

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ MALATYA-PÜTÜRGE PİROFİLLİT CEVHERİNİN
ALÜMİNA ÜRETİMİ İÇİN AKTİFLEŞTİRİLMESİ



Ramazan AYDOĞMUŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2019

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ MALATYA-PÜTÜRGE PİROFİLLİT CEVHERİNİN
ALÜMİNA ÜRETİMİ İÇİN AKTİFLEŞTİRİLMESİ



Ramazan AYDOĞMUŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2019

Tezin Başlığı : **Zenginleştirilmiş Malatya-Pütürge Pirofillit Cevherinin Alümina Üretimi İçin Aktifleştirilmesi**

Tezi Hazırlayan : **Ramazan AYDOğMUş**

Sınav Tarihi : **25.06.2019**

Yukarıda adı geçen tez, jürimizce değerlendirilerek Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Murat ERDEMOğLU**

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BOYRAZLI

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BİRİNCİ

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü



babamın aziz hatırasına,

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Zenginleştirilmiş Malatya-Pütürge Pirofillit Cevherinin Alümina Üretimi İçin Aktifleştirilmesi**” başlıklı bu çalışmanın, bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içerisinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ramazan AYDOĞMUŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ MALATYA-PÜTÜRGE PİROFİLLİT CEVHERİNİN ALÜMİNA ÜRETİMİ İÇİN AKTİFLEŞTİRİLMESİ

Ramazan AYDOĞMUŞ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

112 + x sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU

Bu çalışmada, Malatya-Pütürge pirofillit cevherinin, asidik liç yöntemiyle alümina üretimi için zenginleştirilerek aktifleştirilmesi olanakları araştırılmıştır.

Başlıca kuvars, pirofillit, kaolinit, muskovitten oluşan ve %72,92 SiO₂ ile %20,64 Al₂O₃ içeriğine sahip pirofillit cevherinin, alümina içeriğini arttırmak amacıyla, flotasyon ve aşındırmalı yıkama yöntemleriyle zenginleştirme çalışmaları yapılmış ve %27,44 Al₂O₃, %64,11 SiO₂ içeriğine sahip aşındırmalı yıkama konsantresi ile %28,05 Al₂O₃, %64,37 SiO₂ içeriğine sahip flotasyon konsantresi elde edilmiştir.

Konsantre cevherlerin asit çözeltisi içindeki çözünürlüğünü arttırmak amacıyla aktifleştirilmesi için mekanik ve termal yöntemler kullanılmıştır. Konsantre cevherler, mekanik aktivasyon için 10-60 dk arasında aşırı öğütülmüş, termal aktivasyon için ise 800-1100 °C aralığındaki sıcaklıklarda kalsine edilmiştir.

Aktifleştirilmiş cevherler, içerisindeki alüminyumun çözeltiye alınması amacıyla 4 M HCl ile kaynama sıcaklığında 24 saat özütlenmiştir.

Deneysel aşamalarda elde edilen katı ve sıvı ürünlerin tanımlanmasında ICP-MS, XRD ve FAAS analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Yapılan tez çalışmasında, aşındırmalı yıkama yöntemi ile zenginleştirilen cevherin 60 dk aşırı öğütümesi sonucunda, %92,62 verimle, alüminyum çözeltiye alınmıştır. Sonuç olarak, mekanik aktivasyonun liç veriminin artmasına etkisi, termal aktivasyona göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Pirofillit, alümina üretimi, mekanik aktivasyon, termal aktivasyon, asidik liç

ABSTRACT

Master Thesis

ACTIVATION OF ENRICHED MALATYA-PÜTÜRGE PYROPHYLLITE ORE FOR ALUMINA PRODUCTION

Ramazan AYDOĞMUŞ

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mining Engineering

112 + x pages

2019

Supervisor: Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU

In this study, the possibilities of the activation of Malatya-Pütürge pyrophyllite ore for alumina production by acidic leaching method were investigated.

In order to increase the alumina content of the pyrophyllite ore consisting of quartz, pyrophyllite, kaolinite and muscovite with 72.92% SiO₂ and 20.64% Al₂O₃, enrichment studies were performed with flotation and attrition-scrubbing methods. A flotation concentrate with 28.05% Al₂O₃ and 64.37% SiO₂ content and were obtained an attrition scrubbing concentrate with 27.44% Al₂O₃ and 64.11% SiO₂ content.

Mechanical and thermal methods were used for the activation of the concentrated ores in acid solution in order to increase their solubility. Concentrated ores were intensively milled for mechanical activation for 10-60 minutes and calcined at temperatures between 800-1100 °C for thermal activation.

The activated ores were leached for 24 hours at boiling temperature with 4 M HCl to transfer the aluminum into the solution.

ICP-MS, XRD and FAAS analysis methods were used to identify the solid and liquid products obtained in the experimental stages.

In the thesis study, as a result of grinding of the ore enriched with attrition-scrubbing method for 60 minutes, it was taken into aluminum solution in 92.62% recovery. As a result, the effect of mechanical activation on the increase of leaching efficiency was found to be higher than thermal activation.

KEYWORDS: Pyrophyllite, alumina production, mechanical activation, thermal activation, acidic leaching

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın ilk gününden itibaren, ihtiyaç duyduğum her an bilgi ve tecrübelerini aktaran, gerek tez çalışması ile ilgili gerekse de diğer konularda yardım ve desteğini hiç esirgemeyen, mükemmel bir çalışma ortamı sağlayarak beni yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU'na,

F-AAS analizi için laboratuvarlarını açarak, sabırla, bilgi ve tecrübelerini paylaşan değerli hocam Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU (İnönü Üniversitesi Kimya Bölümü)'na,

FYL-1533 no'lu "Zenginleştirilmiş Malatya-Pütürge Pirofillit Cevherinin Alümina Üretimi İçin Aktifleştirilmesi" başlıklı projeyi destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Daha önce yapmış oldukları çalışmalarından ve tecrübelerinden faydalandığım Maden Müh. M. Fatih TAŞITLI ve Maden Yük. Müh. Turan UYSAL'a, FAAS analizi konusundaki yardımlarından dolayı Emrah AKGEYİK (Bozok Üniversitesi BİLTEM) ve Arş. Grv. Hatice Çağlar YILMAZ (İnönü Üniversitesi Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü)'a, lisansüstü eğitim süreci boyunca ihtiyaç duyduğum her an ve her konuda yardımlarını ve ilgilerini hiç eksik etmeyen Maden Müh. Ayşegül AKTAŞ, Maden Yük. Müh. Mehmet ÇELİKDEMİR ve Öğr. Grv. Nilgün KIZILKAYA (Turgut Özal Üniversitesi Hekimhan M.Y.O.)'ya, maddi ve manevi her türlü desteği vermekten bir an olsun vazgeçmeyen çok değerli arkadaşım Mecit MUMCU'ya,

Tüm yaşamım boyunca, her konuda ve her zaman, maddi-manevi destekleri ile ilgi ve sevgilerini bir an bile esirgemeyen babam Mehmet AYDOĞMUŞ, annem Azet AYDOĞMUŞ ve kardeşlerime, özellikle de Alperen ve Alparslan AYDOĞMUŞ'a,

Bu tez çalışmasına en büyük katkıyı, Türkiye Cumhuriyeti'ni kurup, muasır medeniyetler seviyesini hedef göstererek ve "*Benim manevi mirasım ilim ve akıldır*" sözü ile yapan kurucu önderimiz Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e,

en içten ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Pirofillit.....	4
2.2. Pirofillitin Yataklanma Şekilleri ve Oluşumu.....	9
2.2.1. Kıtalararası ve kıta kenarlarındaki volkanik zonların metasomatitlerindeki yataklar (I Tip Yataklar).....	11
2.2.2. Ada yaylarının metasomatitlerinde ve Paleozoyik-Senozoyik deniz kenarlarındaki pirofillit yatakları (Tip II).....	12
2.2.3. Metamorfozlu Paleozoyik ve Mesozoyik çağda bulunan killi tabakalarda piroklastik malzeme ve kömür damarı içeren pirofillit yatakları (III. Tip Yataklar).....	13
2.2.4. Hidrotermal sistemlerin kuvars damarlarındaki pirofillit oluşumları (IV. Tip Yataklar).....	13
2.2.5. Metamorfik kayalar ve metasomatitler üzerindeki pirofillit mineralizasyonu içeren ayrışma kabukları (V. Tip Yataklar).....	14
2.2.6. Pirofillit yataklarının oluşum mekanizması.....	14
2.2.7. Pütürge pirofillitlerinin oluşumu.....	16
2.3. Pirofillit Üretimi.....	18
2.4. Pirofillitin Kullanım Alanları.....	21
2.5. Pirofillit Cevherinin Zenginleştirilmesi.....	23
2.5.1. Flotasyon ile zenginleştirme.....	24
2.5.2. Aşındırmalı yıkama ile zenginleştirme.....	26
2.6. Doğal Minerallerin Aktivasyonu.....	28
2.6.1. Mekanik aktivasyon.....	28
2.6.2. Termal aktivasyon.....	32
2.7. Liç İşlemi.....	35
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	38
4. MATERYAL ve YÖNTEM	44
4.1. Materyal.....	44
4.2. Yöntem.....	45
4.2.1. Cevher hazırlama.....	47
4.2.2. Aşındırmalı yıkama ile zenginleştirme.....	49
4.2.3. Flotasyon ile zenginleştirme.....	51

4.2.4.	Mekanik aktivasyon.....	53
4.2.5.	Termal aktivasyon.....	55
4.2.6.	Liç.....	57
4.2.7.	Ürün Analizleri.....	59
5.	ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	62
5.1.	Pirofillit Cevherinin Karakterizasyonu.....	62
5.2.	Pirofillit Cevherinin Zenginleştirilmesi.....	64
5.2.1.	Aşındırmalı yıkama ile zenginleştirme çalışmaları.....	64
5.2.2.	Flotasyon ile zenginleştirme çalışmaları.....	68
5.3.	Zenginleştirilen Cevherin Aktifleştirilmesi.....	70
5.3.1.	Mekanik aktivasyon.....	70
5.3.1.1.	Aşındırmalı yıkama konsantresinin mekanik aktivasyonu.....	71
5.3.1.2.	Flotasyon konsantresinin mekanik aktivasyonu.....	74
5.3.2.	Konsantre cevherlerin termal aktivasyonu.....	77
5.3.2.1.	Aşındırmalı yıkama konsantresinin termal aktivasyonu.....	77
5.3.2.2.	Flotasyon konsantresinin termal aktivasyonu.....	81
5.4.	Aktifleştirilmiş Cevherlerin Liçi.....	85
5.4.1.	Mekanik aktivasyon ürünlerinin liçi.....	86
5.4.2.	Termal aktivasyon ürünlerinin liçi.....	93
6.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	100
7.	KAYNAKLAR	102
	ÖZGEÇMİŞ	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Malatya-Pütürge pirofillit cevheri.....	4
Şekil 2.2	Bir pirofillit hücrenin (010) ve (001) yönlü polihedral modeli ile (100) yönü atomik düzeninin çubuk ve top gösterimi.....	7
Şekil 2.3	Pirofillit tabaka aralarının şematik gösterimi (a) Si kation boşluğu kusuru olmadan, (b) Si kation boşluğu kusuru ile.....	8
Şekil 2.4	Pirofillit yataklarının dünya üzerindeki dağılımı.....	10
Şekil 2.5	Dünya pirofillit üretiminin 1990-2015 yılları arasındaki değişimi.....	18
Şekil 2.6	Flotasyonun oluşum mekanizması ve hava kabarcığı üzerinde mineral tanesi tutunumu.....	24
Şekil 2.7	Hidrofobik bir yüzeyde hava kabarcığı ve su damlasının durumu.....	25
Şekil 2.8	Hidrofilik bir yüzeyde hava kabarcığı ve su damlasının durumu.....	25
Şekil 2.9	Su içerisindeki bir tanecik yüzeyinde yüklerin gösterimi.....	26
Şekil 2.10	Bir aşındırma yıkama ünitesinin şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.11	Mekanik aktive halin geliştirilmiş gevşeme eğrisi.....	29
Şekil 2.12	Yüksek enerjili öğütmelelerde kullanılan değirmen tipleri.....	31
Şekil 2.13	Değirmen içerisinde oluşan ana gerilim türleri.....	31
Şekil 4.1	Pütürge (Malatya) pirofillit ocaklarının yer bulduru haritası.....	44
Şekil 4.2	Numunenin temin edildiği pirofillit ocağı.....	45
Şekil 4.3	Tez konusu genel akım şeması.....	46
Şekil 4.4	Deneyleerde kullanılan pirofillit cevheri.....	47
Şekil 4.5	Boyut küçültme akım şeması.....	48
Şekil 4.6	Seramik değirmen ve seramik bilyeler.....	48
Şekil 4.7	Döner örnekleyici ile numune ayırma işlemi.....	49
Şekil 4.8	Aşındırma yıkama deney düzeneği.....	51
Şekil 4.9	Flotasyon deneylerinden görüntüler.....	53
Şekil 4.10	Fritsch Pulverisette 6 Mono Mill model gezegensel bilyeli değirmen	54
Şekil 4.11	Protherm marka kamaralı fırın.....	56
Şekil 4.12	Termal aktivasyon için hazırlanan konsantre cevher.....	56
Şekil 4.13	Liç düzeneği.....	58
Şekil 4.14	X-ışını difraktometresi.....	60
Şekil 4.15	FAAS analiz cihazı.....	60
Şekil 5.1	Pütürge (Malatya) pirofillit cevherinin X-ışını toz kırınım deseni.....	63
Şekil 5.2	Aşındırma yıkama ile zenginleştirme öncesi ve sonrasında pirofillit cevherinin kümülatif elek altı eğrileri.....	65
Şekil 5.3	Orijinal pirofillit cevheri ile flotasyon ve aşındırma yıkama konsantreleri.....	66
Şekil 5.4	Orijinal pirofillit cevheri ile aşındırma yıkama konsantresi ve atığının X-ışını toz kırınım desenleri.....	67

Şekil 5.5	Orijinal pirofillit cevheri ile flotasyon konsantresi ve atığının X-ışını toz kırınım desenleri.....	69
Şekil 5.6	Aşırı öğütmelerden sonra değirmen havasının görünümü.....	71
Şekil 5.7	Aşındırmalı yıkama konsantresi mekanik aktivasyon ürünlerinin X-ışını toz kırınım desenleri.....	72
Şekil 5.8	Aşındırmalı yıkama konsantresindeki bazı toz kırınım açısı şiddetlerinin öğütme süresine göre değişimi.....	73
Şekil 5.9	Flotasyon konsantresi mekanik aktivasyon ürünlerinin X-ışını toz kırınım desenleri.....	75
Şekil 5.10	Flotasyon konsantresindeki bazı toz kırınım açısı şiddetlerinin öğütme süresine göre değişimi.....	76
Şekil 5.11	Aşındırmalı yıkama ve flotasyon konsantrelerinin termal aktivasyonu ile oluşan sıcaklık-kütle kaybı değişimi.....	77
Şekil 5.12	Aşındırmalı yıkama konsantresi termal aktivasyon ürünlerinin X-ışını toz kırınım desenleri.....	78
Şekil 5.13	Aşındırmalı yıkama konsantresinde görülen muskovit ve pirofillit pikleri kayma derecelerinin kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi....	80
Şekil 5.14	Aşındırmalı yıkama konsantresinde görülen bazı kırınım açıları şiddetlerinin kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi.....	81
Şekil 5.15	Flotasyon konsantresi termal aktivasyon ürünlerinin X-ışını toz kırınım desenleri.....	82
Şekil 5.16	Flotasyon konsantresinde görülen muskovit ve pirofillit pikleri kayma derecelerinin kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi.....	83
Şekil 5.17	Flotasyon konsantresinde görülen bazı kırınım açıları şiddetlerinin kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi.....	84
Şekil 5.18	Orijinal cevher ile aşındırmalı yıkama ve flotasyon konsantreleri liçlerindeki alüminyum kazanımları.....	85
Şekil 5.19	Mekanik aktivasyonun alüminyum kazanımına etkisi.....	86
Şekil 5.20	Aşındırmalı yıkama konsantresi 10 dk aşırı öğütülmüş ürün ile liç atığının X-ışını tız kırınım desenleri.....	87
Şekil 5.21	Aşındırmalı yıkama konsantresi 20 dk aşırı öğütülmüş ürün ile liç atığının X-ışını tız kırınım desenleri.....	88
Şekil 5.22	Aşındırmalı yıkama konsantresi 30 dk aşırı öğütülmüş ürün ile liç atığının X-ışını tız kırınım desenleri.....	88
Şekil 5.23	Aşındırmalı yıkama konsantresi 40 dk aşırı öğütülmüş ürün ile liç atığının X-ışını tız kırınım desenleri.....	89
Şekil 5.24	Aşındırmalı yıkama konsantresi 50 dk aşırı öğütülmüş ürün ile liç atığının X-ışını tız kırınım desenleri.....	89
Şekil 5.25	Aşındırmalı yıkama konsantresi 60 dk aşırı öğütülmüş ürün ile liç atığının X-ışını tız kırınım desenleri.....	90
Şekil 5.26	Aşındırmalı yıkama konsantresi mekanik aktivasyon besleme ve atıklarının bazı kırınım açıları şiddetlerinin öğütme süresine göre değişimleri.....	91
Şekil 5.27	Sarf edilen spesifik enerjiye göre alüminyum kazanımı.....	92

Şekil 5.28	Aşırı öğütmede sarfedilen birim spesifik enerji başına alüminyum kazanımı.....	92
Şekil 5.29	Termal aktivasyonun alüminyum kazanımına etkisi.....	93
Şekil 5.30	Aktifleştirilmiş konsantre cevherlerin liç verimlerinin karşılaştırılması.....	95
Şekil 5.31	Aşındırılmalı yıkama ve flotasyon konsantreleri mekanik aktivasyon ürünlerinin tüvenan cevhere göre alüminyum kazanımları.....	96
Şekil 5.32	Termal olarak aktifleştirilmiş konsantre cevherlerin tüvenan cevhere göre gerçekleşen alüminyum kazanımları.....	97
Şekil 5.33	Tüvenan, konsantre ve aktifleştirilmiş cevherlerin alüminyum kazanımları.....	98



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Pirofillitin tanımlayıcı mineralojik özellikleri.....	6
Çizelge 2.2	2014-2018 yılları arasında dünyadaki talk ve pirofillit üretim miktarları.....	19
Çizelge 2.3	Üretim miktarı bilinen ülkelerin 2011-2015 yılları arasındaki pirofillit üretim miktarları.....	20
Çizelge 2.4	Farklı endüstriler için pirofillit spesifikasyonları.....	23
Çizelge 2.5	Sıcaklığın, kil minerallerinin fiziksel durumuna etkisi.....	33
Çizelge 2.6	Pirofillitin termal dönüşüm aşamaları.....	34
Çizelge 2.7	Liç yöntemlerinin sınıflandırılması.....	37
Çizelge 5.1	Pütürge (Malatya) pirofillit cevherinin kimyasal içeriği.....	62
Çizelge 5.2	Cevherde tespit edilen mineraller ve teorik bileşik içerikleri.....	63
Çizelge 5.3	Aşındırılmalı yıkama konsantresi (-75 µm boyutlu malzeme) kimyasal analiz sonuçları.....	65
Çizelge 5.4	Aşındırılmalı yıkama atığı (+75 µm boyutlu malzeme) kimyasal analiz sonuçları.....	66
Çizelge 5.5	Flotasyon ön test sonuçları.....	68
Çizelge 5.6	Mekanik aktivasyon için hesaplanan özgül öğütme enerjileri.....	70

SİMGELER VE KISALTMALAR

°	Derece
°C	Derece Celcius
Å	Angström (1×10^{-10} metre)
ASTM	American Society for Testing and Materials
DEH	Dietil Hegzanol
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
M	Molar
MIBC	Metil İzobütil Karbinol
PPG	Polipropilen Glikol
ppm	Parts Per Million
TOT	Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral
µm	Mikrometre

1. GİRİŞ

Yerkabuğunun ağırlıkça yaklaşık %8'ini oluşturan ve en bol bulunan metalik element olan alüminyum, çelikten sonra kullanılan en yaygın metaldir (Rhamdhani vd., 2013). Alüminyum, oksijen için güçlü afiniteye sahip yüksek reaktif bir metal olması nedeniyle, doğada alüminyum bileşikleri içeren 270'ten fazla farklı mineral olup, bununla birlikte doğal alüminyumun (Al^0) varlığı kimyasal reaktivitesinden dolayı oldukça nadirdir (Ashkenazi, 2019). Alüminyum üretimi, büyük ölçüde, 1800'lerin sonlarına doğru geliştirilen iki proses sonucu gerçekleşmektedir. Önce Bayer prosesi ile saf alümina elde edilmekte ve ardından alüminadan Hall-Heroult prosesi ile metal alüminyum üretilmektedir. Boksit cevherinin işlenmesine uygun olan Bayer prosesi (Erdemoğlu vd., 2018a) ile üretilen alüminanın büyük bir kısmı alüminyum üretimi için kullanılmaktadır. Günümüzde, dünyada yıllık alüminyum üretimi 66 milyon tonu geçmiştir (Anonim, 2019a).

Alüminyum üretimi, esasen, Bayer prosesinin hammaddesi olan boksit madenciliği ile başlamaktadır. Boksit, yaklaşık 30 milyar ton görünür ve 25-45 milyar ton mümkün+muhtemel rezervin yaklaşık %75'inin Gine, Avustralya, Brezilya, Jamaika ve Vietnam'da bulunduğu (Anonim, 2019b), başlıca gipsit, böhmit ve diasporadan oluşan heterojen bir kayadır. Alüminyum talebinin giderek artmasıyla birlikte, 1989 yılında 100 milyon tonu, 2011 yılında 250 milyon tonu geçen boksit üretimi 2018 yılında 337 milyon tona ulaşmıştır. 2031 yılında yıllık boksit üretiminin 500 milyon tonu geçeceği tahmin edilmektedir (Anonim, 2019a). Bu nedenle boksit rezervleri giderek artan hızda tükenmeye devam edecektir. Gerek rezervin hızla tükenmesi gerekse de her bir ton alümina üretimi için 1-1,5 ton arasında kırmızı çamur oluşması (Paspaliaris ve Karalis, 1993; Li, 2001), alümina üretimi için boksit dışında kaynak aranmasına neden olmaktadır.

Al-O atomları arasında yüksek enerjili iyonik ve kovalent bağ olması sebebiyle bilinen en kararlı oksitlerden biri olan alümina (Singh, 2012), alüminyum üretiminin dışında aşındırıcılar, biyo-medikal malzemeler, boya, dolgu maddesi, katalizör, refrakter malzeme, saflaştırma sistemi, yalıtım malzemesi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Erdemoğlu vd., 2018a). Alümina üretimi için boksit dışı kaynak olarak; şeyller (Thomas ve Ingraham, 1946; Cohen ve Mercier, 1976; Miao vd., 2011),

termik santral artığı uçucu küller (Shemi vd., 2015; Sen vd., 2016; Ding vd., 2016; Xu vd., 2016; Guo vd., 2017; Tripathy vd., 2019), alunit (Özdemir ve Çetişli, 2005; Aliyev vd., 2016; Li vd., 2018) nefelinli siyenit (Arlyuk, 1992; Jorjani ve Amirhosseini, 2007;), kyanit (Kustov vd., 2014) ve başta kaolinit ((Al-Zahrani ve Abdul-Majid, 2009; Hosseini vd., 2011; Kyriakogona vd., 2017; Ibrahim vd., 2018; ElDeeb vd., 2019) olmak üzere, pirofillit (Erdemoğlu vd., 2017, 2018b; Birinci vd., 2017; Uysal, 2018), illit (Bazin vd., 2007), muskovit (Mirzoev vd., 2014) gibi yüksek alümina içerikli kil mineralleri araştırılmıştır.

Kil minerallerinden alümina üretimi için, genellikle, bir aktivasyon işlemini takiben asit içi yöntemi uygulanmaktadır. Liç verimi ve hızını arttırmak için uygulanan aktivasyon işlemi genellikle termal (Al-Ajeel ve AlSindy, 2006; Bazin vd., 2007; Al-Zahrani ve Abdul-Majid, 2009; Numluk ve Chaisena, 2012; Birinci vd., 2017) ya da mekanik (Temuujin vd., 2003; Erdemoğlu vd., 2016, 2017, 2018b; Uysal vd., 2016) olarak yapılmaktadır. Daha sonra, aktifleştirilmiş olan cevher uygun bir asitle çözeltiye alınmaktadır. Liç işlemi ile elde edilen alüminyum içerikli çözeltiden alüminyum tuzu çöktürüldükten sonra, kalsinasyon yapılarak alüminaya dönüştürülmektedir (Erdemoğlu vd., 2018b).

Pirofillit, $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ mineralojik formülüne sahip bir filosilikat kil minerali olup, saf haliyle %28,3 Al_2O_3 içermektedir. Dünyada, genel olarak seramik sanayi için uygun olan pirofillitler üretilmekte, diğer kısımlar ise pasa olarak kalmaktadır. Bu nedenle, bu tür pirofillit cevherlerinin alümina üretimi için kullanılması durumunda yeni bir tüketim alanı doğmuş olacak ve düşük kalitedeki cevherler katma değeri yüksek bir ürüne dönüşecektir (Erdemoğlu vd., 2018a).

Bu tez çalışmasında, %20,64 Al_2O_3 içerikli Malatya-Pütürge pirofillit cevherinin zenginleştirilerek, elde edilen konsantrelerin mekanik ve termal yöntemlerle aktifleştirilmesi hedeflenmiştir.

Cevherde bulunan Al içerikli minerallerin miktarının artırılması, liç reaktörüne beslenecek malzeme miktarının azaltılması, kimyasal işlem gören atık miktarının azaltılması ve tüketilecek asit miktarlarının azaltılması amacıyla yapılan zenginleştirme işlemlerinde yöntem olarak, pirofillitin düşük sertliği nedeniyle

aşındırmalı yıkama ve doğal hidrofob olması nedeniyle de flotasyon yöntemleri tercih edilmiştir.

Yapılan tez çalışması kapsamında, konsantre cevherler çeşitli ısı işlem sıcaklıkları ve aşırı öğütme sürelerinde işlenmiş, işlenen bu cevherler hidroklorik asit ile liç yapılmış ve çözeltiye geçen alüminyum miktarını artıran koşullar belirlenmiştir. Tüvenan cevherin aktifleştirilmesi kapsam dışı tutularak, konsantre cevherlerden alüminyum kazanımını artıran ön işlem (kalsinasyon ve aşırı öğütme) koşullarının etkisi incelenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

Bu bölümde, yapılan tez çalışmasında kullanılan materyal olan pirofillit cevheri, cevherin zenginleştirilme yöntemleri olan flotasyon ve aşındırma yıkama, konsantrasyon cevherlerin aktifleştirilme yöntemleri olan termal ve mekanik aktivasyon ile aktifleştirilmiş cevherden alüminyumun kazanılması için yapılan liç işlemleri hakkında literatür araştırması yapılarak kısaca bilgiler verilmiştir.

2.1. Pirofillit

Montmorillonit ya da smektit grubu kil mineralleri içerisinde yer alan ve mineralojik formülü $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ olan pirofillit (Şekil 2.1), 1797 yılında Omotoyoma Dağı'nda (Japonya) bulunan Mitsui madeninde keşfedilmiştir. 1829 yılında, Berezovo (Rusya) altın-kuvars damarlarından alınan ve talk olduğu düşülen numunelere yaptığı analizler sonucunda, örneklerin aslında bir alüminyum silikat minerali olduğunu fark eden Hans Rudolph Hermann, bu minerale, ısı etkisiyle tabakalara ayrılmasına atfen, Yunanca ateş anlamına gelen “pyro” ve tabakalı kayalık anlamına gelen “phyllite” kelimelerinden türettiği “pyrophyllite” ismini vermiştir (Uysal, 2018).


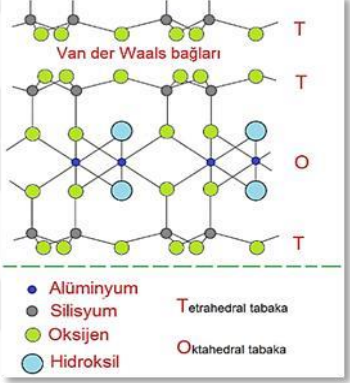
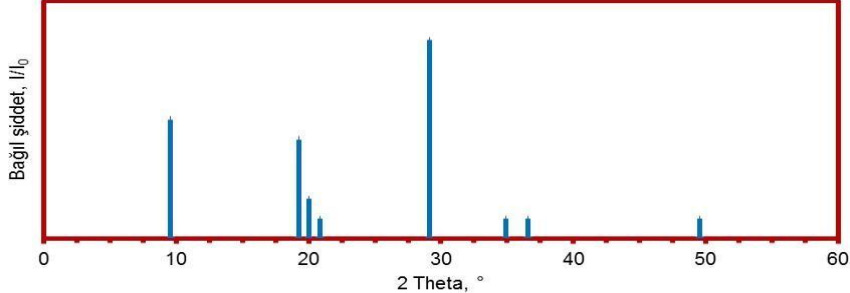


Şekil 2.1 Malatya-Pütürge pirofillit cevheri

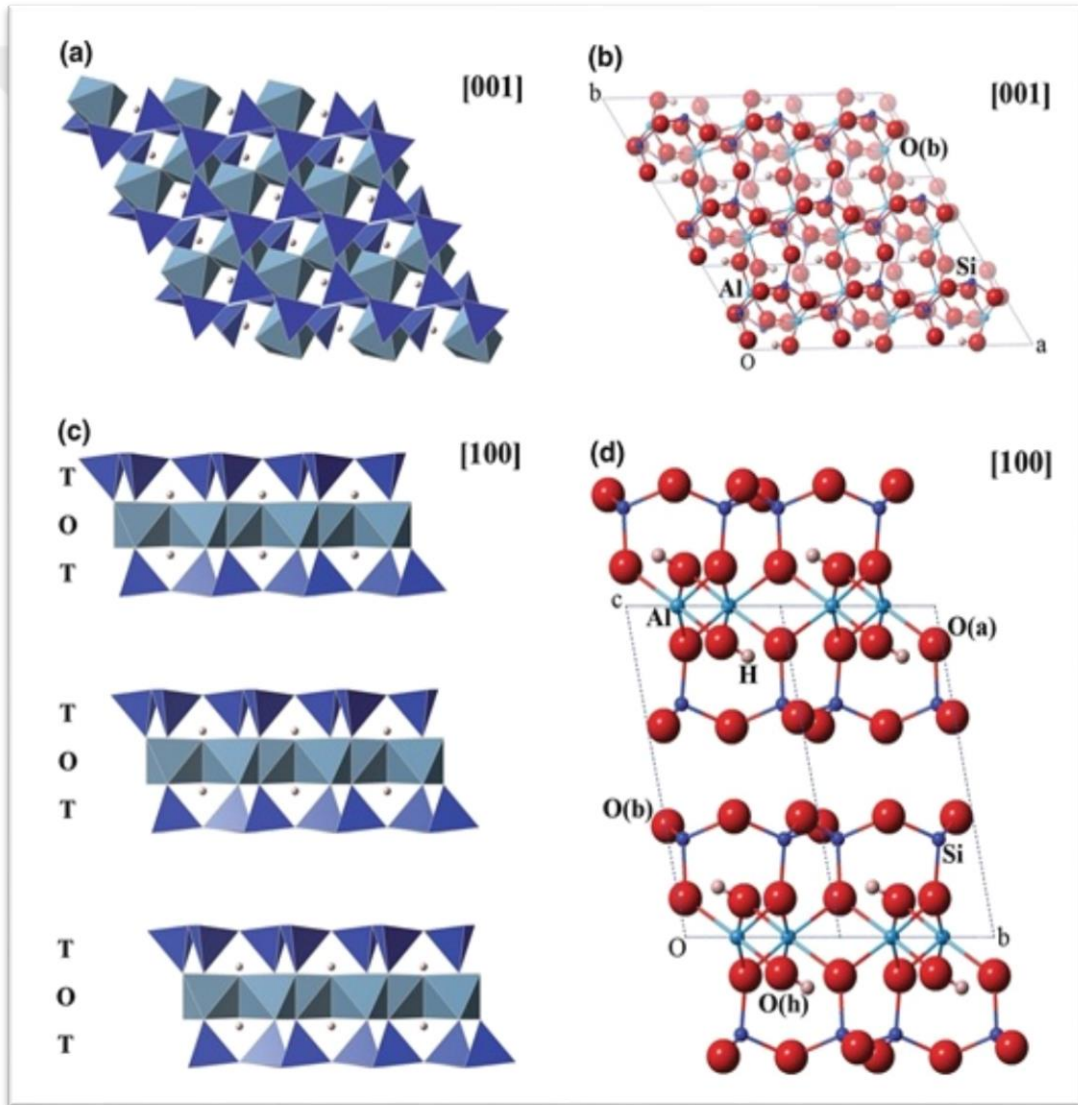
Pirofillit, sertliği ve kristal yapısıyla talka benzemekle birlikte doğada daha az bulunmaktadır. Pirofillitteki safsızlıklar başlıca kuvars, boksit ve mikadır (Mukhopadhyay vd., 2008). Pirofillit genellikle beyaz, gri, yeşilimsi gri renklerde bulunur. Ayırt edici özellikleri arasında tabakalı görünümü, dilinimi ve sertliği yer almaktadır. Pirofillitin Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , TiO_2 ve Fe_2O içerikleri ve birlikte bulunduğu mineraller tüketileceği alanda etkin rol oynamaktadır. Ana mineralojik bileşimini profillitin oluşturduğu cevherler dolgu; pirofillit, kuvars ve distenin oluşturduğu cevherler refrakter; bunlara muskovitin de eklendiği ürünler seramik ve başlıca kuvarstan oluşan cevherler ise beyaz çimento sektörleri için önemli hammaddeler konumundadır (Erdem ve Karaoğlu, 2005). Pirofillitin bazı ayırt edici ve mineralojik özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Pirofillit, basit 2:1, tetrahedral-oktahedral-tetrahedral tabakalardan (TOT) oluşan fillosilikat grubunun bir üyesidir. Tetrahedral tabaka, altıgen halkaların, altıgen tabanlı desenleriyle sonsuz iki boyutlu tabakalar oluşturmak için üç oksijen atomunun (bazal oksijen, O_b), SiO_4 komşuları ile paylaşılmasıyla bağlanan ayrı SiO_4 tetrahedrallerinden oluşmaktadır. Bazal oksijen tarafından oluşturulan düzlem, genellikle “*siloksanik bazal düzlem*” olarak adlandırılmaktadır. Dördüncü köşe (apikal oksijen, O_a) diğer tetrahedral gruplara bağlanmamakta, ancak Al oktahedronun altında paylaşılmaktadır. Oktahedrallerle koordineli katyonlar ayrı ayrı polihedrallerin kenar paylaşımı ile yanal olarak bağlandıkları bir tabaka oluştururlar. Oktahedral tabakaların yalnızca 2/3’ü ağırlıklı olarak alüminyum tarafından işgal edilmektedir. 2:1 tabakası, aralarında oktahedral tabaka bulunan iki karşılıklı tetrahedral tabakadan oluşmaktadır. TOT katmanı elektriksel olarak nötr olduğundan, bu yapılarda katmanlar arası katyon yoktur ve Van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulmaktadır. Bu durum, mineralin TOT katmanlarına dik bir doğrultuda aşırı yumuşak olmasına sebep olmaktadır. Pirofillit doğada yaygın olarak üç poliptik formda bulunmaktadır. Bunlar; iki katmanlı monoklinik, tek katmanlı triklinik ve düzensiz formlardır (Ulian ve Valdre, 2015).

Çizelge 2.1 Pirofillitin tanımlayıcı mineralojik özellikleri (Uysal, 2018)

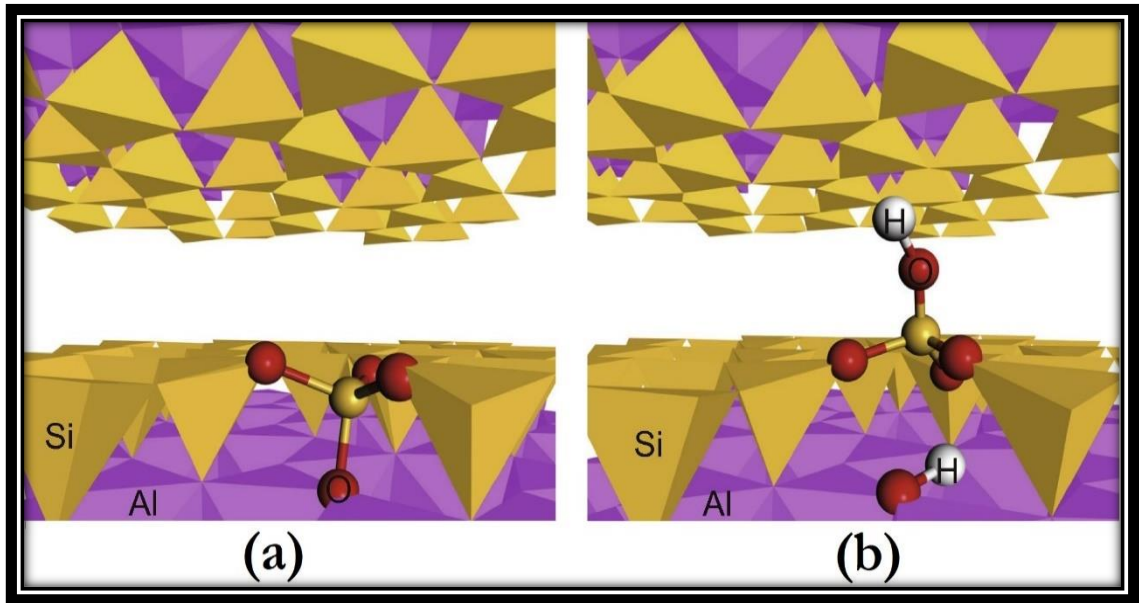
Mineralojik Formül	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	
Mineral Grubu	Kil	
Sınıfı	Fillosilikat	
Kristal sistemi	Monoklinik veya triklinik	
Kristal biçimi	Levhamsı kristaller, Işınsal iğneler, Masif	
Dilinim	{001} yüzeyinde mükemmel	
Renk	Soluk mavi, elma yeşili, gri	<p>Kristal yapısı</p>  <p>2:1 dioktahedral tabakalı yapı Birim hücrede, iki silika tetrahedral tabaka arasında sıkışmış bir oktahedral alümina (gibsit, $Al(OH)_3$) tabakasından (TOT) oluşmuştur.</p>
Çizgi Rengi	Beyaz	
Parlaklık	İnci, Donuk	
Dayanıklılık	Tırnakla çizilebilir Bıçakla kesilebilir	
Sertlik	1-1,5 Mohs	
Yoğunluk	2,65-2,90 g/cm ³	
Teorik kimyasal bileşimi	%66,7 SiO ₂ %28,3 Al ₂ O ₃ %5 H ₂ O	
Ayırt edicilik	Yumuşak, İnci Parlaklığı, Yağsı, Hidrofobik	
Benzerlik	Talk ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)	
Toz XRD, d(Å) (I/I₀)		
9,21(60); 4,58(50); 4,40(20); 4,17(10); 3,08(100); 2,55(10); 2,44(10); 1,848(10)		
Tipik XRD Deseni		
		
Termal Özellikler		
Dehidroksilasyon sıcaklığı 880 °C'de tamamlanarak dehidroksile olmuş pirophyllite dönüşür. 1100 °C'de amorf SiO ₂ ve mullit oluşumu başlar. 1200 °C'nin üzerinde ise amorf SiO ₂ 'den kristobalit kristalleşir ve mullit oluşumu hızla artar.		

Pirofillit, elektriksel olarak dengede olan TOT katmanları (Şekil 2.2) yüzeyinin su içerisinde genellikle yüksüz olmasından dolayı doğal hidrofobik (yüzebilir) özellik kazanmaktadır. Pirofillit 950-1300 °C'ta beyaz renkte pişmekte ve 1600-1700 °C'ta ise ergimektedir. Su içerisinde kolay dağılıp seyreltik asitle tepkime vermemektedir. Isıya karşı dayanıklı olan pirofillit 1200 °C'ta kristobalit ve mullite dönüşmektedir. Mullitleşme reaksiyonları 1100 °C'tan 1400-1450 °C'a kadar devam ederek sertlik 7-8'e yükselmektedir. Kimyasal olarak duraylı olan pirofillitin kristal yapısı, mekanik etkiyle kolayca bozunmaktadır. Güçlü alkalidir ve asitlere direnci yüksektir. Ancak, sülfirik asitle silika jeline dekompoze edilebilmektedir (Uysal, 2018).



