_S} \cdot a \cdot n \cdot t_M \cdot D \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte SE gerilim enerjisi (J/kg), m_B bilya kütlesi (kg), m_S numune kütlesi (kg), a haznenin merkezindeki teorik ivme (m/sn²), n dönme hızı (1/sn), t_M öğütme süresi (sn), D hazne çapını (m) belirtmektedir. Teorik ivme bu cihaz için 26,41 m/sn²'dir (Erdemoğlu ve ark., 2009). Değirmen hazne çapı 0,075 m ve öğütme hızı 600 devir/dakika (10 devir/saniye)'dir.

3.2.2. Kinetik çalışma

İzotermal çalışmalara kıyasla izotermal olmayan çalışmalar, başlangıçta numunede ani bir sıcaklık artışı olmadan gerçekleştirilmek için daha uygundur. Reaksiyon modeline deneysel verileri uydurmayı içeren yaygın olarak kullanılan yöntemler, izotermal olmayan çalışmalar için güvenilir kinetik bilgi için başarılı olamazlar. Bunun nedeni, model uydurma yöntemlerinin sıcaklık bağımlılığı k(T) ve reaksiyon modeli f(α) arasında net bir ayırım yapamamasından dolayıdır. Aynı zamanda farklı aktivasyon enerjili, çoklu seri veya paralel adımlar içeren karmaşık mekanizmalar ortaya çıkar. Bu nedenle, tüm süreci kapsayan tek bir aktivasyon enerjisi hesaplamayı amaçlayan model uydurma yöntemleri, bu tür karışıklığın önüne geçemezler. Model uydurmanın yukarıda bahsedilen dezavantajlarını ortadan kaldırmak için modelsiz izokonversiyonel (eş dönüşümlü) yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemler, reaksiyon modeli hakkında herhangi bir tahminde bulunmadan, aktivasyon enerjisinin, dönüşümün ve/veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenmesine olanak sağlamaktadır (Li ve ark., 2005).

Mevcut araştırma çerçevesinde incelenen numune, saf diaspor minerali değil, doğal olarak oluşan bir boksit cevheridir; cevherin kimyasal analizinde belirtildiği gibi çeşitli mineraller (hematit, anataz, kaolinit) bir arada bulunur. 400 ile 600 °C sıcaklık aralığında, diaspora ek olarak, diğer minerallerin ayrışması da meydana gelebilir ve bu fazın termal parçalanması da çalışılan sıcaklık aralığında gerçekleştiğinden, kinetik üzerinde kaçınılmaz bir etkisi vardır (Angelopoulos ve ark., 2016). Aktivasyon enerjisinin dönüşüm derecesi boyunca sapmasına neden olan bir başka neden, geniş parçacık boyutu aralığıdır. Bozunma sıcaklığının tane boyutundan etkilendiği ve bu nedenle farklı boyuttaki tanelerin farklı sıcaklıklarda parçalandığı başka bir çalışmada belirtilmiştir (Brown ve ark., 2000).

Katıların parçalanması ile ilgili kinetik çalışmalar mevcuttur. Birçok kinetik tahmin yönteminde, izodönüşümlü yöntem, güvenilir ve tutarlı kinetik bilgi elde etmenin yolu olarak önerilmektedir. Katıların parçalanmasında, farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonucu grafikten elde edilen α değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri dikkate alınan, modelsiz metot olarak bilinen izotermal olmayan kinetik yöntem tercih edilmektedir (Küçük ve Yıldız, 2006). Diasporitin termal parçalanması heterojen, katı hal reaksiyodur ve kinetiği genel olarak şu şekilde tanımlanabilir;

$$\frac{d(\alpha)}{d(t)} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (3.3)$$

Burada t reaksiyon süresi (dak), T sıcaklık (K), α dönüşüm derecesi (reaksiyon gerçekleşme oranı), $k(T)$ hız sabitinin sıcaklık bağımlılığı, $f(\alpha)$ belirli reaksiyon modelidir. $k(T)$ hız sabitinin sıcaklığa bağımlılığı, Arrhenius denklemi olarak ifade edilebilir;

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Burada A eksponansiyel faktörü, E aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R gaz sabitini (8,314 J/mol.K) temsil etmektedir. Denklem 3.3.'de $k(T)$ yerine Arrhenius denklemi yazıldığında Denklem 3.5. elde edilir.

$$\frac{d(\alpha)}{d(t)} = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (3.5)$$

İzotermal olmayan çalışmalar için reaksiyon hızı $f(\alpha)$ ve $k(T)$ 'ye bağlıdır. Isıtma hızının sabit oranda olduğu durumda $\beta=dT/dt$ eşitliği ile, denklem 3.5.'te yeniden düzenlenirse şöyle olur;

$$\frac{d(a)}{d(t)} = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(a) \quad (3.6)$$

Arrhenius parametreleri (E ve A) ve reaksiyon modeli $f(\alpha)$ kinetik üçlü olarak adlandırılır ve bunların belirlenmesi, sıcaklık profili bilindiğinde bir maddenin dönüşüm derecesinin tahmin edilmesini sağlar (Angelopoulos ve ark., 2016).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{E \cdot A}{R \cdot g(a)}\right] - \left(\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (3.7)$$

$$g(a) = \int_0^a f(a)^{-1} da \quad (3.8)$$

Denklem 3.7. ve Denklem 3.8.'e göre $\ln(\beta/T^2) - 1000/T$ grafiğinin eğiminden farklı α değerleri için aktivasyon enerjileri hesaplanabilir (Küçük ve Yıldız, 2006).

Bu çalışmada termogravimetrik eğrilerden aktivasyon enerjisini hesaplamak için Kissenger (Denklem 3.9.), Boswell (Denklem 3.10.) ve Ozawa (Denklem 3.11.) yöntemleri kullanılmıştır (Raougui ve Yıldız, 2022):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = k_1 - \left(\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (3.9)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T}\right) = k_2 - \left(\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (3.10)$$

$$\ln \beta = k_3 - 1,051 \frac{E}{R \cdot T} \quad (3.11)$$

Bu denklemlerde k_1 , k_2 ve k_3 sabit değerlerdir.

3.2.3. Liç işlemleri

Çalışmada kimyasal madde olarak kullanılan NaOH %98 saflıkta, Ca(OH)_2 %87 saflıkta ve granül halde olup Tekkim'den tedarik edilmiştir. Asit olarak kullanılan Merck marka H_2SO_4 %95-97 saflıktadır. Ayrıca tüm liç işlemlerinde ultra saf su kullanılmıştır.

Ca(OH)_2 ve NaOH'ın hangi oranlarda kullanılması gerektiğini belirleyebilmek için aşağıdaki reaksiyonlardan yararlanılmıştır;





Kullanılanacak NaOH miktarını belirleyebilmek için Eşitlik 3.12. incelendiğinde stokiometrik oranlara göre 1 g cevherin çözünebilmesi için;

AlOOH: 59,99 g/mol

NaOH: 39,99 g/mol ise ihtiyaç olan NaOH miktarı 0,4 g olarak bulunur.

Ancak ilave edilen bir miktar NaOH, Eşitlik 3.13.'e göre silika ile reaksiyona girecek ve Na_2SiO_3 oluşturacaktır. Çözeltiye ilave edilen NaOH'in bir kısmı silika için harcanacaktır. Bu miktarı belirlemek için yine 1 g cevhere karşılık gelen;

$\text{SiO}_2 = 60,08$ g/mol,

Cevherdeki SiO_2 miktarı %14,52 yani 0,145 g dır.

NaOH miktarı x;

$$\frac{x}{79,98} = \frac{0,145}{60,08} \quad x = 0,193 \text{ g hesaplanır.}$$

Çözeltiye ilave edilecek toplam NaOH miktarı 0,593 g olarak belirlenmiştir.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarını belirleyebilmek için Eşitlik 3.14.'ten yararlanılmıştır. Reaksiyona göre 1 mol SiO_2 ye karşılık gelen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2 moldür. 1 g diasporitik boksit cevheri düşünüldüğünde stokiometrik oranlara göre hesaplandığında;

$\text{Ca}(\text{OH})_2$: 74,09 g/mol olduğundan,

$$\frac{x}{148,18} = \frac{0,145}{60,08} \quad x = 0,357 \text{ g}$$

Çözeltiye ilave edilecek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı 0,357 g olarak tespit edilmiştir.

Mikrodalga işlemlerinin tamamında 1 g diasporitik boksit numunesi ve 20 g NaOH (yoğunluğu 2,13 g/cm³) kullanılarak hazırlanan 1 L NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözeltide;

$$m_{(\text{NaOH})} = 20 \text{ g}$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{20 \text{ g}}{2,13 \text{ g.cm}^{-3}} = 9,39 \text{ cm}^3 \text{ (mL)}$$

$$m_{(\text{H}_2\text{O})} = V_{(\text{H}_2\text{O})} = 1000 - 9,39 = 990,6 \text{ g (mL)}$$

$$d_{\text{çözelti}} = \frac{m_{\text{Toplam}}}{V_{\text{Toplam}}} = \frac{20 \text{ g} + 990,6 \text{ g}}{1000 \text{ mL}} = 1,01 \text{ g/mL}$$

İlk çalışmada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katkısı olmadan sıvı/katı oranının etkisini incelemek için farklı oranlarda (10, 20, 30 ve 40) çözelti hazırlanarak 1000 W mikrodalga gücü ve 20 dak süre sabit tutularak mikrodalga destekli liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. İkinci olarak yapılan çalışmada mikrodalga gücü (1000 W) ve süre (20 dak) sabit tutularak ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katkısı yapılarak sıvı/katı oranının etkisi incelenmiştir.

Mikrodalga gücünün etkisini incelemek amacıyla (800, 1000, 1200 ve 1400 Watt), sıvı/katı oranı 20 ve süre 20 dak sabit tutularak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katkılı liç çalışmaları yapılmıştır. Son olarak sıvı/katı oranı 20 ve mikrodalga gücü 1200 W sabit tutularak mikrodalga ile liç süresinin (10, 20, 30 ve 40 dak) etkisi incelenmeye çalışılmıştır.

Liç işlemlerinden sonra santrifüj yoluyla katı/sıvı ayrımı yapılmıştır. Katı kısım pH değeri 13 olan çözelti ile 2 kez yıkandıktan sonra 24 saat süre ile 100°C sıcaklıkta etüvde bekletilmiş ve akabinde eppendorf tüplerde kuru halde muhafaza edilmiştir. Sıvı kısım ise 250 ml'ye saf su ile tamamlanmış ve çözeltideki alüminyum miktarı ICP analizi ile tespit edilmiştir.

Çözeltide bulunan alüminyum, pH düzenlemesi ile $\text{Al}(\text{OH})_3$ haline çöktürülmüş ve tekrar katı/sıvı ayrımı yapıldıktan sonra iki kez yıkanmıştır. Kalsinasyon işlemi ile $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eldesi gerçekleştirilmiştir.

3.3. Kullanılan Cihazlar

Cevheri öğütmek amacıyla Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında Şekil 3.3.'te gösterilen Fritsch marka halkalı değirmen kullanılmıştır.

Mekanik aktivasyon çalışmaları, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında Şekil 3.4.'te gösterilen Fritsch marka Pulverisette 6 model gezegensel bilyalı değirmen ile gerçekleştirilmiştir. Tungsten karbür (WC) den imal edilmiş 10 mm çapında ve 8,14 gr ağırlığında bilyalar ile 250 ml hacminde hazne kullanılarak cevherin mekanik aktivasyonu yapılmıştır.



Şekil 3.3. Halkalı değirmen.

Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılan mikrodalga destekli liç çalışmaları için Milestone flexiWAVE mikrodalga sentez cihazı kullanılmıştır. 70 litre iç hacme sahip, çift magnetronlu, 1900 W kapasiteli bu sistemi atmosferik şartlarda deneyleri gerçekleştirebilmek için iç kısmındaki rotorları çıkarılarak içi boşaltılmış ve cihazın üst kısmına spiralli cam boru ilave edilerek geri soğutma sistemi düzeneği entegre edilmiştir. 250 ml hacminde bir cam balon içerisine çözelti olacak şekilde cam boruyla bağlantı kurulmuştur. Sistem Şekil 3.5.'te detaylı olarak gösterilmiştir.



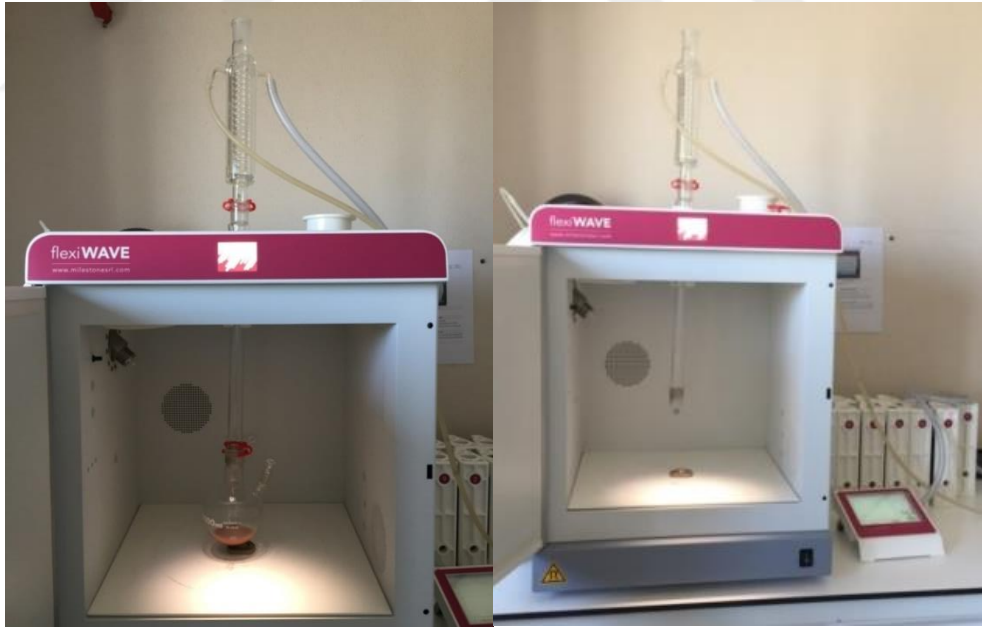
Şekil 3.4. Gezegensel bilyalı değirmen.

Cevherin kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla XRF analizi, Rigaku marka Supermini200 model dalgaboyu dağılımlı XRF (WDXRF) cihazı ile Tetra Teknolojik Sistemler A.Ş. firması laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

X-ışınları kırınım (XRD) analizi Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Rigaku SmartLab (40 kV, 30 mA, Cu_K-Beta) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Diasporitik boksitin yüzey morfolojisini incelemek için SEM görüntüleri Tescan Maia3 cihazı ile Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında alınmıştır. Ayrıca EDS analizi ve Elementel haritalama için aynı cihaz kullanılmıştır.

Tane boyut dağılımını net bir şekilde belirleyebilmek için partikül boyut analizi Malvern Mastersizer 3000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Lazer kırınım teknolojisi olarak bilinen yaş ölçüm tekniği ile yapılan partikül boyut analizi için ultra saf suda toz halde bulunan diasporit numunesi disperse edilmiştir. Daha iyi disperse olması ve herhangi bir kimyasal kullanmamak adına ölçüm öncesi bir dakika boyunca ultrasonik dispersiyon uygulanmıştır.



Şekil 3.5. Mikrodalga sistemi genel görünüşü.

Diasporitik boksit cevherinin FT-IR analizi Shimadzu IRAffinity-1 cihazı ile 4000 – 800 cm⁻¹ dalgaboylarında FTIR-ATR (Fourier dönüşümlü kızılötesi-azaltılmış toplam yansıma) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Diasporit boksit cevherinin termal analizi (TG-DTA) karakterizasyonda kullanılmak üzere Hitachi - STA 7300 cihazıyla 50-800 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dak ısıtma hızıyla, azot atmosferinde alümina kroze kullanılarak yaklaşık 5 mg ile gerçekleştirilmiştir. Diasporitin termal parçalanma kinetiği çalışması için 24 saat etüvde kurutulmuş diasporit numunesi 50-800 °C sıcaklık aralığında, 100 ml/dak akış hızıyla azot atmosferinde, yaklaşık 5 mg numune ile 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında termal analizleri yapılmıştır. Etüvde cevherin kurutma işlemleri Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Nüve EN 055 cihazında gerçekleştirilmiştir.

Kalsinasyon işlemi için Protherm marka PLF 120/30 model yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Kalsinasyon çalışması Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

ICP analizleri Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezinde Thermo Scientific-X Series 2 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Katı/sıvı ayrımı için kullanılan santrifüj cihazı Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Laboratuvarlarında bulunan Nüve-NF200 model 50 ml hacminde 6 tüp kapasitelidir. Çalışmalarımızda 4000 devir/dakika dönme hızı ve 10 dakika süre ile iki tekrarlı santrifüj işlemleri yapılmıştır.

BET yüzey alanı ölçümü Quantachrome Autosorb iQ marka-model cihazı ile Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Numuneler yaklaşık 150 mg tartılıp öncelikle 175°C sıcaklıkta 3 saat degaz işlemi uygulanarak temiz yüzeye fiziksel azot adsorbsiyon yöntemi ile 11 noktalı yüzey alanı ölçümü gerçekleştirilmiştir.

Çözeltilerde pH düzenlemesi için kullanılan pH metre Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan HANNA HI-2002-02 model cihaz ile gerçekleştirilmiş olup ölçüm öncesi cihazın kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Cevherin Tanımı ve Karakterizasyonu

4.1.1. Diasporitin kimyasal analizi

İslahiye bölgesi diasporitik boksitin XRF sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Cevherin kimyasal kompozisyonu.

Ağırlıkça % Bileşenler						
Numune	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Toplam eser bileşenler	Kızdırma Kaybı
Diasporit	50,63	13,87	14,52	7,64	0,59	12,75

Cevherin XRF analizi sonuçları incelendiğinde ağırlıkça Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂ bileşenleri, Hanilçi'nin çalışmasında bu bileşenler için verilen sonuçlar dahilinde olduğu tespit edilmiştir. Kurudağ boksit yatağında %28–68 Al₂O₃, %11–55 Fe₂O₃, %1–25 SiO₂ ve %2– 9 TiO₂ bulunmaktadır (Hanilçi, 2019).

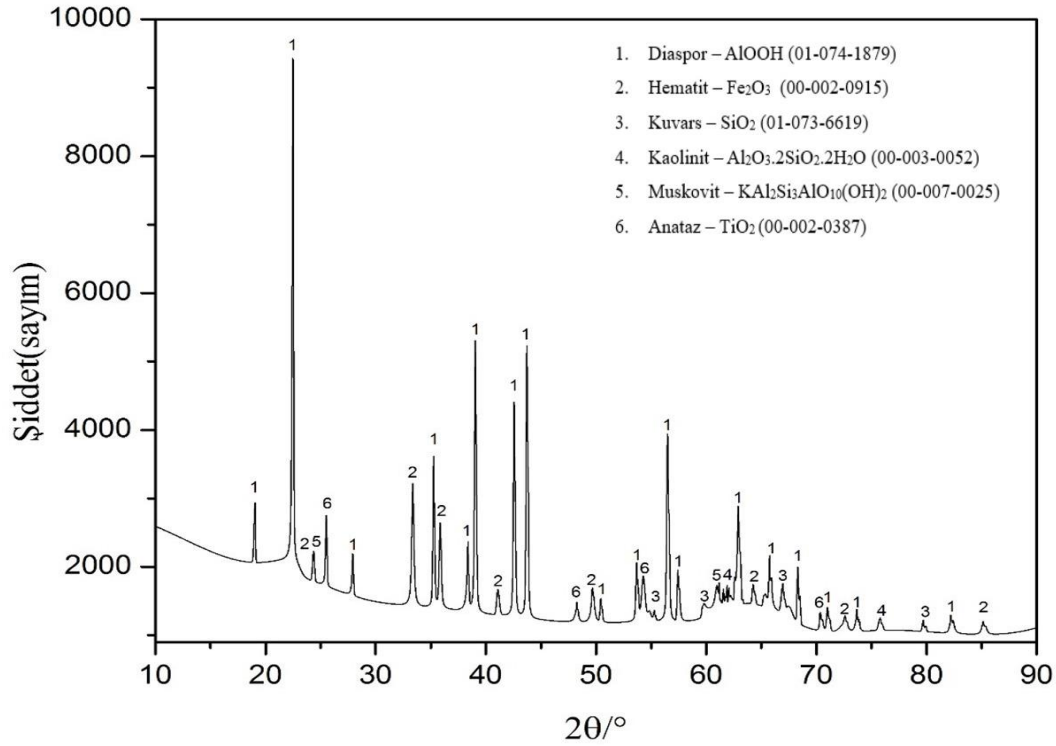
Ağırlıkça %50'nin üzerinde Al₂O₃ bileşenine sahip olmasıyla zengin cevher olarak tanımlanan, aynı zamanda TiO₂ oranının %7,64 olması nedeniyle demirce zengin içeriği ile bilinen İslahiye boksitlerinin tenörü dikkat çekicidir. Park Elektrik A.Ş. şirketinin 2006 yılı İslahiye bölgesi boksit rezerv durumu ve sondaj çalışmaları hakkındaki raporu incelendiğinde benzer kimyasal bileşimlere rastlanmıştır (Park Elektrik A.Ş., 2006).

4.1.2. Diasporitin faz analizi

Gaziantep-İslahiye bölgesine ait diasporit cevherinin fazlarının belirlenebilmesi için yapılan XRD analiz sonucu Şekil 4.1.'de verilmiştir.

XRD analizi sonucu yapıda ana faz diasporit, kaolinit, muskovit, hematit, anataz ve kuvars fazları tespit edilmiştir. Cevherin kimyasal kompozisyonunda belirtilen Al₂O₃ fazının ağırlıkça fazla olması, XRD sonucu ile uyumlu olduğunu ispatlamaktadır.

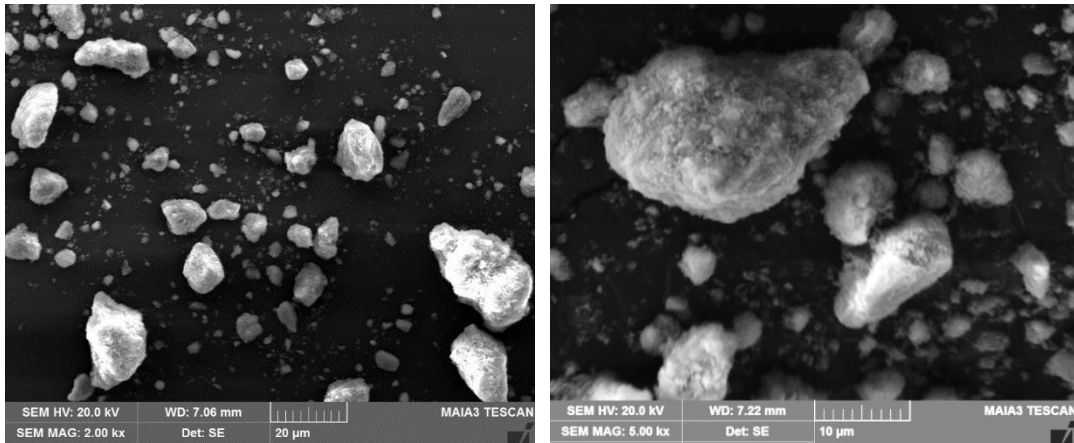
Çünkü XRD analiz sonucu cevherde en fazla diasporit fazı bulunduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak cevherin oksitli cevher olduğu söylenebilir.



Şekil 4.1. Diasporitik boksitin XRD analizi.

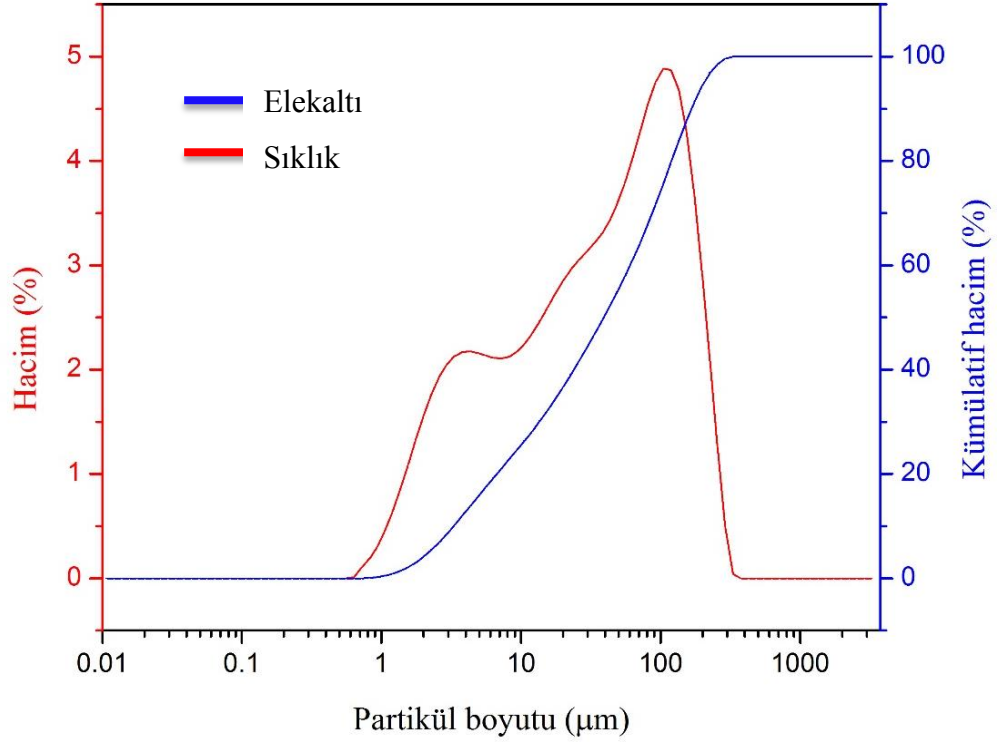
4.1.3. Diasporitin SEM-EDS, elementel haritalama ve partikül boyut analizi

Diasporitin SEM görüntüleri Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Mikroyapı incelendiğinde halkalı değirmende öğütmenin etkisiyle tanelerin köşeli, belirsiz şekilli ve homojen olmayan görüntüde olduğu söylenebilir. Cevherin 20 µm'den büyük ve küçük parçacıklara sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. Diasporitik boksitin SEM görüntüleri.

