

**BOKSİT VE γ -Al₂O₃'İN SODYUM BORAT ÇÖZELTİLERİNDE
ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ**

66779

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim.Müh. Sema ÇATALBAŞ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Ocak 1997

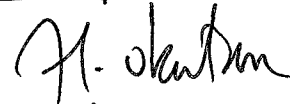
Tezin Savunulduğu Tarih : 6 Şubat 1997

Tez Danışmanı : Doç. Dr Hale GÜRBÜZ



(5.3.1997)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hasancan OKUTAN



06.03.97

Prof. Dr. A.Nusret BULUTÇU



Şubat 1997

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANİZASYON MERKEZİ**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ		iii
SEMBOL LİSTESİ		iv
ŞEKİL LİSTESİ		v
TABLO LİSTESİ		viii
ÖZET		ix
SUMMARY		xi
BÖLÜM 1	GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2	KURAMSAL	6
2.1	Boksit Cevheri, Sınıflandırılması, Endüstriyel Kullanımı	6
2.2	Dünya ve Türkiye Boksit Kaynakları	10
2.3	Alümina ve Üretim Yöntemleri	11
2.3.1	Bayer prosesi	12
2.4	Alümina Üretiminde Verimin Artırılması Konusunda Yapılan Çalışmalar	20
BÖLÜM 3	DENEYSEL TEKNİKLER VE ANALİTİK YÖNTEMLER	23
3.1	Deneylerde Kullanılan Hammaddeler ve Hazırlanması	23
3.2	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri	27
3.3	Deney Düzenegi ve Çalışma Yöntemi	28
BÖLÜM 4	DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	30
4.1	Boraks Çözeltilerinde γ -Al ₂ O ₃ ' in Çözünmesi	30

4.2	Sodyum Metaborat Çözeltilerinde γ - Al_2O_3 ' in Çözünmesi	36
4.3	Sodyum Pentaborat Çözeltilerinde γ - Al_2O_3 ' in Çözünmesi	40
4.4	Boraks Çözeltilerinde Boksitin Çözünmesi	43
4.5	Boksitin Sodyum Metaborat Çözeltilerinde Çözündürülmesi	47
4.6	γ - Al_2O_3 ' in Boraks Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Sıcaklığın Etkisi	49
4.7	γ - Al_2O_3 ' in Boraks Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Sürenin Etkisi	52
4.8	Boksit'in Boraks Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Sürenin Etkisi	53
TOPLU SONUÇLAR		56
KAYNAKLAR		59
EKLER		62
ÖZGEÇMİŞ		89

ÖNSÖZ

Alüminanın kullanım alanlarının gittikçe artması alüminaya olan ihtiyacı artmakta ve değişik boksit türleri ile boksit dışı alümina kaynaklarından alümina üretimi önem kazanmaktadır. Alümina gereksinimindeki bu artış, boksitlerin Bayer prosesi ile ekonomik olarak işlenmesi konusunda yapılan çalışmaları güncel hale getirmektedir.

Bu çalışmada da, boksit cevherinden alümina üretimi için Bayer Prosesine alternatif bir prosesin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu araştırmanın amacı, dünyanın en önemli bor rezervlerine sahip ülkemizin bu olanağını değerlendirmek ve alümina üretiminde enerji masraflarının azaltılması açısından daha ekonomik bir yöntem sunabilmektir.

Bu çalışmayı yapmamı sağlayan değerli hocalarım Sn. Doç.Dr. Hale GÜRBÜZ ve Sn. Prof.Dr. A.Nusret BULUTCU'ya teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Dr.Perviz SAYAN ve Metalurji Y. Mühendisi Burak ÖZKAL'a şükranlarımı sunarım.

Bu arada çalışmalarım sırasında gösterdikleri destekten dolayı Dr. Nergül YAVAŞOĞLU, Dr. Gülsel GÜR, Kimya Y. Mühendisi Tunca KONARI ve Kimya Y.Mühendisi Sibel TİTİZ başta olmak üzere tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı mensuplarına teşekkür ederim.

Yaşantımın her döneminde maddi ve manevi desteğini her zaman hissettiğim sevgili aileme özellikle teşekkür ederim.

OCAK 1997

Sema ÇATALBAŞ

SEMBOL LİSTESİ

R_D	: Birim zamanda birim yüzeyden çözünen madde miktarı	$\text{kg} / \text{m}^2 \cdot \text{dak}$
A	: Çözeltiyle temasta olan yüzey alanı	m^2
V	: Çözelti hacmi	m^3
dm	: Çözünen madde miktarı	kg
t	: Zaman	dak
ρ	: Çözelti yoğunluğu	kg / m^3
k	: Kütle iletim katsayısı	$\text{kg} / \text{m}^2 \cdot \text{dak}$
k'	: Çözünürlük hız sabiti	dak^{-1}
ΔC	: Çözelti derişimi ile doyunluk derişimi arasındaki fark	$\text{g} / 100 \text{ g Çöz.}$
C^*	: Doygunluk derişimi	$\text{g} / 100 \text{ g Çöz.}$
C	: Derişim	$\text{g} / 100 \text{ g Çöz.}$
C_i	: i anındaki derişim	$\text{g} / 100 \text{ g Çöz.}$
C_o	: Komplekslenme derişimi	$\text{g} / 100 \text{ g Çöz.}$

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Bayer prosesi akım şeması	14
Şekil 2.2	Alüminyum hidroksitin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünürlüğü	16
Şekil 3.1	Boksit numunesinin X-ışınları kırınım diyagramı	24
Şekil 3.2	γ - Al_2O_3 'in X-ışınları kırınım diyagramı	25
Şekil 3.3	Karıştırmalı reaktör sisteminin şematik görünüşü	28
Şekil 4.1	Farklı derişimli boraks çözeltilerinde γ - Al_2O_3 'in çözünmesinin zamanla değişimi ($t=95^\circ\text{C}$)	30
Şekil 4.2	γ - Al_2O_3 'in boraks çözeltilerinde çözünmesinde doyunluk derişiminin boraks çözeltisi derişimine bağılı olarak değişmesi	33
Şekil 4.3	γ - Al_2O_3 'in boraks çözeltilerinde çözünmesinde komplekslenme derişiminin çözeltinin Na_2O içeriğı ile derişimi	33
Şekil 4.4	γ - Al_2O_3 'in boraks çözeltilerinde çözünmesinde çözünme hız sabitlerinin çözelti derişimine bağılı olarak değişmesi	34
Şekil 4.5	γ - Al_2O_3 çözünme veriminin boraks çözeltisi derişimi ile değişmesi	35
Şekil 4.6	Al_2O_3 - Na_2O - H_2O sisteminde farklı sıcaklıklarda çözünürlük eğrileri	35
Şekil 4.7	γ - Al_2O_3 'in sodyum metaborat çözeltilerinde çözündürülmesinde çözünürlüğün zamanla değişmesi ($t=95^\circ\text{C}$)	36
Şekil 4.8	γ - Al_2O_3 'in sodyum metaborat çözeltilerinde çözündürülmesinde doyunluk derişiminin çözelti derişimine bağılı olarak değişmesi	37
Şekil 4.9	γ - Al_2O_3 'in sodyum metaborat çözeltilerinde komplekslenme derişiminin çözelti derişimi ile değişmesi	38

Şekil 4.10	γ -Al ₂ O ₃ 'in sodyum metaborat çözeltilerinde çözünme verimlerinin çözelti derişimi ile değişmesi	38
Şekil 4.11	γ -Al ₂ O ₃ 'in sodyum metaborat çözeltilerinde çözündürülmesinde çözünme hız sabitlerinin çözelti derişimine bağlı olarak değişmesi	40
Şekil 4.12	γ -Al ₂ O ₃ 'in sodyum pentaborat çözeltilerinde çözündürülmesinde çözünürlüğün zamanla değişmesi (t=95°C)	40
Şekil 4.13	γ -Al ₂ O ₃ 'in sodyum pentaborat çözeltilerinde çözündürülmesinde doygunluk derişiminin çözelti derişimi ile değişmesi	41
Şekil 4.14	γ -Al ₂ O ₃ 'in sodyum pentaborat çözeltilerinde çözündürülmesinde komplekslenme derişiminin çözelti derişimi ile değişmesi	42
Şekil 4.15	γ -Al ₂ O ₃ 'in sodyum pentaborat çözeltilerinde çözündürülmesinde çözünme verimlerinin çözelti derişimine bağlı olarak değişmesi	43
Şekil 4.16	Boksitin farklı derişimli boraks çözeltilerinde çözündürülmesinde çözünürlüğün zamanla değişmesi	44
Şekil 4.17	Boksitin farklı derişimli boraks çözeltilerinde çözündürülmesinde doygunluk derişiminin çözelti derişimine bağlı olarak değişimi	44
Şekil 4.18	Boksitin farklı derişimli boraks çözeltilerinde komplekslenme derişiminin çözelti derişimi ile değişimi	45
Şekil 4.19	Boksitin farklı derişimli boraks çözeltilerinde çözünme hız sabitlerinin çözelti derişimine bağlı olarak değişimi	46
Şekil 4.20	Boksitin farklı derişimli boraks çözeltilerinde çözünme verimlerinin çözelti derişimine bağlı olarak değişmesi	47
Şekil 4.21	Boksitin sodyum metaborat çözeltilerinde farklı sıcaklıklarda çözünürlüğün zamanla değişmesi	48
Şekil 4.22	γ -Al ₂ O ₃ 'in boraks çözeltilerinde çözünmesinde sıcaklığın etkisi	50
Şekil 4.23	Farklı sıcaklıklarda çözündürme veriminin çözelti derişimiyle değişmesi	51
Şekil 4.24	γ -Al ₂ O ₃ 'in boraks çözeltilerinde çözünürlüğünde sürenin etkisi (t=185°C)	52
Şekil 4.25	Boksit'in boraks çözeltilerinde çözünürlüğünde sürenin etkisi (t=185°C)	53

Şekil 4.26 γ -Al₂O₃ ve boksitin boraks çözeltilerinde çözünürlüklerinin kıyaslanması (t=185°C)

54



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Boksit cevherlerinin genel bileşimi	8
Tablo 2.2 Endüstriyel boksitler ve bileşimleri	9
Tablo 2.3 Türkiye boksitlerinin özellikleri	10
Tablo 2.4 Çözünürleştirme koşulları	16
Tablo 3.1 Boksit numunesinin kimyasal bileşimi, boksit ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ numunelerinin boyut dağılımı	26
Tablo 4.1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve boksitin boraks çözeltilerinde çözünme hız sabitlerinin kıyaslanması	48

ÖZET

Bu çalışmada boksit cevherinden alümina üretimi için Bayer prosesine alternatif bir prosesin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Önerilen proses, boksitin sodyum hidroksit çözeltisi yerine, sodyum borat çözeltilerinde ekstraktif çözündürülmesinden sonra, çözünmeyen katıların çökeltme ve filtrasyonla ayrılmasını, elde edilen berrak çözeltinin soğutulmasıyla sodyum boratların kristalizasyonu sonucu $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in çöktürülmesini ve ince partiküller halinde çöken $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in iri sodyum borat kristallerinden hidroliz olarak ayrılmasını içermektedir. Kristalizasyonla elde edilen sodyum borat kristalleri, boksitin ekstraktif çözündürülmesinde tekrar kullanılmak üzere, yeniden çözülerek çözünürlüştürme kademesine beslenecektir.

Önerilen proseste, sodyum borat kristallerinin yeniden çözülmesi için gereken enerji Bayer Prosesi'nde sodyum hidroksit çözeltisinin evaporasyonu için gerekli enerjiden daha az olacağından, prosesin ekonomik olarak daha avantajlı olacağı düşünülmüştür.

Ancak böyle bir prosesin teknolojik olarak geliştirilebilmesi için sodyum borat çözeltilerinde boksitin çözünme veriminin yüksek olması gereklidir. Bu nedenle bu çalışmada, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve böhmite yapıdaki boksitin çeşitli sodyum borat çözeltilerindeki çözünürlükleri farklı çözelti derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda incelenmiştir.

Düşük sıcaklıkta yürütülen deneyler, 1000 cm³ hacimli, karıştırılmalı ceketli bir cam reaktörde gerçekleştirilmiş, sıcaklık kontrolü ise bir termostat vasıtasıyla sağlanmıştır. Yüksek sıcaklıklardaki çözündürme deneyleri için ise, 40 cm³ kapasiteli teflon hazneli çelik otoklavlar kullanılmış ve çalışma sıcaklığı 185-230 ve 240°C olarak değiştirilmiştir.

Deney sonuçlarının kinetik değerlendirilmesi, difüzyon kontrollü çözünme hızı eşitliğinden türetilen

$$\ln \frac{C^*}{C^* - C} = k' \cdot t$$

eşitliğine göre yapılmıştır.

Deney sonuçları hem, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hem boksit için çözünürlüğün sodyum borat bileşiğinin yapısına ve çözeltinin derişimine bağlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca kalsiyum minerallerinin boraks çözeltilerinde çözünmesine benzer olarak, çözünmenin iki farklı mekanizmayı (komplekslenme ve difüzyon kontrollü çözünme) içerdiği belirlenmiştir.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve boksit için çözünürlük sodyum pentaborat - boraks - sodyum metaborat sırasında artmakta ve hem doygunluk hem komplekslenme derişimleri çözelti derişiminin artmasıyla önce artmakta sonra azalmaktadır. Ancak bu etki sodyum pentaborat için çok düşük seviyededir.

Her üç sodyum borat bileşici için de, çözünürlük verimleri çalışılan koşullarda önerilen proses için yeterli olmamakla birlikte, özellikle sodyum metaborat çözeltilerinde çözünürlük verimlerinin birtakım önlemlerle artırılabilceğı düşünölmektedir.



DISSOLUTION OF BAUXITE AND γ - Al_2O_3 IN SODIUM BORATE SOLUTIONS

SUMMARY

Aluminium composes eight percent of the earth's mineable layer. Aluminium minerals present in the earth's crust generally consist of aluminium oxide or combined oxides. Bauxite is the most important aluminous ore used for the manufacture of aluminium. It contains around 40 to 60 percent alumina.

The Bayer Process is the most important extractive hydro-chemical process producing nearly all the alumina from bauxite. In the Bayer Process, bauxite is ground to finer than 1 mm. It is slurried in the circulating solution and digested at an elevated temperature (150-200°C). The next step is to remove the insoluble impurities by sedimentation and filtration. The clean solution obtained from filtration is cooled and seeded with $\text{Al}(\text{OH})_3$ to precipitate relatively pure $\text{Al}(\text{OH})_3$. The coarse product fraction is washed and heated above 1000°C to obtain Al_2O_3 .

The amphoteric nature of aluminium permits both acid and alkaline processes for the recovery of alumina from the aluminous ores. Technology has been developed to produce alumina from other minerals such as clays, anorthosite, nepheline, alunite and leucite. However, these technologies are costly and more energy intensive than the Bayer Process.

Bauxite are classified according to their main mineralogical constituents as gibbsitic, boehmitic and diasporic. The mineralogical composition has a profound effect on digestion. Generally, gibbsite (aluminium trihydrate) is the most economical to process since it is the most soluble in caustic solution. Boehmite (aluminium monohydrate) is less soluble and requires higher concentration of caustic or higher temperatures to process. Diaspor is almost insoluble in caustic solutions and treatment with the Bayer Process is uneconomical. The degree of solubility of the aluminium bearing minerals in bauxites is determined by the strength of the hydrogen bond and by the crystal lattice. Considerable deviations can be observed in the digestibility of bauxites having the same mineralogical composition due to their different morphology and degree of crystallinity.

The largest market of aluminium containing compound is metal grade aluminium. However, the market for other applications such as additive filler, other chemical manufacture, refractory materials and for ceramics show a dynamic development. Therefore, it would be logical to produce relatively pure aluminium hydroxide from various aluminous ores without the increase of the manufacturing costs.

The goal of the present study is to develop an alternative process for the production of aluminium hydroxide from bauxite ores. The suggested process is consisted of extractive digestion of bauxite with sodium borate solutions, separation of insoluble

impurities by sedimentation and filtration, precipitation of aluminium hydroxide through crystallization of sodium borates by cooling. The next step is the separation of fine aluminium hydroxide particles from coarse crystals hydrolically, and dissolution of sodium borates and recycling of the solution.

Because the energy requirements of dissolution of sodium borates is less than the energy requirements of caustic liquor evaporation in the Bayer Process, the suggested process could be further improved for technological application. However, this applicability depends on the yield of the extractive digestion of bauxite with sodium borate solutions. Therefore, in the present study, dissolution behaviour of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and bauxite in various sodium borate solutions were examined.

Experiments at 95°C were carried out in a thermostated and mechanically stirred 1000 cm^3 glass reactor. Experiments above 180°C were carried out in a 40 ml bomb digester. The boehmitic sample containing 59.3 % wt. Al_2O_3 was provided from Etibank Seydişehir Aluminium Plant. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is reagent grade.

Dissolution behaviour of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and bauxite were followed by determination of aluminium contents of the solution against time. In the all the experiments the solid / solution weight ratio was kept constant as 5/100. Sodium borate solutions were prepared from pure borax decahydrate, sodium metaborate and, sodium pentaborate. Dissolution curves for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and bauxite are given below.

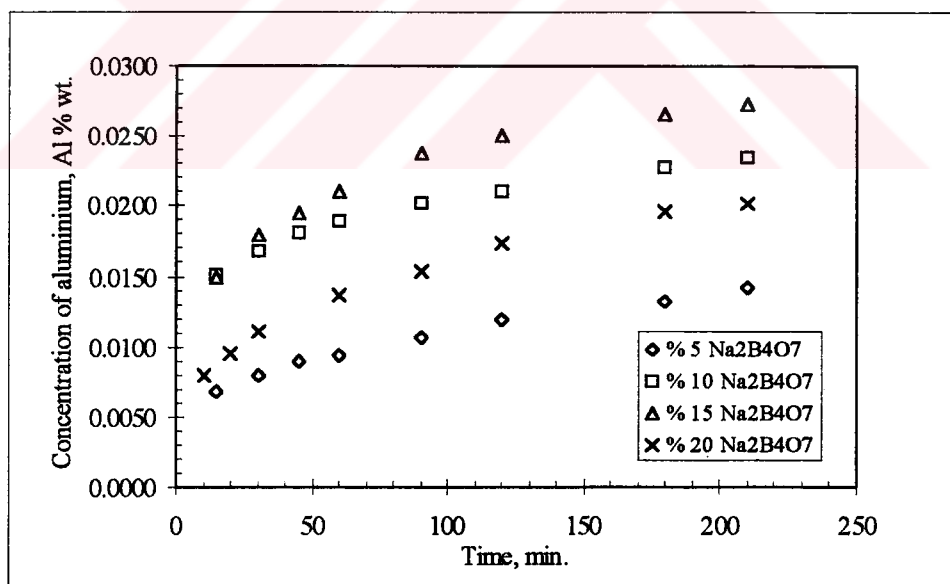


Figure 1. Solubility of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in different concentration of borax solutions versus time ($t = 95^\circ\text{C}$)

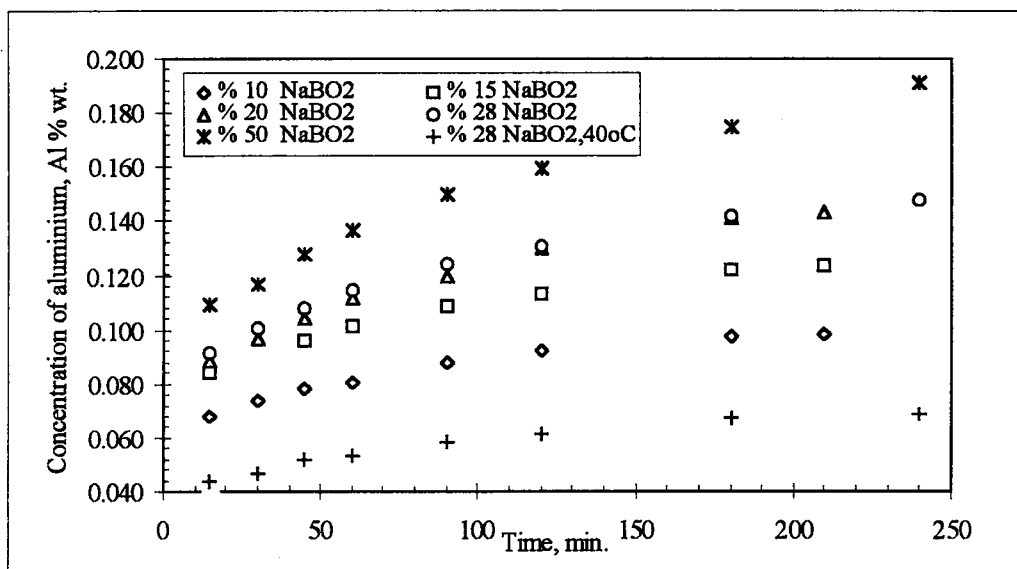


Figure 2. Solubility of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in different concentration of sodium metaborat solutions versus time ($t = 95^\circ\text{C}$)

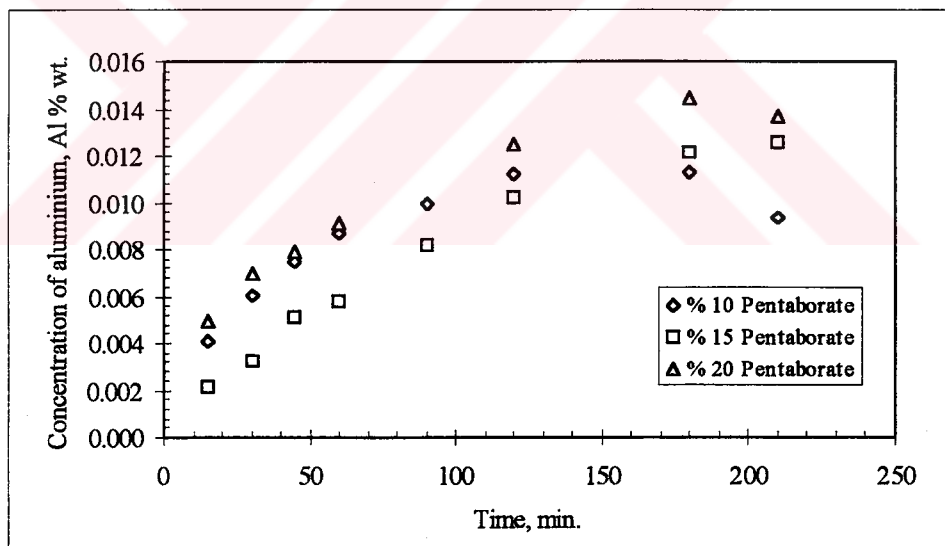


Figure 3. Solubility of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in different concentration of sodium pentaborat solutions versus time ($t = 95^\circ\text{C}$)

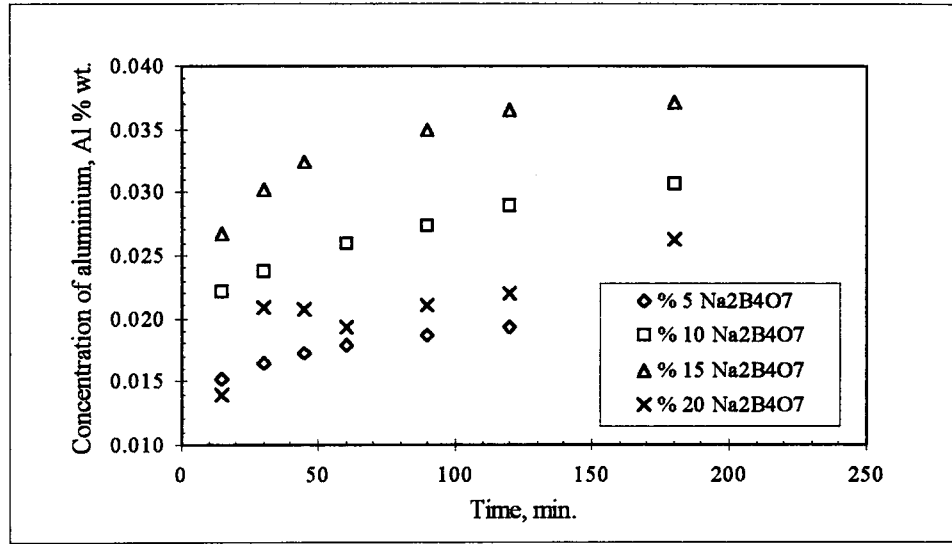


Figure 4. Solubility of bauxite in different concentration of borax solutions versus time ($t = 95^{\circ}\text{C}$)

In the kinetics evaluation of experimental results the following equation was used.

$$\ln \frac{C^*}{C^* - C} = k' \cdot t \quad (1)$$

Equation (1) was obtained from the diffusion controlled dissolution equation given below.

$$R_D = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} = k \cdot \Delta C \quad (2)$$

where, A is the surface area of the dissolved substance, m is the mass of the dissolved substance, t is the dissolution time, ΔC is the concentration driving force ($C^* - C$), C^* is the equilibrium saturation concentration at the given conditions, C is the solution concentration and k is the diffusion coefficient.

According to Equation (1), the plot of $\ln \frac{C^*}{C^* - C}$ against time should give a line having a slope k' and no intercept in the diffusion controlled dissolution. An example of the kinetics evaluation according to Equation (1) is given below.

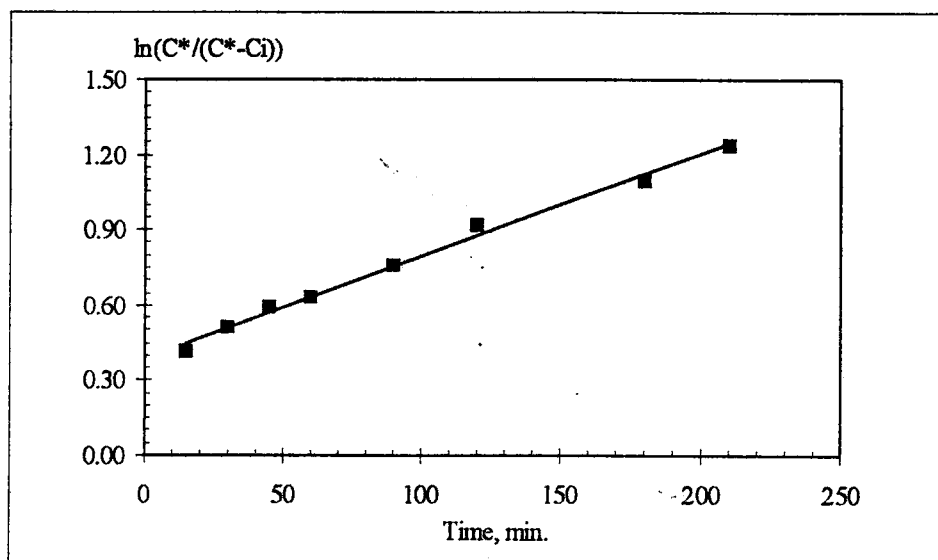


Figure 5. Kinetic evaluation of solubility of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in borax solutions that consist of 5 % wt. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

However, the experimental results showed that all the lines obtained for different sodium borates and for different solution concentration have an intercept value. Therefore, the solution of aluminium minerals in the sodium borate solutions is similar to the dissolution behaviour of calcium minerals in the borax solutions. According to these results it is clear that the dissolution of bauxite and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in sodium borate solutions contains both diffusion controlled mechanism and complexation mechanism like calcium minerals.

The experimental results show that the solubility of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and boehmitic bauxite in sodium borate solution depends on both the chemical composition of sodium borate and the concentration of solution at constant temperature.

Solubility of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ increases by increasing the solution concentration from 5 % wt. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ to 15 % wt. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Further increase in concentrations causes solubility to decrease.

Bauxite has a similar solubility behaviour. However the solubility, saturation concentration and, complexation concentration of bauxite in borax solutions are higher than those of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the given conditions due to its different mineralogical composition and physical properties. On the other hand, dissolution rate of bauxite in borax solutions is less than that of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ due to the inhibitive effect of impurities present in bauxite.

The solubility of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in sodium borate solutions increases moving from sodium pentaborate to borax and further more to sodium metaborate.

In the sodium metaborate solutions, solubility of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ increases with the increasing temperature. Bauxite also have similar behaviour.

The effect of concentration on the solubility of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the sodium pentaborate solutions is less distinguishable than the effect in the other two sodium borate solutions.

The result of dissolution of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in autoclaves at higher temperatures than 95°C show that the temperature increase has a positive effect on the solubility.



BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyadaki alümina üretiminin hemen hemen tamamı, 1887 yılında Karl J.Bayer tarafından geliştirilen Bayer prosesi ile boksit cevherlerinin hammadde olarak kullanımı ile gerçekleştirilmektedir.

Alüminyum içeren bileşiklerin üretiminde en büyük pazar payını, 1990 yılı itibarıyla 30 milyon tonun üzerindeki payıyla metal eldesi için alümina üretimi oluşturur. Metalik alüminyum dışında, dolgu malzemesi, diğer kimyasal maddelerin üretimi için ara hammadde ve refrakter malzeme ya da seramik üretimi için kalsine alüminyum hidroksit olarak pazar payı da 3.5 milyon ton civarındadır. Seramik teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak, bu üretim için gerekli temel hammadde olan alüminyum hidroksit gereksinimi de giderek artmaktadır.

Alüminanın amfoterik yapısı, alümina üretimi için hem asidik hem de bazik proseslerin kullanımına olanak vermektedir. Bayer prosesi'nin ana hammaddesi olan boksit cevherleri dışında alüminyum içeren cevherlerden en önemlileri kaolinit, anortosit, nefelin ve alunittir.

Kaolinit bir kil minerali olarak doğada oldukça saf halde ve yaygın olarak bulunmaktadır. Kaolinit susuz halde % 39 Al_2O_3 içermektedir. Anortosit ise anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) ve albit ($NaAlSi_3O_8$) minerallerinden oluşmakta ve % 25-30 Al_2O_3 içermektedir. Nefelin ((Na,K) $AlSiO_4$) Rusya'da yaygın olarak kullanılmakta, alunite ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4 Al(OH)_3$) ise doğada daha az bulunmakta ve daha sınırlı ölçüde kullanılmaktadır.