Şekil 2.2 Bir pirofillit hücresinin (010) ve (001) yönlü polihedral modeli ile (100) yönü atomik düzeninin çubuk ve top gösterimi (Ulian ve Valdre, 2015)

Pirofillit dioktahedrik olup bazı tetrahedral ve oktahedral tabakalarda az miktarlarda yer değiştirme vardır. Silisyum ve alüminyumun yer değişimi düşük olup, 0,001-0,3 arasında değişebilir. Ancak, bu değişim alt sınırlara yakındır. Oktahedral boşlukları dolduran alüminyum miktarı çoğunlukla 1,9'dan fazladır. Az miktarda oktaederde gözlenen iyon yetersizliği Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg ve Ti ile doldurulmaktadır. Tabakalar arasında, kimyasal formül ağırlılığının yaklaşık %10'u kadar Ca, Na, K kanyonları yer alabilir. Silisyum yerine $Al^{3+} + H^+$ şeklinde bir yer değişimi, bazal boyutunun az miktarda genişlemesine sebep olmaktadır. Yapıda yer alan oksijenler yerine OH yer değişimi, tabakalar arasında hidrojen bağlarının oluşmasını sağlayarak termal duraylılığın artmasına sebep olmaktadır. Talk ve pirofillit (002) yansımalarına göre ayırt edilebilmektedir. (002) yansıması pirofillitte 9,16 Å iken talkta 9,30 Å'dür. Pirofillit ve talk, çok karmaşık olan 2:1 grubunun en basit üyeleri olduğu için kil mineralojisinde önemli bir yere sahiptirler. Pirofillit ya da talk kafeslerindeki yer değiştirme tabaka yükü oluşturarak bu yük grubunun diğer üyelerinin ayırt edilmesinde kullanılmaktadır. Pirofillit ve talkın X-Ray toz kırınım desenleri benzer olup, pikleri, kil mineralojisinde kullanılan diğer işlemlerden etkilenmemektedir. Yalnızca, yüksek sıcaklarda, hidroksillerini kaybederler. Tabakalar arasında kanyonların olmaması nedeniyle çözünmemektedirler (Kızılkaya, 2011). Pirofillit tabakalarını temsil eden bir görüntü şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 Pirofillit tabaka aralarının şematik gösterimi (a) Si kanyon boşluğu kusuru olmadan, (b) Si kanyon boşluğu kusuru ile (Kwon ve Newton, 2016)
Renk şeması: Kırmızı=O, Gri=H, Mor=Al, Sarı=Si

Genellikle, albit ve potasyum feldspat bulunmadığı kayraktaşı ve fillitlerde ortaya çıkan metamorfik bir mineral olup hidrotermal alterasyon gruplarında da yaygın olarak görülen pirofillit (Sykes and Moody, 1978) sıklıkla üç şekilde bulunmaktadır;

- İnce yapraklı katmanlar,
- Yıldız veya çiçek şeklinde değişen küçük kristaller,
- Işığı yayan iğne şeklinde kristaller.

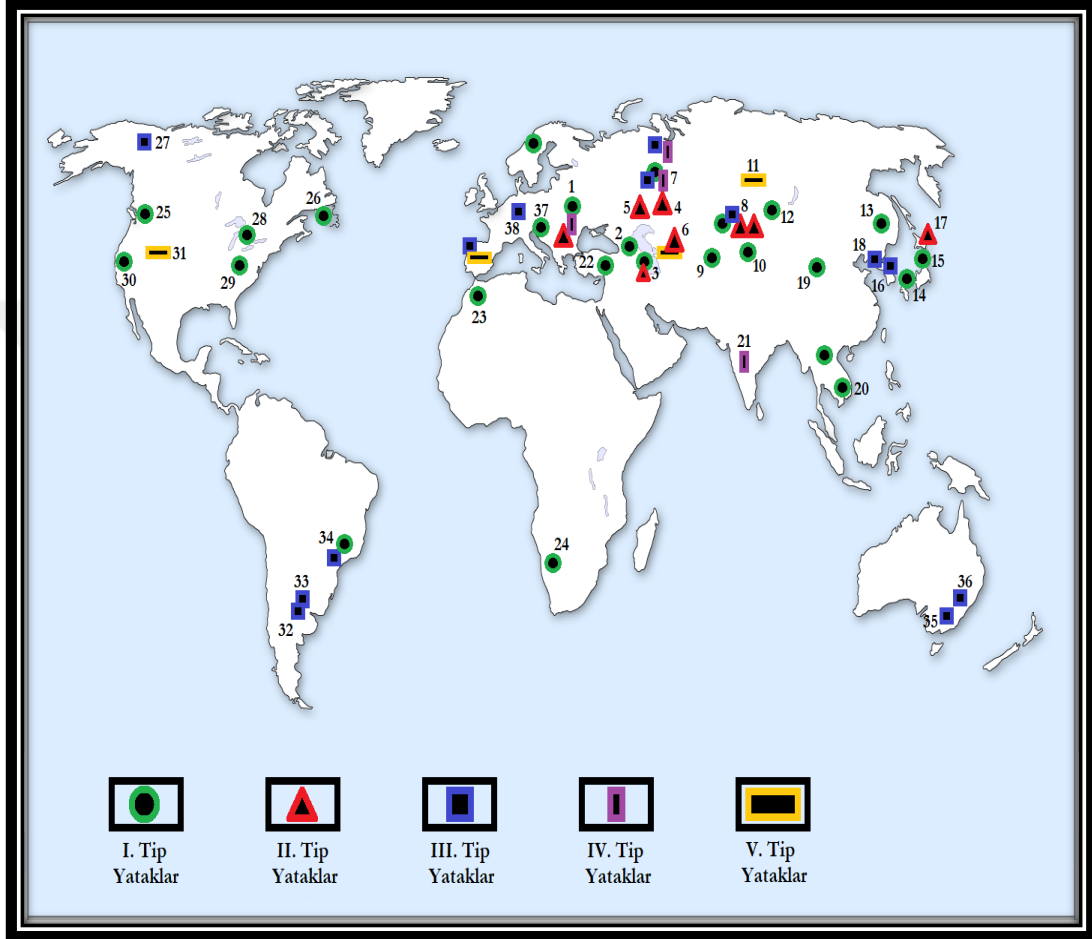
Teorik kompozisyonu %28,3 Al₂O₃, %66,7 SiO₂ ve %5 H₂O olan pirofillitin Türkiye'deki varlığının ortaya çıkarılması 1970'li yılların başlarına uzanmaktadır. İlk zamanlar, talk olarak üretilen pirofillitin Maden Kanunu kapsamına alınması 1976 yılında gerçekleşmiştir. Maden Kanunu kapsamına alındıktan sonra, bir süre, yıllık 2.000-3.000 ton olan üretim, 1990'lı yıllarda beyaz çimento üreticilerinin kaolen yerine pirofillit kullanmaya başlamasıyla, kısa sürede 100.000-120.000 ton civarına çıkmıştır. Demir ve krom içeriği düşük olan Pütürge (Malatya) pirofillitin kullanımı ile üretilen çimentoların beyazlığı 90'a ulaşarak "Super White" olarak tanımlanmış ve Avrupa'nın en kaliteli beyaz çimentoları arasında yerini almıştır (Uygun ve Solakoğlu, 2002).

2.2. Pirofillitin Yataklanma Şekilleri ve Oluşumu

Pirofillit yatakları, jeolojik oluşum ve köken temelinde beş türe ayrılabilir. Birinci tip yataklar kıtasal ve volkanik bölgelerin ada yaylarındaki metasomatitlerde, Prekambriyen platolarında, Paleozoik ve Mesozoyik-Senozoyik kıvrım sistemlerindeki yataklardır. İkinci tip, ada yaylarının metasomatitlerinde ve Paleozoyik-Senozoyik deniz kenarlarında bulunan yataklardır. Üçüncü tip, yeşilist fasiyesi koşullarında felsik volkanik alanlardaki bölgesel tortullar arası birleşmelerin dönüşümlerinden kaynaklanan metamorfik-metasomatik oluşumları ve bunların birikimlerini içermektedir. Dördüncü tip, volkanojenik ve metamorfik tabakaların sınırlarında hidrotermal damar oluşumunun düşük ve orta sıcaklık aşamalarıyla ilişkilidir. Beşinci tip, metamorfik kayalar ve metasomatitler üzerinde pirofillit mineralizasyonu içeren ayrışma kabuklarından oluşmaktadır. Pirofillit tortullarının oluşum koşulları ve dağılımı, tektonik yer değiştirmelerin karakteri, volkanizma,

hidrotermal çözeltilerin kimyasal bileşimi gibi jeokimyasal koşullardan ve jeodinamik durumlardan etkilenmiştir (Zaykov vd., 1988).

Dünyada pirofillit yataklarının dağılımı Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 Pirofillit yataklarının dünya üzerindeki dağılımı (Zaykov vd. 1988'den değiştirilerek alınmıştır) 1-Ovruch (Ukrayna), 2-Kyrvakyr (Kafkaslar), 3-Bektakar (Kafkaslar), 4-Chistogor (Ural) 5-Kul-Yurt-Tay (Ural), 6-Gay (Ural), 7-Berezovsk (Rusya), 8-Spas, Suran (Kazakistan), 9- Aktash (Kazakistan), 10-Tereklişay (Kazakistan), 11-Kamen (Altaylar), 12-Rudniy (Altaylar), 13-Bika (Rusya), 14-Aiti (Japonya), 15-Mitsuishi, Hirosima (Japonya), 16-Nagasaki (Japonya), 17-Ezuri (Japonya), 18-Güney Kore, 19-Tsin Tiu (Çin), 20-Tan-Mai (Vietnam), 21-Uttar-Pradesh (Hindistan), 22- Pütürge (Türkiye), 23-Fas, 24-Transvaal (Güney Afrika Cumhuriyeti), 25-Vancouver (Kanada), 26-Foxtrap (Kanada), 27-Alaska (ABD), 28-North Carolina (ABD), 29-Georgia (ABD), 30-California (ABD), 31-Clinton (ABD), 32-Loma-Blanca (Arjantin), 33-Las-Aguilas (Arjantin), 34-Minas-Gerais (Brezilya), 35-Pambula (Avustralya), 36-Canberra (Avustralya), 37-Javor Hills (Slovenya), 38-Ebbesattel (Almanya)

2.2.1. Kıtalararası ve kıta kenarlarındaki volkanik zonların metasomatitlerindeki yataklar (I. Tip Yataklar)

Bu tip yatakların ana kayaçları tipik olarak potasyum veya sodyum ve potasyum ile zenginleştirilmiş riyolitik lavlardır. Pirofillit çökeltileri, “sekonder kuvarsit-pirofillit” serisinin volkanojenik metasomatitleriyle ilişkilidir ve genellikle aktif kıta kenarları ile antik dönem platolarının çatlaklarında bulunmaktadır. Bu tip yataklar;

- Prekambriyen platoları; Ovruch (Ukrayna), Appalachian ve Newfoundland Caledonia (Kanada), Minas Gerais (Brezilya), Transvaal (Güney Afrika Cumhuriyeti)
- Paleozoyik aktif kıta kenarları; Karaganda (Kazakistan), Pambula (Avustralya)
- Mesozoyik-Senozoyik aktif kıta kenarları; Mitsuishi-Shokozan-Uku-Goto (Japonya), Talagiu Yanardağı (Romanya), Bikin (Rusya), Vancouver Island (Kanada), California (Amerika Birleşik Devletleri), Pütürge (Türkiye)

şeklinde alt türlere ayrılabilir (Sinyakovskaya vd., 2005).

Ovruch (Ukrayna) pirofillit yatakları, postvolkanik hidrotermal aktivite sırasında tüflü ve yeniden katkılı tüf-kaolinitik malzemenin metamorfizması ile (Tankilevich, 1976), Appalachian ve Newfoundland Caledonia (Kanada)’daki yataklar, pirofillit içindeki gaz-sıvı kapanımlarının dekrepitasyon aralıklarına göre 1 kbar su basıncında 275-340 °C’te meydana gelirken (Taras Bryndzia, 1988), Minas Gerais (Brezilya)’te pirofillit oluşumları mercek biçiminde, Prekambriyen gnays ve granitleri ile ilişkili serisit veya mika-klorit-kuvars tabakalarında görülmektedir (Pimenta ve Damiani, 1988).

Orta Asya’da bulunan yataklar genellikle, sekonder kuvarsitlerin masifleriyle ilişkili olup Devonien kıtasal andezit-bazalt lavlarında görülmekte ve çok sayıda subvolkanik dasit ve riyolit tarafından kesilmektedirler (Shtaveman, 1959; Kozyrev, 1973). Pambula (Avustralya)’da pirofillit oluşumu, derinlerdeki metamorfizma sırasında ana kayaçların hidrotermal dönüşümü ile bağlantılıdır. Farklı metamorfizma dereceleri bölgesel bir yapı göstermektedir. Oluşumun merkezinde, diaspor ve kokeit (yüksek lityum içerikli klorit) içeren pirofillitler yaygındır (Loughnan ve Stegges, 1976).

Dünyadaki önemli pirofillit yataklarından biri olan Mitsuishi’de, çok büyük hacimli riyolitik tüflerin varlığı kaldera oluşumuna kanıt niteliği taşımaktadır. Permo-Triyas taban kayaçlarıyla çevrili riyolitik tüflerde havza yapısı görülmektedir. Pirofillit yatakları kaldera duvarı boyunca yay benzeri bir dağılım göstermektedir (Ishihara ve Imaoka, 1999). Japonya’da monomineralik pirofillit nadir olarak görülmektedir. Pirofillit içeren birikintiler, genellikle, kuvars, kaolinit, dikit, böhmit, diaspor, korund, andalusit, serisit, alunit, pirit, rutil, dumortierit ve/veya zunit içermektedir (Tokitsu ve Ueno, 1958; Minato, 1965).

2.2.2. Ada yaylarının metasomatitlerinde ve Paleozoyik-Senozoyik deniz kenarlarındaki pirofillit yatakları (II. Tip Yataklar)

Bu tip yataklar kendi aralarında;

- Paleozoyik ada yay sistemi kıvrımları
- Senozoyik dönem kıvrım yapıları

şeklinde iki alt türe ayrılmaktadır. Paleozoyik ada yay sistemindeki yataklara Ural (Rusya) bölgesinde yaygın olarak rastlanmaktadır. Bu bölgede serizit-kuvars oluşumlarının pirofillit taşıyan metasomatitleri, masif sülfid mineralizasyonuna eşlik etmektedir (Udachin, 1991). Kazakistan’da da görülen bu tip yatakların ayırt edici özelliği kayraktaş yapılarının bulunmaması, bu nedenle de dinamik-metamorfik dönüşümlerinin belirgin olmamasıdır. Senozoyik çağın kıvrım yapılarındaki pirofillit mineralizasyonlarının en tipik örnekleri Japonya’nın “Yeşil Tüf” olarak bilinen bölgesi ile Gürcistan’ın Bolnis ve Bulgaristan’ın Panagursko bölgelerinde görülmektedir (Sinyakovskaya vd. 2005).

Japonya’nın Tochigi prefektörlüğünde bulunan Ashio madeni bir hidrotermal sülfid gövdesi ile bağlantılı pirofillitleşme örneğidir. Bir dizi bakır damarının oluşumu, ana kuvars porfirlerinin pirofillitleşmesinden önce gelmektedir (Kusanagi, 1955). Pirofillit mineralizasyonunun, ana sülfid gövdenin birikmesinden sonra oluşan damarlara bağlandığı benzer bir durum, Ezuri, Hokuroku ve Akita (Japonya)’da görülmektedir (Ishikawa vd., 1980, 1987). Bu bölge esas olarak, Orta Miyosen’e kadar uzanan genç deniz altı felsik kayaçlardan ve piroklastiklerden oluşmaktadır. Pirofillit tortuları iki

aşamada meydana gelmektedir. İlk aşamada, serizit-potaslı spardan serizit-klorit ile plajiyoklaz-serisit-klorit-montmorillonite kadar art arda zonlanma gösteren Kuroko tipi cevherin biriktirilip, ikinci aşamada ise kuvars porfir birikintilerinin temas bölgelerinde damar benzeri kütleler oluşmaktadır (Sinyakovskaya vd., 2005).

2.2.3. Metamorfozlu Paleozoyik ve Mesozoyik çağda bulunan killi tabakalarda piroklastik malzeme ve kömür damarı içeren pirofillit yatakları (III. Tip Yataklar)

Bu yataklanma tipi kendi içerisinde iki alt gruba ayrılmaktadır;

- Pasif kıta kenarlarındaki paleozoik yataklar, iç denizler ve kömür taşıyan çöküntüler
- Mesozoyik killi tabakalar

Pasif kıta kenarlarındaki paleozoyik yataklar, iç denizler ve kömür taşıyan çöküntüler İspanya, Almanya ve Arjantin’de görülmektedir. Bu yataklanma türünde, pirofillit, kaolinit bileşimli protolitlerin metamorfizmasının bir sonucu olarak kaolinit+kuvars=pirofillit reaksiyonu ile oluşmuştur. Mesozoyik killi tabakalara Avustralya ve Karpatlarda rastlanmaktadır. Avustralya’nın Kamberra bölgesinde bulunan triyas yataklarında, 30 metre kalınlığa ulaşabilen ateşe dayanıklı, feldspatların ayrışması ile oluşan kaolinit ve pirofillitten oluşan kil tabakaları bulunmaktadır (Loughnan ve Ward, 1971).

Karpatlarda bulunan ve Jura pirofillitleri içeren Shela Formasyonu ise metakonglomeratlar ve psamitlerle iç içe geçmiş klorit, muskovit ve kömürlü katmanlardan oluşmaktadır. Bu formasyondaki ara tabakalar %70’e kadar pirofillit içerebilmektedir (Sinyakovskaya vd., 2005).

2.2.4. Hidrotermal sistemlerin kuvars damarlarındaki pirofillit oluşumları (IV. Tip Yataklar)

Hindistan’ın Uttar-Pradesh eyaletinde bulunan “kuvars resifleri” adı da verilen büyük dikey kuvars kütlelerinin kenarlarında Prekambriyen bir granitoid kompleksi ile bağlanan pirofillit yatakları bu tipe bir örnek teşkil etmektedir. 100 metre kalınlığa

ve 10-20 km uzunluğa kadar ulaşabilen kuvars damarlarındaki bu yatakların mineralojisi çeşitlilik göstermektedir. Burada cevherleşmeler pirofillit, muskovitli pirofillit, diaspor-pirofillit ve ince taneli kaolinit-muskovit-pirofillit şeklinde görülmektedir (Phin'ko ve Arakelyants, 1984).

Bu tip yataklara örnek teşkil eden bir başka oluşum ise Riodos-Remedis (Brezilya) kompleksi olup, kayraktaşı, konglomera ve kuvarsit ara tabakalarına ek olarak, kesifleşmiş kuvars riyolitler, riyodasitler, bunlarla ilişkili tüfler ve breşlerden oluşmaktadır. Kuvars damarları tarafından kesilen, milonit ve serizitik kayrak plakalarının yerel gelişimi ile birlikte epizonal metamorfizma, volkanojenik kayaçların karakteristiğidir (Sinyakovskaya, 2005).

Berezovsk (Rusya)'ta bulunan pirofillit mineralizasyonu, serpantinit ve volkanojenik tortul kayaçlar arasında yer alan Orta Paleozoyik gabroid masif içerisinde bulunmaktadır. Yaklaşık bir kilometrekarelik alanı kaplayan pirofillit mineralizasyonu, pirofillit-turmalin-kuvars, pirofillit-turmalin-karbonat-kuvars ve karbonat-klorit-pirofillit damarlarından oluşmaktadır (Yuminov vd., 1995).

2.2.5. Metamorfik kayaçlar ve metasomatitler üzerindeki pirofillit mineralizasyonu içeren ayrışma kabukları (V. Tip Yataklar)

Paleozoyik ve Mesozoyik kayaçların metamorfizması ile oluşan ayrışma kabuklarındaki pirofilitik kil tabakalarına Amerika Birleşik Devletleri, İspanya, Ural ve Altay bölgelerinde rastlanmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunan Clinton yatağındaki pirofillit içeren killer, Missisipi-Penisilvanya şeyl-karbonat oluşumdan şeyllerin ayrışmasıyla oluşmuştur. 15-16 metre genişliğinde, 15-18 metre kalınlığında ve 2400 metre uzunluğundaki bu kil tabakaları, %41-51 pirofillit, %11-27 illit, %5-19 kaolinit, %5'e kadar feldspat ve %11-19 illit-montmorillonit karışımı içermektedir (Sinyakovskaya vd., 2005).

2.2.6. Pirofillit yataklarının oluşum mekanizması

Volkanojenik oluşumların bileşimi ve yapısı ile volkanizmanın paleocoğrafik oluşumu, çeşitli jeodinamik şartlar altında pirofilit oluşum koşulları hakkında bilgi

sağlamaktadır. Bu faktörler, hidrotermal çözeltilerin oluşumunu ve aktivitesini etkilemektedir. Ayrıca, III. tip yataklar gibi pirofillit kütlelerinin oluşumunda dinamik-metamorfizma ek bir faktördür. Pirofillit oluşumlarını etkileyen en önemli faktör volkanojenik oluşumların bileşimi ve yapısıdır. Orta ve yüksek dereceli alkali-asidik ve ara volkanik kayalar, pirofillit oluşumu için gerekli olan asidik suları ($pH < 3$) arttırdığından dolayı ana kayaç olarak elverişlidir. Bunun yanı sıra, daha az miktarda mafik mineraller ve bunlarla ilişkili elementler (Fe, Ca, Mg) içerirken, bazı volkaniklere göre daha verimli bir liç işlemi sağlamaktadır. Volkanojenik oluşumların yapısı, ayrıca hidrotermal sıvıların hareketini ve koşullarını da etkilemektedir. Özellikle, kalderalar ve volkanik-tektonik çöküntüler, hidrotermal çözeltiler için bir kapan görevi görerek uzun süreli su/kaya etkileşimine izin vermekte ve bu durum pirofillit oluşumu için oldukça elverişli olmaktadır. Eş zamanlı metasomatitlerin oluşumu, volkanik yapıların parçalanmasıyla ilişkilidir ve sonuç olarak pirofillit oluşumlarının morfolojisini belirlemektedir. Fasiyes volkanitlerin özellikleri, pirofillit mineralizasyonunun dağılımını etkilemektedir. Büyük miktarlardaki pirofillit kütleleri, genellikle, riyolit-dasit tepelerin çevresinde ve piroklastik ya da volkanoklastik birimlerin geliştiği bölgelere yakın ağzılarda görülmektedir (Sinyakovskaya vd., 2005).

Paleocoğrafik koşullar hidrotermal aktivitelerin şeklini ve çözeltilerin bileşimini etkilemektedir. Subaerial şartlarda oluşan çözeltiler vadoz sularının da katılımı ile artmaktadır. Bu nedenle, bu bölgelerde oluşan hidrotermal çözeltiler, genellikle ada yayları volkanik yapılarında veya denizaltı ortamlarda, alkali deniz sularının karışması ile meydana gelen çözeltilerden daha asidiktir. Subaerial koşullarda, sulu mikalar ve montmorillonit çökeltileri, daha sonra ise asitlerin süzülmesiyle alunit, kaolinit, dikit ve diaspor birikmektedir. Ada yaylarında asit, sülfür bakımından zengin çözeltilerde sadece felsik elementleri aktif olarak uzaklaştırmaz, aynı zamanda sülfürleri çözerek yüksek kaliteli pirofillit formasyonlarının oluşumuna sebep olur. Sualtı volkanik yapılarında pirofillit mineralizasyonu, basınç zayıflama seviyesinin (500 metre) üzerinde, yüksek sıcaklıklarda çözeltilerin kaynaması sırasında, yüzey sularından gelen oksijen ve kükürt içeren gazların oksidasyonu yoluyla aktive edildiklerinde mümkündür. Metasomatitler, subaerial koşullarına benzemekle birlikte, ancak sınırlı miktarda alunit ve diaspor ile oluşmaktadır (Sinyakovskaya vd. 2005).

Pirofillit içeren modern hidrotermal alanlarda yeraltı suları, düşük pH, yüksek SO_4^{2-}/Cl^- oranları ve düşük potasyum ve sodyum konsantrasyonları ile karakterize edilmektedir (Sumi, 1968; Kinbara, 1991). Pirofillitleşme, H_2S , SO_2 , CO_2 ve HCl varlığında korozif su (pH 1,2-3,0 ve sıcaklık 250-290 °C) koşullarında SO_2 ile H_2SO_4 oksidasyonu ile meydana gelmektedir. Deneysel pirofillit sentezi çalışmaları, hidrotermal çözeltiler için uygun parametrelerin 280-420 °C, pH 1-3 ve 1000 kg/cm² basınç olduğunu göstermiştir. Pirofillitin gaz-sıvı inklüzyon çalışmaları, Ural pirofillitleri için 260-420 °C, Ukrayna pirofillitleri için ise 260-340 °C'lik dekrepitasyon sıcaklıkları vermektedir (Malyugin ve Soroka, 1991).

Tektonik yer değiştirme bölgelerinde, pirofillit yataklarının öncelikli olarak oluşması dinamik-metamorfizmanın etkisini göstermektedir. Ana malzemenin yapısal ve dokusal özellikleri ile dinamik-metamorfizmanın yüksek geçirgenliği, çözeltilerin dolaşımını düzenlemekte ve tekrarlanan metamorfizma ile de demir, sülfür, magnezyum ve kalsiyumu uzaklaştırmaktadır. Bu da düşük dereceli karışımlardan saf malzemeler oluşmasına imkan sağlamaktadır. Pirofillit yataklarının oluşum koşullarının analizi, jeodinamik durumun belirleyici bir faktör olduğunu göstermektedir. Jeodinamik koşullar, magmatik merkezlerin derinliklerinde magmanın oluşumunu, volkanik yapıların karakterini, karasal ve okyanus kabuklarında ve deniz havzalarındaki konumlarını etkilemektedir (Sinyakovskaya vd., 2005).

2.2.7. Pütürge pirofillitlerinin oluşumu

Pütürge pirofillit yataklarının oluşumu bazı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Cornish (1983), dasitik tüflerin hidrotermal alterasyonu ile oluşmuş üç tip pirofillitin varlığından söz etmektedir. Erdem ve Bingöl (1997)'e göre pirofillit katmanları, Pütürge masifinin alt birliği ile üst birliği arasında kalan makaslanma zonunda gelişmişlerdir. Gözlü gnays, amfibolit-prazinit, pelitik kökenli mikaşist, ortognays ve mermer gibi birimlerden oluşan Pütürge masifine, 70-85 milyon yıl arasında radyometrik yaşlar verilmektedir (MTA, 1986).

Pirofillit yatakları, Pütürge'nin 6 km güneydoğusunda bulunan Karataş Tepe civarından başlayarak K60B doğrultulu ve aralıklarla yaklaşık 10 km'lik bir oluşum

göstermektedir. Pirofillit zuhurları, çeşitli boyutlarda mercek görünümünde olup, merceklerin taban kısmında genellikle ortognays veya çift mikalı şistler, yan kayaç olarak ise muskovitli veya serisitli şistler gözlenmektedir. Zaman zaman pirofillitle birlikte rastlanan kuvarsit kütleleri daha çok filon tipi kuvars oluşumlarıdır. Vaktık Tepe ve Keşen Tepe gibi kırık veya makaslama zonuna yerleşmiş pirofillit zuhurları olduğu gibi Ümik Tepe ve Sınık Tepe gibi yapısal unsurlarla ilişkisi görülmeyen pirofillit oluşumları da bulunmaktadır. Bu durum, pirofillitin yapısal kontrolden çok retrograd metamorfizma ile ilişkisine dayanmaktadır. Pütürge pirofillitlerinde distenin varlığı metamorfik köken açısından belirleyicidir. Pütürge masifinde, ilki amfibolü fasiyesinde ilerleyen diğeri yeşilşist fasiyesinde gerileyen iki metamorfizma bulunmaktadır (Yazgan, 1987). Bu şekilde, granitler ve volkanitlerdeki kaolen veya yüksek alüminalı tüflerden ilk aşamada disten oluşmuş, retrograd evrede ise bu distenler pirofillite dönüşmüştür (Uygun ve Solakoğlu, 2002).

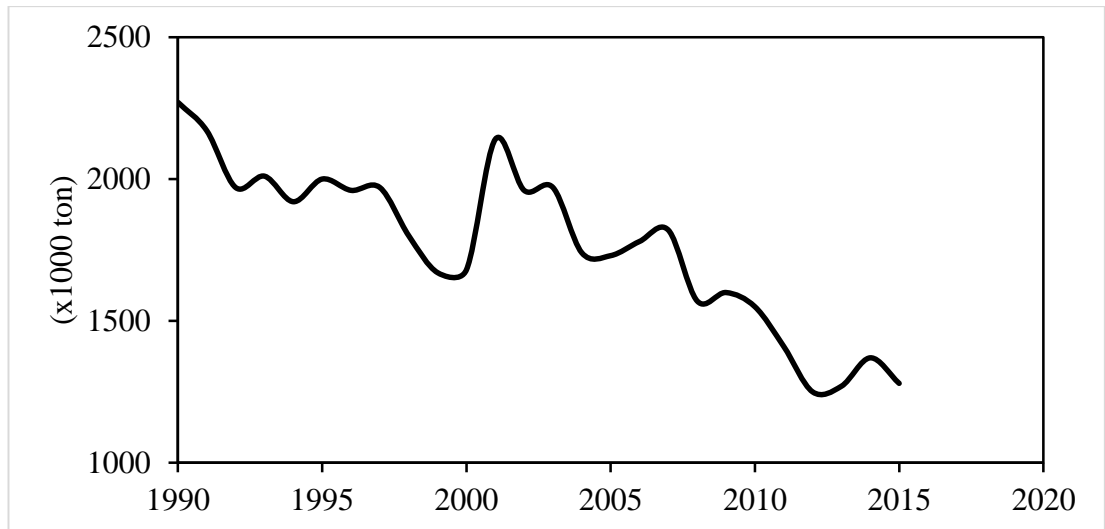
Pütürge masifi içerisinde izlenen minerallerden muskovit ve serisit zaman zaman belirgin zonlar oluşturmaktadır. Kaolinit ve dikit nispeten ender olup, ikincil ezilme veya hidrotermal aktivite zonlarında gelişmiş mineralizasyonlar olduğu düşünülmektedir. Pütürge'nin 10 km batısında, Şiro çayı vadisinden geçen Doğu Anadolu Fayı'nda saptanan çok genç makaslama zonlarının içerisinde de küçük çaplı kaolinitik alterasyonlara rastlanmaktadır. Pütürge pirofillitlerinin en önemli özelliklerinden birisi %0,2 Fe içeriği sebebiyle pişme renklerinin beyazlığıdır. Beyaz çimento sektörü için çok önemli olan krom ve mangan ($Cr < 100$ ppm ve $Mg < 10$ ppm) limitlerin çok altındadır. Doğu Vaktık Tepe ve Sınık Tepe ocaklarındaki alüinitleşme sekonder kökenlidir. Burada görülen en yüksek SO_3 değeri %4,8'dir. Ortalama %0,5 düzeyinde olan TiO_2 varlığı, rutil veya sfen gibi minarellere dayanmaktadır. Yapılan çeşitli araştırmalar sonucunda, Pütürge masifinde başlıca beş tip cevherleşmeye rastlanmıştır. Bunlar;

- i. *Yüksek alüminalı pirofillitler:* Bu cevherleşmede Al_2O_3 miktarı %28'in üzerinde olup yüksek oranda disten içermektedir. Batı Vaktık Tepe ve Ümik Tepe civarında rastlanan bu cevherleşmelerde yer yer %38'e kadar Al_2O_3 görülmektedir.

- ii. *Silis modülü düşük pirofillitler:* Bunların Al_2O_3 miktarları %20-25 arasında değişmektedir. Böylece silis modülü ortalama 2,5-3 değerine ulaşmaktadır. Bu cevherleşmede distene pek rastlanmamaktadır.
- iii. *Yüksek silis modüllü pirofillitler:* İlksel olarak kuvarslı pirofillitler olup Al_2O_3 miktarları %15-18 arasındadır. Karataş Tepe ve Keşen Tepe dolaylarında görülen bu tip cevherlerde silis modülü 4-5 arasındadır ve beyaz çimento üretiminde doğrudan kullanılmaktadır.
- iv. *Serisitli pirofillitler:* Keşen Tepe ve Ümik Tepe civarında rastlanan bu tip cevherleşme ortalama %2-4 arasında K_2O içermektedir. İlksel olarak feldspat içerikli olan bu pirofillitler oldukça şistli bir görünüme sahiptir.
- v. *Düşük alkali içerikli pirofillitler:* Doğu Vaktık Tepe civarında görülen bu tip cevherler, yüksek silisli pirofillitlerden düşük alkali içerikleri ile (en çok %0,5) ayrılabilir (Uygun ve Solakoğlu, 2002).

2.3. Pirofillit Üretimi

Dünyada yayınlanan üretim ve rezerv raporlarında, genellikle, talk ve pirofillit birlikte yer almaktadır. Bu nedenle, pirofillit için kesin bir rezerv ya da üretim miktarı vermek mümkün değildir. Pirofillit rezerv ve üretimi ile ilgili verilen miktarlar tahmini hesaplamalara dayanmaktadır. Buna göre, 1990-2015 yılları arasında dünyada üretilen pirofillit miktarının değişimi Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5 Dünya pirofillit üretiminin 1990-2015 yılları arasındaki değişimi (Anonim, 2019b)

Son beş yılda, pirofillit ve talk üretim miktarları ile 2018 yılı itibariyle tespit edilmiş olan görünür rezerv miktarları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 2014-2018 yılları arasında dünyadaki talk ve pirofillit üretim miktarları (Anonim, 2019b)

Ülke	2014	2015	2016	2017	2018	Rezerv
Japonya	380.000	370.000	370.000	370.000	370.000	100.000.000
Brezilya	500.000	740.000	850.000	850.000	850.000	44.000.000
Hindistan	660.000	1.170.000	925.000	1.000.000	900.000	110.000.000
Güney Kore	540.000	505.000	610.000	610.000	610.000	8.100.000
Diğer Ülkeler*	1.350.000	870.000	1.600.000	1.700.000	1.500.000	
Toplam	3.430.000	3.655.000	4.355.000	4.530.000	4.230.000	
<i>* Amerika Birleşik Devletleri, Çin, Finlandiya ve Fransa hariçtir. Üretim ve rezerv miktarları ton cinsindedir.</i>						

Japonya en yüksek pirofillit rezervine sahip ülkedir. Japonya’da bulunan yatakların tahmini rezervi yaklaşık 100 milyon tondur. Bu ülkeyi Güney Kore, Brezilya, Hindistan, Türkiye, Amerika Birleşik Devletleri, Kanada, Pakistan, Tayland, Avustralya, Güney Afrika Cumhuriyeti, Arjantin ve Peru izlemektedir. Avrupa’da pirofillit üretimi çok azdır (Uysal, 2018).

Pirofillit üretimi talktan ayrılan ve miktarı bilinen sekiz üretici ülke arasında Türkiye üretim miktarı olarak dördüncü sırada yer almaktadır. Çizelge 2.3’te, pirofillit üretim miktarı bilinen sekiz ülkenin 2011-2015 yılları arasındaki üretim miktarları verilmiştir.

Çizelge 2.3 Üretim miktarı bilinen ülkelerin 2011-2015 yılları arasındaki pirofillit üretim miktarları (Anonim, 2019b)

Ülke	2011	2012	2013	2014	2015
Güney Kore	510.708	483.133	524.881	622.865	600.000
Japonya	350.000	340.000	340.000	340.000	340.000
Hindistan	251.939	248.022	217.690	207.454	147.431
Türkiye	115.462	85.251	101.872	100.000	100.000
Tayland	5.300	35.000	35.000	49.100	45.500
Peru	30.389	30.399	31.678	17.859	26.209
Güney Afrika	121.368	18.734	17.336	22.500	16.801
Suudi Arabistan	25.000	8.000	6.000	7.000	8.000
<i>Üretim miktarları ton cinsindedir.</i>					

Türkiye’de bilinen ve işletilen tek pirofillit yatağı Pütürge (Malatya)’de bulunmaktadır. Yapılan jeolojik çalışmalarda, farklı kalite ve sınıflardaki pirofillit cevheri rezervlerinin 6,5 milyon ton (Yılmaz vd., 1993) ve 20,5 milyon ton (Erseçen, 1989) olduğu bildirilmektedir. Malatya valiliğinin il çevre durum raporuna (2011) göre ise;

- Seramik ve refrakter endüstrileri hammaddesi niteliğinde 2.344.562 ton
- Çimento ve yer karosu endüstrileri hammaddesi niteliğinde 3.644.430 ton

toplam olarak ise 5.988.992 ton görünür pirofillit rezervi olduğu bildirilmektedir (Uysal, 2018).

Pütürge’de faaliyet gösteren pirofillit ocakları açık işletme yöntemiyle üretim yapmaktadır. Yapı ve renk farklılıklarına göre patlatmalar yapılarak ayrı ayrı yığınlar şeklinde stoklanan cevherler herhangi bir zenginleştirme işlemine tabi tutulmamaktadır (Yılmaz, 2007).

2.4. Pirofillitin Kullanım Alanları

Saflığı ve fiyatıyla pazarlanan metallerin aksine, endüstriyel hammaddeler belirli sektörlerin ihtiyacını karşılamak üzere spesifik özellikler temelinde işlem görmektedirler. Endüstriyel hammaddeler, genellikle, birden fazla sektörde tüketilir iken her bir pazar alanı için farklı özelliklere sahip mineral(ler) talep edilmektedir.

Pirofillit, düşük ısı iletkenliği, düşük genleşme katsayısı, korozyona karşı direnç gibi özellikleriyle çeşitli ticari uygulamalarda kullanılmaktadır. Seramik uygulamalarda, özellikle de yer ve duvar karosu üretiminde silika ve feldspatın yerine kullanım alanı bulmaktadır (Pradhan vd., 2015).

Pirofillit, boyanın örtücülüğünü artırması ve akmasını engellemesi nedeniyle boya endüstrisinde dolgu hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Bunun dışında, plastiklerde, kauçuk üretiminde, duvar kaplamalarında, duvar kaplama çimento ve sıvalarında da dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. -74 µm tane boyutuna öğütülmüş pirofillit, DDT gibi insektisitler veya fungusidler için taşıyıcı olarak özellikle Amerika Birleşik Devletleri'nde geniş bir kullanım imkanı bulmaktadır. Akıcılığının çok iyi olması ve fonksiyonel madde olarak etkileşmeye girmemesi sebebiyle bu alanda kullanılan en iyi malzemedir (Uysal, 2018).

Refrakter malzeme olarak alümina-silis monolitik refrakterlerde, izole edici ateş tuğlaları ve monolitlerde, döküm potaları üretiminde ve döküm kalıplarının kaplanmasında kullanılmaktadır. Pirofillit kullanılarak üretilen bu ürünlerin hem bakım maliyetleri düşmekte hem de kullanım ömürleri uzamaktadır. Pirofillit kullanımının sağladığı diğer avantajlar ise;

- Yüksek sıcaklık dayanımları,
- Düşük ısıl genleşme katsayısı,
- Düşük büzülme değeri,
- Yük altında, yüksek deformasyon dayanımı,
- Minimal bükülme,
- Ergimiş metal ve cürufların etkilerine karşı direnç,

şeklinde sıralanabilir (Özkaya, 2011).

Pirofillit yumuşaklığı, yüksek reflektansı, kimyasal duraylılığı, hidrofobikliği gibi karakteristik özellikleriyle kağıt ve kağıt hamuru sektöründe, absorbands, kağıt astarı ya da kaplama pigmenti olarak kullanılmaktadır (Pradhan vd., 2015). Düşük sıcaklıkta pişirme, düşük nemle hazırlanması gereken ve çatlama riski düşük karışımları hazırlayabilme, çekme ve büzülme gibi özellikleri kontrol altına alabilme imkanları ile seramik malzemelerin üretiminde önemli avantajlar sağlayan pirofillit (Mutlu ve Erdemoğlu, 2007), vitrifiye malzemelerin dayanımını ve termal şok dirençlerini arttırmaktadır (Cornish, 1983; Bhasin vd., 2003).

Pirofillit, düşük demir ve krom içerikleri nedeniyle beyaz çimento üretiminde kullanılan hammaddelerden biridir. Beyazlığı 90 civarında olan ve “Superwhite” olarak nitelendirilen beyaz çimento üretimine olanak sağlaması nedeniyle giderek artan miktarlarda kullanılmaktadır (ÇİMSA, 2017).

Farmasotik ve kozmetik ürünlerde, yumuşaklığı, hidrofobikliği ve kimyasal inertliği gibi özellikleriyle yüksek oranda saflaştırılmış pirofillit kullanılmaktadır. Aynı zamanda, tabletlerde dolgu ve tıbbi macun, krem ve sabunlarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Isıl direnci ve gerilme dayanıklılığı nedeniyle plastik endüstrisinde de kullanım alanı bulan pirofillit, plastik malzemelerde, dolgu maddesi ile reçine matrisi arasındaki bağı kuvvetlendirmek için kimyasal birleştirici olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılacak pirofillitlerde, demir içerikli safsızlıklar istenmemekte ve tane boyutunun çok ince boyutta olması gerekmektedir. Pirofillit ayrıca çok yaygın olmasa da temizlik ürünlerinde, elektrik kablolarının kaplanması, gıda endüstrisinde, cila ürünlerinde, yapıştırıcılarda ve tekstil ürünlerinde de kullanılmaktadır (Pradhan vd., 2015).