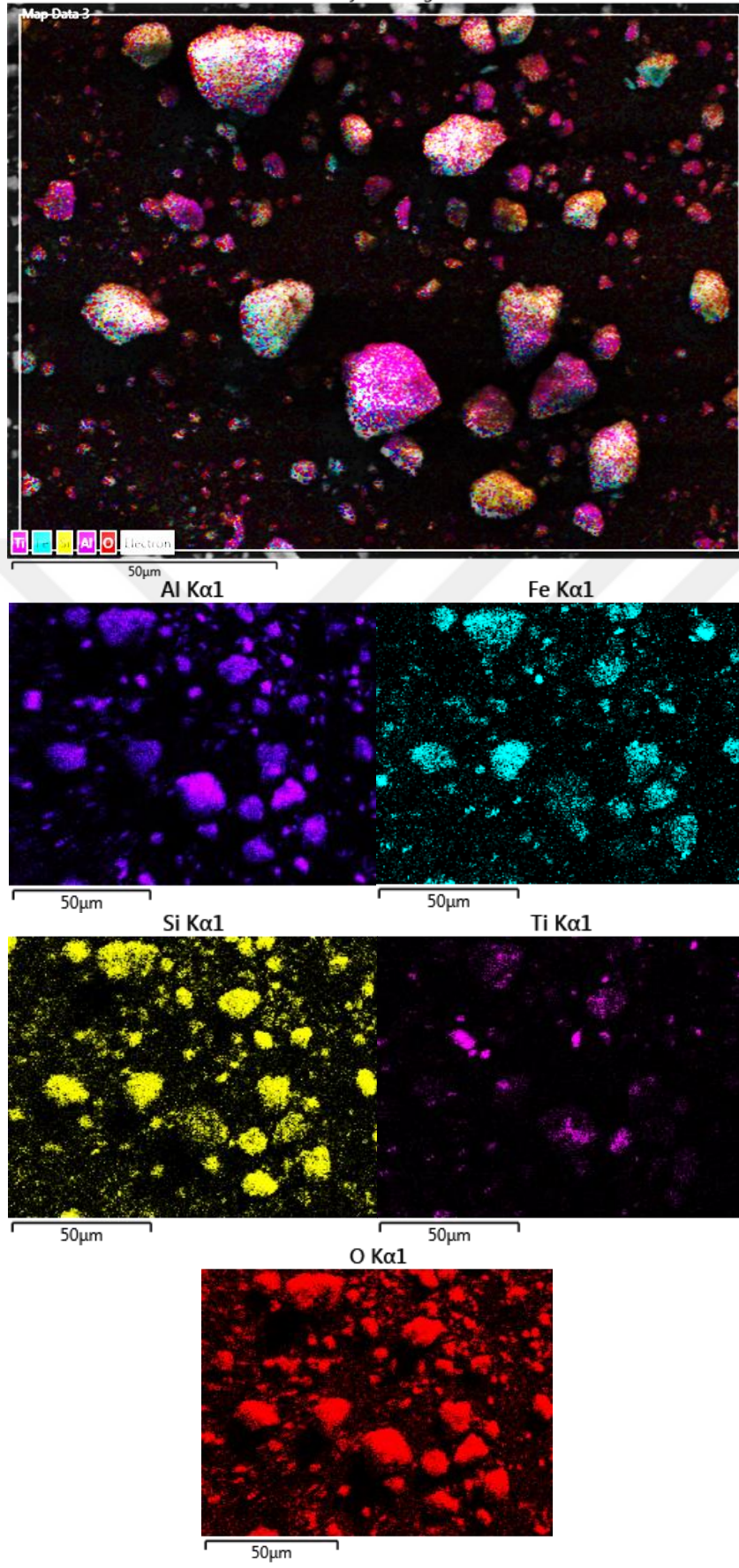
Şekil 4.3.'te verilen partikül boyut analizi sonucuna göre d(50), yani kümülatif dağılımın %50'si 36,6 μm , d(90) 156 μm , d(10) 3,08 μm olarak tespit edilmiştir. Bu da ortalama tane boyutunun 36,6 μm olduğunu ifade eder. Bu sonuçlara bakıldığında tane boyutu analizi ile SEM görüntüsü birbirini doğrulamaktadır.



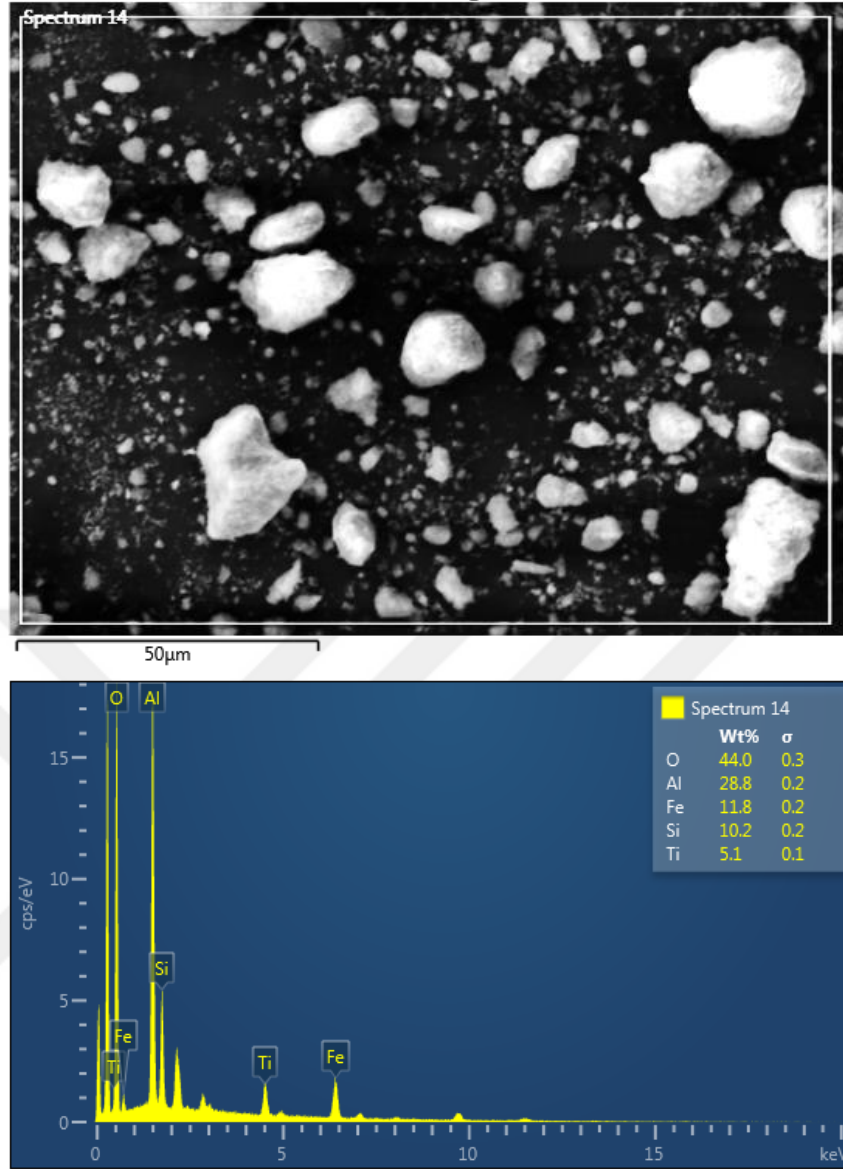
Şekil 4.3. Diasporitin partikül boyut dağılımı.

Şekil 4.4.'te diasporitin elementel haritalama analizi incelendiğinde, cevherin oksitli olduğu ve yüksek miktarda alüminyum, daha sonra demir, silisyum ve titanyum içerdiği görülmektedir. Cevherin elementel analizinin, kimyasal analiz ve faz analizi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Mineral fazların kantitatif oranlarını belirlemek için SEM-EDS analizi yapılmış ve Şekil 4.5.'te gösterilmiştir. Sonuç incelendiğinde elde edilen spektrumdan cevherin kimyasal analiz sonucu belirtildiği gibi oksitli cevher olduğu görülmektedir. Bunun yanında numunede en çok Al, Fe, Si, Ti elementlerinin olduğu tespit edilmiştir. Elementel halde %28,8 Al, %11,8 Fe, %10,2 Si ve %5,1 Ti numunede bulunmaktadır. Bu sonuçlar XRF ve XRD analizleri ile uyum içersindedir.



Şekil 4.4. Diasporitin elementel haritalama analizi.



Şekil 4.5. Diasporitin SEM-EDS analizi.

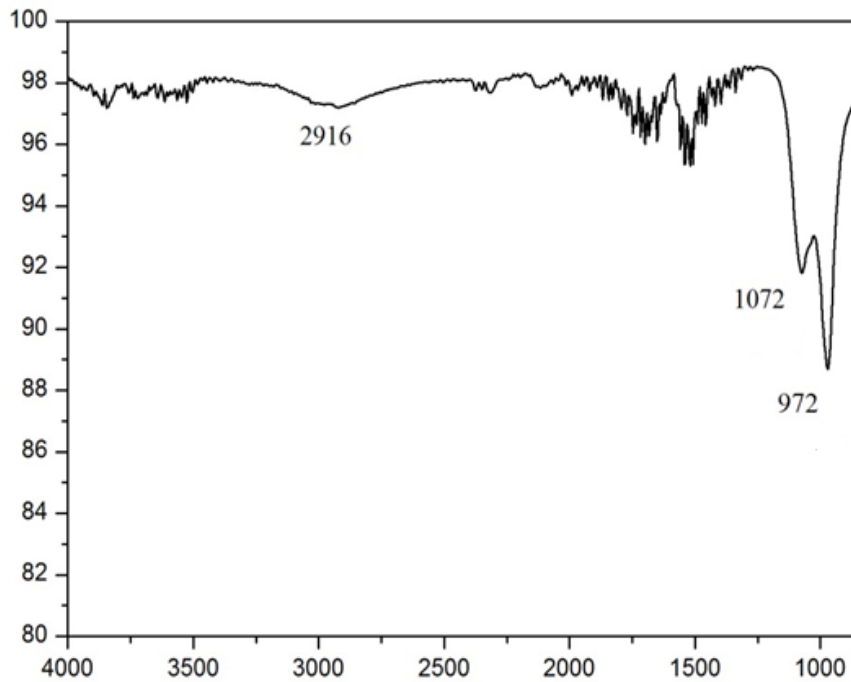
4.1.4. Diasporitin FT-IR analizi

Diasporitik boksit cevherinin FT-IR analizi Shimadzu IRAffinity-1 cihazı ile 4000 – 800 cm^{-1} dalga sayılarında FTIR-ATR (Fourier dönüşümlü kızılötesi-azaltılmış toplam yansıma) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.6.'da gösterilmiştir. Net bir şekilde tespit edilebilen şiddetli pikler 2916 cm^{-1} , 1072 cm^{-1} ve 972 cm^{-1} dalga sayıları bulunmaktadır. Daha düşük şiddetli pikler ise 2989 cm^{-1} , 2121 cm^{-1} , 1980 cm^{-1} ve 1911 cm^{-1} dalga sayılarında tespit edilmiştir.

4000-2700 cm^{-1} aralığında gözlemlenen geniş bantlar yani 2989 - 2916 cm^{-1} H_2O ve hidroksil grubu suyu (OH^-) olarak ilişkilendirilebilir. 2121 cm^{-1} dalgaboyundaki pik OH gerilme bölgesi (3000-2000 cm^{-1}) sınırları içerisinde yer almaktadır. 1980 cm^{-1} ve 1911 cm^{-1}

dalga sayısındaki piklerin Al-O bantları olduğu düşünülmektedir. 1072 cm^{-1} ve 972 cm^{-1} pikleri ise sırasıyla Si-O-Si ve Al-O-H e ait olduğu açıkça ifade edilebilir.

Alüminyumlu minerallerde, çoğunlukla OH gerilme, OH esneme titreşimleri ve Al-O gerilme titreşimleri, IR absorpsiyon spektrumlarına yol açar (Ray ve ark., 2015). Literatürde 2924, 2342, 2114 ve 1984 cm^{-1} dalga sayısında merkezlenen bantlar tipik doğal diasporit numunelerine ait olduğu ifade edilmiştir (Garcia-Guinea ve ark., 2005). Farklı diasporit çalışmalarında OH gerilme bölgesi 3000-2000 cm^{-1} aralığındadır (Yılmaz ve ark., 2018). Diğer bir çalışmada, OH gerilme vibrasyonları 2117 ve 1985 cm^{-1} , OH esneme vibrasyonları ise 1067 ve 966 cm^{-1} , dalga sayısında olduğu belirtilmiştir (Li ve ark., 2010). Başka bir çalışmada ise 2100 ve 1960 cm^{-1} dalga sayısındaki piklerin Al-O vibrasyonlarına işaret ettiği açıklanmıştır (Hatipoğlu ve ark., 2010).

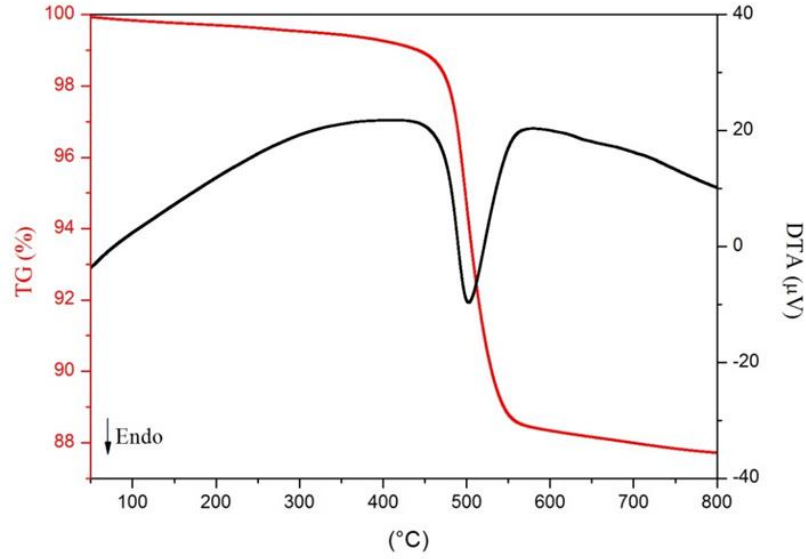


Şekil 4.6. Diasporitin FT-IR spektrumu.

4.1.5. Diasporitin termal analizi

Şekil 4.7.'de verilen TG (termogravimetrik) eğrisini incelediğimizde ağırlık kaybının, oda sıcaklığından başlayıp artan sıcaklıkla birlikte analizin bitiş sıcaklığı olan 800 °C ye kadar devam ettiği ancak önemli bir kısmının tek adımlı reaksiyon sonucu meydana geldiği ve toplam %12 ağırlık kaybı olduğu, bunun da yaklaşık %0,5

gibi küçük bir miktarı fiziksel su olarak uzaklaştığı, tamamına yakını ise diasporitin dehidratasyonu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.7. Diasporitin termal analizi.

Tablo 4.1.'de verilen cevherin kimyasal kompozisyonunda kızdırma kaybı %12,75 olduğuna göre TG analiz sonucu çıkan toplam ağırlık kaybı bu değeri desteklemektedir. Diasporitin dehidratasyonu 450-560°C arasında gerçekleştiği TG eğrisinden açıkça görülebilmektedir. DTA eğrisi incelendiğinde 503 °C de endotermik pik tespit edilmiş ve diasporitin dehidratasyon reaksiyonu bu sıcaklıkta gerçekleşmiş olduğu düşünülmektedir. Diasporitin dehidratasyon reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Yang ve ark., 2004):



Diasporitin dehidratasyon sıcaklığı 400-600°C aralığında olduğu çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır (Löffler ve Mader, 2003). Diğer bir çalışmada diasporitin dehidroksilasyon sıcaklığının 500-530 °C aralığında olduğu ve toplam %12 ağırlık kaybı meydana geldiği belirtilmektedir (Kloprogge ve ark., 2002). Garcia-Guinea ve arkadaşlarının çalışmasında termal analiz sonucu DTG eğrisinde verilen diasporitin dehidroksilasyon sıcaklık aralığı 450-600 °C olduğu ifade edilmiştir (Garcia-Guinea ve ark., 2005).

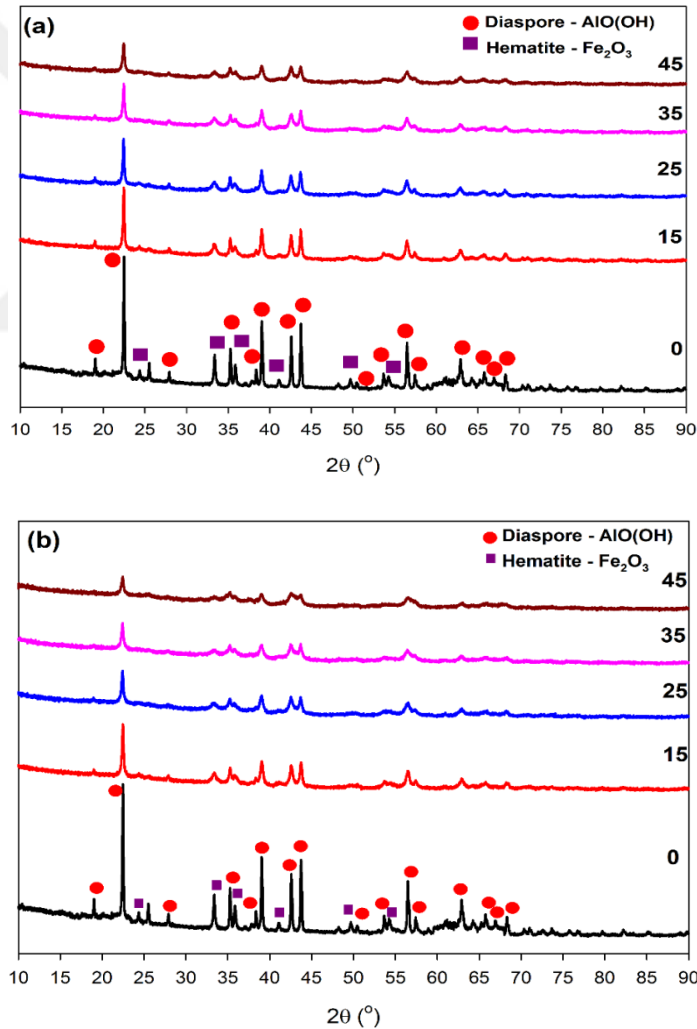
Karakterizasyon çalışmalarının sonucunda XRF, XRD, SEM-EDS, FTIR ve TG-DTA analizlerinin birbirlerini desteklediği ve cevherin diasporitik boksit cevheri olduğu kanıtlanmıştır.

4.2. Mekanik Aktivasyonun Etkileri

Cevherin yüzey alanını arttırmak bu sayede reaksiyona girme kabiliyetini artırarak enerji ve zaman tasarrufu amacıyla mekanik aktivasyon yapılmıştır. Öncelikle uygun bilya/numune oranı belirlenerek, bu oran sabitlenip mekanik aktivasyon süre çalışmaları yapılmıştır.

4.2.1. Bilya/numune oranının etkisi

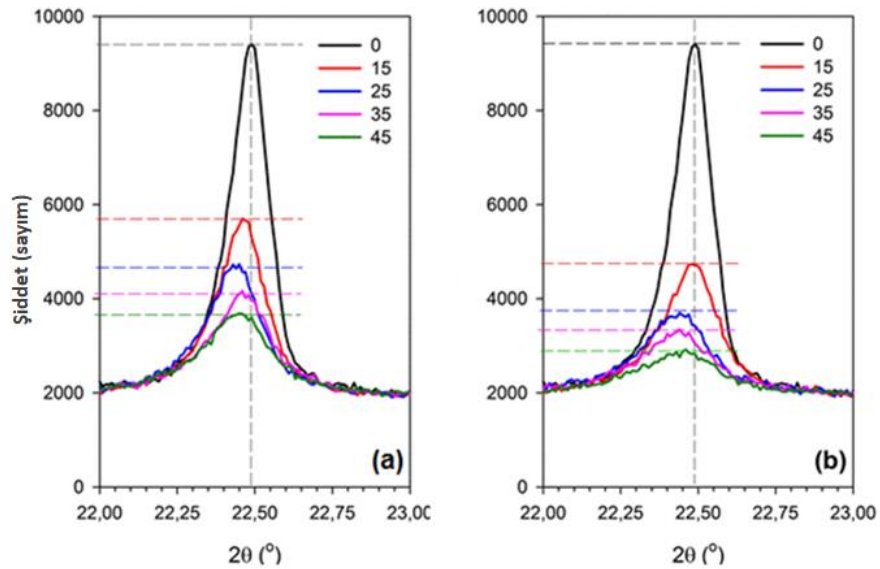
Mekanik aktivasyonun bilya/numune oranı etkisini görebilmek için 15, 25, 35 ve 45 oranlarında 30 ve 60 dakika için ayrı ayrı incelenmiştir. Mekanik aktivasyon ile yapıdaki değişim XRD analizi ile karakterize edilmiş, amorflaşma derecesi ve gerilim enerjisi XRD verilerinden hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. Farklı bilya/numune oranları için (a) 30 ve (b) 60 dakika aktivasyon sürelerinde diasporitik boksitin X-ışını difraksiyon pikleri (Yılmaz ve ark., 2018).

Bilya/numune oranına bağlı olarak 30 ve 60 dakika boyunca mekanik aktive edilen diasporitik boksitin X-ışını difraksiyon piklerindeki değişim Şekil 4.8.'de verilmiştir. Orijinal cevherin pikleri daha belirginken, farklı bilya/numune oranlarında aktive olmuş cevherin pik şiddetinde azalma görüldüğü hatta bazı piklerin kaybolduğu tespit edilmiştir. Her iki aktivasyon süresinde de bilya/numune oranı arttıkça piklerin boyları azalmış ve bu duruma piklerin genişlemesi ve kırınım açısı kayması eşlik etmiştir. Bunun sebebi kristal kafes kusurları ve yapının düzensiz hale gelmesi yani amorflaşmasıdır. Kristalin boyutundan, tane büyüklüğünden ve amorflaşma durumundan XRD pik şekilleri etkilenmektedir (Li ve Hitch, 2016).

Bilya/numune oranına göre diasporitin en şiddetli pikinin değişimi Şekil 4.9.'da verilmiştir. Burada daha net görüldüğü üzere diasporitin en yoğun piki bilya/numune oranı artmasıyla tahrip olmuştur. Ayrıca 30 dakika boyunca bilya/numune oranı 15'de ~%50 yoğunluk azalması gerçekleştirilmiş; 25, 35 ve 45 bilya/numune oranları için bu azalma değerleri sırasıyla ~%62, ~%70 ve ~%72 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden ve Şekil 4.8.'den görüldüğü gibi, artan bilya/numune oranları ile yoğunluk azalma eğilimi yavaşlamıştır. Difraksiyon pik açısı da daha düşük derecelerde kayma eğilimindeyken yoğunluk, her iki aktivasyon süresi için benzer azalma eğilimi göstermiştir. Tüm bilya/numune oranları için 60 dakika aktive edilmiş numunelerin pik şiddetlerinin azalması, 30 dakika aktive edilene göre sadece %10 daha fazladır.



Şekil 4.9. a) 30 dk ve b) 60 dk aktive edilen diasporitin en yoğun pikteki değişim (Yılmaz ve ark., 2018).

Mekanik aktivasyon, partikül boyutunu mikron altına indirebilen yoğun bir öğütme sağlar ama belli bir noktadan sonra sağlanan enerji, partikül boyutunu azaltmaz ancak yüzeyde ya da hacimde enerji birikmesine, yapının bozulmasına ve amorflaşmasına sebep olan kristallerin daha fazla deformasyonuna neden olur (Balaz, 2008). Mekanik aktivasyon sırasında yeni faz oluşumu gerçekleşmemiştir.

Bazı durumlarda, uçucu madde içeren mineraller, mekanik aktivasyon ile mineral dekompozisyonunun ürünü olan metal oksit fazı oluşumu XRD analizi ile görülmektedir (Tunç Parlak ve ark., 2017). Öğütme sırasında tek bir etki görülmez. Haznenin içerisindeki numune ve bilyaların birbiriyle sürtünmesinden kaynaklanan bölgesel sıcaklıklar yüksek devirde öğütme esnasında görülebilir (Balaz, 2000). Gezegenel değirmen için tipik sıcaklık 200°C'nin üzerinde olmasına rağmen, XRD'de Al_2O_3 pikinin yokluğundan anlaşılabileceği üzere, yapının bozulmasının aksine, diasporun -OH birimi mekanik aktivasyon ile tamamen ortadan kaldırılamamıştır (Balaz, 2008).

Tablo 4.2. Diasporitin pik yoğunluğu verileri.

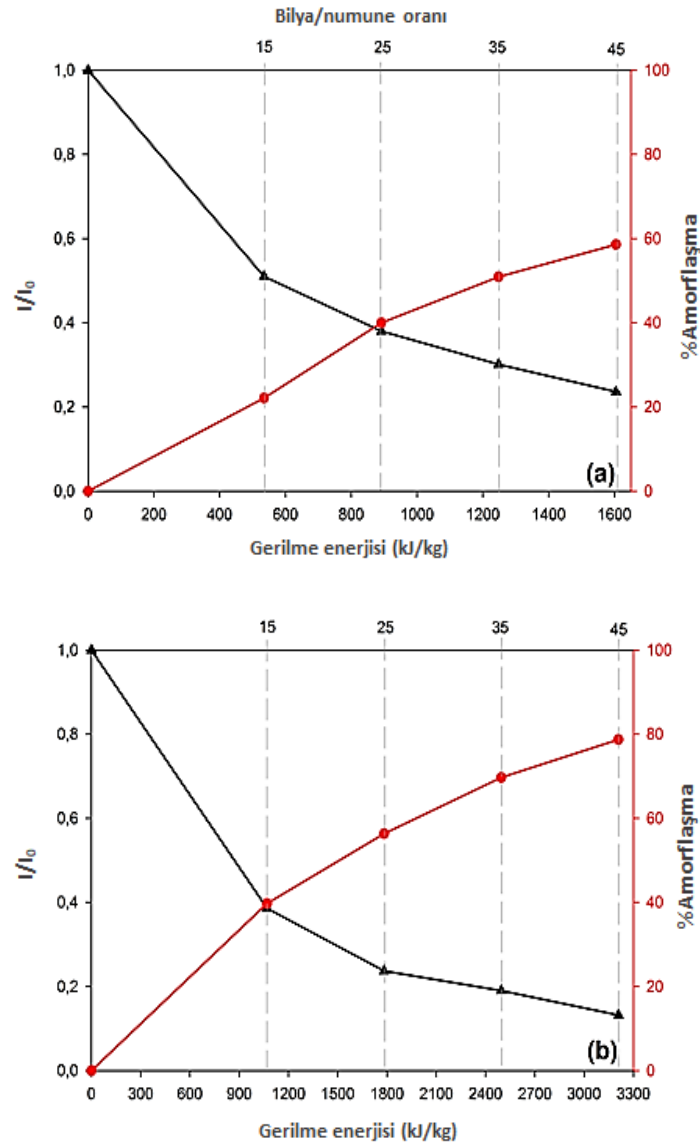
	0	15	25	35	45	15	25	35	45
Süre	I_{max}	I_{max}	I_{max}	I_{max}	I_{max}	I/I_0	I/I_0	I/I_0	I/I_0
30 dk		3787	2819	2238	1753	0,510	0,380	0,301	0,236
	7426								
60 dk		2864	1759	1410	978	0,386	0,237	0,190	0,132

Amorflaşma yüzdesi ve gerilim enerjisi hesaplamaları için Tablo 4.2.'de verilen diasporite ait en büyük difraksiyon pik verileri dikkate alınmıştır. Bunun temel nedeni diğer mineral pikleri ile çakışma olmamasıdır. Eşitlik 3.1. ve 3.2.'den yararlanılarak 30 dak mekanik aktivasyon süresinde 15, 25, 35 ve 45 bilya/numune oranları için amorflaşma miktarları sırasıyla %24,6, %42,3, %53,1 ve %59,7 olarak tespit edilmiştir. 30 dak mekanik aktivasyon süresinde 15, 25, 35 ve 45 bilya/numune oranları için gerilme enerjisi sırasıyla 534,80 kJ/kg, 891,34 kJ/kg, 1247,87 kJ/kg ve 1604,41 kJ/kg olarak hesaplanmıştır.