Alümina üretimi için hammadde olarak kaolinit kullanıldığında, çözündürme için tercih edilen yöntem asit prosesleridir. Bu proseslerde kaolinit öncelikle 700-730°C

lerde kavruarak içerdği alüminanın daha kolay çözünebilir bir yapı olan meta-kaolinite dönüşmesi sağlanmaktadır. Kavruan cevher HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_2SO_3 gibi mineral asitlerden biriyle veya nadiren de olsa ikisinin birarada kullanılmasıyla çözüldürölmektedir. Çözüldürme işleminde sonra, katı atık olarak kalan silisin ayrılmasından elde edilen ve alüminyum tuzlarını içeren çözeltiden alüminyum tuzları kristalizasyonla elde edilmektedir. Ancak çözüldürme sırasında cevherden çözeltiye geçen demirin, alüminyum tuzlarının kristalizasyonundan önce uzaklaştırılması gerekir. Bu amaçla çözelti, demirle kompleks oluşturacak bir kimyasal madde içeren gazyağı ile ters akım ekstraksiyonuna tabi tutularak, demirin organik bir kompleks halinde uzaklaştırılması sağlanır. Çözüldürme esnasında çözeltiye geçen, demir dışındaki diğer katışkılar, örneğin Na ve Mg, kristalizasyonda elde edilen alüminyum tuzlarının saflığını etkileyecek boyutlarda olmamakla birlikte, birkaç çözüldürme çevriminden sonra bunların çözeltideki derişimleri artmaktadır. Bu sorun da, arada bazı çevrimlerde çözeltinin atılmasıyla ortadan kaldırılmaktadır. Kristalizasyonda elde edilen hidrate alüminyum tuzları 1000°C 'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtılarak alümina, su ve asit gazlarına dönüştürölmektedir.

Asit prosesler üzerine yapılan çalışmaları, en ekonomik prosesin HCl kullanımı ile gerçekleştirildiğini ortaya koymuştur. Bunun nedeni hem HCl 'in kalsinasyon kademesinde bozunmaması, hem de çözeltideki demir derişiminin organik bir madde ile ekstraksiyon yapılarak kolay bir şekilde kontrol edilebilmesidir. Ayrıca $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ derişik HCl içinde çok az çözüldüğünden, buharlaştırmalı kristalizasyon kademesindeki enerji masrafları da daha az olmaktadır.

Norveç ve Kanada'da HCl prosesi, anortit bakımından zengin anortosit cevherinden alümina üretimi için kullanılmıştır. Proses kaolinitten alümina üretim prosesine benzemekte, ancak kalsiyum ve sodyumla reaksiyona giren klorun kazanılması için ek bir kademe ilave edilmesi gerekmektedir.

Bayer prosesi dışındaki alkali proseslerin temeli, alüminyum içeren hammaddenin 1000°C veya daha yüksek sıcaklıklarda Na_2CO_3 ile katı hal reaksiyonuna girerek NaAlO_2 oluşturmasına dayanmaktadır. Ancak bu prosesler silis içeriği yüksek

cevherlerden alümina üretimi için uygulanamamaktadır. Bunun nedeni silisin soda ile Na_2SiO_3 oluşturmaması ve elde edilen sinterin çözündürülmesi sırasında sodyum alüminatla birlikte, sodyum silikatın da çözünmesine bağlı olarak sodyum alüminyum silikattan (DSP) oluşan desilikasyon ürünü oluşmasıdır. Bu nedenle, sintere kireç taşı ilave edilerek sodyum alüminyum silikat yerine, çözünmeyen dikalsiyum silikat oluşumu sağlanarak alüminyum kayıpları önlenir. Sinterdeki sodyum alüminat çözülerek alındıktan sonra, çözeltideki az miktarda bulunan çözünmüş silis uzaklaştırılır. Silisi giderilmiş çözeltinin CO_2 ile nötralizasyonu sonucu $\text{Al}(\text{OH})_3$ çöktürülerek ayrılır.

Bu proseslerin bir başka şeklinde ise, sinterleşme için sadece kireç taşı ilave edilir. Bu durumda oluşan kalsiyum alüminat ve kalsiyum silikat karışımındaki kalsiyum alüminat, soda çözeltisi ile reaksiyon sonucu sodyum alüminat ve kalsiyum karbonata dönüştürülür ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ çöktürülmesi için çözelti yine CO_2 ile nötralize edilir.

Sinterleşme prosesi Rusya’da nefelinden alümina üretimi için kullanılmaktadır. Çözündürme işleminden kalan kalsiyum silikat atığı Portland çimentosu üretiminde kullanılmaktadır. Bu proses Rusya için ekonomik olmakla birlikte, başka ülkeler için geçerli değildir.

Rusya’da alünit cevherinden alümina üretimi de uygulanmaktadır. Bu proseslerde alünit önce indirgeyici, daha sonra oksitleyici şartlarda 600°C ’lerde kavrulmakta, kavrulma sırasında yapıdan SO_3 ayrılmakta ve geride K_2SO_4 ve Al_2O_3 ’den ayrılmakta ve gübre sanayinde kullanılmak üzere değerlendirilmektedir. Al_2O_3 ise Bayer prosesi’nin modifiye edilmiş bir şekli ile kazanılmaktadır. Yan ürün olarak elde edilen K_2SO_4 ve H_2SO_4 prosesi ekonomikleştirilmektedir.

Olağan koşullarda alümina üretimi boksit cevherinden Bayer prosesi ile gerçekleştirilmektedir. Alternatif proseslerle alümina üretim maliyeti Bayer prosesinin 1.5 - 2.5 katına kadar çıkmaktadır. Bu farklılığın en önemli nedeni alternatif proseslerin enerji gereksiniminin daha fazla olmasıdır [1].

Bayer Prosesi'nin avantajı gıbsitik ve böhmitik yapıdaki boksit cevherlerindeki gıbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ve böhmitin ($\text{AlO}(\text{OH})$) sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünürlüklerinin yüksek olması ve bu çözünürlüğün sıcaklıkla artmasıdır. Ayrıca boksitin yapısındaki katışkıların bir çoğunun sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünmemesi, özellikle de reaktif silisin (SiO_2) proses sırasında çözünmeyen bir bileşiğe dönüşmesi de prosesin bir avantajıdır. Bayer prosesi'nin ekonomikliği proseste işlenen boksit cevherinin yapısına büyük ölçüde bağlıdır. Boksit cevherlerinin yapıdaki alüminyum hidratlar gıbsitik, böhmitik ya da diasporik yapıda olabilmektedir. Bu cevherlerin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünmesi, mineralin hidrojen bağlarının kuvvetine bağlı olarak değişmektedir. Buna göre de, hidrojen bağları en kuvvetli olan diasporitik boksit cevherleri en zor çözünen cevher tipidir. Hidrojen bağları en zayıf olan gıbsitik boksitler ise en kolay çözünmektedir. Diasporitik cevherlerin Bayer Prosesi ile işlenmesi ekonomik değildir. Yine boksit cevherlerinin gıbsit içeriğinin azalması, böhmit içeriğinin artması da proses fiyatlarını artırmaktadır [2,3]. Sonuç olarak Bayer Prosesi alternatif proseslere göre ekonomik açıdan üstün olmakla birlikte, özellikle seramik sanayindeki gelişmelere paralel olarak alümina gereksinimindeki artış, gıbsitik boksitler dışında diğer boksit tiplerinin de Bayer Prosesi ile ekonomik olarak işlenmesi konusunda, yapılan çalışmaları güncel hale getirmektedir.

Bu çalışmada, boksit cevherlerinden alümina üretiminde, çözünürlüştürme kademesinde sodyum hidroksit çözeltileri yerine sodyum boratları içeren çözeltilerin kullanım olanakları araştırılmıştır.

Böyle bir araştırmaya yönelmedeki çıkış noktalarından en önemlisi dünyanın en önemli bor rezervlerine sahip olan ülkemizin bu olanağını değerlendirerek, alümina üretiminde enerji masraflarının azaltılması açısından daha ekonomik bir yöntemin sunulabilmesidir.

Ayrıca daha önce yapılan bir çalışmada, % 44 alünit minerali içeren ve Şebinkarahisar (Gedehor) bölgesinden temin edilen bir alunit cevherinin boraks çözeltilerinin kullanılmasıyla çözünürlüştirilmesinde, K_2SO_4 , H_3BO_3 ve Na_2SO_4 yanında $\text{Al}(\text{OH})_3$

üretiminin de mümkün olduğu görüldüğünden, öngörülen yöntemin araştırılması gerekli görülmüştür. Belirtilen bu çalışmada, sıcak boraks çözeltisinde çözündürülen alunit, boraksın soğutularak kristalizasyonu sırasında alüminyum hidroksit halinde çökmektedir [4].

Bor tuzları kullanılarak boksitten alümina çözündürülmesi gerçekleştirilebilirse, bu tuzların soğutmalı kristalizasyonu sırasında hem bor tuzları derişiminin, hem de sıcaklığın düşmesinin etkisiyle alümina çöktürülebilecek ve ince alümina partikülleri hidrolik olarak ayrılacaktır. Bu durumda Bayer prosesiyle fark, sodyum hidroksitin evaporasyonu yerine, bor tuzlarının yeniden çözündürülmesinin yer almasıdır.

Öngörülen prosesin ekonomik olabilmesi için, alüminayı çözebilmesi, bu çözeltiden soğutmayla bor bileşiklerinin yeniden çözündürülmesi için gerekli enerjinin, Bayer prosesi'ndeki evaporasyon enerjisinden düşük olmasıdır.

Bu çalışmanın bir diğer amacı, boraks penta ve dekahidrat, sodyum pentaborat ve sodyum metaborat üretimleri aşamasında hammaddeden gelen alüminyum bileşiklerinin davranışlarının saptanmasıdır. Özellikle, değişik $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ oranlı çözeltilerin hazırlanması sırasında alüminyum bileşiklerinin çözeltiye geçiş hızı ve çözeltiden alüminyum boratların çökme eğiliminin bilinmesi belirtilen tuzların üretim teknolojilerine katkı sağlayacaktır.

BÖLÜM 2

KURAMSAL

2.1 Boksit Cevheri, Sınıflandırılması Ve Endüstriyel Kullanımı

Yeryüzünde bulunan metaller içerisinde birinci sırayı ve bütün elementler arasında da üçüncü sırayı alan alüminyum yerkabuğunun yaklaşık % 8'ini oluşturur. Endüstride demirden sonra en yaygın kullanım alanına sahip olan bu metal doğada çok değişik mineraller halinde bulunmaktadır. Alüminyum üretimi için kullanılan en önemli cevher olan boksit, gipsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), böhmit (AlOOH) ve diaspor ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gibi birçok hidrate alüminyum oksit fazının bileşiminden ibarettir. Boksit cevherleri % 40-60 Al_2O_3 yanında az miktarda silis, demir ve titanyum bileşikleriyle eser miktarda diğer katışkıları içermektedir [5,6]. En değerli boksit kaynakları Asya ve Avrupa'da bulunmasına rağmen, dünyanın en geniş boksit kaynakları Afrika, Avustralya, Güney Amerika ve Karayip adalarındadır. Gine 5.6 milyar metrik tonla dünyanın en büyük boksit rezervine sahiptir [7].

Boksit doğada çok çeşitli şekillerde bulunur. Fiziksel görünümü topraksı, koyu kahverengi demirli materyallerden, krem yada açık pembe renkli sert, kristalin gipsitik boksite kadar değişir. Cevherin ana bileşenleri, genellikle trihidrat veya Surinam tipi olarak adlandırılan gipsit ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), monohidrat veya Avrupa tipi olarak bilinen böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) ve böhmit ile gipsitin karışımından oluşan karışık tip boksitlerdir [3]. Cevherdeki diaspor miktarı toplam alümina miktarının % 10'undan fazlaysa bu tip boksitler diasporitik ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) olarak kabul edilir [8].

Demir ve titanyum mineralleri boksit içerisinde genellikle hematit (Fe_2O_3), siderit (FeCO_3), magnetit (Fe_3O_4), ilmenit ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), anatas (TiO_2) ve rutil (TiO_2) halinde

bulunurlar. Cevherin yapısındaki SiO_2 kuvars halinde bulunabilir. Fakat kaolit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), halosit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), montmorilonit gibi kil minerallerinden kaynaklanan silika içeriği alümina üretimi için boksitin işlenmesinde önemlidir. Bu alümina silikatlar alümina üretiminin ekstraksiyon kademesinde reaksiyona girerek çözünmeyen sodyum alüminyum silikatları oluşturarak NaOH ve Al_2O_3 kayıplarına neden olur [7]. Ana komponentlerin cevherdeki yüzdeleri ve yeraldıkları minerolojik fazlar Tablo 2.1' de gösterilmiştir [8].

Boksit cevherleri çeşitli açıdan sınıflandırmaya tabi tutulabilir. Alümina üretim metodunun seçiminde mineral bileşiminin önemi büyüktür. Bu sebeple, boksit cevherlerinin mineral bileşimlerine göre yapılan sınıflandırması aşağıdaki şekildedir:

1. Saf gibsitik boksitler
2. Kuvars içeren gibsitik boksitler
3. Karışık boksitler (gibsitik + böhmitik)
4. Böhmitik boksitler
5. Diasporitik boksitler

Saf gibsitik boksitler ile kuvars içeren gibsitik boksitler en çok bulunan boksitlerdir ve lateritik boksitler olarak da bilinirler. Karstik boksitler genel olarak böhmitik ve diasporitiktir, bir miktar da gibsit içerirler. Bu bilgiler eşliğinde boksitleri lateritik ve karstik olarak ikiye ayırmakta mümkündür [6,7].

Lateritik boksitler alüminyumca zengin silikat kayaçlarının tropik koşullarda aşınması ve yıkanması sonucu oluşan bol hidrajitli boksitlerdir. Kayacın bazik olması halinde boksitin demir tenörü daha yüksek olur. Diğer elementlerin yüzey akıntılarıyla yıkanması alüminyumca zenginleşmeyi sağlar.

Karstik boksitler, kalker ve dolomitlerin karstik boşluklarında, alüminyum çözmüş asidik suların yüzey üzerinden geçerken nötrleşmeleri ile çözdükleri alüminyumun bu ortamlarda çökmesi sonucu oluşur. Karstik boksitlerin dünya boksit üretimindeki payı yüksektir. Özellikle Akdeniz ülkelerinde rastlanan en tipik boksit cinsidir [9,10].

Tablo 2.1. Boksit Cevherlerinin Genel Bileşimi

Komponent	% Miktarı	Minerolojik faz
Al_2O_3	40-65	Gibsit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{OH})_3$
		Böhmit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ AlOOH
		Diyaspor $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ AlOOH
SiO_2	0.5-10	Kaolinit $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$
		Kuvars SiO_2
Fe_2O_3	3-30	Hematit Fe_2O_3
		Götite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiO_2	0.5-8	Anatas TiO_2
		Rutil TiO_2
H_2O	10-34	Gibsit, böhmit, diyaspor, kaolinit ve götite yer alır.

Boksitler oluşumları sırasında yatakta birikme şekillerine göre de ikiye ayrılır. Otokton boksitler, yani yerinde oluşan boksitler silikatlı kayalar üzerinde bulunurlar. Allokon boksitler ise oluştuğu yerden alınıp taşınmak suretiyle başka bir yerde çökelen boksitlerdir. Dünyanın birçok yerinde diğer sedimentler arasında bu tip boksit tabakaları görülür [9].

Boksit cevherlerinin bir diğer endüstriyel sınıflandırması da silis modülüne veya içerdiği Fe_2O_3 miktarına bağlı olarak yapılmaktadır. Boksitlerin alümina üretimi açısından değerlendirilmesi, boksit kalitesinin teknolojik parametrelere ve üretim maliyetine olan etkisinin belirlenmesidir. Günümüzde alkali metodlarla çalışıldığı için, kostik-soda ve boksit tüketiminin en az şekilde olması istenmektedir. Bu nedenle boksitlerin endüstriyel değerlendirilmesinde en önemli nokta, ekstrakte edilebilen alüminanın, çözünürleştirme parametrelerinin ve elde edilebilen kırmızı çamurun bileşimi ile ayrılabilirliğinin belirlenmesi olmaktadır. Bu açıdan, boksitlerin değerlendirilmesinde baz numarası veya silis modülü esas alınmaktadır.

$$\text{Baz numarası (B)} = \% \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 (\% \text{SiO}_2)$$

$$\text{Silis Modülü (Msi)} = \% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2$$

şeklinde ifade edilmektedir [6].

Bugün dünyadaki boksit tüketiminin % 90'ı alüminyum üretimine yöneliktir. Boksitin alümina üretimi dışındaki diğer kullanım alanları ise refrakter maddeler, kimya ve ilaç endüstrisinde çeşitli kimyasallar, aşındırıcılar, çimento ve alüminyum alaşımlarının üretimidir. Alümina üretimi dışındaki bu kullanım alanları, boksitlerin Fe_2O_3 , SiO_2 ve TiO_2 içeriğine göre daha rijid bir bileşime sahip olmalarını gerektirmektedir [3]. Alümina ve alüminyum üretiminde kullanılan boksit en az % 50 Al_2O_3 , en fazla % 15 SiO_2 içermektedir. Gibsitik boksitler düşük silikat içermeleri nedeniyle alüminyum üretimi için uygundur ve daha ucuz maliyetli üretim yapmak mümkün olmaktadır [6]. Endüstride değerlendirilen boksitlerin kullanılma yerlerine göre istenen kimyasal özellikleri Tablo 2.2' de gösterilmiştir [11].

Kalsine edilmiş boksit yüksek alümina içerikli refrakter malzemelerin yapımında kullanılır. Buradaki önemli nokta, cevherin refrakter özellikleri zayıflatıcı metal ve demir oksitleri ve mekanik özellikleri olumsuz etkileyen titanyumu az miktarda içermesidir.

Kimya ve ilaç endüstrisinde kullanılan maddelerin üretimi, boksitlerin asitle muamelesine dayanır. Bu proseslerde, demir ve titanyum oksit içerikleri % 5 den az olan yüksek kaliteli boksitler kullanılır.

Al-Si alaşımlarının kullanım alanlarının artması, yüksek miktarda silika içeren boksitlerin direkt ergitilmesi yolu ile elde edilmelerini yaygınlaştırmıştır [8].

Tablo 2.2. Endüstriyel boksitler ve bileşimleri

Sınıf	% Al_2O_3	% SiO_2	% FeO	% TiO_2
Metalurjik	50-55	0-15	5-30	0-6
Aşındırıcı	80-88	4.8	2.5	2.5
Kimyasal	55 en az	5-18	2 en çok	0-6
Refrakter (Kalsine)	84.5 en az	7.5 en çok	2.5 en çok	4 en çok
Çimento (Kalsine)	45-55	6 en çok	20-30	3

2.2 Dünya ve Türkiye Boksit Kaynakları

Dünya boksit üretiminin % 90'ını alümina üretiminde kullanılan metalurjik boksit oluşturmaktadır. 1986 yılı itibariyle 91 milyon ton olarak belirlenen dünya boksit üretiminde, Avusturalya 32 milyon tonla en büyük üretici ülkedir. Onu Gine, Jamaika ve Brezilya takip etmektedir. Boksit üretiminde büyük payı olan diğer ülkeler Surinam, Yugoslavya, Yunanistan, Guyana, Çin ve Macaristan'dır [10.11].

Toplam rezervi yaklaşık 400 milyon ton olarak tahmin edilen ülkemizdeki boksit yataklarının büyük bir bölümünü, Toros kuşağı içerisinde yer alan karst lateritik tipi böhmitik, diasporitik ve karışık tip demirli boksitlerin yanı sıra Zonguldak-Kokaksu yöresinde yer alan karst tipi böhmitik boksitler oluşturmaktadır. Boksit yataklarının bölgelere göre minerolojik karakteri ve oluşum tipleri Tablo 2.3'de verilmiştir [10].

Türkiye'de üretilen boksitin büyük bir kısmı Seydişehir Alüminyum İşletmesi'nde hammadde olarak, ithal edilen refrakter boksit ise demir-çelik, çimento, seramik ve emaye gibi demir dışı metal sanayinde kullanılan alüminyum silikat refrakter tuğla üretiminde kullanılmaktadır.

Ülkemiz 62.8 milyon ton birincil öncelikli boksit rezerviyle 27 milyar ton olan dünya boksit rezervinin % 0.23 gibi küçük bir bölümünü oluşturur. Ancak bu rezerv, alüminyum eldesinde kullanılacak hammadde üretiminde kendimize yeterli olacak düzeydedir ve yakın bir gelecek için problem teşkil etmemektedir [10].

Tablo 2.3 Türkiye Boksitlerinin Özellikleri

Bölge	Minerolojik Karakteri	Oluşum Tipleri
Konya - Seydişehir	Böhmitik	Karst - Yarı allokton
Konya - Akseki	Böhmitik	Karst - Yarı allokton
Zonguldak - Kokaksu	Böhmitik (Kısmen gipsitik)	Karst - Yarı allokton
Mersin-Ayrancı	Diasporitik	Karst - Allokton
Adana - Saimbeyli	Diasporitik	Karst - Allokton
Muğla-Milas-Yatağan	Diasporitik	Diasporitik
Hatay - Payas	Diasporitik,Böhmitik (Demirli)	Karst - Yarı allokton
Antalya - Alanya	Diasporitik	Karst - Yarı allokton
Isparta - Yalvaç	Diasporitik,Böhmitik (Demirli)	Lateritik - Otokton

2.3 Alümina ve Üretim Yöntemleri

Doğada kristalin yapıda bulunan alüminyum oksit korund olarak isimlendirilir. Yeşilimsi-kahverengimsi, kırmızı, beyaz ve kahverengi renklerinde olabilen korund şeffaf veya yarı şeffaf şekilde gözükmetedir. Korundun manyetit, hematit ve kuvars gibi bir takım katışkılar içeren şekli zımpara taşı olarak bilinir. Endüstride kullanılan toz halindeki alüminyum oksit alümina veya alümin olarak adlandırılır. Beyaz renkteki alümina hegzagonal veya kübik sistemde kristallenmektedir. Hekzagonal yapıda kristallenen alüminyum oksite α -alümina, kübik sistemde kristallenen türüne ise γ -alümina adı verilmektedir.

Aktif veya aktive edilmiş alümina kısmen dehidrate olmuş alümina trihidrattır. Gazlara ve neme karşı kuvvetli bir afiniteye sahip olduğundan dolayı çeşitli gazların ve sıvıların kurutulmasında adsorban olarak kullanılır. Günümüzde üretilen alüminanın büyük kısmı metalik alüminyum eldesinde kullanılmaktadır. Bunun dışında kimya sanayinde birçok reaksiyon sistemlerinde katalizör olarak kullanılabildiği gibi refrakter malzeme yapımında, cam ve seramik endüstrisinde de yaygın bir kullanıma sahiptir [6].

Alüminanın amfoterik doğası, hem asidik hemde alkali proseslerle üretilmesine olanak verir. Asidik yöntemlerde çözünürleştirmeyi kolaylaştırmak amacıyla cevher önce kavrulduktan sonra sülfat, klorür ve nitrat asidi gibi mineral asitlerinden biriyle muamele edilerek çözülmetedir. Böylece cevherin içerdiği alüminyum sülfat, klorür ve nitrat tuzları halinde çözeltiye geçirilmekte, daha sonra hidrate alüminyum oksit çöktürümekte ve kalsinasyona tabi tutularak alümina elde edilmektedir. Asidik prosesler çok pahalı olduğu ve aside dayanıklı donanım gerektirdiğinden ekonomik değildirlir.

Elektrotermik yöntemlerde boksit cevheri indirgeyici bir madde ile karıştırılır, bazen de karışıma kalsiyum veya baryum karbonat gibi katkıların eklenmesiyle elektrik fırınlarında eritilir. Kalsiyum veya baryum alüminat şeklinde ayrılan alümina alkalizasyon işlemlerine tabi tutularak çözündürülmekte, alümina trihidrat şeklinde

kristallendirilerek çözeltiden ayrılmaktadır. Bu yöntemin en önemli örnekleri Hall ve Pedersen prosesidir.

Sinter yöntemi hem yüksek silis içeren boksitlere, hem de nefelinler ve bazı killere gibi diğer alüminyum cevherlerine uygulanabilmektedir. Alümina içeren cevher kireç, soda ve sodyum sülfat gibi maddelerle karıştırıldıktan sonra öğütme işlemine tabi tutulur. Karışım döner fırınlarda 1200-1400°C de sinterlenir. Böylece cevherdeki alümina suda çözünebilen alkali alüminatları oluşturur. Sinterlenmiş kütle bilyalı değirmenlerde öğütülerek sodyum hidroksit çözeltisiyle çözünürleştirilir. Karışımdan süzülerek ayrılan sodyum alüminat çözeltisi desilikasyon işleminden sonra CO₂ vasıtasıyla alümin trihidrat çöktürülür. Ayrılan kristaller kalsine edilerek alüminaya dönüştürülür.

Bazik yöntemler günümüzde en yaygın olarak kullanılan alümina üretim prosesleridir. Bu yöntemlerin en önemlisi 1888 yılında Karl Joseph Bayer tarafından geliştirilen ve düşük silisli cevherlere uygulanabilen Bayer prosesidir. Bu yöntemlerde alümina içeren cevher belirli oranlarda kireç katıldıktan sonra, NaOH veya Na₂CO₃ ile muamele edilmektedir. Çözündürme işlemleri sonunda cevherdeki alümina sodyum alüminat halinde çözelti fazına çekilir. Çözünmeden kalan katı kısımdan ayrılan doymuş çözeltiden alümina kristallendirilerek elde edilmektedir. Dünyada yaygın olarak kullanılan bir diğer bazik yöntem de, yüksek silisli cevherlere uygulanan Deville - Pechiney metodudur [1,6].

2.3.1 Bayer prosesi

Bayer prosesi, alüminyum üretimi için gerekli olan alüminanın hemen hemen tümünün üretiminde kullanılan dünyanın en eski ve en önemli hidrokimyasal prosesidir. Bugün dünya alümina üretiminin % 90'ından fazlası boksit cevherinden sözkonusu proses vasıtasıyla üretilmektedir. En önemli alümina kaynağı boksit olmasına rağmen kil, kaolen, nefelin, alunit, lösit ve silimanit gibi minerallerden de alümina elde edilebilir [2,3,6].

Boksitin fiziksel özellikleri, kimyasal ve minerolojik bileşimi alümina üretim prosesini büyük ölçüde etkilemektedir. Boksit içerisindeki alüminyumun çözünürlüğü hidrojen bağlarına göre belirlenir. Gibsitik boksitlerden böhmitik hatta diasporitik boksitlere doğru gidildiğinde hidrojen bağları arasındaki kuvvet arttığından dolayı çözünürleştirme güçleşmeye başlar ve daha yüksek sıcaklık ve kostik derişimleri gerektirir [3,12].

Dolayısıyla prosese tabi tutulan boksit tipine bağlı olarak iki çeşit Bayer prosesi mevcuttur. Daha kolay çözünen üç su bağlı boksitlere düşük alkali derişimi ve sıcaklıkta uygulanan yöntemle Amerikan prosesi adı verilirken, monohidrat miktarı fazla olan boksitlere yüksek sıcaklık ve alkali derişimi şartlarında uygulanmakta olan yöntemle Avrupa prosesi denilmektedir [6]. Amerikan prosesinde NaOH derişimi, Na_2CO_3 ekivaleni cinsinden verilir. Terim, serbest kostiğin yanı sıra NaAlO_2 içerisinde bileşik halde bulunan sodyumu da içerir. Avrupa prosesinde NaOH veya Na_2O derişimi belirtilir. Al_2O_3 ve NaOH derişimi arasındaki ilişki Al_2O_3 'in kostiğe karşılık gelen Na_2CO_3 'e ağırlık oranı, kostik modülü olarak adlandırılan $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı veya NaOH / Al_2O_3 ağırlık oranı cinsinden ifade edilebilir [1]. Sıcaklık ve kostik derişimi farklılıklarına rağmen her iki proseste birbirine özdeştir.

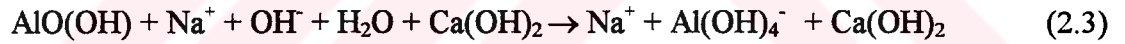
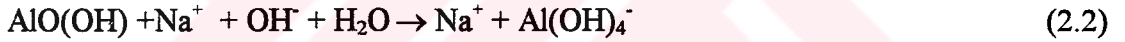
Bayer prosesinin esası boksit cevherindeki Al_2O_3 'in sodyum hidroksit çözeltisi ile muamelesi sonucu çözünürleştirilmesine dayanır. Tüm boksit rafinerileri altı ana proses adımından ibarettir. Boksit hazırlama, çözünürleştirme, kırmızı çamurun ayrılması, dekompozisyon ve hidrat filtrasyonu, kalsinasyon ve çözücünün geri kazanılması. Prosesin akım şeması Şekil 2.1'de gösterilmiştir [7].

Türkiye'de Etibank Seydişehir Alüminyum Tesislerinde alüminyum üretim teknolojisi boksitlerin böhmitik olmasından dolayı yüksek sıcaklık gerektiren Avrupa prosesinin benzeridir. Bayer prosesin yürüyüş şekli aşağıda ana hatlarıyla incelenmiştir.

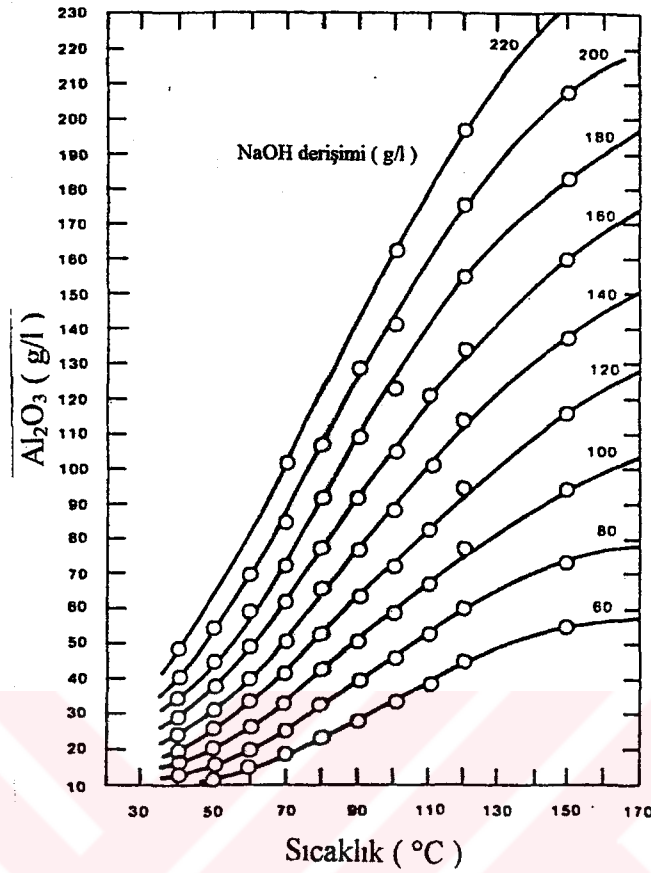
Bayer prosesin ekonomik olabilmesi için boksitin silis modülü yedi veya üzerinde olmalıdır. İstenilen silis modülünde olacak şekilde kırılan boksit yaş öğütmeye tabi tutulur. Yaş öğütme işlemi için bilyalı değirmenler kullanılmaktadır. Boksit, bu değirmenlerde alkali çözeltisiyle öğütmeye tabi tutularak ham pulp hazırlanır. İstenilen fraksiyondan daha büyük taneciklerin ikinci kademe ayırma tabi tutulup, tekrar öğütülebilmesi için bilyalı değirmenlerle birlikte siklonlar kullanılır [1,6].