Pirofillitin, bazı endüstriler için istenen özellikleri Çizelge 2.4’te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Farklı endüstriler için pirofillit spesifikasyonları (Das ve Mohanty, 2009)

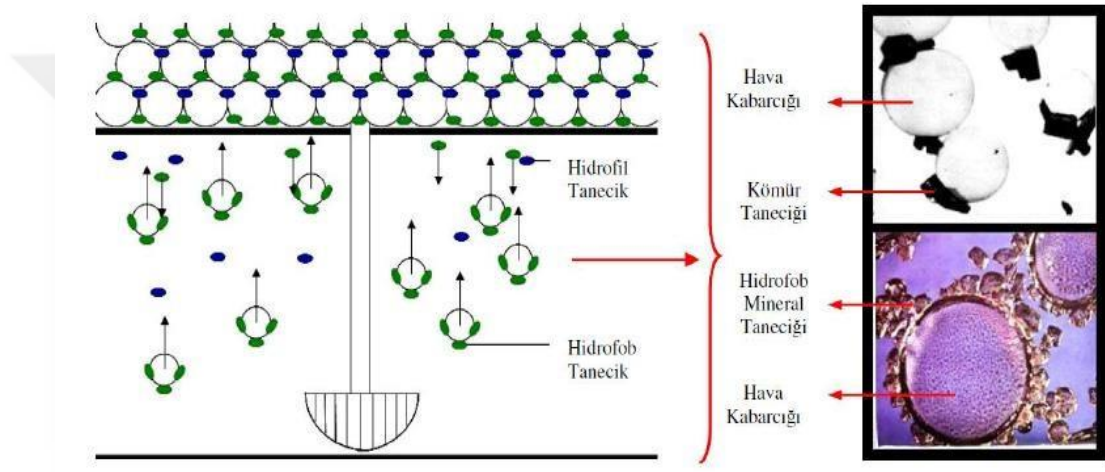
Kullanım Alanı	Spesifikasyon	Kullanım Alanı	Spesifikasyon
Refrakter	Al ₂ O ₃ >%28	Seramik	Al ₂ O ₃ >%25
	SiO ₂ <%60		SiO ₂ >%60
	Alkaliler <%0,5		Fe ₂ O ₃ <%1
	PCE >%28		TiO ₂ <%1
Kağıt	Kızdırma kaybı <%3		MgO <%0,5
	Nem >%3		CaO <%0,5
	CaO <%1		Fe ₂ O ₃ <%1,5
	Parlaklık >%80	Böcek İlacı	
		Kızdırma kaybı <%6	
		Asitte çözünmezlik >%97	

2.5. Pirofillit Cevherinin Zenginleştirilmesi

Pirofillit, çoğunlukla ocaktan çıkarıldıktan sonra yalnızca kırma-eleme gibi bir cevher hazırlama işleminin ardından tüketilen bir madendir. Ancak, kullanılacağı alana göre istenen bazı özelliklerin sağlanabilmesi amacıyla bir zenginleştirme işlemi de gerekebilmektedir. Örneğin, boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi için bir hammadde olarak kullanılması durumunda, cevherin Al₂O₃ içeriğinin artırılması ve SiO₂ içeriğinin azaltılması amacıyla bir zenginleştirme işlemi yapılması liç verimini arttıracak gibi, liç reaktörüne beslenecek malzeme miktarını da azaltması bakımından ekonomik ve buna bağlı olarak da kimyasal içerikli atık miktarının azaltılması bakımından çevresel bir fayda sağlayacaktır. Pirofillit, karakteristik özellikleri olan düşük sertliğinden dolayı kolayca ufalanması nedeniyle bir yıkama-dağıtma sonrası sınıflandırmayla ve hidrofobik olması nedeniyle yalnızca bir köpürtücü varlığında flotasyon ile zenginleştirildiği bilinmektedir (Birinci, 2002; Erdemoğlu ve Sarıkaya, 1999; Birinci ve Sarıkaya, 2004; Birinci ve Erdemoğlu, 2016).

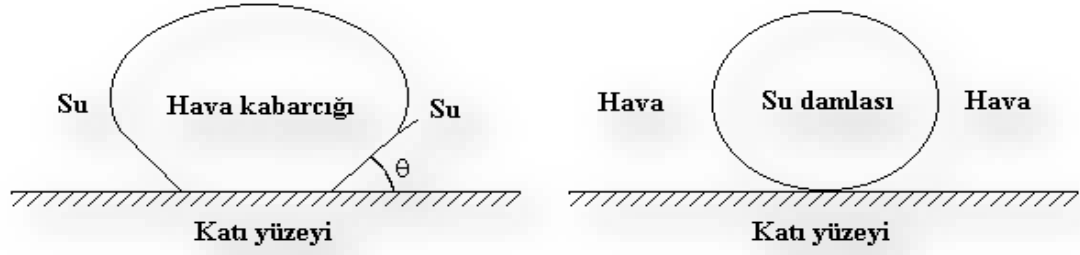
2.5.1. Flotasyon ile zenginleştirme

Kelime olarak “yüzdürme” anlamına gelen flotasyon, ince tane boyutunda, katıların sıvı ortamda gaz kabarcıklarına yapışarak birbirinden ayrıldığı bir sistemdir. Gaz fazı, katı tanelerin köpüğe yapışarak yüzmesini sağlamakta ve genellikle hava kullanılmaktadır. Sıvı faz ise genellikle sudur. Katı faz, ayrılmak istenen minerallerden oluşur ve flotasyona etkisi, katının yapısından çok yüzey özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Flotasyonun oluşum mekanizması mekanizması Şekil 2.6’da verilmiştir.

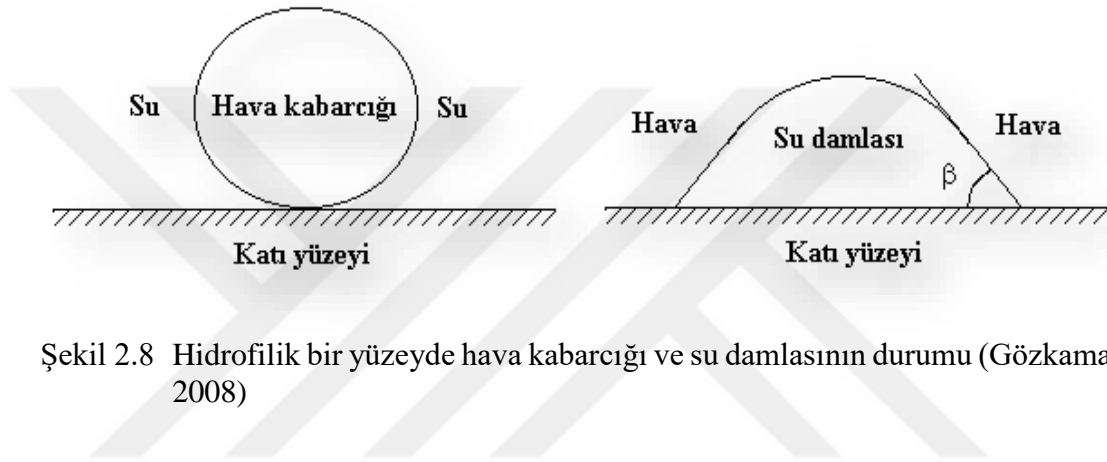


Şekil 2.6 Flotasyonun oluşum mekanizması ve hava kabarcığı üzerinde mineral tane tutunumu (Bekçi, 2015)

Cevher içinde, değişik konsantrasyonlardaki mineral taneleri birbirlerine yapışık halde bulunmaktadır. Cevher zenginleştirmenin ilk adımı, bu farklı mineral tanelerinin birbirinden ayırarak serbestleşmesini sağlamaktır. Flotasyonda katı fazı, bu mineral taneleri oluşturmaktadır. Minerallerin sahip oldukları kristal yüzeylerinin fiziko-kimyasal özellikleri, flotasyon işleminin önemli parametrelerinden biridir. Sıvıların yüzeyinde var olan yüzey gerilim kuvvetleri katı yüzeylerinde de oluşmaktadır. Bu yüzey gerilim kuvvetleri mineral yüzeylerinin hava kabarcıklarına yapışmasında rol oynamaktadır. Mineral yüzeylerinin hava kabarcıklarıyla temasında hasil olan θ açısı, yüzey gerilim kuvvetlerinin dengelenmesi esnasında oluşmaktadır. Etkili bir flotasyon işlemi için, Şekil 2.7 ve Şekil 2.8’de gösterilen bu θ açısının 50-60° civarında olması gerekmektedir (Gözkaman, 2008).



Şekil 2.7 Hidrofobik bir yüzeyde hava kabarcığı ve su damlasının durumu (Gözkaman, 2008)



Şekil 2.8 Hidrofilik bir yüzeyde hava kabarcığı ve su damlasının durumu (Gözkaman, 2008)

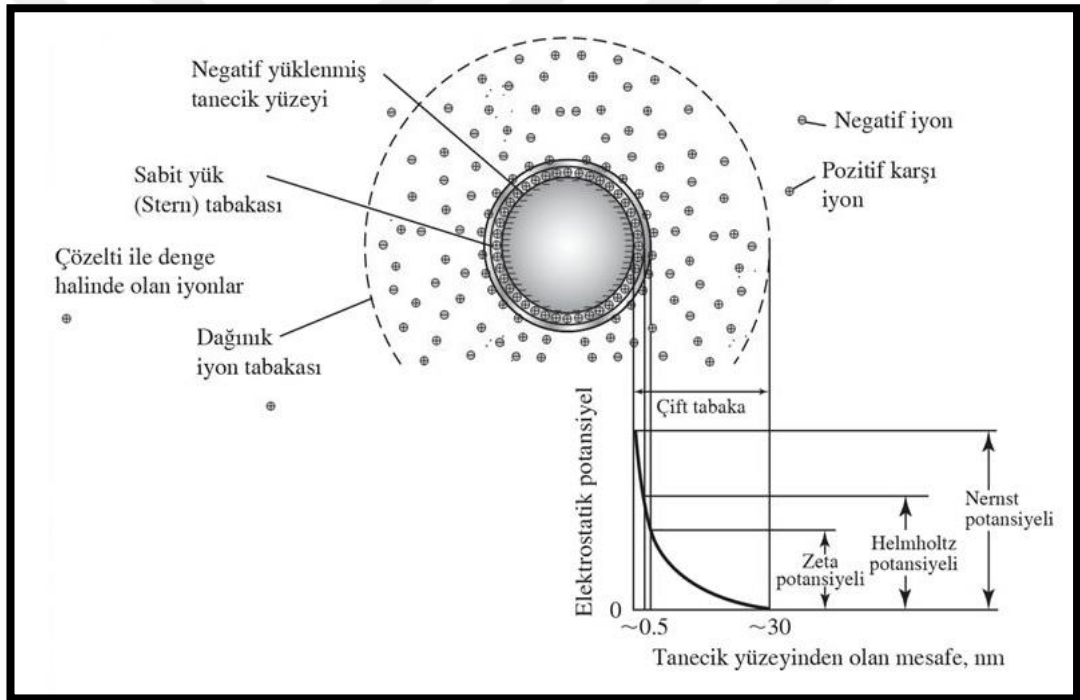
Flotasyon işleminde önemli rol oynayan bir diğer özellik ise yüzeylerin elektriksel potansiyelidir. Bu potansiyel (elektriksel çift tabaka), katı-sıvı ara yüzeyinde fiziko-kimyasal özelliklere bağlı olarak oluşmakta ve bu oluşumda iki önemli faktör rol oynamaktadır. Bu faktörler, katı yüzeyi ile sıvı molekülleri arasında ilişki ile katı-sıvı ara yüzeyinin elektriksel çift tabakasıdır. Şekil 2.9’da gösterilen elektriksel çift tabaka;

- Toplayıcı reaktiflerin mineral yüzeylerine adsorpsiyonunda, mineral yüzeylerindeki elektrik yüklerinin işareti ve büyüklüğünü kontrol ederek,
- Mineral yüzeylerinde oluşan yüksek elektrik yüklerde, toplayıcı reaktiflerin kimyasal olarak adsorpsiyonunu engelleyerek,
- Mineral tanelerinin pülp içerisinde flokülasyon ve dispersiyonlarını kontrol ederek,
- Mineral yüzeylerinde oluşabilecek şlam örtünmelerini kontrol ederek,

flotasyon işlemini etkilemektedir (Gözkaman, 2008).

Bir flotasyon işlemi esnasında şu şartların sağlanması gerekmektedir;

- Ayrılması istenen minerallerden birinin hidrofobik diğerinin ise hidrofilik olması gerekmektedir.
- Cevher içerisindeki mineraller serbestleşmiş olmalıdır.
- Pülpde katı oranı %10-40 arasında olabilir.
- Dayanıklı köpükler oluşturmak üzere köpürtücü reaktifler kullanılabilir.
- Gerekli olan köpük, pülpün karıştırılarak hava emişi ile veya basınçlı hava verilerek oluşturulmalıdır.
- Yüzdürülmesi istenen mineral tanelerini taşıyan köpük ile pülp birbirinden ayrılmalıdır (Gözkaman, 2008).



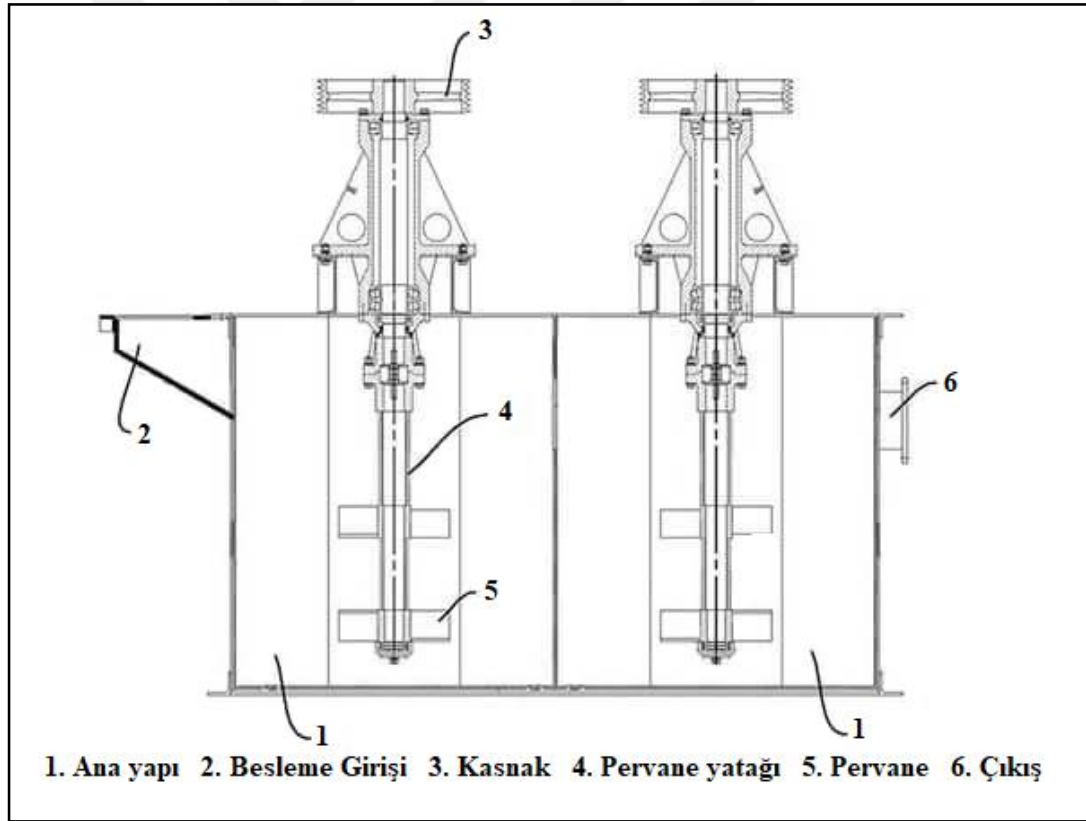
Şekil 2.9 Su içerisindeki bir tanecik yüzeyinde yüklerin gösterimi

2.5.2. Aşındırıcı yıkama ile zenginleştirme

Bir mineralin darbeye veya baskıya karşı gösterdiği direnç “kırılgenlik” olarak ifade edilmektedir. Kolay kırılan gevrek mineraller, zor kırılan dayanıklı minerallere göre daha fazla ince tane vermektedir. Bu durumda, bazen kıymetli mineral iri boyutta

kalırken kıymetsiz mineral fazla ufalanabilmekte, bazen de tam tersi olarak kıymetsiz mineral iri boyutta kalırken kıymetli mineral daha fazla ufalanabilmektedir. Her iki durumda da, iri ve ince ürünlerin alındığı bir sınıflama yapılacak olursa, kıymetli mineral(ler) belirli bir ölçüde zenginleştirilebilmektedir. Cevher hazırlamada “aşındırmalı yıkama ile zenginleştirme” olarak bilinen bu yöntem ön ya da nihai zenginleştirme amaçlarıyla kullanılabilir (Birinci ve Sarıkaya, 2004). Aşındırmalı yıkama hücresi içerisinde, katı tanelerin pervaneler, hücre duvarı, deflektörler ve kendi aralarındaki sürtünme ve çarpışmaları sonucunda aşınma, aşınmaya bağlı kopmalar ve partiküllerde parçalanmalar meydana gelmektedir (Jiang vd., 2009).

Bir aşındırmalı yıkama ünitesinin şematik gösterimi Şekil 2.10’da verilmiştir.



Şekil 2.10 Bir aşındırmalı yıkama ünitesinin şematik gösterimi

2.6. Doğal Minerallerin Aktivasyonu

Liç reaksiyon kinetiği üzerinde pozitif bir etki yaratmak amacıyla kimyasal, mekanik ve termal yöntemlerle yapılan aktivasyon işlemleri;

- Yüzey alanını artırır,
- Reaksiyon hızını artırır,
- Çözücü verimliliğini artırır,
- Çözünen seçiciliğini geliştirir,
- Çevre için kirletici nitelikteki ürünlerin potansiyel azaltımına sebep olur (Balaz, 2000; Erdemoğlu vd., 2009).

2.6.1. Mekanik aktivasyon

Mekanik aktivasyon, “kimyasal olarak değişmeden kalan bir katının, reaksiyona girme kabiliyetinde artış sağlayan bir proses” olarak tanımlanmaktadır (Smekal, 1942). Aktivasyon işlemi kompozisyon veya yapıda değişim sağlarsa, mekanokimyasal reaksiyon olarak kabul edilmektedir. Bu durumda, mekanik aktivasyon reaksiyonu hızlandırmakta, ancak reaksiyonun gerçekleşme düzenine etki etmemektedir (Yürüyen, 2011).

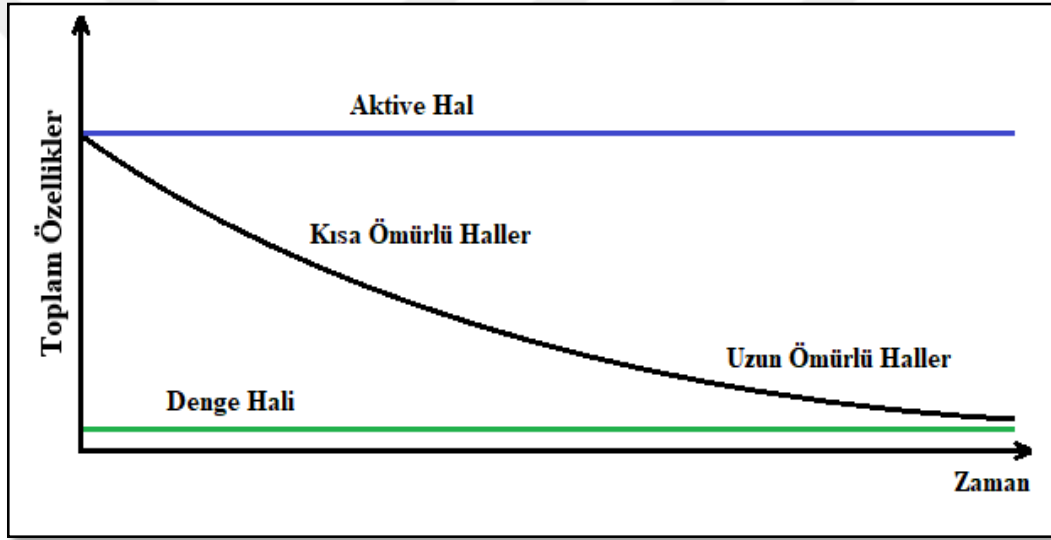
Butyagin (1973), mekanik enerji etkisine maruz kalan katı davranışını üç görüş açısından ele almaktadır;

- i. Yapısal düzensizlik
- ii. Yapısal gevşeme
- iii. Yapısal değişkenlik

Gerçek koşullarda, bir katının reaksiyona girme kabiliyetine bu üç faktör de aynı anda etki etmektedir (Balaz, 2000). Bununla birlikte, yapısal gevşeme mekanik aktivasyonda önemli rol oynamaktadır. Lyachov (1993), mekanik kuvvetlerin hareketine ara verildikten sonraki yapısal hali (yavaşça değişim gösteren haller) tarif ederek Şekil 2.11’de (Balaz 2000, 2008) gösterildiği gibi aktifleştirilmiş katılar için genelleştirilmiş bir gevşeme eğrisi ortaya koymuştur. Bu grafikte, eğrinin belirli

bölümleri, farklı karakteristik gevşeme sürelerindeki proseslerle ilişkilidir (Yılmaz, 2013).

Juhasz (1974, 1985) mekanik aktivasyon etkisi altındaki süreçleri birincil ve ikincil olmak üzere ikiye ayırmıştır. Buna göre, iç enerjinin artması, yüzey enerjisinin artması, yüzey alanının artması, kohezyon enerjisinin azalması gibi birincil süreçler mineralin reaktifliğini arttırırken; aglomerasyon, yüzey soğurum, yeniden kristalleşme gibi ikincil süreçler öğütme sırasında kendiliğinden oluşmakta, hatta öğütme işlemi tamamlandıktan sonra da ortaya çıkabilmektedir (Juhasz 1974, 1985, 1998; Juhasz ve Kollath, 1993).



Şekil 2.11 Mekanik aktive halin genelleştirilmiş gevşeme eğrisi (Balaz 2000, 2008)

Mekanik aktivasyon uygulanan minerallerde, bu davranış biçimlerinin sonucu olarak, genellikle şu etkiler gözlemlenmektedir;

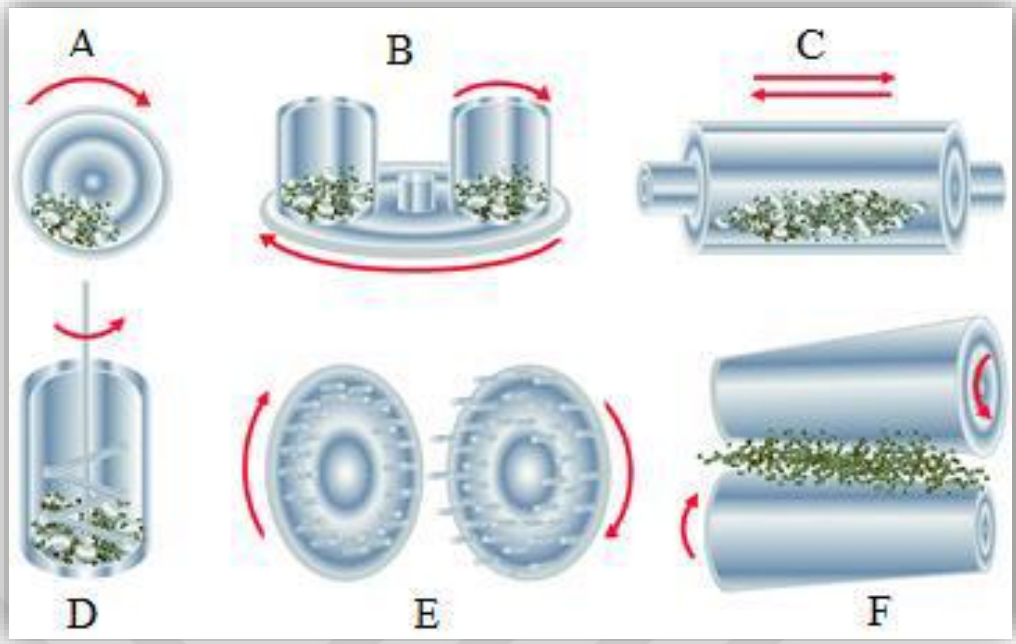
- Parçalanma ve kırılma
- Yeni yüzeylerin oluşumu
- Yüzey alanının artması
- Yüzeysel agregasyon
- Yüzeysel oksitlenme
- Malzeme aşınması ve katı taneler arasında malzeme geçişleri

- Kristal yapının düzensizleşmesi ve plastik deformasyon, noktasal ve çizgisel kusurlar, elektron kusurları ve amorflaşma gibi çeşitli kafes kusurlarının ortaya çıkması
- Dislokasyon yoğunluğunun ve kafes gerilmesinin artması ile kristalit boyutunun azalması
- Polimorfik minerallerde α - yapıdan β - yapıya dönüşüm gibi faz geçişleri,
- Foton, elektron ve kafes bileşenlerinin emisyonu,
- Kafes titreşimlerinin uyarılması veya tetiklenmesi ve katının yerel olarak ısınması,
- Elektrostatik yüklenme ve boşalma,
- Manyetik özelliklerin ve duyarlılığın değişimi,
- Kimyasal tepkimeler, bozulma, iyonik değişimler, oksitlenme, yükseltgenme, karmaşık oluşumu vb. (Şener, 2012).

Tane boyutunun küçültülmesi veya parçacıklara ayırma işlemi birçok teknolojik işlemin önemli bir kademesidir. Proses, katıların mekanik yollarla ve topaklanma olmaksızın daha küçük partiküller haline getirilmesidir. Öğütme işlemi yalnızca katıların yüzey alanını arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda yüzeylerde yüksek aktifliğe sahip bölgelerin artmasını da sağlamaktadır. Yan kısımların her biri $1/n$ olan küp şeklinde bir katı daha küçük küpler şeklinde parçalanırsa, spesifik yüzey alanı “n” kadar artmaktadır. Parçalanmış kütlenin kenar uzunluğundaki artış n^2 ve köşe sayısındaki artış n^3 kadar olmaktadır (Yılmaz, 2013).

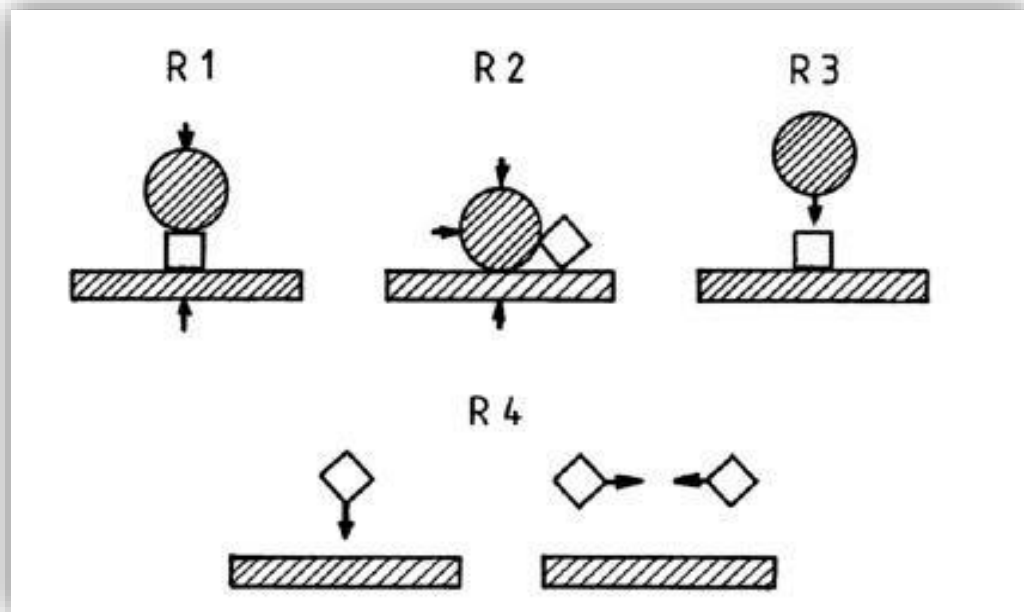
Katıların boyutunun küçültülmesi enerji yoğunluklu fakat oldukça verimsiz proseslerdir. Bir boyut küçültme işleminde, sarf edilen tüm elektriğin ancak %5'i boyut küçültmede kullanılmaktadır. Geleneksel olarak $100\ \mu\text{m}$ 'nin altındaki boyutlara öğütme işlemine “*ince öğütme*” ve $10\ \mu\text{m}$ 'nin altındaki boyutlara öğütme işlemine ise “*aşırı öğütme*” adı verilmektedir. Mekanokimyada kullanılan “*yüksek enerjili öğütme*” terimi ise daha çok öğütme ekipmanının (değirmen) karakteristiğini vurgulamak için kullanılmaktadır (Balaz, 2008).

Yüksek enerjili öğütme işlemlerinde farklı çalışma prensiplerine sahip çeşitli değirmenler kullanılmaktadır. Bu değirmenlerden en sık kullanılanlar Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Yüksek enerjili öğütme için kullanılan değirmen tipleri (Uysal, 2018)
 A: Bilyeli değirmen, B: Planetary değirmen, C: Titreşimli bilyeli değirmen,
 D: Karıştırmalı bilyeli değirmen, E: Milli değirmen, F: Valsli değirmen

Yüksek enerjili öğütme işlemlerinde kullanılan değirmenlerde görülen temel gerilim tipleri basma (R1), aşındırma (R2), darbe (R3) ve çarpışma (R4) olup Şekil 2.13'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13 Değirmen içerisinde oluşan ana gerilim türleri (Taşkın, 2005; Balaz, 2008)

Balaz (2000), bu değirmenlerle yapılan mekanik aktivasyonu etkileyen faktörleri şu şekilde maddelendirmiştir;

- Değirmen türü (Valsli, planetary, milli vb.),
- Öğütme ortamı (Bilya, çubuk vb.),
- Öğütme ortamı malzemesi (Çelik, tungsten karbür vb.),
- Öğütme atmosferi (Hava, azot vb.),
- Öğütme biçimi (Yaş veya kuru),
- Bilya-cevher oranı,
- Öğütme sıcaklığı,
- Öğütme süresi,
- Değirmen hızı.

2.6.2. Termal aktivasyon

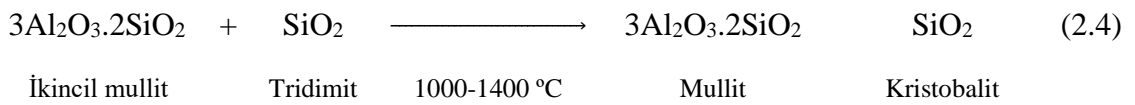
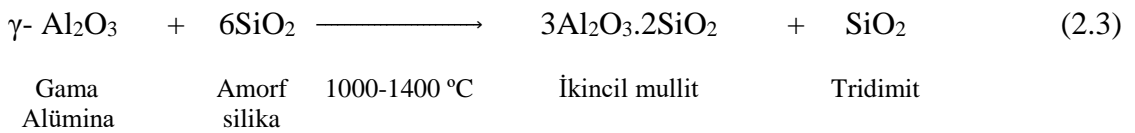
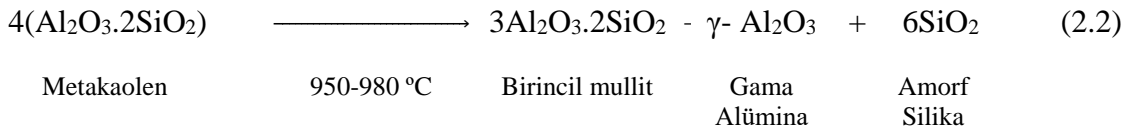
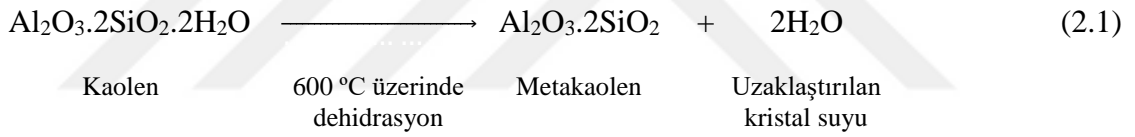
Bazı maddeler, sıcaklık ve zaman koşullarına da bağlı olarak, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan bazı bileşenler gazlaşarak uzaklaşmaktadır. Yapılarında kristal suyu bulunduran mineraller, ısıtıldıklarında bu suyun bir kısmını veya tamamını kaybetmektedir. “*Dehidratasyon*” veya “*kalsinasyon*” olarak ifade edilen bu işlemin ardından, nispeten daha yüksek sıcaklıklarda, kristal yapıya bağlı olan hidroksil grupları da yapıdan uzaklaşmaktadır. Bu durum, “*dehidroksilasyon*” olarak tanımlanmaktadır (Uysal, 2018).

Kaolinit (veya diğer kil minerallerinin) alümina içerikleri kil yapılarında bloke edilmektedir. Ancak, aktivasyon olarak bilinen ısıl işlemin ardından özütlenabilir hale gelebilmektedirler (Chakraborty, 2014). Çizelge 2.5’te de gösterildiği gibi killerin dönüşümünde dört sıcaklık aralığı önemlidir (Velde, 1992). Bunlar; dehidrasyon aralığı (50-120 °C), kil stabilite aralığı (120-600 °C), susuz kil aralığı (600-900 °C) ve yeniden kristallenme aralığı (900 °C’nin üzerinde). Örneğin, kaolinit oda sıcaklığından 600 °C’a ısıtılırsa, önce hidroplastik durumdan meşin sertliğine, sonra meşin sertliğinden taş sertliğine, son olarak da susuz duruma yani metakaolinite dönüşecektir (Fahrenholtz, 2008).

Çizelge 2.5 Sıcaklığın kil mineralleri fiziksel durumuna etkisi (Udochukwu vd., 2019)

Tersinir Dönüşüm		Tersinir Olmayan Dönüşüm	
Normal Kil Yapısı (Kristal)	Susuz Kil Yapısı (Kristal)	Susuz Kil Yapısı (Amorf)	Susuz Yeniden Kristallenmiş Yapı
≤ 120 °C	120 – 550 °C	550 – 900 °C	≥ 900 °C
Isıtma (Artan Sıcaklık) →			
← Soğutma (Düşen Sıcaklık)			

600 °C'ın üzerinde ısıtılan kaolinitte meydana gelen değişimler, aşağıdaki reaksiyon sırasına göre gösterilebilir;



Bu şekilde, 600 °C'ın üstüne ısıtılan kaolinitin termal değişimi dört ana aşamada ilerlemektedir. Bu aşamalar, kaolinitin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) endotermik dehidrasyonla metakaolinite; metakaolinitin yaklaşık 980 °C'ta, birincil mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), γ -alümina ve amorf silika oluşumuna yol açan ani ekzotermik kristalizasyonu; ikincil mullit ve tridimite yeniden kristalleşme; son olarak da tridimitin kristobalite dönüşümü şeklindedir. İlk dönüşüm aşaması (Reaksiyon 2.1), ağırlık kaybı ile ilişkili iken, dört reaksiyonda da önemli şekilde hacim ve entalpi değişimleri gerçekleşmektedir (Chakraborty, 2014).

Bu dönüşümlerin (faz değişimlerinin) başladığı ve bittiği sıcaklıklar kaolinitin kristallik derecesi, safsızlıkları (oksit içerikleri), tane boyutu, ısıtma hızı ve belirli bir sıcaklıktaki ısıtma süresine bağlıdır (Lamberov vd., 2012; Chakraborty, 2014). Bu nedenle, her kil yatağı için araştırmalar yapılarak, yatağın kendine özgü özellikleri saptanmalıdır (Udochukwu vd., 2019).

Pirofillit 500-800 °C aralığına ısıtıldığında tabakalar arasında kayma ve açılmalar ile kristal yapıda farklılaşmalar meydana gelmektedir. 800 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise faz değişimleri, amorflaşma, yeniden kristallenme gibi önemli değişimlere uğramaktadır (Uysal, 2018). Pirofillitin, termal dönüşüm aşamaları Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 Pirofillitin termal dönüşüm aşamaları (Zhang ve Wang, 1998)

Sıcaklık, °C	Termal Dönüşüm Aşamaları
$T < 450$ °C	Yüzey, gözenek ve adsorplanmış suyun uzaklaşması
500 °C $< T < 900$ °C	Dehidratasyon ve Dehidroksilasyon $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
950 °C $< T < 1100$ °C	Amorf SiO_2 (mullit) oluşumu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2(\text{amorf})$
1150 °C $< T < 1200$ °C	Amorf SiO_2 'den kristobalitin kristalizasyonu $\text{SiO}_2(\text{amorf}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{kristobalit})$

Termal bozunma esnasında kil minerallerinin kimyasal ve mineralojik yapılarında birtakım değişiklikler meydana gelmektedir. Isıtma işlemi sırasında oluşan su buharı, yapıyı terk ederken, kısmi basıncının etkisi ile tabakalarda açılmalara ve çok sayıda mikro gözenek oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, termal işlem uygulanmış kil mineralleri kimyasal olarak daha aktif hale getirilmiş olmaktadır. Termal aktivasyon olarak ifade edilen bu işlemin ardından, cevher liç işleminde kullanıldığında çözünme reaksiyonlarının hızlanması beklenmektedir (Uysal, 2018).

2.7. Liç İşlemi

Cevher içindeki değerli metal veya metal gruplarının, uygun bir çözücü içerisinde çözünürlük farkından yararlanarak seçimli olarak çözündürülmesi ve kazanılması “liç” olarak tanımlanmaktadır (Önal, 1985). Bir liç işleminde üç temel şart söz konusudur. Bu şartlar;

- *Seçimlilik:* Liç reaktifinin, cevherden kazanılmak istenen değerli mineral(ler)e selektif olarak etki etmesidir. Bu durumda, daha az reaktif harcaması ile maliyetin düşürülmesinin yanı sıra liç sonrasındaki aşamalar için de temiz bir çözelti elde edilecektir.
- *Hız:* Kurulacak tesisin hacmini doğrudan etkilemektedir.
- *Etkinlik:* Liç prosesinin etkinliği, bütün hidrometalurjik üretim maliyetini etkilediğinden, değerli mineralin çözeltilmeye alınmasında, reaktif seçiminden uygun ortam şartlarının belirlenmesine kadar yüksek randımanlı bir işlem gerçekleştirilmelidir (Canbazoğlu vd., 1985).

Liç işleminde katı bir madde sıvı bir çözücü ile muamele edilmektedir. Bu sırada katı çözünür iken cevher içerisinde bulunan değerli mineral(ler) çözeltilmeye alınmaktadır. Fakat, genellikle reaksiyon ortamında çözülmüş gazların da bulunması nedeni ile ortam katı, sıvı, gaz fazlarından oluşmaktadır (Kökeş, 2013).

Hidrometalurjik işlemler, genellikle pirometalurjiye nazaran düşük sıcaklıkta ve basınçta gerçekleşmektedir. Bu nedenle, kinetik olaylar hidrometalurjide çok daha önemlidir. Bu bağlamda liç işlemi için en temel esas katının çözünmesidir. Liç işlemleri için Pourbaix tarafından bulunan potansiyel-pH diyagramları oldukça faydalı olmaktadır. Metal-su arasındaki termodinamik ve elektrokimyasal eşitlikleri içeren

elektrot potansiyeli ve pH fonksiyonu olarak termodinamik açıdan stabil fazları incelemeye yarayan bu diyagramlar;

- Reaksiyonun yönünü öngörmek,
- Reaksiyon ürünlerini tahmin etmek,
- Reaksiyon oluşmasını veya önlenmesine yönelik ortam şartlarının belirlenmesi,

açılarından oldukça kolaylık sağlamaktadır. Bu doğrultuda, liç işleminin ilk aşaması, dikkatli bir termodinamik inceleme ile eş zamanlı yürüyen kimyasal proseslerin belirlenmesi ve stabil olan durumların ortaya çıkarılmasıdır (Basit, 2015).

Liç işlemi için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar;

- Yerinde liç,
- Yığın liçi,
- Tank liçi,
- Karıştırma liçi,
- Basınç liçi,
- Bakteri liçidir.

Liç yönteminin seçimine etki eden başlıca parametreler cevher özellikleri, işlem süresi maliyettir. Liç yöntemlerinin sınıflandırılması Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Liç yöntemlerinin sınıflandırılması (Canbazoğlu ve Girgin, 2001)

Yöntem	Tane Boyutu	Süre	Maliyet
Yerinde Liç	Gerektiği durumlarda gevşetilmiş cevher	Yıllar	Düşük
Hazırlıklı Yığın Liçi	Kırılmış cevher	Ay	Düşük
Hazırlıksız Yığın Liçi	İşlem görmemiş cevher	Yıl	Düşük
Tank Liçi	< 10 mm	Hafta	Yüksek
Karıştırma Liçi	< 0,5 mm	Gün	Yüksek
Basınç Liçi	< 0,5 mm	Gün	Yüksek

Liç işlemi heterojen reaksiyonlar bütünüdür. Bir kimyasal reaksiyonun anlaşılabilmesi için reaksiyonun termodinamik ve kinetik açılarından incelenmesi gerekmektedir. Termodinamik, genel bir bakış açısıyla bir reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini incelemektedir. Kinetik ise bir reaksiyonun gerçekleşme hızı ve bu hıza etki edecek durumları irdelemektedir. Özellikle katı-sıvı olmak üzere, heterojen reaksiyonlarda, reaksiyonun hızının anlaşılabilmesi için çözünme sistematığının anlaşılması gerekmektedir. Katı-sıvı reaksiyonlarında, katının etrafı durgun haldeki sıvı bir film ile sarılmakta, reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaktanın bu film tabakasına difüze olarak ara yüzey tabakasına ulaşması gerekmektedir. Film tabakası, sıvının yüzeye yapışması, tutunması ve sıvı viskozitesi nedeniyle oluşmaktadır. Bu ara yüzey tabakası “*Nernst sınır tabakası*” olarak isimlendirilmektedir. Bu tabakanın kalınlığı 30 µm civarındadır (Kartun, 2016).

Reaksiyon, değişik parametre ve özelliklere göre difüzyon veya kimyasal reaksiyon olabilmektedir. Ara yüzeyde reaksiyon gerçekleşirken, kimyasal reaksiyondan veya difüzyondan biri daha hızlı gerçekleşmektedir. Kimyasal reaksiyon ve difüzyonun gerçekleşme hızına bağlı olarak reaksiyonu kontrol eden mekanizma tayin edilmektedir. Ara yüzeyde gerçekleşen kimyasal reaksiyonun, ara yüzeye difüze olan reaktandan daha hızlı olduğu prosesler “*difüzyon kontrollü*”, bunun tam aksinin olduğu, yani difüzyonun daha hızlı olduğu prosesler ise “*kimyasal kontrollü*” olarak ifade edilmektedir. Bir reaksiyonun hangi mekanizmanın kontrolü altında gerçekleşeceği, başlıca akışkan madde hızı, sıcaklık, reaktan konsantrasyonu gibi değişik parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Katı madde oranının zamanla azalmasından difüzyonda bir problem olmadığı ve reaksiyonun kimyasal kontrollü olarak devam ettiği anlaşılabilir. Katı madde oranının azalmadığı ve süreye bağlı olarak yalnızca farklı bir ürüne dönüşmesi halinde, kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ve reaksiyonun difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği anlaşılabilir (Basit, 2015).