60 dak mekanik aktivasyon süresinde 15, 25, 35 ve 45 bilya/numune oranları için amorflaşma miktarları sırasıyla %43,5, %58,8, %71,4 ve %79,6 olarak tespit edilmiştir. gerilme enerjileri ise 1069,61 kJ/kg, 1782,68 kJ/kg, 2495,75 kJ/kg ve 3208,81 kJ/kg

olarak hesaplanmıştır. Gerilme enerjilerine göre, değişen amorflaşma derecesi (%A) ve yoğunluk oranı (I/I_0) grafikleri Şekil 4.10.'da verilmiştir. İki farklı aktivasyon süresi için, bilya/numune oranının atması ile numunede oluşturulan gerilim enerjisi artmış ve XRD ile belirlenen pik oranının azalmasına neden olmuş ve böylece amorflaşma derecesinde artış meydana gelmiştir.

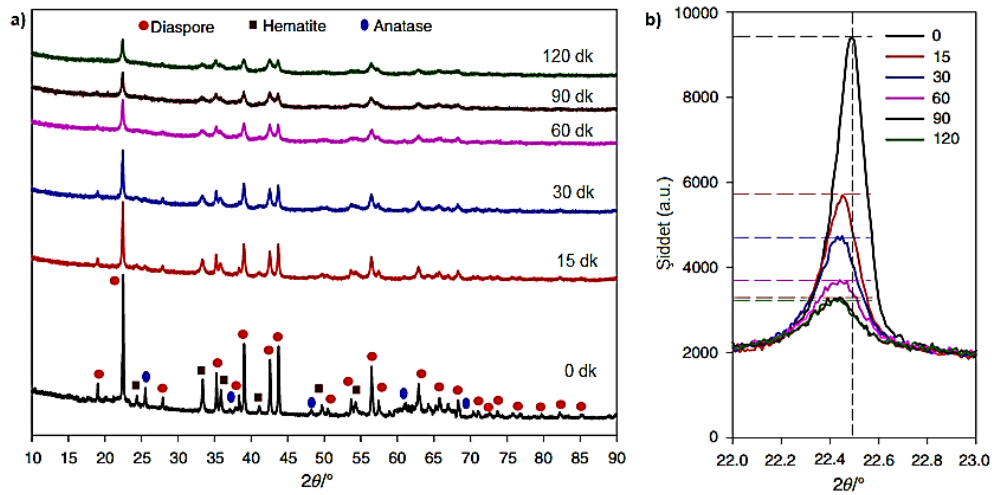
Tüm bu sonuçlar ışığında amorflaşmanın bilya/numune oranına bağlı olarak artış gösterdiği ancak bir seferde gezegensel değirmene beslenen numune miktarı da dikkate alındığında bilya/numune oranı 25 olarak uygun görülmüş ve mekanik aktivasyon süre çalışmaları için bu oranın kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.10. a) 30 dak ve b) 60 dak mekanik aktivasyon için bilya/numune oranının gerilme enerjisi ve %Amorflaşmaya etkisi (Yılmaz ve ark., 2018).

4.2.2. Mekanik aktivasyon süresi etkisi

Mekanik aktivasyon süresinin diasporitin yapısında sağlayacağı değişiklikleri inceleyebilmek için cevhere 15, 30, 60, 90 ve 120 dak süre ile mekanik aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Bu çalışmalarda bilya/numune oranı 25 olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen XRD eğrileri tek grafik halinde karşılaştırmalı olarak Şekil 4.11.a.'da ve en şiddetli pikin mekanik aktivasyon süresi ile değişimi Şekil 4.11.b.'de verilmiştir.



Şekil 4.11. a) Orijinal ve aktive edilen numunelerin XRD analizi b) En şiddetli pikin mekanik aktivasyonla değişimi (Yılmaz ve ark., 2018).

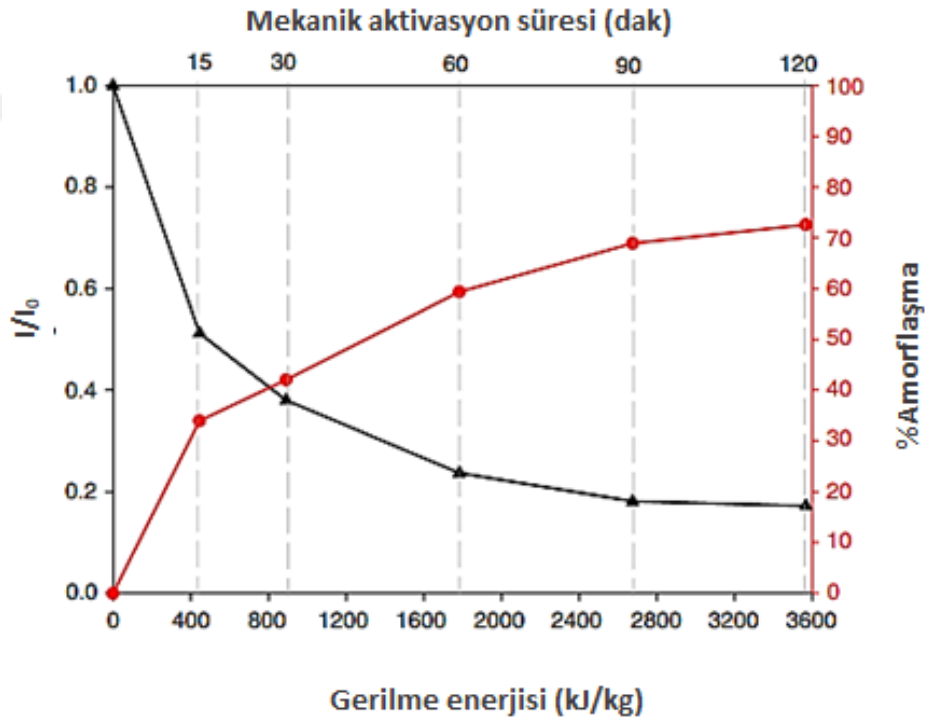
Farklı sürelerde aktive edilen ve orijinal diasporitin difraksiyon pikleri karşılaştırıldığında, bütün pik şiddetleri artan mekanik aktivasyon süresi ile azalmıştır. Bunun yanında piklerde daha küçük açığa doğru kayma eğilimi hatta bazı piklerin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu, diasporitin kısmi amorflaşma ve yapısal bozunmasının sonucu olarak değerlendirilmektedir (Taşkın ve ark., 2009). Mekanik aktivasyon, dislokasyon sayısını artırmakta ve gerilim alanları oluşturarak uzun mesafeli latis düzeninde bozulmaya neden olmaktadır. XRD piklerinde kaybolmaya ve genişlemeye sebebiyet veren olayın yarı kararlı bir amorf faz oluşumu olduğu ifade edilmiştir (Tromans ve Meech, 2001).

Eşitlik 3.1. ve Eşitlik 3.2. kullanılarak amorflaşma ve gerilim enerjisi hesaplamaları yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.3.'te verilmiştir. Bu hesaplamalar yapılırken en şiddetli pik dikkate alınmıştır. Şekil. 4.12.'de gerilme enerjisi ile % amorflaşma ilişkisi gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Mekanik aktivasyonla diasporitin en yoğun pikinden hesaplanan amorflaşma ve gerilme enerjisi değerleri (Yılmaz ve ark., 2018).

Numune	2 θ /°	I	BG	Alan	Amorflaşma (%)	Gerilme enerjisi (kJ/kg)
0	22,49	7426	1985	146,30	0	0
15 dk	22,45	3799	1898	90,70	35,16	445,70
30 dk	22,45	2819	1917	82,79	43,41	891,30
60 dk	22,44	1759	1939	62,41	64,33	1782,70
90 dk	22,44	1346	1937	49,30	70,44	2674,00
120 dk	22,44	1276	1965	47,72	72,05	3565,40

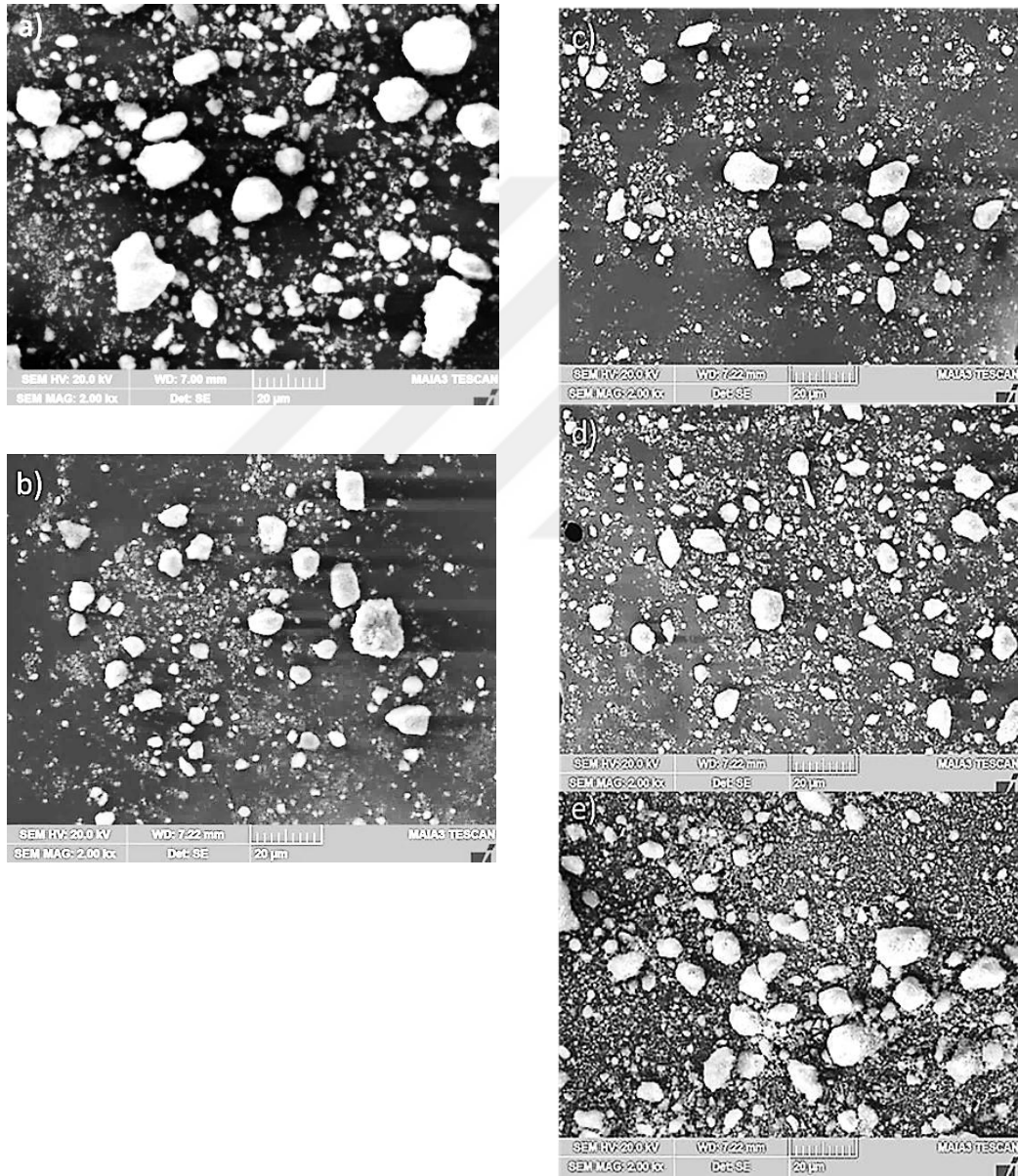
Tablo 4.3.'deki veriler baz alındığında amorflaşma derecesi ve pik oranı 60 dakika aktivasyon süresine kadar önemli bir şekilde artmış ve daha sonraki sürelerde artış hızı düşmüştür. Malzemenin amorflaşma durumu, tane boyutu ve kristal büyüklüğünden etkilenen XRD pikinin şekli düşünüldüğünde, mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla kafes yapısının bozulduğu söylenebilir.



Şekil 4.12. Mekanik aktivasyon süresi - Gerilme enerjisi - I/I_0 - %Amorflaşma ilişkisi (Yılmaz ve ark., 2018).

4.2.3. Mekanik aktivasyonun mikroyapı, kimyasal bileşim ve tane boyutuna etkisi

Şekil 4.13.'te orijinal cevher ile farklı sürelerde aktive edilen numunelerin morfolojik yapısındaki değişim karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Aktive edilmemiş numunenin morfolojisi incelendiğinde belirsiz şekilli iri taneler göze çarpmaktadır. Mekanik aktivasyonun etkisiyle tanelerin homojenliğinin arttığı, ufalandığı ve küresele yakın hale geldiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.13. a) Orijinal, b) 15, c) 30, d) 60, e) 120 dakika aktive edilen diasporitin SEM görüntüleri.

Şekil 4.13.'te 15 ve 30 dakika süre ile mekanik aktive edilen diasporitin kademeli olarak tane boyutunun küçüldüğü ve dağılımın daha homojen olduğu görülmektedir. 60 dakikalık aktivasyon süresinden itibaren tanelerin kısmen aglomera olduğu, 120 dakika süre ile aktive edilen numunenin aglomerasyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek gerilim yoğunluğu ve gerilim olaylarının sıklığı ile karakterize edilen yüksek enerjili öğütme, genellikle boyut küçültme alanının ötesine geçer; boyut küçültme sonunda durabilir ve hatta boyutta bir artış gösterebilir ve mineral parçacıkları kırılğan doğasını kaybeder. Daha sonra sağlanan enerji katı fazda depolanır. Aşamalı enerji depolama; amorflaşma, yeni faz oluşumu vb. gibi yapısal değişikliklere yol açmaktadır (Alex ve Kumar, 2017)

Orijinal ve aktive edilen diasporitin partikül boyut dağılımı ve yüzey alanı değişimi Tablo 4.4.'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre tane boyutunun 30 dakikalık mekanik aktivasyon ile hızla azaldığı, yüzey alanının ise 5,81 m²/g değerinden 54,36 m²/g değerine arttığı gözlenmiştir. Daha uzun süreli mekanik aktivasyon işlemleri sonrasında da ortalama partikül boyutunun çok az azaldığı ve yüzey alanının da çok az arttığı tespit edilmiştir. 120 dakikaya varan mekanik aktivasyon işlemi sonrasında aglomerasyon olaylarının gözlenmesi nedeniyle ortalama partikül boyutunda bir miktar artış ve yüzey alanında bir miktar azalma gözlenmiştir.

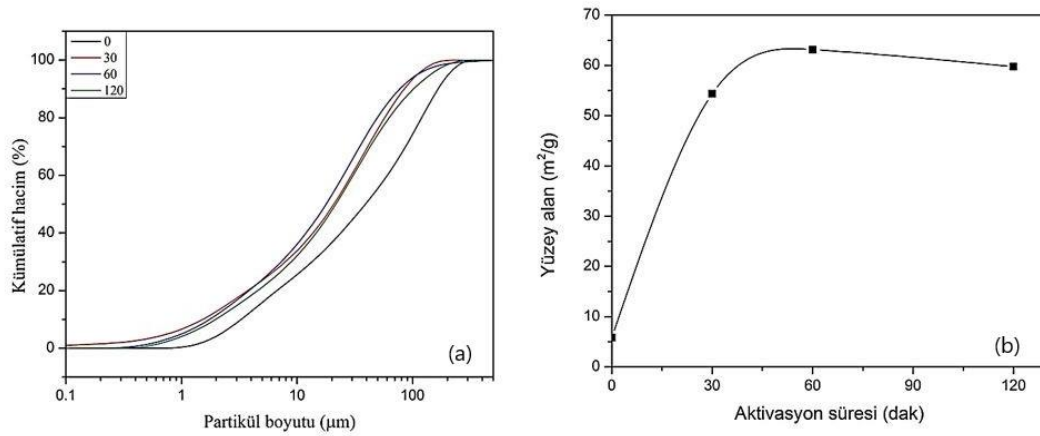
Tablo 4.4. Aktivasyon süresinin tane boyutu ve yüzey alanı ilişkisi.

Numune	D (10) - µm	D (50) - µm	D (90) - µm	BET yüzey alanı (m ² /g)
0	3,08	36,60	117,00	5,81
30 dak	1,43	19,50	79,70	54,36
60 dak	1,64	16,70	72,80	63,18
120 dak	1,85	20,30	95,90	59,76

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, öğütme süresinin artmasıyla amorflaşma derecesinin arttığı rapor edilmiştir. Öğütmenin ilk aşamalarında spesifik yüzey alanının arttığı ancak uzun süreli öğütmelerde aglomerasyon nedeniyle azaldığı da ifade edilmiştir (Kitamura ve Senna, 2001). Gibsit ile ilgili bir çalışmada, gibsitin amorflaşmasının yüksek enerjili öğütme ile arttığı ve bu artışın değirmen hızı ve öğütme süresinin etkisiyle, spesifik enerji artışının bir sonucu olduğu belirtilmiştir (Alex ve ark., 2008). Gibsitin mekanik aktivasyonu ile ilgili bir başka çalışmada da,

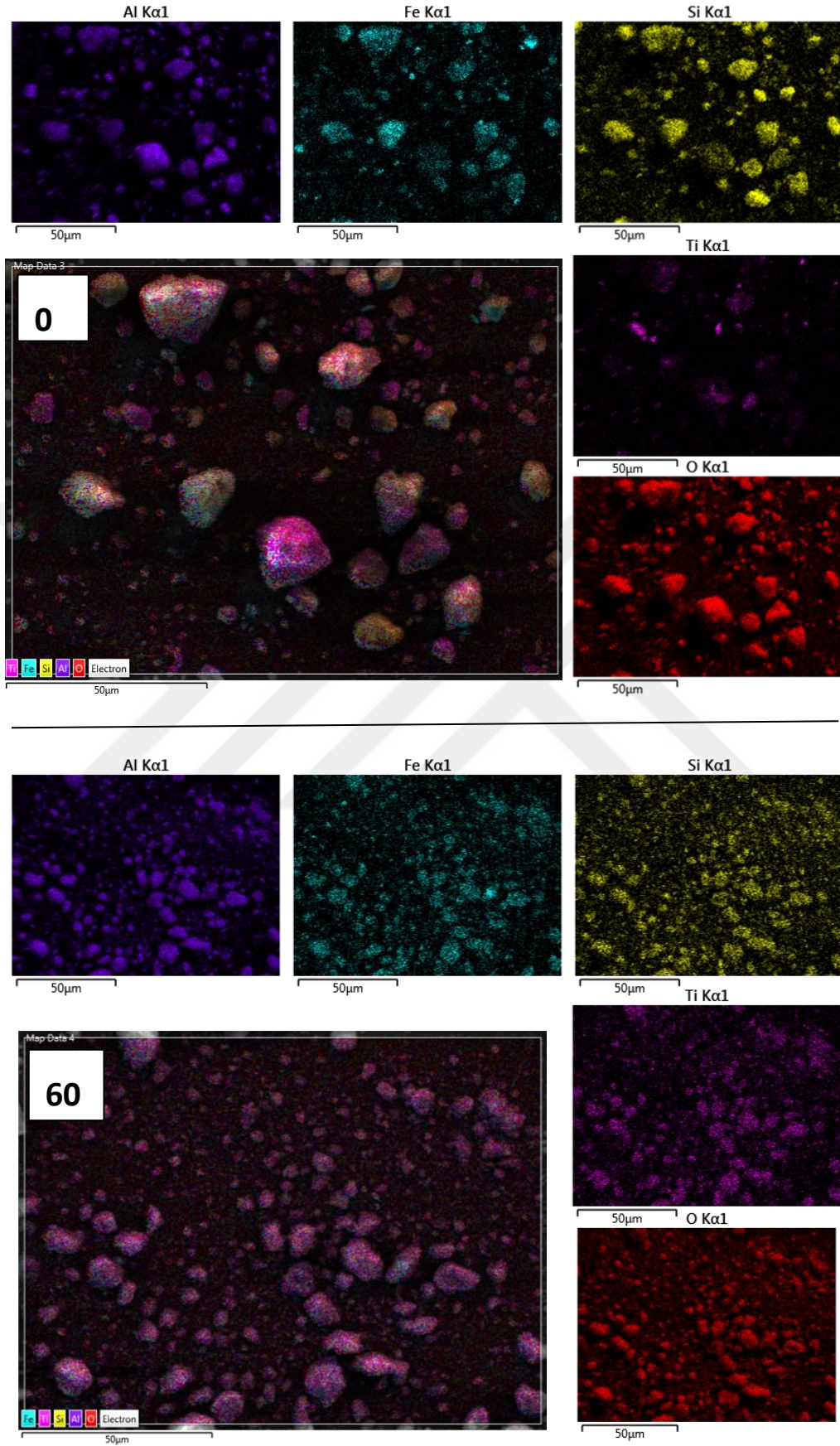
mekanik aktivasyon sürecinde başlangıçta boyut küçülmesi, daha sonraki aşamalarda tanelerin aglomerasyonu gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak yapıdaki kristal boyutlarında azalma ve amorflaşmaya yol açan yapıdaki mikro gerilimlerde artışa neden olduğu ve gibsitin reaktivitesinin (reaksiyona girme kabiliyetinin) arttığı ifade edilmiştir (Alex ve ark., 2014).

Mekanik aktivasyon süresiyle partikül boyut dağılımı ilişkisi ve yüzey alanındaki değişim Şekil 4.14.'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Aktive edilen minerallere ait kümülatif dağılımı gösteren eğrilerin sola doğru kaydığı yani tane boyutunun azaldığı, aktivasyon süresinin artmasıyla partikül boyutunun sınırlı olarak azaldığı grafikten anlaşılmaktadır. Aynı şekilde mekanik aktivasyon süresi ile yüzey alanının arttığı ve uzun süreli öğütmede aglomerasyon nedeniyle bu değer düşüğü görülmektedir.

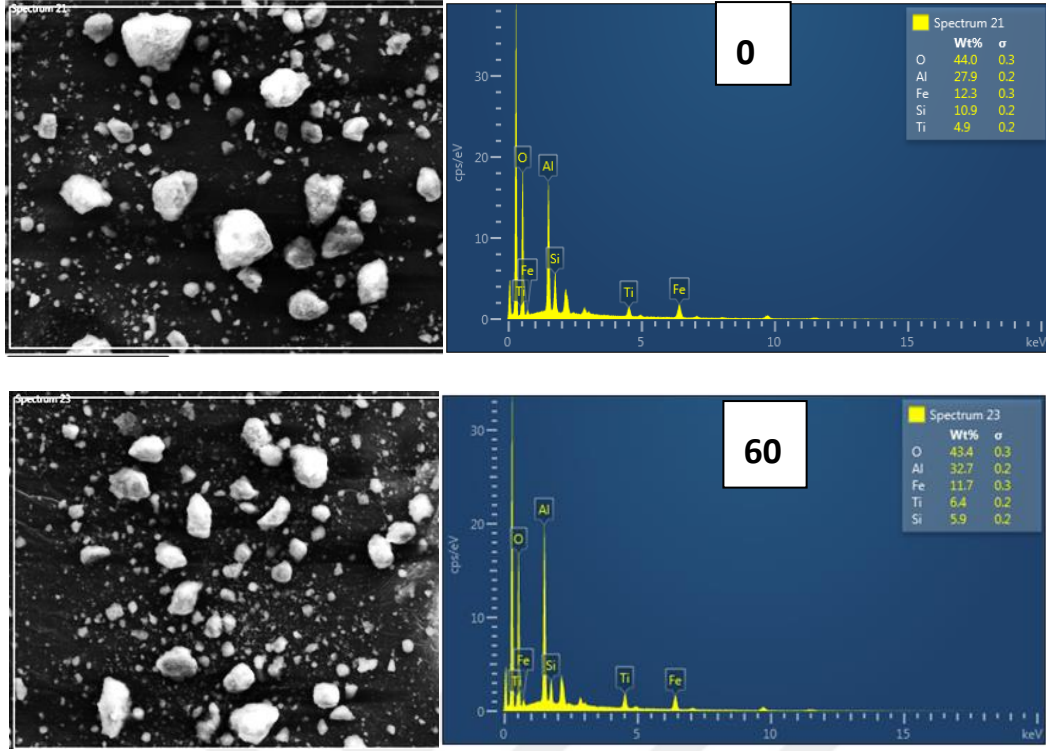


Şekil 4.14. Diasporitin mekanik aktivasyon süresiyle (a) partikül boyutu ve (b) yüzey alanı değişimi.