2. Çözünürleştirme

Çelik reaktör, otoklav veya boru reaktörlerde gerçekleştirilen bu aşamada cevherde bulunan alüminyum oksit sodyum alüminat ($\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$) halinde çözelti fazına çekilir. Çözünürleştirme koşulları ve ekipmanları boksitin minerojik yapısına bağlı olarak değişir [7].



Önceden de belirtildiği üzere, Şekil 2.2 ile verilen gibsitik boksitlerin çözünürlüğü [1], diğer boksit tiplerinininkinden daha yüksek olduğundan dolayı Bayer prosesi için en ekonomik boksit tipidir. Denklem 2.1 ile ifade edilen işlem, 120-135 g/l kostik derişiminde yaklaşık 140°C'de yürütülür. Böhmitik boksitlere uygulanan proses 200-250°C de, 34 atm ve üzerindeki basınçlarda en yüksek ekstraksiyon verimini verecek kostik derişiminde gerçekleştirilir. Böhmitik ve diasporitik boksitler aynı kimyasal bileşime sahip olmalarına rağmen, diasporitik boksitler daha yüksek kostik derişimi (200-300 g/l) ve sıcaklığa gereksinim duyarlar. Diasporitik boksitlerde daha düşük çözünürleştirme sıcaklıklarında çalışmak ve çözünürlüğü artırmak amacıyla boksite denklem 2.3'de de görüldüğü gibi, genellikle CaO ilave edilir. Burada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ara reaksiyonlara girerek kalsiyum alüminyum silikatları oluşturur [3,4]. Tablo 2.4'de boksit tipine göre çözünürleştirme koşulları özetlenmiştir [1].



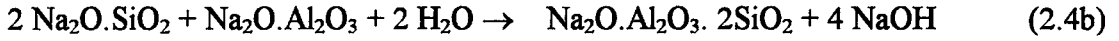
Şekil 2.2 Alüminyum Hidroksitin Sodyum Hidroksit Çözeltilerindeki Çözünürlüğü

Tablo 2.4. Çözünürleştirme Koşulları

Boksit Tipi	Sıcaklık (°C)	NaOH (g/l)	Al ₂ O ₃ (g/l)
Gibsitik	104	358	230
	145	145	130
Böhmitik	202	150	112
	202	200	165
	232	145	120
Diasporitik	252	150	120

Çözünürleştirme esnasında gerçekleşen diğer önemli reaksiyonlar desilikasyon, kostikleştirme ve katışkılarının çöktürülmesidir. Boksitin ana komponentlerinden silikanın davranışı, kimyasal formuna, çözünürleştirme işleminin sıcaklık ve süresine bağlıdır. Boksit içerisindeki reaktif silika, kostik ile çözülebilen sodyum silikatı, oluşan sodyum silikat da sodyum alüminat ile birleşerek alkali ve alümina kaybına sebep olan çözünmeyen sodyum alüminyum silikatı oluşturur. Bu yüzden silisin ürün kalitesindeki ve ısı transferindeki olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla yapılacak

desilikasyon işlemi önemlidir. Bunun için 105°C sıcaklıkta ve 6-10 saat süre içinde silisin sodyum alüminyum silikat halinde çökmesi sağlanır. Aksi takdirde, sözkonusu reaksiyonlar daha yüksek sıcaklıktaki ısıtıcılarda meydana gelerek kabuk teşekkülüne sebep olacaktır [6,7].



Boksit içerisinde bulunan demir minerallerinin çözünürleştirme işlemi üzerinde genellikle önemli bir etkisi yoktur. Ancak, götit ve hematit kristal kafesindeki alüminyum atomlarının miktarına bağlı olarak çözünmeyen alüminyum kayıpları artmaktadır. Çözeltiye geçen V_2O_5 miktarı artarsa, bu çözeltiden çöktürülen hidrat kristalleri ince olmakta ve kalsinasyon sonunda elde edilen alümina ince ve tozsuz bir yapıya sahip olmaktadır. Hidrat çökeltilmesi sırasında alüminaya geçen vanadyum elektroliz işlemi sırasında alüminyum metaline geçerek elektrik iletkenliğini düşürmektedir [6].

Kostikleştirme, Bayer prosesinin önemli bir bölümüdür. Bu aşamada hidrate kirecin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kostik azalması ve proses sıvısının atmosfere maruz kalması esnasında meydana gelen CO_2 absorpsiyonundan dolayı Bayer sıvısı içerisinde oluşan Na_2CO_3 ile reaksiyonu sonucu kostik yeniden kazanılır ve kalsiyum karbonat çöktürülür [7].



Kireç, çözünürleştirme verimini pek etkilememesine ve kalsiyum alüminat oluşumlarından dolayı meydana gelen alümina kaybının ihmal edilebilir olmasına rağmen, çözünürleştirme esnasında P_2O_5 gibi katışkıları kontrol altında tutmak amacıyla sisteme ilave edilir [2].

3. Kırmızı Camurun Ayrılması

Kırmızı çamur ünitesinin görevi, çamuru sodyum alüminat çözeltisinden ayırarak temiz sodyum alüminat çözeltisi elde etmek, çözünmeyen bileşenleri çöktürmek ve yıkamadan sonra geri kalan çamuru atık yoketme bölümüne göndermektir. Ayırma işlemi, çamur kalıntılarının ürün saflığını bozmaması için mümkün olduğu kadar tam ve dikkatli yapılmalıdır [1].

Seyreltilmiş ve çok ince çamur tanelerinin biraraya toplanıp iri taneler olarak daha hızlı çökmesini sağlamak amacıyla flokülant ilave edilmiş pulp tiknerlerde katı - sıvı ayırımına tabi tutulur. Üst akım alümina filtrasyonuna gönderilirken, alt akım yani kırmızı çamur, ihtiva ettiği kostik ve alüminayı kazanmak için ters akım prensibine göre kademeli yıkama işlemine tabi tutulur. Son yıkayıcıdan alınan çamur atılırken, ilk tanktan alınan yıkama suyu seyreltme amacıyla tekrar kullanılır.

Çöktürücülerden alınan alüminat çözeltisi, içinde kalabilecek katı maddelerden temizlenmek üzere filtrasyona tabi tutularak SiO_2 ve Fe_2O_3 içeriği kontrol altında tutulur. Elde edilen temiz alüminat çözeltisi dekompozisyon bölümüne gönderilir [6,7].

4. Dekompozisyon ve Hidrat Filtrasyonu

Proses sıvısından $\text{Al}(\text{OH})_3$ in kazanıldığı bu bölüm Bayer prosesinin kalbi gibidir. Burada, sodyum alüminat çözeltisi ($\text{NaAl}(\text{OH})_4$) hidroliz edilerek alüminyum hidroksit elde edilir [3,11].

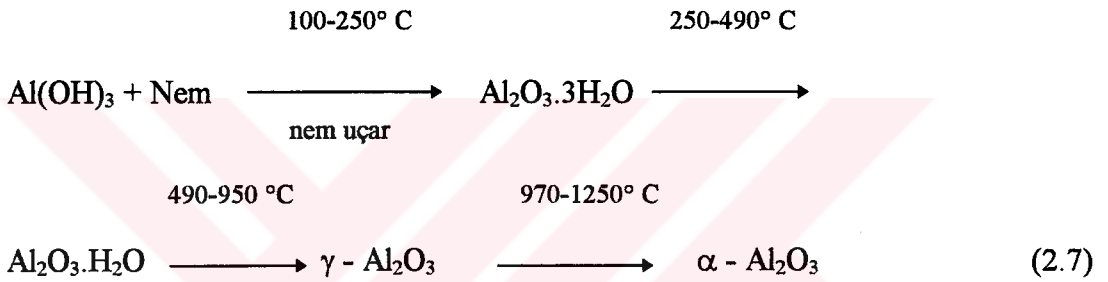


Soğutucularda sıcaklığı düşürülen alüminat çözeltisine aşırı kristalleri ilave edildikten sonra hidroliz reaksiyonu için dekompozörlere gönderilir. Dekompozörlerde oluşan hidroliz reaksiyonu denklem 6 da görüldüğü gibi çift yönlüdür. Reaksiyonun istenilen yönde oluşması, hidroliz reaksiyonuna etki eden faktörleri kontrol ederek olur. Bu

faktörler sıcaklık, kostik modülü, çözelti derişimi, aşılama oranı, karıştırma hızı ve zamandır. Bu sayılan faktörler ayarlanarak hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan hidratı içeren çözelti çöktürme devresine alınır. Çöktürme, hidroseparator ve tikinerlerde gerçekleştirilir [6].

5. Kalsinasyon

Bayer prosesi sonunda elde edilen alüminyum hidroksitten, yaklaşık 1100°C deki döner fırınlarda kimyasal ve fiziksel suyu uçurularak Al_2O_3 elde edilir. Fırınlarda hidratın uğradığı değişiklikleri şu şekilde gösterebiliriz [6,8] .



6. Çözücünün Geri Kazanılması

Bu bölümde devreye zorunlu olarak giren suların çözeltilerden uzaklaştırılması, kostik çözeltisinin kullanılabilir duruma getirilmesi ve soda ayrımı işlemleri yapılmaktadır. Dekompozisyon bölümünde, hidrat çöktürücülerin üst akımı zayıf çözelti adı altında buharlaştırma bölümündeki bataryalara beslenir. Buharlaştırılan çözelti soda çöktürücüsüne gelir ve çöken soda pulpu kostikleştirmeye gönderilirken, üst akım ise yaş öğütmeye beslenir. Şayet soda yoksa, çözelti doğrudan yaş öğütmede devreye sokulmaktadır [6] .

2.4 Alümina Üretiminde Verimin Artırılması Konusunda Yapılan Çalışmalar

Alüminyum ve alaşımlarının endüstride kullanımının her geçen gün artması, ayrıca yalnız başına alüminanın da kullanım alanlarının yaygınlaşması alüminaya olan ihtiyacı artırmakta ve değişik boksit türleri ile boksit dışı alümina kaynaklarından alümina üretimi ve alümina ekstraksiyon veriminin artırılması önem kazanmaktadır. Bu konuda son yıllarda yapılmış olan çalışmalardan bir kısmı aşağıda kısaca belirtilmiş bulunmaktadır.

Diasporitik boksitlerden Bayer prosesi vasıtasıyla alümina üretiminde değişik katkı malzemelerinin davranışlarının incelendiği birçok deneme mevcuttur. Bu konuda yapılan bir çalışmada, CaO'ın değişik minerolojik bileşime sahip boksitler üzerindeki etkisinin yanı sıra, CaO, BaO ve BaSO₄'ün alümina kazanımı ve diasporitik boksitlerin çözünürleştirme kinetiğine etkileri araştırılmıştır. Tüm deneyler 600 ml Inconel otoklavlarda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan boksit numuneleri, % 40'ı 63 µm altı olacak şekilde öğütülmüş, sentetik alüminat çözeltileri Al(OH)₃'ün NaOH içinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Katkı maddeleri ile iyice karıştırılan boksit, uygun miktarda alümina çözeltilisiyle otoklava alınmış ve uygun sıcaklığa ulaşıldıktan sonra deneyler 90 dakika sürdürülmüştür. Çözünürleştirme tamamlandıktan sonra karışım soğutulmuş ve kırmızı çamuru alüminat çözeltilisinden ayırmak için derhal süzölmüştür. Filtre edilen çözelti alümina çökmesini engellemek amacıyla seyreltilmiş, daha sonra alümina ve Na₂O içeriğini belirlemek için kimyasal analizi yapılmıştır. İlk kısım deneylerde CaO'ın alümina ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiş ve %5' den % 7'ye kadar değişen CaO ilavesinin böhmitik boksitlerde % 55'ten % 90'a varan lineer bir artış yarattığı gözlenmiştir. Maksimum çözünürleştirme verimine, boksitin minerolojik bileşimine bağlı olarak optimum CaO miktarı ilavesiyle ulaşılmıştır. Boksit CaO ilavesiyle kalsiyum alüminat oluşmasından dolayı alümina eldesinde azalma olmasına rağmen, BaO ilavesinde çözünme süresince alümina kaybına sebep olan reaksiyonlar olmadığı için artış olmuştur. Kullanılan tüm katkı malzemeleri hem çözünürlüğü, hem de diaspore çözünme kinetiğini artırmıştır [3].

Bu konuda yapılan diğ er bir çalışmada da CaO , TiO_2 ve FeSO_4 gibi katkılar kullanılmıştır. Denemeler üç ayrı boksit numunesiyle, sıcaklığı kontrol edilebilen otoklavlarda, yukarıda söz konusu edilen çalışmaya benzer şekilde yürütülmüştür. Deneyler sonucunda, diasporitik boksitlerin   z n rleştirmesinin, boksit içinde bulunan Ti mineralleri ile alüminat çözeltisi arasındaki reaksiyonlardan dolayı önemli ölçüde etkilendiği görülmüştür. TiO_2 derişimi arttıkça diasporitik boksitlerin çözünme verimi düşmüştür. Bazı diasporik boksitler, Ti mineralleriyle reaksiyona girebilen özel mineraller içerdiklerinden dolayı Bayer prosesinde herhangi bir katkı malzemesi olmaksızın kolayca   z nd r lebilirler. Örneğin, demir bileşikleri TiO_2 ile reaksiyona girerek, ortamdaki Ti derişimini d ş rd klerinden dolayı alümina ekstraksiyon verimini artırmıştır [13].

Kar ly Solymer ve J zsef Z ldi'nin Bayer prosesinde kireç kullanımı üzerine yaptıkları çalışmalar sonucu vardıkları sonuç, kireç kullanımının boksitin yapısı ve kullanılan teknolojiyle büyük oranda ilişkili olduğu yönündedir. Bu yüzden optimum kireç kullanımı her tesis için teknolojik ve ekonomik veriler gözönünde bulundurularak belirlenmelidir. Optimal kireç tatbiki alümina üretim maliyetini düşürebilir [14].

Zhengzhou Hafif Metal Araştırma Enstitüsünde, diasporitik boksitlerde silis içeren bir mineral olan illitin Bayer prosesinin ön ısıtma adımındaki davranışları incelenmiştir. Deneyler $150\text{-}200^\circ\text{C}$, $200\text{-}260^\circ\text{C}$ 'de otoklavlarda gerçekleştirilmiştir. Karışım, 2 g illite, 50 ml çözündürme sıvısı ve bazı katkı malzemeleri karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Deneyler sonucunda illitin zamanla, 200°C 'in üzerindeki sıcaklıklarda Bayer   zeltisi içerisinde hızla çözüldüğü saptanmıştır. K_2O ve SiO_2 tersinir prosesi artırdığı ve reaksiyon adımlarını engellediği için illitin çözünmesi üzerinde negatif bir etkiye sahipken, CaO ilavesi hidrogarnet oluşumlarının sıvıdaki SiO_2 derişimini d ş rebilmesinden dolayı pozitif bir etkiye sahiptir [15].

Berlin Teknik  niversitesinde gerçekleştirilen bir diğ er çalışmada, boksitin mekanik-kimyasal muameleler esnasındaki çözünme davranışları üzerinedir. Bu çalışmada, dönme hızı 700-1300 dev/dak arasında değişen ve içerisinde 2 mm çaplı  elik bilyalar

bulunan bir karıştırmaalı bıalyalı değirmen kullanılmıştır. Çözündürme esnasında belirlenen zaman dilimlerinde numuneler alınarak analiz edilmiştir. Deneyler, kısa bir mekanik-kimyasal muamele sonrasında boksit içerisindeki alümina hidroksitlerin NaOH çözeltileri kullanılarak basınç altında özündürölmesinde, 90°C'de yüksek ekstraksiyon oranlarına erişilebileceğini göstermiştir. Deney sonuçları ayrıca, boksite CaO ilavesinin istenmeyen sodyum silikat oluşumlarını engellemekte etkili olduğunu göstermiştir [16].



BÖLÜM 3

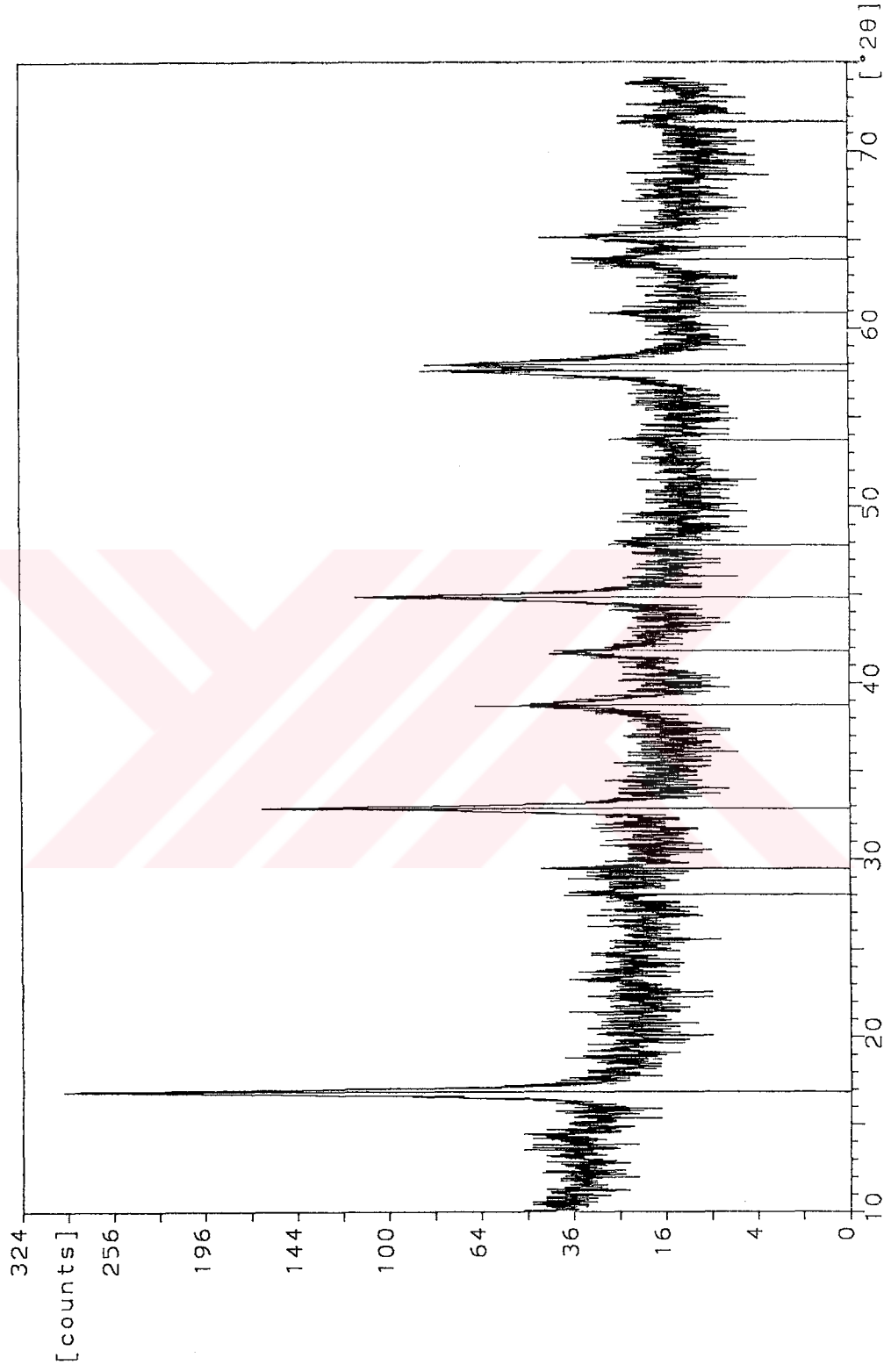
DENEYSEL TEKNİKLER VE ANALİTİK YÖNTEMLER

3.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler Ve Hazırlanması

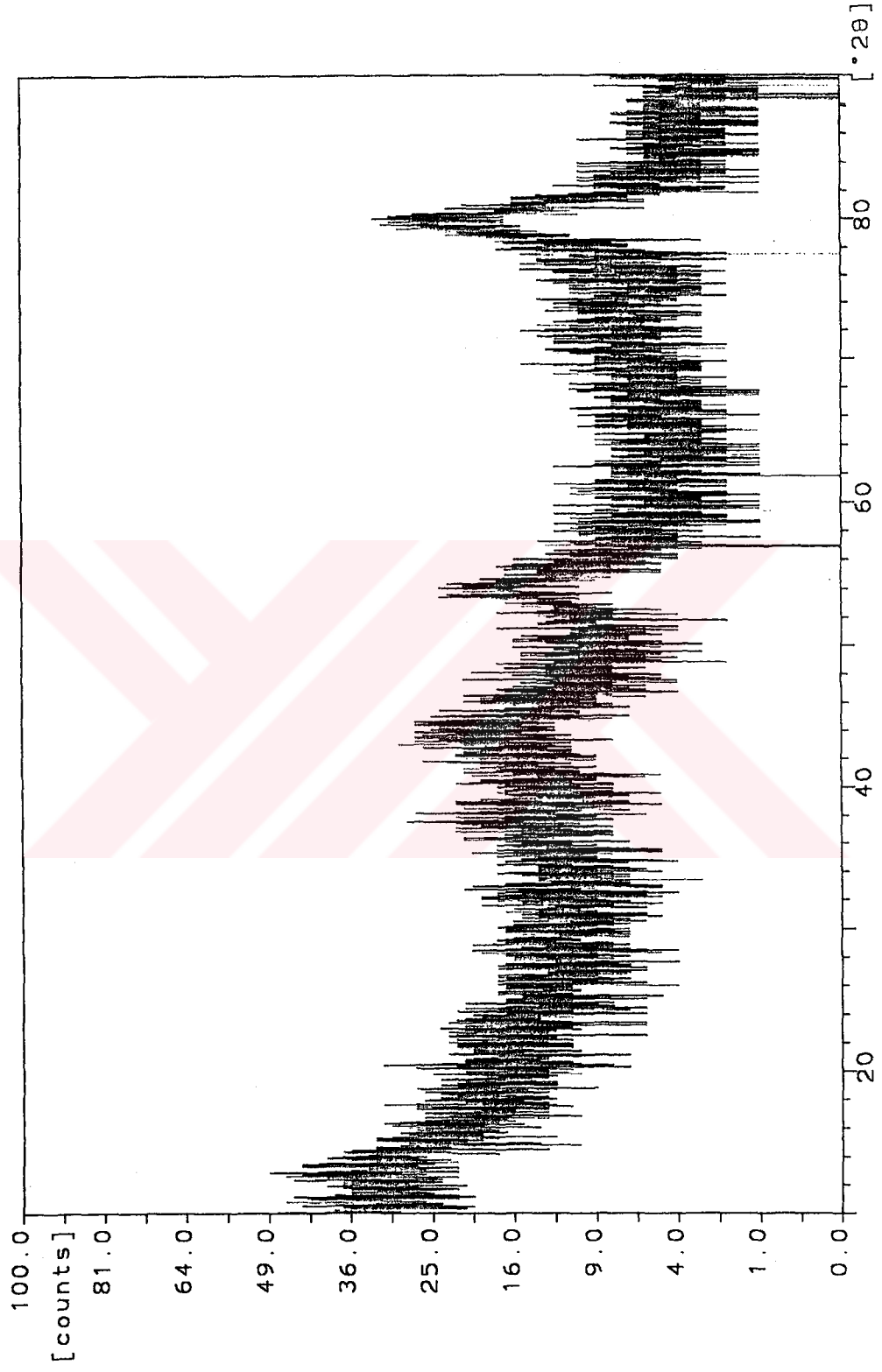
Deneylerde kullanılan boksit numunesi Etibank Seydişehir Alüminyum İşletmesi'nden temin edilmiştir. Etibank Seydişehir Alüminyum İşletmesi'nde cevher iki kademeli bilyalı değirmenlerde, geri dönen proses çözeltilisinin yeterli miktarı ile karıştırılarak kapalı çevrimde yaş öğütmeye tabi tutulmakta, 14 mikron üzeri en fazla % 4 ve 53 mikron altı en az % 75 olacak şekilde öğütme yapılmaktadır. Sadece kırma işleminden geçirilmiş olarak gelen boksit numunesi, cevherin tanecik boyutunun çözündürme işlemindeki önemli etkisi nedeniyle kademeli kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur. Kırma işlemi laboratuvarında çeneli kırıcıda gerçekleştirilmiş, daha sonra sırasıyla havan tipi öğütücüde ve atritörde öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan boksit numunesinin kimyasal bileşimleri ve öğütme sonundaki boyut dağılımları Tablo 3.1'de, X- Işınları kırınım diyagramı ise Şekil 3.1'de verilmektedir.

Deneylerde kullanılan Al_2O_3 bileşiği ise analitik saflıkta olup, susuz $\gamma-Al_2O_3$ yapısındadır. Bu numunenin tane boyut dağılımı da Tablo 3.1'de, X-Işınları kırınım diyagramı ise Şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.1 Boksit Numunesinin X-Işınları Kırınım Diyagramı



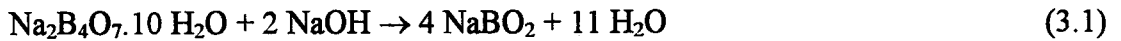
Şekil 3.2 γ - Al_2O_3 'in X-Işınları Kırınım Diyagramı

Tablo 3.1. Boksit Numunesinin Kimyasal Bileşimi, Boksit ve γ - Al_2O_3 Numunelerinin Boyut Dağılımı

Boksit		γ - Al_2O_3
Kimyasal Bileşimi , % ağı.	Boyut Dağılımı	Boyut Dağılımı
Al_2O_3 59.30	% 10 > 9.456 μm	% 10 > 78.40 μm
Fe_2O_3 17.78	% 25 > 6.971 μm	% 25 > 57.34 μm
TiO_2 2.40	% 50 > 5.231 μm	% 50 > 36.27 μm
CaO 0.63	% 75 > 4.329 μm	% 75 > 12.74 μm
SiO_2 6.55	% 90 > 3.686 μm	% 90 > 9.44 μm
CO_2 0.67	Spesifik Yüzey Alanı :	Spesifik Yüzey Alanı :
Nem 2.48	0.594 g/m^2	0.0824 g/m^2
Modülü 9.05		

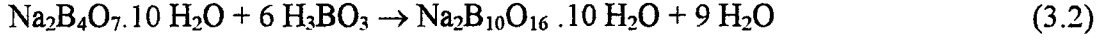
Tüm deneylerde gerekli derişimlerdeki boraks çözeltilerinin hazırlanmasında iki kez kristallendirilmiş saf boraks dekahidrat kristalleri kullanılmıştır. Saf boraks dekahidrat kristallerinin elde edilmesi için, ham boraks pentahidrat kristalleri 90-95°C’de doymun çözelti elde edecek şekilde saf suda çözülmüş ve içerdğı Ca^{+2} iyonlarının CaCO_3 halinde çökmesi için ağırlıkça % 1-2 oranında soda ilavesinden sonra çökme için yeterli süre bekletilmiştir. Tüm çözünmeyen katışkılar, çözeltilinin filtre presten geçirilmesiyle giderildikten sonra, berrak sıcak çözelti 25°C’ ye soğutularak boraks dekahidrat kristalleri elde edilmiştir. Ana çözeltiden ayrılan kristaller yeniden kristalizasyona tabi tutularak kalsiyum iyonu içermeyen saf kristaller üretilmiş ve 20°C’ de etüvde kurutularak deneylerde kullanılmıştır.

İstenen derişimde sodyum metaborat çözeltileri, saf boraks dekahidrat kristalleri ve analitik saflıkta sodyum hidroksit kullanımı ile,



reaksiyonuna göre ve istenen derişimde metaborat çözeltisi oluşturacak şekilde yeterli distile su ilavesiyle hazırlanmıştır.

Sodyum pentaborat çözeltilerinde boksit çözündürülmesinin incelendiği deneyler için, istenen derişimdeki sodyum pentaborat çözeltileri yine saf boraks dekahidrat kristalleri ve iki kez kristallendirilmiş saf, kuru borik asit kristallerinden



reaksiyon denklemine göre ve yeterli miktarda distile su ilavesiyle hazırlanmıştır.

3.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri

Deneylerde çözünme, çözeltilerde alüminyum derişiminin belirlenmesiyle izlenmiştir. Ayrıca kullanılan boraks, metaborat ve pentaborat çözeltileri de her deneyden önce analiz edilerek derişimleri belirlenmiştir. Bu analizlerde kullanılan analitik yöntemler aşağıda açıklanmaktadır.

Bor Analizi :

Boraks çözeltilerinin $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ derişiminin belirlenmesi için, oldukça kuvvetli bir baz olan borat iyonunun kuvvetli asitle titrasyonu yöntemi kullanılmıştır. Titrasyonun dönüm noktası pH 5.1 - 5.5 civarında olduğu için bu titrasyonlarda indikatör olarak metil oranj kullanılmıştır [17].

Metaborat ve pentaborat çözeltilerinde ise mannitol borat titrasyon yöntemi kullanılmıştır [17]. Bor analizi için en çok kullanılan bu yöntem mannitol varlığında borik asidin standart bir bazla titrasyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemin dayandığı temel ise zayıf bir asit olan ve normal olarak kuvvetli bir bazla titrasyonu mümkün olmayan borik asidin mannitol veya gliserin gibi polialkollerin varlığında poliborat kompleksleri oluşturarak asitlik kuvvetinin artmasıdır.

Al_2O_3 Tayini :

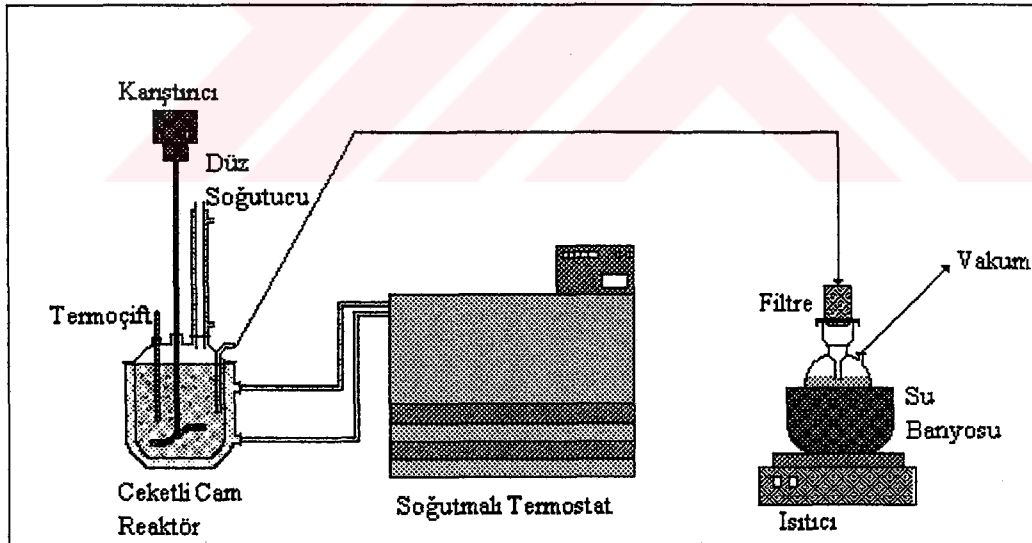
Alüminyum analizi, numunenin alüminyum içeriğinin eşdeğer miktarından daha fazla miktarda ilave edilen bilinen derişimdeki EDTA' nın fazlasının ZnSO_4 çözeltisi ile ksilenol oranj indikatörü varlığında geri titrasyonuna dayanır. Alüminyum iyonlarının

diğer birçok metalik element gibi etilendiamintetraasetik asit ile kompleks oluřturmasına dayanan bu yöntemde, EDTA ile reaksiyonun gerçekleřmesi için dūřuk pH ve yūysek sıcaklıklar gerektiğinden, numune pH' ı HCl ilavesiyle dūřurūlūp, kaynatıldıktan sonra sodyum asetat ilavesiyle pH 5-6 aralığına ayarlanarak geri titrasyon yapılır [18,19].