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Gerek dünyada gerekse Türkiye’de pirofillitin zenginleştirilmesi, mekanik ve termal aktivasyonu ile asidik liçi konularında çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu bölümde, tez konusu ile ilgili bazı çalışmaların kısa birer özeti sunulmuştur.

Hoffman vd. (1946), kil minerallerinden alümina üretimi konusunda yaptıkları çalışmalar sonucunda;

- i. 700 °C sıcaklıkta kalsinasyon,
- ii. Kalsine edilmiş ürünün hidroklorik asit ile liçi,
- iii. Çözünmeyen silisli maddelerin, alüminyum ve asitte çözünebilir (demir ve alkali tuzlar gibi) safsızlıkların ayrılabilmesi için filtreleme,
- iv. Çözelti yoğunlaştırma,
- v. Çözeltideki alüminyum hidrate edilmiş klorür olarak çöktürmek için hidroklorik asit gazı verme,
- vi. Hidrate edilmiş alüminyum klorür kristallerinin alınması,
- vii. Safsızlıkların giderimi için kristallerin yıkanması,
- viii. Alümina elde etmek için, hidrate edilmiş alüminyum klorürün kalsine edilmesi,
- ix. Atıklardan hidroklorik asidin geri kazanılması,

aşamalarından oluşan bir proses önermişler, ancak önerilen bu proses ile üretilen alüminanın, boksitten üretilene kıyasla daha pahalı olacağını belirtmişlerdir.

Peters vd. (1962) termal olarak aktifleştirilmiş kil minerallerini önce sülfüröz asit (H_2SO_3), daha sonra da sülfirik asit (H_2SO_4) ile liç işlemine tabi tutmuş, elde ettikleri alüminyum sülfid ve alüminyum sülfat çözeltilerini birleştirilerek ısıtmış ve bazik bir alüminyum sülfat üretmişlerdir. Bazik alüminyum sülfatı, seyreltik sodyum hidroksit ile liç işlemine tabi tutarak sodyum alüminat, sodyum alüminatın desilikasyonunun ardından, hidroklorik asit kullanarak alümina trihidrat (AlH_6O_3) elde etmişlerdir. Daha sonra ise bu ürünü ısıtarak alfa-alümina üretmişlerdir.

Peters vd. (1963), kalsine edilmiş killerin liçi için sülfirik asit ve potasyum sülfat içeren bir çözelti kullanmışlardır. Alüminanın, $KAl(SO_4)_2$ (potasyum alüminyum sülfat) ve demirin $Fe_2(SO_4)_3$ (ferrik sülfat) olarak çözüldüğü bu çözelti, süzülerek

silisli tortu ayrılmıştır. Ferrik sülfat, sülfür dioksit ile ferröz forma indirgenirken, demir çözeltide kalmış ve potasyum alüminyum sülfat kristalize edilerek filtrasyon ile ayrılmıştır. Elde edilen kristalize ürün, seyreltik potasyum sülfat çözeltisinde yeniden çözülmüş, saflaştırılmış çözelti, fırına beslenmeye uygun, bazik bir alüminyum sülfat elde edilebilmesi için basınç altında ayrıştırılmıştır. Bazik alüminyum sülfat, alümina, potasyum sülfat ve kükürt dioksit şeklinde ayrıştırılarak, alümina keki, potasyum sülfatın geri kazanımı için su ile yıkanmıştır.

Perez-Rodriguez vd. (1988), pirofilliti uzun sürelerde öğütme yapısında meydana gelen değişimleri araştırmışlardır. Gezegenel seramik değirmende, 10 adet 20 mm çaplı seramik bilya ve 2,2 g numune kullanarak, 250 devir/dakika hızında 5-325 dakika arasında öğütülen pirofillit cevherinin yapısındaki belirgin değişimlerin 30-32 dk arasında gerçekleştiği, daha uzun öğütme sürelerinde topaklanma oluştuğu ve yüzey alanının azaldığı belirtilmiştir.

Wiewiora vd. (1993), liç ve kuru öğütmenin pirofillitin politipik yapısına etkilerini araştırmışlardır. DTA analizinde, öğütme işleminden sonra ana endotermik pikte bir sıcaklık kayması görüldüğünü, bu kaymanın ilk birkaç dakikalık öğütme sırasında daha hızlı gerçekleştiğini, öğütme süresi ve yüzey alanı arttıkça, DTA pik alanlarının azaldığı ve bu durumun, öğütme esnasındaki yapısal bozulmalar ve giderek artan delaminasyon ile ilgili olduğunu belirtmişlerdir. 30 dakikalık öğütme işleminden sonra, mekanokimyasal indirgemenin bir sınıra ulaştığı, daha fazla öğütmenin amorflaşma derecesini artırırken, agregasyon nedeniyle yüzey alanında bir azalma meydana geldiğini, bu nedenle, ısıl davranışın, büyük ölçüde malzemenin yapısal durumuna bağlı olduğunu tespit etmişlerdir.

Erdemoğlu ve Sarıkaya (1999), düşük (%14,42) Al_2O_3 ve yüksek (%79,16) SiO_2 içeriğine sahip Pütürge (Malatya) pirofillit cevherinin, yalnızca, farklı köpürtücü reaktifler varlığında flotasyonla zenginleştirilme olanaklarını araştırmış, 200 g/ton dietil hegzanol kullanılarak, %26,55 Al_2O_3 ve %65,71 SiO_2 içerikli bir konsantre elde etmişlerdir.

Erdemoğlu ve Sarıkaya (2002), öğütmenin pirofillit flotasyonuna etkilerini araştırmış, uzun süreli kuru öğütmenin, flotasyonda Al_2O_3 kazanım verimini

düşürdüğünü, bunun sebebinin öğütme sırasında pirofillit yapısında meydana gelen değişikliklerin bir sonucu olarak açıklanabileceğini belirtmişlerdir.

Birinci (2002), yüksek lisans tezi olarak sunduğu çalışmasında, Malatya-Pütürge yöresi pirofillit cevherinin zenginleştirilme olanaklarını incelemiştir. %13,90 Al₂O₃ içeriğine sahip -2 mm boyutlu cevheri, 1500 devir/dk karıştırma hızı, 60 dk karıştırma süresi ve %70 ağırlıkça katı oranı şartlarında aşındırılmalı yıkama yöntemi ile zenginleştirerek %27,30 Al₂O₃ tenörlü bir konsantre elde etmiştir.

Temuujin vd. (2003), 3-6-12-18 saat sürelerle öğüttükleri pirofillit örneklerini 2 saat süreyle, 80 °C sıcaklıkta, 4 M HCl koşullarında liç işlemine tabi tutarak, öğütmenin, pirofillitin liç davranışlarına etkilerini incelemiştir. Öğütmenin başlarında 73 m²/g'a yükselen yüzey alanının artan öğütme sürelerinde, oluşan aglomerasyon nedeniyle azaldığını, liç işleminin yüzey alanını arttırdığını belirtmişlerdir. En yüksek yüzey alanına 156,9 m²/g ve 0,36 ml/g gözenek hacmi ile 3 saatlik liç süresinin sonunda ulaşılmıştır.

Birinci ve Sarıkaya (2004), Pütürge (Malatya) yöresinin %13,90 Al₂O₃ ve %79 SiO₂ içerikli pirofillit cevherini kullanarak karıştırma süresi ve hızı ile besleme tane boyutunun aşındırılmalı yıkamaya etkilerini incelemiştir. Çalışmaları sonucunda, aşındırılmalı yıkama yöntemi ile zenginleştirilmesi olanaklarını araştırmış, optimum sonucun %70 ağırlıkça katı oranı, 60 dk karıştırma süresi, 1500 devir/dk karıştırma hızı ve -2 mm besleme tane boyutunda alındığını belirtmişlerdir.

Al-Zahrani ve Abdul-Majid (2009), Suudi Arabistan'da bolca bulunan, %29,4 kaolinit içeren killerden alümina üretimi için, liç sıcaklığı (25 °C'tan kaynama sıcaklığına), termal aktivasyon sıcaklığı (400-800 °C), aktifleştirme süresi (5-120 dk), asit konsantrasyonu (1-6 M HCl), tane boyu (8-200 meş) ve pülpte katı miktarının (4:1-15:1) etkilerini incelemiştir. Çalışmaları sonucunda, 600 °C sıcaklıkta bir saat süre ile kalsine edilen cevherin, 3M HCl konsantrasyonu, kaynama sıcaklığı, ağırlıkça 10:1 sıvı/katı oranı ile bir saat (soğutuculu sistemde) süren liç şartlarında %62,94 alüminyum geri kazanım verimi elde edildiğini belirtmişlerdir.

Wu vd. (2012a), liç öncesi ısıtma işleminin, pirofillitin yapısına ve asitte çözünürlüğüne etkilerini araştırmışlardır. 480 °C altındaki sıcaklıklarda pirofillitin temel yapısının değişmediğini, 480-700 °C arasındaki sıcaklıklarda, dehidroksilasyon reaksiyonunun

meydana geldiğini ve kristal suyunun uzaklaştığını, en yüksek alüminyum kazanım miktarının 700 °C sıcaklıkta gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Wu vd. (2012b), aktifleştirilmiş pirofillit cevherinden alümina üretimi için farklı kavurma sıcaklıkları ve çeşitli asit konsantrasyonlarında çalışmalar yapmışlardır. Yaptıkları çalışmaların sonuçlarına göre, en iyi alüminyum geri kazanım veriminin 700 °C sıcaklıkta termal aktifleştirilmiş pirofillitin %25 hidroklorik asit konsantrasyonundaki liçinden alındığını belirtmişlerdir.

Uysal vd. (2015) pirofillit, kolemanit ve kuvars kullandıkları çalışmalarında, cevherlere mekanik aktivasyon uygulayarak kristal yapıları ve termal davranışlarında meydana gelen değişiklikleri araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada, mekanik aktivasyona tabi tutulmamış pirofillit cevheri ile 45 dakika aşırı öğütülmüş cevheri çeşitli sıcaklıklara ısıtmışlardır. Mekanik aktivasyona tabi tutulmamış cevher içerisindeki pirofillit ve kaolinit minerallerinin ancak 800 °C üzerindeki sıcaklıklarda XRD toz kırınım desenlerinde görülen piklerinin şiddetinin azaldığı veya tamamen kaybolduğu, buna karşılık, aşırı öğütülmüş cevherdeki kil minerallerinin piklerinin 400 °C'a kadar düşük kavurma sıcaklıklarında kaybolduğu görülmüştür.

Zhang vd. (2015), 5:1, 20:1, 40:1 bilye cevher oranı, 0-28 saat arasında öğütme süreleri, 240 devir/dk hızında gezegensel değirmen koşullarında pirofillit ve kuvarstan oluşan cevherin kuru öğütülmesi çalışmasında, uzun süreli öğütmelerde, pirofillit tanelerine benzeyen, 10-100 nm uzunluğunda masif levhalardan oluşan amorf alümina silikat agregaları üretildiğini belirtmişlerdir. 20:1 bilye/cevher oranında, pirofillitin kristal yapısının 240 dakikalık öğütmeden önce bozulmadığını, öğütme yoğunluğunun artırılmasının, pirofillitin daha hızlı amorflaşmasına neden olduğunu ve pirofillitin kristal yapısının bozulma hızının kimyasal bağların tipine bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir.

Birinci ve Erdemoğlu (2016), Malatya-Pütürge pirofillit cevherinin flotasyon ve aşındırmalı yıkama yöntemleriyle zenginleştirilmesi olanaklarını araştırmışlardır. -75 µm tane boyutunun konsantre olarak kabul edildiği aşındırmalı yıkama testlerinde en iyi sonucu -4,75 mm tane boyutlu fraksiyonun besleme olarak kullanıldığı deneyde elde etmişlerdir. Yalnızca, farklı dozajlarda MIBC köpürtücü kullanarak yaptıkları

flotasyon testleri sonucunda, hemen hemen saf pirofillitin Al_2O_3 içeriğine yakın ve düşük SiO_2 içerikli konsantreler elde edildiğini belirtmişlerdir.

Birinci vd. (2017), Malatya-Pütürge pirofillit cevherinden asit liçi yöntemiyle alümina üretimi için, liç çözeltilisine alüminyum alınmasına termal aktivasyonun etkilerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda, yalnızca kırma-öğütme uygulanmış cevherden kazanılan alümina oranı %12,5 iken, 800 °C'ye ısıtılarak aktifleştirilen cevherden alümina kazanım oranı %35,6'ya çıkmıştır.

Liu ve Bai (2017), farklı cevher örnekleri kullanarak, kimyasal bileşimin yüzey yükü özelliği ile flotasyon davranışlarına etkilerini araştırmışlardır. Pirofillit numunelerinin mineral fazları ve morfolojisini tespit ettikten sonra bunların izoelektrik noktalarını belirleyen araştırmacılar, daha sonra, kimyasal bileşimin etkilerini incelemişlerdir. Araştırmalarının sonucunda; pirofillit numunelerinin izoelektrik noktaları ile SiO_2 ve Na_2O içeriklerinin arasında negatif korelasyon, zeta potansiyeli ile SiO_2 içeriklerinin ters fakat CaO ve TiO_2 içeriklerinin doğru orantılı olduklarını, SiO_2 içeriği arttıkça flotasyon veriminin yükseldiğini ancak Al_2O_3 içeriğinin artmasının bu verimi düşürdüğünü belirtmişlerdir.

Erdemoğlu vd. (2017), asidik liç yöntemi ile alümina üretimi için pirofillitin mekanik aktivasyonu konusunda çalışmalar yapmışlardır. 30 dakikalık bir aşırı öğütme işleminden sonra cevherde bulunan kil minerallerinin kristal yapıları bozularak amorflaştırıldığını, aynı koşullar altında, öğütülmemiş pirofillitten alüminyum geri kazanımı yaklaşık %12 iken, 50 dakika aşırı öğütülmüş pirofillitte bu oranın %73,09'a çıktığını tespit etmişlerdir.

Erdemoğlu vd. (2018a), kil minerallerinden alümina üretim süreçlerini incelemiş, bu süreçler içerisinde asit liçinin ön plana çıktığını ve boksit dışı kaynaklardan alümina üretiminde etkin bir yöntem olarak uygulanabilmesi konusunda bir fikir birliği oluştuğunu belirtmişlerdir.

Uysal (2018), doktora tezi olarak sunduğu çalışmasında, Pütürge (Malatya) pirofillit cevherinden asidik liç yolu ile alümina üretimi ve liç öncesi aktifleştirme koşullarını araştırmıştır. Liç çözeltilisinde alüminyum kazanımının tüvenan cevher için %10,57, termal olarak aktifleştirilen cevher için %33,63 ve mekanik yolla aktifleştirilen cevher için %86,53 olarak tespit etmiştir. Termal aktifleştirme için,

çözeltide alüminyum kazanımının, 600 °C sıcaklıkla birlikte artmaya başladığını, 900 °C'tan sonra ise yeni minerolojik yapıların ortaya çıkmasına bağlı olarak aniden düştüğünü, bununla birlikte 20 dk'lık kısa bir aşırı öğütmenin cevher içerisinde bulunan pirofillit, kaolinit ve muskoviti neredeyse tamamen amorflaştırıldığını belirtmiştir.

Erdemoğlu vd. (2018b), pirofillit cevherinden alümina üretimi için, mekanik aktivasyon ve ardından asit liçi yöntemini kullanmış, tüvenan cevherde %10,57 olan alüminyum kazanım veriminin, 500 devir/dk değirmen hızında, 20:1 bilye/cevher oranında 20 dk süren bir öğütme ile %86,53'e çıktığını belirtmişlerdir.

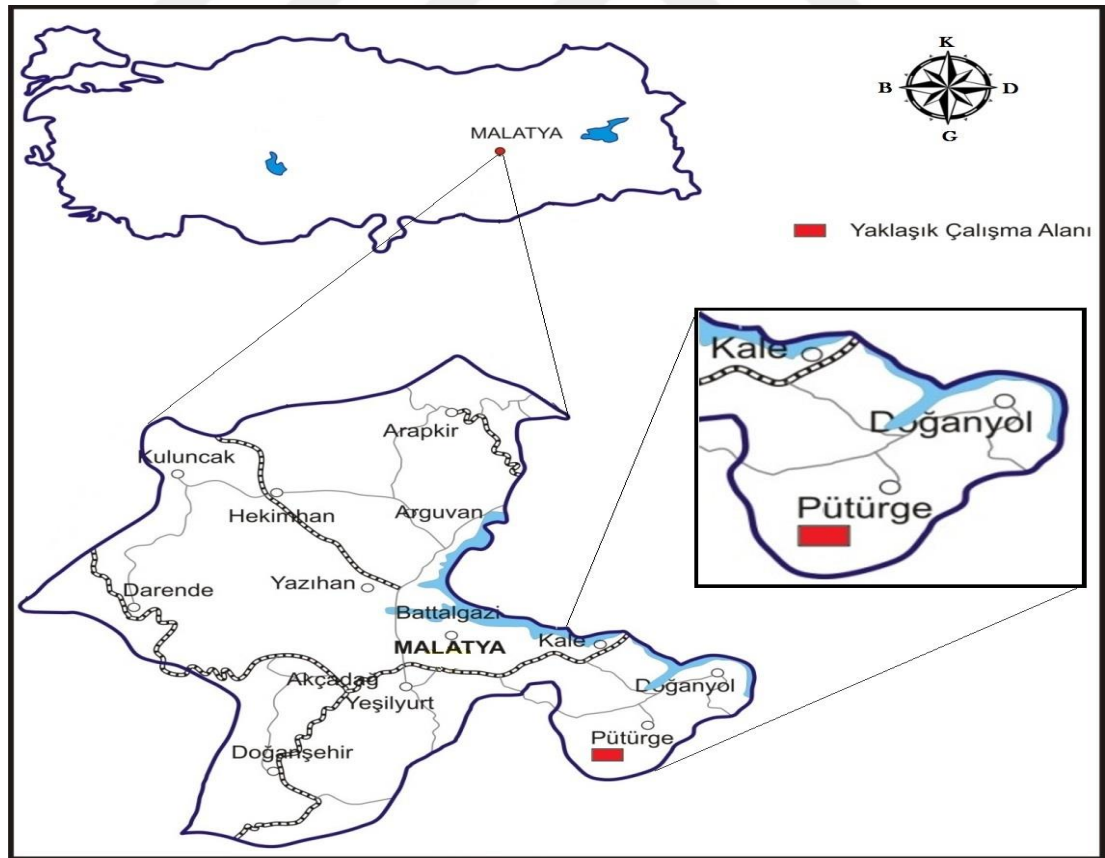
Barry vd. (2019), yaptıkları çalışmada, alümina üretimi için boksit dışı kaynak olarak en iyi alternatiflerin kil mineralleri ve kömür uçucu külü olduğunu, bu kaynakların yakın bir gelecekte önem kazanacağını belirtmişlerdir. Kil mineralleri ve uçucu külden alümina üretimi için, termal veya mekanik aktifleştirme sonrası asit liçi prosesini önermişlerdir.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında kullanılan materyal, cihaz ve ekipmanlar, deneysel tasarım aşamaları, bu aşamalarda elde edilen katı ve sıvı ürünlerin tanımlanma yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

4.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan deneysel çalışma malzemesi pirofillit cevheridir. Kullanılan pirofillit cevheri, daha önce İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde yapılmış olan "214M432 numaralı TÜBİTAK MAG projesi" kapsamında kullanılan ve Malatya ili Pütürge ilçesi Şahantepe mevkiinden temin edilen yaklaşık 200 kg ağırlığında ve parça iriliğindeki cevherin "Şahit Numune" olarak ayrılmış kısmından alınmıştır. Temin edildiği bölgeye atfen "Şahantepe-II" olarak adlandırılan bu cevherin alındığı ocağın yer bulduru haritası Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Pütürge (Malatya) pirofillit ocaklarının yer bulduru haritası

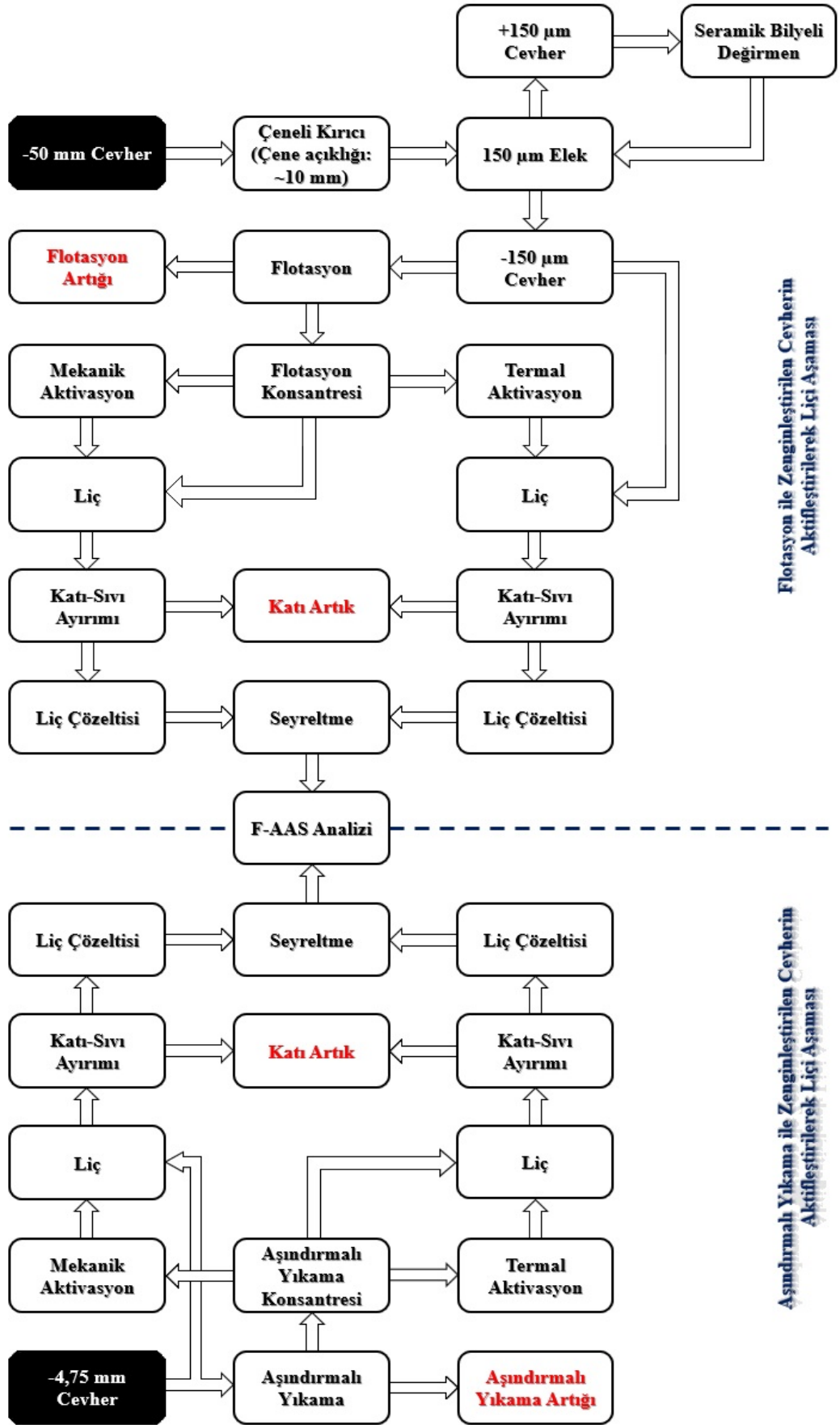
Materyalin temin edildiği ocaktan görüntüler Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Numunenin temin edildiği pirofillit ocağı (Uysal, 2018)

4.2. Yöntem

Yapılan tez çalışması, esas olarak, cevher hazırlama, cevher zenginleştirme, zenginleştirilmiş cevherin aktifleştirilmesi, aktifleştirilen cevherin liçi ve her bir kademe sonunda elde edilen ürünlerin tanımlanması şeklindeki aşamalardan oluşmaktadır. Şekil 4.3’te, yapılmış olan tez çalışmasının işlem adımlarını kapsayan genel bir akım şeması verilmiştir.



Şekil 4.3 Tez konusu genel akım şeması

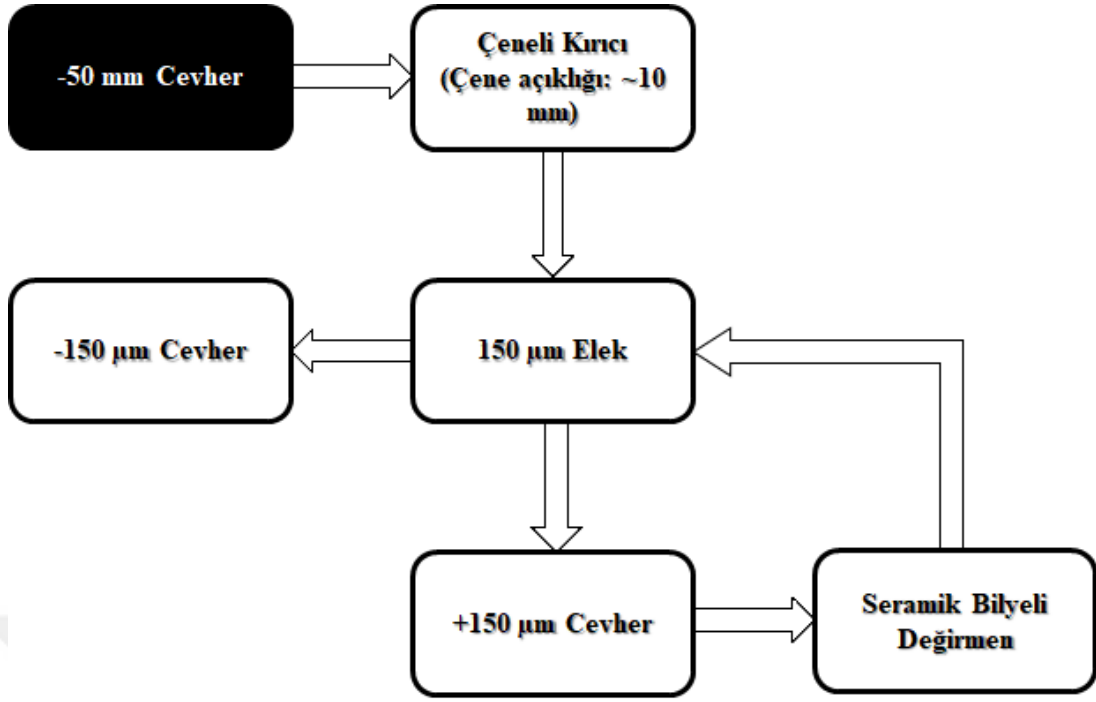
4.2.1. Cevher hazırlama

Cevher hazırlama işlemleri için, -4,75 mm ve -50 mm tane boyutlu pirofillit cevheri kullanılmıştır. Aşındırıcı yıkama ile zenginleştirme için kullanılacak olan yaklaşık 7,5 kg ağırlığında ve -4,75 mm tane boyutundaki numuneye (Şekil 4.4) herhangi bir işlem yapılmamış, direkt olarak besleme malzemesi olarak kullanılmıştır. Flotasyon ile zenginleştirmede kullanılacak yaklaşık 17 kg ağırlığındaki -50 mm tane boyutlu cevher (Şekil 4.4), kırma ve öğütme ile -150 µm tane boyutuna indirilmiştir. Boyut küçültme aşaması akım şeması Şekil 4.5'te verilmiştir.

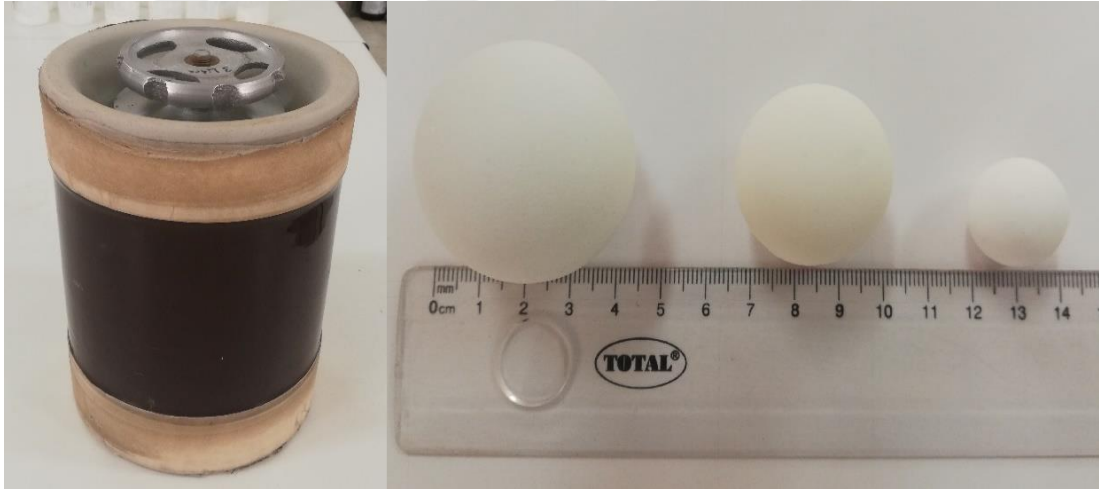


Şekil 4.4 Deneysel olarak kullanılan pirofillit cevheri (a-b: -50 mm, c: -4,75 mm cevher)

Flotasyon işlemlerinde kullanılacak olan -50 mm boyutlu pirofillit cevheri çıkış açıklığı yaklaşık 10 mm olan Fritsch marka Pulverisette I model çeneli kırıcı ile -10 mm boyutuna indirilmiştir. Öğütme işlemi esnasında, aşınma ve sürtünmeden dolayı öğütücü ortam ve değirmen iç çeperleri de aşınmaktadır. Asidik liç aşamasında, cevherde bulunan alüminyumun yanısıra demir de çözünerek çözeltilmeye geçmektedir. Bu nedenlerle öğütme işlemi için çelik yerine seramik değirmen ve bilyeler tercih edilmiştir. Cevher, 115 mm çapında ve 175 mm yüksekliğindeki laboratuvar tipi seramik değirmen (Şekil 4.6) ile kontrollü şekilde öğütülmüştür. 30 dk süren öğütme periyodunun ardından 150 µm elekten geçirilen cevherin, elek üstü tekrar değirmene beslenmiş ve azalan miktar kadar cevher eklenmiştir. Öğütülmüş cevherin sınıflandırılması için, ASTM E-11 standartına uygun olarak, pirinç malzemedeki, kare gözlü ve tel örgülü şekilde üretilmiş olan elekler kullanılmıştır.



Şekil 4.5 Boyut küçültme akım şeması



Şekil 4.6 Seramik değirmen ve seramik bilyeler

Seramik değirmen ile gerçekleştirilen öğütme işlemi parametreleri şu şekildedir;

- Öğütme süresi: 30 dk
- Değirmen iç hacmi: $\sim 1,8 \text{ dm}^3$
- Öğütücü ortam: 40 mm (10 adet), 30 mm (13 adet), 20 mm (50 adet) seramik bilye
- Bilye şarj oranı: Hacimce %35

- Cevher şarj oranı: Hacimce %35
- Değirmen dönüş hızı: 85 devir/dk

Boyut küçültme işlemi tamamlanan cevher, Şekil 4.7’de gösterilen döner örnekleyici ile altı parçaya bölünmüştür. Bu parçalardan karşılıklı iki tane alınarak birleştirilmiş ve şahit numune olarak saklanmıştır. Kalan dört parça birleştirilerek karıştırıldıktan sonra otomatik örnekleyici ile ortalama 1,85 kg ağırlığında altı parçaya ayrılmıştır. Daha sonra bu parçalardan her biri, tekrar altı parçaya ayrılarak ortalama 310 g ağırlığında 36 adet numune elde edilerek flotasyon ile zenginleştirme deneylerinde kullanılmak üzere FL 1-36 şeklinde kodlanmıştır.



Şekil 4.7 Döner örnekleyici ile numune ayırma işlemi

4.2.2. Aşındırmalı yıkama ile zenginleştirme

Aşındırmalı yıkama ile zenginleştirme çalışmalarında besleme malzemesi olarak kullanılacak -4,75 mm tane boyutundaki cevherden, örnek alma yöntemlerine uygun şekilde yaklaşık 2 kg örnek alınmış ve elek analizi yapılmıştır. Deneysel tasarımın oluşturulmasında, Birinci ve Erdemoğlu (2016)’nun, Malatya-Pütürge pirofillit

cevherinin flotasyon ve aşındırma yıkama yöntemleriyle zenginleştirilmesi olanaklarını araştırdıkları çalışmadan yararlanılmıştır. Yaptıkları çalışmada, aşındırma yıkama için en iyi sonucu elde ettiklere parametreler alınarak deneysel çalışmalarda sabit tutulmuştur. Aşındırma yıkama çalışma parametreleri şu şekildedir;

- Katı miktarı: ~500 g pirofillit cevheri
- Sıvı miktarı: ~214 ml şebeke suyu
- Pülpte katı oranı: Ağırlıkça ~% 70
- Karıştırma hızı: ~1500 devir/dk
- Karıştırma süresi: 60 dk
- Hücre iç hacmi: ~1,6 dm³
- 3'er kanattan oluşan 2 katlı pervane

Aşındırma yıkama, IKA RW20 mekanik karıştırıcı ve sekizgen şekilli bir cam hücreden oluşan ve Şekil 4.7'de gösterilen sistemde yapılmıştır. Her çalışmadan önce, hücre ağzı parafilm ile kapatılarak, yüksek devirli karıştırmadan dolayı oluşabilecek cevher kaybı engellenmiştir. Aşındırma yıkama işlemi bittikten sonra 75 µm'lik eleklerle yaş eleme yapılmış ve elek altı kısım "*Aşındırma Yıkama Konsantresi*", elek üstü kısım ise "*Aşındırma Yıkama Atığı*" olarak 105 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur. AY 01-15 aralığında kodlanan ürünler, kurutulup tartıldıktan sonra birleştirilerek kapaklı plastik kaplarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 4.8 Aşındırmalı yıkama deney düzeneği

4.2.3. Flotasyon ile zenginleştirme

Flotasyon ile zenginleştirme deneysel tasarımının oluşturulmasında, Erdemoğlu ve Sarıkaya (1999)'nın, Pütürge (Malatya) pirofillit cevherinin flotasyon ile zenginleştirilmesi olanaklarını araştırdıkları ve Taşıtlı (2016) tarafından bitirme tezi olarak sunulan ‘‘Pirofillit Cevherinin Flotasyonla Zenginleştirilmesi’’ başlıklı çalışmalardan yararlanılmıştır. Farklı köpürtücü reaktiflerin farklı dozajlarda kullanıldığı bu çalışmalarda elde edilen veriler dikkate alınarak, Aerofroth76A ticari adıyla satılan DEH (dietil hegzanol) ve Aerotroth65 ticari adıyla satılan PPG

(polipropilen glikol) köpürtücüler ile ön testler yapılmıştır. -75 µm ve -150 µm tane boyutundaki pirofillit cevherleriyle yapılan ön testlerde 100 g/ton oranında köpürtücü kullanılmıştır. Elde edilen konsantre ve atıkların kimyasal içeriklerinin belirlenebilmesi için örnek alma yöntemlerine uygun şekilde alınan temsili numunelerle ICP-MS analizleri yapılmıştır.

Cevher hazırlama işlemleriyle hazırlanmış olan ortalama 310 g ağırlığındaki 36 parça numune ile flotasyon deneyleri yapılmıştır. Yaklaşık 1,1 litrelik hücreye sahip flotasyon cihazı ile yapılan çalışmalarda, su ve cevher 10 dk süre ile 1000 devir/dk hızında karıştırılmıştır. Daha sonra, 100 g/ton miktarında PPG köpürtücü eklenerek, aynı hızda 10 dk süre ile karıştırılmış ve ardından hücre içerisine hava verilerek 30 dk boyunca köpük toplanmıştır. Flotasyon işlemi parametreleri şu şekildedir;

- 1100 ml şebeke suyu
- Ortalama 310 g ağırlığında -150 µm pirofillit cevheri
- ~%22,5 ağırlıkça katı oranı
- ~1035 devir/dk karıştırma hızı
- 10 dk su+cevher koşullandırma süresi
- 10 dk su+cevher+köpürtücü reaktif koşullandırma süresi
- 100 g/ton Aerofroth65 (polipropilen glikol) köpürtücü
- 30 dk köpük toplama süresi

Her flotasyon işleminden sonra elde edilen konsantreler (FL1K, FL2K gibi) ve atıklar (FL1A, FL2A gibi) kodlanarak, 105 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutulan konsantreden, asidik liç ve XRD analizlerinde kullanmak amacıyla, örnek alma yöntemlerine uygun şekilde numuneler alınmıştır. Flotasyon işlemlerinden görüntüler Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9 Flotasyon deneylerinden görüntüler

4.2.4. Mekanik aktivasyon

Flotasyon ve aşındırılmalı yıkama ile zenginleştirme deneylerinden elde edilen konsantreler, ayrı ayrı, Fritsch Pulverisette 6 Mono Mill model gezegensel bilyeli değirmende (Şekil 4.10), 250 cm³ iç hacimli tungsten-karbür havan ve aynı malzemeden üretilmiş 10 mm çapında ve her biri yaklaşık 8,2 g ağırlığında 100 adet bilye kullanılarak, 400 devir/dk hızında 10, 20, 30, 40, 50 ve 60'ar dk aşırı öğütme ile mekanik olarak aktifleştirilmiştir. Aşırı öğütme işlemleri için 10:1 bilye/cevher oranı kullanılmıştır. Mekanik aktivasyondan önce, yüzey neminin uzaklaştırılması amacıyla tüm örnekler bir saat süre ile 105 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulduktan sonra desikatörde soğutulmuştur. Uzun süreli öğütmelerde, değirmenin aşırı ısınmasını engellemek amacıyla, 20, 30, 40, 50 ve 60 dk'lık öğütme işlemleri, 10 dk öğütme + 10 dk bekleme şeklinde yapılmıştır.



Şekil 4.10 Fritsch Pulverisette 6 Mono Mill model gezegensel bilyeli değirmen

Mekanik aktivasyon işlemlerinde sarfedilen birim miktar cevher başına harcanan özgül öğütme enerjisi (SE) Eşitlik 4.1 yardımı ile hesaplanmıştır;

$$SE = \frac{m_b}{m_c} \times a \times n \times t_M \times D \quad (4.1)$$

Burada;

m_b : Bilye (öğütücü ortam) ağırlığı, kg

m_c : Öğütülecek cevher ağırlığı, kg

a : Bilyelerin teorik ivmelenmesi (Kullanılan değirmen için $26,41\text{m/s}^2$)

n : Değirmen dönüş hızı, 1/s

t_M : Öğütme süresi, s

D : Değirmen çapı, m'dir.

Her bir aşırı öğütmenin ardından, asidik liç ve XRD analizinde kullanmak amacıyla numuneler alındıktan sonra, kalan kısım vida kapaklı numune kaplarına konularak muhafaza edilmiştir.

XRD analizlerinde elde edilen verilerle minerallerin amorflaşma oranı Eşitlik 4.2'ye göre hesaplanmıştır;

$$\text{Amorflaşma Oranı} = \frac{I_x}{I_0} \quad (4.2)$$

Burada;

I_x : Kırınım açısının öğütme sonrasındaki şiddeti (Rassal birim)

I_0 : Kırınım açısının öğütme öncesindeki şiddeti (Rassal birim)

4.2.5. Termal aktivasyon

Aşındırılmalı yıkama ve flotasyon konsantrelerinin termal aktivasyon işlemleri Protherm marka PLF120/5 model kamaralı fırında (Şekil 4.11) yapılmıştır. Kalsinasyon öncesinde tüm örnekler 105 °C sıcaklıktaki etüvde bir saat süre ile kurutulduktan sonra desikatörde soğutulmuştur. Termal aktivasyon, yüksek sıcaklıklara (1700 °C'a kadar) dayanıklı alümina kayıkçıklarla, 10 °C/dk sıcaklık artış hızında, 800-1100 °C arasında 50'şer derecelik artışlarla, 30 dk kalsinasyon süresi ile gerçekleştirilmiştir.

İçerisinde 10 ±0,005 g konsantre cevher bulunan beş adet alümina kayıkçık ile gerçekleştirilen her bir kalsinasyon işleminde, kütle kaybının hesaplanabilmesi için, birinde yaklaşık 1 g ve diğerinde yaklaşık 2 g cevher bulunan iki adet seramik kroze ve krozelerdeki kütle kaybının tespiti için ise birer adet alümina kayıkçık ve seramik kroze boş şekilde kullanılmıştır (Şekil 4.12). Her bir kalsinasyon işleminde kullanılan tüm numunelerin kütle kayıplarının ortalaması alınarak, ilgili sıcaklıkta gerçekleşen kütle kaybı olarak kabul edilmiştir.

Termal aktivasyon işlemlerinde meydana gelen kütle kayıpları Eşitlik 4.3 yardımıyla hesaplanmıştır;

$$KK = \frac{(C_0 - C_S) - (K_0 - K_S)}{C_0} \times 100 \quad (4.3)$$

Burada;

KK: Kütle kaybı, %

C₀: Kalsinasyon öncesindeki cevher ağırlığı, g

C_S: Kalsinasyon sonrasındaki cevher ağırlığı, g

K₀: Kalsinasyon öncesi kroze ağırlığı, g

K_S: Kalsinasyon sonrası kroze ağırlığı, g

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen her bir termal aktivasyon işleminin ardından, asidik liç ve XRD analizinde kullanılmak üzere yeterli miktarda örnek alınmıştır. Daha sonra, kalan kısım vida kapaklı numune kaplarına konularak muhafaza edilmiştir.