Mukayese amacıyla orijinal ve 60 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapılan diasporitin kimyasal bileşimi hakkında fikir veren elementel haritalama görüntüleri Şekil 4.15.'te, EDS analizi de Şekil 4.16.'da alt alta verilmiştir. Elementel haritalama görüntülerinde aktivasyon öncesi Al, Fe, Si, Ti nin belirli bölgelerde yoğunlaştığı, aktivasyon sonrası ise tanelerin serbestleşmesiyle homojen bir dağılım gösterdiği açıkça görülmektedir. EDS analizinde ise cevherde en fazla bulunan alüminyum ve titanyumun Ağırlık % değerleri 60 dakika mekanik aktivasyonla artmıştır. Silisyum ve demir yüzdesi ise azalmıştır. Bunun nedeni mekanik aktivasyon sonrası entropi artışı sonucu OH uzaklaşması olarak düşünülmektedir.



Şekil 4.15. Orijinal ve aktive edilmiş diasporitin elementel haritalama görüntüleri.



Şekil 4.16. Orijinal ile 60 dakika aktive edilmiş cevherin EDS analizi.

4.2.4. Mekanik aktivasyonun bağ yapısına etkisi

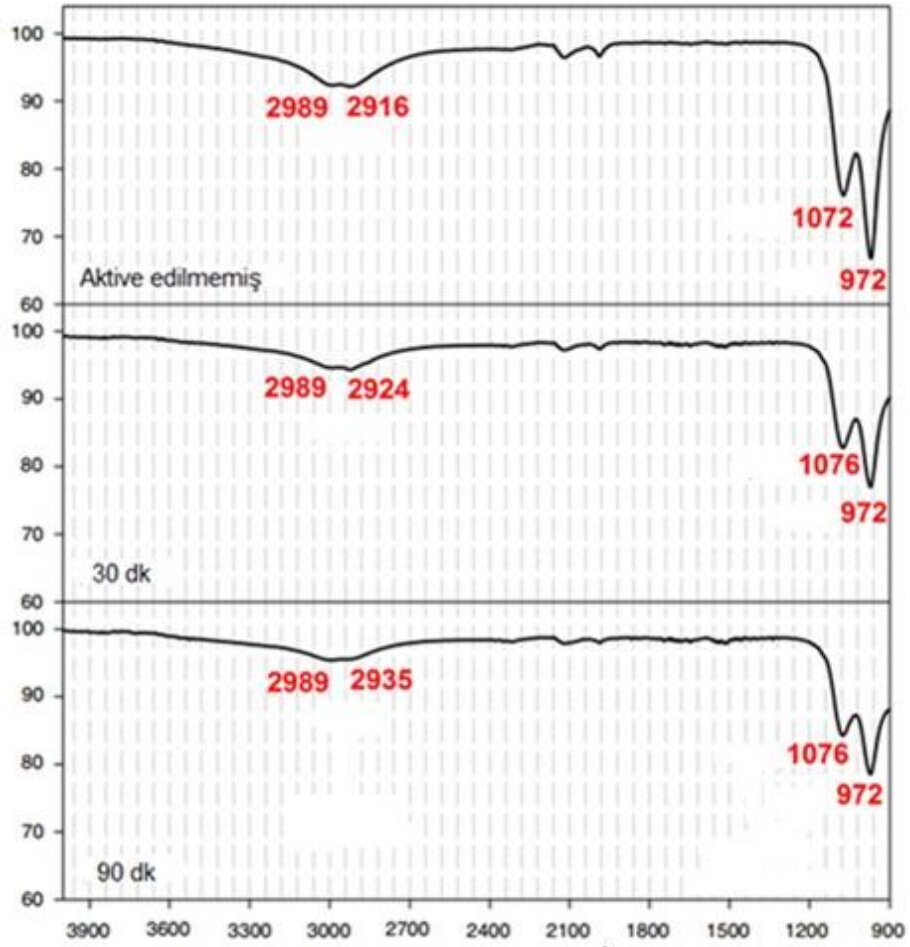
Aktive edilmemiş, 30 dk ve 90 dk aktive edilmiş diasporit numunelerin FT-IR analizi Şekil 4.17.'de gösterilmiştir. Sayısal veriler Tablo 4.5.'te verilmiştir. 1072 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin Si-O-Si gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir (Herth ve ark., 2016). Al-O-H grubu deformasyon vibrasyonundan kaynaklanan, en şiddetli pik olan 972 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir (Fahad ve ark., 2019). Mekanik aktivasyon sonrası Al-O-H ve Si-O-Si piklerinin yakın dalga sayısında ama farklı geçirgenlikte olduğu tespit edilmiştir. Bu bölgedeki pik yoğunluğunun azalması diasporitin dehidratasyonu ve deformasyonu ile açıklanabilir. Mekanik aktivasyonun etkisiyle piklerin geçirgenliği artmıştır (Yılmaz ve ark., 2018). Piklerdeki bu değişiklikler, XRD analizinde belirtildiği gibi kristalin kaybı, mikrogerilim, deformasyon ve amorflaşmanın dahil olduğu vakaların kombinasyonundan kaynaklanmaktadır (Alex ve ark., 2011a).

Artan mekanik aktivasyon süresi ile bant merkezleri daha yüksek dalga sayısına doğru yön değiştirmektedir. Bandın daha yüksek dalga sayısına doğru eğilimi bağların zayıf laması, daha düşük dalga sayısına doğru yön değiştirmesi ise bağların güçlenmesi anlamına gelir (Ruan ve ark., 2002). Bu çalışmada mekanik aktivasyonun

etkisiyle bağların zayıfladığı ve piklerin daha yüksek dalga sayısına kayma eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.5. Numunelerin dalga sayısı ve geçirgenlik değerleri.

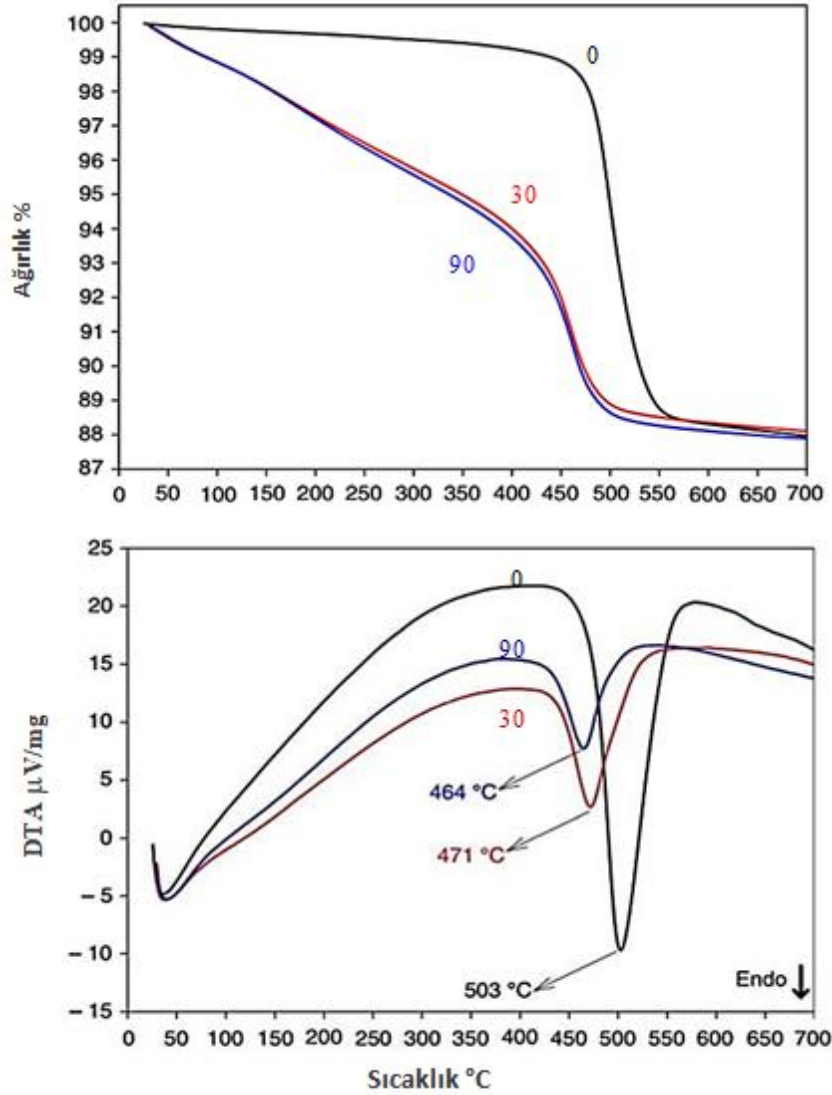
Numune				
Aktive edilmemiş				
Dalga sayısı / cm^{-1}	972	1072	2916	2989
Geçirgenlik %	33,20	23,92	7,81	7,67
30 dak				
Dalga sayısı / cm^{-1}	972	1076	2924	2989
Geçirgenlik %	23,03	17,21	5,68	5,43
90 dak				
Dalga sayısı / cm^{-1}	972	1076	2935	2989
Geçirgenlik %	21,48	15,72	4,49	4,63



Şekil 4.17. Orijinal, 30 ve 90 dakika aktive edilmiş diasporitin FT-IR spektrumu (Yılmaz ve ark., 2018).

4.2.5. Mekanik aktivasyonun diasporitin termal davranışına etkisi

Orijinal diasporit ile 30 ve 90 dakika aktive edilen numunelerin termal analizi gerçekleştirilmiş olup TG-DTA eğrileri Şekil 4.18.'de, ağırlık kayıplarının yaşandığı sıcaklık aralıkları Tablo 4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.18. Orijinal, 30 ve 90 dakika aktive edilen diasporitin TG-DTA analizleri.

Grafikler incelendiğinde ağırlık kaybının tek adımlı reaksiyon sonucu oluştuğu anlaşılmaktadır. Aktive edilmiş ve edilmemiş numunelerin TG eğrilerine göre yaklaşık aynı oranda kütle kaybına rağmen, dehidroksilasyondan kaynaklanan kütle kaybının davranışı farklıdır. Aktive edilmemiş numune için kütle kaybı 450°C den sonra başlar, fakat aktive edilmişler için kütle kaybı oda sıcaklığından itibaren başlar. TG eğrisi eğiminin reaksiyon hızını gösterdiği düşünüldüğünde, aktive edilmiş numuneler düşük sıcaklıkta dehidroksilasyona uğrar. Biriken enerji ve yapının

bozulması, reaksiyon sıcaklığını azaltırken reaksiyon hızını önemli derecede arttırmıştır.

Aktive edilmemiş, 30 dk ve 90 dk aktive edilmiş numunelerin endotermik reaksiyon sıcaklıkları sırasıyla 503°C, 471°C ve 464°C dir. Ayrıca, pik sıcaklıkları ve pik alanları aktivasyon süresi ile azalmıştır. Pik alanı, aktivasyon sırasında absorblanan veya serbest bırakılan ısı miktarı ile orantılıdır. Pik sıcaklığının ve pik alanının azalması; mekanik aktivasyon işleminin hacimdeki enerji birikiminin, uzun mesafeli kafes düzeninin bozulmasının, partikül büyüklüğünün azalması ve yeni yüzeylerin oluşumunun sonucudur (Yılmaz ve ark., 2018).

Tablo 4.6. Sıcaklık aralıkları ve ilgili ağırlık kayıpları.

Aktive edilmemiş				
Sıcaklık / °C	25-100	100-450	450-550	550-700
Ağırlık kaybı / %	0,194	0,926	10,111	0,807
30 dak				
Sıcaklık / °C	25-100	100-400	400-500	500-700
Ağırlık kaybı / %	1,162	4,839	5,105	0,792
90 dak				
Sıcaklık / °C	25-100	100-400	400-500	500-700
Ağırlık kaybı / %	1,148	5,102	5,108	0,754

Gibsit ve böhmitte dehidratasyon sırasında χ -, η -, γ -, κ -, θ - ve δ -alumina gibi yarı kararlı kristalin fazlar görülürken, diasporit doğrudan α -aluminaya dekompoze olur (Shoval ve ark., 2003). Bu durumun, hegzagonal sıkı paket kristal yapısına sahip olduklarından kaynaklandığı bildirilmiştir (Klopprogge ve ark., 2002). Diasporitte oksijen iyonları hegzagonal sıkı paket düzenindedir. Bu nedenle hegzagonal sıkı paket oksijen iyon latisine sahip α -Al₂O₃ ile diasporit arasında yapısal bir benzerlik olduğu için diasporitten α -Al₂O₃ ya düşük sıcaklıklarda topotaktik bir dönüşüm söz konusudur (Yang ve ark., 2004). Diasporitik boksit ile yapılan bazı çalışmalarda α -alumina oluşumunun aksine α -alumina ara fazı meydana geldiği ifade edilmiştir (Li ve ark., 2005).

Mekanik aktivasyonun termal davranışa etkisi üzerine yapılan çalışmalarda, reaksiyon hızının azaldığı tespit edilmiştir (Tunç Parlak ve ark., 2017; Morales-Estrella ve ark., 2017). Alp ve arkadaşlarının çalışmasında Muğla bölgesi diasporitik boksitlerinin termal analizi sonucunda daha uzun süreli mekanik aktivasyon ile

reaksiyon sıcaklıklarının azaldığı, ağırlık kaybı hızının arttığı ve bazı piklerin kaybolmasıyla bozunmaların oldukça kolaylaştığı tespit edilmiştir. Aktive edilen cevherlerin hidrometalurjik ve pirometalurjik proseslerde çözünme kolaylığı sağlayarak büyük avantaj getireceği belirtilmiştir (Alp ve ark., 2008).

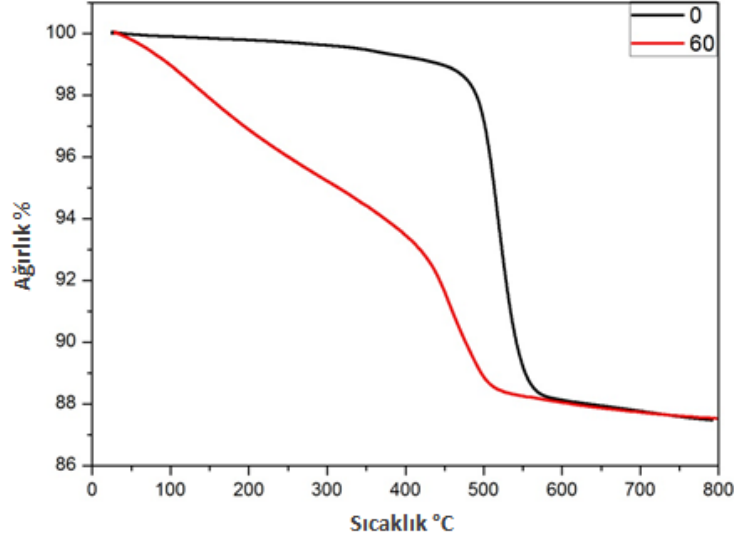
Küçük ve Yıldız'ın çalışmasında alunit cevherinin mekanik aktivasyonla sülfür ve hidrat parçalanma reaksiyon sıcaklıklarının önemli derecede azaldığı, alunitin dehidratasyonu sırasında aktivasyon enerjisi amorflaşma ve yapısal bozunmalardan dolayı azaldığı tespit edilmiştir (Küçük ve Yıldız, 2006). Alex ve Kumar'ın çalışmasında pik alanında azalma, öğütme sırasında depolanan enerjinin bir sonucu olduğu, bu da gibsit yapısındaki Al iyonları ile OH bağı zayıflattığı ve dehidroksilasyonun daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiği belirtilmiştir. Gibsit-böhmit dönüşüm sıcaklığı ve entalpisi öğütme süresiyle azalmış, gibsitin reaktivitesinde artış meydana gelmiştir (Alex ve Kumar, 2017).

Alex ve arkadaşlarının çalışmasında orijinal gibsitin termal analizi sonucunda 300°C civarında endotermik pik gözlenirken bu sıcaklıktan önce herhangi bir termal olay yoktur. Mekanik aktivasyon ile endotermik pikin sıcaklığı azalırken, 200°C nin altında ilaveten bir endotermik pik meydana gelmiştir. Dönüşüm sıcaklığının düşmesinin spesifik yüzey alanı ile mikro gerilmeler ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Alex ve ark., 2016).

4.2.6. Diasporitin termal parçalanma kinetiği ve mekanik aktivasyonun etkisi

Şekil 4.19.'da orijinal ve 60 dakika aktive edilen diasporite termogravimetrik analiz eğrileri incelendiğinde yaklaşık %1 nem kaybının ardından diasporitin parçalanma reaksiyonu yaklaşık 400 °C de başlayıp 600 °C de tamamlanmıştır. Tablo 4.7.'de farklı ısıtma hızlarında α nın sıcaklık değerleri yer almaktadır. Isıtma hızının artmasıyla TG eğrileri sağa doğru eğilim göstermiş yani reaksiyon sıcaklıkları daha yüksek değerlere çıkmıştır.

Dönüşüm derecesi cinsinden aktivasyon enerjisindeki değişiklik reaksiyon mekanizmasındaki değişimin bir kanıtı olmasına rağmen, burada aktivasyon enerjisindeki değişimin kaynağının çok aşamalı reaksiyondan ziyade kristal yapısıyla alakalı olduğu varsayılmaktadır. Ayrıca, diğer araştırmacılar, diasporitik boksit ve boksit kompozitinin parçalanmasının tek kademeli bir süreç olduğu sonucuna varmışlardır (Li ve ark., 2005; Samouhos ve ark., 2016).

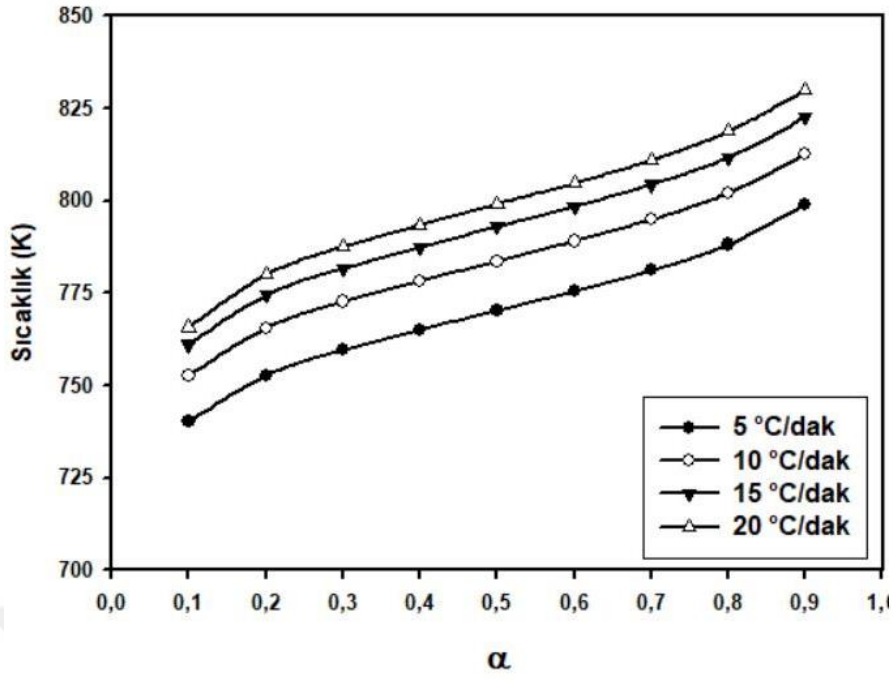


Şekil 4.19. Orijinal ve aktive edilen diasporitin termogravimetrik analizi (TG).

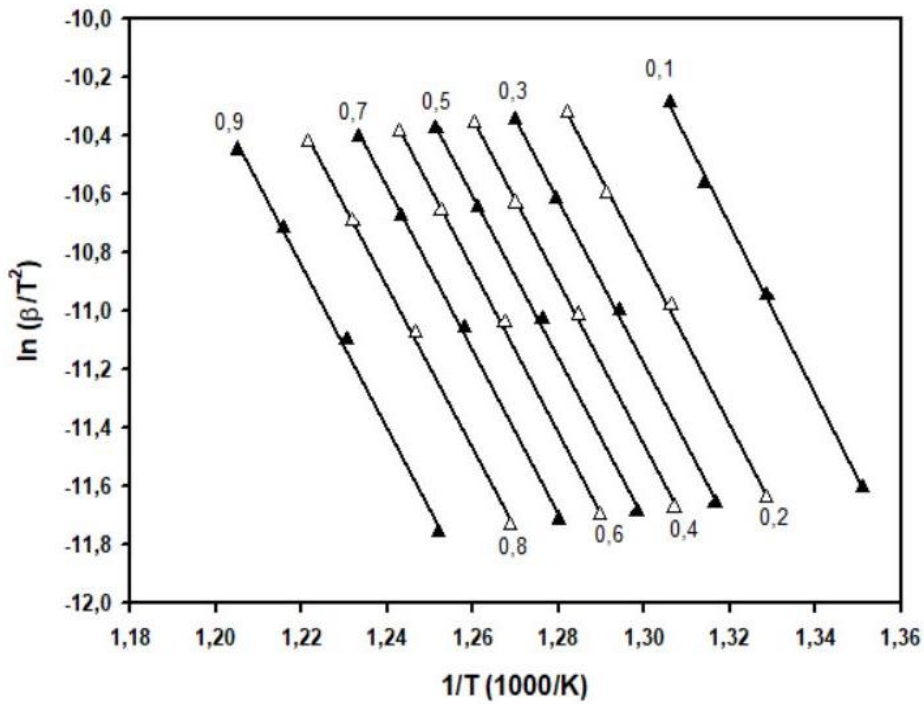
Tablo 4.7. Orijinal diasporitin farklı ısıtma hızlarında α -sıcaklık değerleri ilişkisi.

α	$\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$	$\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$	$\beta = 15\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$	$\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$
	T (K)			
0,1	740,13	752,58	761,01	765,73
0,2	752,65	765,52	774,43	779,93
0,3	759,55	772,69	781,69	787,56
0,4	765,07	778,31	787,41	793,51
0,5	770,25	783,58	792,99	799,15
0,6	775,43	789,02	798,36	804,66
0,7	781,12	794,88	804,36	810,93
0,8	788,14	802,09	811,73	818,74
0,9	798,82	812,72	822,56	829,78

Orijinal diasporite ait Tablo 4.7.'deki veriler kullanılarak farklı ısıtma hızlarında α -sıcaklık değerleri Şekil 4.20.'de gösterilmiştir. Şekil 4.21.'de Kissenger, Şekil 4.22.'de Ozawa ve Şekil 4.23.'te Boswell metodunda 1000/K ya karşılık gelen değerlere göre verilen grafiklerde her reaksiyon gerçekleşme oranı (α) için farklı ısıtma hızlarında (β) elde edilen lineer doğruların eğimi $-E/R$ değerini vermektedir (Haji ve Yıldız, 2021). Buna göre üç farklı modele ait her bir α değeri için elde edilen aktivasyon enerjisi değişimi Tablo 4.8.'de verilmiştir, Şekil 4.24.'te grafik olarak gösterilmiştir.

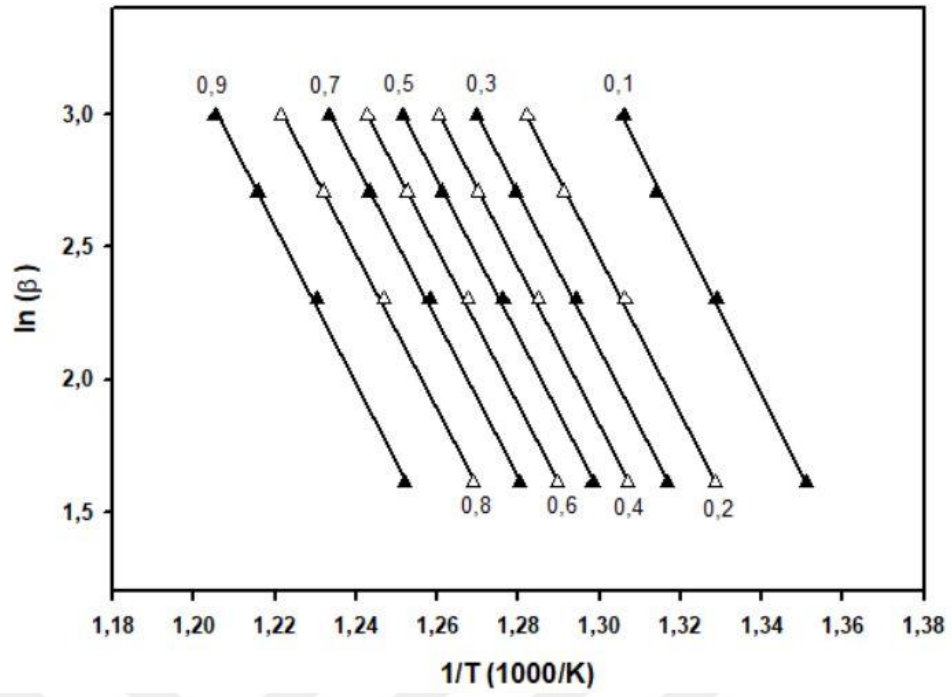


Şekil 4.20. Farklı ısıtma hızlarında α -sıcaklık ilişkisi.

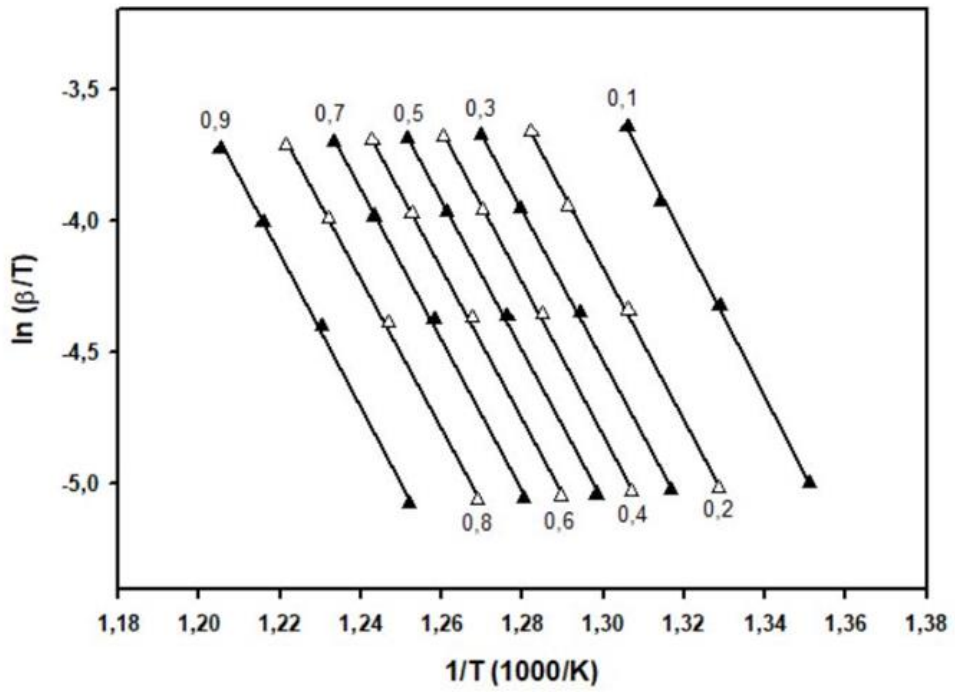


Şekil 4.21. Orijinal diasporite ait Kissenger denklem grafiği.