3.3 Deney Dūzeneği ve alıřma Yūntemi

Boksitin boraks ozeltelerinde, sodyum metaborat veya sodyum pentaborat ozeltelerinde ozūnūrlūğūnūn incelendiği deneyler, çalıřma sıcaklığına baėlı olarak sabit sıcaklıktaki karıřtırmalı bir cam reaktōr sisteminde veya ozūndūrme bombası da denilen teflon hazneli otoklavlarda gerçekleřtirilmiřtir.

şekil 3.3' de deneylerde kullanılan karıştırmalı reaktōr sisteminin basit bir şeması gōsterilmektedir.



řekil 3.3 Karıřtırmalı Reaktōr Sisteminin řematik Gōrūnūřū

Reaktōr sistemi esas olarak 1000 cm³ hacimli ceketli bir cam reaktōr, sıcaklık kontrolūnūn saėlanması için bir termostat sistemi ve bir vakumlu sūzme sisteminden oluřmaktadır. Reaktōrūn ısıtılması, termostat içinde istenen sıcaklıėa ısıtılan silikon yaėının reaktōr ceketinde devrettirilmesiyle, sıcaklık kontrolū ise ozelti içine

daldırılan Pt-100 termoelementin termostatin kontrol devresine bağlanmasıyla sağlanmıştır. Deneylerde yüksek sıcaklıkta buharlaşma kayıplarının önlenmesi için reaktöre bir geri soğutucu bağlanmış ve mekanik bir karıştırıcı ile karıştırılan reaktörde karıştırma hızı tüm deneylerde 275 dev/dak olarak sabit tutulmuştur.

Deneylerde kullanılan çözeltiler, gerekli reaktiflerin ve distile suyun reaktöre ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. Boraks çözeltilerinin derişimi ağırlıkça % 5-20 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pentaborat çözeltilerinin derişimi ağırlıkça %10-20 $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$, metaborat çözeltilerinin derişimi ağırlıkça % 10-50 NaBO_2 olmak üzere farklı çözelti derişimleriyle çalışılmış ve başlangıçtaki katı / sıvı ağırlık oranı % 5 olacak şekilde boksit veya $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ numuneleri ilave edilmiştir. Boksit veya $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ilavesinden sonra belli aralıklarla çekilen homojen süspansiyon numuneleri, soğuma nedeniyle boraks kristalizasyonunun önlenmesi için yaklaşık olarak 100°C' de bulunan bir su banyosu içerisine yerleştirilen numune kabına, sinter cam filtrelerden (porozite 4) vakum uygulanmasıyla hızlı bir şekilde süzölmüştür. Sıcak berrak çözeltilerden alınan belirli miktardaki analiz numuneleri ise distile su ile hemen belirli oranda seyreltilerek boraks kristalizasyonu olmaksızın alüminyum analizleri yapılmıştır.

Reaktörde yürütölen denemeler 3-5 saat arasında gerçekleştirilmiş, 1 saate kadar her 15 dakikada , 2.saate kadar her yarım saatte ve daha sonra her saatte numune alınmıştır.

Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen çözöndürme deneylerinde, 30 ml teflon hazneli paslanmaz çelik otoklavlar kullanılmıştır.

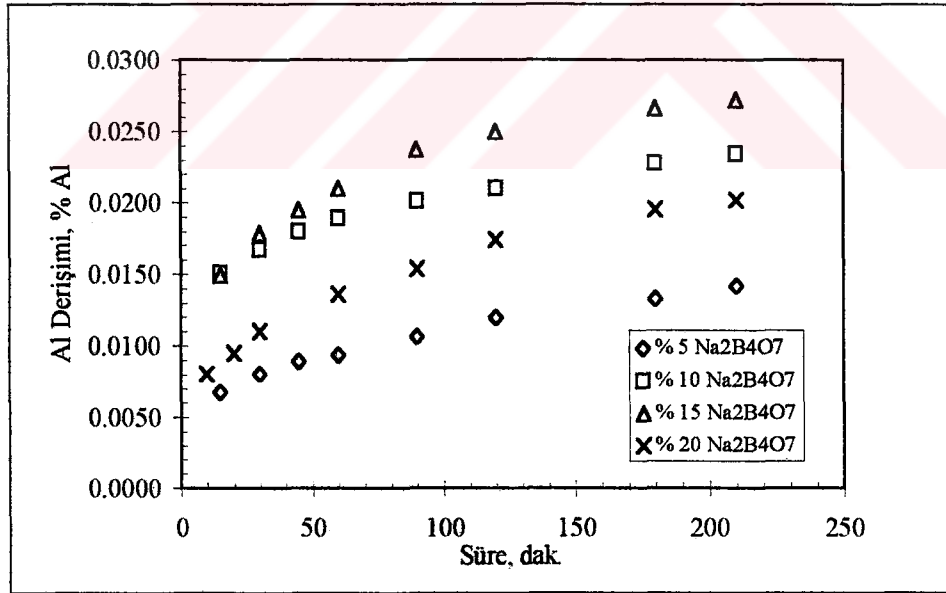
Bu denemelerde, yine değışen derişimlerde boraks çözeltilerinde boksit ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ' ün çözöndürölmesinin incelenmesi için, katı/sıvı ağırlık oranı yine % 5 olarak ayarlanmış ve çözelti için gerekli reaktifler, distile su ve boksit veya $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ numuneleri teflon hazneye ilave edildikten sonra otoklavlar kapatılarak gerekli deney sıcaklığındaki etövde değışen sürelerde bekletilmiştir.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 Boraks Çözeltilerinde γ - Al_2O_3 ' in Çözünmesi

Cam reaktörde 95°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen bu deneylerde, boraks çözeltisi derişimi ağırlıkça % 5, 10, 15, 20 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ olarak değiştirilmiş ve γ - Al_2O_3 'in çözünmesinin boraks derişimine bağı olarak derişimi incelenmiştir. Deneylerde karıştırma hızı 275 dev/dak., Al_2O_3 / Boraks çözeltisi oranı da ağırlıkça % 5 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Elde edilen deneysel sonuçlara göre çözeltinin alüminyum derişiminin zamanla derişimi Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1 Farklı Derişimli Boraks Çözeltilerinde γ - Al_2O_3 'in Çözünmesinin Zamanla Değişimi ($t = 95^\circ\text{C}$)

Şekil 4.1'den görüldüğü gibi, γ - Al_2O_3 'in boraks çözeltisinde çözünürlüğü, çözeltinin derişimine bağıdır. % 5 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'den %15 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözelti derişimine kadar γ -

Al_2O_3 'ün çözünürlüğü derişimle artmakta, ancak çözelti derişiminin % 20 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ye çıkmasıyla çözünürlükte azalma görülmektedir.

Şekil 4.1'de verilen deneysel verilerin değeriendirilmesi için,

$$R_D = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} = k \cdot \Delta C \quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilen genel çözünme eşitliği temel alınmıştır. Şekil 4.1'den görüldüğü gibi çözünürlük değeriilerinin çok düşük olması nedeniyle, kütle iletim katsayısı, k , sabittir. Deneylerde kullanılan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ miktarının da, çözünebilen miktara göre çok fazla olması nedeniyle çözünme yüzeyi A 'daki değışme de ihmal edilebilecek düzeydedir. Sabit hacimli sistemler için geçerli olan

$$dm = -V \cdot \rho \cdot dC \quad (4.2)$$

eşitliğinin 4.1 numaralı eşitlikte yerleştirilmesi ve V , A ve çözelti yoğunluğu ρ 'nun sabit olarak alınmasıyla 4.1 numaralı eşitlik

$$\frac{dC}{dt} = k' \cdot \Delta C \quad (4.3)$$

şekline dönüşmektedir. $\Delta C = C^* - C$ olduğuna göre

$$\frac{dC}{C^* - C} = k' \cdot dt \quad (4.4)$$

eşitliğinin $t = 0$ için $C = 0$ ve $t = t$ için $C = C_i$ sınır koşullarında integrasyonu ile

$$\ln \frac{C^*}{C^* - C_i} = k' \cdot t \quad (4.5)$$

eşitliği elde edilmiş ve deneysel verilerin kinetik değeriendirilmesinde kullanılmıştır.

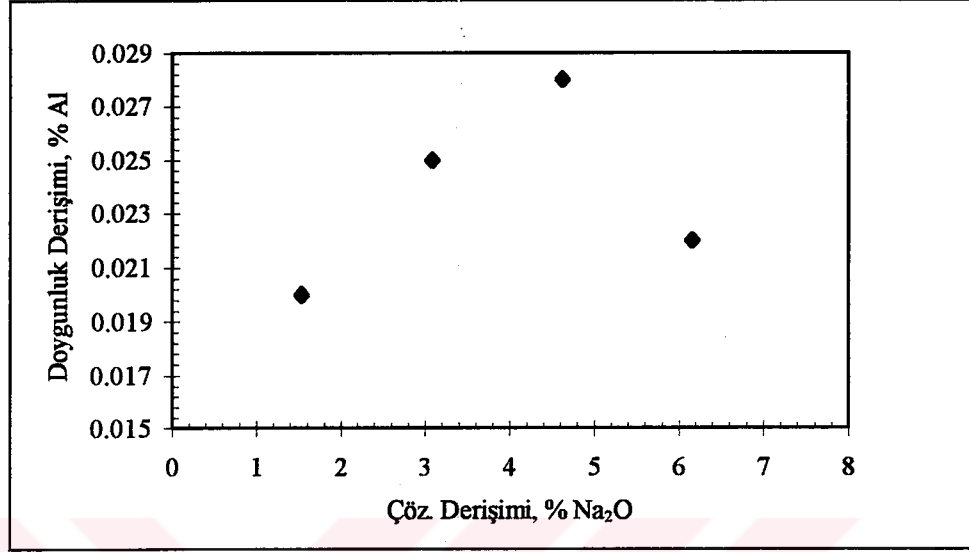
4.5 numaralı eşitliğe göre, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in boraks çözeltilerinde çözünme kinetiği değerlendirilmeleri Ek A.1 ile Ek A.4 arasında verilmektedir. 4.5 numaralı eşitliğe göre $\ln \frac{C^*}{C^* - C_i}$ 'nin zamana karşı grafiği, eğimi k' olan ve orijinden geçen bir doğru vermelidir. Ancak Ek A.1 - Ek A.4'deki grafiklerin incelenmesi, elde edilen doğruların belirli bir kayım değerine sahip olduğunu, yani $t = 0$ anında çözeltinin alüminyum derişiminin sıfırdan farklı bir değere sahip olduğunu göstermektedir.

Bu sonuç, Yavaşoğlu [20] ve Eren [21,22] tarafından yapılan kalsiyum bazlı minerallerin boraks çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelendiği çalışmalarda varılan, bu minerallerin boraks çözeltilerinde çözünmesinin difüzyon kontrollü normal çözünme mekanizmasından farklı olduğu ve komplekslenme derişimi olarak nitelenen bir derişime çok hızlı bir şekilde ulaşıldığı sonucuyla benzeşmektedir.

Yukarıda değinilen çalışmalarda kalsiyum için ayrıntılı bir şekilde gösterilen komplekslenme mekanizması, alüminyum içeren mineraller için de geçerli görünmektedir. Ayrıca borat iyonunun uygun metal iyonları ile kompleks oluşturduğu konusunda literatürde de bazı veriler yer almaktadır [23]. Shafer ve Sieverts'in [24], borik asit analizlerinde çinko, alüminyum, demir, nikel gibi kompleks oluşturma özelliği bilinen bazı metallerin girişim etkisi yaptığını ileri sürmeleri de, alüminyum içeren minerallerin borat içeren çözeltilerde çözünme mekanizmasının kalsiyum minerallerinde olduğu gibi komplekslenme mekanizmasını içerebileceği düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

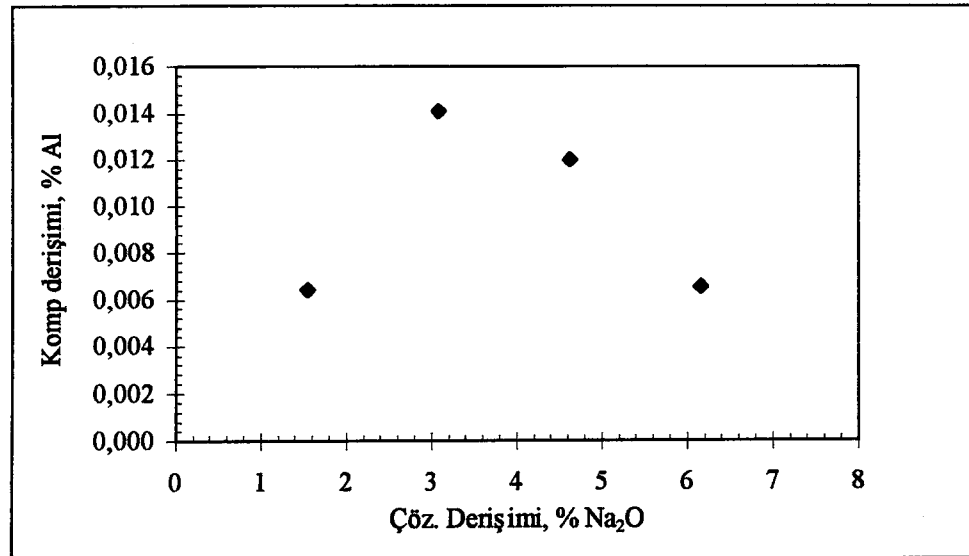
4.5 numaralı eşitliğe göre çözünme kinetiğinin değerlendirilmesi için, C^* , doyunluk derişiminin bilinmesi gerekmektedir. Ancak Şekil 4.1'de verilen çözünürlük eğrilerinden C^* değerinin doğrudan belirlenmesi, hem çalışılan çözündürme süreleri için bu değere ulaşamamasından, hem de süre daha uzun tutulduğunda bile, çözünme devam ederken bir takım kompleks alüminyum borat bileşiklerinin kalsiyumun probertit halinde çökmesine benzer şekilde çökebileceği de göz önüne alındığında mümkün olmamaktadır. Bu nedenle C^* değerleri deneysel verilerin 4.5 numaralı eşitlikle en yüksek korelasyonla uyduğu değerler olarak deneme-yanılma yöntemi ile

belirlenmiştir. Belirlenen bu doygunluk derişimleri, C^* , boraks çözeltisinin derişimine bağı olarak Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2 γ -Al₂O₃’in Boraks Çözeltilerinde Çözünmesinde Doygunluk Derişiminin Boraks Çözeltisi Derişimine Bağı Olarak Değişmesi

Bu düşünceler doğrultusunda deney sonuçlarının değerlendirilmesinden , farklı boraks derişimlerindeki çözeltilerde γ -Al₂O₃’in çözünmesi sırasında elde edilen komplekslenme derişimleri, C_o , belirlenmiş ve Şekil 4.3’de çözeltilerin Na₂O içeriğine karşı gösterilmiştir.

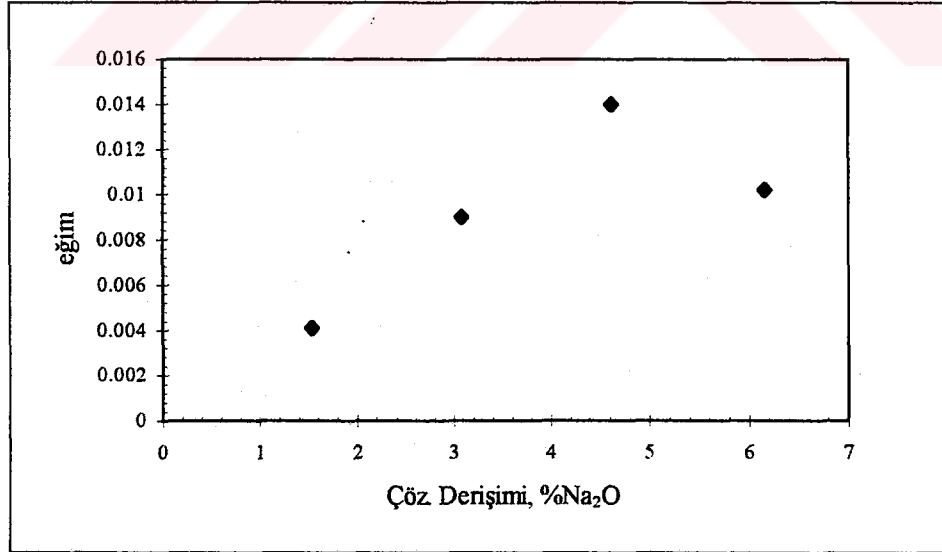


Şekil 4.3 γ -Al₂O₃’in Boraks Çözeltilerinde Çözünmesinde Komplekslenme Derişiminin Çözeltinin Na₂O İçeriğı ile Değişimi

Şekil 4.3'den görüldüğü gibi komplekslenme derişimi C_0 , çözeltinin boraks derişimine bağı olarak artmaktadır. Komplekslenme derişimi boraks çözeltisi derişiminin %5'den % 10'a kadar artmasıyla % 0.0064'den % 0.0141 değerine kadar artmaktadır.

Şekil 4.1'de verilen çözünürlük değerlerinin 4.5 numaralı eşitliğe göre değerlendirilmesiyle elde edilen ve Ek A.1- Ek A.4'de verilen grafiklerden, eğim değerleri (k') belirlenmiştir. Bu eğim değerleri, difüzyon kontrollü çözünme hız sabitinin (k), $\frac{A}{V \cdot \rho}$ ile çarpımıdır. Çözünme sırasında hacmin sabit olduğu, çözeltinin yoğunluk ve çözünen maddenin yüzey alanının değişiminin de ihmal edilebilecek düzeyde oldukları gözönüne alındığında, eğimlerdeki değişme çözünme hızındaki değişimin bir göstergesi olarak alınabilmektedir.

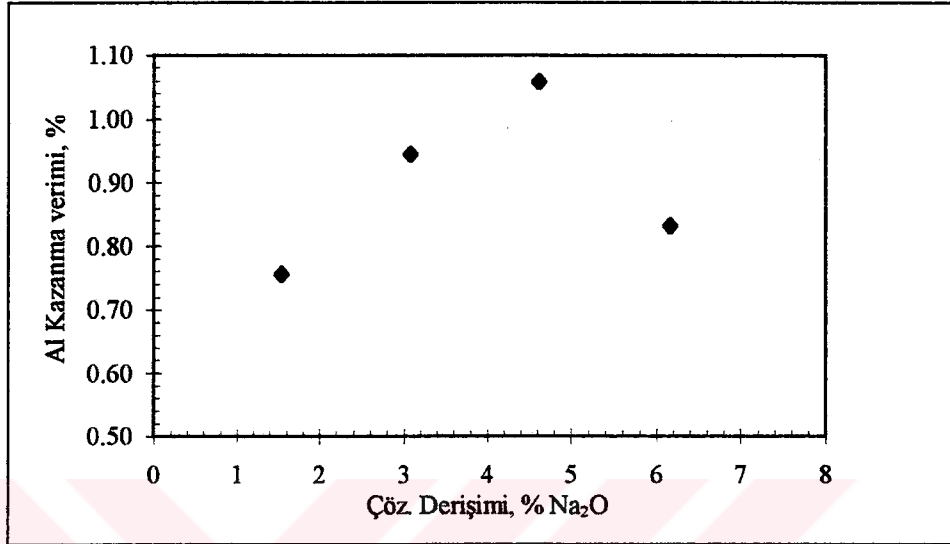
Şekil 4.4'de bu eğimlerin çözeltinin Na_2O derişimi ile değişimini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in boraks çözeltilerinde çözünme hızı % 15 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (% 4.62 Na_2O) derişimine kadar artarak 0.0140 değerine ulaşmakta, daha sonra ise düşmektedir.



Şekil 4.4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in Boraks Çözeltilerinde Çözünmesinde Çözünme Hız Sabitlerinin Çözelti Derişimine Bağlı Olarak Değişmesi

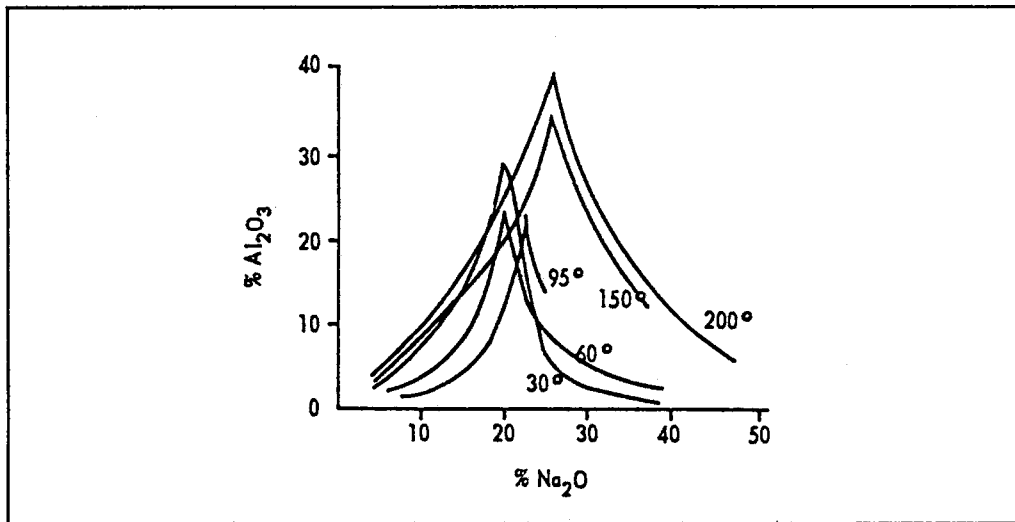
% 5'den % 20'ye kadar değişen derişimlerdeki boraks çözeltilerinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in çözünme veriminin çözelti derişimi ile değişimi Şekil 4.5'de verilmektedir. Bu

verimlerin hesaplanmasında, deneysel verilerden belirlenen doygunluk derişimleri temel alınmıştır. Bu nedenle verilen verim değeri çalışma koşullarında elde edilebilecek maksimum çözünme verimlerini göstermektedir.



Şekil 4.5 γ - Al_2O_3 Çözünme Veriminin Boraks Çözeltilisi Derişimi İle Değişmesi

Şekil 4.2’de verilen, doygunluk derişimlerinin boraks çözeltilisinin derişimine bağlı olarak değişmesi, literatürde Volf ve Kuznetsov tarafından Al_2O_3 - Na_2O - H_2O sistemi için verilen ve Şekil 4.6’da gösterilen çözünürlük eğrileri ile şekil olarak oldukça benzeşmektedir [25].



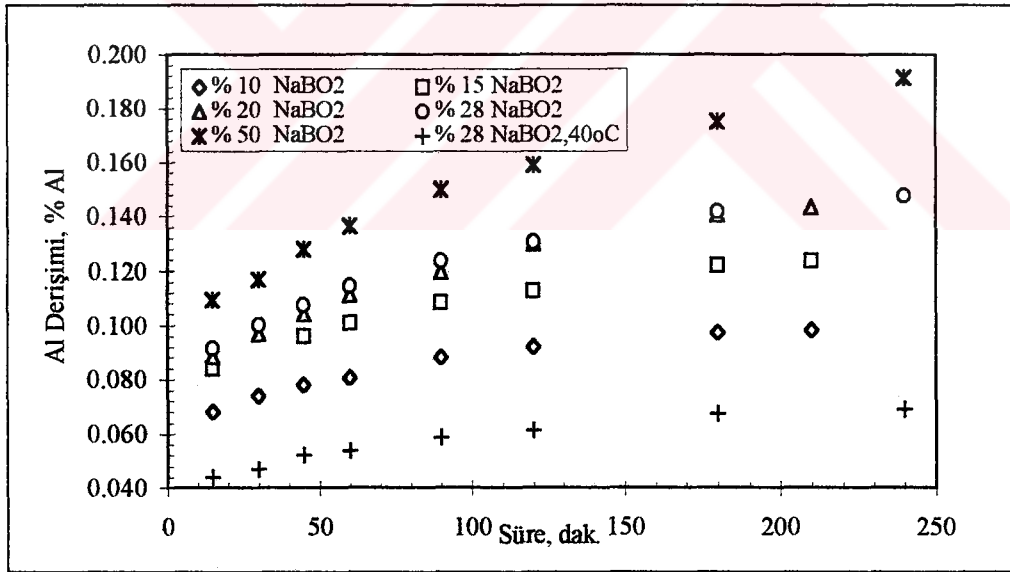
Şekil 4.6 Al_2O_3 - Na_2O - H_2O Sisteminde Farklı Sıcaklıklarda Çözünürlük Eğrileri

γ - Al_2O_3 için farklı derişimli boraks çözeltilerinde ve sabit sıcaklıkta (95°C) elde edilen doygunluk derişimi ve çözünme verimi değerleri, boraks çözeltilerinin γ - Al_2O_3 için uygun bir çözündürme ortamı olamayacağını göstermektedir.

4.2 Sodyum Metaborat Çözeltilerinde γ - Al_2O_3 'in Çözünmesi

Yine cam reaktörde ve 95°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen bu deneylerde de, karıştırma hızı ve Al_2O_3 / Çözelti ağırlık oranı Bölüm 4.1'de anlatılanlarla aynı olmak üzere sabit tutulmuştur. Çözünmenin sodyum metaborat değişimine bağlılığının incelenmesi amacıyla ağırlıkça % 10, % 15, % 20, % 28 ve % 50 NaBO_2 içeren sodyum metaborat çözeltileri kullanılmıştır.

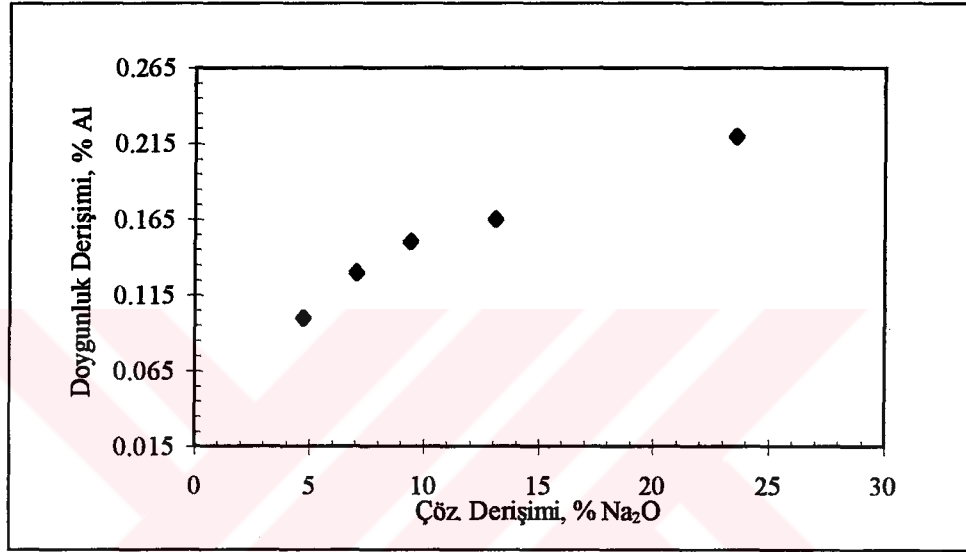
Elde edilen deneysel sonuçlara göre çözeltinin alüminyum derişiminin zamanla değişimini gösteren çözünürlük eğrileri Şekil 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4.7 γ - Al_2O_3 'in Sodyum Metaborat Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Çözünürlüğün Zamanla Değişimi ($t = 95^\circ\text{C}$)

Sonuçlardan görüldüğü gibi, sodyum metaborat çözeltisinin derişiminin artmasıyla çözünürlük değerleri de artmaktadır. Bu çözünürlük değerlerinin kinetik değerlendirilmesi de yine Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi 4.5 eşitliğinin kullanılmasıyla

yapılmış ve sonuçlar Ek B.1 ile Ek B.5 arasında verilmiştir. Eklerde verilen grafiklerden görüldüğü gibi, $\ln \frac{C^*}{C^* - C_i}$ 'nin zamana karşı değişimini veren doğrular yine orjinden geçmemektedir. Deneysel değerlerin, 4.5 eşitliği ile en yüksek korelasyonla uyum gösterdiği doygunluk derişimleri, C^* , belirlenerek Şekil 4.8'de sodyum metaborat çözeltisi derişimine bağlı olarak verilmiştir.

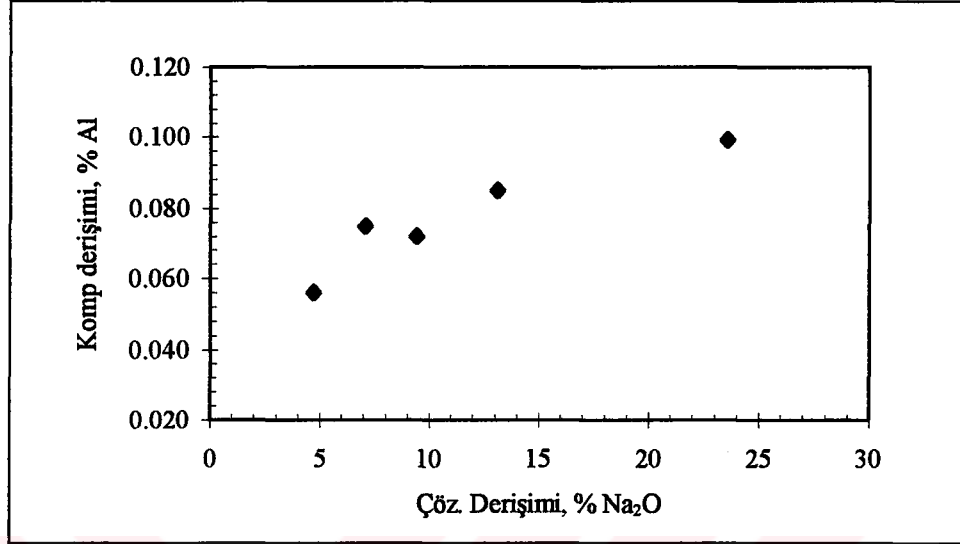


Şekil 4.8 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in Sodyum Metaborat Çözeltilerinde Çözünmesinde Doygunluk Derişiminin Çözelti Derişimine Bağlı Olarak Değişmesi

Sodyum metaborat çözeltilerinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in çözünürlüğü çözelti derişiminin % 10 NaBO_2 'den % 50 NaBO_2 'ye kadar artması durumunda, doygunluk derişimi de % 0.1'den % 0.22'ye kadar artmakta ve artma eğilimi devam etmektedir. Elde edilen değerlerin boraks çözeltilerinde elde edilenlerle kıyaslanması, aynı Na_2O yüzdesine sahip sodyum metaborat çözeltilerinde doygunluk derişiminin boraks çözeltilerinkinden yaklaşık dört kat daha fazla olduğunu göstermektedir.