4.2.6. Liç

Zenginleştirilerek aktifleştirilen cevherlerin liç işlemleri, Şekil 4.13'te gösterilen ve mantolu ısıtıcı ve yoğuşturucudan oluşan düzenekte gerçekleştirilmiştir. 500 cm³ yatak hacimli mantolu ısıtıya yerleştirilen 500 ml hacimli cam balonun bir ağzına yoğuşturucu yerleştirilmiş ve çözelti buharının yoğuşturularak çözeltiliye geri dönüşümü sağlanmıştır. Liç işlemlerinin parametreleri şu şekildedir;

- Mantolu ısıtıcı yatak sıcaklığı: 150 °C,
- Balon içerisindeki pülp sıcaklığı: 108 °C,
- Katı miktarı: 10 ±0,01 g aktifleştirilmiş pirofillit cevheri,
- Sıvı miktarı: 200 ±2 ml asit çözeltisi
- Asit derişimi: 4 M HCl
- Karıştırma hızı: 600 devir/dk
- Liç süresi: 24 saat ±5 dk



Şekil 4.13 Liç düzeneği

Liç işlemlerinin başlangıcında, 24 saatlik liç süresi boyunca, buharlaşmadan dolayı meydana gelebilecek çözelti kaybı olup olmadığını kontrol etmek amacıyla, yoğuşturucu ağızlarına turnusol kağıdı yerleştirilmiş ve liç süresince kontrol edilmiştir. 24 saatlik liç süresi sonunda cihazlar kapatılarak, beklemeden, vakum süzme yöntemiyle katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Liç çözeltisinin hacmi kaydedildikten sonra, 500 ml oluncaya kadar saf su ile durulama yapılmıştır. Süzölmüş ve durulanmış olan liç çözeltisi vida kapaklı plastik kaplarda ve 5 °C sabit sıcaklığa sahip dolapta muhafaza edilmiştir.

Katı-sıvı ayırımı sonrasında kalan katı malzeme, süzgeç kağıtları içerisinde ve kapalı dolapta doğal kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan katı liç atığı tartıldıktan sonra kilitli numune poşetlerinde saklanmıştır.

4.2.7. Ürün Analizleri

Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinin ilk aşaması, kullanılacak cevherin tanımlanmasıdır. Özellikle cevher zenginleştirmede minerallerin fiziksel, kimyasal ya da fiziko-kimyasal özellikleri arasındaki farklılıklardan yararlanılmaktadır. Bu nedenle, cevherin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespiti oldukça önem arz etmektedir. Ayrıca, bir aşamanın nihai ürününün bir sonraki aşamanın başlangıç ürünü olduğu şekilde ilerleyen deneysel süreç boyunca elde edilen bu nihai/başlangıç ürünlerinin tanımlanması, sürecin devamlılığı ve bu aşamalarda çalışılacak parametrelerin belirlenmesi açısından da oldukça önemlidir.

Tez konusu kapsamında kullanılan pirofillit cevherinin ve yapılan çalışmada elde edilen ürünlerin mineralojik tanımlaması için XRD (X-Işını Difraktometresi), kimyasal içeriklerinin tespiti için ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometrisi) ve liç çözeltilisindeki alüminyum miktarının belirlenmesi için ise FAAS (Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi) analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Bir malzemenin kristal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan XRD ile tüvenan cevher, flotasyon konsantresi, aşındırmalı yıkama konsantresi, mekanik aktivasyon ürünleri ve termal aktivasyon ürünlerinin analizleri yapılmıştır. İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi'nde bulunan ve Şekil 4.14'te gösterilen Rigaku MiniFlex600 XRD cihazı ile yapılan toz kırınım analizleri, $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 15 mA, λ : 1.54051 Å) ışınmasında, 2°/dakika tarama hızında, 2-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında ve 26 ± 4 °C sıcaklığa sahip ortamda gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasında kullanılan cevher, zenginleştirme işlemlerinden elde edilen konsantre ve atıklar ile flotasyon konsantresi termal aktivasyon ürünleri liçi katı atıklarının kimyasal analizleri Kanada'da bulunan Bureau Veirtas Mineral Laboratories'te ICP MS yöntemi ile yapılmıştır.



Şekil 4.14 X-ışını difraktometresi

Liç çözeltilerinin alüminyum içeriklerinin tayini için İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Thermo marka ve iCE 3000 model FAAS cihazı (Şekil 4.15) kullanılmıştır. Yapılacak analizler için, her biri 500 ml olan liç çözeltilerinden, 2 dk karıştırıldıktan sonra 500'er µl örnekler alınarak 50, 75 ve 100'er kat seyretilmiştir.



Şekil 4.15 FAAS analiz cihazı

FAAS cihazı ile liç çözeltilisine geçen alüminyum miktarları tayin edildikten sonra, liç reaktörüne giren cevherlerden alüminyum kazanımlarının hesaplanmasında Eşitlik 4.4'ten yararlanılmıştır.

$$V = \frac{L}{K} \times 100 \quad (4.4)$$

Burada;

V: Alüminyum kazanımı, %

K: Liç reaktörüne beslenen cevherdeki alüminyum miktarı, g

L: Liç çözeltilisine geçen alüminyum miktarı, g

5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

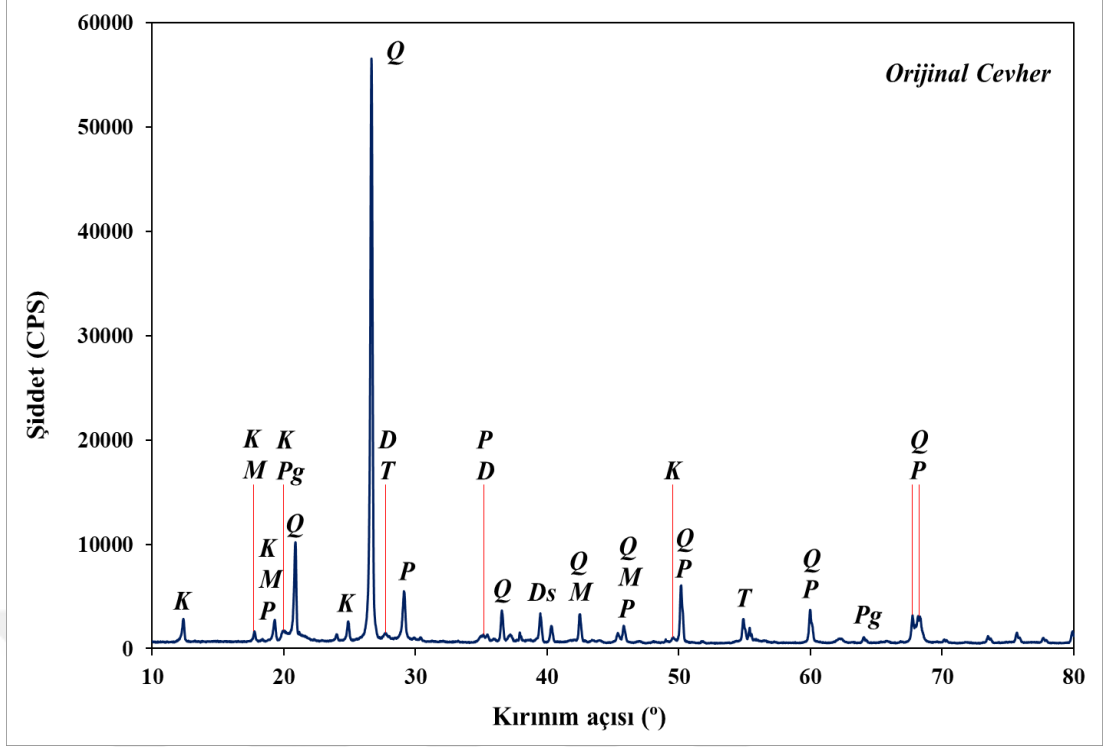
Yapılmış olan tez çalışması kapsamında elde edilen verilerin bir bütün olarak, doğru şekilde değerlendirilmesi, çalışmanın sonuçlarının belirlenmesi açısından oldukça önem arz etmektedir. Bu nedenle, temel olarak, cevherin hazırlanması, cevherin zenginleştirilmesi, zenginleştirilmiş cevherlerin aktifleştirilmesi, aktifleştirilen cevherlerin liçi ve ürünlerin analizleri olmak üzere beş bölüme ayrılacak aşamalardan elde edilen veriler bu bölümde açıklanarak, bu alanda yapılmış olup literatüre giren çalışmaların bilgileri ile karşılaştırılarak tartışılmıştır.

5.1. Pirofillit Cevherinin Karakterizasyonu

Malatya İli Pütürge İlçesi Şahantepe Mevkii'nden temin edilmiş olan pirofillit cevherinin kimyasal içerik ve mineral kompozisyonunun belirlenmesi için XRD ve ICP-MS analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan pirofillit cevherinin ICP-MS analizi sonuçları Çizelge 5.1'de ve X-ışını toz kırınım deseni Şekil 5.1'de verilmiştir. Cevherin XRD deseninde görülen piklerin hangi minerallere ait olduğunun belirlenmesinde Uysal (2018)'dan yararlanılmıştır.

Çizelge 5.1 Pütürge (Malatya) pirofillit cevherinin kimyasal içeriği

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
%									
72,92	20,64	0,18	0,07	0,29	0,15	0,86	0,44	0,25	0,003
MnO	Ba	Ni	Sr	Zr	Y	Nb	Sc	KK*	Toplam
%	ppm							%	
<0,01	80	<20	500	208	8	12	2	4,1	99,99
* Kızdırma kaybı									



Şekil 5.1 Pütürge (Malatya) pirofillit cevherinin X-ışını toz kırınım deseni (P: Pirofillit, Q: Kuvars, K: Kaolinit, M: Muskovit, D: Disten, T: Topaz, Ds: Diaspor, Pg: Paragonit)

ICP-MS ve XRD analizlerinden anlaşılacağı üzere, cevher başlıca kuvars, pirofillit, kaolinit, muskovit, disten, topaz, paragonit ve diasporadan oluşmaktadır. Cevherde tespit edilen minerallerin mineralojik formülleri ile alüminyum ve silis içerikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Cevherde tespit edilen mineraller ve teorik bileşik içerikleri

Mineral	Kimyasal Formül	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂
Pirofillit	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	28,30	66,70
Kuvars	SiO ₂	-	100
Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	39,50	46,55
Muskovit	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂	38,40	37,87
Topaz	Al ₂ SiO ₄ (F,OH) ₂	56,63	23,31
Disten	Al ₂ SiO ₅	62,92	37,08
Diaspor	AlO(OH)	84,98	-
Paragonit	NaAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	40,02	47,16

Cevherde tespit edilen kuvars dışındaki minerallerin tamamı alüminyum içeriğine, diaspor dışındaki mineraller ise silisyum içeriğine sahiptir. Dolayısı ile cevherin Al_2O_3 ve SiO_2 içeriklerinin kaynakları açık bir şekilde görülmektedir. Cevherde bulunan %0,86 oranındaki K_2O 'ın kaynağının muskovit ve %0,18 oranındaki Fe_2O_3 'in kaynağının muskovit ve/veya topaz olduğu düşünülmektedir. ICP-MS analizinde görülen %0,44 TiO_2 varlığının kaynağını açıklayabilecek bir mineral, X-ışını toz kırınım deseninde tespit edilememiştir. Uygun ve Solakoğlu (2002), Pütürge pirofillit cevherinde tespit edilen TiO_2 'in kaynağının rutil ve sfen gibi mineraller olduğunu, Uysal (2018) ise, cevherleşmeye bağlı olarak sfen ($CaTiSiO_5$) olabileceğini belirtmektedir.

5.2. Pirofillit Cevherinin Zenginleştirilmesi

Pütürge (Malatya) pirofillit cevherinin alümina üretimi için aktifleştirilmesinden önce, Al_2O_3 içeriğini arttırmak amacıyla cevher zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan zenginleştirme çalışmaları, pirofillitin doğal hidrofob bir mineral olmasından dolayı flotasyon ve cevheri oluşturan mineraller arasındaki sertlik/kırılgenlik farkından dolayı aşındırmalı yıkamadan oluşmaktadır.

5.2.1. Aşındırmalı yıkama ile zenginleştirme çalışmaları

Pirofillit cevherinin aşındırmalı yıkama ile zenginleştirilmesi işlemlerinde kullanılan -4,75 mm boyutlu besleme malzemesinin ve aşındırmalı yıkama sonrasında elde edilen ürünün kümülatif elek altı eğrileri Şekil 5.2'de verilmiştir. Besleme malzemesinde, aşındırmalı yıkama konsantresi olarak alınan -75 μm tane boyutundaki ürün miktarı %18,49'dur. Kümülatif elek altı eğrileri yardımıyla hesaplanan d_{50} , d_{70} ve d_{90} değerleri şu şekildedir;

Aşındırmalı yıkama öncesi d_{50} değeri: 615 μm

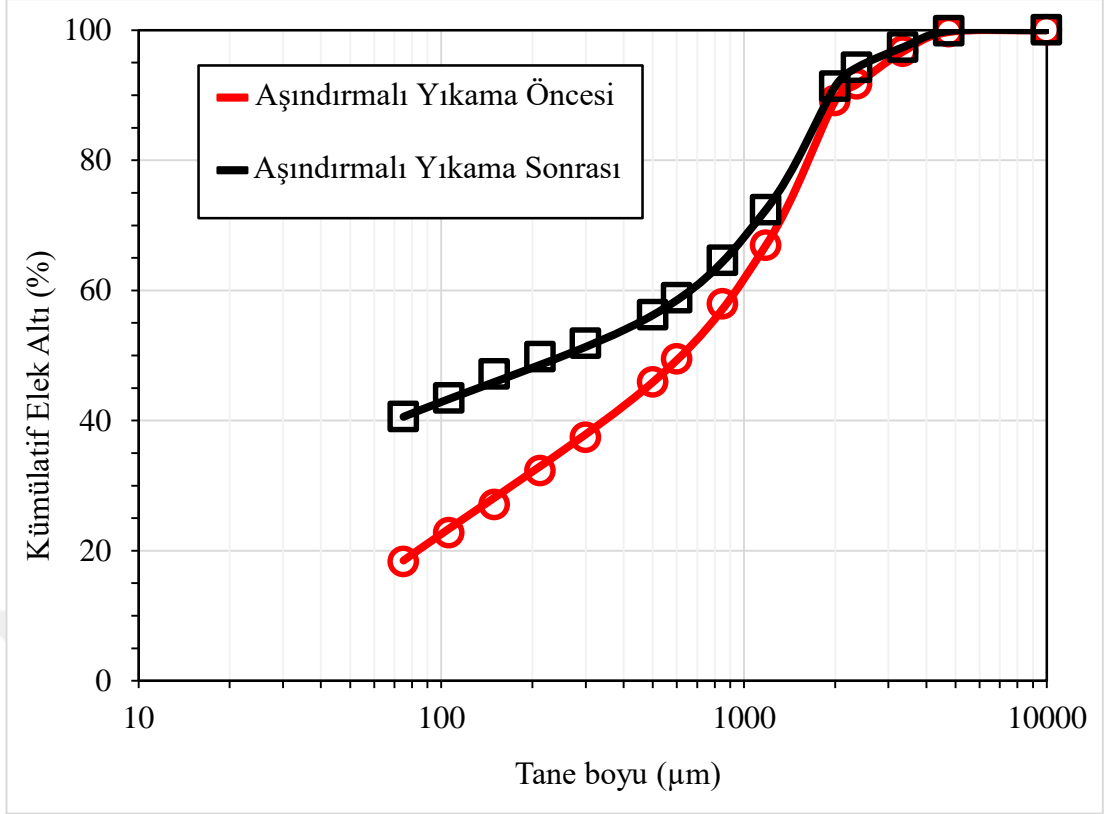
Aşındırmalı yıkama sonrası d_{50} değeri: 255 μm

Aşındırmalı yıkama öncesi d_{70} değeri: 1360 μm

Aşındırmalı yıkama sonrası d_{70} değeri: 1105 μm

Aşındırmalı yıkama öncesi d_{90} değeri: 2060 μm

Aşındırmalı yıkama sonrası d_{90} değeri: 1900 μm



Şekil 5.2 Aşındırmalı yıkama ile zenginleştirme öncesi ve sonrasında pirofillit cevherinin kümülatif elek altı eğrileri

Toplam 7,579 kg pirofillit cevheri kullanılarak yapılan aşındırmalı yıkama ile zenginleştirme işlemleri sonunda, %41,21 oranında (yaklaşık 3,12 kg) konsantre elde edilmiştir. Aşındırmalı yıkama konsantresinin ICP-MS analizi sonucu Çizelge 5.3'te ve aşındırmalı yıkama atığının ICP-MS analizi sonucu Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.3 Aşındırmalı yıkama konsantresi (-75 µm boyutlu malzeme) kimyasal analiz sonuçları

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
%									
64,11	27,44	0,31	0,08	0,36	0,18	1,18	0,34	0,29	0,008
MnO	Ba	Ni	Sr	Zr	Y	Nb	Sc	KK*	Toplam
ppm									
<0,01	102	24	593	238	10	6	2	5,6	100,00
* Kızdırma kaybı									

Çizelge 5.4 Aşındırmalı yıkama atığı (+75 µm boyutlu malzeme) kimyasal analiz sonuçları

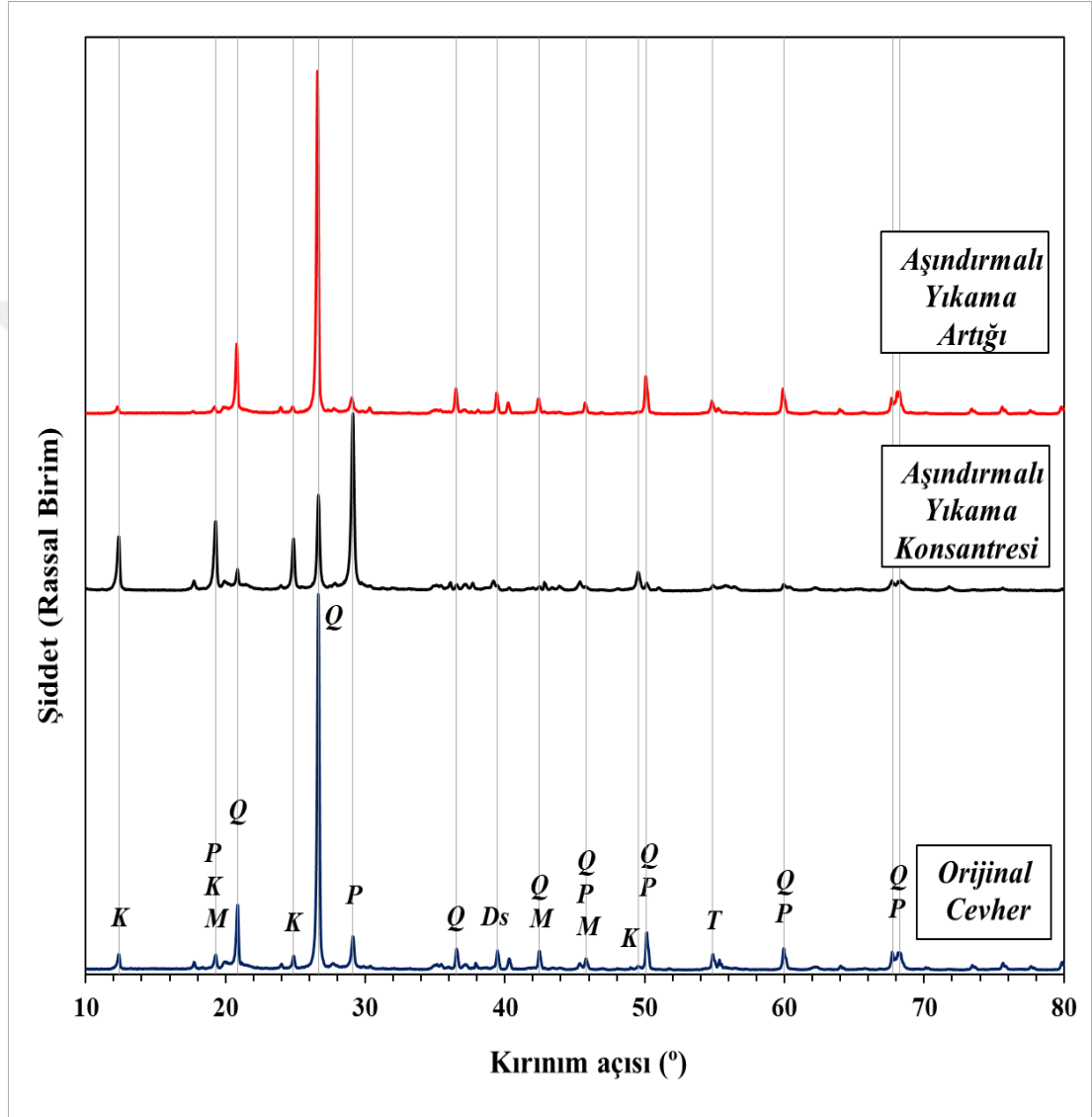
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
%									
82,58	13,47	0,05	0,04	0,19	0,09	0,44	0,44	0,17	0,004
MnO	Ba	Ni	Sr	Zr	Y	Nb	Sc	KK*	Toplam
ppm								%	
<0,01	78	<20	391	179	6	26	2	2,4	100,00
* Kızdırma kaybı									

Zenginleştirme ürünlerinin kimyasal analiz sonuçlarına göre, aşındırmalı yıkama konsantresinin SiO₂ içeriği azalırken, Al₂O₃ ve K₂O içerikleri artmıştır. Muskovit, Mohs sertliği 2,5 olan bir mineraldir ve aşındırmalı yıkamada ince boyutlara ufalanması beklenmektedir. Bu durum, muskovitin ince boyutlara ufalanarak konsantreye geçtiğini göstermekte ve K₂O kaynağının muskovit olduğu düşüncesini desteklemektedir. Konsantredeki yüksek Fe₂O₃ içeriğinin sebebi, aşındırmalı yıkama esnasında, karıştırıcı olarak kullanılan çelikten imal edilmiş pervanelerin ince boyutlarda aşınarak konsantreye geçmesidir. Orijinal cevher, flotasyon konsantresi ve aşındırmalı yıkama konsantresinin fotoğrafı Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3 Orijinal pirofillit cevheri ile flotasyon ve aşındırmalı yıkama konsantreleri

Aşındırmalı yıkama ile zenginleştirme işlemleri sonunda, %27,44 Al₂O₃ içeriğe sahip konsantre, %41,21 miktarında ve %54,79 Al₂O₃ verimi ile elde edilmiştir. Elde edilen konsantre ve atıktan alınan numunelerin XRD analizi yapılmış ve numunelere ait toz kırınım desenleri, orijinal cevher X-ışını toz kırınım deseniyle birlikte Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4 Orijinal pirofillit cevheri ile aşındırmalı yıkama konsantresi ve atığının X-ışını toz kırınım desenleri (P: Pirofillit, Q: Kuvars, K: Kaolinit, M: Muskovit, T: Topaz, Ds: Diaspor)

Aşındırmalı yıkamada, Mohs sertliği yüksek olan kuvarşın daha az aşınarak iri boyutlarda kalması ve Mohs sertliği daha düşük olan kil minerallerinin daha fazla aşınarak ince boyutlara ufalanması beklenmektedir. Konsantre ve atığın X-ışını toz kırınım desenleri bu durumu desteklemektedir. Beklendiği gibi, orijinal cevherin

kuvars piki kırınım şiddeti konsantrenin XRD deseninde azalırken atıkta artmaktadır. Bununla birlikte, kil minerallerinin (pirofillit, kaolinit, muskovit) kırınım şiddetleri konsantre cevherin XRD deseninde artarken atıkta azalmaktadır.

5.2.2. Flotasyon ile zenginleştirme çalışmaları

Flotasyon ile zenginleştirme için, 100 g/ton miktarında köpürtücü reaktif kullanılarak yapılan ön testlerde elde edilen konsantre ve atıkların ICP-MS analizi sonuçları Çizelge 5.5'te verilmiştir.

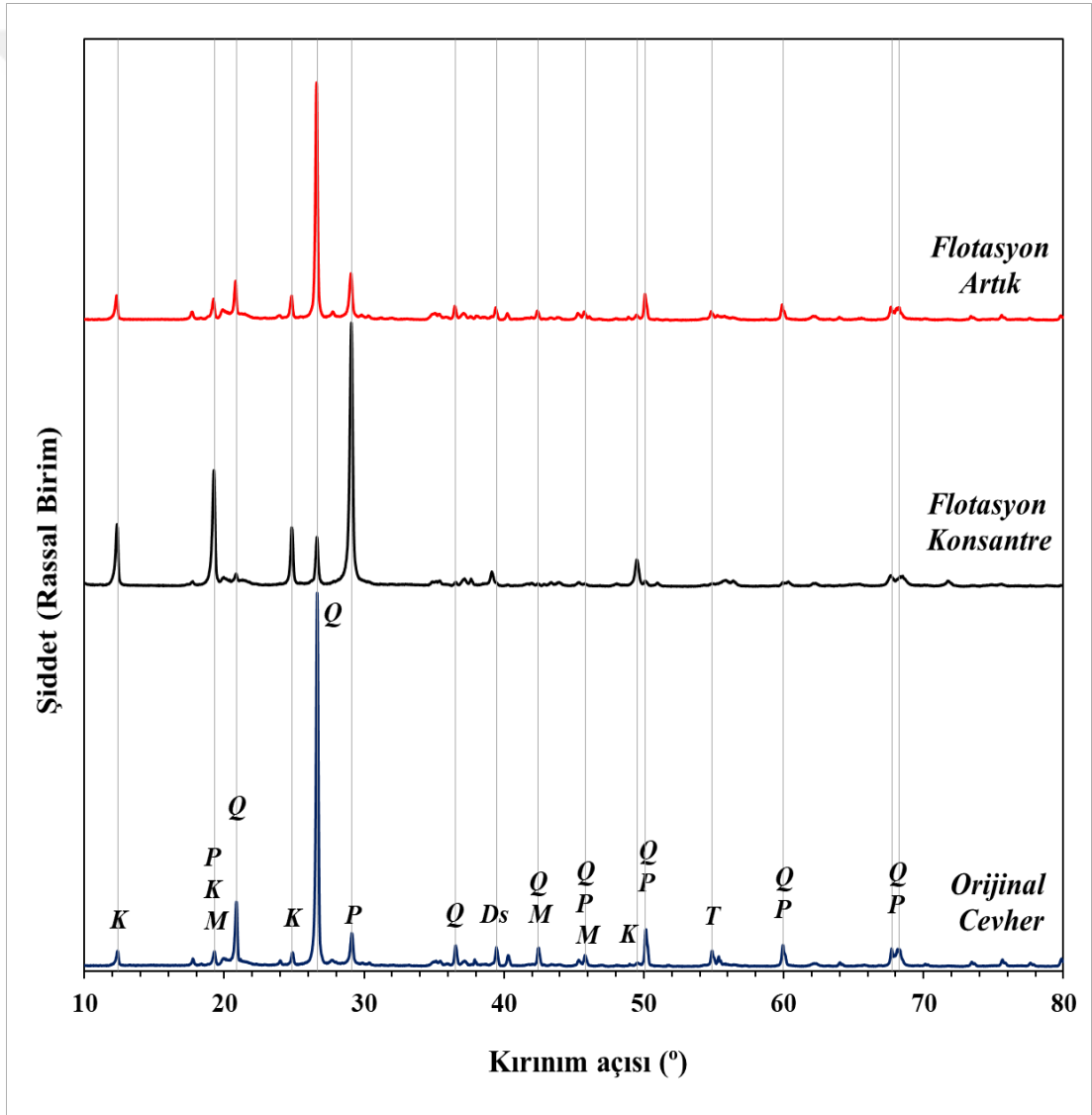
Çizelge 5.5 Flotasyon ön test sonuçları

Tane Boyu	Köpürtücü	Ürün	Miktar	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃ Verimi
(µm)			(%)	(%)	(%)	(%)
-75	PPG	Besleme	100,00	20,64	73,41	29,43
		Konsantre	24,21	25,09	68,15	
		Atık	75,79	19,24	74,37	
	DEH	Besleme	100,00	20,64	73,41	39,42
		Konsantre	33,76	24,10	68,99	
		Atık	66,24	18,92	74,80	
-150	PPG	Besleme	100,00	20,64	73,41	30,49
		Konsantre	22,44	28,05	64,37	
		Atık	77,56	18,47	75,45	
	DEH	Besleme	100,00	20,64	73,41	22,06
		Konsantre	16,07	28,35	64,21	
		Atık	83,93	19,12	74,77	

Flotasyon ile zenginleştirme çalışmasında kullanılacak köpürtücü ve tane boyutunun belirlenmesi amacıyla yapılan çalışma sonucunda, -150 µm tane boyutunda elde edilen konsantrelerin Al₂O₃ içerikleri -75 µm boyutunda elde edilen konsantrelere

kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle, çalışma tane boyu $-150 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Bu tane boyu fraksiyonunda elde edilen konsantrelerin Al_2O_3 içerikleri birbirlerine çok yakındır. Bu nedenle, flotasyon işlemlerinde Al_2O_3 kazanımı daha yüksek olan PPG köpürtücü kullanılmıştır.

Flotasyon ile zenginleştirme kapsamında, 31 flotasyon yapılmıştır. Yapılan flotasyon işlemlerinde 8,713 kg pirofillit cevheri zenginleştirilerek, yaklaşık 1,7 kg konsantre elde edilmiştir. Flotasyon işlemlerinin ardından, kurutulup birleştirilen konsantreden alınan temsili numune ile XRD analizi yapılmıştır. Flotasyon konsantresinin X-ışını toz kırınım deseni Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5 Orijinal pirofillit cevheri ile flotasyon konsantresi ve atığının X-ışını toz kırınım desenleri (P: Pirofillit, Q: Kuvars, K: Kaolinit, M: Muskovit, T: Topaz, Ds: Diaspor)

Flotasyon konsantresi ve atığının XRD desenleri ICP-MS sonuçlarını desteklemektedir. Konsantre cevherin kuvars piki kırınım şiddeti, orijinal cevhere göre azalırken, pirofillit, kaolinit ve muskovit piklerinin kırınım şiddetleri artmaktadır. Buna karşılık, atığın XRD deseninde, pirofillit, kaolinit ve muskovit piklerinin kırınım şiddetlerinde, orijinal cevhere göre belirgin bir değişiklik görülmemektedir. Ancak bu piklerin kırınım şiddetleri, konsantre cevhere göre oldukça düşüktür.

5.3. Zenginleştirilen Cevherin Aktifleştirilmesi

Flotasyon ve aşındırılmalı yıkama yöntemleriyle zenginleştirilen Malatya-Pütürge pirofillit cevherinin asidik çözelti içerisinde çözünürlüğünü arttırmak amacıyla, her iki zenginleştirme yöntemiyle elde edilen konsantrelere, aynı koşullarda, ayrı ayrı mekanik ve termal aktivasyon yapılmıştır. Isı ve mekanik enerji ile aktifleştirilen ürünlerin kristal yapılarında meydana gelen değişimler XRD analizleri ile ortaya konulmuştur.

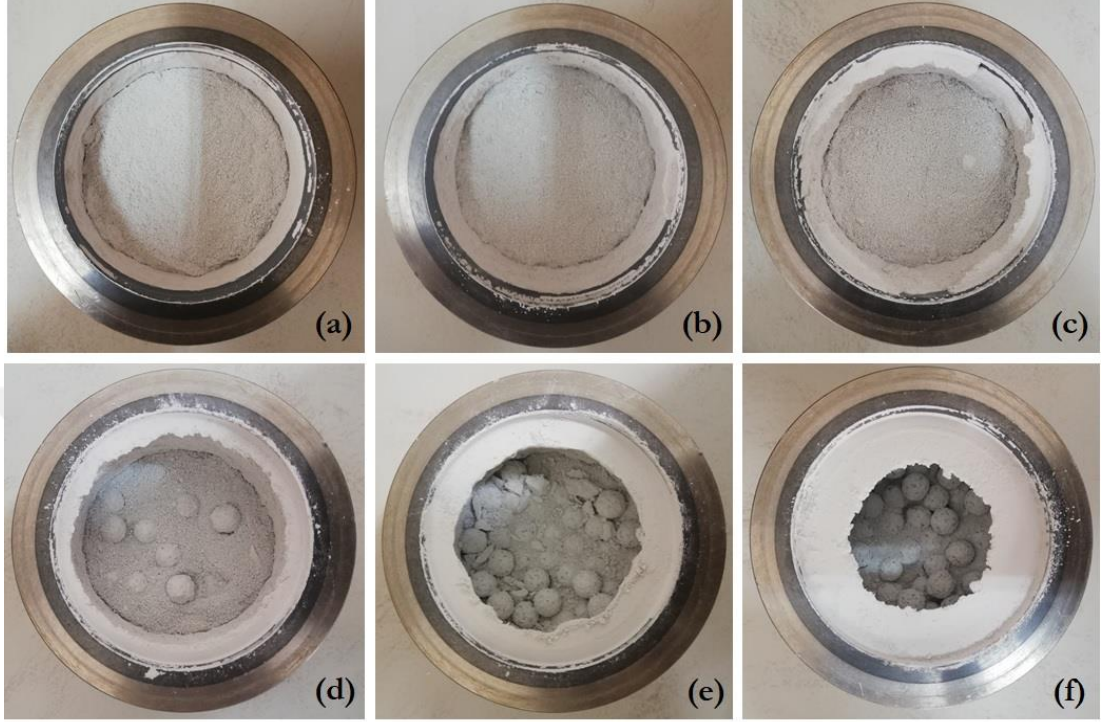
5.3.1. Konsantre cevherlerin mekanik aktivasyonu

Flotasyon ve aşındırılmalı yıkama ile zenginleştirilen pirofillit cevherinin mekanik olarak aktifleştirilmesi için cevherler ayrı ayrı aşırı öğütmeye tabi tutulmuştur. Her bir mekanik aktivasyon işlemi için özgül öğütme enerjisi, Eşitlik 4.1'de gösterildiği şekilde hesaplanmış ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Mekanik aktivasyon için hesaplanan özgül öğütme enerjileri

Öğütme Süresi (dk)	10	20	30	40	50	60
	(J/kg)					
Aşındırılmalı Yıkama Konsantresi	80,26	160,50	240,78	321,04	401,32	481,46
Flotasyon Konsantresi	80,24	160,49	240,57	320,75	400,89	481,15

Mekanik aktivasyon için aşırı öğütmede, öğütme süresi ile doğru orantılı olarak, Şekil 5.6’da da gösterildiği gibi, değirmen havasının çeperlerine yapışan cevher kalınlığı artmaktadır.

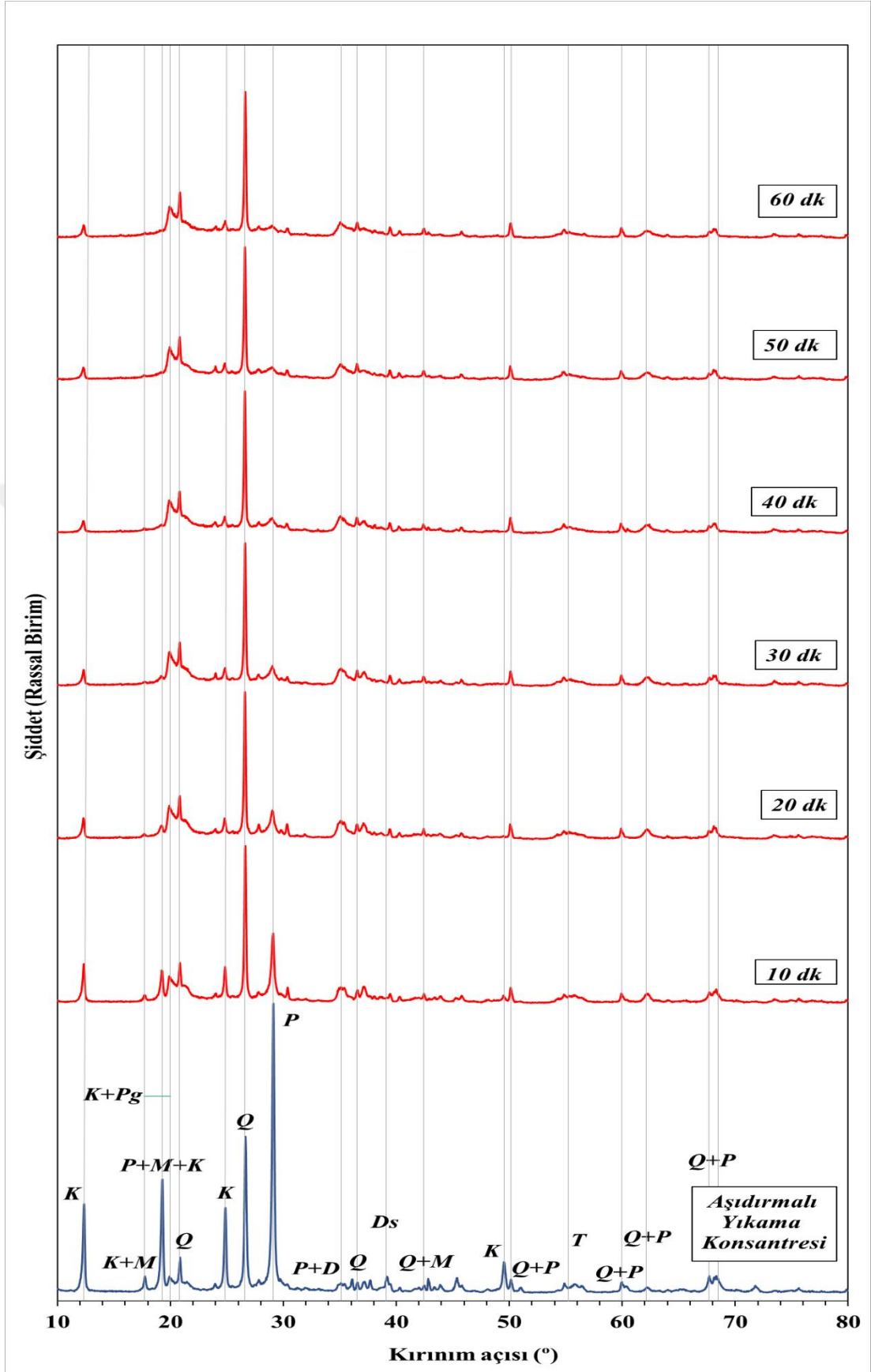


Şekil 5.6 Aşırı öğütmelerden sonra değirmen havasının görünümü (a: 10 dk, b: 20 dk, c: 30 dk, d: 40 dk, e: 50 dk, f: 60 dk)

Özgül öğütme enerjisi, tek başına bir anlam ifade etmemektedir. Bu nedenle, “5.4. Aktifleştirilmiş Cevherlerin Liçi” başlıklı bölümde alüminyum kazanım verimleriyle birlikte değerlendirilecektir.

5.3.1.1. Aşındırılmalı yıkama konsantresinin mekanik aktivasyonu

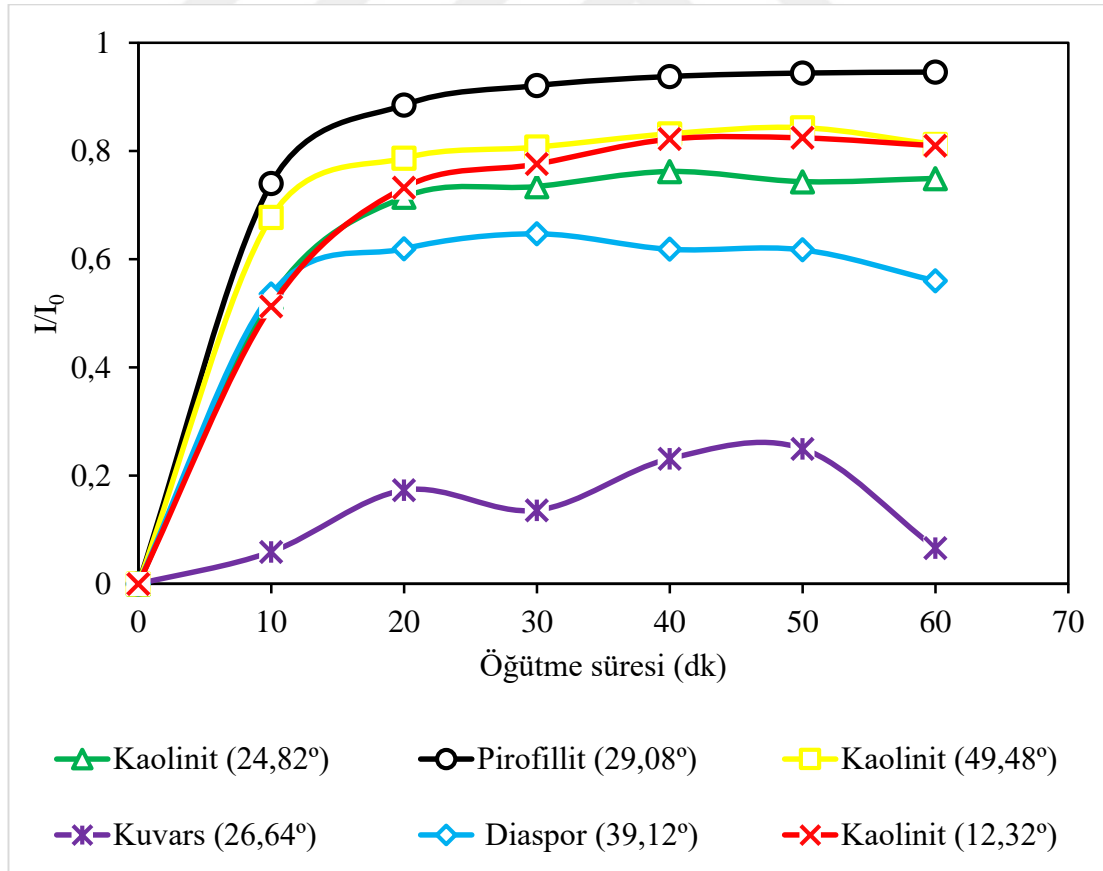
Aşındırılmalı yıkama yöntemi ile zenginleştirilen cevherin mekanik aktivasyon işleminden sonra elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır. Aşırı öğütülen konsantre cevherlerin toz kırınım desenleri Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7 Aşındırma yıkama konsantresi mekanik aktivasyon ürünlerinin X-ışını toz kırınım desenleri (P: Pirofillit, Q: Kuvars, K: Kaolinit, M: Muskovit, D: Disten, T: Topaz, Ds: Diaspor, Pg: Paragonit)

Aşındırılmalı yıkama konsantresi mekanik aktivasyon ürünlerinin X-ışını toz kırınım desenlerinin verildiği Şekil 5.7'den de görüleceği gibi, öğütme süresi arttıkça pirofillit, kaolinit ve muskovit piklerinin kırınım şiddetleri azalmaktadır. 29,12 °deki pirofillit pikinin kırınım şiddeti ilk 20 dk'lık öğütme süresinde belirgin bir şekilde azalıp, 40 dk öğütme süresine kadar bu durum devam etmekte, ancak daha uzun süreli öğütmelerde değişmemektedir. 12,36-24,86-49,52 °'lerdeki kaolinit piklerinin kırınım şiddeti ilk 20 dk öğütme sonunda belirgin şekilde azalırken, daha uzun süreli öğütmelerde anlamlı bir farklılık görülmemektedir. Cevher içerisindeki Mohs sertliği yüksek mineraller olan 20,06 °'de bulunan paragonit, 26,64 °'de bulunan kuvars ve 55,86 °'deki topaz piklerinin kırınım şiddetleri öğütme süresine bağlı olarak değişmekle beraber, bu değişim kil minerallerine kıyasla oldukça düşüktür.