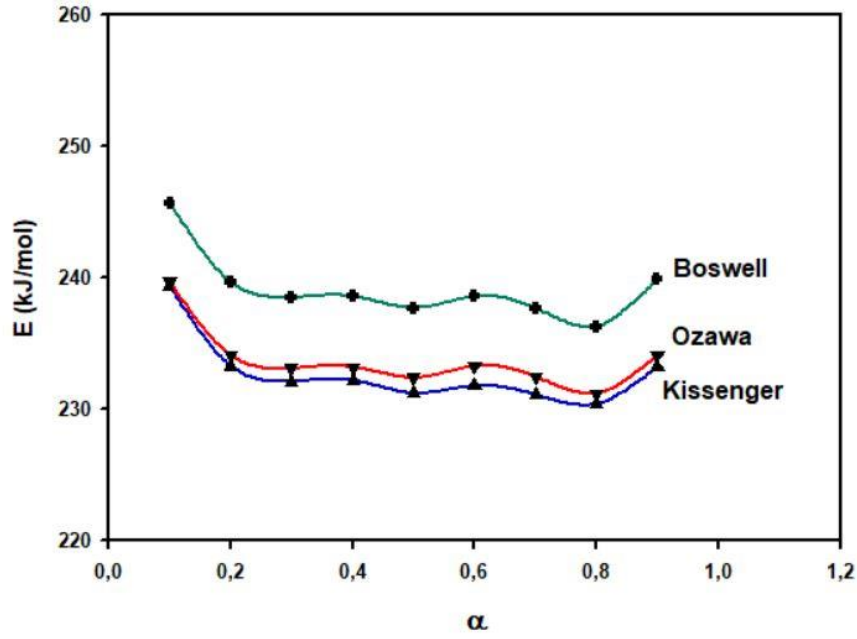
Bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanırken $0,3 \leq \alpha \leq 0,7$ aralığındaki aktivasyon enerjileri ortalaması dikkate alınması gerekmektedir (Angelopoulos ve ark., 2016). Bunun sebebi α 'nın başlangıç ve bitiş değerlerinde aktivasyon enerjilerinin büyük sapma göstermesi ihtimalidir (Haji ve Yıldız, 2021).



Şekil 4.22. Orijinal diasporite ait Ozawa denklem grafiği.



Şekil 4.23. Orijinal diasporite ait Boswell denklem grafiği.



Şekil 4.24. Orijinal diasporite ait farklı modellere göre hesaplanan aktivasyon enerjisi – α ilişkisi.

Tablo 4.8. Orijinal diasporite ait farklı modellere göre hesaplanan aktivasyon enerjileri - α ilişkisi.

α	Kissenger	Ozawa	Boswell
0,1	239,4	239,7	245,7
0,2	233,3	234,1	239,7
0,3	232,1	233,1	238,5
0,4	232,2	233,2	238,6
0,5	231,2	232,4	237,7
0,6	231,8	233,3	238,6
0,7	231,1	232,5	237,7
0,8	230,4	231,2	236,3
0,9	233,2	234,1	239,9

Şekil 4.24. incelendiğinde her bir kinetik modele göre başlangıçta oldukça yüksek çıkan aktivasyon enerjileri $\alpha = 0,3$ ten sonra $\alpha = 0,8$ e kadar grafikte stabil haldedir. Başlangıçta yüksek olarak hesaplanan aktivasyon enerjileri $\alpha = 0,3$ e kadar azalma eğilimde ve $\alpha = 0,8$ den sonra üç farklı denkleme göre de artış yönünde sapma

meydana gelmiştir. Grafik sonuçlarına göre orijinal diasporitin parçalanması için gereken aktivasyon enerjisi Kissenger modeline göre 231,68 kJ/mol, Ozawa modeline göre 232,90 kJ/mol, Boswell modeline göre 238,22 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerlere göre orijinal diasporitin parçalanması için gereken aktivasyon enerjisi 231 – 239 kJ/mol aralığında olduğu ifade edilebilir.

Literatürde boksitin termal parçalanma kinetiği ile ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır. Angelopoulos ve arkadaşları Yunanistan'dan temin edilen diasporitik boksitin termal parçalanma kinetiğini araştırmıştır. Dehidroksilasyon reaksiyonun 450-600 °C aralığında gerçekleştiği ve bu sıcaklıklarda yapılan çalışma sonucu aktivasyon enerjisini 183,7 kJ/mol olarak tespit etmişlerdir (Angelopoulos ve ark., 2016).

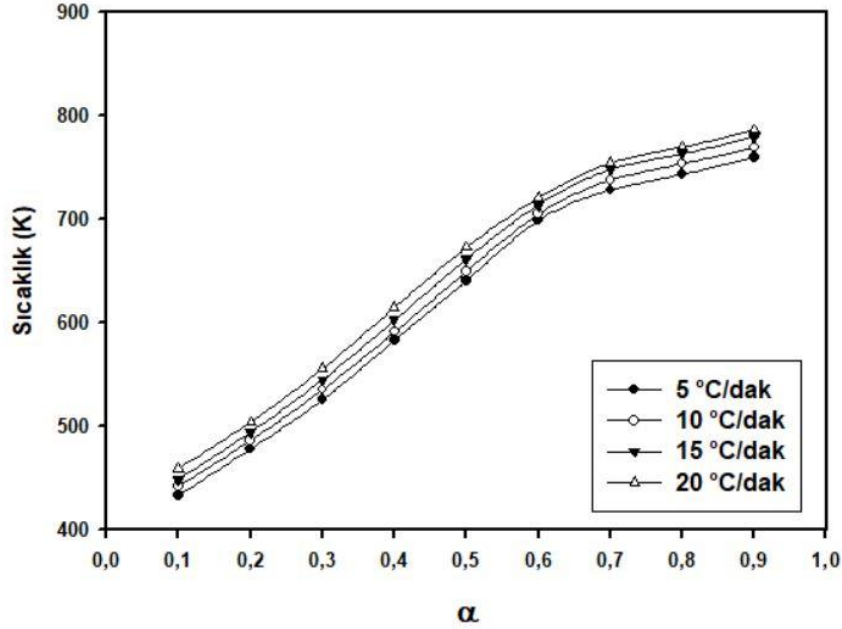
Li ve arkadaşlarının çalışmasında, izotermal olmayan koşullar altında diasporitik boksitin parçalanması için farklı ısıtma hızlarında alınan termogravimetrik veriler kullanılarak aktivasyon enerjisinin 175 kJ/mol olduğu ifade edilmiştir (Li ve ark., 2005).

Yang ve arkadaşları, Çin'den temin edilen diasporitik boksitin 400-500 °C aralığında sıcaklığın etkisiyle dehidratasyona uğradığını belirtmişler ve 350-600 °C sıcaklık aralığında diasporitin parçalanma kinetiği araştırmışlardır. Aktivasyon enerjisinin 400°C nin altında 10,4 kJ/mol, 400°C nin üzerinde ise 47,5 kJ/mol olarak hesaplanmışlardır. Sonuçlar, diasporitin termal parçalanmasının nispeten karmaşık bir fizikokimyasal süreç içerdiğini ve esas olarak bir ara yüzey reaksiyonu ile gerçekleştiğini göstermiştir (Yang ve ark., 2004).

Jankovic ve arkadaşları Bayer prosesi atığı olan kırmızı çamurun izotermal olmayan parçalanma kinetiği üzerinde çalışmıştır. 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında KAS ve Friedman yöntemleri kullanılarak yaptıkları çalışmada, iki ana kademeli ve bir alt kademeli parçalanma reaksiyonları içeren karmaşık heterojen bir süreç olduğu belirtilmiştir. İkinci ana kademenin kalsitin parçalanmasına ait olduğu ve reaksiyonun iki boyutlu difüzyon mekanizması şeklinde gerçekleştiği belirtilerek aktivasyon enerjisi 146,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Jankovic ve ark., 2013).

Kinetik çalışma kapsamındaki tüm işlemler, benzer şartlar altında 60 dakika süre ile mekanik aktive edilmiş diasporit için uygulanmıştır. Farklı ısıtma hızlarına karşılık gelen α nın sıcaklık değerleri Tablo 4.9.'da, farklı ısıtma hızlarında α değerlerine karşı sıcaklık grafiği Şekil 4.25.'te verilmiştir. Mekanik aktivasyonun etkisiyle

diasporitin parçalanma reaksiyonu yaklaşık 100 °C de başlamış ve 600 °C de tamamlanmıştır. Buna göre aktive edilen diasporitin aktivasyon enerjisi hesabı için 100-600 °C aralığındaki α değerleri dikkate alınmıştır.

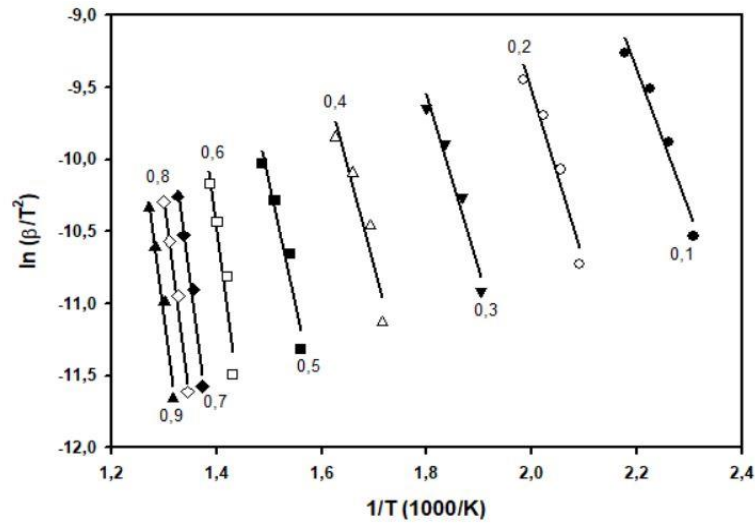


Şekil 4.25. Aktive edilen numuneye ait farklı ısıtma hızlarında α -sıcaklık ilişkisi.

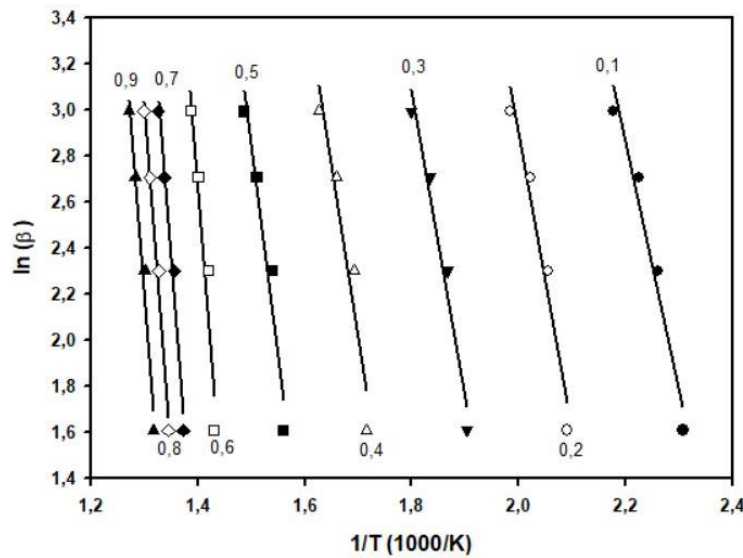
Tablo 4.9. Aktive edilen diasporitin farklı ısıtma hızlarında α -sıcaklık değerleri ilişkisi.

α	$\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C/dak}$	$\beta = 10 \text{ }^{\circ}\text{C/dak}$	$\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C/dak}$	$\beta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C/dak}$
	T (K)			
0,1	433,7	439,6	447,2	452,1
0,2	475,6	481,3	489,2	493,7
0,3	522,2	527,0	531,6	537,4
0,4	582,9	589,2	598,0	610,7
0,5	632,1	641,4	650,3	664,3
0,6	686,3	692,1	698,1	707,2
0,7	708,6	719,2	729,5	740,6
0,8	720,3	731,7	744,4	753,9
0,9	732,2	743,4	755,7	764,3

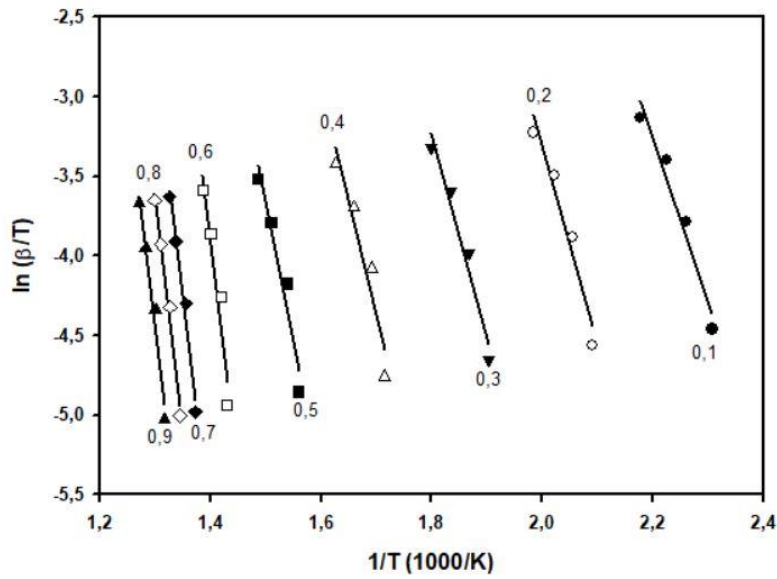
Aktive edilen numuneye ait Şekil 4.26.'da Kissenger, Şekil 4.27.'de Ozawa ve Şekil 4.28.'de Boswell metoduna göre $1000/K$ ya karşılık gelen değerlerle çizilen grafikler verilmiştir. Bu grafiklerdeki lineer doğruların eğiminden farklı metotlara göre aktive edilmiş cevherin parçalanması için gereken aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Şekil 4.29.'daki grafikte ve Tablo 4.10.'da aktivasyon enerjisi ile reaksiyon gerçekleşme oranı ilişkisi verilmiştir. Bu sonuçlara göre 60 dakika aktive edilmiş diasporitin parçalanma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi başlangıçta 80 – 84 kJ/mol aralığında iken α değeri arttıkça bu değer artmaktadır. Reaksiyon gerçekleşme oranı olan α değeri 0,7 olduğunda aktivasyon enerjisi değeri 225 – 230 kJ/mol aralığında bulunmuştur.



Şekil 4.26. Aktive edilen numuneye ait Kissenger denklem grafiği.



Şekil 4.27. Aktive edilen numuneye ait Ozawa denklem grafiği.

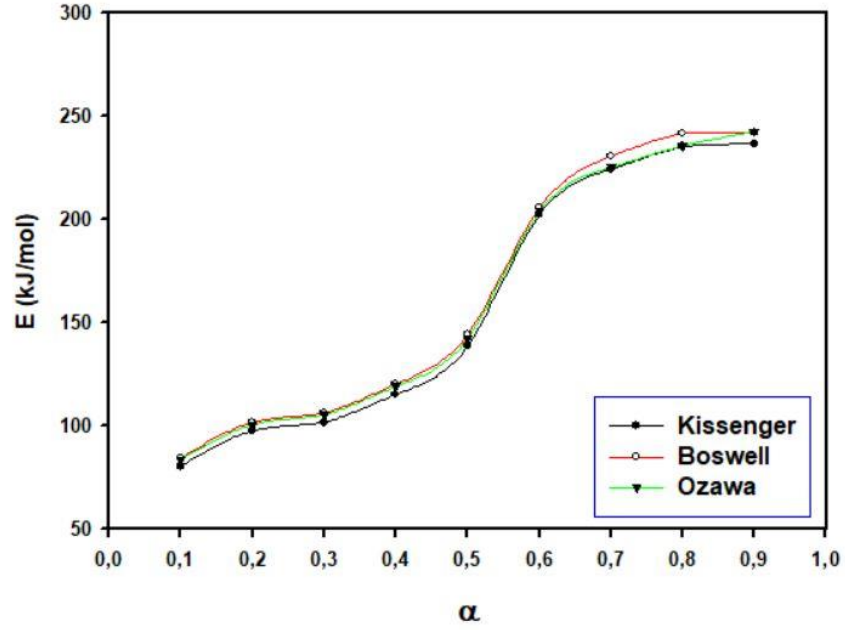


Şekil 4.28. Aktive edilen numuneye ait Boswell denklem grafiği.

Orijinal diasporitin dehidroksilasyon kinetiği, izotermal olmayan kinetik çalışma yöntemlerinden Kissenger, Ozawa ve Boswell metotları ile yapılan incelemede ve $0,3 \leq \alpha \leq 0,7$ aralığının ortalaması alındığında aktivasyon enerjisi 234,3 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Buna karşılık 60 dakika aktive edilmiş diasporitin dehidroksilasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisi, mekanik aktivasyon sonrası hem deforme olmuş yapıların hem de halihazırda deforme olmamış yapıların bulunması nedeniyle değişkenlik göstermiştir. Raksiyonun başlangıcında ($\alpha = 0,1$) yüksek amorflaşma sağlanan yapılarda aktivasyon enerjisi değeri ortalama olarak 82,7 kJ/mol değerinde gerçekleşirken bu değer yavaş yavaş artmıştır. Reaksiyonun ortasında ($\alpha = 0,5$) aktivasyon enerjisi değeri ortalama olarak 141,6 kJ/mol değerindedir. Yapıdaki bozunan yapıların dehidroksilasyon reaksiyonu ilk başlarda gerçekleştikten sonra bozunmamış yapıların reaksiyonu gerçekleşmekte ve bu reaksiyonun aktivasyon enerjisi $\alpha = 0,7$ de ortalama olarak 226,67 kJ/mol değerine çıkmaktadır.

Benzer davranış Küçük ve Yıldız'ın alunit cevherinin mekanik aktivasyonu sonrası yapılan izotermal olmayan kinetik çalışmasında da gözlenmiştir. Orjinal alunitin dehidratasyon reaksiyonunda aktivasyon enerjisi ortalama 296 kJ/mol değeri bulunmuş, mekanik aktive edilen alunit cevherinde bu değer reaksiyonun başlarında 45 kJ/mol, α değeri 0,4 olduğunda 70,4 kJ/mol ve α değeri 0,6 olduğunda 156,6 kJ/mol değerine çıkmıştır. Deforme olmuş alunit yapısının dehidratasyonundan sonra ortamda kalan bozulmamış yapıdaki alunitin dehidratasyon reaksiyonunun

aktivasyon enerjisi α değeri 0,8 olduğunda 233,9 değerine çıkmıştır (Küçük ve Yıldız, 2006).



Şekil 4.29. Aktive edilen diasporitin aktivasyon enerjisi - reaksiyon gerçekleşme oranı ilişkisi.

Tablo 4.10. Aktive edilen numuneye ait farklı modellere göre hesaplanan aktivasyon enerjileri - α ilişkisi.

α	Kissenger	Ozawa	Boswell
0,1	80,4	83,6	84,2
0,2	97,6	100,6	101,7
0,3	101,7	105,3	106,2
0,4	115,4	119,2	120,3
0,5	138,6	142,2	144,1
0,6	202,4	203,8	205,7
0,7	224,3	225,2	230,5
0,8	235,4	235,9	241,7
0,9	236,7	242,7	242,1

Alex ve arkadaşları, gibsitin termal parçalanması ile meydana gelen böhmitin, γ - Al_2O_3 dönüşüm kinetiği üzerinde çalışmıştır. Böhmitin dönüşüm reaksiyonları 327 °C ve 627 °C sıcaklıklarında iki kademeli olarak gerçekleşmiştir. Orijinal numunede böhmitin dehidroksilasyonu için birinci ve ikinci kademe aktivasyon enerjileri sırasıyla 115 kJ/mol ve 300 kJ/mol, 240 dakika mekanik aktivasyon işlemi sonrası ikinci kademe için aktivasyon enerjisi 222 kJ/mol bulunmuştur. Aktivasyon işlemi sonrası pik sıcaklıklarının azaldığı ifade edilmiştir (Alex ve ark., 2011b).

Guo-zhi ve arkadaşlarının çalışmasında Çin'den temin edilen orijinal ve mekanik aktive edilmiş diasporitik boksitin parçalanma kinetiği araştırılmıştır. Aktive edilen numune orijinaline göre 20 °C daha düşük sıcaklıkta parçalanırken, aktivasyon enerjisi mekanik aktivasyonun etkisiyle 21,09 kJ/mol kadar azalmıştır. Bilyalı değirmenin etkisiyle diasporitin parçalanma performansının önemli derecede arttığı, yeni reaktif arayüzler oluşmasıyla parçalanma kinetiğinin de arttığı ifade edilmiştir. (Guo-zhi ve ark., 2012).

4.3. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Katkısız Mikrodalga Destekli Liç İşlemleri

Su, yapısındaki dipol moment nedeniyle güçlü bir polariteye sahiptir. Mikrodalga alanında polar su molekülleri yüksek hızda dönmekte ve mikrodalga alanının değişmesiyle hareket yönünü değiştirmektedir. Bu nedenle su, mikrodalgayı güçlü bir şekilde absorbe eden ve bunu ısı enerjisine dönüştüren bir malzemedir. Bu durum boksitin alkali ile arasındaki kütle transferi mesafesini azaltmakta ve reaksiyon alanını artırmaktadır (Le ve ark., 2016).

Diasporitik boksitin mikrodalga destekli liç çalışmalarında, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katkısı olmaksızın orijinal cevher (1 g) ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş cevher (1 g) 1000 W mikrodalga gücünde ve 20 dakika süreyle farklı sıvı/katı oranlarında NaOH çözeltisi ile liç edilmiştir. Hazırlanan NaOH çözeltisinin yoğunluğu 1,01 g/mL (g/cm^3) olarak tespit edilmiştir. Liç işlemlerinde kullanılan cevher ve kullanılan çözelti bilgileri ile çözeltiye geçen alüminyum % değerleri Tablo 4.11. ve sıvı/katı oranının alüminyum çözünürlüğüne etkisi Şekil 4.30.'da verilmiştir.

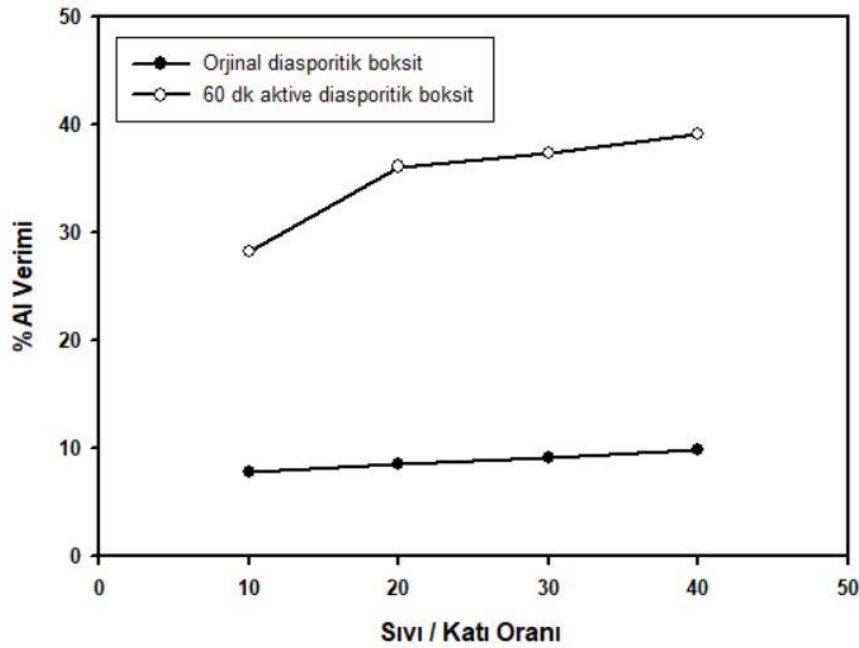
Tablo 4.11. Ca(OH)₂ katkısız mikrodalga destekli liç işlemleri.

Liç Malzemeleri	Mikrodalga gücü (W)	Mikrodalga süresi (dak)	Sıvı/Katı oranı	Al verimi %
KATI: 1 g diasporitik boksit SIVI: 9,9 mL (10 g) NaOH çözeltisi	1000	20	10	20
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit SIVI: 9,9 mL (10 g) NaOH çözeltisi	1000	20	7,81	8,54
KATI: 1 g diasporitik boksit SIVI: 19,8 mL (20 g) NaOH çözeltisi	1000	20	10	20
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit SIVI: 19,8 mL (20 g) NaOH çözeltisi	1000	20	28,24	36,14
KATI: 1 g diasporitik boksit SIVI: 29,7 mL (30 g) NaOH çözeltisi	1000	20	30	37,32
KATI: 1 g diasporitik boksit SIVI: 39,6 mL (40 g) NaOH çözeltisi	1000	20	40	9,86
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit SIVI: 39,6 mL (40 g) NaOH çözeltisi	1000	20	40	39,12

Tablo 4.11. ve Şekil 4.30. incelendiğinde mekanik aktive edilmemiş yani orijinal diasporitik boksitin Ca(OH)₂ katkısız mikrodalga destekli liç işlemlerinde sıvı/katı oranlarının etkili olmadığı görülmektedir. Alüminyum liç verimlerinin % 7 – 10 aralığında olması, cevherdeki alüminyumun çok çözünemediğini ortaya koymaktadır. Buna karşılık 60 dakika aktive edilmiş diasporitik boksitten alüminyumun çözünme

değerleri, orjinal cevherden kazanıma nazaran daha fazla olduğu görülmüştür. Aktive edilmiş cevherde sıvı/katı oranı 10 iken %Al verimi %28,24 iken bu değer daha büyük sıvı/katı oranlarında %36-39 aralığında gerçekleşmiştir. Ancak diasporitik boksit ve sodyum hidroksit kullanılarak hazırlanan çözelti ile gerçekleştirilen liç işlemlerinde alüminyum ekstraksiyonu tatmin edici oranlarda değildir.