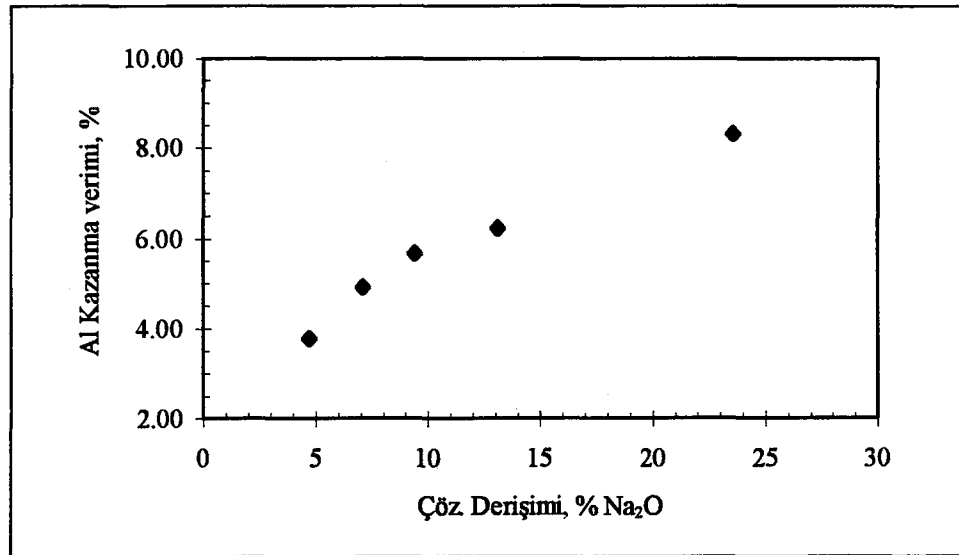
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in borat içeren çözeltilerde çözünürlüğü, borat bileşiğinin cinsine ($\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranına) dolayısıyla da çözeltinin pH değerine bağlı olarak değişmektedir. Şekil 4.9'da verilen, komplekslenme derişimlerinin çözeltinin Na_2O içeriği ile değişimini gösteren grafikten görüldüğü gibi, çözelti derişiminin artmasıyla komplekslenme derişimi de artmaktadır. Aynı Na_2O yüzdesine sahip çözeltilerdeki komplekslenme derişimi değerlerinin kıyaslanmasından, sodyum metaborat

çözeltilerinde bu değerin boraks çözeltilerine göre yaklaşık olarak 2.5 kat daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9 γ -Al₂O₃'in Sodyum Metaborat Çözeltilerinde Komplekslenme Derişiminin Çözelti Derişimi İle Değişmesi

Elde edilen çözünürlük değerlerinden görüleceği gibi γ -Al₂O₃'in sodyum metaborat çözeltilerinde çözündürülmesi de ancak düşük verimlerle gerçekleşmektedir. Şekil 4.10'da çözünme verimleri çözelti derişimine karşı gösterilmiştir.



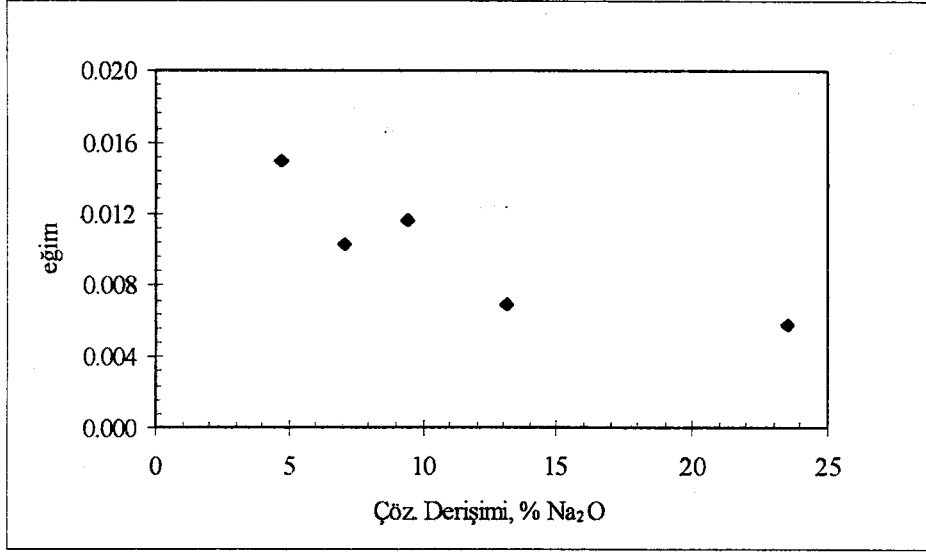
Şekil 4.10 γ -Al₂O₃'in Sodyum Metaborat Çözeltilerinde Çözünme Verimlerinin Çözelti Derişimi İle Değişmesi

Şekilden görüldüğü gibi çözünme verimi NaBO_2 derişiminin artmasıyla artmaktadır ve boraks çözeltisindeki verimlere kıyasla aynı Na_2O derişimi için verim 4 kat daha fazladır.

95°C 'de sodyum metaborat çözeltilerinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in çözündürülmesinden elde edilen çözeltilerin soğutulması yoluyla alümine çöküp çökmeyeceğinin kontrol edilmesi amacıyla, % 28 NaBO_2 içeren sodyum metaborat çözeltisinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in çözündürülmesi 40°C sabit sıcaklıkta incelenmiştir. Elde edilen çözünürlük değerleri Şekil 4.7'de 95°C deki çözünürlük değerleri ile birlikte verilmiştir. 40°C deki çözünürlük değerlerinin 4.5 numaralı eşitliğe göre değerlendirilmesinden elde edilen sonuçlar da Ek B.6'da verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, herhangi bir NaBO_2 kristalizasyonu olmaksızın, çözeltinin soğutulması ile, sodyum metaborat çözeltilerinde çözünmüş olan alüminyumun çöktürülerek çözeltiden ayrılması mümkündür. Ancak çöken katı fazın yapısının ne olacağını söylemek mümkün değildir. Çökme Al_2O_3 halinde olabileceği gibi alüminyum boratlar halinde de olabilir.

% 10 NaBO_2 'den % 50 NaBO_2 'ye kadar değişen çözelti derişimlerinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in çözünme hızı, yine boraks çözeltilerinde olduğu gibi $\ln \frac{C^*}{C^* - C_i}$ değerlerinin zamanla değişimini veren doğruların eğim değerlerinden belirlenebilir. Şekil 4.11'de bu eğim değerlerinin, çözelti derişiminin artmasıyla azaldığı görülmektedir.

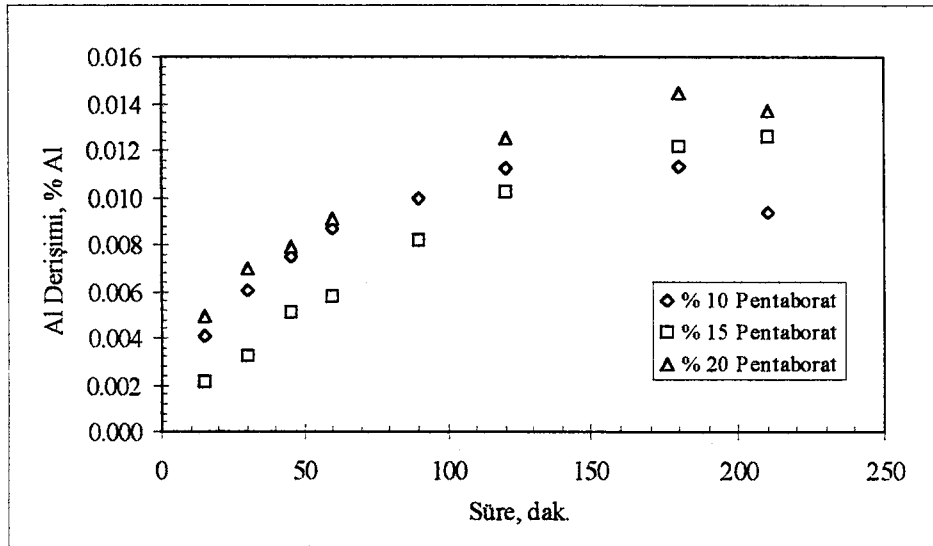
Sodyum metaborat çözeltilerinin derişiminin artmasıyla çözünme hızının azalmasının olası nedeni, derişimdeki artışın sodyum metaborat durumunda çözelti viskozitesini artırmasıdır.



Şekil 4.11 γ -Al₂O₃'in Sodyum Metaborat Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Çözünme Hız Sabitlerinin Çözelti Derişimine Bağlı Olarak Değişmesi

4.3 Sodyum Pentaborat Çözeltilerinde Al₂O₃'in Çözünmesi

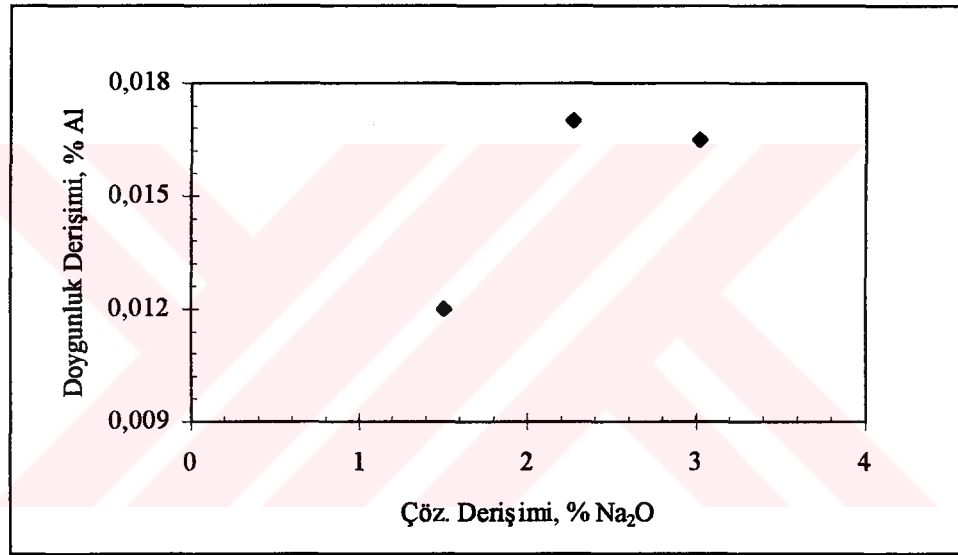
Bölüm 4.1 ve 4.2'de açıklanan deneylerle aynı şartlarda yürütülen bu deneylerde kullanılan sodyum pentaborat çözeltisi derişimleri % 10 Na₂B₁₀O₁₆, % 15 Na₂B₁₀O₁₆ ve % 20 Na₂B₁₀O₁₆ olarak değiştirilmiştir. Deneysel verilerden elde edilen çözünürlük eğrileri Şekil 4.12'de gösterilmektedir.



Şekil 4.12 γ -Al₂O₃'in Sodyum Pentaborat Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Çözünürlüğün Zamanla Değişmesi (t = 95°C)

Şekil 4.12'deki çözünürlük eğrilerine göre, boraks ve metaborat çözeltilerinde görünmeyen bir çökme olayı meydana gelmektedir. Genel eğilim olarak tüm çözelti derişimleri için, çözeltiye geçen alüminyum miktarı üç saate kadar artmakta ve sonra azalmaktadır. Bu durum, çözeltinin belli bir alüminyum derişiminden sonra alüminyum boratlarca doygunluk değerine ulaşıldığından, bu bileşiklerin çökmeye başladığını göstermektedir.

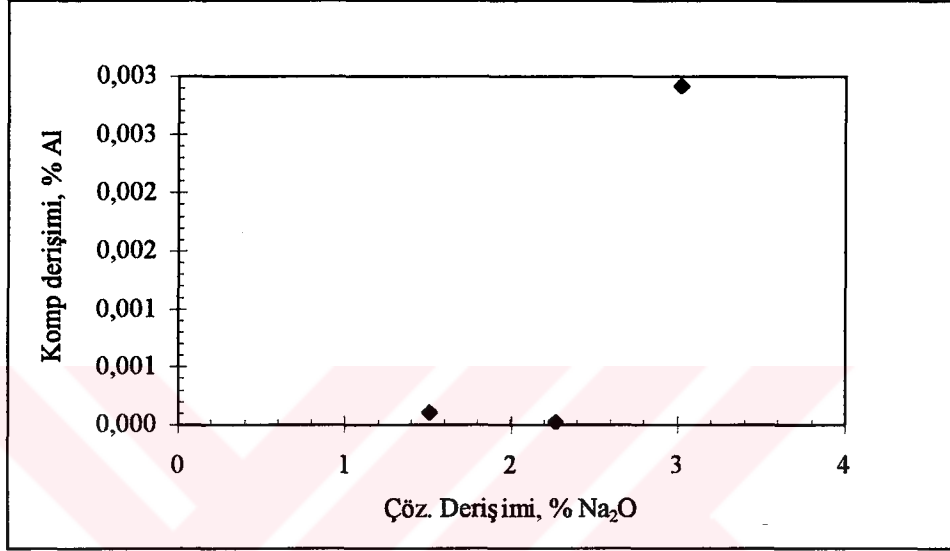
Şekil 4.13'de, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ için sodyum pentaborat çözeltilerinde deney koşullarında elde edilen doygunluk derişimleri yine çözelti derişimine bağlı olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.13 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in Sodyum Pentaborat Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Doygunluk Derişiminin Çözelti Derişimi İle Değişmesi

Şekilden görüldüğü gibi alüminyumlu bileşikler için doygunluk derişimi sodyum pentaborat çözeltilerinde de boraks çözeltilerindekine benzer şekilde çözelti derişiminin artmasıyla önce artmakta, sonra azalmaktadır. Ancak çözünürlükteki bu değişim, boraks ve sodyum pentaborat çözeltilerinde gözlenen değişime göre çok daha düşük seviyelerdedir ve deneysel hatalar çerçevesinde bu değişim ihmal edilebilecek düzeydedir. Bu doygunluk derişimlerinin, boraks çözeltilerinde ve sodyum metaborat çözeltilerinde elde edilenlerle kıyaslaması ise, sodyum pentaborat çözeltilerindeki çözünürlüğün en az olduğunu göstermektedir. % 1,5 Na₂O içeren sodyum pentaborat çözeltisinde 95°C'deki doygunluk derişimi, % 1,5 Na₂O içeren boraks çözeltisindeki derişimin yaklaşık yarısı kadar olmaktadır.

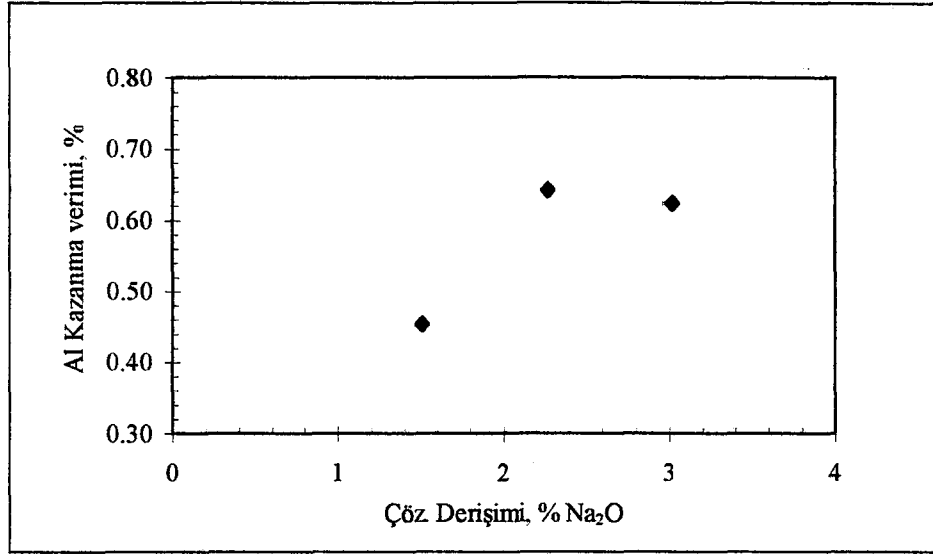
Şekil 4.12’de verilen çözünürlük verilerinin 4.5 numaralı eşitliğe göre değerlendirilmesiyle elde edilen sonuçlar Ek C.1 ile Ek C.3 arasında verilmektedir. Bu değerlendirmeler sonucunda sodyum pentaborat çözeltilerinde alüminyumlu bileşikler için elde edilen komplekslenme derişimlerinin, çözeltinin Na_2O içeriğı ile değışimi Şekil 4.14’de görölmektedir.



Şekil 4.14 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’in Sodyum Pentaborat Çözeltilerinde Çözündürölmesinde Komplekslenme Derişiminin Çözelti Derişimi İle Değışmesi

Şekil 4.14’den görölebileceğı gibi sodyum pentaborat çözeltilerinde alüminyum bileşikleri için komplekslenme derişimleri ihmal edilebilecek kadar düşüktür.

Şekil 4.15’de verilen çözündürme verimlerinin çözeltinin Na_2O derişimine bağılı olarak değışimini gösteren grafikten, verimin boraks ve metaborat çözeltilerine kıyasla oldukça düşük olduğı görölmektedir.

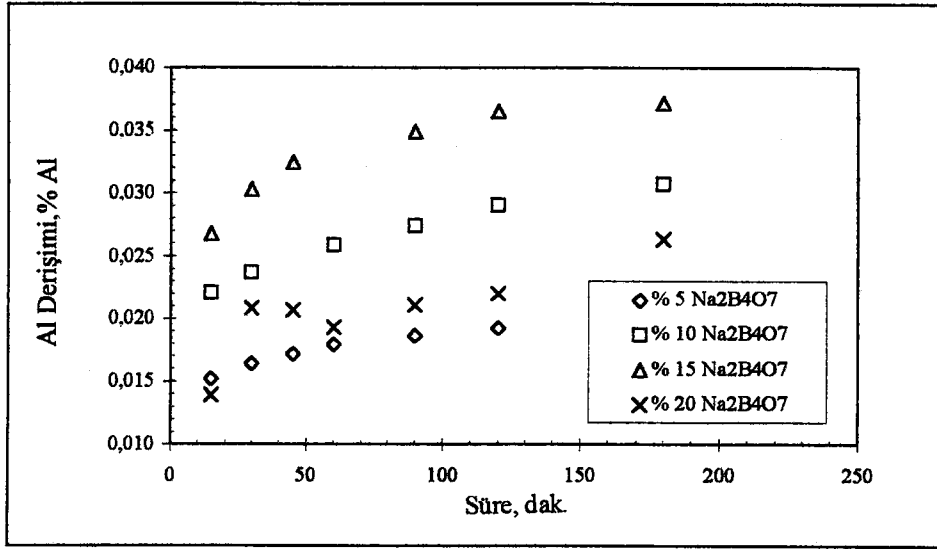


Şekil 4.15 γ - Al_2O_3 'in Sodyum Pentaborat Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Çözünme Veriminin Çözelti Derişimine Bağlı Olarak Değişimi

4.4 Boraks Çözeltilerinde Boksitin Çözündürülmesi

Bu deney gurubunda γ - Al_2O_3 'in boraks çözeltisinde çözünürlüğünün incelendiği deneylere eşdeğer deney koşullarında çalışılmış, bu kez boksit / boraks çözeltisi ağırlık oranı % 5 olarak alınmıştır. Boraks çözeltilerinin derişimleri % 5 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'den % 20 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ye kadar değiştirilmiştir. Şekil 4.16'da deney koşullarında, farklı derişimli boraks çözeltilerinde boksitin çözünürlük eğrileri gösterilmektedir.

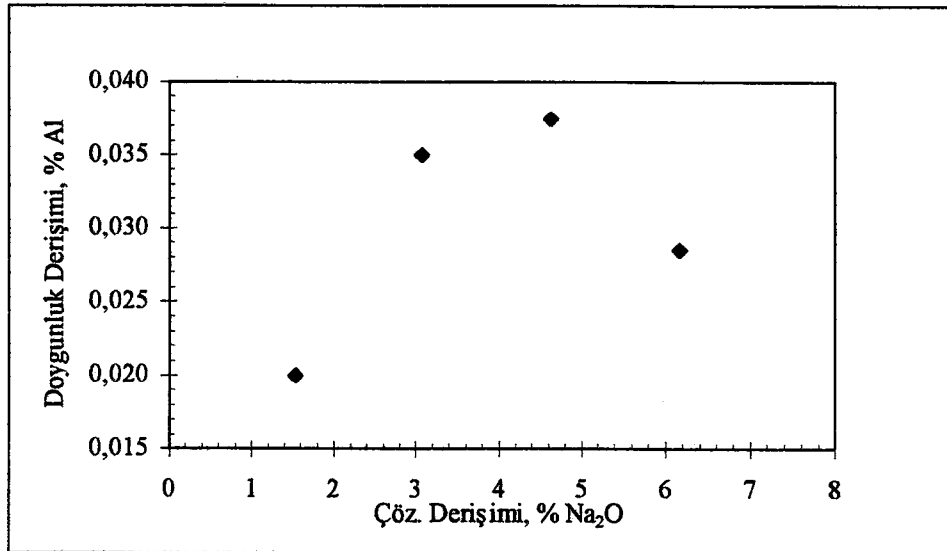
Şekil 4.16'da görüldüğü gibi, boksitin içerdiği alüminyumun boraks çözeltilerinde çözünmesinde, çözünürlük yine çözeltinin $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Çözelti derişiminin % 5'den % 15'e kadar artmasıyla çözünürlük artmakta ve γ - Al_2O_3 'de olduğu gibi, çözelti derişiminin % 20 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ye çıkmasıyla çözünürlük azalmaktadır. Bu durum Şekil 4.6'daki Volf ve Kuznetsov'un [25], Al_2O_3 - Na_2O - H_2O sistemi için verdikleri çözünürlük davranışıyla benzeşmektedir.



Şekil 4.16 Boksitin Farklı Derişimli Boraks Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Çözünürlüğün Zamanla Değişimi

Elde edilen bu çözünürlük verilerinin 4.5 numaralı eşitliğe göre değerlendirilmesi ise Ek D.1’den Ek D.4’e kadar verilmiştir.

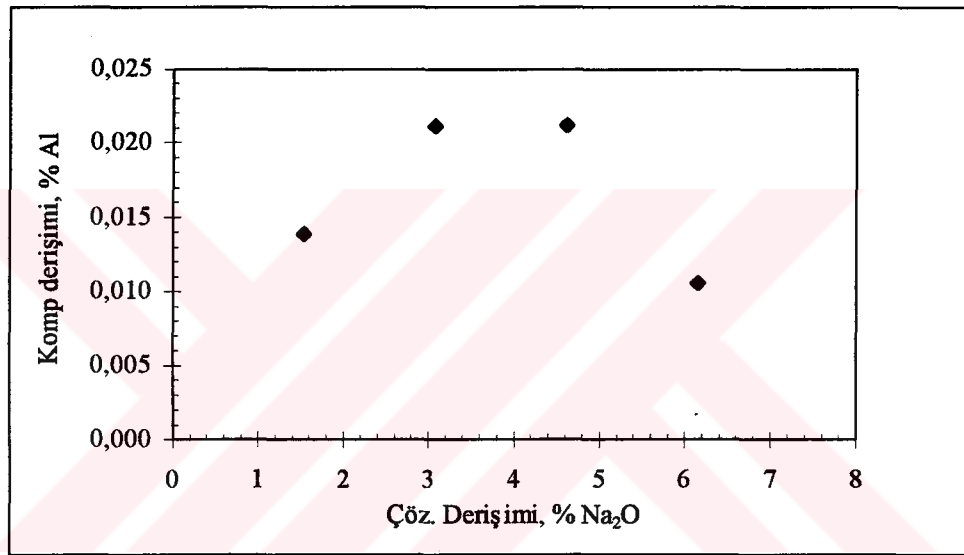
Boksitin boraks çözeltilerindeki doygunluk derişimleri yine bu kinetik değerlendirilmelerden elde edilmiş ve Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17 Boksitin Farklı Derişimli Boraks Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Doygunluk Derişiminin Çözelti Derişimine Bağlı Olarak Değişimi

Boksitin boraks çözeltilerinde çözündürülmesinde elde edilen doygunluk derişimleri, aynı derişimdeki boraks çözeltilerinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ için elde edilenlerden yaklaşık olarak 1.3 kat kadar daha fazladır. Bu durum hem sentetik $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in tanecik boyutunun boksitinkinden daha iri olmasından, hem de muhtemelen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in üretim sırasında kalsinasyondan dolayı yüzey özelliklerinin değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.18'de yine kinetik değerlendirmeler sonucu elde edilen komplekslenme derişimlerinin çözeltinin Na_2O içeriği ile değişmesi verilmektedir.

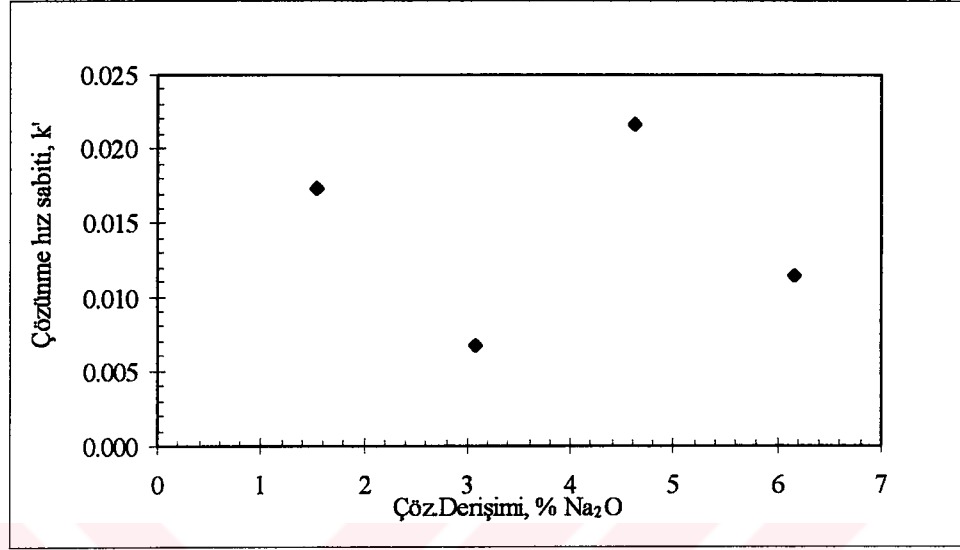


Şekil 4.18 Boksitin Farklı Derişimli Boraks Çözeltilerinde Komplekslenme Derişiminin Çözelti Derişimi İle Değişimi

Boksitin boraks çözeltilerinde çözünmesinde komplekslenme derişimleri aynı şartlarda $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ için elde edilen değerlerden 1.5 - 2 kat daha yüksektir. Çözünme mekanizmasının hem komplekslenme hem de difüzyon kontrollü olduğu dikkate alındığında, bu her iki mekanizmanın da çözündürülen katı maddenin fiziksel yapısına bağlı olduğu, komplekslenme ve doygunluk derişimlerinin farklılığından görülebilmektedir.

Boksitin boraks çözeltilerinde deney koşullarındaki çözünme hızının $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ için elde edilen çözünme hızlarıyla kıyaslanabilmesi amacıyla, yine $\ln \frac{C^*}{C^* - C_i}$ 'nin zamanla

değişimini gösteren doğruların eğim değerlerinin (k'), çözelti derişimi ile değişimi Şekil 4.19'da verilmektedir.



Şekil 4.19 Boksitin Farklı Derişimli Boraks Çözeltilerinde Çözünme Hız Sabitinin Çözelti Derişimine Bağlı Olarak Değişimi

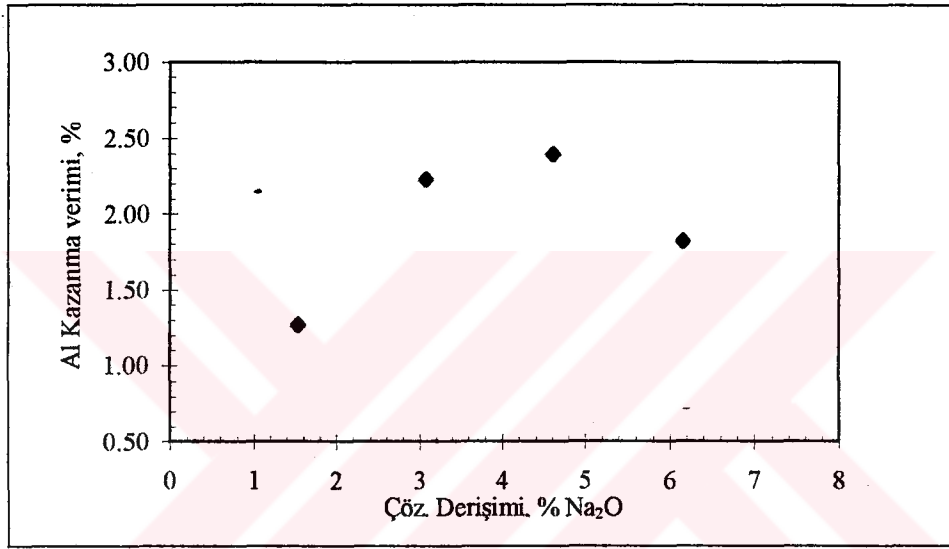
γ -Al₂O₃ ve boksit numunelerinin tanecik boyut dağılımları ve dolayısıya da spesifik yüzey alanları farklı olduğundan Şekil 4.19'da verilen eğim değerlerinin iki madde için çözünme hızlarının karşılaştırılmasında kullanılması mümkün değildir. Bu karşılaştırma için elde edilen k' (eğim) değerlerinin yüzey alanına, madde miktarları eşit olduğuna göre de spesifik yüzey alanına bölünmüş şekli kıyaslama için daha sağlıklı bir büyüklük verecektir.

Tablo 4.1'de hem γ -Al₂O₃ hem de boksit için spesifik yüzey alanlarının dikkate alınmasıyla hesaplanan çözünme hız sabitleri (k'/S) verilmektedir. Bu sonuçlara göre boksitin çözünme hızı γ -Al₂O₃'e göre daha düşüktür.

Şekil 4.20'de doygunluk derişimlerinin temel alınmasıyla hesaplanan çözüldürme verimleri boraks çözeltisinin derişimine bağlı olarak verilmektedir.