Aşındırılmalı yıkama konsantresindeki başlıca minerallerin kırınım açısı şiddetlerinin öğütme süresine bağlı olarak değişimi (I/I_0) Şekil 5.8'de verilmiştir.



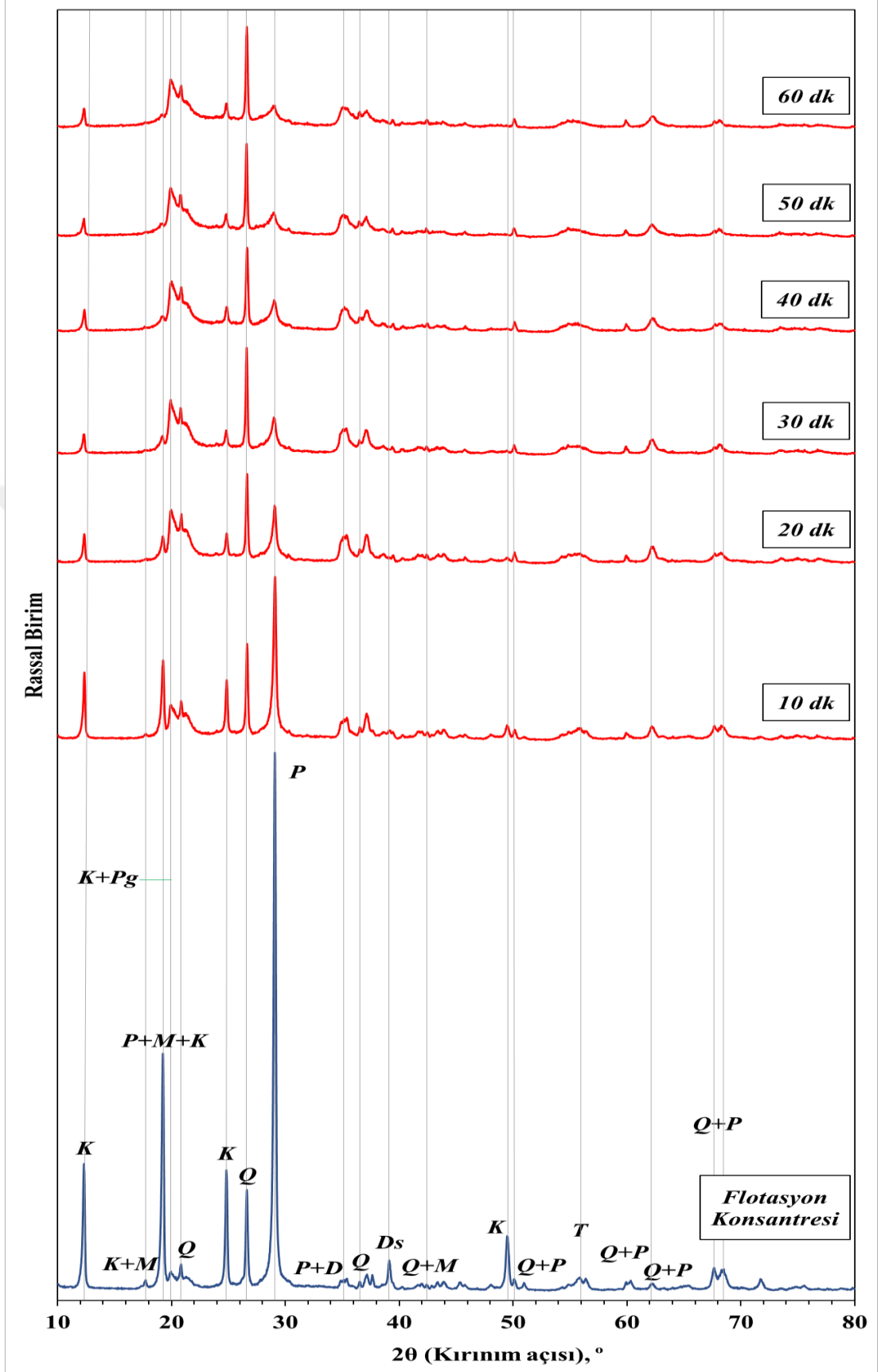
Şekil 5.8 Aşındırılmalı yıkama konsantresindeki bazı toz kırınım açısı şiddetlerinin öğütme süresine göre değişimi

Aşındırılmalı yıkama konsantresinin aşırı öğütülmesinde, ilk 20 dk'lık öğütme süresi boyunca cevherde bulunan kil minerallerinin kristal yapıları önemli ölçüde bozulmaktadır. Daha uzun süreli öğütmelerde, minerallerin kristal yapılarındaki bozulma (amorflaşma) devam etmekte ancak bu değişim ilk 20 dk'ya göre oldukça yavaş gerçekleşmektedir.

5.3.1.2. Flotasyon konsantresinin mekanik aktivasyonu

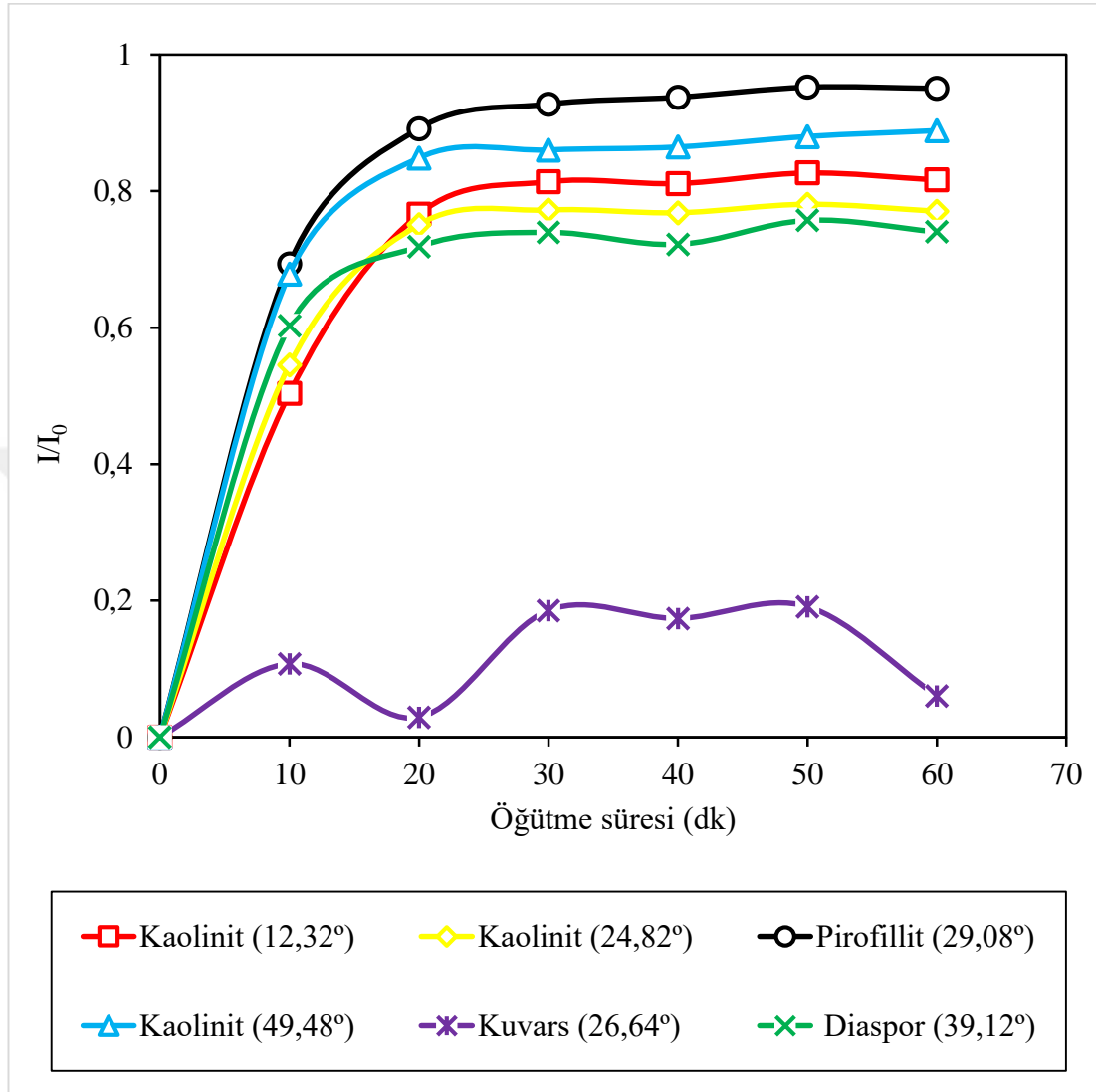
Flotasyon konsantresine farklı sürelerle yapılan aşırı öğütmeler sonunda elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır. Aktivasyon ürünlerinin X-ışını toz kırınım desenleri, besleme cevheri ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.9'da verilmiştir.

Flotasyon konsantresi mekanik aktivasyon ürünlerinin XRD desenleri incelendiğinde, 12,32 ve 24,82 °'lerde bulunan kaolinit piklerinin kırınım şiddeti 30 dk ve 49,48 °'deki kaolinit piki ise 20 dk öğütme süresine kadar belirgin bir şekilde azalırken daha fazla sürelerdeki aşırı öğütmelerde piklerin kırınım şiddeti çok az miktarlarda azalmaya devam etmektedir. 19,26 °'de bulunan pirofillit + kaolinit + muskovit pikinin kırınım şiddeti 20 dk öğütme süresine kadar keskin bir azalma gösterip, daha fazla sürelerdeki öğütmelerde pikin kırınım şiddetinde anlamlı bir değişiklik görülmemektedir. 29,08 °'deki pirofillit pikinin kırınım şiddeti ilk 20 dk öğütme süresinde belirgin bir azalma gösterirken, daha fazla süreli öğütmelerde kırınım şiddetli az da olsa azalmaya devam etmektedir.



Şekil 5.9 Flotasyon konsantresi mekanik aktivasyon ürünlerinin X-ışını toz kırınım desenleri (P: Pirofillit, Q: Kuvars, K: Kaolinit, M: Muskovit, D: Disten, T: Topaz, Ds: Diaspor, Pg: Paragonit)

Flotasyon konsantresindeki bazı kırınım açısı şiddetlerinin öğütme süresine bağlı olarak değişimi Şekil 5.10'da verilmiştir.

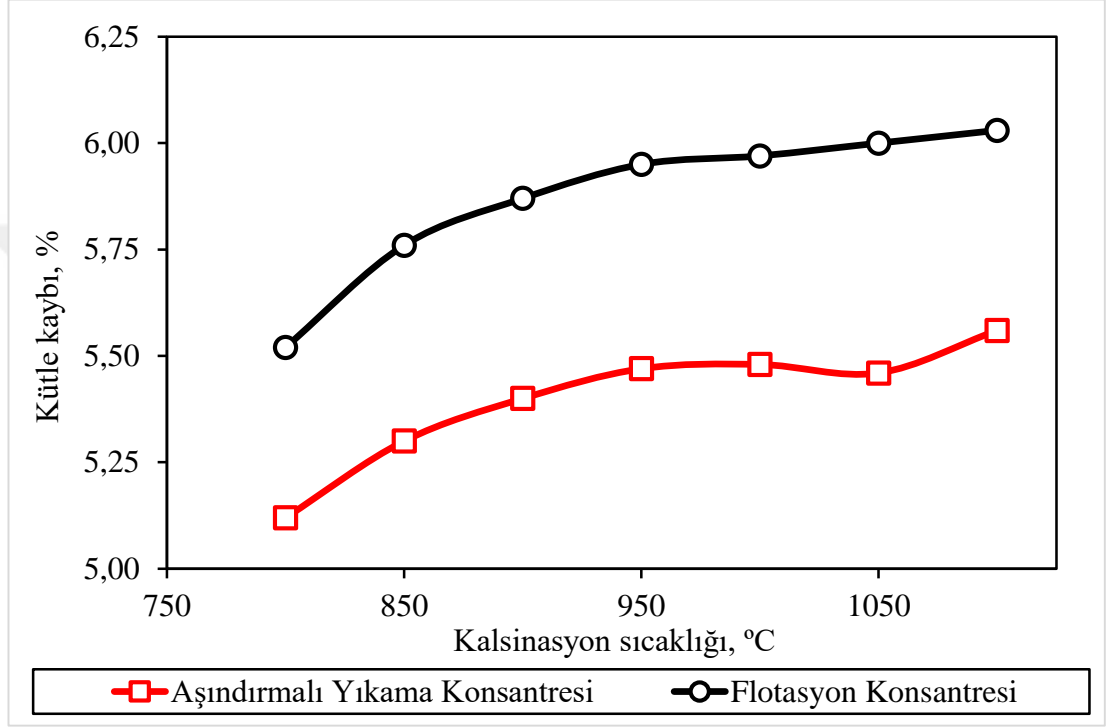


Şekil 5.10 Flotasyon konsantresindeki bazı toz kırınım açısı şiddetlerinin öğütme süresine göre değişimi

Aşındırılmalı yıkama konsantresinde olduğu gibi, flotasyon konsantresinde de ilk 20 dk'lık aşırı öğütmede cevherde bulunan kil minerallerinin kristal yapıları büyük ölçüde bozulmaktadır. Bu süreden sonra, cevherdeki minerallerin amorflaşma derecesi oldukça azalsa da öğütme süresi arttıkça devam etmektedir. Ancak, grafikten de görüleceği gibi, cevherdeki kil minerallerinin kristal yapıları 60 dk öğütmeden sonra da tamamen bozulmamıştır.

5.3.2. Konsantre cevherlerin termal aktivasyonu

Pirofillitin çözünürlüğünü arttırmak amacıyla kalsine cevher elde etmek için 800-1100 °C arasındaki sıcaklıklarda yapılan termal aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin kütle kayıpları hesaplanarak, XRD analizleri yapılmıştır. Termal aktivasyon işlemlerinde oluşan kütle kayıpları Şekil 5.11’de verilmiştir.

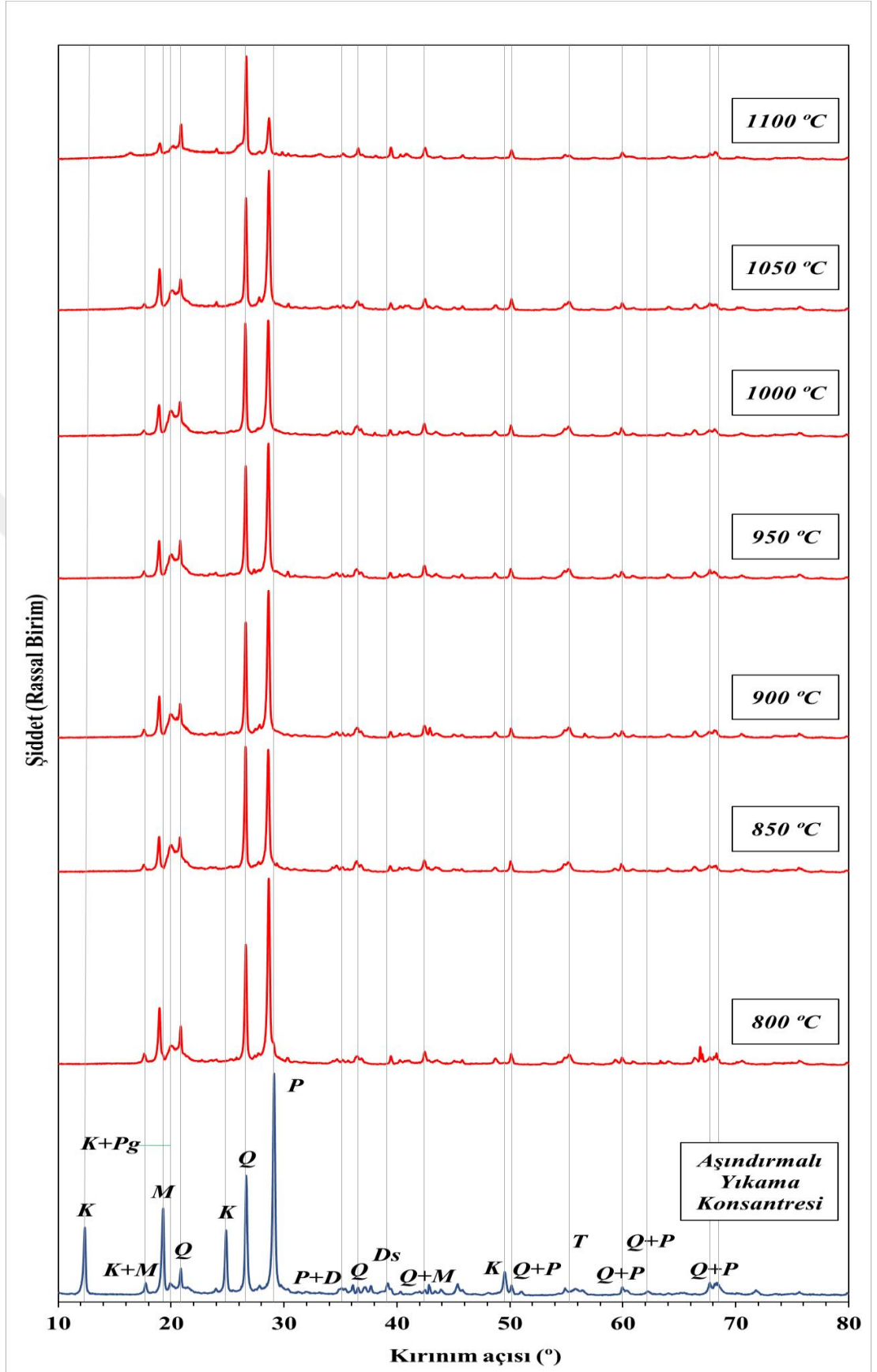


Şekil 5.11 Aşındırmalı yıkama ve flotasyon konsantrelerinin termal aktivasyonu ile oluşan sıcaklık-kütle kaybı değişimi

Aynı sıcaklıkta yapılan kalsinasyonlarda, flotasyon konsantresinin kütle kaybı, aşındırmalı yıkama konsantresinin kütle kaybına oranla yaklaşık %0,5 daha fazladır. Her iki konsantre için de sıcaklık artışına bağlı olarak kütle kaybı da artmaktadır. Tez materyali olarak kullanılan pirofillit cevheri için 800-1100 °C arasındaki sıcaklıklarda, 30 dk kalsinasyon süresinde yaklaşık %5-6 arasında kütle kaybı gerçekleşmektedir.

5.3.2.1. Aşındırmalı yıkama konsantresinin termal aktivasyonu

Aşındırmalı yıkama konsantresinin termal olarak aktifleştirilmesi işlemlerinin sonucunda elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılarak, toz kırınım desenleri konsantre cevher ve birbirleri ile kıyaslamalı olarak Şekil 5.12’de verilmiştir.



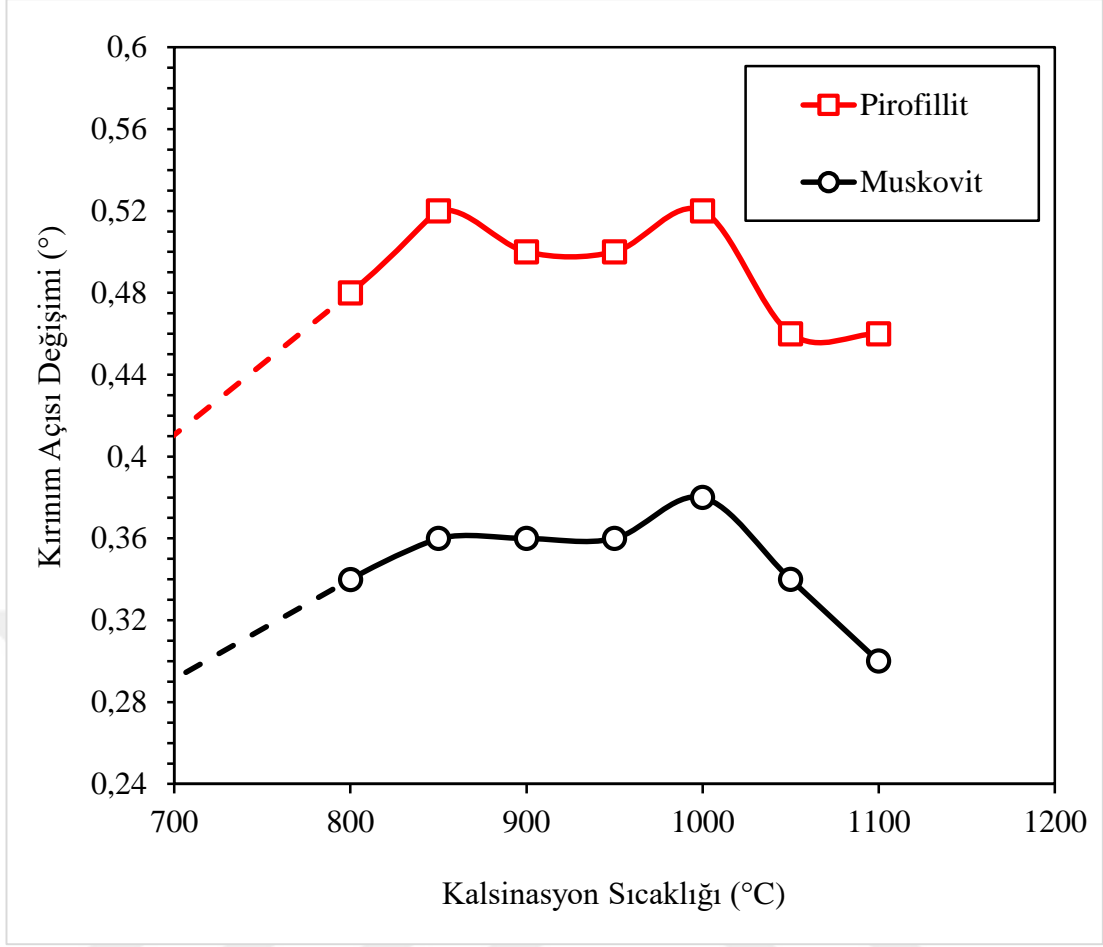
Şekil 5.12 Aşındırmalı yıkama konsantresi termal aktivasyon ürünlerinin X-ışını toz kırınım desenleri (P: Pirofillit, Q: Kuvars, K: Kaolinit, M: Muskovit, D: Disten, T: Topaz, Ds: Diaspor, Pg: Paragonit)

Şekil 5.12’de verilen XRD deseninde, en şiddetli kırınımın 29,12°’de görüldüğü pirofillit piki 800 °C sıcaklıktan itibaren sola doğru yaklaşık 0,5° kaymıştır. Aynı pikin kırınım şiddeti 1050 °C sıcaklıkta dahil olmak üzere bir miktar azalmış olsa da 1100 °C sıcaklıkta büyük bir değişim meydana gelmiştir.

Li vd. (2014), pirofillitin tabakalı yapısının 500 °C’de değişmeden kaldığını, fakat 800 °C’de kırınım deseninin değiştiğini, 800 - 900 °C’deki piklerle karşılaştırıldığında 1000 – 1050 °C’de kırınım şiddetlerinin belirgin bir şekilde azaldığını ve 1100 °C’de dehidroksile olmuş pirofillitin tüm kırınımalarının kaybolduğunu belirtmektedir.

Pirofillit pikinde görülen sola kayma, benzer şekilde 19,30°’daki muskovit pikinde de görülmektedir. Bu pik de yaklaşık 0,3° sola kaymıştır. Bunun yanısıra, 12,34-24,86-49,52°’lerde en yüksek kırınım şiddetleri bulunan kaolinit pikleri 800 °C sıcaklıkta tamamen kaybolmakta, bu sıcaklıkta kaolinit amorflaşmaktadır. Buna karşılık, 20,88 ve 36,54°’lerdeki kuvars piklerinde hem bir kayma hem de bu derecelerdeki kırınım şiddetlerinde anlamlı bir değişim görülmemektedir.

Aşındırılmalı yıkama konsantresi, aktifleştirmeden önce yüzey sularının uzaklaştırılması amacıyla bir saat süre ile kurutulmuştur. Bu nedenle, konsantre cevherlerin XRD desenlerindeki pik şiddetleri 105 °C sıcaklıktaki değerler olarak kabul edilmiştir. Kırınım açılarındaki kaymalar, konsantre cevherin kırınım şiddetinin en yüksek olduğu açı ile termal aktivasyon sonrası kırınım şiddetinin en yüksek olduğu açının farkı olarak hesaplanmıştır. 105 °C sıcaklıktaki referans noktasına göre, muskovit ve pirofillit pikleri kayma derecelerinin kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi Şekil 5.13’te verilmiştir.

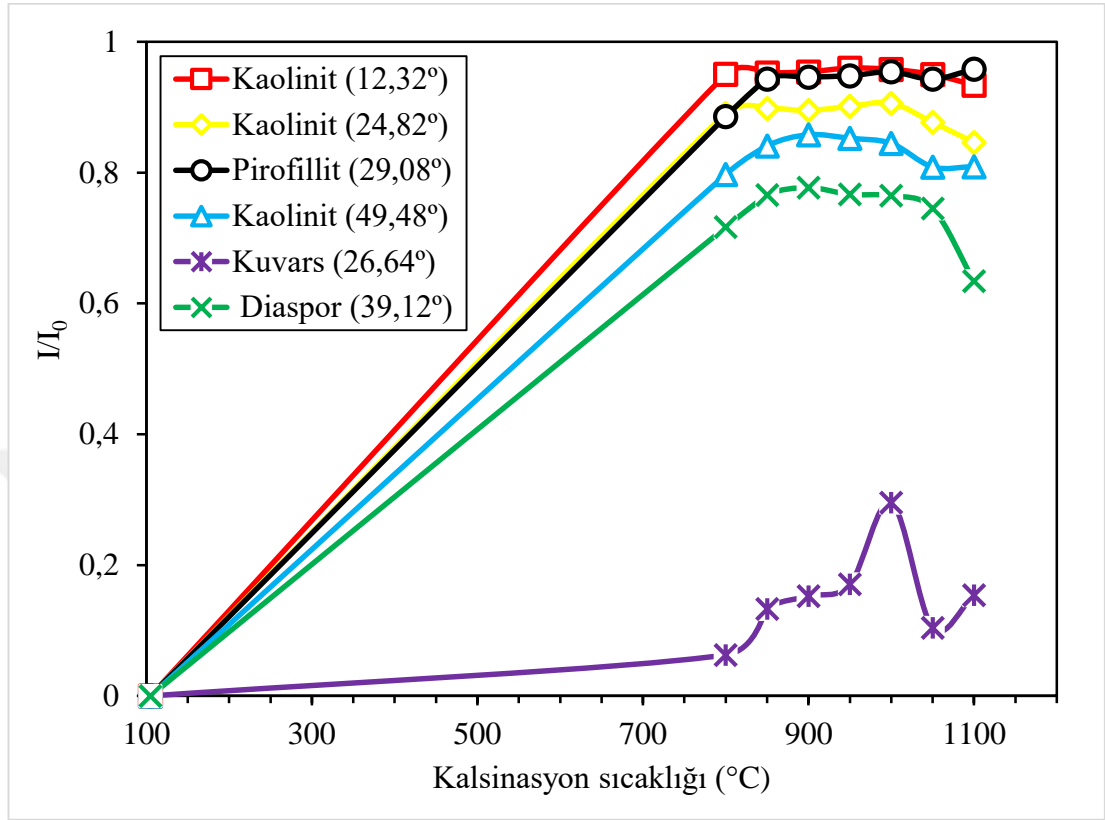


Şekil 5.13 Aşındırılmalı yıkama konsantresinde görülen muskovit ve pirofillit pikleri kayma derecelerinin kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi

Uysal (2018) yapmış olduğu çalışmada, Pütürge (Malatya) pirofillit cevherini 200-1300 °C aralığındaki sıcaklıklarda kalsine ederek termal aktivasyon ürünlerinin XRD analizlerini yapmıştır. Bu analizler sonucunda, hem muskovit hem de pirofillitin kırınım açılarında görülen kaymaların 700 °C sıcaklıktada başladığı görülmektedir. Bu nedenle, referans noktası olan 105 °C sıcaklıktaki kayma 0 kabul edilerek, çalışma başlangıç sıcaklığı olan 800 °C'deki kayma noktası “kesik çizgi” ile birleştirilmiştir.

Cevheri oluşturan minerallerden pirofillit ve muskovitte görülen kaymalar, bu minerallerin kimyasal içeriğinin de değiştiğini/değişmeye başladığını göstermektedir. Her mineralin, XRD deseninde spesifik piklere sahip olduğu da düşünüldüğünde, pirofillitin metapirofillite veya mullite dönüşümünde ortaya çıkan geçiş fazlarına ait olabileceğine ilişkin literatürde bazı bilgiler bulunmaktadır (Uysal, 2018).

Aşındırmalı yıkama konsantresindeki başlıca minerallerin bazı kırınım piklerinin kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi Şekil 5.14'te verilmiştir.

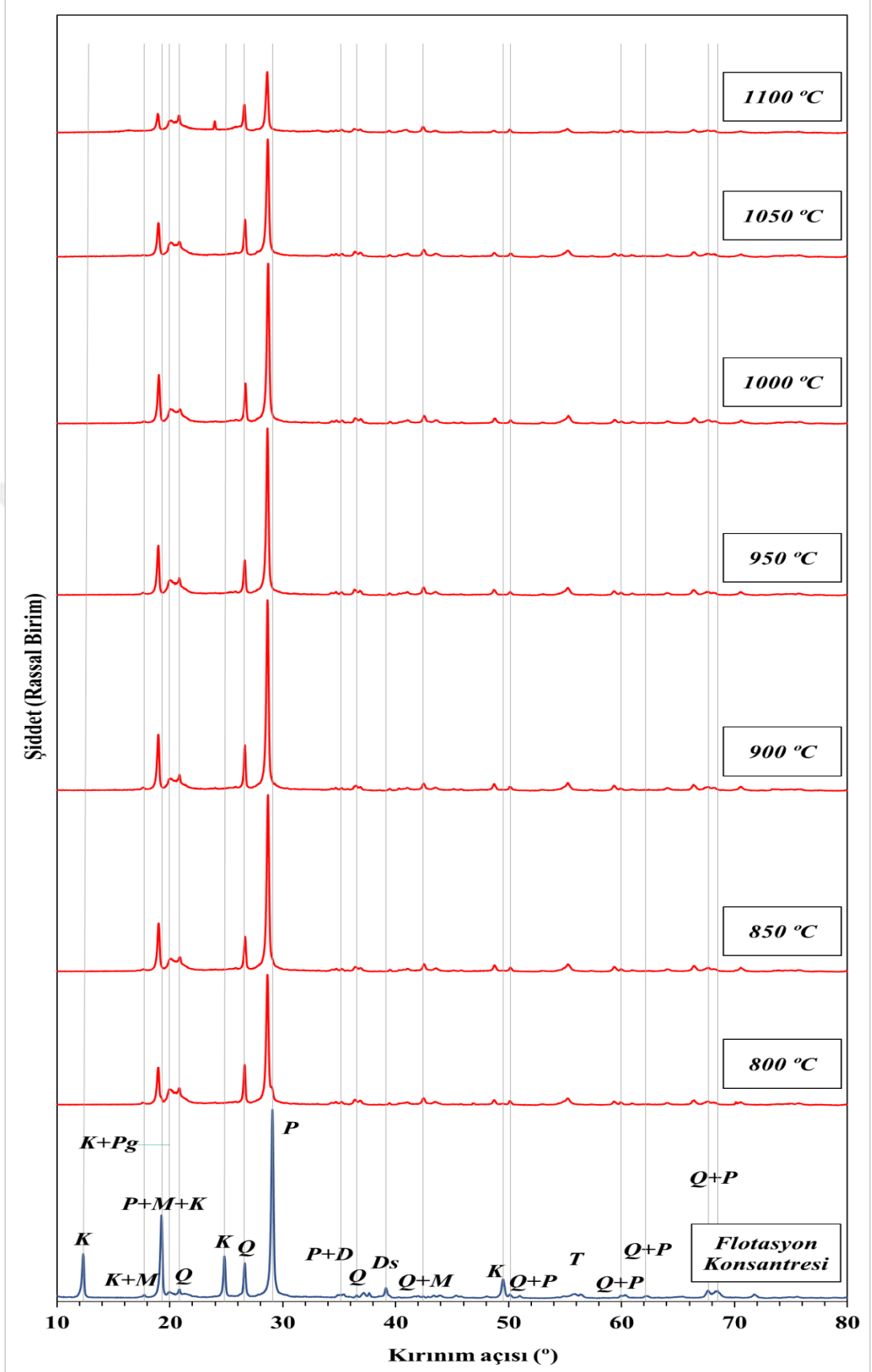


Şekil 5.14 Aşındırmalı yıkama konsantresinde görülen bazı kırınım açıları şiddetlerinin kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi

Grafikten görüleceği gibi, termal aktivasyon için yapılan kalsinasyonların alt değeri olan 800 °C'de cevherdeki kil minerallerinin büyük ölçüde kristal yapıları bozulmuştur. Ayrıca, diaspor eğrisinin 1050 °C'de belirgin bir şekilde yukarı doğru kıvrım yapması, bu sıcaklıkta yeniden kristallenme başladığını göstermektedir. Diaspor eğrisindeki kadar belirgin olmasa da benzer bir durum kaolinit için 1000 °C sıcaklıkta görülmektedir.

5.3.2.2. Flotasyon konsantresinin termal aktivasyonu

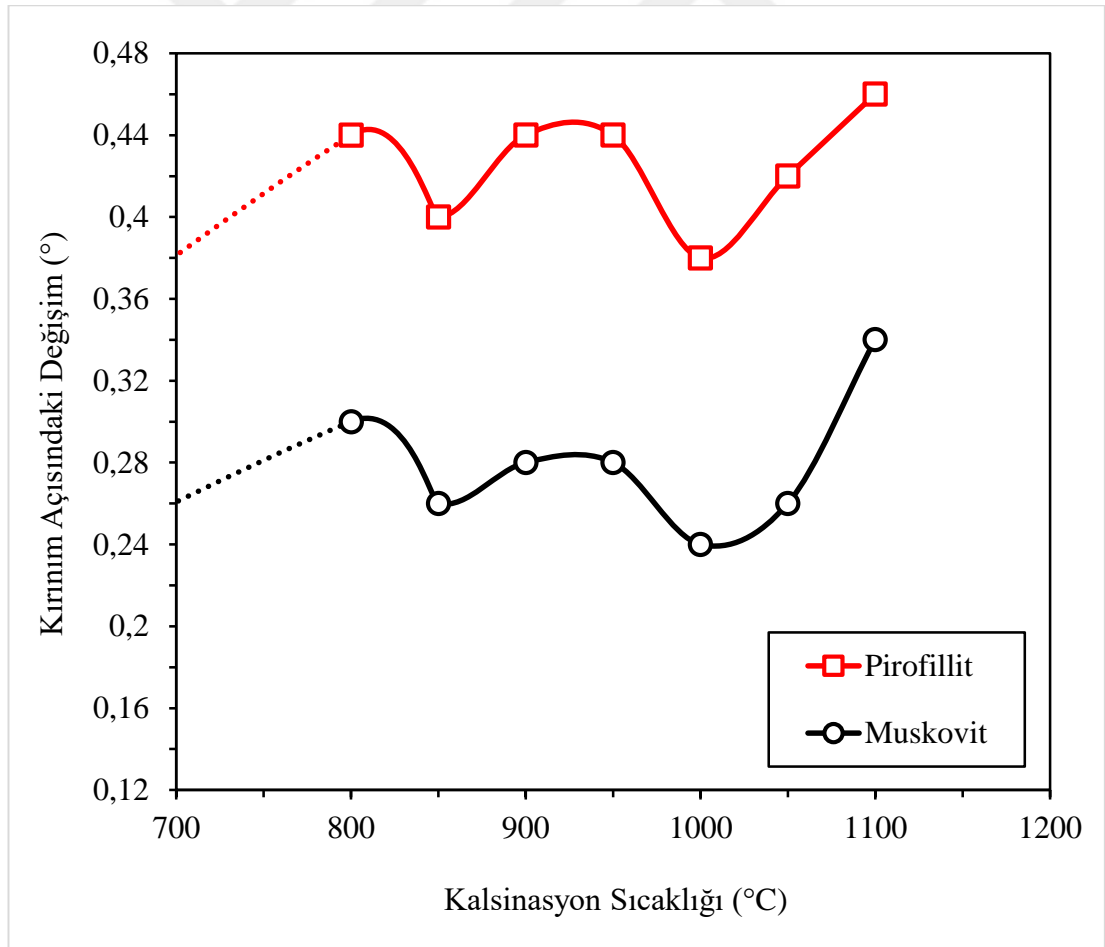
Flotasyon konsantresinin kalsinasyon işlemlerinden elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılarak, X-ışını toz kırınım desenleri Şekil 5.15'te verilmiştir.



Şekil 5.15 Flotasyon konsantresi termal aktivasyon ürünlerinin X-ışını toz kırınım desenleri (P: Pirofillit, Q: Kuvars, K: Kaolinit, M: Muskovit, D: Disten, T: Topaz, Ds: Diaspor, Pg: Paragonit)

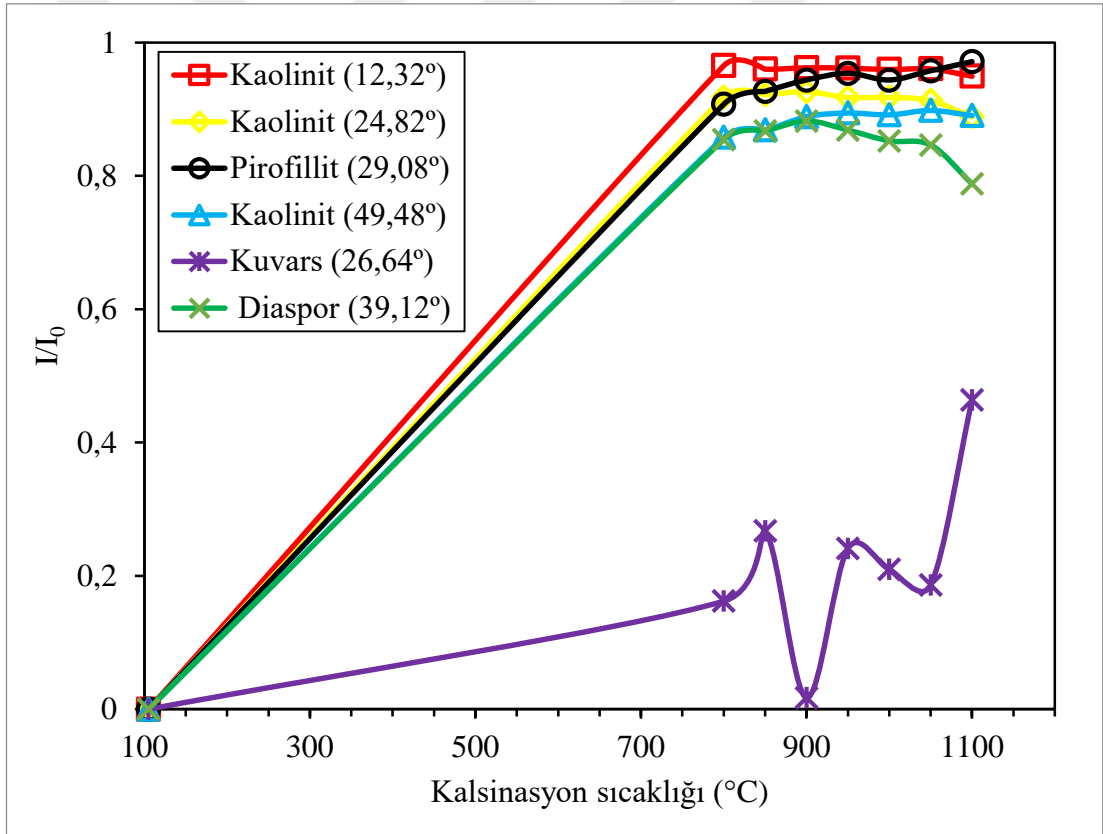
XRD deseninde, flotaston konsantresi pirofillit pikinin en yüksek kırınım şiddetinin görüldüğü 29,08° 800 °C sıcaklıktan itibaren yaklaşık 0,4 derece sola kaymıştır. Bununla birlikte kırınım şiddeti 800 °C sıcaklıkta önemli şekilde azalırken 850 °C’de yaklaşık aynı oranda artmıştır. Kırınım şiddetinde, 900 °C sıcaklıkta bir miktar daha artış olmuş ancak 1050 °C’ye kadar düzenli olarak kırınım şiddeti azalmıştır. 1100 °C’de ise, aşındırma yıkama konsantresi kalsinasyonunda olduğu gibi büyük bir değişim söz konusudur. Yine, aşındırma yıkama konsantresi termal aktivasyon ürünlerinin XRD desenlerinde görüldüğü gibi, kaolinit pikleri 800 °C sıcaklıkta tamamen kaybolurken, kuvars piklerinde bir kayma ya da anlamlı bir değişim görülmemektedir.