NaAlO_2 çözeltisinde düşük denge çözünürlüğüne sahip diasporitik boksitlerden önemli oranda alüminyum ekstraksiyonu elde etmek için yüksek sıcaklık ($> 250\text{ }^\circ\text{C}$) ve yüksek alkali konsantrasyonu ($> 200\text{ g/L Na}_2\text{O}$) gereklidir. Fakat çözeltiye CaO ilavesi ile diasporitin daha düşük sıcaklıklarda çözünmesi sağlanabilir ve dolayısıyla çözünürlüğü artırılabilir (Demir, 2017). Bayer prosesi ile alümina üretiminde katkı maddesi olarak yaygın kullanılan kireç, daha yüksek alümina geri kazanımı ve daha düşük kostik soda tüketimi sağladığı için sodyum titanat ve emprütelerin engelleyici etkisini en aza indirir, kırmızı çamurun çökelme ve süzülme özelliklerini tetikler. Kireç diasporitik ve gibsitik boksitlerde yaygın olarak kullanılmasına rağmen böhmistik boksitler üzerindeki genel etkileri veren çalışmalar sınırlıdır (Arıkan ve ark., 2019).



Şekil 4.30. Ca(OH)_2 katkısız liç verimine sıvı/katı oranının etkisi.

Solymar ve arkadaşları kirecin diasporit çözünürlüğünü arttırdığı, böhmitin çözünürlüğünü hızlandırıp tam çözünme sağladığını bildirmiştir (Solymar ve ark. 2004). Alp ve Aydın'ın çalışmasında %3-4 CaO ilavesi ile diasporitin çözünmesinin

arttırılabileceği vurgulanmıştır. Ayrıca Solymar ve Ferenczi farklı ülkelerden temin edilen diasporitik boksitleri 220-240 °C sıcaklıkta kireç ile çözündürmüştür ancak Lang Son rezervlerinden alınan diasporiti çözündürme işleminde oldukça zorlanılmış, 240 °C de iki kademeli çözündürme teknolojisi kullanılarak yalnızca %90-92 civarında çözünme sağlandığı bildirilmiştir (Alp ve Aydın, 2002).

Kumar ve akadaşlarının çalışmasında 1:1 oranında diasporit + NaOH karışımının 2:1 oranında karışımaya göre mikrodalgaya daha iyi yanıt verdiği bildirilmiştir. Eşit miktarda karışım içeren numunenin maksimum sıcaklığa ulaşma süresinin daha kısa olması ve termogravimetrik analizi sonrası aynı sıcaklık aralığında daha fazla ağırlık kaybına uğraması gibi avantajları olduğu tespit edilmiştir (Kumar ve ark., 2020).

Liç işlemi, proses akış şemasında kritik bir öneme sahiptir ve reaksiyon sıcaklığı, bu ünite çalışması için önemli bir kontrol parametresidir (Madakkaruppana, ve ark., 2016). Reaksiyon sıcaklığı liç esnasında 110 ± 5 °C olarak sabittir. Nedeni ise suyun kaynama noktasını geçtikten sonra geri soğutma sistemi yardımıyla tekrar çözeltiye dahil olmasıdır.

4.4. Ca(OH)_2 Katkılı Mikrodalga Destekli Liç İşlemleri

4.4.1. Sıvı / katı oranının etkisi

Bu çalışmada amaç cevherden çözünebilir sodyum aluminat (NaAlO_2) ve çözünemeyen kalsiyum silikat (CaSiO_4) elde etmektir. Cevherin çözündürülmesine katkı sağlamak için belli oranlarda NaOH, silikayı bağlayıp çözünemeyen hale getirmek için de Ca(OH)_2 ilave edilmiştir.

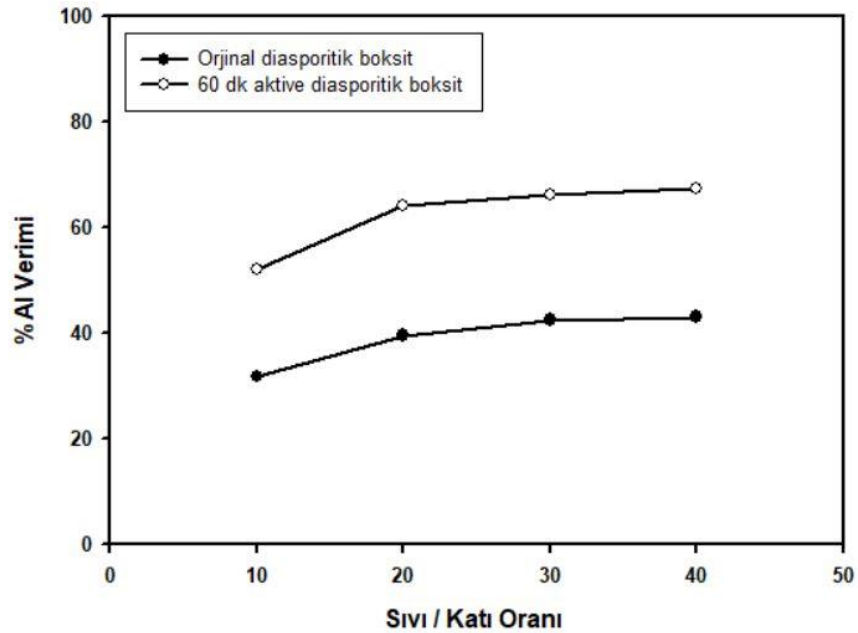
Öncelikle uygun sıvı/katı oranını belirlemek için 1000 W mikrodalga gücü ve 20 dakika mikrodalga süresi sabit tutulmuştur. Liç edici çözelti için 20 g NaOH saf suyla çözündürülerek 1 litreye tamamlanmıştır. NaOH çözeltisinin yoğunluğu 1,01 g/mL'dir. Sıvı/katı oranı 10, 20, 30 ve 40 olacak şekilde hazırlanan NaOH çözeltisi ile diasporitik boksit + Ca(OH)_2 karışımları liç edilmiştir. Bu çalışmada 1 g diasporitik boksit 0,36 g Ca(OH)_2 ilave edilmiştir. 250 ml'lik balon joje içinde ve geri soğutucu altında mikrodalga destekli çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Liç işlemleri sonrası santrifüj yoluyla katı/sıvı ayrımı yapılmıştır. Tablo 4.12. ve Şekil 4.31.'de deneysel parametreler ve % alüminyum verimleri verilmiştir.

Tablo 4.12. Ca(OH)₂ katkılı mikrodalga destekli liç işlemine sıvı/katı oranının etkisi ve deney parametreleri.

Liç Malzemeleri	Mikrodalga gücü (W)	Mikrodalga süresi (dak)	Sıvı/Katı oranı	Al verimi %
KATI: 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 13,46 mL (13,6 g) NaOH çözeltisi	1000	20	10	31,82
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 13,46 mL (13,6 g) NaOH çözeltisi	1000	20	10	52,14
KATI: 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1000	20	20	39,62
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1000	20	20	64,27
KATI: 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 40,4 mL (40,8 g) NaOH çözeltisi	1000	20	30	42,54
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 40,4 mL (40,8 g) NaOH çözeltisi	1000	20	30	66,13
KATI: 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 53,86 mL (54,4 g) NaOH çözeltisi	1000	20	40	43,10
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 53,86 mL (54,4 g) NaOH çözeltisi	1000	20	40	67,52

Tablo 4.12. ve Şekil 4.31.'den görüldüğü üzere diasporitik boksitin NaOH ile mikrodalga destekli liç işleminde Ca(OH)_2 katkısının diasporitten alüminyum çözünme verimlerine önemli bir etki oluşturmuştur. Ca(OH)_2 katkısı yapılmadan orjinal cevherin sıvı/katı oranı 10 olduğunda %7,81 olan alüminyum çözünme verimi, aynı şartlar altında Ca(OH)_2 katkısı yapıldığında bu değer %31,81 olmuştur. Sıvı/katı oranı artmasına bağlı olarak % alüminyum verimi %39-41 aralığında gerçekleşmiştir. Ca(OH)_2 katkısı olmadan 60 dakika mekanik aktive edilmiş diasporitik boksitten % alüminyum verimi, sıvı/katı oranı 20 olduğunda % 36,14 olarak gerçekleşirken, aynı şartlar altında Ca(OH)_2 katkısının yapıldığı çalışmada bu değer %64,27'ye çıkmıştır. Diasporitik boksitten alüminyum çözünme veriminin artmasına sadece mekanik aktivasyon işleminin değil aynı zamanda liç ortamına Ca(OH)_2 katkısı yapmanın da etkili olduğu görülmüştür. Daha sonraki liç çalışmalarında sıvı/katı oranı 20 olarak sabitlenecektir.

Alp ve Aydın'ın bir çalışmasında 75 dakika aktive edilmiş diasporitik boksitin alkali ortamda liçinde sıvı/boksit oranının alüminyum ekstraksiyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. Sıvı/boksit oranı 30'a gelinceye kadar belirgin şekilde artan alüminyum ekstraksiyonunun, bu oranın daha ötesinde hemen hemen aynı kaldığı ifade edilmiştir. Artan alkali çözeltisi miktarına rağmen alkali ortamda çözünmeyen Fe_2O_3 , liç esnasında boksitten bir miktar alüminanın çözünmesini engellediği bildirilmiştir (Alp ve Aydın, 2002).



Şekil 4.31. Sıvı/katı oranının Al verimine etkisi.

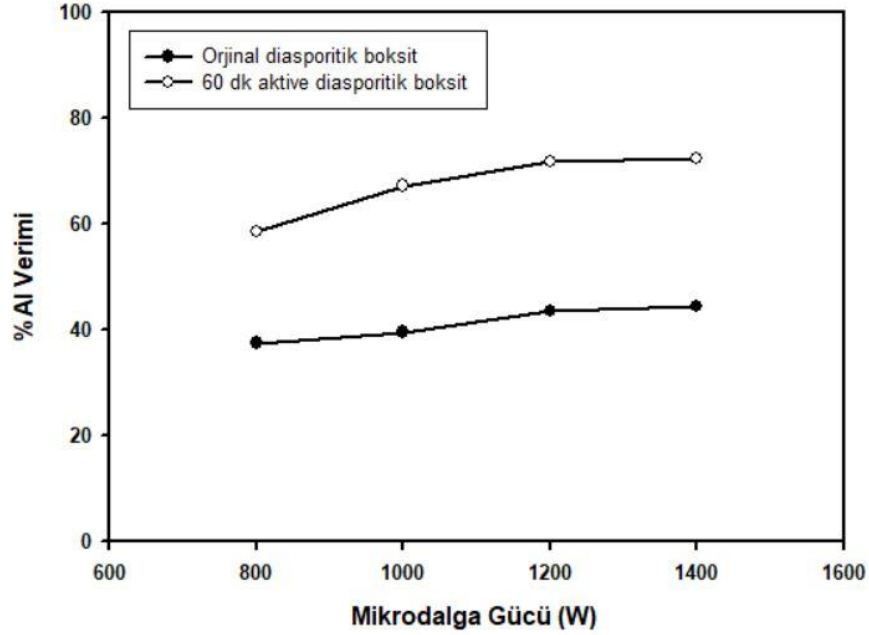
4.4.2. Mikrodalga gücünün etkisi

Mikrodalga gücü liç işlemleri için önemli bir parametredir. Deneysel parametreler ve alüminyumun liç verimi Tablo 4.13. ve Şekil 4.32.'de verilmiştir.

Tablo 4.13. Mikrodalga gücünün liç verimine etkisiyle ilgili deneysel parametreler.

Liç Malzemeleri	Mikrodalga gücü (W)	Mikrodalga süresi (dak)	Sıvı/Katı oranı	Al verimi %
KATI: 1 g diasporitik boksit +0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	800	20	20	37,54
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	800	20	20	58,52
KATI: 1 g diasporitik boksit +0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1000	20	20	39,62
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1000	20	20	64,27
KATI: 1 g diasporitik boksit +0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1200	20	20	43,65
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit + 0,36g Ca(OH) ₂ SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1200	20	20	71,85
KATI: 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH) ₂ SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1400	20	20	44,51
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit + 0,36g Ca(OH) ₂ SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1400	20	20	72,32

Çalışmalarımızda mikrodalga gücünün arttırılması ile fırın içi sıcaklığın 120°C lere kadar çıktığı gözlemlenmiştir. 1200 W güç seviyesinin üzerine çıkıldığında çözeltideki suyun bir miktar azaldığı görülmüştür. Mikrodalga gücünün alüminyum ekstraksiyonuna etkisini incelemek için yapılan deneylerde sıvı/katı oranı 20 ve liç süresi 20 dakika ile sabitlenip, optimum mikrodalga gücü belirlemeye çalışılmıştır. Tablo 4.13. ve Şekil 4.32. incelendiğinde, mikrodalga gücü 800 W değerinden itibaren 1200 W değerine kadar hem orijinal hem de aktive edilen diasporitik boksitten alüminyum çözünürlüğü artmaktadır. Mekanik aktive edilmiş diasporitik boksitin Ca(OH)_2 katkılı ve 1200 W'lık mikrodalga gücünde % alüminyum verimi %71,85 olarak gerçekleşmiş ve mikrodalga gücünün 1400 W değerine çıkarılmasıyla çok fazla artış gözlenmemiştir. Bu nedenle liç süresinin etkisinin incelenmesinde 1200 W mikrodalga gücü sabitlenmiştir.



Şekil 4.32. Mikrodalga gücünün Al liç verimine etkisi.

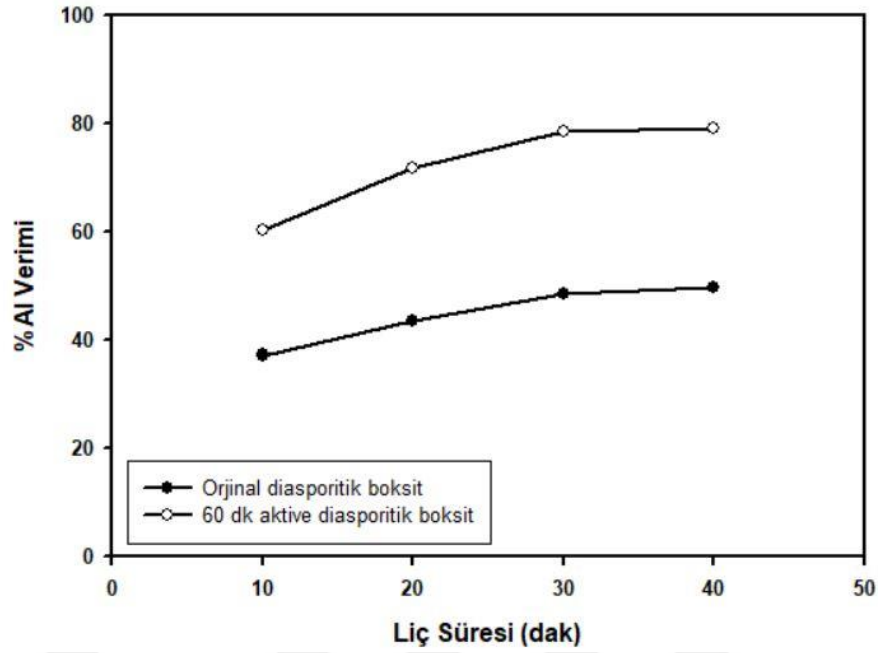
Lu ve arkadaşlarının çalışmasında boksit cevheri ile odun kömürü karışımının 360 saniyelik bir ısıma süresi için, gelen güç seviyesinin manyetik malzemenin hem sıcaklığı hem de kütlesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 600 W ile 1175 W aralığındaki değerlere karşılık numune sıcaklığı ve magnetik fraksiyon kütlesindeki değişim grafiğine göre manyetik malzemenin kütlesinin 825 W gücünde 4,8 g'dan 1000 W gücünde 5,1 g'a hafifçe arttığı ve daha sonra 1175 W gücünde hızla 8,8 g'a yükseldiği bildirilmiştir (Lu ve ark., 2012).

4.4.3. Liç süresinin etkisi

Mikrodalga destekli ve Ca(OH)_2 katkılı liç çalışmalarında sıvı/katı oranı 20, mikrodalga gücü 1200 W sabit tutularak, liç süresinin (10, 20, 30 ve 40 dakika) etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Farklı süreler ile 20 sıvı/katı oranında, 1200 W gücünde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan parametreler ve % alüminyum verimleri Tablo 4.14. ve Şekil 4.33.'te verilmiştir.

Tablo 4.14. Mikrodalga ile liç süresi deney parametreleri ve alüminyum verimleri.

Liç Malzemeleri	Mikrodalga gücü (W)	Mikrodalga süresi (dak)	Sıvı/Katı oranı	Al verimi %
KATI: 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH)_2 SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1200	10	20	37,25
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH)_2 SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1200	10	20	60,27
KATI: 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH)_2 SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1200	20	20	43,65
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH)_2 SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1200	20	20	71,85
KATI: 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH)_2 SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1200	30	20	48,56
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH)_2 SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1200	30	20	78,51
KATI: 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH)_2 SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1200	40	20	49,82
KATI: 60 dk aktive edilmiş 1 g diasporitik boksit + 0,36 g Ca(OH)_2 SIVI: 26,93 mL (27,2 g) NaOH çözeltisi	1200	40	20	79,14



Şekil 4.33. Liç süresinin Al liç verimine etkisi.

Tablo 4.14. ve Şekil 4.33. incelendiğinde hem orijinal hem de 60 dakika aktive edilmiş boksitten alüminyum çözünürlüğünün 10 dakikalık liç süresinden 30 dakikalık liç süresine doğru arttığı, daha uzun süreli liç işleminde çok fazla verimin artmadığı gözlenmektedir. Mekanik aktive edilmiş diasporitten alüminyum çözünürlüğünün 10 dakikalık liç süresinde %60,57 iken bu değer 20 dakikalık liç işleminde %71,85'e, 30 dakikalık liç işleminde ise %78,51 değerine çıkmıştır. 40 dakikalık liç işleminde ise alüminyum veriminde kayda değer bir artış olmadığı gözlenmiştir.

Le ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, diasporit boksit ile belirli oranlarda NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karışımı hazırlanmış, 800°C sıcaklıkta 5, 10, 20, 30 ve 45 dakika mikrodalga süresinde kavurma işlemleri yapılmıştır. Farklı bekleme sürelerinde çeşitli fazların varlığı, XRD analizi ile tanımlanmıştır. Mikrodalga süresinin artmasıyla Al_2O_3 fazının XRD pik yoğunluklarının yavaş yavaş azaldığı ve NaAlO_2 piklerinin arttığı ifade edilmiştir. Bekletme süresinin uzatılmasının NaAlO_2 fazının oluşumunu desteklediğini göstermişlerdir. En yüksek Al ekstraksiyonunun 45 dakika sürede %82,24 olduğu bildirilmiştir (Le ve ark., 2019). 800°C gibi yüksek sıcaklıklarda mikrodalga ile kavurma ön işlemi yapılarak diasporitik boksitten %82,24 alüminyum çözünme verimine ulaşılması ekonomik olmayabilir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda belli sürelerde bekletilen mikrodalga fırınların enerji sarfıyatı oldukça fazladır. Yapılan mevcut çalışmada alüminyum ekstraksiyonu 110°C

sıcaklıkta yaklaşık %79 olarak gerçekleşmiştir. Ekstraksiyon verimi çok az miktarda düşük olmasına karşın çalışma sıcaklığı oldukça düşüktür. Burada mekanik aktivasyon ön işleminin reaktif yüzey alanı oluşturmasının çok büyük etkisi olduğu düşünülmektedir.

Abdel-Aal ve El-Sayed'in bir çalışmasında Hindistan'dan temin edilen gibsitik boksitin sodyum hidroksit ile liç kinetiği araştırılmıştır. Cevherin içeriğinde %44,6 Al_2O_3 ve %1,4 SiO_2 oranı dikkat çekicidir. Liç parametreleri boksitin tane boyutu, sıcaklık, reaksiyon süresi, sodyum hidroksit konsantrasyonu ve sıvı/katı oranı olarak belirlenmiştir. -200+270 mesh partikül büyüklüğü, 95°C liç sıcaklığı, 60 dak liç süresi, 250 g/L NaOH çözeltisi ve sıvı/katı oranı 20 olan koşullarda yaklaşık %96 Al_2O_3 ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. Kinetik çalışma sonucunda artan sıcaklık ile reaksiyon hızının arttığı, reaksiyonun kimyasal kontrollü olarak gerçekleştiği ve aktivasyon enerjisinin 46,04 kJ/mol olduğu belirtilmiştir (Abdel Aal ve El-Sayed, 2016). Bu çalışmada Al_2O_3 ün %96 ekstraksiyon verimi ile liç edilmesinin sebebi gibsitik boksitin en kolay çözünen boksit tipi olması ve cevherin Al_2O_3/SiO_2 oranının oldukça yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Wu ve arkadaşları tarafından yüksek oranda demir oksit içeren düşük tenörlü Çin boksitinin atmosferik şartlarda ve basınç altında hidroklorik asit liçi incelenmiştir. Sonuçlar alümina ekstraksiyonunun atmosferik şartlarda daha düşük olduğunu göstermiştir. 99°C liç sıcaklığı, 180 dakika liç süresi ve sıvı/katı oranı 3 olarak atmosferik şartlarda %51,5'ten daha az ekstraksiyon oranı elde edilmiştir. Basınç altında alümina kazanımı liç sıcaklığının artışıyla önemli bir şekilde artış göstermiştir. Sıvı/katı oranı 4, 60 dakika liç süresi, 160 °C liç sıcaklığında ve basınç altında gerçekleştirilen deneyde alüminyum kazanımı %98,35'e ulaşmıştır. Atmosferik şartlar ile basınç altında yapılan liç işlemleri mukayese edildiğinde %40 dan daha fazla alüminyum kazanımı artmıştır (Wu ve ark., 2014). Araştırmacılar bu çalışmada demirli boksitin hidroklorik asit liçiyle alümina üretmenin endüstriyel ölçekte kolay olduğunu ifade etmiştir. Ancak yüksek demirli Çin boksitin verilen XRF sonuçlarına göre cevherin yalnızca %26,15 Al_2O_3 , %8,73 SiO_2 ve %30,45 Fe_2O_3 ihtiva ettiği belirtilmiştir. Cevherin düşük alümina, yüksek demir oksit ve silika içermesi, ayrıca hiroklorik asit liçinin basınç altında gerçekleştirilmesi durumunda söz konusu demirli boksitten alümina üretmenin endüstriyel skalada ekonomik olmadığı ifade edilebilir.

Zhao ve arkadaşlarının çalışmasında, Avustralya gibsitik boksiti hidroklorik asit ile liç edilerek Al_2O_3 ün ekstraksiyonu üzerine kinetik araştırma yapılmıştır. %38,51 Al_2O_3 , %19,26 Fe_2O_3 ve %18,58 SiO_2 içeriğine sahip düşük tenörlü cevherden alüminyum çözünmesinin proses kontrolü için iyi bir teori desteği vermesi amaçlanmaktadır. Gibsitik boksitin hidroklorik asit liç prosesi kinetiği kimyasal kontrollü olarak gerçekleşmiş ve aktivasyon enerjisi 137,9 kJ/mol bulunmuştur. Bayer prosesinin yüksek tenörlü boksitler için uygun olduğu, alümina üretim kapasitesinin artmasıyla yüksek kaliteli boksit kaynaklarının zamanla azaldığı, Al_2O_3/SiO_2 oranı yaklaşık 2 olan cevherde alüminanın çözünme oranı yalnızca %50 olduğu ifade edilmiştir (Zhao ve ark., 2016). Yüksek silika içeriğinin boksit çözünmesine engel teşkil edeceği bu çalışma ile bir kez daha tespit edilmiştir.

Le ve arkadaşlarının çalışmasında Çin'den temin edilen diasporitik boksiti yüksek sıcaklıklarda mikrodalga kavurma işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında alkali liçi uygulanmıştır. 1000 W mikrodalga gücünde, 800 °C sıcaklıkta, 20 dakika süre ile Ca/Si oranı 2 olacak şekilde hazırlanan numune için $NaAlO_2$ ve Ca_2SiO_4 'ün hedef ürün fazı oluşumu maksimize edilerek, atmosferik basınç altında, 80°C sıcaklıkta, 20 dakika süre ile düşük konsantrasyonlu alkali liçinde Al, Na ve Si için sırasıyla %97, %98 ve %7'lik liç verimi elde edilmiştir (Le ve ark., 2017). Araştırmacıların bu çalışmasında öncelikle yüksek sıcaklıklarda mikrodalga kavurma işlemi gerçekleştirerek $NaAlO_2$ fazında alüminyum suda çözünebilir hale getirmek ve silisin Ca_2SiO_4 , SiO_2 , $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ şeklinde suda çözünemeyen halde kalması amaçlanmıştır. Bu sayede cevherin silika içeriği çözünmesine negatif yönde etki edememiştir. Düşük tenörlü diasporit cevheri olmasına rağmen alüminyumun %97 lik verimle ekstraksiyonu bu şekilde açıklanabilir.

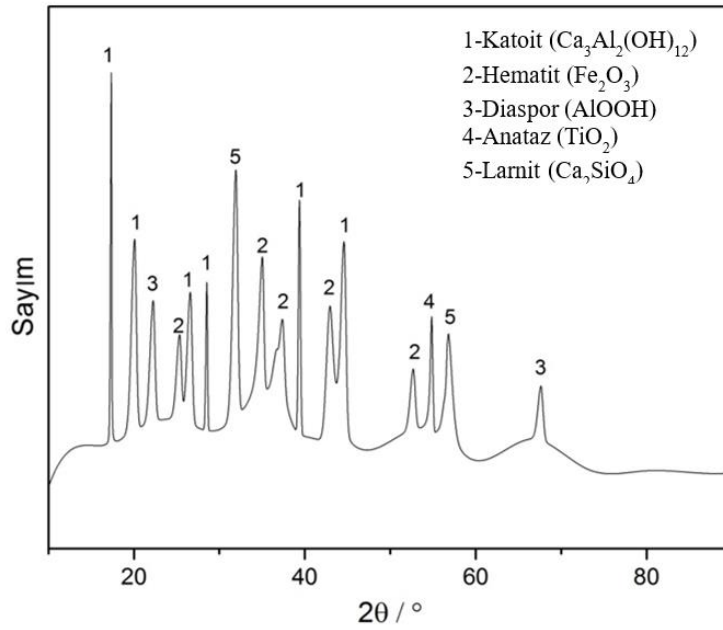
4.5. Alümina Üretimi

Mikrodalga destekli $Ca(OH)_2$ katkılı liç işlemlerinde optimum koşullar olan sıvı/katı oranı 20, mikrodalga gücü 1200 W, liç süresi 20 dakika olan çalışma sonrası sıvı/katı ayırımı santrifüj sistemiyle yapılmıştır. Kırmızı çamur olarak da adlandırılan kırmızı çamur başlangıçta pH değeri 13 olan çözeltiyle 2 kez ve sonrasında saf su ile yıkanmış, etüvde 100°C de bir gün bekletilerek kuruması sağlanmıştır.