Tablo 4.1. γ - Al_2O_3 ve Boksitin Boraks Çözeltilerinde Çözünme Hız Sabitlerinin Kıyaslanması

Çözelti Derişimi, % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	γ - Al_2O_3		Boksit	
	k'	k'/S	k'	k'/S
5	0.0041	0.0497	0.0173	0.0330
10	0.0090	0.1092	0.0067	0.0127
15	0.0140	0.1699	0.0216	0.0412
20	0.0102	0.1239	0.0114	0.0217



Şekil 4.20 Boksitin Farklı Derişimli Boraks Çözeltilerinde Çözünme Verimini Çözelti Derişimi İle Değişimi

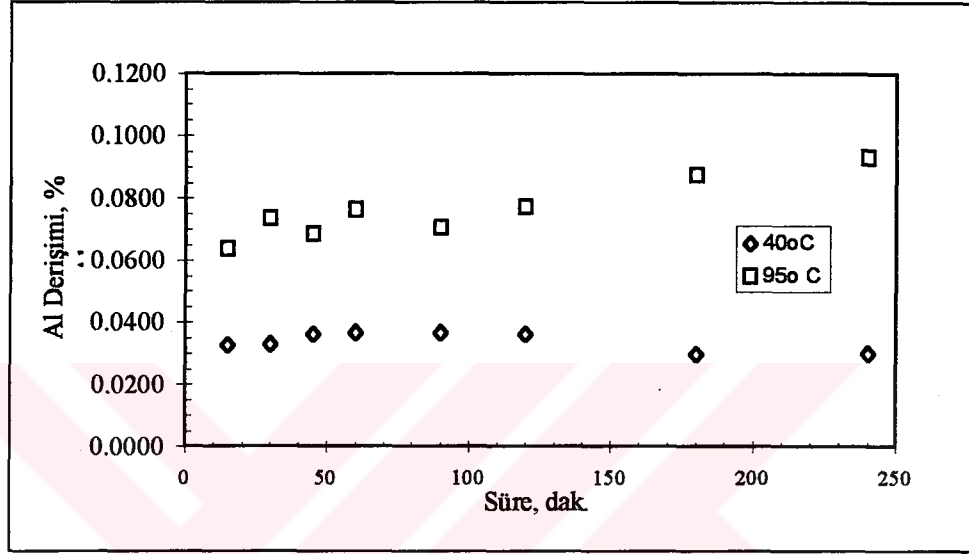
Boksit için çözünme verimi de aynı Na_2O içeriğine sahip boraks çözeltilerinde γ - Al_2O_3 'in çözünme veriminden yaklaşık iki kat daha yüksektir. Ancak, yine de boraks çözeltileri boksit cevherinin çözündürülmesi için iyi bir çözme ortamı sağlamamaktadır.

4.5 Boksitin Sodyum Metaborat Çözeltilerinde Çözündürülmesi

Boksitin sodyum metaborat çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelenmesi amacıyla, yine tüm deney koşulları γ - Al_2O_3 için olanlarla aynı olmak üzere sadece tek sodyum

metaborat çözeltisi derişiminde (ağ. % 28 NaBO₂) ve iki farklı sıcaklıkta (40°C, 95°C) deneyler yapılmıştır.

Şekil 4.21’de deneyler sonucunda elde edilen çözünürlük değerlerinin zamanla değişimi iki farklı sıcaklık için verilmektedir.



Şekil 4.21 Boksitin Sodyum Metaborat Çözeltilerinde Farklı Sıcaklıklarda Çözünürlüğün Zamanla Değişimi

Şekil 4.21’deki deneysel verilerin 4.5 numaralı eşitliğe göre değerlendirilmesinden elde edilen sonuçlar Ek E.1 ve Ek E.2’de verilmektedir. Şekil 4.21’de görüldüğü gibi NaBO₂ kristalizasyonu olmaksızın çözeltinin soğutulması ile sodyum metaborat çözeltilerinde çözünmüş alüminyumun çöktürülmesi mümkündür. γ -Al₂O₃’de olduğu gibi boksit durumunda da soğutmayla çöken katı fazın yapısının ne olacağını öngörmek mümkün değildir.

Şekil 4.21’e göre aynı metaborat derişiminde ve farklı sıcaklıklarda çözünürlük farkı olması sodyum metaborat üretimi sırasında alüminyum bileşiklerinin sodyum metaborat kristallerine karışacağını göstermektedir. Zira sodyum metaborat kristalizasyonu sırasında sıcaklık düşmesi yanında, sodyum metaborat içeriğinde de düşme olacaktır. Şekil 4.21’de 40°C’deki çözünürlük değerlerinden alüminyum bileşiklerinin önce çözündüğü, daha sonra çökme eğilimine geçtiği görülmektedir. Bu sonuç, çözünen alüminanın alüminyum boratça aşırı doymun hale geldiğini

göstermektedir. Ortamda herhangi bir aşırı kristali olmadığı için oldukça yavaş yürüyen bu olay, sodyum metaboratın sürekli kristalizasyonu sırasında, hem kristal varlığı hem de oluşan alüminyum boratların aşırı kristali görevi oynaması nedeniyle hızlanacaktır. Tüm bu sonuçlar, sodyum metaborat üretiminde başka bir önlem alınmadığı takdirde, kristal ürünün alüminyum boratlarca kirlenmesinin kaçınılmaz olduğunu göstermektedir.

Ek E.1 ve Ek E.2'den görüldüğü gibi boksitin ağırlık % 28'lik sodyum metaborat çözeltisinde çözündürülmesinde, hem doygunluk değişimi hem de komplekslenme değişimi sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır.

40 ve 95°C'deki çözünürlük hızlarını mukayese etmek için, doğrudan eğim değerlerini kıyaslamak doğru değildir. Zira, her iki durumdaki doygunluk ve komplekslenme değişimleri farklı olup, farklı itici güçler altında çözünmeye uğrarlar. Aynı bazda mukayese edebilmek için, eşitlik 4.5'e göre birim zamanda birim yüzeyden çözülen madde miktarını gözönüne almak gereklidir. Bu durumda çözünme hızının maksimum olduğu başlangıç koşulları gözönüne alınırsa, $k.(C^*-C_0)$ değerlerini mukayese etmek gereklidir. Bu bazda yapılan mukayesede, 95°C'deki maksimum çözünürlük hızının 40°C'dekinden yaklaşık % 29 civarında daha yüksek olduğu görülmüştür.

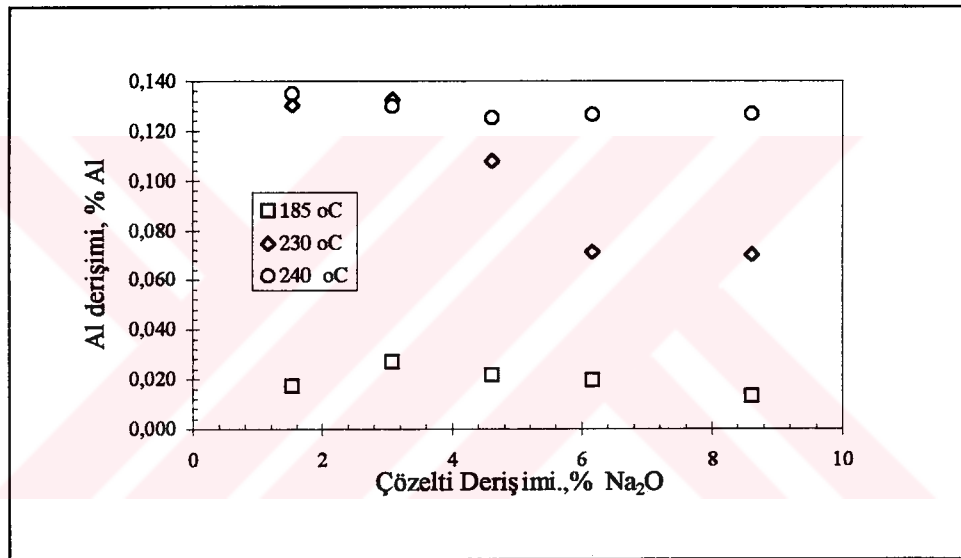
% 28'lik sodyum metaborat çözeltisinde, 95°C'de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve boksit için düzeltilmiş çözünme hız sabiti (k'/S) değerlerinin karşılaştırılması, yine boraks çözeltisinde olduğu gibi boksitin çözünme hızının daha düşük olduğunu göstermektedir.

4.6 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in Boraks Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Sıcaklığın Etkisi

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in farklı derişimli boraks çözeltisinde çözündürülmesi üzerinde sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan bu denemeler, atmosfere açık reaktörde 95°C'nin üzerine çıkılması mümkün olmadığından teflon hazneli paslanmaz çelik otoklavlarda gerçekleştirilmiştir.

Bu deneylerde, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / çözelti oranı reaktör denemeleriyle aynı olacak şekilde (ağ.%5) olarak sabit tutulmuştur. Çalışma sıcaklıkları 185-230 ve 240°C olarak alınmıştır. Boraks çözeltisi derişimleri de % 5'den % 28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ye kadar değiştirilmiştir. Deney süresi ise 2 saat olarak sabit tutulmuştur. Deney sonuçları Ek F.1'de verilmektedir.

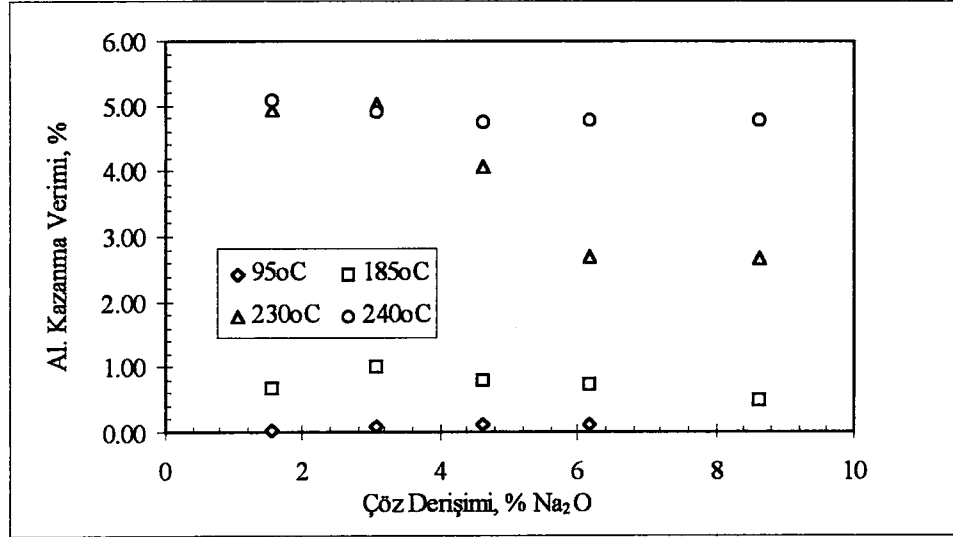
Şekil 4.22'de farklı sıcaklıklardaki çözünürlük değerlerinin boraks çözeltisi derişimi ile değişmesi gösterilmektedir.



Şekil 4.22 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in Boraks Çözeltilerinde Çözünmesinde Sıcaklığın Etkisi

Şekil 4.22'den görüldüğü gibi sıcaklığın 185°C'den 230°C'ye artmasıyla çözünürlük değerleri beklenildiği gibi önemli ölçüde artmaktadır. Otoklav deneylerinde de, çözünürlüğün çözelti derişimiyle değişmesi reaktör deneylerindeki benzerdir. Ancak, reaktör deneylerinde karıştırmanın da etkisiyle, bu tipi çözünürlük davranışı 95°C'de bile belirgin olmasına rağmen, otoklavlarda sadece 230 ve 240°C'lerde belirginleşmektedir.

Şekil 4.23'de otoklav çözündürme deneylerinde farklı sıcaklıklar için elde edilen çözündürme verimlerinin çözelti derişimi ile değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.23 Farklı Sıcaklıklarda Çözündürme Veriminin Çözelti Derişimiyle Değişmesi

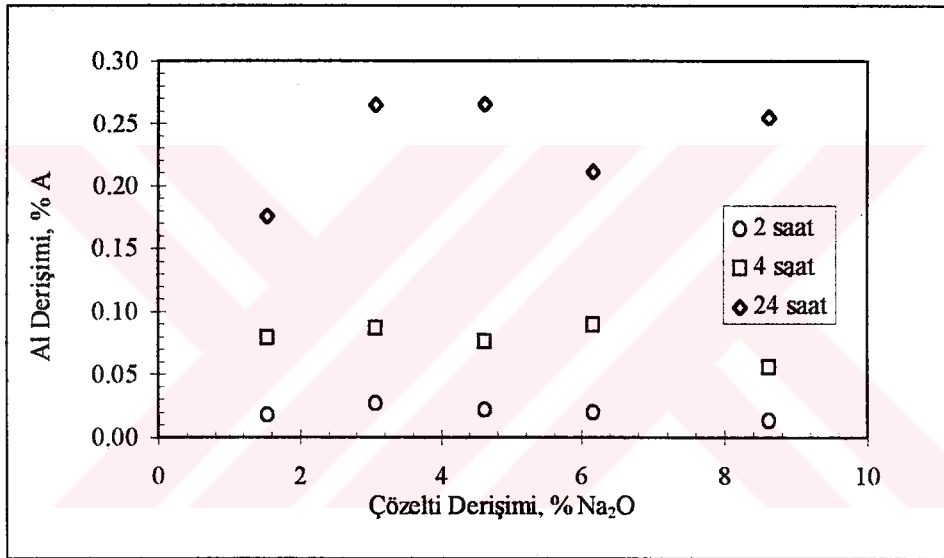
95°C’de reaktörde γ -Al₂O₃ için elde edilen çözündürme verimleri de Şekil 4.23’de karşılaştırma amacıyla verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi 95°C’de elde edilen çözündürme verimleri 185°C’de otoklavda elde edilen çözündürme verimleriyle hemen hemen aynıdır. Bunun nedeninin, daha yüksek sıcaklıkta olmasına rağmen, karıştırma olmaması nedeniyle otoklavdaki hidrodinamik şartlar olduğu açıktır. Sıcaklığın 230-240°C’ye yükseltilmesi çözündürme verimini yaklaşık 5 katı kadar artırmaktadır. Sonuç olarak, γ -Al₂O₃’in boraks çözeltilerinde çözündürme veriminin artırılması için, çözündürmenin karıştırmalı otoklavlarda yüksek sıcaklıklarda yapılması gereklidir.

Şekil 4.22’de görüldüğü gibi 230°C’de gerçekleştirilen deneylerde çözeltinin alüminyum içeriğinin zamanla azalışı, yine alüminyum boratların çökmesine işaret etmektedir. Yani çözelti, her durumda, alüminyum boratlarca aşırı doymun hale gelmiştir. Buna karşılık 240°C’de benzer eğilimin görülmemesi, alüminyum boratların çökmesinin kontrolsüz olduğunu göstermektedir. Bu şekil, γ -Al₂O₃’in boraklı çözeltilerde çözünmesinin Şekil 4.6’da gösterilen Al₂O₃-Na₂O-H₂O sisteminde görülen çözünürlük yapısında olduğunu göstermektedir.

4.7 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in Boraks Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Sürenin Etkisi

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in boraks çözeltilerinde çözündürülmesinde, sürenin etkisinin incelenmesi amacıyla, Bölüm 4.6'da açıklanan koşullara eşdeğer koşullarda çalışılmış, bu kez çözündürme sıcaklığı 185°C olarak sabit tutulup, çözündürme süresi 2,4 ve 24 saat olarak değiştirilmiştir. Deney sonuçları Ek F.2'de verilmektedir.

Şekil 4.24'de çözünürlük değerlerinin, farklı süreler için çözelti derişimi ile değişmesi gösterilmektedir.



Şekil 4.24 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in Boraks Çözeltilerinde Çözünürlüğünde Sürenin Etkisi ($t=185^\circ\text{C}$)

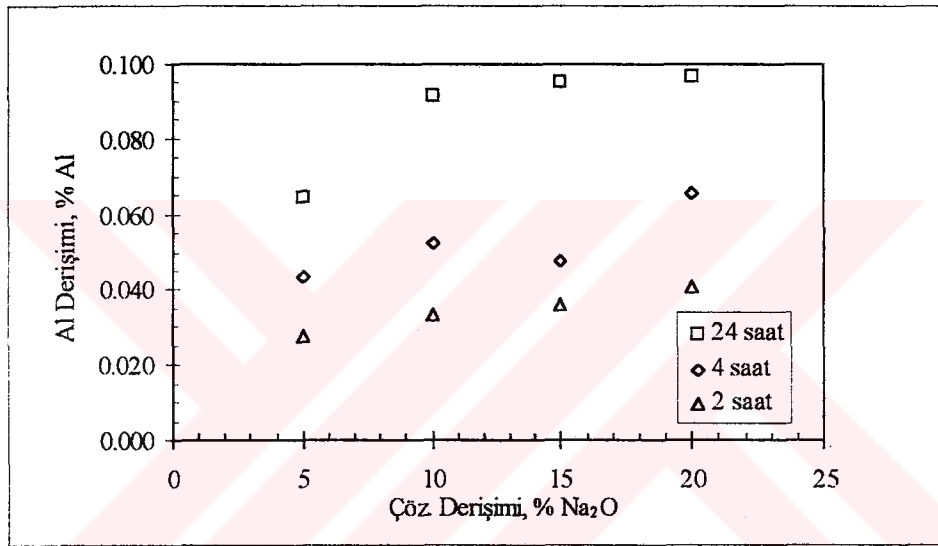
Şekil 4.24'den görüldüğü gibi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in çözünürlüğü çözündürme süresinin artmasıyla artmaktadır. Çözündürme süresinin iki kat artırılmasıyla, çözünürlük değeri yaklaşık olarak 4 kat artmakta, sürenin 12 kat artırılmasıyla ise 10 kattan daha fazla artmaktadır.

Çözündürme verimleri karıştırmasız otoklavlarda 185°C 'de, reaktörde 95°C 'de elde edilenlere kıyasla 4 saatlik süre için yaklaşık 3 kat, 24 saatlik süre için ise 10 kat fazladır. Çözündürme veriminin artırılması, çözündürmenin otoklavlarda karıştırılmalı

şartlar ve optimum sıcaklıklarda yapılmasıyla kabul edilebilir süreler içerisinde mümkün görülmektedir.

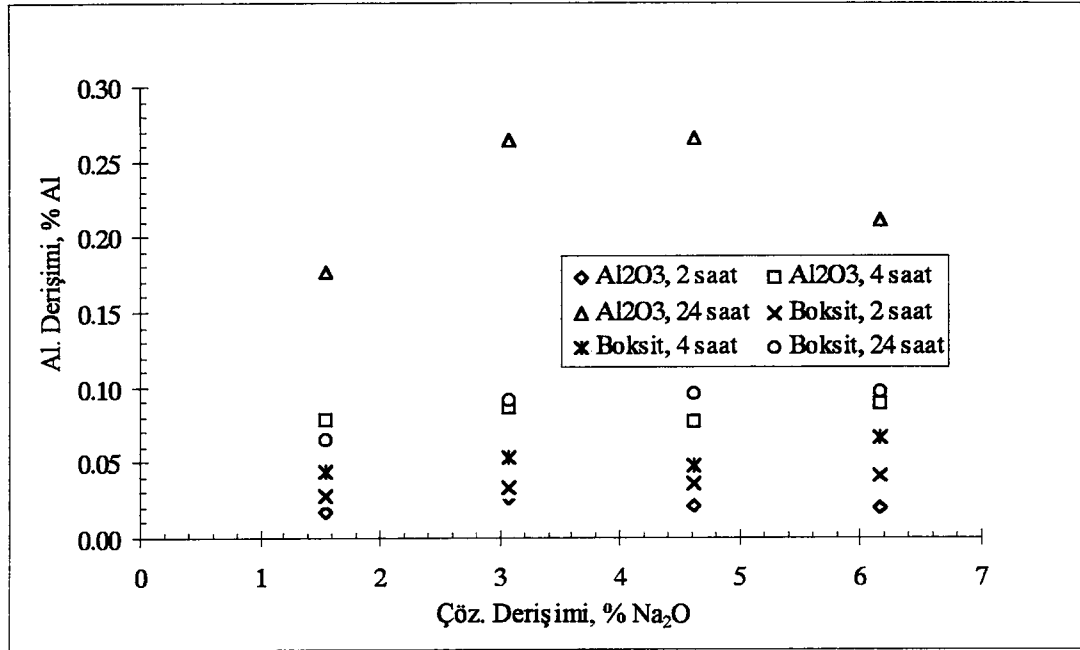
4.8 Boksitin Boraks Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Sürenin Etkisi

Boksitin değişen derişimlerdeki boraks çözeltilerinde 185°C'de otoklavlardaki çözünürlüğünün zamana bağlı olarak incelendiği deneylerin sonuçları Ek F.3'de verilmektedir. Şekil 4.25'de ise elde edilen sonuçlar grafiksel olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.25 Boksitin Boraks Çözeltilerinde Çözündürülmesinde Sürenin Etkisi
(t= 185°C)

Şekilden verilen çözünürlük değerlerinin aynı süreler ve aynı çözelti derişimleri için γ - Al_2O_3 'in çözünürlük değerleriyle kıyaslanması için Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26 γ -Al₂O₃ ve Boksitin Boraks Çözeltilerindeki Çözünürlük Değerlerinin Kıyaslanması (t= 185°C)

Şekilden görüldüğü gibi, bütün çözelti derişimleri için 2 saatlik çözündürme süresinde γ -Al₂O₃'in çözünürlüğü aynı şartlarda boksitin çözünürlüğünden daha fazladır. 4 saatte ise, γ -Al₂O₃'in çözünürlüğü boksitin çözünürlüğünden daha fazladır. 24 saatte ise γ -Al₂O₃'in çözünürlüğü boksitin çözünürlüğünden önemli ölçüde fazladır. 95°C'de karıştırmalı reaktörde gerçekleştirilen denemelerde ise 2 saatlik sürelerde, otoklavlardakine benzer şekilde γ -Al₂O₃'in çözünürlüğü boksitin çözünürlüğünden hep daha düşük çıkmaktadır. Spesifik yüzey alanları dikkate alındığında bu beklenen sonuçtur.

Şekil 4.26'da boksit ve γ -Al₂O₃'in çözünürlük değerleri arasındaki oldukça önemli farkın muhtemel nedeni, bu yüksek sıcaklıkta boksit içindeki diğer katışkıların da boraks içerisinde çözünürlüğünün artması ve daha sonra alüminyum içeren bileşikler halinde çökmesidir. Bu sonuç, Yavaşoğlu [20] tarafından gösterildiği gibi çözünme, başka bir katı fazla doygun hale gelme ve çökme şeklindeki gözlemlere uymaktadır. γ -Al₂O₃ durumunda, ortamda başka katışkılar olmadığı için, çökme söz konusu olmamakta ve bu nedenle çözünebilir alüminyum derişimi boksite göre oldukça artmaktadır. Bu durum, Bayer prosesi ile alümina üretimindeki alüminasilikat çökmelerine benzemektedir.

Bunun yanında, kullanılan deney sistemi ve numune alma yöntemi nedeniyle bazı farklılıklarda oluşmaktadır. Zira yüksek sıcaklık ve basınç altındaki otoklavın açılabilmesi için, otoklav sıcaklığının 100°C 'nin altına düşürm zorunluluğu vardır. Bu aradaki kontrolsüz sürede çözünürlüklerin sıcaklıkla farklılaşmaları nedeniyle çökmeler de olabilir. Şekil 4.24'deki dalgalanmalar bu tip etki nedeniyledir.

Şekil 4.26'da görülen diğer bir önemli özellik, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminde gözüken ve Şekil 4.6'da verilen çözünürlük davranışının $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanımında ve 24 saatlik deney sonucunda belirgin şekilde ortaya çıkmasıdır.

Elde edilen bu sonuçlara göre, bor tuzları kullanılarak boksitten Al_2O_3 üretimi hem çözünürlük değerlerinin düşük olması hem de diğer katışkıların çözündürülmesi aşamasında çökelmelere sebep olması nedeniyle muhtemel değildir.

Bu deneylerde teknolojik olarak yararlanılabilecek en önemli sonuç, tinkal cevherinden boraks tuzları üretiminde çözeltiye geçebilecek alüminyum miktarının zamana bağlı olduğu, bu çözeltiyle cevherdeki çözünmeyen maddelerin temas süresinin mümkün olduğunca düşük tutulması gerekir. Ancak, deneylerde kullanılan hammaddelerdeki alümina kaynağıyla, tinkal cevherindeki alümina kaynağı farklı olduğu için çözünme değerleri konusunda birşey söylemek mümkün değildir. Fakat, boraks çözeltisine geçen alümina belli bir değere çıktığı anda alüminasilikat çökmesiyle karşılaşmak mümkündür. Gerçekte, üretilen rafine boraks pentahidratta çözünmeyen katışkılar içerisinde 160 ila 600 ppm arasında Al_2O_3 görülmesi böyle bir çökmeye işaret etmektedir.

TOPLU SONUÇLAR

Boksit ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in borat iyonu içeren çözeltilerde çözünürlüğünün incelenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada elde edilen toplu sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in boraks çözeltilerinde çözünürlüğü çözeltinin derişimine bağılı olarak değişmektedir. %15 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeriğine kadar, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in çözünürlüğü artmakta, çözelti derişiminin daha fazla artırılmasıyla düşmektedir.
2. Deney koşullarında ulaşılabilir maksimum çözünürlük değerleri olan doygunluk derişimleri de benzer eğilim göstermektedir.
3. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in boraks çözeltilerinde çözünmesi, kalsiyumlu minerallerin boraks çözeltilerinde çözünmesine benzer olarak iki farklı mekanizmanın aynı anda yürümesiyle gerçekleşmektedir. Komplekslenme ve difüzyon kontrollü mekanizmalar şeklinde tanımlanan bu mekanizmalardan ilki, özellikle çözünmenin ilk aşamasında baskın olarak gerçekleşmektedir.
4. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in deney koşullarındaki ($t=95^\circ\text{C}$, 275 dev/dak karıştırma hızında, Al_2O_3 /çözelti oranı: ağı %5) komplekslenme derişimlerinde yine çözeltinin derişimine bağılı olarak önce artmakta ve sonra azalmaktadır. Bu değerler % 5 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltide % 0.0064 iken, %15 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltide %0.141 olmaktadır.
5. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün boraks çözeltilerindeki çözünme hızı ve de çözünme verimleri, doygunluk ve komplekslenme derişimlerinin değişimine paralel bir davranış göstermektedir.
6. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ için farklı derişimli boraks çözeltilerinde 95°C sıcaklıkta ulaşılabilen maksimum çözünme verimleri %1.1 gibi oldukça düşük bir değer olduğundan boraks çözeltileri uygun bir çözme ortamı olarak görülmemektedir.
7. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in sodyum metaborat çözeltilerinde çözünürlüğü de yine çözelti derişimine bağılı olarak değişmektedir. Çalışılan sodyum metaborat derişimleri için (ağı. %10-%50 NaBO_2) çözünürlük, çözeltinin NaBO_2 içeriğinin artmasıyla sürekli bir artış göstermektedir.
8. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in sodyum metaborat çözeltilerinde çözünmesinde doygunluk derişimi ve komplekslenme derişimleri de çözelti derişiminin artmasıyla artmaktadır. Sodyum metaborat çözeltilerindeki doygunluk derişimi ve komplekslenme derişimi aynı Na_2O yüzdesine sahip boraks çözeltilerindekinden sırasıyla yaklaşık olarak 4 ve 2.5 kat daha yüksektir.
9. Sodyum metaborat çözeltilerinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in çözünme hızı boraks çözeltilerindekinden farklı olarak çözelti derişiminin artmasıyla azalmaktadır. Bunun

nedeni sodyum metaborat durumunda derişimdeki artışın çözelti viskozitesini çok artırmasıdır.

10. Sodyum pentaborat çözeltilerinde ise γ - Al_2O_3 'in çözünürlüğü çözelti derişiminden boraks ve metaborat çözeltilerindekinin aksine çok fazla etkilenmemektedir. Ancak yine de, boraks çözeltilerindekinin benzer olarak doygunluk derişimi çözelti derişiminin artmasıyla önce artmakta sonra azalmaktadır.

11. γ - Al_2O_3 'in sodyum pentaborat çözeltilerindeki komplekslenme derişimleri ise ihmal edilebilecek kadar küçüktür.

12. γ - Al_2O_3 'in borat iyonu içeren çözeltilerdeki çözünürlüğü, bor bileşığının kimyasal yapısına ($\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranına) dolayısıyla da pH'a bağlı olarak değişmekte, en yüksek çözünürlük $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranı 2 olan sodyum metaborat çözeltilerinde elde edilmektedir. Ancak genel olarak her üç bileşik de γ - Al_2O_3 'in hidrotermal olarak çözündürülmesinde uygun görülmemektedir.

13. Çalışmanın amacı boksitten alümina üretiminde sodyum hidroksit yerine sodyum boratların kullanılabilirliğinin araştırılması olduğundan, boksit cevherinin farklı deşimli boraks çözeltilerinde çözünürlüğü incelenmiş ve γ - Al_2O_3 ile elde edilen sonuçlara benzer olarak boksitteki Al_2O_3 çözünürlüğünün, çözelti derişiminin %5'den %15'e kadar artmasıyla arttığı daha sonra ise azaldığı gözlenmiştir.

14. Boksitin deney şartlarındaki doygunluk ve komplekslenme derişimi γ - Al_2O_3 'inkinden sırasıyla 1.3, 1.5-2 kat daha yüksektir. Bu durum boksit ve γ - Al_2O_3 'deki minerolojik fazların farklı olmasından ve tanecik boyutlarının farklılığından kaynaklanmalıdır.

15. Boraks çözeltilerinde çözünme durumunda, $\ln \frac{C^*}{C^* - C_i} - t$ doğrularının eğim değerlerinin spesifik yüzey alanına bölünmesiyle elde edilen düzeltilmiş eğim değerlerinin (k'/S), boksit ve γ - Al_2O_3 için kıyaslanması boksitin çözünme hızını normalde γ - Al_2O_3 'inkinden daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu durumun nedeni de cevherin yapısındaki katışkıların çözünme mekanizmasını etkilemesidir.

16. Boksitin sodyum metaborat çözeltilerinde çözündürülmesinde doygunluk ve komplekslenme derişimi sıcaklığın düşmesiyle düşmektedir. Çözünme hızı da 95°C 'de 40°C 'dekine göre yaklaşık %29 daha fazladır. Buna göre sodyum metaborat üretimi sırasında çözeltilerde bulunan alüminyum bileşiklerinin metaborat kristalizasyonunda hem soğuma nedeniyle hem de sodyum metaborat derişiminin azalmasından dolayı düşerek ürünün saflığını bozacaktır.

17. Metaborat çözeltilerinde de boksitin çözünme hızı γ - Al_2O_3 'e göre daha düşüktür.

18. Normal olarak sıcaklığın artması γ - Al_2O_3 'in boraks çözeltilerindeki çözünürlüğünü artırmaktadır. 95°C 'de karıştırmalı reaktörde elde edilen çözünme veriminin 185°C 'deki karıştırmaz otoklavda elde edilen verimlerle hemen hemen

aynı olması ilk komplekslenme derişimine ulaşıldıktan sonra doıgunluk derişimine ulaşmada difüzyon mekanizmasının daha etkin olduğunu göstermektedir.