Flotasyon konsantresinde görülen pirofillit ve muskovit mineralleri kırınım açılarında görülen kaymaların kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi Şekil 5.16’da verilmiştir.



Şekil 5.16 Flotasyon konsantresinde görülen muskovit ve pirofillit pikleri kayma derecelerinin kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi

Şekil 5.16'daki grafikten görüleceği gibi, hem muskovit hem de pirofillitin kırınım açılarındaki kayma 1100 °C sıcaklıkta belirgin şekilde artmaktadır. Li vd. (2014), 1100 °C sıcaklıkta dehidroksile olmuş pirofillit piklerinin tamamen kaybolacağını belirtmektedir. Şekil 5.17'de verilen "flotasyon konsantresinde görülen bazı kırınım açıları şiddetlerinin kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi" grafiği de göz önünde bulundurulacak olursa, 1100 °C sıcaklıkta görülen ve kırınım şiddeti oldukça azalmış olan bu pik, dehidroksile olmuş pirofillit pikidir ve kalsinasyon sıcaklığının bir miktar daha artırılması durumunda tamamen kaybolacaktır. Dehidroksile olmuş pirofillitin kristal yapısının iyice tahrip edildiğini ve kristal olmayan bir fazın oluştuğunu ortaya koyan bu durum, kırınım açısının asimetrik genişlemesine ve şiddetinin azalmasına sebep olmaktadır.



Şekil 5.17 Flotasyon konsantresinde görülen bazı kırınım açıları şiddetlerinin kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi

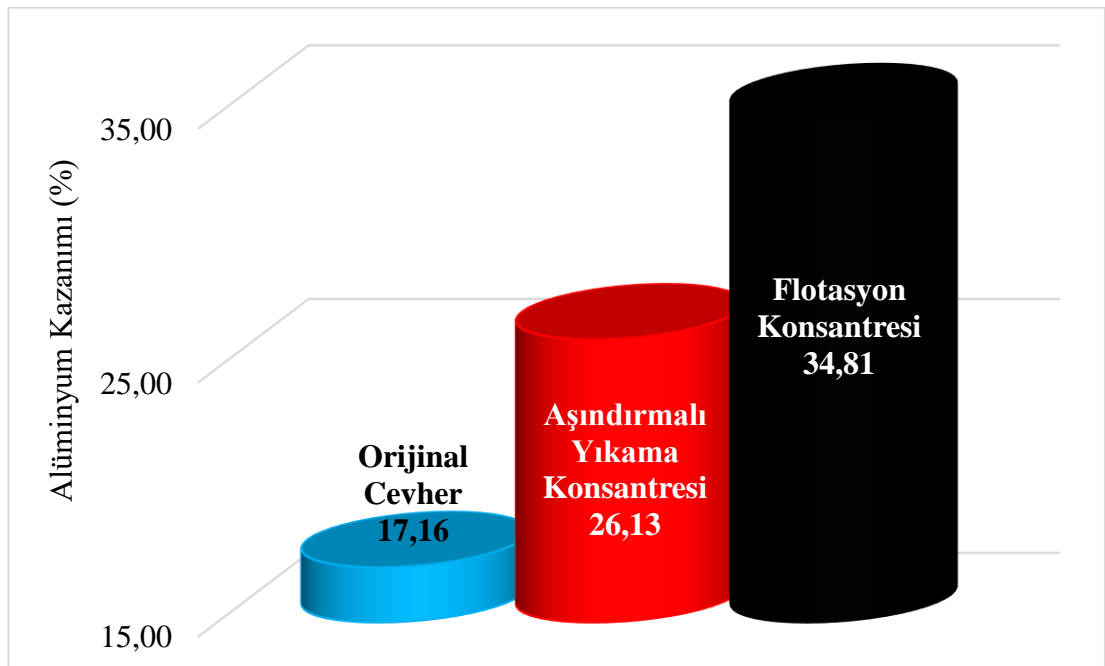
Aşındırılmalı yıkama konsantresi termal aktivasyon ürünlerinin XRD desenlerinde görülen kırınım açıları şiddetlerinin değişimi hemen hemen aynı şekilde flotasyon konsantresi termal aktivasyon ürünlerinde de görülmektedir. Benzer şekilde, 800 °C

sıcaklıkta kil minerallerinin kristal yapıları büyük ölçüde bozulmuştur. Yine aynı şekilde, diaspor için 1050 °C sıcaklıkta yeniden kristallenmenin başladığı görülmektedir.

5.4. Aktifleştirilmiş Cevherlerin Liçi

Pirofillit cevherinin alümina içeriğini arttırmak için yapılan zenginleştirme ve çözünürlüğünü arttırmak için yapılan aktifleştirme çalışmalarının başarı ölçütü liç sonucuna bağlıdır. Cevher zenginleştirmede de cevherin aktifleştirilmesinde de asıl amaç cevherin içerdiği alüminyumun çözeltilmeye yüksek miktarda geçmesidir. Gerek cevher zenginleştirmenin gerekse de zenginleştirilen cevheri aktifleştirmenin liç verimine etkisine görebilmek için, aynı koşullar altında, tüvenan cevher, konsantre cevherler ve aktivasyon ürünleri özütlenerek elde edilen bulgular birbirleri ile kıyaslanmıştır. Liç işlemleri 4 M HCl çözeltisi kaynama sıcaklığında (~108 °C), 600 devir/dk hızında karıştırılarak 24 saat süre ile yapılmıştır.

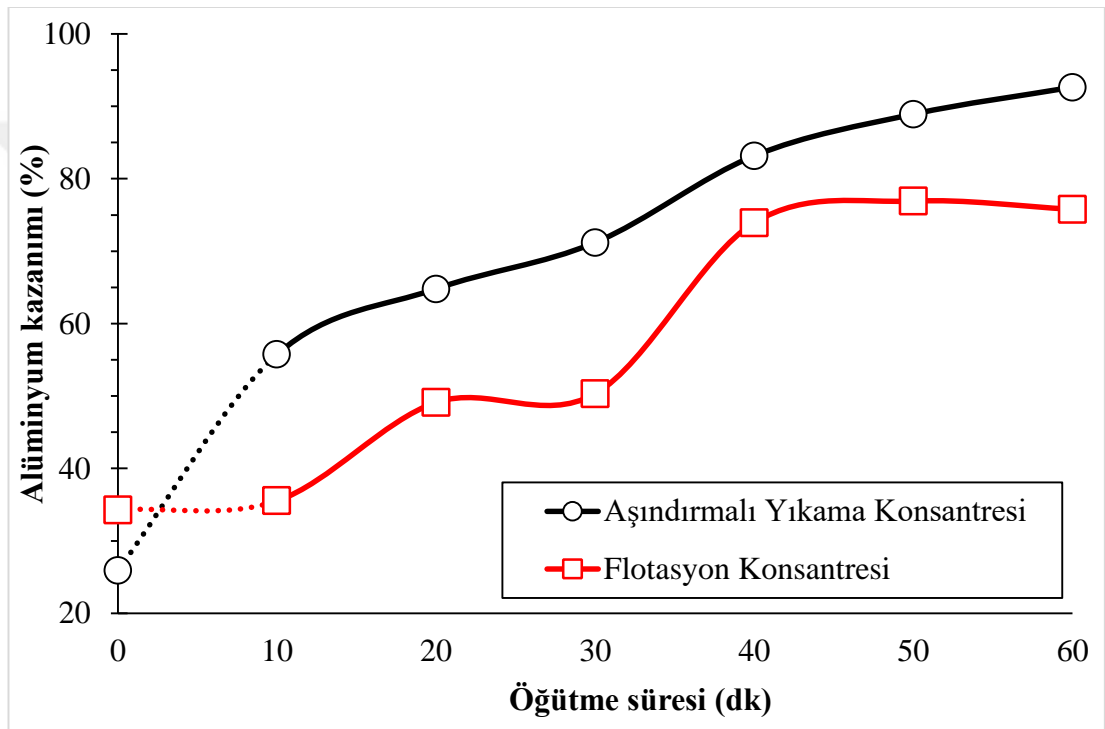
Tüvenan cevher, aşındırmalı yıkama konsantresi ve flotasyon konsantresinin liçlerindeki alüminyum kazanımları Şekil 5.18’de verilmiştir. Tüvenan ve konsantre cevherler içerisinde en yüksek liç verimi flotasyon konsantresine aittir.



Şekil 5.18 Orijinal cevher ile aşındırmalı yıkama ve flotasyon konsantreleri liçlerindeki alüminyum kazanımları

5.4.1. Mekanik aktivasyon ürünlerinin liçi

Konsantre cevherlerin herhangi bir aktifleştirme işlemine tabi tutulmadan yapılan liç işleminde elde edilen alüminyum kazanımları mekanik aktivasyon için referans noktası kabul edilerek 0 dk olarak belirtilmiştir. Mekanik aktivasyon yapılmamış konsantre cevherler ile farklı sürelerde aşırı öğütülmüş aktivasyon ürünlerinin alüminyum kazanımları Şekil 5.19’da verilmiştir.

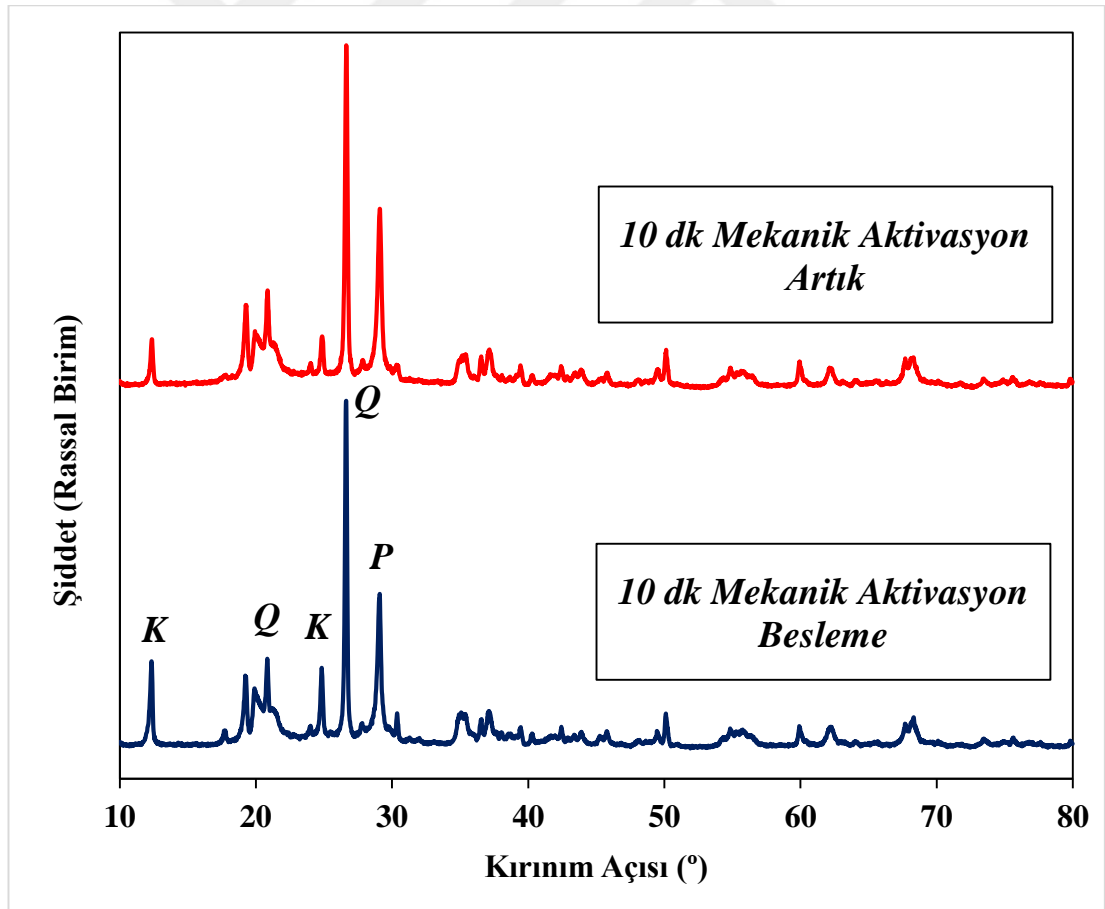


Şekil 5.19 Mekanik aktivasyonun alüminyum kazanımına etkisi

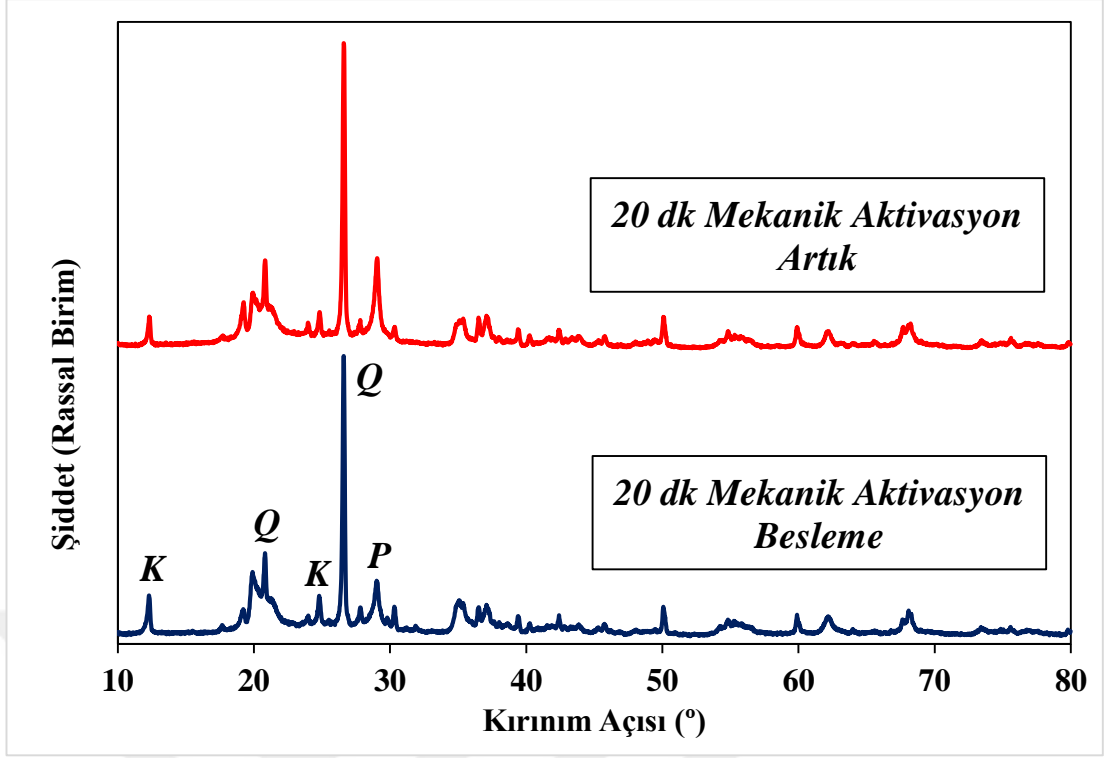
Aşındırmalı yıkama konsantresinin %26,13 olan liç verimi 10 dk aşırı öğütme sonunda %55,71’e belirgin bir şekilde yükselirken daha yüksek sürelerdeki aşırı öğütmelerde düzenli fakat daha az bir artış söz konusudur. Aşındırmalı yıkama konsantresi mekanik aktivasyon ürünlerinin XRD desenleri incelendiğinde, 10 dk aşırı öğütme sonunda özellikle pirofillit ve kaolinit kırınım şiddetlerinde belirgin bir azalma görülmektedir. Liç verimlerini destekleyecek şekilde, daha yüksek öğütme sürelerinde kırınım şiddetlerinde de, öğütme süresi arttıkça daha düşük miktarda fakat düzenli bir azalma görülmektedir. Aşındırmalı yıkama konsantresi için en iyi liç verimi 60 dk aşırı öğütülmüş cevherden %92,62 alüminyum kazanımı ile elde edilmiştir.

Flotasyon konsantresinin %34,29 olan alüminyum kazanımı 10 dk aşırı öğütme sonunda %35,51 olmuştur. Dolayısı ile 10 dk aşırı öğütmenin liç verimine hemen hemen hiç etkisi yoktur. 20 dk aşırı öğütme sonunda alüminyum kazanımı %49,11'e yükselirken 30 dk aşırı öğütme sonunda %50,30 olmuştur. Benzer şekilde 40 dk aşırı öğütme sonunda %73,93'e yükselen alüminyum kazanımı 50 dk sonunda %76,92 olarak gerçekleşmiştir. Grafik incelendiğinde, flotasyon konsantresi için 0-10 ve 20-30 dk aralığındaki aşırı öğütmelerin liç verimine hemen hemen etkisi olmadığı görülmektedir. En iyi liç veriminin 50 dk aşırı öğütme sonunda elde edildiği mekanik aktivasyon işlemlerinde, daha yüksek öğütme sürelerinde %1'in altında da olsa bir düşüş görülmektedir.

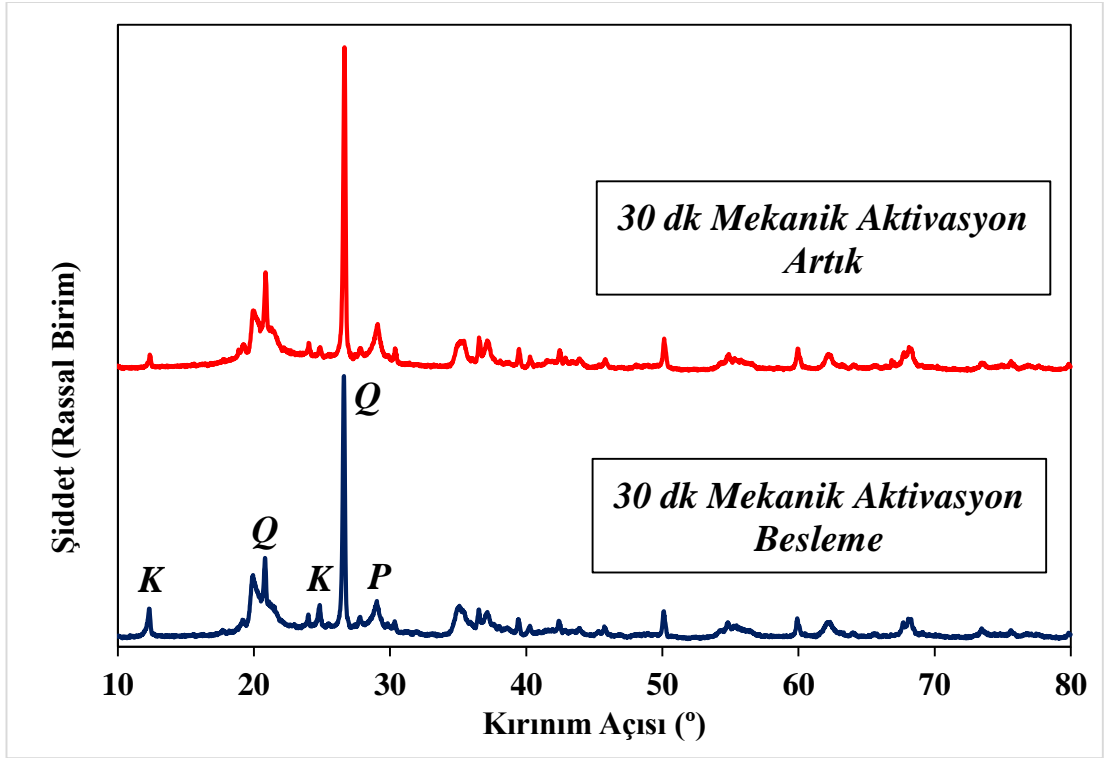
Aşındırılmalı yıkama konsantresi mekanik aktivasyon ürünlerinin liç atıklarının XRD analizi yapılarak, toz kırınım desenleri Şekil 20-25'te verilmiştir.



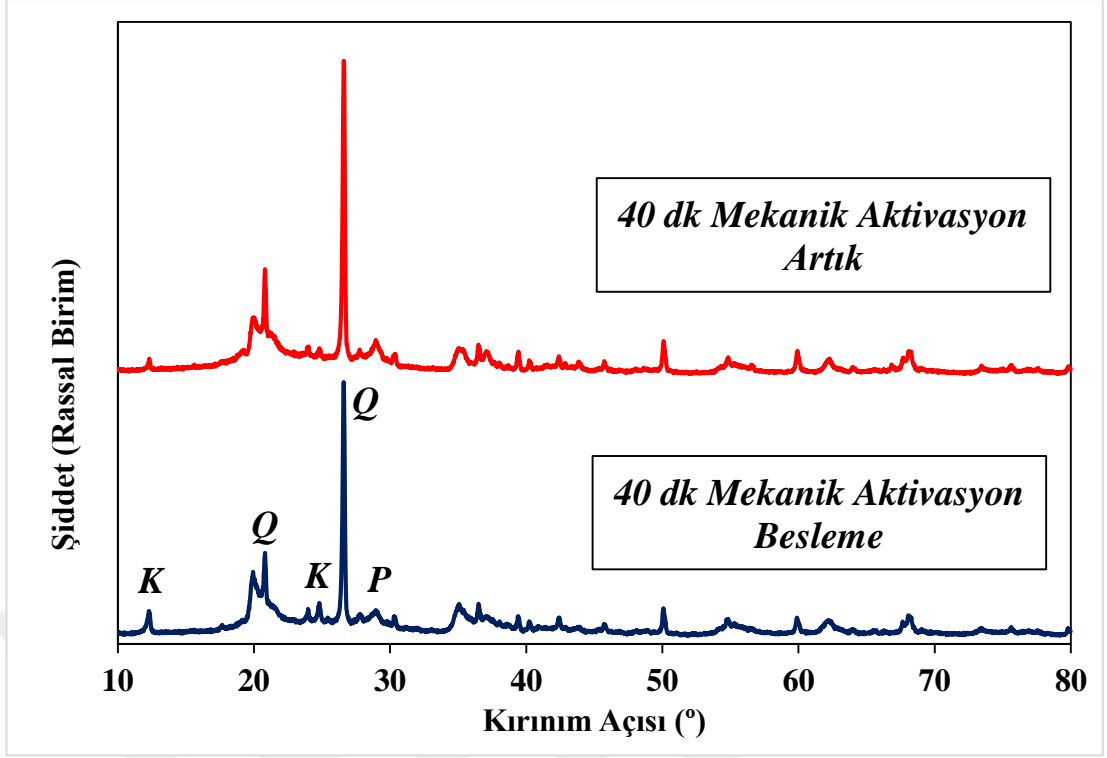
Şekil 5.20 Aşındırılmalı yıkama konsantresi 10 dk aşırı öğütülmüş ürün ile liç atığının X-ışını tız kırınım desenleri



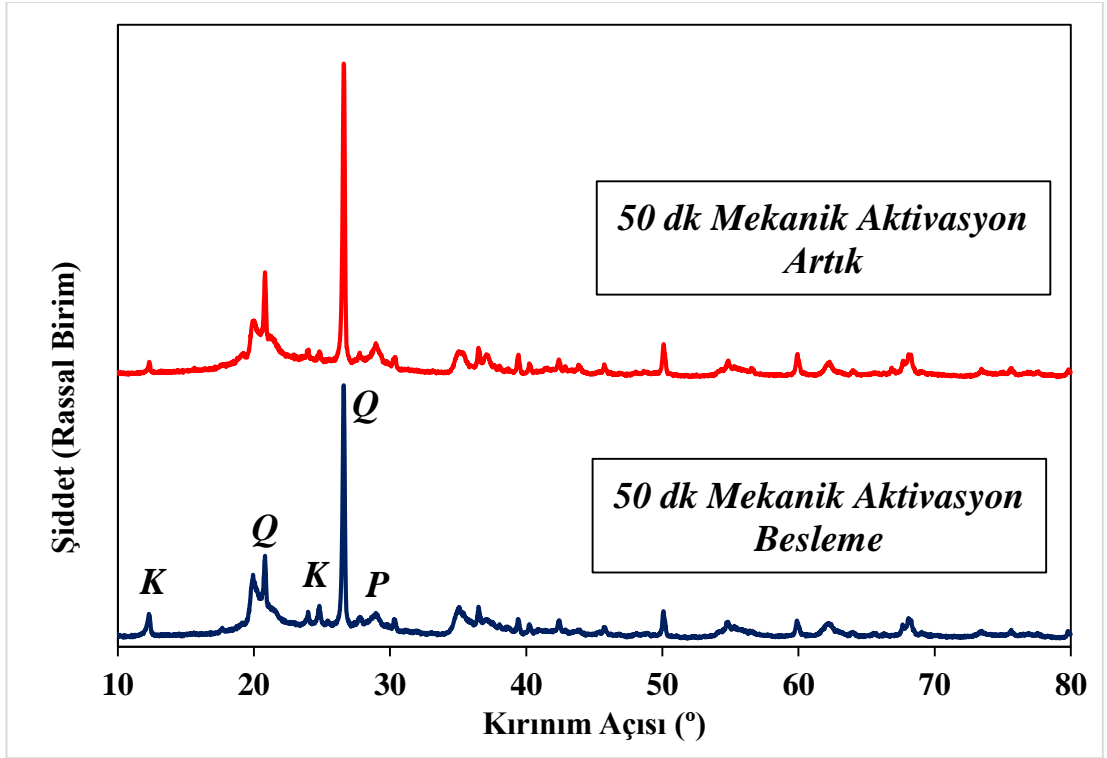
Şekil 5.21 Aşındırmalı yıkama konsantresi 20 dk aşırı öğütülmüş ürün ile liç atığının X-ışını tiz kırınım desenleri



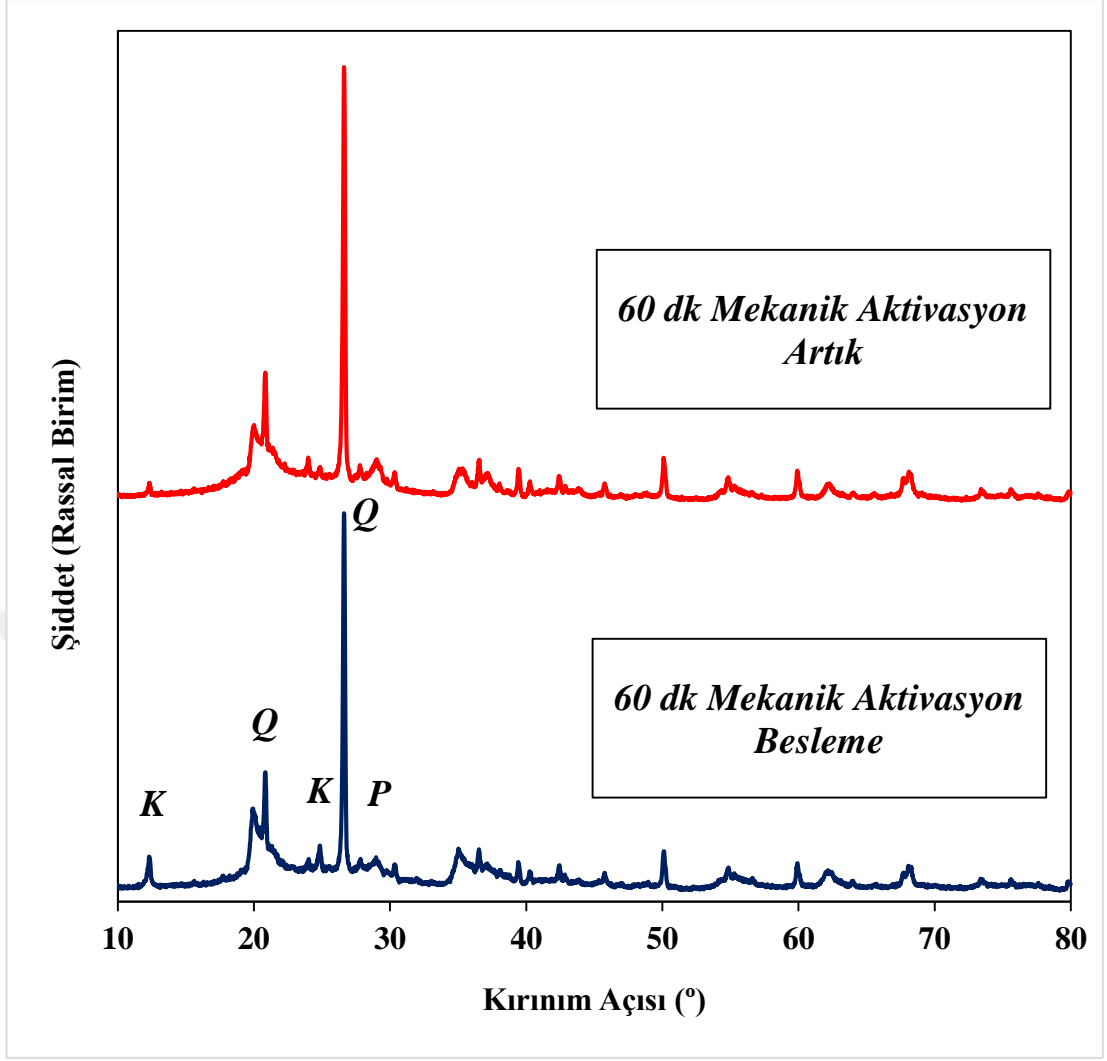
Şekil 5.22 Aşındırmalı yıkama konsantresi 30 dk aşırı öğütülmüş ürün ile liç atığının X-ışını tiz kırınım desenleri



Şekil 5.23 Aşındırmalı yıkama konsantresi 40 dk aşırı öğütülmüş ürün ile liç atığının X-ışını tiz kırınım desenleri



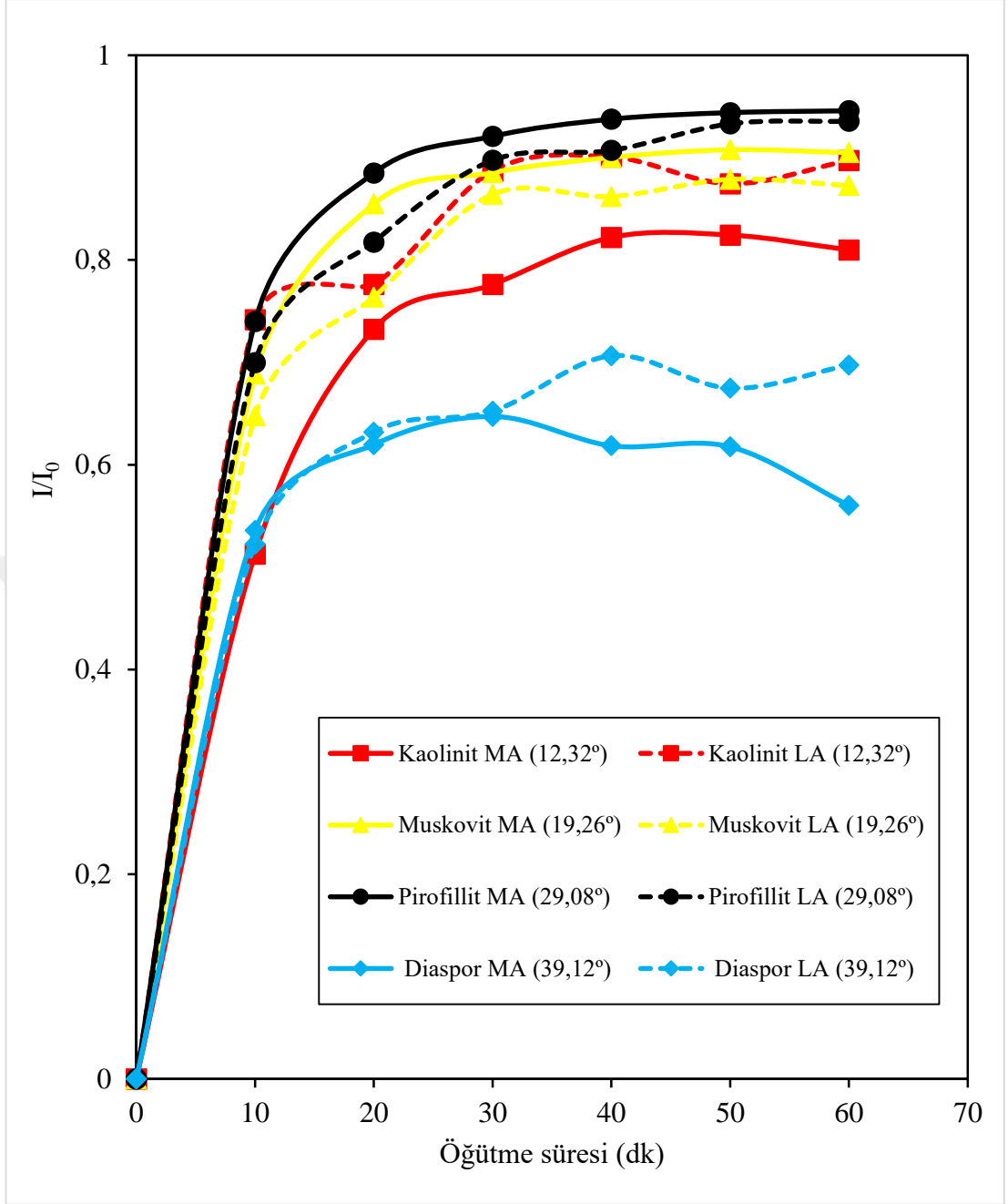
Şekil 5.24 Aşındırmalı yıkama konsantresi 50 dk aşırı öğütülmüş ürün ile liç atığının X-ışını tiz kırınım desenleri



Şekil 5.25 Aşındırmalı yıkama konsantresi 60 dk aşırı öğütülmüş ürün ile liç atığının X-ışını tız kırınım desenleri

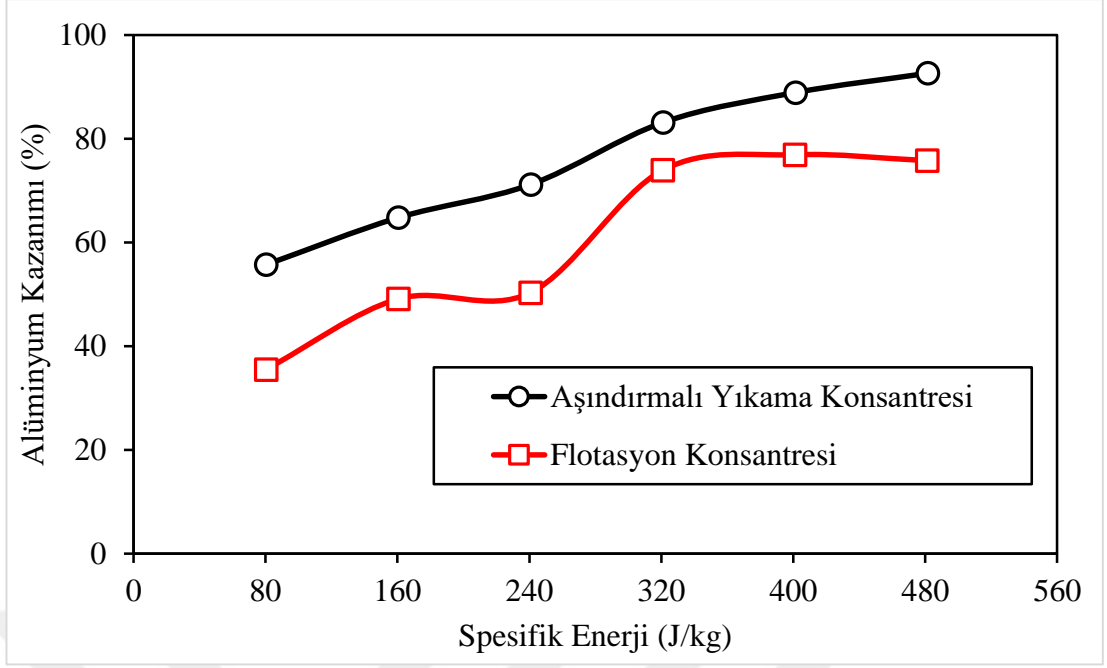
Mekanik aktivasyon ürünleri liç besleme ve atıklarının XRD desenlerinde görüleceği gibi, aktivasyon süresi arttıkça hem besleme hem de atıkların pirofillit pikleri kırınım açısı şiddetleri azalmaktadır. Liç beslemesi olan mekanik aktivasyon ürünlerinin ve bunların liç atıklarının aşındırmalı yıkama konsantresine göre bazı önemli kırınım açısı şiddetlerinin değişimi Şekil 5.26’de verilmiştir.

Muskovit ve pirofillit mineralleri liç atıklarının kırınım açısı şiddetlerindeki değişim oranı beslemelerine göre daha fazladır. Kaolinit ve diaspor için ise tam tersi bir durum söz konusudur.



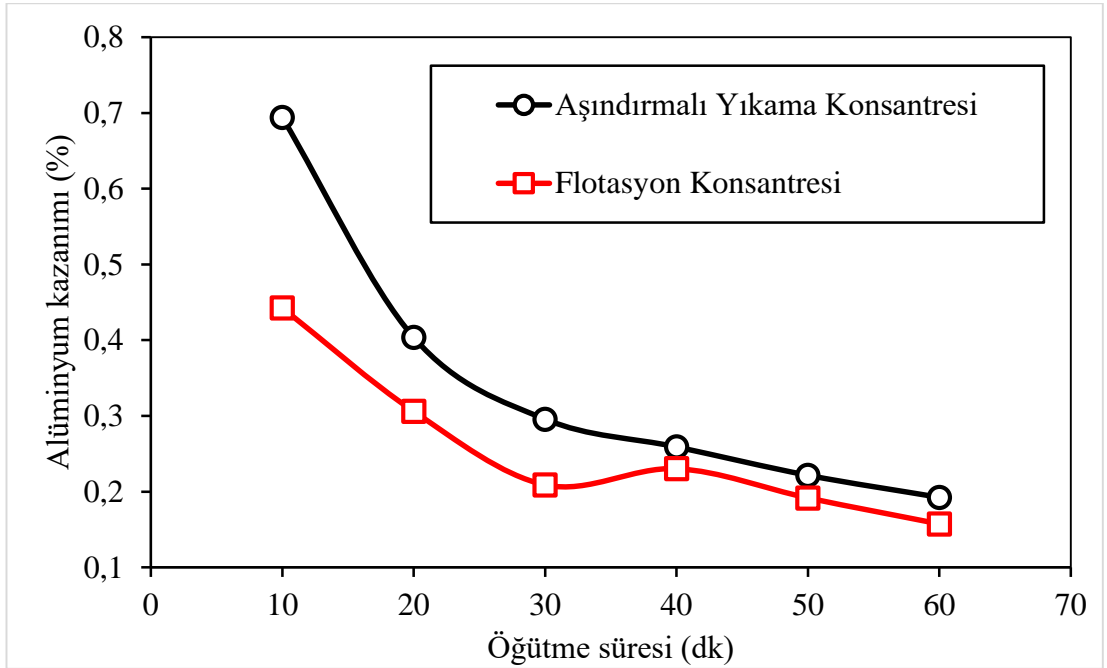
Şekil 5.26 Aşındırılmalı yıkama konsantrisi mekanik aktivasyon besleme ve atıklarının bazı kırınım açıları şiddetlerinin öğütme süresine göre değişimleri (MA: Mekanik aktivasyon ürünü (Liç beslemesi), LA: Liç Atığı)

Mekanik aktivasyon için, sarfedilen spesifik enerjiye göre alüminyum kazanımı Şekil 5.27’de verilmiştir.



Şekil 5.27 Sarf edilen spesifik enerjiye göre alüminyum kazanımı

Öğütme süresine bağlı olarak sarfedilen spesifik enerji arttıkça, cevherden alüminyum kazanımı da artmaktadır. Bunun yanısıra, her öğütme süresi için sarfedilen birim spesifik enerji (1 J/kg) başına gerçekleşen alüminyum kazanımı, ilgili öğütme süresi için alüminyum kazanım yüzdesinin sarfedilen toplam spesifik enerji miktarına bölümü ile hesaplanmış olup Şekil 5.28’de verilmiştir.