Şekil 4.34.'te elde edilen kırmızı çamurun kurutulduktan sonra çekilen fotoğrafı, Şekil 4.35.'de kırmızı çamurun XRD analizi ve Şekil 4.36.'da kırmızı çamurun SEM-EDS ve elementel haritalama analizi görülmektedir.

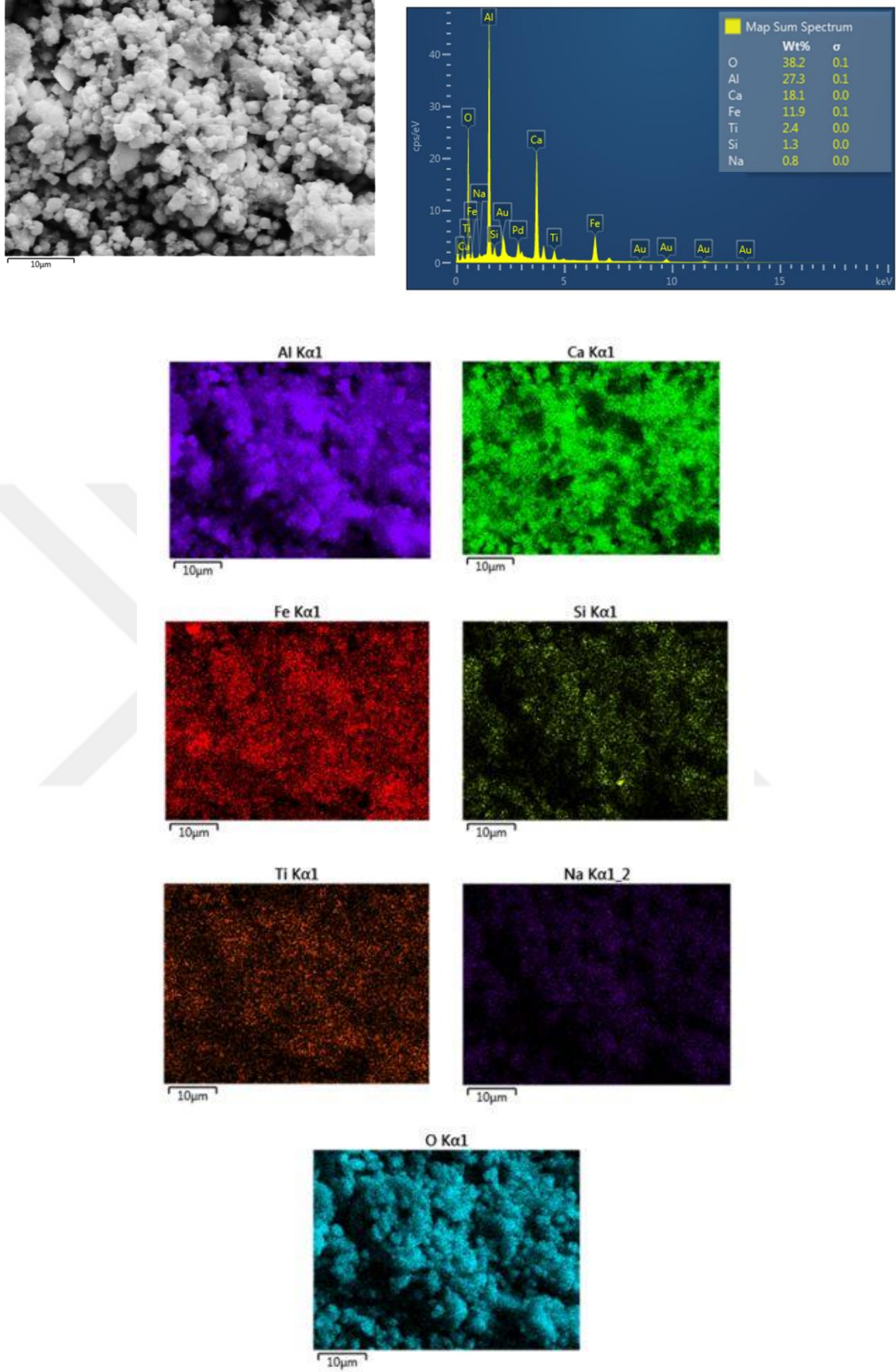


Şekil 4.34. Kırmızı çamur.



Şekil 4.35. Kırmızı çamurun XRD analizi.

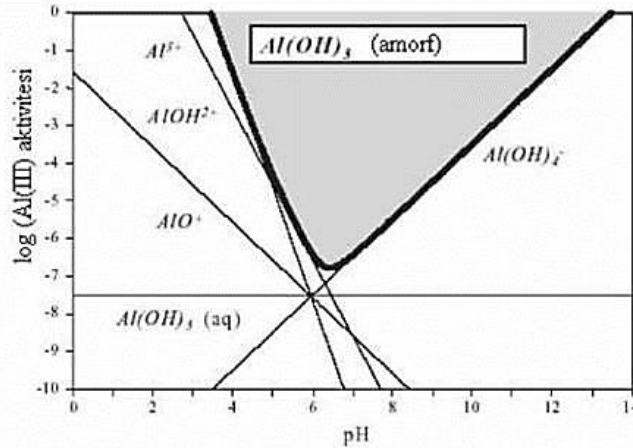
Şekil 4.35.'te verilen kırmızı çamura ait XRD analiz sonuçları incelendiğinde yapıda Katoit ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$), Hematit (Fe_2O_3), Diasporit (AlOOH), Anataz (TiO_2) ve Larnit (Ca_2SiO_4) fazları bulunduğu tespit edilmiştir. Daha çok demir, kalsiyum ve silika ağırlıklı yapıların atıkta kaldığı görülmektedir. Diasporitin bir kısmının çözünmediği ve kırmızı çamura geçtiği ifade edilebilir. Kalsiyum hidroksit ilavesi ile diasporitin çözünmesini engelleyecek silikayı bağlayarak atık kısmında kalması sağlanmıştır.



Şekil 4.36. Kırmızı çamura ait EDS ve elementel haritalama analizi.

Şekil 4.36.'da verilen kırmızı çamura ait EDS ve elementel haritalama analiz sonuçları incelendiğinde mikroyapıda alüminyum, kalsiyum, oksijen, silisyum, demir, titanyum ve sodyumun varlığı göze çarpmaktadır. Bu elementlerin oksijen ile bileşik yapı oluşturduğu yani oksitli fazların yapıda bulunduğu anlaşılmaktadır. XRD analiz sonuçlarında sodyum içeren fazlara rastlanmadığı ancak EDS ve elementel haritalama analizinde mikroyapıda sodyumun varlığı dikkat çekmektedir. Bunun temel sebebi ağırlıkça yaklaşık %5 in altında olan elementlerin XRD analizinde görünmemesidir. SEM-EDS analizinde görülen Au ve Pd elementleri ise analizde kullanılan kaplamadan gelmektedir. Özetle XRD ile SEM-EDS ve elementel haritalama analizi sonuçlarının birbirini desteklediği ifade edilebilir.

Katı/sıvı ayırımından sonra çözeltiye geçen sodyum alüminatı $Al(OH)_3$ olarak çöktürmek için pH düzenlemesi yapılmıştır. Şekil 4.37.'de verilen alüminyum hidroksitin Pourbaix diyagramına göre çöktürme işlemi için asit-baz dengesi ile pH ayarlaması yapılmıştır. Liç sırasında pH değeri 13 - 14 arasında olan çözeltiye azar azar seyreltik H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek çözelti asidik hale getirilmiştir. Bu sırada çözeltideki bulutlanma gözle görülür şekilde meydana gelmiştir ve pH değeri 3'ü gösterdiğinde tekrardan NaOH çözeltisi ilave edilerek pH değeri 5 olacak duruma getirilmiştir.

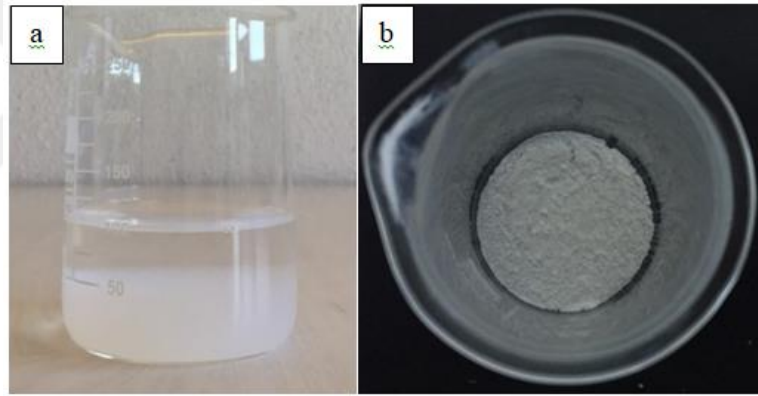


Şekil 4.37. Alüminyum hidroksitin ortam pH ına göre çözünme diyagramı (Karakaş ve ark., 2012).

Çözeltide pH düzenlemesi tamamlandıktan sonra çözelti bir süre bekletilerek Şekil 4.38.'de görüldüğü gibi sodyum alüminat çözeltisinden alüminyum hidroksit çöktürülmüştür. Eşitlik 4.2.'de bu reaksiyon verilmiştir.



Çökelen alüminyum hidroksiti elde etmek için etüvde suyu buharlaşmaya kadar bekletilmiştir. Katı halde pelet şeklinde bulunan alüminyum hidroksit taneleri havan yardımıyla ufalanıp Şekil 4.38.b.'de görüldüğü gibi toz haline getirilmiştir. Mevcut numune daha sonra 900°C sıcaklıkta 3 saat süre ile kül fırınında bekletilerek dehidratasyona uğratılmıştır. Böylece Eşitlik 2.3.'te verilen reaksiyonda olduğu gibi kalsinasyon sonucunda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ üretilmiştir. Ancak pH düzenlemesi sırasında çözeltiye ilave edilen H_2SO_4 ve NaOH çözeltisi sodyum sülfat (Na_2SO_4) oluşturduğu için yapıdan bu fazları uzaklaştırmak gereklidir. Na_2SO_4 suda iyi derecede çözünebilen bir tuz olduğu için alümina iki kez saf su ile yıkanarak sodyum sülfat tuzunun suda çözünmesi sağlanmış ve süzme işlemi yapılarak yapıdan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ etüvde kurutularak Şekil 4.39.'da gösterilen saf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ elde edilmiştir.

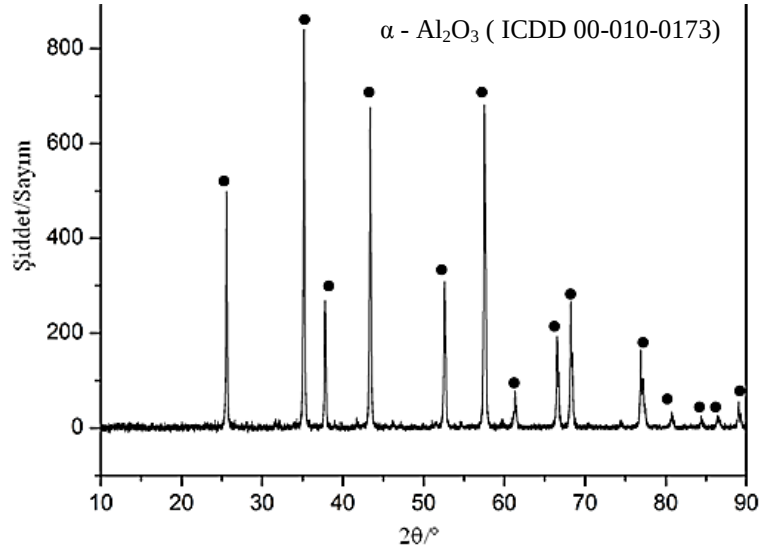


Şekil 4.38. a) Çökelti b) Toz halinde bulunan alüminyum hidroksit.

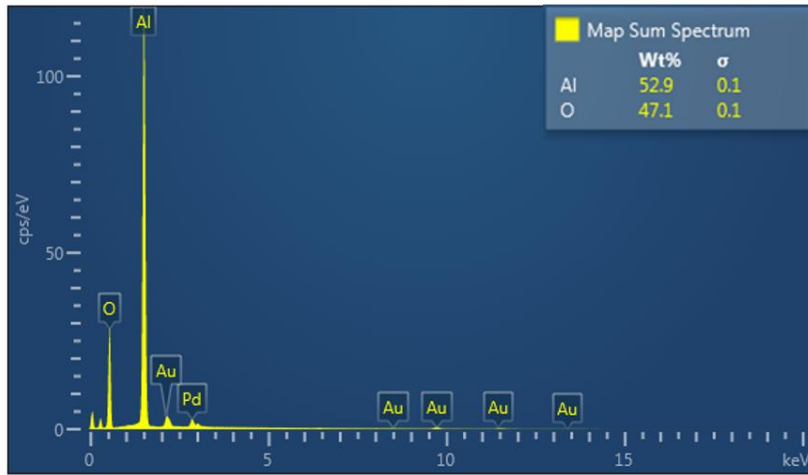
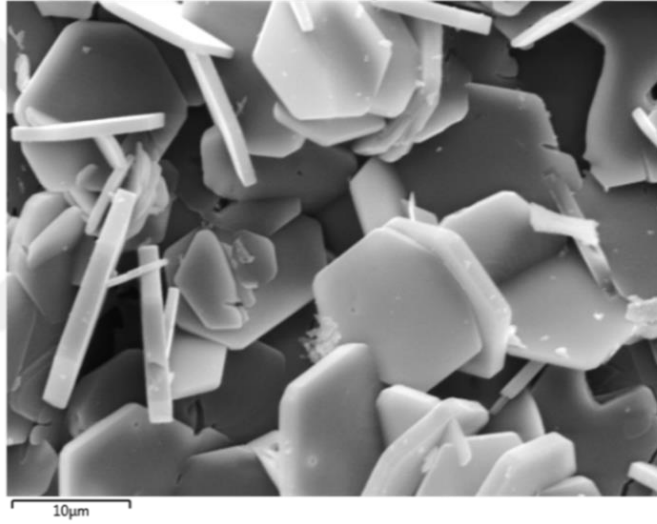


Şekil 4.39. α -alümina tozu.

Elde edilen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ maddesinin XRD analizi Şekil 4.40.'da ve SEM-EDS analizi Şekil 4.41.'de verilmiştir.



Şekil 4.40. α-Alüminaya ait XRD analizi.



Şekil 4.41. α-Alüminaya ait SEM-EDS analizi.

İslahiye bölgesi diasporitik boksitten alümina üretimi tamamlandıktan sonra SEM-EDS ve XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.40.'ta verilen XRD analizi sonucunda yapıda sadece α - Al_2O_3 (Pdf kart numarası ICDD 00-010-0173) fazı bulunduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.41.'de verilen SEM-EDS analiz sonucu incelendiğinde yapıda Al ve O element pikleri bulunmaktadır. Au ve Pd pikleri ise analiz esnasında kullanılan kaplamadan kaynaklanmaktadır. Elde edilen α - Al_2O_3 tanelerinin genelde altıgen şekilli olduğu görülmektedir. Bu karakterizasyon sonuçlarına göre SEM-EDS ve XRD analizleri birbirini desteklemektedir.





5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Mevcut tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular şu şekilde özetlenebilir:

1. İslahiye bölgesinden temin edilen diasporitik boksit cevherinin XRF sonuçlarına göre %50,63 Al_2O_3 , %13,87 Fe_2O_3 , %14,52 SiO_2 , %7,64 TiO_2 içerdiği ve kızdırma kaybının %12,75 olduğu tespit edilmiştir.
2. Cevherde, XRD analizi sonuçlarına göre ana faz olarak diasporit ($AlOOH$), minör fazlar hematit (Fe_2O_3), kuvars (SiO_2), anataz (TiO_2), muskovit ($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$) ve kaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) bulunmuştur.
3. Mekanik aktivasyonun bilya/numune oranı etkisini görebilmek için 15, 25, 35 ve 45 oranlarında 30 dak süre ile yapılan aktivasyon işleminde amorflaşma derecesi sırasıyla %24,6, %42,3, %53,1 ve %59,7; 60 dak süre ile yapılan çalışmalarda sırasıyla %43,5, %58,8, %71,4 ve %79,6 olarak hesaplanmıştır. En uygun bilya/numune oranının 25 olduğu bulunmuştur. 60 dak süre ile yapılan çalışmalarda yapının daha fazla amorflaştığı görülmüştür.
4. Mekanik aktivasyon süresinin etkisini görebilmek için 25 bilya/numune oranında 15, 30, 60, 90, 120 dak sürelerde mekanik aktivasyon işlemi yapılmış ve amorflaşma derecesi sırasıyla %35,16, %43,41, %64,33, %70,44, %72,05 olarak hesaplanmıştır. En verimli sürenin 60 dak olduğu tespit edilmiştir. Amorflaşma derecesi 60 dakikaya kadar önemli derecede artmış daha fazla sürelerde yapılan aktivasyonda artış hızı düşmüştür.
5. Orijinal cevherde ortalama partikül boyutu (D_{50}) 36,6 μm ve spesifik yüzey alanı 5,81 m^2/g değerinde iken bu değerler 30 dakika mekanik aktivasyon işlemiyle 19,50 μm ve 54,36 m^2/g olarak tespit edilmiştir. 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında ise ortalama tane boyutu 16,70 μm ve spesifik yüzey alanı 63,18 m^2/g olarak bulunmuştur. 60 dakikadan daha uzun mekanik aktivasyon işlemlerinde oluşan aglomerasyon nedeniyle ortalama partikül boyutu bir miktar artmıştır.

6. FT-IR analizi ile gözlemlenen mekanik aktivasyon sonrası piklerin kaybolması ya da azalma eğiliminde olması kristalin kaybı, mikro gerilim, amorflaşma gibi nedenlerden kaynaklı bağ yapısının zayıfladığı tespit edilmiştir.
7. SEM görüntülerinde orijinal cevherin tanelerin köşeli ve karmaşık şekilli olduğu mekanik aktivasyon sonrası ise tanelerin daha homojen ve küresele yakın şekillere döndüğü gözlemlenmiştir.
8. Diasporitin termal analizinde orijinal numuneye ait dehidratasyon reaksiyonunun 503 °C de meydana geldiği, 30 dakika aktive edilen cevherin 471°C ve 90 dakika aktive edilen cevherin ise 464°C de dehidratasyona uğradığı görülmüştür.
9. Termal analiz sonucu orijinal cevherin 400°C den sonra parçalandığı, mekanik aktivasyon sonrası ağırlık kaybı hızının önemli bir şekilde arttığı ve oda sıcaklığından itibaren önemli derecede ağırlık kaybı gerçekleştiği tespit edilmiştir.
10. Diasporitik boksitin izotermal olmayan dehidrosilikasyon kinetik çalışması Kissenger, Ozawa ve Boswell metotları ile farklı ısıtma hızlarında alınan termal analiz verileri kullanılarak yapılmıştır.
11. Mekanik aktive edilmemiş cevherin parçalanması için gereken aktivasyon enerjisi üç modele göre 231 – 239 kJ/mol aralığında bulunmuştur. 60 dakika mekanik aktive edilen diasporitin parçalanmasında ise yapıda bulunan ve amorflaşma derecesi yüksek olan yapıları için $\alpha=0,1$ 'de aktivasyon enerjisi 81,7 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer $\alpha=0,5$ 'de 141,6 kJ/mol ve yapıda amorflaşmadan kalan diasporit için $\alpha=0,7$ 'de 226,6 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.
12. Ca(OH)_2 katkısız mikrodalga destekli liç çalışmaları 1000 W mikrodalga gücü ve 20 dakika liç süresi sabit tutularak sıvı/katı oranları 10, 20, 30 ve 40 olacak şekilde hem orijinal hem de 60 dakika mekanik aktive edilmiş numune için yapılmıştır. Sıvı/katı oranlarına bağlı olarak %Al verimleri orijinal cevher için %8-10 aralığında kalırken bu verim mekanik aktive edilmiş diasporitik boksitte %28-39 aralığında gerçekleşmiştir. Daha sonraki çalışmalar için en uygun sıvı/katı oranı 20 olarak bulunmuştur.
13. Ca(OH)_2 katkılı mikrodalga destekli liç işlemleri 1000 W mikrodalga gücünde ve 20 dakika süre ile farklı sıvı/katı oranları (10, 20, 30 ve 40) için gerçekleştirilmiştir. Ca(OH)_2 katkısı liç verimine olumlu yönde etki etmiştir. Orijinal

cevherde %Al verimi %39,62 olarak gerçekleşirken bu değer mekanik aktive edilmiş cevherde %64,27 olarak gerçekleşmiştir. Bu çalışmada da en uygun sıvı/katı oranı 20 olarak bulunmuştur.

14. Ca(OH)_2 katkılı mikrodalga destekli liç işleminde sıvı/katı oranı 20, liç süresi 20 dakika sabit tutularak mikrodalga gücünün (800, 1000, 1200 ve 1400 W) %Al verimine etkisi incelenmiştir. En uygun mikrodalga gücünün 1200 W olduğu görülmüştür. Bu mikrodalga gücünde %Al verimi orijinal cevherde %43,65 olarak gerçekleşirken bu değer 60 dakika aktive edilmiş cevherde %71,85 olarak tespit edilmiştir. 1400 W mikrodalga gücüne çıkıldığında verimde çok fazla bir değişim olmamıştır.

15. Ca(OH)_2 katkılı mikrodalga destekli liç işleminde, sıvı/katı oranı 20 ve mikrodalga gücü 1200 W sabit tutularak %Al verimine liç süresini (10, 20, 30 ve 40 dakika) etkisi incelenmiştir. 30 dakikaya kadar liç veriminin kayda değer bir şekilde artış gösterdiği ancak daha uzun sürede alüminyum veriminin değişmediği gözlenmiştir. 30 dakikalık liç işleminde %Al verimi orijinal cevherde %48,56 olarak gerçekleşirken bu değer 60 dakika aktive edilmiş cevherde %79,14 olarak gerçekleşmiştir.

16. Diasporitik boksitin mikrodalga destekli liç işlemlerinde hem mekanik aktivasyon ön işleminin hem de Ca(OH)_2 katkısının cevherden alüminyum çözünme verimine olumlu yönde çok önemli etkisi olduğu görülmüştür.

17. Mikrodalga destekli liç işlemleri sonucunda suda çözünebilen sodyum alüminat içeren bir çözelti ile suda çözünemeyen ve atıkta kalan kalsiyum silikatlı bileşikler elde edilmiştir. Bu sayede diasporitin çözünmesinde en önemli engel olan silisin negatif etkisi en aza indirgenmiştir.

18. Liç çalışmaları sonucu çözeltiye geçen sodyum alüminat, pH düzenlemesi ile alüminyum hidroksit olarak çöktürülmüş ve 900 °C de 3 saat süre ile kalsine edilerek saf α -alümina üretilmiştir. Elde edilen ürünün saf α - Al_2O_3 olduğu hem XRD analizi hem de SEM-EDS analizi yapılarak ortaya konulmuştur.

5.2. Öneriler

Bu çalışma kapsamında elde edilen veriler ışığında gelecekte yapılabilecek çalışma önerileri şu şekilde özetlenebilir:

1. Cevher %7,64 gibi önemli oranda TiO_2 ihtiva ettiğinden benzer deneysel çalışmalar yapılarak cevherden titanyum kazanılabilir.
2. Liç sonrası atıkta kalan ve/veya çözünemeyen alüminyum içeren fazlar bulunduğundan kırmızı çamurdan alüminyum kazanımı araştırılabilir.
3. Atık olarak önemli miktarda elde edilen kırmızı çamur, farklı metalurjik uygulamalarda (kompozit malzeme üretimi vb.) değerlendirilebilir veya içerdiği titanyum kazanılabilir.
4. Laboratuvar ölçekli çalışmamızda cevherden üretilen alümina, endüstriyel skalada ne derece uygulanabilirliği ve ekonomik olup olmadığı araştırılabilir.
5. İslahiye bölgesi yüksek miktarda diasporitik boksit rezervine sahip olduğundan, bu kalitede boksit cevherinin uygun pilot tesislerde değerlendirilmesi çalışması başlatılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdel-A., El-Sayed A., 2016. Leaching kinetics of gibbsitic bauxite with sodium hydroxide. E3S Web Conf. 8: 01021.
- Abdi, M. S., Ebadzadeh, T., 2013. Mullitization, microstructure and physical properties of mechanically activated andalusite sintered by microwave. *Ceramics International* 39 (2), 1451–1454.
- Alex, T. C., 2014. An insight into the changes in the thermal analysis curves of boehmite with mechanical activation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 117 (1), 163–171.
- Alex, T. C., Kumar, C. S., Kailath, A. J., Kumar, R., Roy, S. K., and Mehrotra, S. P., 2011b. “Analysis of mechanically induced reactivity of boehmite using kinetics of boehmite to γ -Al₂O₃ transformation.” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42B, 592–603.
- Alex, T. C., Kumar, R., Roy, S. K., and Mehrotra, S. P., 2008. “Stirred bead mill grinding of gibbsite: Surface and morphological changes.” *Advanced Powder Technology*, 19, pp. 483–491.
- Alex, T. C., Kumar, R., Roy, S. K., Mehrotra, S. P., 2011a. Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite. *Powder Technology* 208 (1), 128–136.
- Alex, T. C., Kumar, R., Roy, S. K., Mehrotra, S. P., 2016. Mechanical Activation of Al-oxyhydroxide Minerals—A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 37: 1-26.
- Alex, T. C., Kumar, R., Roy, S.K., Mehrotra, S.P., 2014. Mechanically induced reactivity of gibbsite: part 1. Planetary milling. *Powder Technol.* 264, 105–113.
- Alex, T.C., Rakesh, K., 2017. Surface and bulk activation of a siliceous bauxite during attrition milling. *International Journal of Mineral Processing* 160: 32–38.
- Al-Harashseh, M., Kingman, S. W., 2004. Microwave-assisted leaching-a review, *Hydrometallurgy* 73, 189–203.
- Alp, A., ve Aydin, A.O., 2002. The investigation of efficient conditions for alumina production from diasporic bauxites. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 41, No. 1, 41-46.
- Alp, A., Yildiz, K., Taşkin, E., Cebeci, A., 2008. Diasporitik Boksitlerden Alumina Üretiminde Mekanik Aktivasyonun Etkisinin Araştırılması, Tübitak Projesi 106M121.