19. Sıcaklığın 185°C'den 240°C'ye arttırılmasıyla çözünme verimi 5 kat artmaktadır. Sonuç olarak daha yüksek çözünme verimlerinin verilmesi için çözündürmenin karıştırmalı otoklavlarda yüksek sıcaklıklarda yapılması gereklidir.

20. γ - Al_2O_3 'in boraks çözeltilerinde 185°C'deki çözünürlüğü, çözündürme süresinin 2 saatten 24 saate kadar artırılmasıyla yaklaşık 10 kat artmaktadır.

21. Yüksek sıcaklık ve basınç altında borakslı ortamda alüminanın çözünürlüğünü arttırmak mümkünse de boksitten gelen küçük katışkılarının çökmeleri nedeniyle oluşturdıkları sınırlı etki tasarlanan prosesin yüksek sıcaklık ve basınç altında yürütülemeyeceğini göstermiştir.

22. Deneylerden teknolojik olarak yararlanılabilecek en önemli sonuç, tinkal cevherinden boraks tuzları üretiminde çözeltiliye geçebilecek alüminyum miktarının zamana bağlı olduğu, bu çözeltiliye cevherdeki çözünmeyen maddelerin temas süresinin mümkün olduğunca düşük tutulması gerektiğidir. Ancak, deneylerde kullanılan hammaddelerdeki alümina kaynağıyla, tinkal cevherindeki alümina kaynağı farklı olduğu için çözünme değerleri konusunda birşey söylemek mümkün değildir.

KAYNAKLAR

- [1] HUDSON, L.K., Alümina production, Production of Aluminium and Alümina, Critical Reports on Applied Chemistry, Vol. 20, A.R.Burkin (Ed.), John Wiley & Sons, p 11-46, Chichester (1987)
- [2] CHAMPAGNIE, A.M., DOUGLAS, P.L., and MALLICK, S.K., Effects of Caustic Concentration and Bauxite Composition On Economics of Bayer Alümina Plants, Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Vol 102, p 83-92, May-Aug(1993)
- [3] PASPALIARIS, I., and KARALIS, A., The Effect Of Various Additives On Diasporic Bauxite Leaching By The Bayer Process, Light Metal 1993, The Minerals, Metals & Materials Society, p 35-39, USA (1993)
- [4] ŞENTUNA, G., Alunit Cevherlerinin Borakslı Çözümlerle Çözündürülmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, (1985)
- [5] JARRETT, N., Process Description, Production of Aluminium and Alümina, Critical Reports on Applied Chemistry, Vol. 20, A.R.Burkin (Ed.), John Wiley & Sons, p 3-10, Chichester (1987)
- [6] ALP, A., Zonguldak Boksitlerinin Alümina Üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, (1990)
- [7] Kirk- Othmar Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 2, p 252 - 338, (4th Ed.), Interscience Publishers, (1992)
- [8] KOZA, G., Zonguldak (Kokaksu) Bölgesi Boksitlerinden Alümina üretim Parametrelerinin Saptanması ve Ekonomik Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Matbaası, (1985)
- [9] Türkiye Alüminyum Envanteri, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları, No:181, Ankara (1980)
- [10] Alüminyum Hammaddeleri (Boksit), DPT VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Raporu, Ankara (1991)
- [11] HARBEN, P.W., The Industrial Minerals HandyBook II, Warwick Printing Company Lim., p 16-27, England (1995)
- [12] BARDOSSY, G., and ALEVA G.J.J., Lateritic Bauxites, Developments in Economic Geology 27, p 494-503, Amsterdam (1990)

- [13] SONG-QING, G., ZHONG-LIN, Y., and HUI-FANG, Z., Behaviour Of Some Additives In Bayer Digestion Process of Diasporic Bauxite, Light Metal 1993, The Minerals, Metals & Materials Society, p 27-33, USA (1993)
- [14] SOLYMEAR, K., and ZOELDI, J., Lime In The Bayer Process Present State and Future Trends, Light Metal 1993, The Minerals, Metals & Materials Society, p 185-194, USA (1993)
- [15] SONG-QING, G., ZHONG-LIN, Y., HUI-FANG, Z., TING-EN, Z., TIAN-XI, Y., and SHI-RUI, Z., Behaviour Of Illite In The Bayer Digestion Preheating Process of Diasporic Bauxite, Light Metal 1992, The Minerals, Metals & Materials Society, p 109-112, (1991)
- [16] PAWLEK, F., KHEIRI, M.J., and KAMMEL, H.C.R., The Leaching Behaviour Of Bauxite During Mechano-Chemical Treatment, Light Metal 1992, The Minerals, Metals & Materials Society, p 91-95, (1991)
- [17] BRAMAN, R.S., Boron Determination, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, F.D. Snell, L.C. Hilton (Eds), Interscience Publishers, New York, Vol.7, pp 384-423 (1968)
- [18] Standart Methods of Chemical Analysis, Volume1, (6th Ed.), The Elements, Chapter 2, p 55, N.Howell Furman (Ed.), D. Van Nostrand Company, New York (1962)
- [19] MERCK, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, p 20, Darmstadt (1982)
- [20] YAVAŞOĞLU, N., Tinkal Cevherinden Boraks Tuzları Üretiminde Safsızlık Davranışları ve Giderilmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, (1993)
- [21] YAVAŞOĞLU, N., EREN, B., GÜRBÜZ, H., and BULUTÇU, A.N., Dissolution Behaviour of Calcium Minerals In Boraks Solutions, 13 th Symposium on Industrial Crystallization Proceedings, Vol.1, p 224-269, Toulouse France, Sept 16-19 (1996)
- [22] EREN, B., Kalsiyum Bazlı Minerallerin Boraks Çözeltilerindeki Çözünme Mekanizması ve Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, (1996)
- [23] NIES, N.P., CAMPBELL, G.W., Inorgonic Boron-Oxygen Chemistry, Boron, Metallo-Boron Compound and Borates, R.M. Adams (Ed.), Interscience Publisher, New York (1964)
- [24] SCHAFER, H., SIEVERTS, A., Z. Anal. Chem., 121, 161 (1941), Chem. Abstr., 35, 5062 (1941)

- [25] VOL'F, F.V., KUZNETSOV, S.I., The System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, Solubilities Inorganic and Metal-Organic Compounds, Vol. 2, (4th Ed.), p 806, W.F.Linke, A.Siedel (Eds.), American Chemical Society, Washington D.C. (1965)



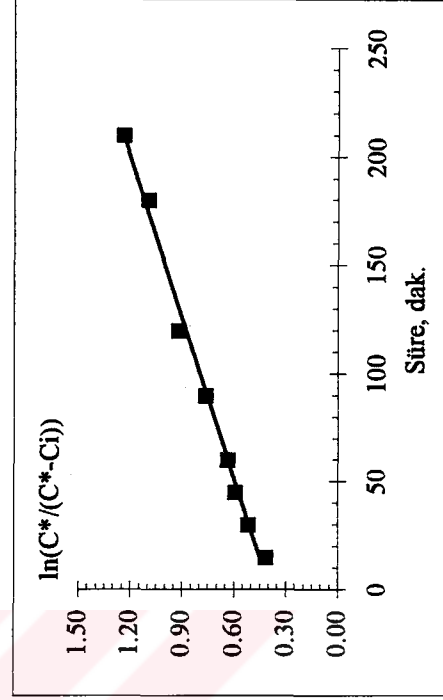
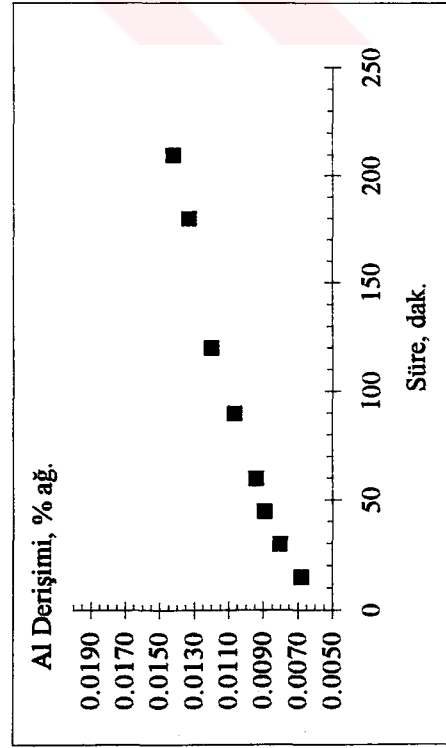
EK A

Ek A.1

Deney No : 1
 Çözelti Derişimi : % 5 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
 Al_2O_3 / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	$\ln(C^*/(C^*-Ci))$	eğim
15	0.0068	0.0132	1.5110	0.4128	0.0041
30	0.0080	0.0120	1.6677	0.5114	kayım
45	0.0089	0.0111	1.8018	0.5888	0.3875
60	0.0094	0.0106	1.8825	0.6326	korelasyon
90	0.0106	0.0094	2.1340	0.7580	0.9966
120	0.0120	0.0080	2.4963	0.9148	C_0
180	0.0133	0.0067	2.9765	1.0907	0.0064
210	0.0142	0.0058	3.4483	1.2379	Verim
					0.76

C*: % 0.02

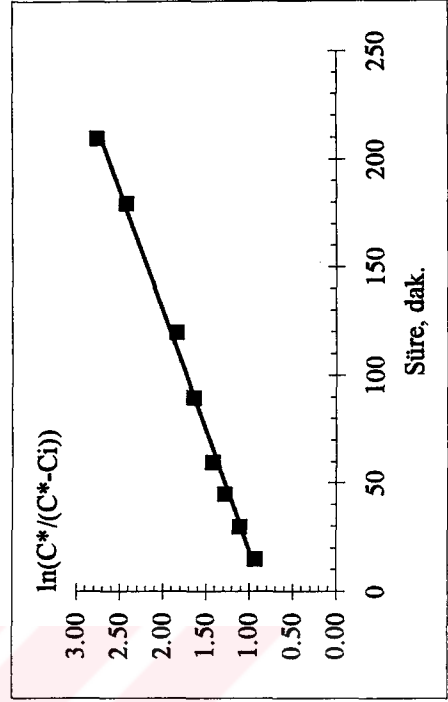
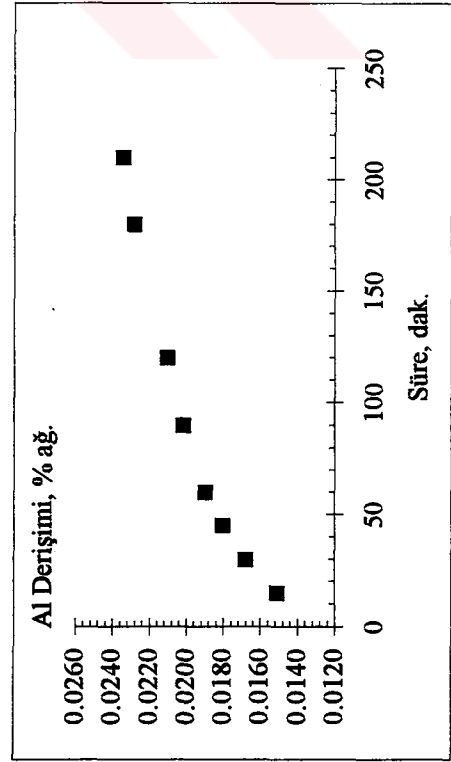


Ek A.2

Deney No : 2
 Çözelti Derişimi : % 10 Na₂B₄O₇
 Al₂O₃ / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Nümunne alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0151	0.0099	2.5223	0.9252	0.0090
30	0.0167	0.0083	3.0253	1.1070	kayım
45	0.0180	0.0070	3.5714	1.2730	0.8303
60	0.0189	0.0061	4.1231	1.4166	korelasyon
90	0.0201	0.0049	5.1385	1.6368	0.9977
120	0.0210	0.0040	6.2500	1.8326	C ₀
180	0.0228	0.0022	11.2334	2.4189	0.0141
210	0.0234	0.0016	15.7346	2.7559	verim
					0.95

C*: % 0.025

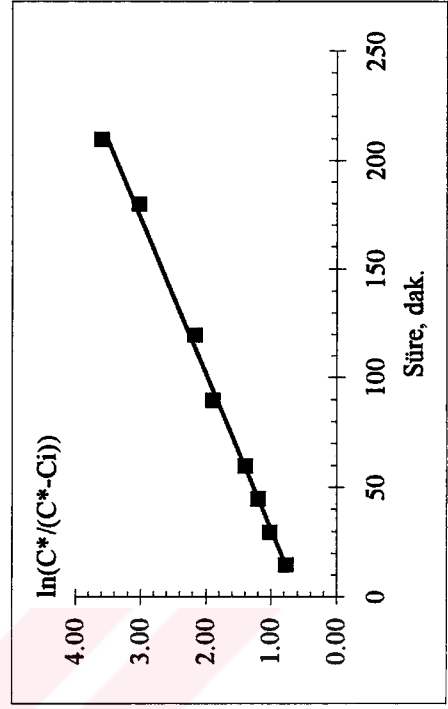
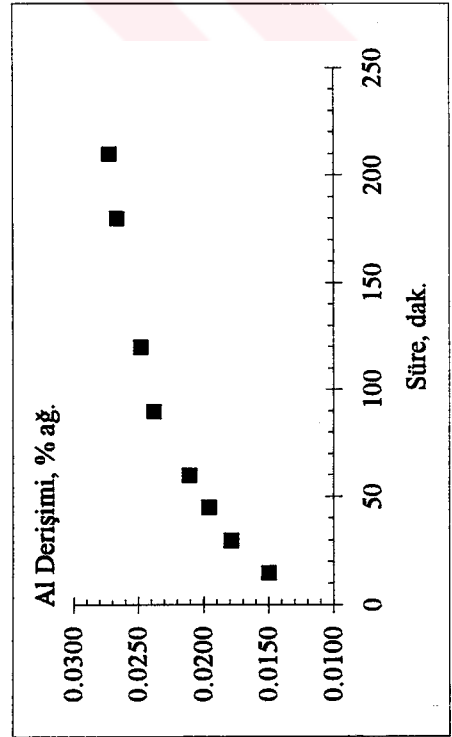


Ek A.3

Deney No : 3
 Çözelti Derişimi : % 15 Na₂B₄O₇
 Al₂O₃ / Çözelti (% ağı.): 5
 Çözündürme Sıcaklığı: 95 °C
 Karıştırma Hızı: 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0149	0.0131	2.1427	0.7621	0.0140
30	0.0178	0.0102	2.7579	1.0145	kayım
45	0.0195	0.0085	3.3038	1.1951	0.5602
60	0.0210	0.0070	4.0000	1.3863	korelasyon
90	0.0237	0.0043	6.5828	1.8845	0.9983
120	0.0248	0.0032	8.7054	2.1639	C ₀
180	0.0266	0.0014	20.4484	3.0179	0.0120
210	0.0272	0.0008	36.2553	3.5906	verim
					1.06

C*: % 0.028

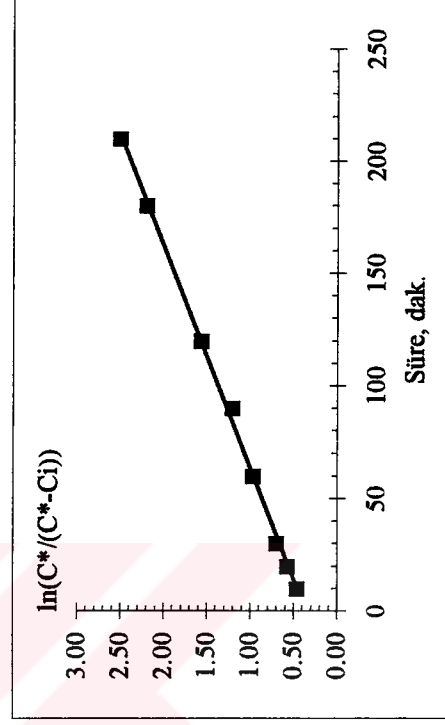
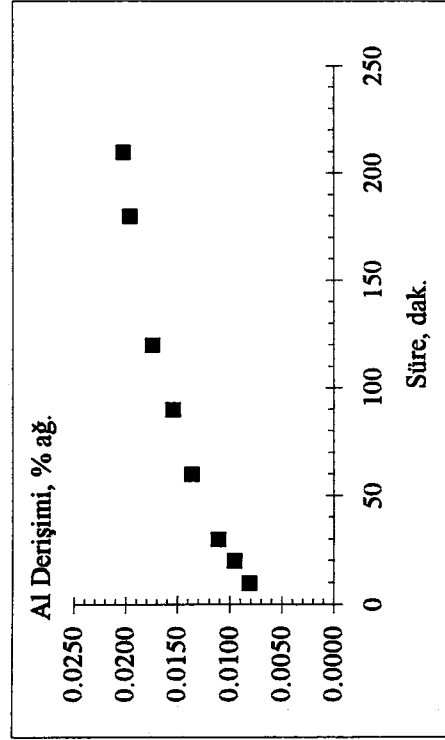


Ek A.4

Deney No : 4
 Çözelti Derişimi : % 20 Na₂B₄O₇
 Al₂O₃ / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
10	0.0080	0.0140	1.5737	0.4534	0.0102
20	0.0095	0.0125	1.7607	0.5657	kayım
30	0.0110	0.0110	2.0042	0.6952	0.3533
60	0.0136	0.0084	2.6231	0.9644	korelasyon
90	0.0154	0.0066	3.3288	1.2026	0.9992
120	0.0174	0.0046	4.7578	1.5598	C ₀
180	0.0196	0.0025	8.9796	2.1950	0.0065
210	0.0202	0.0018	12.2087	2.5021	verim
					0.83

C*: % 0.022



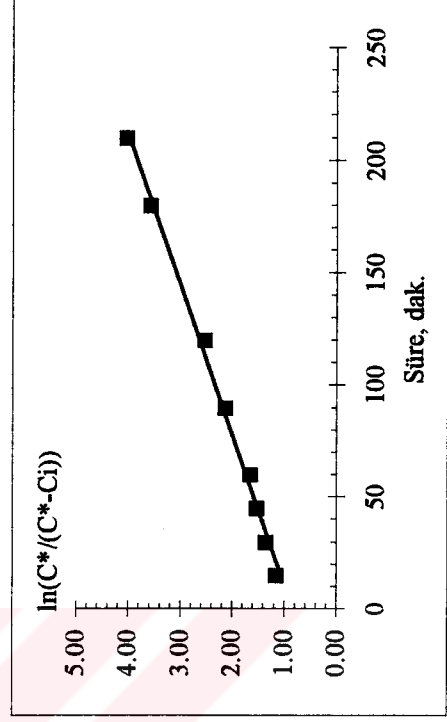
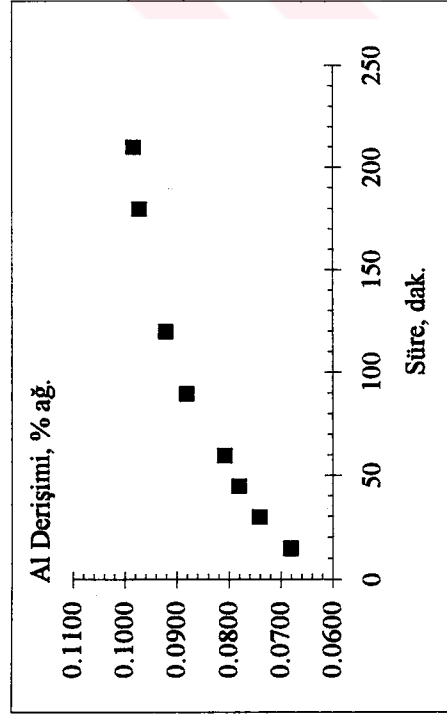
EK B

Ek B.1

Deney No : 5
 Çözelti Derişimi : % 10 NaBO₂
 Al₂O₃ / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0680	0.0320	3.1282	1.1405	0.0150
30	0.0740	0.0260	3.8462	1.3471	kayım
45	0.0780	0.0220	4.5455	1.5141	0.8352
60	0.0807	0.0193	5.1748	1.6438	korelasyon
90	0.0881	0.0119	8.3750	2.1253	0.9977
120	0.0920	0.0080	12.5000	2.5257	C ₀
180	0.0972	0.0028	35.3707	3.5659	0.0566
210	0.0982	0.0018	56.5131	4.0345	verim, %
					3.78

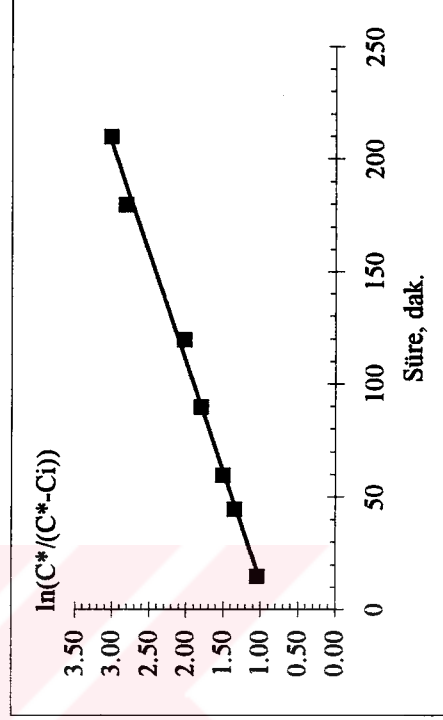
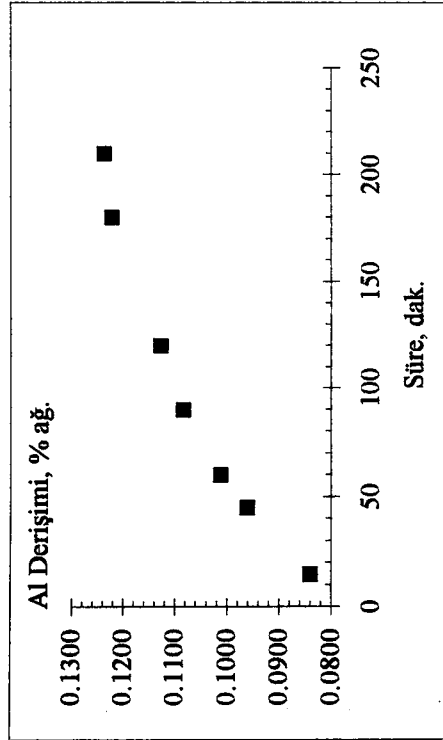
C*: % 0.1



Ek B.2

Deney No : 6
 Çözelti Derişimi : % 15 NaBO₂
 Al₂O₃ / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0839	0.0461	2.8207	1.0370	0.0103
45	0.0959	0.0341	3.8123	1.3382	kayım
60	0.1010	0.0290	4.4848	1.5007	0.8663
90	0.1083	0.0217	5.9949	1.7909	korelasyon
120	0.1127	0.0173	7.5145	2.0168	0.9975
180	0.1222	0.0078	16.6667	2.8134	C ₀
210	0.1236	0.0064	20.3125	3.0112	0.0753
C*: % 0.130					verim,%
					4.91

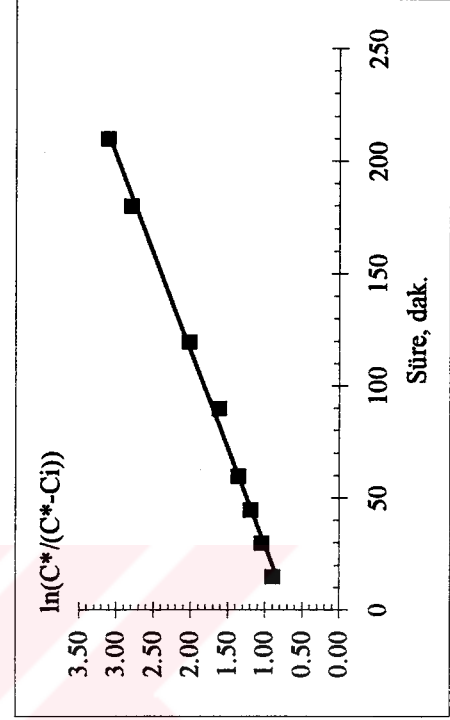
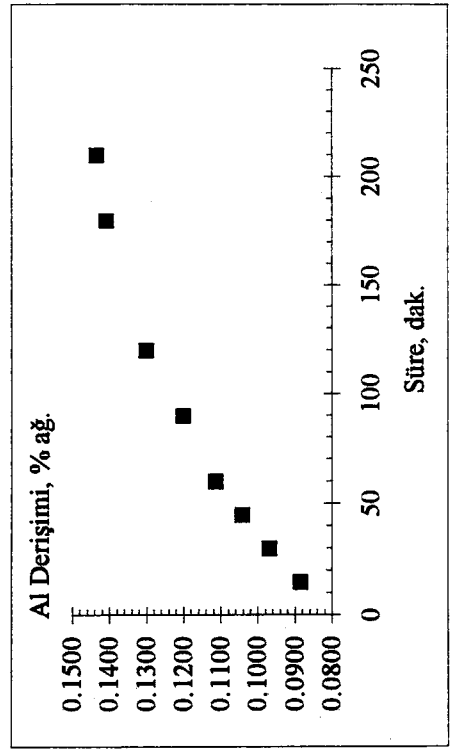


Ek B.3

Deney No : 7
 Çözelti Derişimi : % 20 NaBO₂
 Al₂O₃ / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0884	0.0616	2.4351	0.8900	0.0116
30	0.0968	0.0532	2.8210	1.0371	kayım
45	0.1041	0.0459	3.2666	1.1838	0.6652
60	0.1112	0.0388	3.8658	1.3522	korelasyon
90	0.1200	0.0300	5.0000	1.6094	0.9983
120	0.1300	0.0200	7.5000	2.0149	C ₀
180	0.1408	0.0092	16.3043	2.7914	0.0729
210	0.1433	0.0067	22.3881	3.1085	verim,%
					5.67

C*: % 0.15

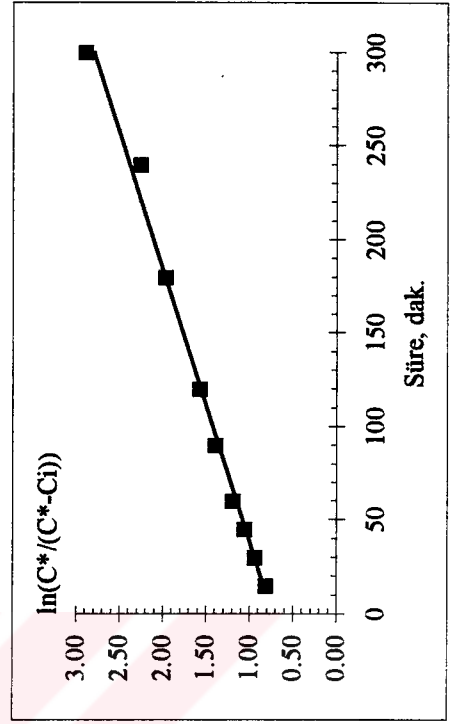
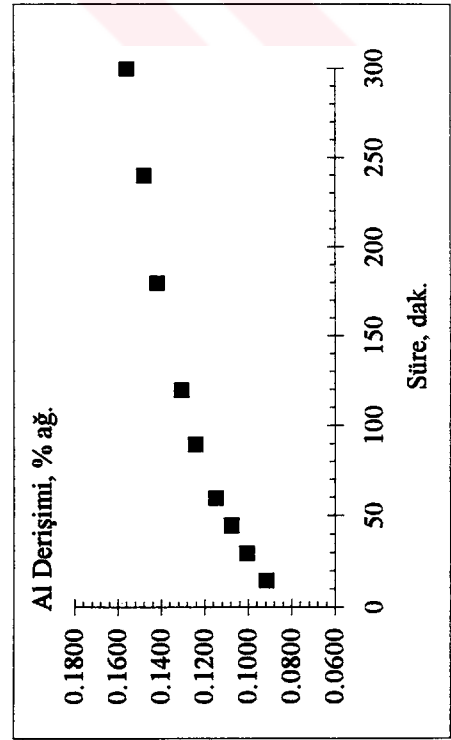


Ek B.4

Deney No : 8
 Çözelti Derişimi: : % 28 NaBO₂
 Al₂O₃ / Çözelti (% ağı.): : 5
 Çözündürme Sıcaklığı: : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0914	0.0736	2.2431	0.8079	0.0069
30	0.1003	0.0647	2.5486	0.9355	kayım
45	0.1075	0.0575	2.8689	1.0539	0.7359
60	0.1145	0.0505	3.2673	1.1840	korelasyon
90	0.1239	0.0411	4.0146	1.3899	0.9962
120	0.1305	0.0345	4.7892	1.5664	C ₀
180	0.1419	0.0231	7.1296	1.9643	0.0859
240	0.1477	0.0173	9.5376	2.2552	verim, %
300	0.1558	0.0092	17.9348	2.8867	6.24

C*: % 0.165

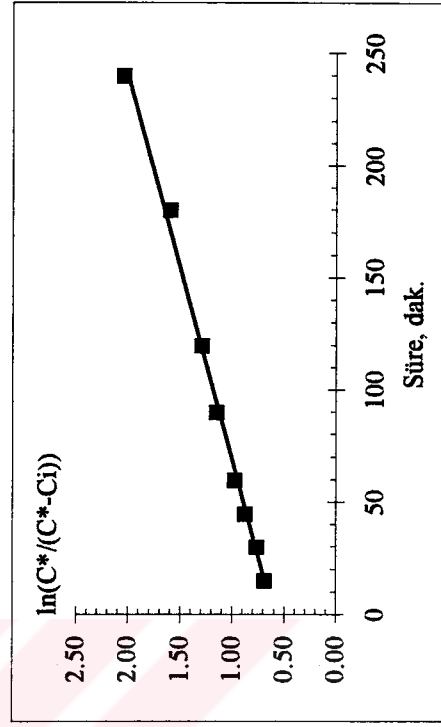
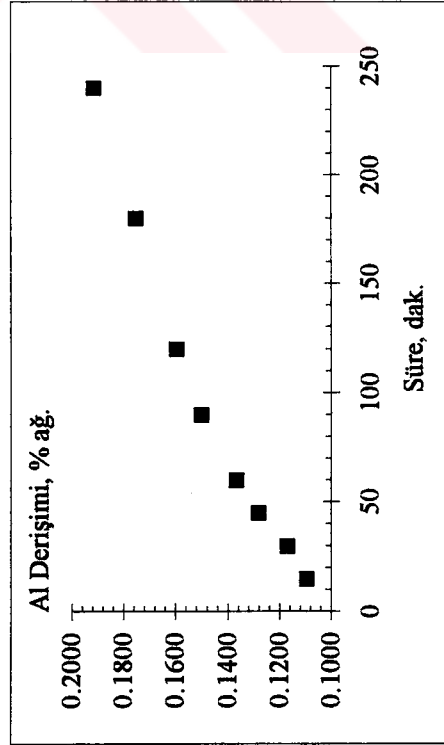