- Amankwah, R.K., Pickles, C.A., 2005. Microwave calcination and sintering of manganese carbonate ore. *Canadian Metallurgical Quarterly* 44 (2), 239–248.
- Angelopoulos, P. M., Samouhos, M., Taxiarchou, M., 2016. Thermal decomposition kinetics of greek diasporic bauxite, *OPMR2016*, 28-30.
- Arkan, H., Demir, G. K., Vural, S., 2019. Investigation of lime usage impacts on bauxite processability at ETİ Aluminyum Plant, *International Journal of Industrial Chemistry*, 10:57–66.
- Authier-Martin, M., Forte, G., Ostap S., See, J., 2001. The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina. *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, 53 (12), 36-40.
- Balaz, P., 2000. *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Process Metallurgy, Elsevier, 1-278.
- Balaz, P., 2003. Mechanical activation in hydrometallurgy, *Int. J. Miner. Process.* 72, 341–354.
- Balaz, P., 2008. Chapter 5, *Mechanochemistry in Minerals Engineering, Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, pp 257-296.
- Balsubramanian, A., 2015. *Overview of Mineral Processing Methods*. Technical report, Centre for advanced studies in earth science, University of Mysore.
- Birinci, M., Gök, R., 2018. Ön desilikasyon amaçlı boksit zenginleştirme işlemleri üzerine güncel bir değerlendirme, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 57(3), 197-218
- Birinci, M., Gök, R., 2021. Characterization and flotation of low-grade boehmitic bauxite ore from Seydişehir (Konya, Turkey), *Minerals Engineering*, 161: 106714.
- Bobickia, E. R., Picklesb, C. A., Forstera, J., Marzoughib, O., Hutcheon R., 2020. High temperature permittivity measurements of selected industrially relevant ores: Review and analysis, *Minerals Engineering* 145, 106055.
- Brown, M.E., Maciejewski, M., Vyazovkin, S., Nomen, R. Sempere, J., Burnham, A. Opfermann, J., Strey, R., Anderson, H.L., Kemmler, A., Keuleers, R., Janssens, J., Desseyn, H.O., Li, C., Tang, T.B., Roduit, B., Malek, J., Mitsunashi T., 2000. *Thermochim. Acta Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results*. 355, 125-143.
- Cebeci, A., 2007. Muğla Diasporitinin Termal Özelliğine Mekanik Aktivasyonun Etkisi. *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi*.
- Chang, J., Zhang, L., Yang, C., Ye, Q., Chen, J., Peng, J., Srinivasakannan, C., Li, W., 2015. Kinetics of microwave roasting of zinc slag oxidation dust with concentrated sulfuric acid and water leaching, *Chemical Engineering and Processing*, 97, 75-83.

- Cho, K., Kim, H., Myung, E., Purev, O., Choi N., Park, C., 2020. Recovery of Gold from the Refractory Gold Concentrate Using Microwave Assisted Leaching, *Metals* 2020, 10, 571.
- Cöcen, Ü., 2017. Hidrometalurjik süreçlerin endüstriyel uygulamaları, DEÜ, Kimyasal Metalurji ders notları.
- Demir, G. K., 2017. Bayer prosesine kireç kullanımının etkisinin araştırılması ve Eti Alüminyum tesislerinde uygulamaları, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Müh. Anabilim Dalı, YL Tezi.
- Den Hond, R., Hiralal, I., Rijkeboer, A., 2007. Alumina yield in the bayer process past, present and prospects. *Light Metals*, 528-533.
- Dillinger, B., Batchelor, A., Katrib, J., Dodds, C., Suchicital, C., Kingman, S., Clark D., 2020. Microwave digestion of gibbsite and bauxite in sodium hydroxide, *Hydrometallurgy* 192, 105257.
- Erdemoğlu, M., Aydoğan, S., Gock, E., 2009. Effects of intensive grinding on the dissolution of celestite in acidic chloride medium. *Minerals Engineering*, 22(1): 14-24.
- Eroğlu, G., ve Şahiner, M., 2019. Üretimden ticarete alüminyum. MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni (28), 99–109.
- Eskibalıcı, M. F., 2007. Cevher Hazırlama ve Zenginleştirmede Mikrodalga Enerjisinin Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Eskibalıcı, M., F., 2014. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma işleminin kuvarsitin öğütülebilirliğine etkisinin incelenmesi, EÜFBED - Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Cilt-Sayı: 7-2, 169-190.
- Fahad, M., Ali, S., Shah, K. H., Shahzad, A., Abrar, M., 2019. Quantitative elemental analysis of high silica bauxite using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Optics*, 58, 27, 7588-7596.
- Fokina, E. L., Budim, N. I., Kochnev, V. G., and Chernik, G. G., 2004, Planetary mills of periodic and continuous action. *Journal of Materials Science*, 39, 5217–5221.
- Garcia-Guinea J., Correcher V., Rubio J., Valle-Fuentes F.J., 2005. Effects of preheating on diasporite: modifications in colour centres, structure and light emission. *J Phys Chem Solids*, 66, 1220–1227.
- Gotor, F. J., Achimovicova, M., Real, C., Balaz, P., 2013. Influence of the milling parameters on the mechanical work intensity in planetary mills, *Powder Technology*, 233, 1-7.
- Göktaş, M., 2018. Cevher Hazırlamada Mekanik Aktivasyon Uygulamaları, *Madencilik*, 57(1), 57-66.

- Gupta, M., Leong, E. W. W., 2007. *Microwaves and metals*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore, 35–37.
- Gümüşderelioğlu, M., Kaynak, G. 2012. Mikrodalgalar ve Uygulamaları, Bilim ve Teknik, Temmuz, s.38-42.
- Haibin, S., Yujun, Z., Hongyu, G., Teng, L., Qisong, L., 2014. Microwave sintering and kinetic analysis of Y_2O_3 –MgO composites, *Ceramics International* 40, 10211–10215.
- Haji, İ., Yıldız, K., 2021. Gaziantep Bölgesi Diasporitik Boksitin Parçalanma Kinetiği. 9. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi, 439-447.
- Hamzaoui, R., Muslim, F., Guessasma, S., Bennabi, A., Guillin, J., 2015. Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process. *Powder Technology* 271, 228–237.
- Hanilçi, N. 2019. Bauxite Deposits of Turkey. *Mineral Resources of Turkey*. Cham, Springer International Publishing, 681–730.
- Hatipoğlu M, Can N, Karali T., 2010. Effects of heating on fire opal and diasporite from Turkey. *Physica B.*, 405:1729–36.
- He, H., Cao, J., Duan, N., 2018. Novel bead-milling mechanically pulverized bulk mineral particles to ultrafine scale: energy storage and cleaner promotion of mineral extraction. *J. Clean. Prod.* 198, 46–53.
- Herth, E., Zeggari, R., Rauch, J., Remy-Martin, F., Boireau, W., 2016. Investigation of amorphous SiO_x layer on gold surface for Surface Plasmon Resonance measurements, *Microelectronic Engineering*, 163, 43–48.
- <https://malzemebilimi.net/aluminyum-nedir-nerelerde-kullanilir-ozellikleri-nelerdir.html>. Erişim Tarihi: 05.05.2021.
- https://www.aluminiumleader.com/about_aluminium/what_is_aluminum. Erişim Tarihi: 03.05.2021.
- <https://www.aluminum.org/aluminum-advantage/history-aluminum>, Erişim Tarihi: 03.05.2021.
- <https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/boksit>. Erişim Tarihi: 08.05.2021
- https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden_potansiyel_2010/Gaziantep_Madenler.pdf. Erişim Tarihi: 20.08.2022
- <https://www.statista.com/statistics/271671/countries-with-largest-bauxite-reserves/#:~:text=In%202020%2C%20the%20total%20global,million%20metric%20tons%20that%20year>. Erişim Tarihi: 19.08.2022
- Hughes, A.E., Boag, A., Glenn, A.M., McCulloch, D., Muster, T.H., Ryan, C., Luo, C., Zhou, X., Thompson, G.E., 2011. Corrosion of AA2024-T3, part II: cooperative corrosion, *Corros. Sci.* 53, 27–39.

- IAI. Global Aluminium Recycling Committee, 2009. Global Aluminium.
- Ireland, M., Wang, X., Radomirovic, T., Smith, P., Jones, F., 2014. Investigating the impact of anatase on the dissolution of boehmite. *Hydrometallurgy*, 147–148, 246-254.
- Jamieson, E. J., 2014. Development and Utilisation of Bayer process By-products, School of Civil and Mechanical Engineering Department of Civil Engineering.
- Jamieson, E., Riessen, A.V., McLellan, B., Penna, B., Kealley, C., Nikraz, H., 2017. Introducing Bayer Liquor-Derived Geopolymers. In: *Handbook of Low Carbon Concrete*. Elsevier, 159–193.
- Janković, B., Smičiklas, I., Stajić-Trošić, J., Antonović, D., 2013. Thermal characterization and kinetic analysis of non-isothermal decomposition process of Bauxite red mud. Estimation of density distribution function of the apparent activation energy. *International Journal of Mineral Processing* 123, 46–59.
- Karakaş Karcıoğlu, Z., Yılmaz, M. T., Yılmaz, A. E., 2012. Endüstriyel Atıksulardan Alüminyum Sülfat Koagülantı Kullanılarak Kimyasal Koagülasyon Yöntemi İle Bor Giderimi, *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der.* 2(1): 15-22.
- Kitamura, M., Senna, M., 2001. “Electro rheological properties of mechanically activated gibbsite.” *International Journal of Inorganic Materials*, 3, pp. 563–567.
- Kloprogge, J. T., Ruan, H. D., Frost, R. L., 2002. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspora. *Journal Of Materials Science* 37: 1121– 1129.
- Kumar, A., Agrawal, S., Dhawan, N., 2020. Mechano-chemical processing of diasporic sample for extraction and synthesis of gamma-alumina and potash values, *JOM*, Vol. 72, No. 10, 3367-3376.
- Kutbay I., Kuşkonmaz N., 2004. Mikrodalga Isıtmanın Seramik Üretiminde Kullanımı, *Metalurji, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Yayın Organı*, 137, 52-56.
- Küçük, F., Yıldız, K. 2006. The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by termogravimetry, *Thermochimica Acta*, 448, 107-110.
- Le, T., Ju, S., Koppala, S., Peng, J., Pan, B., Li, X. 2018. Kinetics study of microwave enhanced reactions between diasporic bauxite and alkali solution. *Journal of Alloys and Compounds* 749, 652–663.
- Le, T., Ju, S., Lu, L., Koppala S., Peng J., 2019. Microwave drying of CuCl residue from hydrometallurgical zinc recovery process, *Drying Technology*, 37:1, 47-58.
- Le, T., Ju, S., Lu, L., Peng, J., Zhou, L., Wang, S., 2017. A novel process and its mechanism for recovering alumina from diasporic bauxite. *Hydrometallurgy*. Vol 169, 124-134.

- Le, T., Ju, S., Peng, J., Lu, L., Zhou, L., Wang, S., Zhang, L., Wang, Q., Zhou, L., 2016. Comparison of microwave roasting on wet/dry mixture of diasporic bauxite with alkaline: revealing the intensifying effect of H₂O on chemical reaction. *Journal of microwave power and electromagnetic energy*. Vol 50, No. 4, 217–236.
- Le, T., Ju, S., Ravindra, A.V., Li, X., Wang, Q., 2019. Effect of microwave roasting on aluminum extraction from diasporic bauxite-sodium carbonate-calcium hydroxide mixtures. *JOM*, Vol. 71, No. 2, 831-837.
- Lewicka, K., Siemion, P., Kurcok, P. 2015. Chemical modifications of starch: Microwave effect. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1–10.
- Li, H., Shao, T., Li, D., Chen, D., 2005. Nonisothermal reaction kinetics of diasporic bauxite. *Thermochim Acta*. 427:9–12.
- Li, H., Zhang, S., Jiang, H., Li B., 2010. Effect of modified starches on depression of diaspore, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20, 1494-1499.
- Li, J., Hitch, M., 2016. Characterization of the microstructure of mechanically-activated olivine using X-ray diffraction pattern analysis, *Miner. Eng.*, 86, 24-33.
- Li, X., Yu, S., Dong, W., Chen, Y., Zhou, Q., Qi, T., Liu, G., Peng, Z., Jiang, Y., 2015. Investigating the effect of ferrous ion on the digestion of diasporic bauxite in the Bayer process. *Hydrometallurgy*, 152, 183–189.
- Li, X., Yu, S., Liu, N., Chen, Y., Qi, T., Zhou, Q., Liu G., Peng, Z., 2014. Dissolution behavior of sodium titanate in sodium aluminate solutions at elevated temperatures. *Hydrometallurgy*, 147–148, 73-78
- Löffler, L., Mader, W., 2003. Transformation Mechanism of the Dehydration of Diaspore, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (4) 534–40.
- Lu, T., Pickles C. A., Kelebek, S., 2012. Carbothermal reductive upgrading of a bauxite ore using microwave radiation. *High Temp. Mater. Proc.*, Vol. 31, 139–148.
- Lu, Y., Li, G., Liu, W., Yuan, H., Xiao, D. 2018. The application of microwave digestion in decomposing some refractory ore samples with solid fusion agent. *Talanta* 186, 538–544.
- Lumley, R.N., 2018. *Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Recent Advances*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Introduction: Aluminium, the Strategic Material, 18-30.
- Lyu, F., Hu, Y., Wang, L., Sun, W. 2021. Dealkalization processes of bauxite residue: A comprehensive review. *Journal of hazardous materials* 403, 123671.
- Madakkaruppana, V., Pius, A., Sreenivas, T., Giri, N., Sarbajna C., 2016. Influence of microwaves on the leaching kinetics of uraninite from a low grade ore in dilute sulfuric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 313, 9–17.

- Maung, K. N., Yoshida, T., Liu, G., Lwin, C. M., Muller, D. B., Hashimoto, S., 2017. Assessment of secondary aluminum reserves of nations. In *Resources, Conservation and Recycling* 126: 34–41.
- Mehrotra, S. P., 2007. Realm of mechanochemistry in extractive metallurgy – scientific curiosity to commercial reality. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 60, 1–13.
- Meyer, F. M., 2004. Availability of Bauxite Reserves, *Natural Resources Research*, Vol. 13, No. 3, 161-172.
- Morales-Estrella, R., Ruiz-Ornelas, J., Ortiz-Lara, N., Mohassab, Y., Sohnet, H. Y., 2017. Effect of mechanical activation on the hydrogen reduction kinetics of magnetite concentrate. *J Therm Anal Calorim*. 130: 713–20.
- Natarajan, K. A., 2006. Biotechnology for Metal Extraction. Mineral Beneficiation and Environmental Control. Paper presented at the International Seminar on Mineral Processing Technology Chennai, India, 68–81.
- Önol K., 2010. Kalkopirit cevher ve konsantrelerinin liçi üzerinde mikrodalga etkisinin incelenmesi, YTÜ, FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi.
- Öztürk, H., Hanılçı, N., Cansu, Z., Kasapçı, C., 2021. Formation of Ti-rich bauxite from alkali basalt in continental margin carbonates, Payas region, SE Turkey: implications for sea level change in the Upper Cretaceous. *Turkish Journal of Earth Sciences* 30 (1), 116–141.
- Panias D., Krestou A., 2004, Use of Microwave energy in Metallurgy, *Amireg*, pp 215-220.
- Park Elektrik AŞ. 2006. Islahiye, Kurudağ Boksitleri Sondaj ve Kimyasal Analiz Raporu, (yayınlanmayan firma raporu).
- Pehlivan, A., Aydin, A. O., Alp, A., 2012. Alumina extraction from low-grade diasporic bauxite by pyro-hydro metallurgical process. *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 16, 2, 92-98.
- Peng, Z., Hwang, J.Y., 2015. Microwave-assisted metallurgy, *International Materials Reviews*, 60:1, 30-63.
- Pickles, C. A. 2009. Microwaves in extractive metallurgy: Part 1 – Review of fundamentals. *Minerals Engineering* 22 (13), 1102–1111.
- Pickles, C. A., 2005. Microwave reduction of nickeliforous silicate laterite ores. In: Donald, J., Schonewille, R. (Eds.), *Proceedings of Nickel and Cobalt Challenges in Extraction and Production*, Calgary, AB, Canada, 24, pp. 285–304.
- Pickles, C. A., 2009a. Microwaves in extractive metallurgy: Part 1 – Review of fundamentals, *Minerals Engineering* 22, 1102–1111.

- Pickles, C. A., 2009b. Microwaves in extractive metallurgy: Part 2 – A review of applications, *Minerals Engineering* 22, 1112–1118
- Pourghahramani, P., Forssberg, E., 2006. Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening. *Int. J. Miner. Process.*, 79(2): 106-119
- Pourghahramani, P., Forssberg, E., 2007. The characterization of structural changes in hematite ground in a confined particle bed using Rietveld analysis. *Int. J. Miner. Process.*, 83(1-2): 47-59.
- Pourghahramani, P., Pålson, B., Forssberg, E., 2008. Multivariate projection and analysis of microstructural characteristics of mechanically activated hematite in different grinding mills. *International Journal of Mineral Processing* 87(3-4): 73-82.
- Premaratne, W.A.P.J., Rowson N.A., 2014. Microwave assisted dissolution of Sri Lankan ilmenite: extraction and leaching kinetics of titanium and iron metals, *J. Sci. Univ. Kelaniya* 9: 01-14.
- Raougui, J., Yıldız, K., 2022. Farklı Oranlarda Soğuk Çekilmiş Elektrolitik Bakır Telin Yeniden Kristallenme Kinetiğinin Termal Analizle İncelenmesi, (ICNES-2022), 57-62.
- Ray, D., De, S., Parya, T.K., 2015. Dehydration-rehydration characteristics of gibbsitic bauxite under equilibrium condition, *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, Vol. 74, No 2, 86-89
- Ruan, H.D., Frost, R.L., Klopogge, J.T., Duong, L., 2002. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58(5): 967-981.
- Samouhos, M., Angelopoulos, P., Pilatos, G., Taxiarchou, M., Papageorgiou, S., 2016. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. Kinetic study of non-isothermal decomposition of a composite diasporicboehmitic bauxite 123 012048.
- Samouhos, M., Taxiarchou, M., Tsakiridis, P. E., Potiriadis, K. 2013. Greek "red mud" residue: a study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process. *Journal of hazardous materials* 254-255, 193–205.
- Sarı, R., 2019. Boksit Madenlerimizin İçerisindeki Gizli Potansiyeller, *Madencilik Türkiye Dergisi*, Sayı 80.
- Schlesinger, M. E., 2013. *Aluminum Recycling*, Second Edition, Taylor and Francis Group Book, Chapter 1, 2-9.
- Shoval, S., Gaft, M., Panczer, G., 2003. Luminescence of Cr³⁺ in natural and calcined diaspor. *J Therm Anal Calorim.* 71: 699–706.

- Shumskaya, L. G., 2002. Directional changes in the properties of aluminum hydroxide-oxides for increase in bauxite reactivity in hydrometallurgical processing. *Journal of Mining Science*, 38, 3, 299-304.
- Smith, P., 2009. The processing of high silica bauxites - Review of existing and potential processes. *Hydrometallurgy* 98, 162–176.
- Solyman, K., Ferenezi, T., Papanastassiou, D., 2004. Digestion of monohydrate bauxite with lime feeding at high temperature, 15th International Symposium of ICSOBA-2004, St. Petersburg-Russia, 135-141.
- Songqing, G., 2008. Chinese bauxite and its influences on alumina production in China. *Light Metals*, 43-47.
- Starke, E.A., Staley, J.T., 2011. Application of modern aluminium alloys to aircraft, fundamentals of aluminium metallurgy, in: R.N. Lumley (Ed.), *Production, Processing and Applications*, Woodhead Publishing, 747–783.
- Sukiman, N.L., Zhou, X., Birbilis, N., Hughes, A.E., Mol, J.M.C., Garcia, S.J., Zhou, X., Thompson, G.E., 2012. Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments, *Aluminium Alloys New Trends in Fabrication and Applications*, InTech.
- Sukla, L. B., Pattanaik, A., Pradhan D., 2019. Advances in Beneficiation of Low-Grade Bauxite, *Light Metals* 2019, 3-10.
- Sun, L., Zhang, S., Zhang, S., Liu, J., Xiao, K., 2020. Geologic characteristics and potential of bauxite in China, *Ore Geology Reviews*. 120.
- Suss, A., 2005. Report on Estimation of Reserves and Preparation of Composite Sample of Kurudag Bauxite Deposit (İslahiye Area, Turkey) of Ciner Group.
- Taş, E., Simav, Y. 2015. Gaziantep İli, İslahiye İlçesi Civarındaki Boksit Sahasının Kapasite (Rezerv) Raporu.
- Taşkın, E., Yıldız, K., Alp, A., 2009. Direct alkaline leaching of mechanically activated diasporic bauxite, *Society for Mining*, 26, 4.
- Toraman Ö., Depçi T., 2007. Kömürde Mikrodalga ile Önişlem Uygulamaları, *Madencilik*, Cilt 46, Sayı 3, Sayfa 43-53.
- Tromans, D., Meech, J. A., 2001. Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation. *Minerals Engineering* 14(11): 1359-1377.
- Tunç Parlak, T., 2017. Lateritik Nikel Cevherinden Nikel ve Kobalt Kazanım Koşullarının Geliştirilmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- Tunç Parlak, T., Apaydin, F., Yıldız, K. 2017. Formation of SrTiO₃ in mechanically activated SrCO₃–TiO₂ system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 127 (1), 63–69.

- Tunç Parlak, T., Yilmaz, V.M., Yildiz, K., 2017. Structural Alterations in Smithsonite during High-Energy Ball Milling, *Acta Phys. Pol., A*, 132, 723-724.
- Wang, Y., Zhang, T., Lyu, G., Guo, F., Zhang, W., Zhang, Y., 2018. Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue. *J. Clean. Prod.* 188, 456-465.
- Wen, T., Zhao, Y., Xiao, Q., Ma, Q., Kang, S., Li, H., Song, S., 2017. Effect of microwave-assisted heating on chalcopyrite leaching of kinetics, interface temperature and surface energy, *Results in Physics* 7: 2594–2600.
- Wu, Y., Li, L., Li, M., 2014. Effect of Pressure on Alumina Extraction from Low-Grade Bauxite by Acid-Leaching Method, *Light Metals* 2014, 121–123.
- Yang, H., Hu, Y., Yang, W., Ao, W., Qiu, G., 2004. Alteration of diasporite by thermal treatment. *J. Cent. South Univ. Technol.* 11: 173–5.
- Yang, M., Yang, H., Tian, S., Zhang, C., Hu, B., Du, Y., Wang, M., Wang, X. 2021. Effect of mechanical activation on extraction of vanadium from chromium-containing vanadate solution by calcification and carbonization. *Hydrometallurgy* 201, 105591.
- Yıldız, K., Alp, A., 2000. Metalurjik proseslerde mikrodalga kullanımı, *Metalurji Dergisi*, Cilt 24, Sayı:125, s.24-29.
- Yılmaz, V.M., Parlak, T.T., Yıldız, K., 2018. Dehydroxylation of high-energy ball-milled diasporic bauxite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134 (1), 135-141.
- Yürüyen, S., Toplan, N., Yildiz, K., Toplan, H. Ö., 2014. Talk-Kaolen-Alumina Seramik Sisteminde Kordiyerit Oluşumuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, *AKÜ FEMÜBİD* 14, OZ5706, 37-40.
- Zhang, X., Sun, C., Xing, Y., Kou, J., Su M., 2018. Thermal decomposition behavior of pyrite in a microwave field and feasibility of gold leaching with generated elemental sulfur from the decomposition of gold-bearing sulfides, *Hydrometallurgy*, 180, 210-220.
- Zhang, Y., Zhang, J., Wu, L., Tan, L., Xie F., Cheng, J., 2021. Extraction of lithium and aluminium from bauxite mine tailings by mixed acid treatment without roasting, *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124044.
- Zhang, Y., Zheng, S., Du, H., Xu, H., Zhang, Y., 2010. Effect of mechanical activation on alkali leaching of chromite ore, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 5, 888–891.
- Zhao, A., Zhang, T., Lv, G., Tian, W., 2016. Kinetics of the Leaching Process of an Australian Gibbsite Bauxite by Hydrochloric Acid, *Advances in Materials Science and Engineering*, Volume 2016, Article ID 5813542, 6 pages.

Zhenning, L., Ying, X., Xiaodong, F., Weijun, S., Yuchun, Z., 2016. Study on the roasting and leaching behavior of high-sulfur bauxite using ammonium bisulfate, Hydrometallurgy. 165: 306–311.





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Volkan Murat YILMAZ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2011, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2013, Bartın Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM

- 2013-2015 yılları arasında Sistem Teknik Endüstriyel Fırınlr Ltd.Şti.'de Satın Alma Mühendisi olarak çalıştı.
- 2015-Halen yılında Bartın Üniversitesi / Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Yılmaz VM., Parlak TT., Yıldız K., Dehydroxylation of high-energy ball-milled diasporic bauxite, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 134, 1, 135-141, 2018.

DİĞER ESERLER:

- Raougui A., Grecu I., Yılmaz V.M., Yıldız K., Soğuk haddelenmiş AA3105 ve AA5005 levhaların DSC analizi ile yeniden kristallenme kinetiği, Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural and Medical, 8 (17), 80-85, 2021.
- Shaskanka R., Yılmaz, VM., Karaoglanlı AC., Uzun O., Investigation of activation energy and antibacterial activity of CuO nano-rods prepared by Tilia Tomentosa (Ihlamur) leaves, Moroccon Journal of Chemistry, 8(2), 497-509, 2020.

- Rajendrachari S., Esgin H., Yılmaz VM., Çağlar Y., Fabrication and characterization of green synthesized ZnO nanoparticle based dye-sensitized solar cells, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5, 2, 185-191, 2020.
- Öge TÖ., Öge M., Yılmaz VM., Özdemir FB., Effect of B4C addition on the microstructure, hardness and dry-sliding-wear performance of AZ91 composites produced with hot pressing, *Materiali in tehnologije*, 53, 3, 433-440, 2019.
- Parlak TT., Yılmaz VM., Yıldız K., Structural alterations in smithsonite during high-energy ball milling, *Acta Physica Polonica, A.*, 132, 3, 723-724, 2017.
- Yılmaz VM., Apaydın F., Effect of mechanical activation on manganese extraction from manganese carbonate ore in acidic media, *Indian Journal of Chemical Technology*, 21, 3, 215-219, 2014.