Ek B.5

Deney No : 9
 Çözelti Derişimi : % 50 NaBO₂
 Al₂O₃ / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.1093	0.1107	1.9881	0.6872	0.0058
30	0.1168	0.1032	2.1318	0.7570	kayım
45	0.1280	0.0920	2.3902	0.8714	0.5983
60	0.1364	0.0836	2.6320	0.9678	korelasyon
90	0.1498	0.0702	3.1339	1.1423	0.9979
120	0.1592	0.0608	3.6207	1.2867	C ₀
180	0.1751	0.0449	4.9051	1.5903	0.0990
240	0.1914	0.0286	7.6814	2.0388	verim
					8.32

C*: % 0.22

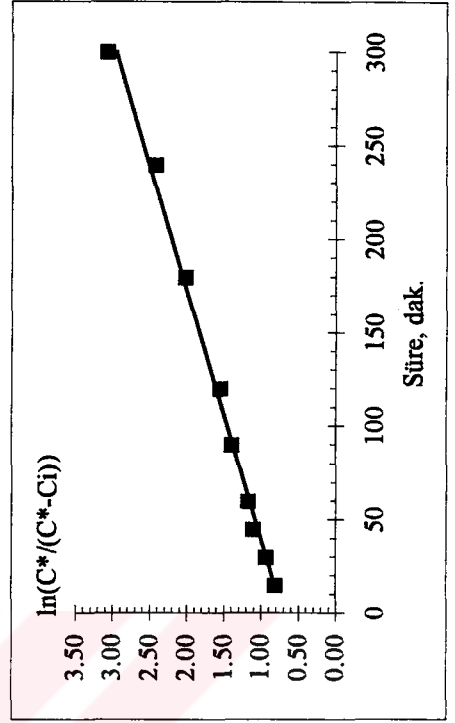
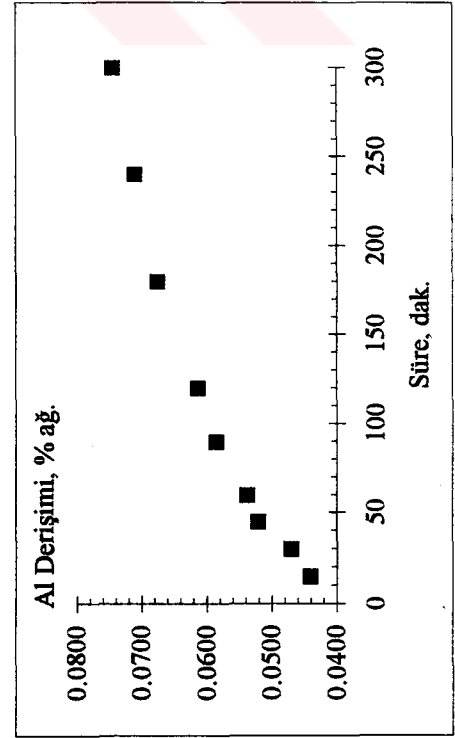


Ek B.6

Deney No : 10
 Çözelti Derişimi : % 28 NaBO₂
 Al₂O₃ / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 40 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0440	0.0360	2.2234	0.7991	0.0076
30	0.0470	0.0310	2.5149	0.9222	kayım
45	0.0520	0.0260	2.9953	1.0970	0.6927
60	0.0536	0.0244	3.2004	1.1633	korelasyon
90	0.0585	0.0195	3.9999	1.3863	0.9965
120	0.0613	0.0167	4.6614	1.5393	C ₀
180	0.0675	0.0105	7.4609	2.0097	0.0390
240	0.0710	0.0070	11.1429	2.4108	verim, %
300	0.0744	0.0036	21.5681	3.0712	2.95

C*: % 0.08

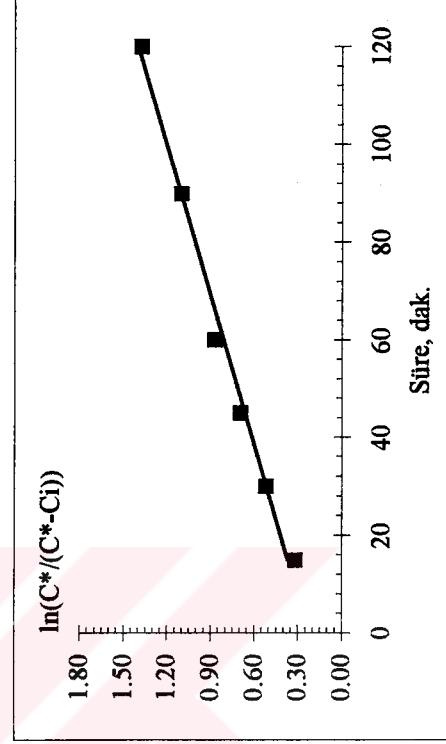
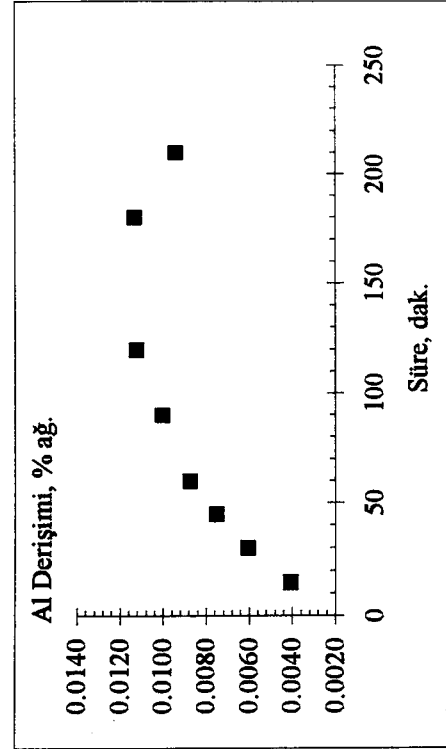


EK C

Ek C.1

Deney No : 11
 Çözelti Derişimi : % 10 $\text{Na}_2\text{B}_5\text{O}_{16}$
 Al_2O_3 / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	$\ln(C^*/(C^*-Ci))$	eğim
15	0.0040	0.0110	1.3697	0.3146	0.0099
30	0.0060	0.0090	1.6718	0.5139	kayım
45	0.0075	0.0075	2.0000	0.6931	0.2193
60	0.0087	0.0063	2.3860	0.8696	korelasyon
90	0.0100	0.0050	3.0000	1.0986	0.9946
120	0.0112	0.0038	3.9474	1.3730	C_0
180	0.0113	0.0037	4.0541	1.3997	0.0030
210	0.0094	0.0056	2.6746	0.9838	verim, %
C*: % 0.015					0.57

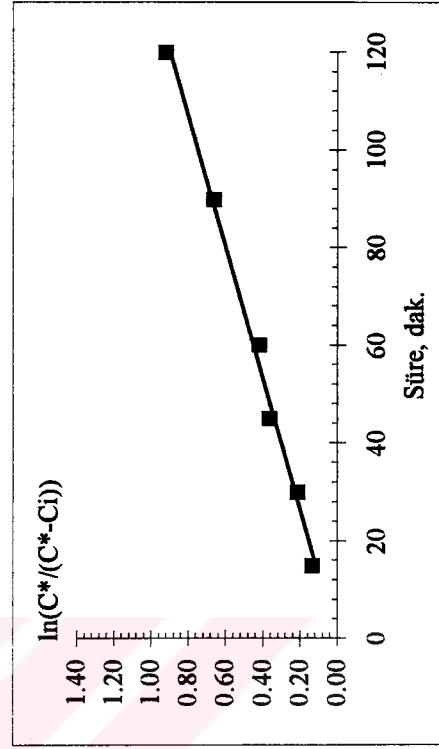
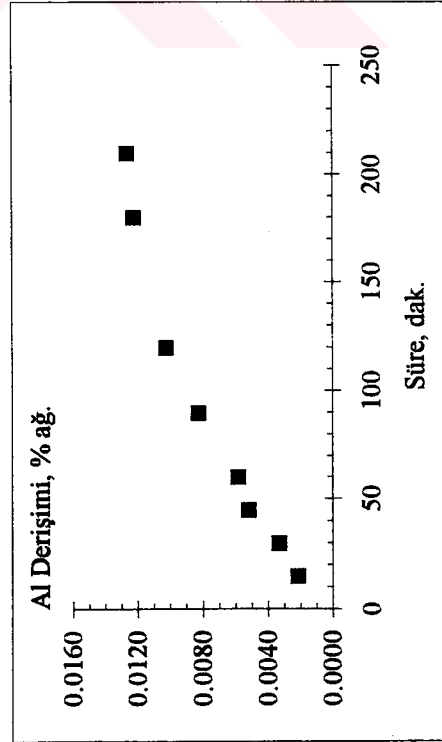


Ek C.2

Deney No : 12
 Çözelti Derişimi : % 15 Na₂B₃O₁₆
 Al₂O₃ / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0021	0.0149	1.1409	0.1319	0.0075
30	0.0033	0.0137	1.2368	0.2126	kayım
45	0.0051	0.0119	1.4338	0.3603	0.0015
60	0.0058	0.0112	1.5152	0.4155	korelasyon
90	0.0082	0.0088	1.9318	0.6585	0.9967
120	0.0102	0.0068	2.5042	0.9180	C ₀
180	0.0122	0.0048	3.5417	1.2646	0.0000
210	0.0126	0.0044	3.8636	1.3516	verim, %
					0.64

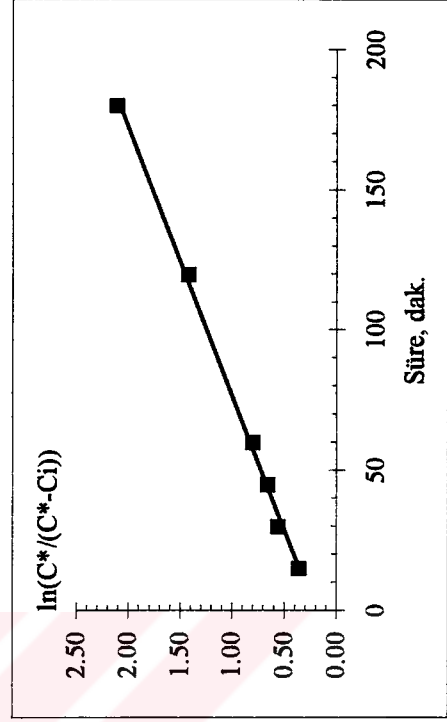
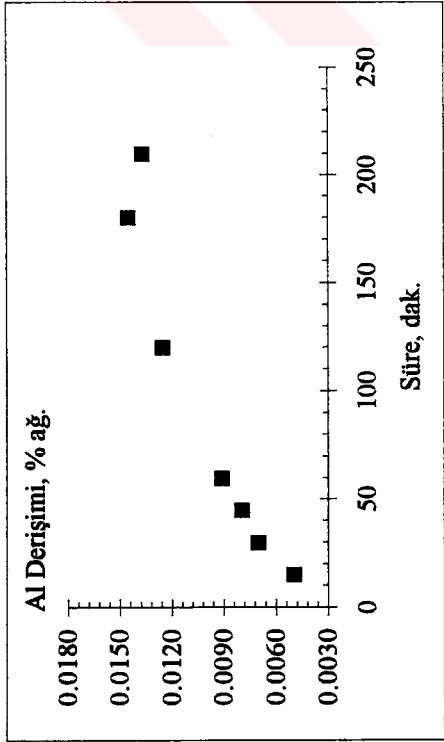
C*: % 0.017



Ek C.3

Deney No : 13
 Çözeltili Derişimi : % 20 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$
 Al_2O_3 / Çözeltili (% ağırlık) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltilinin Al Derişimi (Al % ağırlık)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	$\ln(C^*/(C^*-Ci))$	eğim
15	0.0049	0.0116	1.4255	0.3546	0.0105
30	0.0070	0.0095	1.7368	0.5521	kayım
45	0.0079	0.0086	1.9219	0.6533	0.1945
60	0.0091	0.0074	2.2234	0.7990	korelasyon
120	0.0125	0.0040	4.1250	1.4171	0.9989
180	0.0145	0.0020	8.2500	2.1102	C_0
210	0.0137	0.0028	5.8415	1.7650	0.0029
C*: % 0.0165					verim, %
					0.62

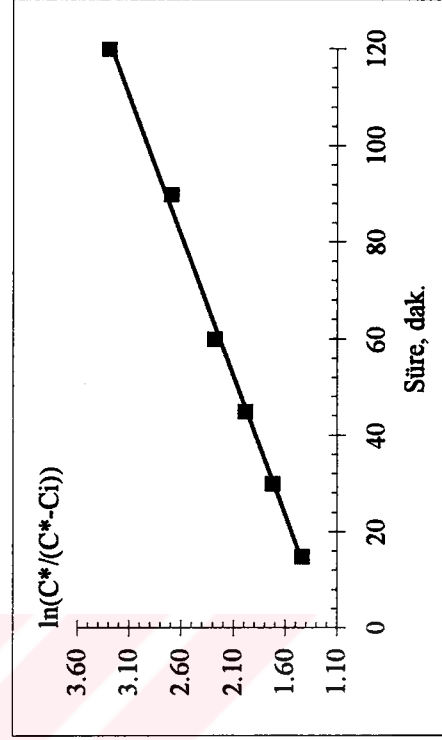
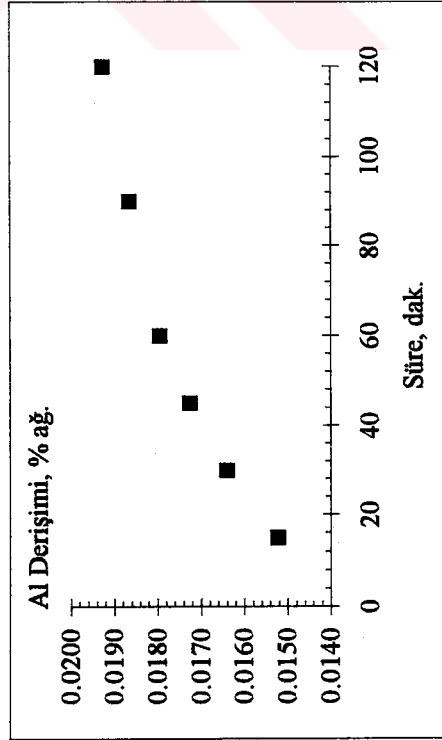


EK D

Ek D.1

Deney No : 14
 Çözeltili Derişimi : % 5 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
 Boksit / Çözeltili (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95°C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

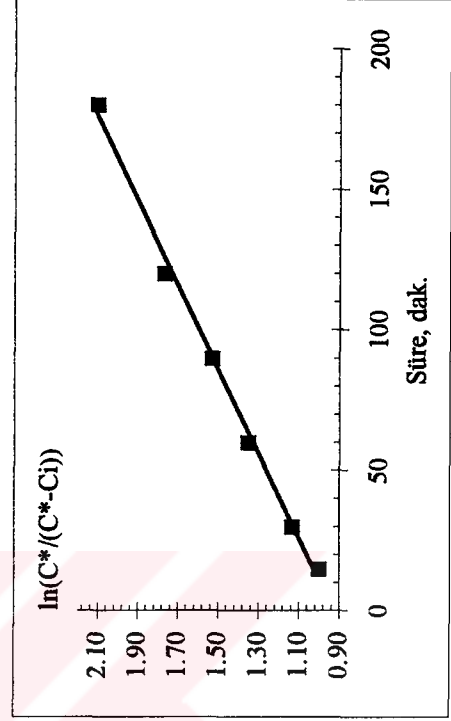
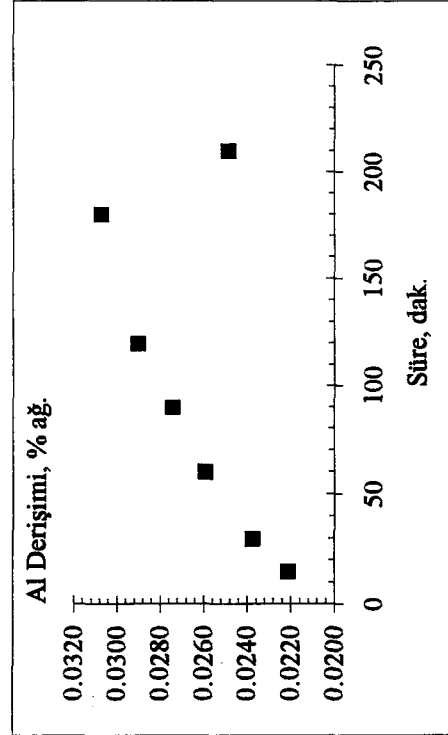
Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	$\ln(C^*/(C^*-Ci))$	eğim
15	0.0152	0.0048	4.1813	1.4306	0.0173
30	0.0164	0.0036	5.5556	1.7148	kayım
45	0.0172	0.0028	7.2467	1.9805	1.1911
60	0.0179	0.0021	9.7052	2.2727	korelasyon
90	0.0186	0.0014	14.7645	2.6922	0.9987
120	0.0193	0.0007	26.7308	3.2858	C_0
C* : % 0.02					verim, %
					1.27



Ek D.2

Deney No : 15
 Çözelti Derişimi : % 10 Na₂B₄O₇
 Boksit / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0221	0.0129	2.7092	0.9967	0.0067
30	0.0237	0.0113	3.0973	1.1305	kayım
60	0.0259	0.0091	3.8462	1.3471	0.9265
90	0.0274	0.0076	4.5929	1.5245	korelasyon
120	0.0290	0.0060	5.8333	1.7636	0.9980
180	0.0307	0.0043	8.1648	2.0998	C ₀
210	0.0248	0.0102	3.4407	1.2357	0.0211
C*: % 0.035					verim, %
					2.23

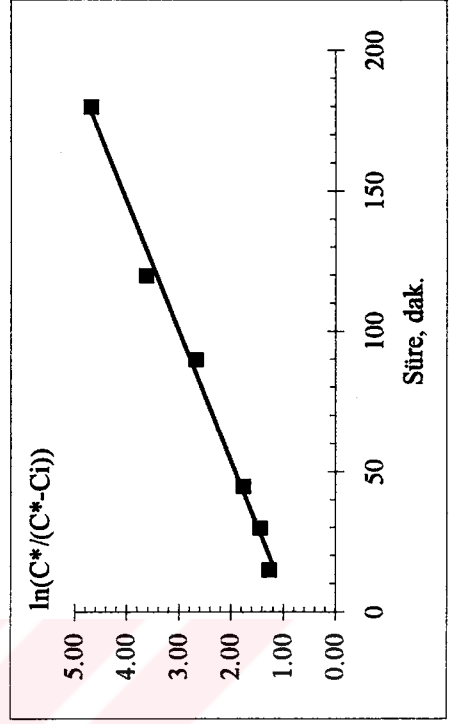
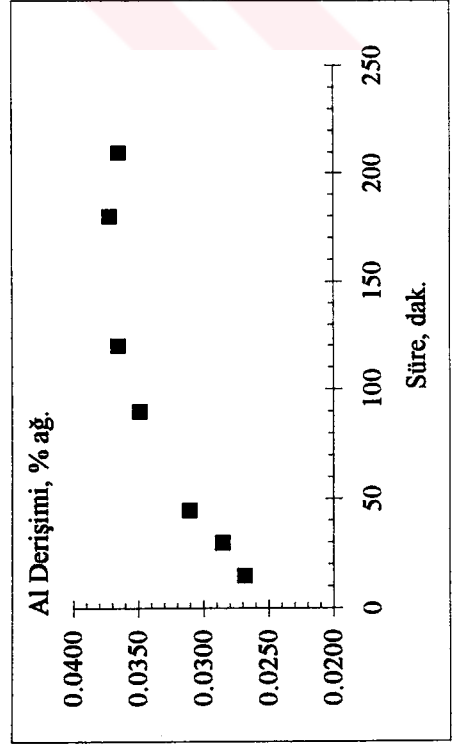


Ek D.3

Deney No : 16
 Çözelti Derişimi : % 15 Na₂B₄O₇
 Boksit / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0268	0.0107	3.5013	1.2531	0.0216
30	0.0285	0.0090	4.1667	1.4271	kayım
45	0.0310	0.0065	5.7692	1.7525	0.8357
90	0.0349	0.0026	14.2694	2.6581	korelasyon
120	0.0365	0.0010	37.4738	3.6236	0.9962
180	0.0371	0.0004	106.9900	4.6727	C ₀
210	0.0364	0.0011	35.4476	3.5681	0.0212
					verim,%
					2.39

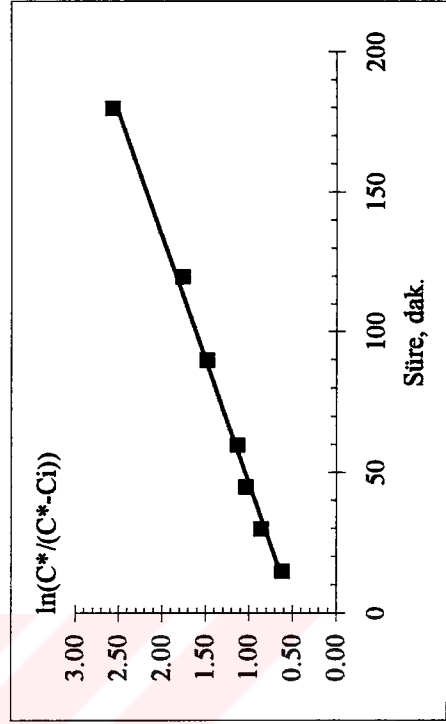
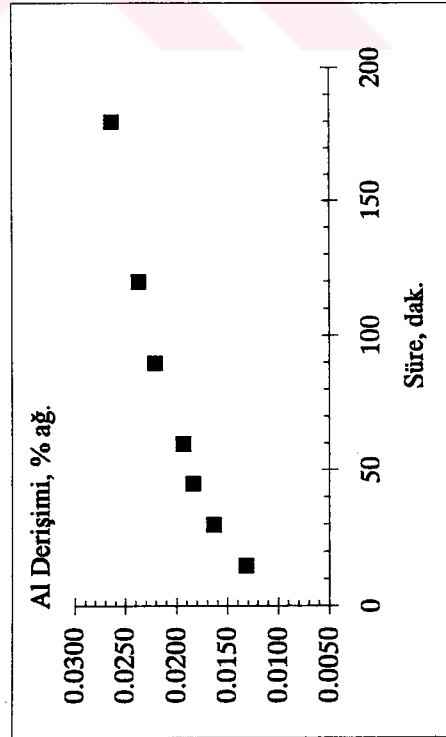
C*: % 0.0375



Ek D.4

Deney No : 17
 Çözelti Derişimi : % 20 Na₂B₄O₇
 Boksit / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0131	0.0154	1.8506	0.6155	0.0114
30	0.0163	0.0122	2.3361	0.8485	kayım
45	0.0183	0.0102	2.7941	1.0275	0.4671
60	0.0193	0.0092	3.0959	1.1301	korelasyon
90	0.0220	0.0065	4.3846	1.4781	0.9975
120	0.0236	0.0049	5.8163	1.7607	C ₀
180	0.0263	0.0022	13.0512	2.5689	0.0106
C*: % 0.0285					verim, %
					1.82



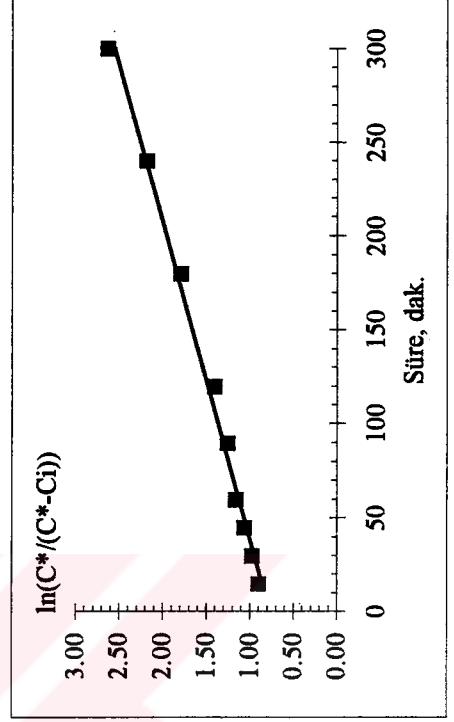
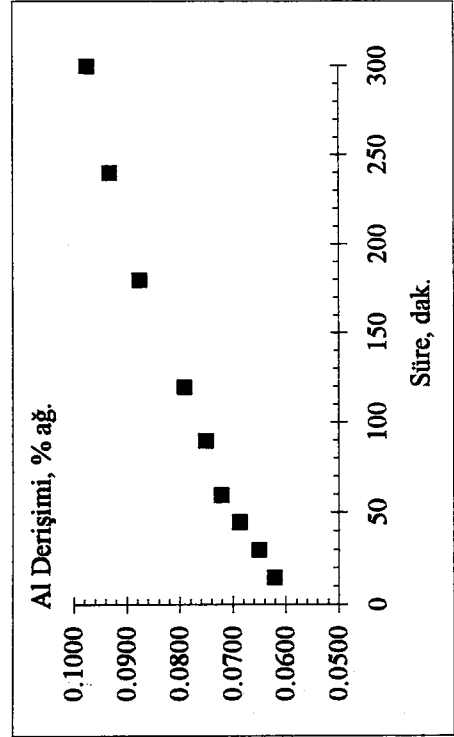
EK E

Ek E.1

Deney No : 19
 Çözelti Derişimi : % 28 NaBO₂
 Boksit / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 95 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0620	0.0430	2.4419	0.8928	0.0060
30	0.0650	0.0400	2.6250	0.9651	kayım
45	0.0686	0.0364	2.8854	1.0597	0.7645
60	0.0720	0.0330	3.1818	1.1575	korelasyon
90	0.0750	0.0300	3.5000	1.2528	0.9962
120	0.0790	0.0260	4.0385	1.3959	C ₀
180	0.0874	0.0176	5.9811	1.7886	0.0561
240	0.0931	0.0119	8.8326	2.1785	verim, %
300	0.0974	0.0076	13.8679	2.6296	6.69

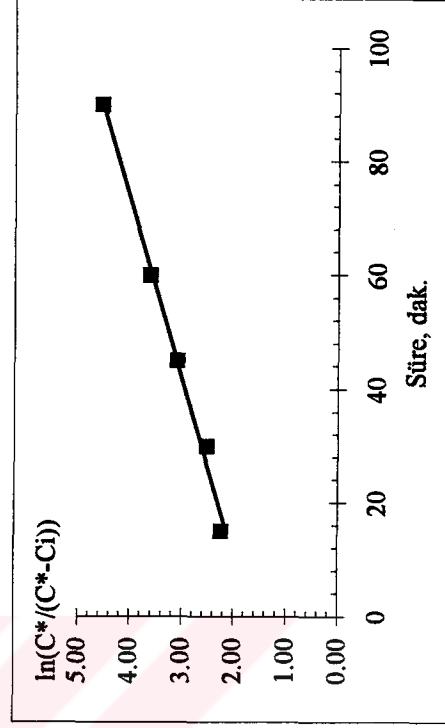
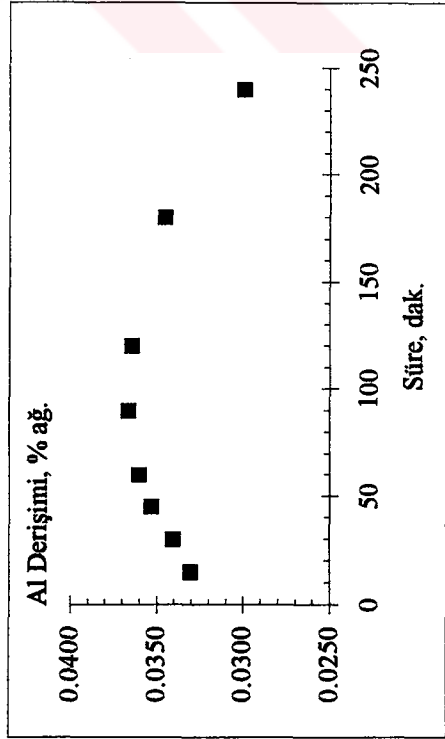
C*: % 0.105



Ek E.2

Deney No : 20
 Çözelti Derişimi : % 28 NaBO₂
 Boksit / Çözelti (% ağı.) : 5
 Çözündürme Sıcaklığı : 40 °C
 Karıştırma Hızı : 275 dev/dak.

Numune alma Süresi (dak.)	Çözeltinin Al Derişimi (Al % ağı.)	C*-Ci	C*/(C*-Ci)	ln(C*/(C*-Ci))	eğim
15	0.0330	0.0040	9.2500	2.2246	0.0321
30	0.0340	0.0030	12.3529	2.5139	kayım
45	0.0353	0.0017	21.7647	3.0803	1.6581
60	0.0360	0.0010	37.0000	3.6109	korelasyon
90	0.0366	0.0004	95.1702	4.5557	0.9971
120	0.0364	0.0006	61.6667	4.1217	C ₀
180	0.0345	0.0025	14.8000	2.6946	0.0300
240	0.0299	0.0071	5.2086	1.6503	verim, %
C*: % 0.037					2.36



EK F

Ek F.1

Al_2O_3 / Çözelti (% ağı.)
Çözündürme Süresi

: 5

: 2 saat

Çöz. Derişimi, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ % ağı.	Çözeltinin Al Derişimi, % ağı.		
	185 °C	230 °C	240 °C
5	0.0175	0.1305	0.1349
10	0.0271	0.1327	0.1298
15	0.0216	0.1079	0.1253
20	0.0197	0.0715	0.1266
28	0.0133	0.0701	0.1267

Ek F.2

Al₂O₃ / Çözelti (% ağı.)
Çözündürme Sıcaklığı

: 5
: 185 °C

Çöz. Derişimi, Na ₂ B ₄ O ₇ , % ağı.	Çözeltinin Al Derişimi, % ağı.		
	2 saat	4 saat	24 saat
5	0.0175	0.0788	0.1760
10	0.0271	0.0865	0.2645
15	0.0216	0.0765	0.2651
20	0.0197	0.0893	0.2113
28	0.0133	0.0556	0.2546

Ek F.3

Al₂O₃ / Çözelti (% ağı.)
Çözüldürme Sıcaklığı

: 5
: 185 °C

Çöz. Derişimi, Na ₂ B ₄ O ₇ , % ağı.	Çözeltinin Al Derişimi, % ağı.		
	2 saat	4 saat	24 saat
5	0.0275	0.0432	0.0644
10	0.0335	0.0525	0.0917
15	0.0362	0.0475	0.0952
20	0.0407	0.0658	0.0967

ÖZGEÇMİŞ

Sema ÇATALBAŞ, 1971’de İstanbul’da doğdu. İlköğretimini Feyzullah İlkokulunda, ortaöğrenimini ise Maltepe Lisesinde tamamladı. 1989 yılında Y.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek öğretimine başladı. 1993 senesinde aynı fakülteden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programı, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