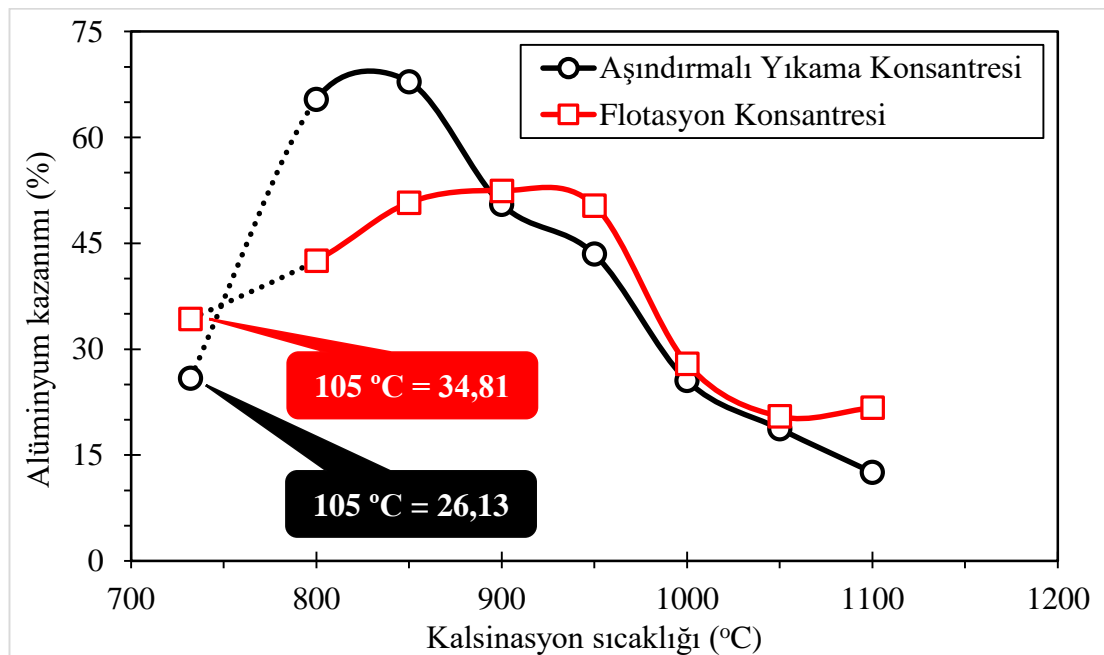


Şekil 5.28 Aşırı öğütmede sarfedilen birim spesifik enerji başına alüminyum kazanımı

Mekanik aktivasyon işleminde, harcanan birim spesifik enerji başına alüminyum kazanımı, öğütme süresi arttıkça azalmaktadır. Hem flotasyon hem de aşındırma yıkama konsantresinde, benzer şekilde görülen bu durum, cevherdeki kil minerallerinin kristal yapılarının aşırı öğütmenin ilk dakikalarında hızlıca bozulduğunu göstermektedir. Özellikle, ilk 30 dk için öğütme süresine karşı alüminyum kazanımı keskin bir düşüş sergilerken, daha yüksek öğütme sürelerinde liç veriminde görülen düşüş, daha az olmaktadır. Gerek XRD desenlerini gerekse de hesaplanan alüminyum kazanımlarını destekleyen bu durum, cevherde bulunan kil minerallerinin 20 dk aşırı öğütme sonunda, kristal yapılarının büyük ölçüde bozulduğunu göstermektedir. Aşındırma yıkama konsantresi mekanik aktivasyonu için harcanan spesifik enerji başına alüminyum kazanımı, liç verimlerini destekler nitelikte olup, flotasyon konsantresine göre yüksektir.

5.4.2. Termal aktivasyon ürünlerinin liçi

Konsantre cevherlerin termal olarak aktive edilmesi amacıyla 800-1100 °C arasındaki sıcaklıklarda 30 dk süre ile yapılan kalsinasyon işlemleri sonucunda elde edilen termal aktivasyon ürünlerinin liçinde gerçekleşen alüminyum kazanımları Şekil 5.29'da verilmiştir.



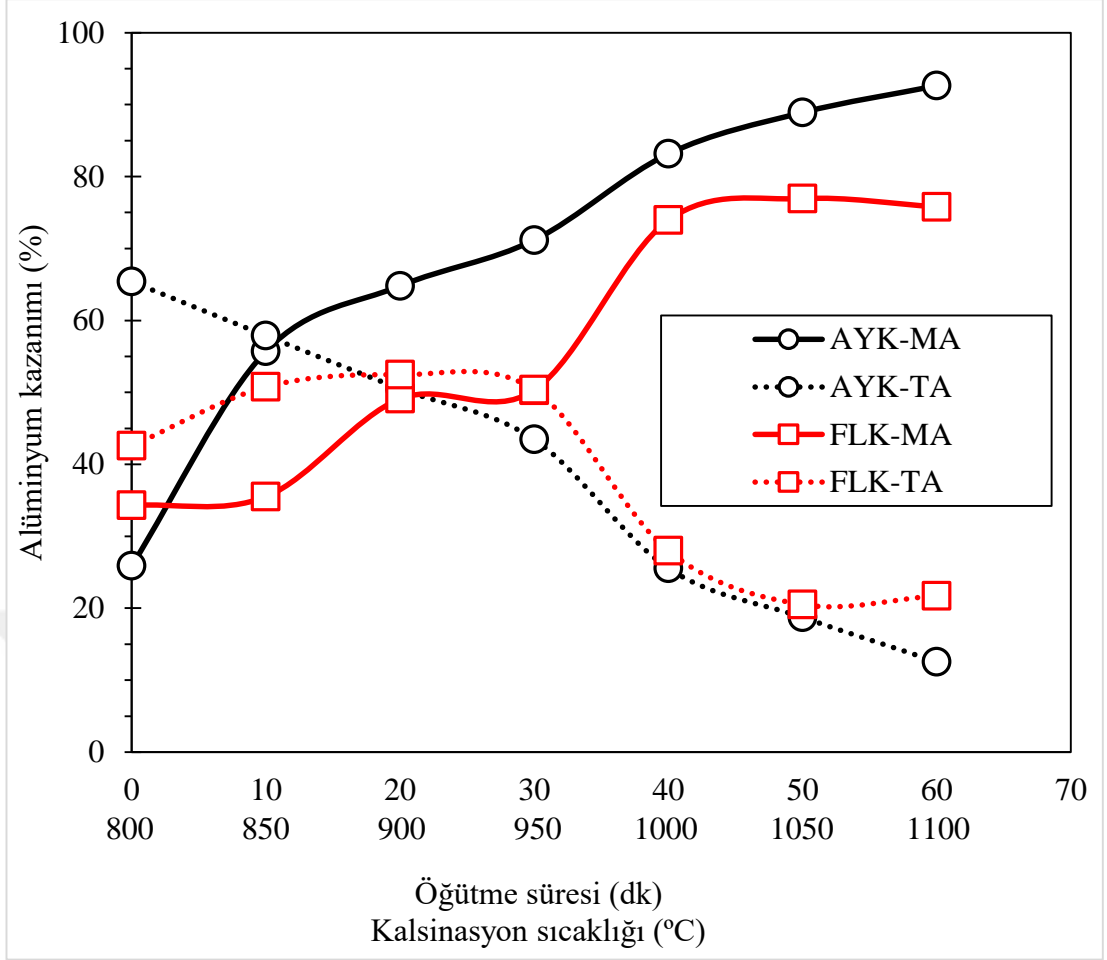
Şekil 5.29 Termal aktivasyonun alüminyum kazanımına etkisi

105 °C sıcaklıkta 1 saat kurutulmuş aşındırma konsantresinin %26,13 olan alüminyum kazanımı 850 °C sıcaklıkta yapılan kalsinasyon ürününde %67,88'e çıkmaktadır. Aşındırma konsantresinin termal aktivasyonunda en yüksek alüminyum kazanım veriminin elde edildiği bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda, sıcaklığın artışıyla birlikte düzenli bir azalma görülmektedir.

Flotasyon konsantresinin termal aktivasyonunda ise konsantre cevherin %34,81 olan alüminyum kazanımı, en yüksek liç veriminin elde edildiği kalsinasyon sıcaklığı olan 900 °C'ta %52,45'e çıkmıştır. Bu sıcaklık, pirofillitin dönüşüm aşamalarındaki kritik değerlerden biridir. Isıtma sıcaklığına bağlı olarak amorflaşan pirofillit, 900 °C sıcaklıktan sonra yeniden kristallenmeye başlamakta, yeni kristallere bağlı olarak da asidik çözelti içerisindeki çözünürlük azalmaktadır. Her iki konsantre cevher için de 950 °C sıcaklıkta keskin bir düşüş görülmektedir. Aşındırma konsantresinin en yüksek alüminyum kazanımının 850 °C, flotasyon konsantresi için 900 °C ve her iki konsantrenin keskin düşüşünün 950 °C sıcaklıkta gerçekleşmesinin sebebi, 900 °C'den sonra yeniden kristallenmenin başlaması ve 950-980 °C sıcaklık aralığında ise birincil mullitleşmenin gerçekleşmesidir.

Genel olarak bakıldığında, 850 °C sıcaklığa kadar aşındırma konsantresinin liç verimi daha yüksek iken, daha yüksek sıcaklıklarda flotasyon konsantresinin liç verimi yüksektir.

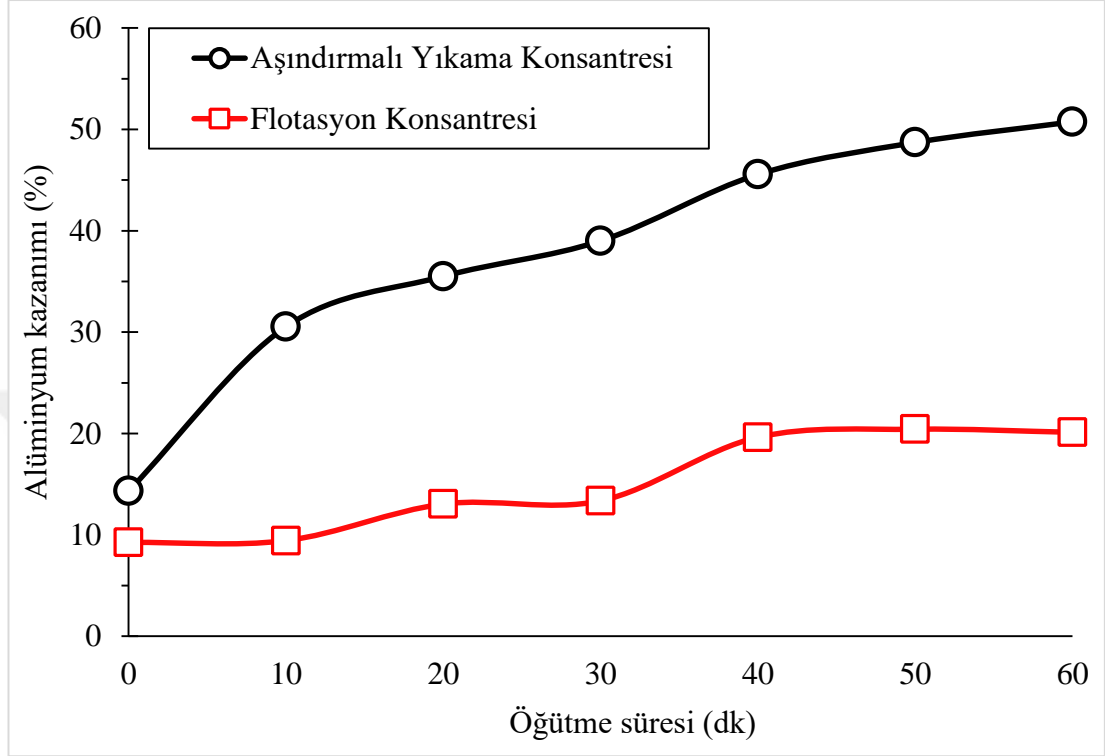
Konsantre cevherlere aktivasyon türünün etkisini görmek amacıyla, alüminyum kazanımları birbirleri ile kıyaslamalı olarak Şekil 5.30'da verilmiştir.



Şekil 5.30 Aktifleştirilmiş konsantre cevherlerin liç verimlerinin karşılaştırılması

Mekanik aktivasyon için yapılan tüm aşırı öğütme sürelerinde aşındırılmalı yıkama konsantresi flotasyon konsantresine kıyasla daha yüksek liç verimine sahiptir. Aşındırılmalı yıkama konsantresi için en düşük liç verimi 10 dk öğütme süresinde %55,71 ve en yüksek liç verimi ise 60 dk öğütme süresinde %92,62 ile gerçekleşmiştir. Flotasyon konsantresi için ise en düşük alüminyum kazanımı 10 dk öğütme süresinde %35,51 ve en yüksek alüminyum kazanımı ise 50 dk öğütme süresinde %76,92 ile gerçekleşmiştir. Termal aktivasyonda en yüksek liç verimi, mekanik aktivasyonda olduğu gibi aşındırılmalı yıkama konsantresinde 850 °C sıcaklıkta %67,88 ile gerçekleşmiştir. 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda aşındırılmalı yıkama konsantresi alüminyum kazanımı flotasyon konsantresine göre daha yüksek iken 900-1100 °C arasındaki sıcaklıklarda flotasyon konsantresi alüminyum kazanımı daha yüksektir.

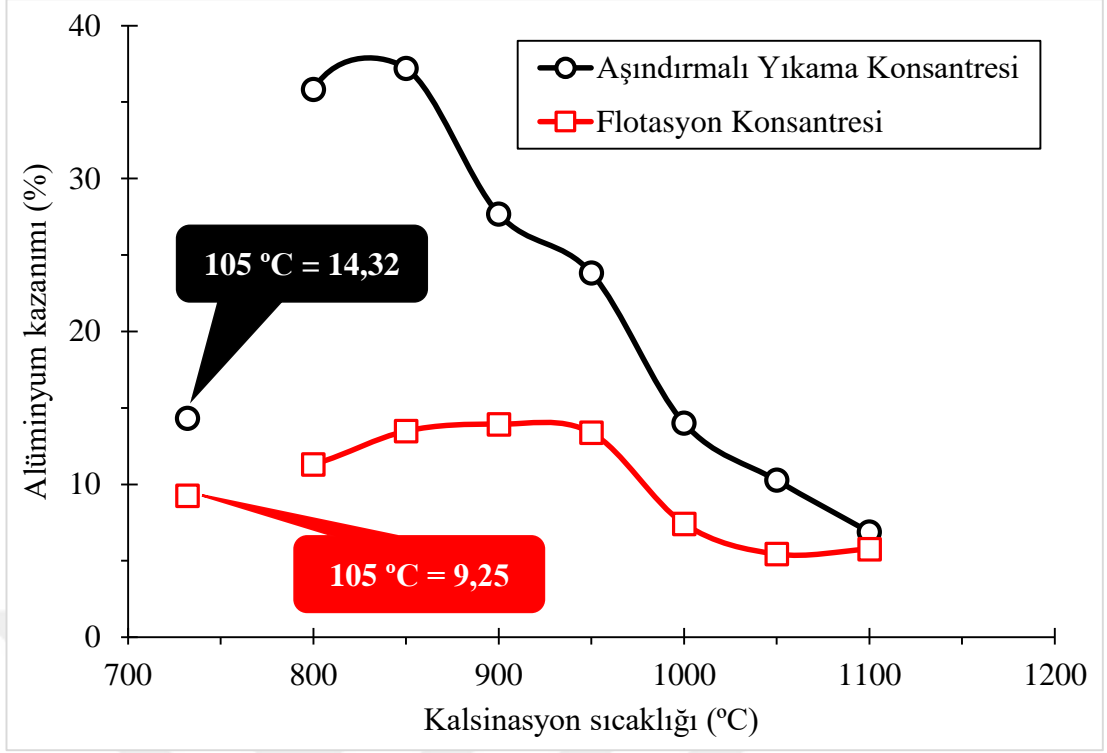
Aşındırmalı yıkama ve flotasyon konsantrelerinin mekanik aktivasyonları sonunda elde edilen ürünlerin tüvenan cevhere göre alüminyum kazanımları Şekil 5.31’de verilmiştir.



Şekil 5.31 Aşındırmalı yıkama ve flotasyon konsantreleri mekanik aktivasyon ürünlerinin tüvenan cevhere göre alüminyum kazanımları

Şekil 5.30’ dan da görüleceği gibi, aşındırmalı yıkama ile zenginleştirilen cevherin liçinden sonra, tüvenan cevhere göre alüminyum kazanımı tüm aşırı öğütme sürelerinde flotasyon konsantresine göre daha yüksektir. 60 dk aşırı öğütülen aşındırmalı yıkama konsantresinin liçinde alüminyum kazanımı %50,75 olarak gerçekleşmiştir. Flotasyon konsantresinin mekanik aktivasyonu ile elde edilen en yüksek alüminyum kazanımı, 50 dk aşırı öğütülen cevherde % 20,43 olarak gerçekleşmiştir. Buna karşılık, aşındırmalı yıkama konsantresinin mekanik aktivasyonu sonrasında liçinde elde edilen en düşük alüminyum kazanımı 10 dk aşırı öğütülen cevherde %30,53’tür.

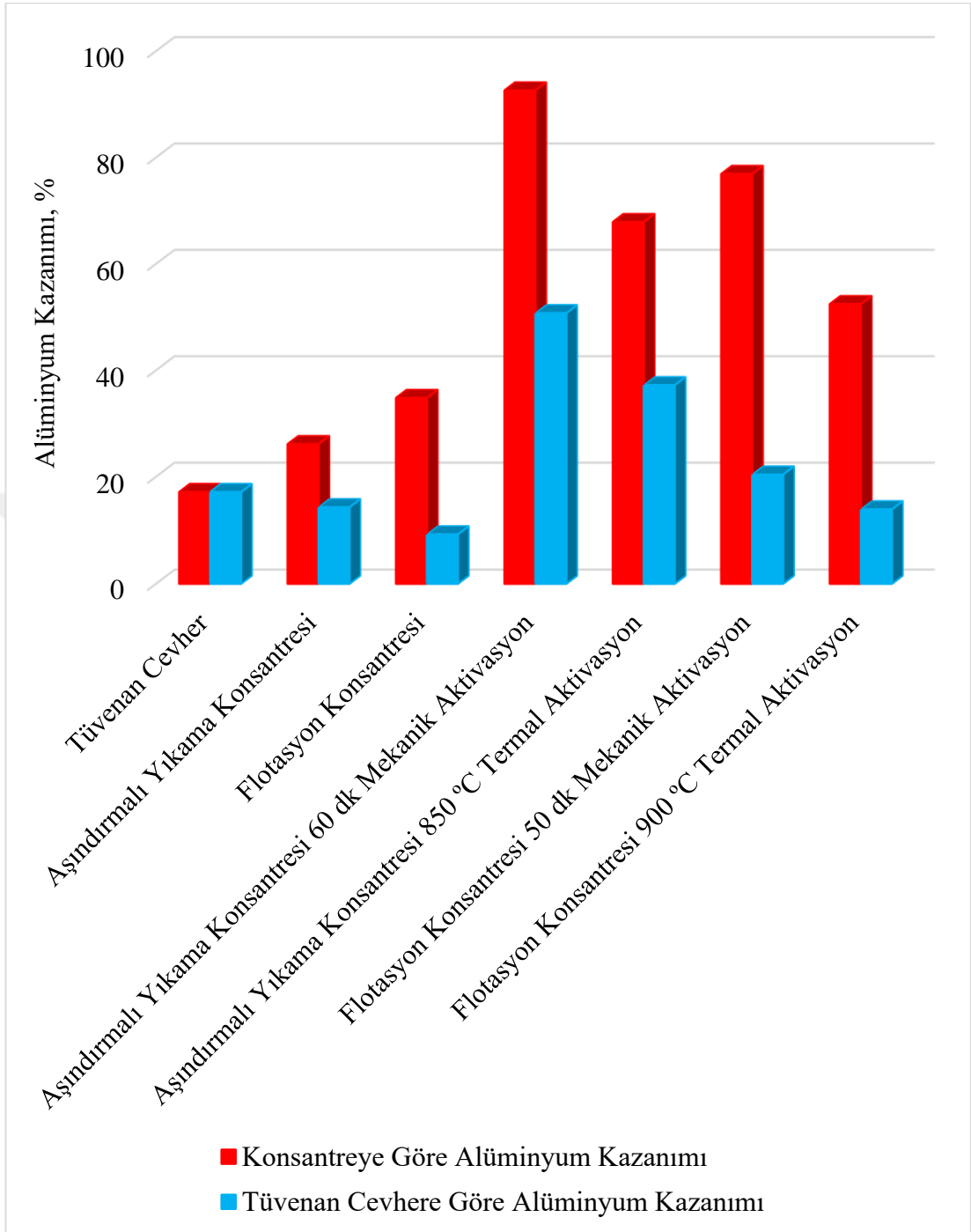
Aşındırmalı yıkama ve flotasyon konsantrelerinin termal aktivasyonları sonunda elde edilen ürünlerin tüvenan cevhere göre alüminyum kazanımları Şekil 5.32’de verilmiştir.



Şekil 5.32 Termal olarak aktifleştirilmiş konsantre cevherlerin tüvenan cevhere göre gerçekleşen alüminyum kazanımları

Aşındırma yıkama ve flotasyon konsantrelerinin mekanik aktivasyonlarında olduğu gibi termal aktivasyonlarında da aşındırma yıkama konsantresinin tüvenan cevhere göre alüminyum kazanımları, tüm kalsinasyon sıcaklıklarında flotasyon konsantresine göre daha yüksektir. Aşındırma yıkama konsantresinin termal aktivasyonu sonrasında yapılan liç işlemlerinden elde edilen en yüksek alüminyum kazanımı 850 °C'ta %37,20 ve en düşük alüminyum kazanımı ise 1100 °C'ta %6,88 olarak gerçekleşmiştir. Buna karşılık, flotasyon konsantresinin termal aktivasyonu sonrasında yapılan liç işlemlerinde elde edilen en yüksek alüminyum kazanımı 900 °C'ta %13,93 ve en düşük alüminyum kazanımı ise 1050 °C'ta %5,44 olarak gerçekleşmiştir.

Zenginleştirme ve aktifleştirme yapılmamış tüvenan cevher, aktifleştirilmemiş aşındırma yıkama ve flotasyon konsantreleri ile konsantre cevherlerin termal ve mekanik aktifleştirilmesinden sonra yapılan liç işlemlerinde elde edilen ve hem konsantre cevherlere hem de tüvenan cevhere göre hesaplanan en yüksek verimler Şekil 5.33'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.33 Tüvenan, konsantre ve aktifleştirilmiş cevherlerin alüminyum kazanımları

Al-Zahrani ve Abdul-Majid (2009), %29,4 Al_2O_3 içerikli kaolinitik kili, 3 M HCl konsantrasyonu, 10:1 çözelti/katı oranı, kaynama sıcaklığı şartlarında 1 saat süre ile liç işlemine tabi tutarak %62,94 Al_2O_3 alüminyum kazanımı elde etmişlerdir. Uysal (2018), %23,60 Al_2O_3 içerikli Malatya-Pütürge pirofillit cevherini 900 °C sıcaklıkta

kalsine ederek 4 M HCl, kaynama sıcaklığı, 20/1 çözelti/cevher oranı, 600 devir/dk karıştırma hızı şartlarında 24 saat süre ile liç işlemine tabi tutmuş ve %33,63 alüminyum kazanımı elde etmiştir. 400 devir/dk değirmen dönüş hızında, 10/1 bile/cevher oranında 50 dk süre ile mekanik olarak aktive ettiği cevheri, 4 M HCl konsantrasyonu, kaynama sıcaklığı, 20/1 çözelti/cevher oranı ve 600 devir/dk karıştırma hızı şartlarında 24 saat süre ile liçlemesi sonunda ise % 73,09 alüminyum kazanımı elde etmiştir. Yapılan tez çalışması kapsamında, 4 M HCl konsantrasyonu, kaynama sıcaklığı, 10/1 çözelti cevher oranı, 600 devir/dk karıştırma hızı şartlarında 24 saat süre ile liç işlemleri yapılmıştır. 900 °C sıcaklıkta termal aktivasyon yapılan cevherden %52,45 ve 50 dk aşırı öğütülen cevherden ise %88,90 alüminyum kazanımı elde edilmiştir. Önceki çalışmalar ile kıyaslandığında, beklendiği gibi, pirofillit cevherinin zenginleştirme sonrası aktive edilmesi alüminyum kazanımını arttırmaktadır.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Zenginleştirilmiş Malatya-Pütürge pirofillit cevherinden alümina üretimi için aktifleştirme koşullarının araştırıldığı bu tez çalışmasında, kullanılan cevherin başlıca minerallerinin kuvars, pirofillit, kaolinit ve muskovit olduğu ve %20,64 Al_2O_3 ile %72,92 SiO_2 içerdiği belirlenmiştir. Pirofillit cevherinin, aşındırma yıkama yöntemi ile zenginleştirilmesinde %27,44 Al_2O_3 içerikli bir konsantre %54,79 verimle elde edilmektedir. Flotasyon yöntemi ile zenginleştirmede ise %28,05 Al_2O_3 tenörlü konsantre %26,56 verimle elde edilmektedir.

Zenginleştirilmiş pirofillit cevherinin aşırı öğütülmesi cevherdeki kil minerallerinin kristal yapılarını bozmaktadır. 400 devir/dk değirmen dönüş hızı ve 10:1 bilye/cevher oranında, 20 dk'lık öğütme sonunda, cevherin XRD desenindeki kil minerallerinin pikleri neredeyse kaybolmaktadır. Bu da, bu minerallerin büyük ölçüde amorfleştiğini göstermektedir.

Zenginleştirilmiş pirofillit cevherlerinin termal olarak aktifleştirilmesinde, 900 °C sıcaklıktan sonra, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça, cevher içerisinde bulunan kil minerallerinin yeniden kristallenme sıcaklıklarına da bağlı olarak alüminyum kazanımlarının azaldığı tespit edilmiştir. 800 °C kalsinasyon sıcaklığında cevheri oluşturan minerallerden kaolinitin tamamen, pirofillit ve muskovitin ise büyük ölçüde amorfleştiği görülmüştür.

Cevherin zenginleştirme ve aktifleştirme yöntemlerine bağlı olarak alüminyum kazanımı için optimum şartlar şu şekildedir;

- Flotasyon ile zenginleştirilen ve 50 dk aşırı öğütülen cevherin alüminyum kazanımı %76,92'dir.
- Flotasyon ile zenginleştirilen ve 900 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevherin alüminyum kazanımı %52,45'dir.
- Aşındırma yıkama ile zenginleştirilen ve 60 dk aşırı öğütülen cevherin alüminyum kazanımı %92,62'dir.
- Aşındırma yıkama ile zenginleştirilen ve 850 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevherin alüminyum kazanımı %67,88'dir.

Pirofillit cevherinden alümina üretimi için, liç verimleri dikkate alındığında, aşındırılmalı yıkama yöntemi ile zenginleştirme, flotasyon ile zenginleştirme yöntemine göre daha yüksek alüminyum kazanımı sağlamaktadır. Benzer şekilde, zenginleştirilen cevherin aktifleştirilmesinde ise mekanik aktivasyon termal aktivasyona göre daha etkili olmaktadır.

Bu nedenlerle, Malatya-Pütürge pirofillit cevherinden alümina üretimi için, cevherin aşındırılmalı yıkama ile zenginleştirilmesi, zenginleştirilen cevherin mekanik olarak aktifleştirilmesi, aktifleştirilen konsantre cevherin ise 4 M HCl derişiminde, 24 saat, kaynama sıcaklığında liçlenmesi önerilmektedir. Ancak, aşındırılmalı yıkama ile zenginleştirmede, çelik karıştırıcının da ufalarak konsantreye geçmesi istenmeyen bir durumdur. Konsantre cevherde bulunan Fe içeriği de asit liçi esnasında çözünerek çözeltiliye geçecek, sonraki aşamalarda elde edilecek alüminanın saflığını düşürecektir. Bu nedenle, aşındırılmalı yıkama ile zenginleştirme için çelik yerine teflon vb. karıştırıcı kullanılması konsantrenin Fe içeriğinin artmasına engel olacaktır. Teflon karıştırıcı kullanılması durumunda, ufalanarak konsantreye geçse dahi, asitlere karşı dayanıklı olduğu için çözünmeyecek ve çözeltiliyi kirletmeyecektir.

7. KAYNAKLAR

- Al-Ajeel, A.W.A. and Al-Sindy, S.I. (2006). Alumina Recovery From Iraqi Kaolinitic Clay by Hydrochloric Acid Route. *Iraqi Bulletin of Geology and Mining*, **2(1)**, 67-76.
- Aliyev, F.Y., Sharifova, M.T., Ismailov, C.G., Budagli, B.A., Mammadova, A.T. (2016). Combined Method for Processing Hydrochemical Alunite of Zaylık Ore Deposits. *ISJ Theoretical & Applied Science*, **08(40)**, 19-22.
- Al-Zahrani, A.A. and Abdul-Majid, M.H. (2009). Extraction of Alumina From Local Clays by Hydrochloric Acid Process. *Journal of King Abdulaziz University: Engineering Sciences*, **20(2)**, 29-41.
- Anonim, (2019a). <http://www.world-aluminium.org/statistics/> Son Erişim Tarihi: 24.05.2019
- Anonim, (2019b). <https://www.usgs.gov/centers/nmic/talc-and-pyrophyllite-statistics-and-information> Son Erişim Tarihi: 21.05.2019
- Arlyuk, B.I., So. D., Pivnev A.I. (1992). *Efficiency of Nepheline Ore Processing for Alumina Production All-union Aluminum and Magnesium*, Leningrad, In: Peterson, W.S. (Ed.), Light Metals, Wiley-VCH.
- Ashkenazi, D. (2019). How Aluminum Changed the World: A Metallurgical Revolution Through Technological and Cultural Perspectives. *Technological Forecasting and Social Change*, **143**, 101-113.
- Balaz, P. (2000). *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Amsterdam: Elsevier.
- Balaz, P. (2008). *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Berlin: Springer, p. 296.
- Barry, T.S., Uysal, T., Birinci, M, Erdemoğlu, M. (2019). Thermal and Mechanical Activation in Acid Leaching Processes of Non-bauxite Ores Available for Alumina Production—A Review. *Mining, Metallurgy & Exploration*, **36(3)**, 557-569.
- Basit, S. (2015). *Pirinç Atıklarının Liçi ve İyonik Sıvıların Solvent Ekstraksiyonda Kullanımının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Bazin, C., El-Ouassiti, K., Ouellet, V. (2007). Sequential Leaching for the Recovery of Alumina From a Canadian Clay. *Hydrometallurgy*, **88(1-4)**, 196-201.
- Bekçi, G. (2015). *Çözünmüş Hava Flotasyonu (CHF) Tekniği Kullanarak Doğal Hidrofob Minerallerin Yüzebilirliğine Çözünmüş İyonların Etkisinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

- Bhasin, S.S., Amritphale, S., Chandra, N. (2003). Effect of Pyrophyllite Additions on Sintering Characteristics of Fly Ash Based Ceramic Wall Tiles. *British Ceramics Transactions*, **102(2)**, 83-86.
- Birinci, M. (2002). *Pirofillit Cevherinin Zenginleştirme Olanaklarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Birinci, M. ve Erdemoğlu, M. (2016) Enrichment of Pütürge (Malatya, Turkey) Low-Grade Pyrophyllite Ore by Attrition-Scrubbing and Flotation. *15th International Mineral Processing Symposium*, October 19-21, İstanbul.
- Birinci, M. ve Sarıkaya, M. (2004). Pirofillit Cevherinin Aşındırılmalı Yıkama Yöntemi ile Zenginleştirilme Olanakları (sf: 69-75). *5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 13-14 Mayıs, İzmir.
- Birinci, M., Uysal, T., Erdemoğlu, M., Porgalı, E., ve Barry, T.S. (2017) Acidic Leaching of Thermally Activated Pyrophyllite Ore From Pütürge (Malatya-Turkey) Deposit. *XVII. Balkan Mineral Processing Congress*, November 1-3, Antalya.
- Butyagin, P.Yu. (1973). Primary active centers in mechanochemical reactions. *Zurnal Vsesojuznogo Chimiceskogo obs ecestva D. Mendelejeva*, **18**, 90-95.
- Canbazoğlu M. ve Girgin İ. (2001). *Cevher Hazırlama El Kitabı*. İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Canbazoğlu, M., Uzun, M., Çelik, Ö., Köse, M. (1985). Küre Piritli Bakır Cevherlerinden Kobalt, Bakır, Altın ve Gümüşün Hidrometalurjik Süreçlerle Kazanılma Olanakları (59-73). *9. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Ankara*.
- Chakraborty, A.K. (2014). *Phase Transformations of Kaolinite Clay*. New Delhi: Springer.
- Cohen, J. and Mercier, H. (1976). Recovery of Alumina from Nonbauxite Aluminum-bearing Raw Materials, Societe Aluminium Pechiney. *Light Metals*, Wiley-VCH.
- Cornish, B.E. (1983). Pyrophyllite in Industrial Minerals and Rocks. S.J. Lenfond (Ed.), *SME Publications*, New York, 1085-1108.
- Çimsa, A.Ş. (2017). *14.1 Sayılı Tebliğe İstinaden Hazırlanmış Ara Dönem Faaliyet Raporu*.
- Das, B. and Mohanty, J.K. (2009). Mineralogical Characterization and Beneficiation Studies of Pyrophyllite From Orissa, India, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, **8(4)**, 329-338.

- Ding, J., Ma, S., Zheng, S., Zhang, Y., Xie, Z., Shen, S., Liu, Z. (2016). Study of Extracting Alumina From High-alumina PC Fly Ash by A Hydro-chemical Process. *Hydrometallurgy*, **161**, 58–64.
- ElDeeb, A.B., Brichkin, V.H., Kurtenkov, R.V., Bormotov, I.S. (2019). Extraction of Alumina From Kaolin by A Combination of Pyro- and Hydro-metallurgical Processes. *Applied Clay Science*, **172**, 146-154.
- Erdem, A. ve Karaoğlu, B. (2005). Malatya-Pütürge Pirofillitlerinin Değerlendirilmesi (sf: 45-52). *Doğu ve Güneydoğu Maden Kaynaklarının Değerlendirilmesi Sempozyumu*, TMMOB Maden Mühendisleri Odası - Dicle Üniversitesi, Nisan 21-23, Diyarbakır.
- Erdem, E. ve Bingöl, A.F. (1997). Pütürge (Malatya) Masifi'ndeki Gnaysların Petrografik ve Petrolojik Özellikleri (sf: 217-227). *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi 20. Yıl Jeoloji Sempozyumu*, Mayıs 12-16, Konya.
- Erdemoğlu, M. and Sarıkaya, M. (2002). The Effect of Grinding on Pyrophyllite Flotation. *Minerals Engineering*, **15**, 723–725.
- Erdemoğlu, M. ve Sarıkaya, M. (1999). Malatya-Pütürge Pirofillit Cevherinin Flotasyonla Zenginleştirilmesi (sf: 124-131). 3. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 14-15 Ekim, İzmir.
- Erdemoğlu, M., Aydoğan, S., Gock, E. (2009). Effects of Intensive Grinding on the Dissolution of Celestite in Acidic Chloride Medium. *Minerals Engineering*, **22(1)**, 14-24.
- Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T., Porgalı, E., Yumuşak, S. (2016). Characterization of Mechanically Activated Pyrophyllite Ore for Al₂O₃ Production by Acid Leaching. *15th International Mineral Processing Symposium, October 19-21, İstanbul*.
- Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T., Tüzer, E. ve Barry, T.S. (2017) Acid Leaching Performance of Mechanically Activated Pyrophyllite Ore for Al₂O₃ Extraction. *9. International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying*, September 3-7, Kosice.
- Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T. (2018a). Kil Minerallerinden Alümina Üretimi: Güncel Değerlendirmeler. *Politeknik Dergisi*, **21 (2)**, 387-396.
- Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T., Tüzer, E., Barry, T.S. (2018b). Mechanical Activation of Pyrophyllite Ore for Aluminum Extraction by Acidic Leaching. *Journal of Material Science*, **53(19)**, 13801-13812.
- Erseçen, N. (1989). *Türkiye'nin Bilinen Maden ve Mineral kaynakları*. MTA Genel Müdürlüğü APK Dairesi, Yayın no: 185. Ankara.

- Fahrenholtz, W.G. (2008). Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing, In J.F. Shackelford & R.H. Doremus (eds.). *Clays, New York: Springer*, 111–133.
- Girgin, İ. (1984). Boksit Dışı Kaynaklardan Alümina Üretimi. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, **23(3)**, 7-14.
- Gözkaman, Ç. (2008). *Kolemanit Flotasyonunun Kimyasal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Guo, Y., Zhao, Z., Zhao, Q., Cheng, F. (2017). Novel Process of Alumina Extraction From Coal Fly Ash by Pre-Desilicating—Na₂CO₃ Activation—Acid Leaching Technique. *Hydrometallurgy*, **169**, 418-425.
- Hoffman, J.I., Leslie, R.T., Caul, H.J., Clark, L.J., Hoffman, J.D. (1946). *Development of a Hydrochloric Acid Process for the Production of Alumina from Clay*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol:37, RP: 1756, 409-428.
- Hosseini, S.A., Niaei, A., Salari, D. (2011). Production of γ -Al₂O₃ from Kaolin. *Open Journal of Physical Chemistry*, **1**, 23-27.
- Ibrahim, K.M., Moumani, K.M., Mohammad, K.S. (2018). Extraction of γ -Alumina from Low-Cost Kaolin. *Resources*, **7**, 12.
- Ishihara, S. and Imaoka, T. (1999). A Proposal of Caldera-related Genesis for the Roseki Deposits in the Mitsuishi Mining Area, Southwest Japan. *Resource Geology*, **49**, 157–162.
- Ishikawa, Y., Honda, S., Matsueda, H. (1980). Geologic Consideration on the Formation of Pyrophyllite Zone in the Ezuri Kuroko Deposits Area, Hokuroku District, Akita Prefecture. *Journal of the Mining College, Akita University*, **1**, 36-47.
- Ishikawa, Y., Sovanako, M., Matsueda, H. (1987). Distinctions of Near-ore Changes Around Ore Bodies of a Type a Kuroko and Veined Bodies on a Deposit Ezuri, Hokuroku District, Akita Prefecture. *Journal of the Mining College, Akita University*, **52**, 1-13.
- Jiang, X., Zhou, L., Han, X. (2009). A Model on Attrition of Quartzite Particles As a Bed Material in Fluidized Beds. *Powder Technology*, **195(1)**, 44-49.
- Jorjani, E. and Amirhosseini, M. (2007). Alumina Production Process from Nepheline Ore in Razgah-Iran (pp: 111-115). *International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2007)*, Indian Institute of Mineral Engineers, February 22-24, Mumbai.
- Juhasz, A.Z. (1974). Mechanochemische Aktivierung von Silikatmineralen durch Trocken-Feinmahlen. *Aufbereitungs-Technik*, **10**, 558–562.

- Juhasz, A.Z. (1985). Mechanochemische Erscheinungen beim Feinmahlen von Tonmineralen. *Sprechsaal*, **118**, 110–117.
- Juhasz, A.Z. and Kollath, B. (1993). Mechanochemical Reactions of OH-containing Crystals. *Acta Chimica Hungarica-Models in Chemistry*, **130**, 725–735.
- Juhasz, Z.A. (1998). Colloid–chemical Aspects of Mechanical Activation. *Particulate Science and Technology*, **16(2)**, 145–161.
- Kartun, A. (2016). *Atık Fe-Mo-Co Ferro Alaşımının Liç Kinetiği ve Ürün Kazanımı*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Kızılkaya, N. (2011). *Pirofillitin Seramik Bünyelerde Kullanım Özelliklerinin Araştırılması ve Değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Kinbara, K. (1991). Pyrophyllite From Hydrothermal Area of Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **42**, 347-362.
- Kozyrev, V.N. (1973). Resources of Talc, Wollastonite, Pyrophyllite Raw Material for Ceramic Industry. *VNIIESM*, Moscow, 41.
- Kökeş, H. (2013). *Oksitli Bakır Cevherlerinden Hidrometalurjik Yöntemle Bakır Sülfat Kristalleri Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Kusanagi, T. (1955). On the Geological Structure and Its Relation to the Mineralization in the Rhyolitic Complex of Ashio Mine. *Mining Geology*, **5**, 1-12.
- Kustov, A.D., Parfenov, O.G., Solovyov, L.A., Vereshchagin, S.N. (2014). Kyanite ore processing by carbochlorination. *International Journal of Mineral Processing*, **126**, 70-75.
- Kwon, K.D. and Newton, A.G. (2016). Structure and Stability of Pyrophyllite Edge Surfaces: Effect of Temperature and Water Chemical Potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **190**, 110-114.
- Kyriakogona, K., Giannopoulou, I., Panias, D. (2017). Extraction of Aluminium from Kaolin: A Comparative Study of Hydrometallurgical Processes (133: 1-6). *Proceedings of the 3rd World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'17)*, June 8-10, Rome.
- Lamberov, A.A., Sitnikova, E.Yu., Abdulga, A.Sh. (2012) Kinetic Features of Phase Transformation of Kaolinite Into Metakaolinite for Kaolin Clays From Different Deposits. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **85(6)**, 892-897.
- Li, D., Jiang, K., Jiang, X., Wang, S., Fan, Y., Liu, W. (2018). The Recovery of Potassium Oxide and Alumina From Alunite Concentrate. *Hydrometallurgy*, **176**, 1-8.

- Li, G., Zeng, J., Luo, J., Liu, M., Jiang, T., Qiu, G. (2014). Thermal Transformation of Pyrophyllite and Alkali Dissolution Behavior of Silicon. *Applied Clay Science*, **99**, 282-288.
- Li, L.Y. (2001). A Study of Iron Mineral Transformation to Reduce Red Mud Tailings. *Waste Management*, **21(6)** 525–534.
- Liu, X. and Bai, M. (2017). Effect of Chemical Composition on the Surface Charge Property and Flotation Behavior of Pyrophyllite Particles. *Advanced Powder Technology*, **28**, 836-841.
- Loughnan, F.C. and Steggles, K.R. (1976). Cookeite and Diaspore in the Back Creek Pyrophyllite Deposit Near Pambula, New South Wales. *Mineralogical Magazine*, **40**, 765–772.
- Loughnan, F.C. and Ward, C.R. (1971). Pyrophyllite-bearing Flint Clay From the Cambewarra Area, New South Wales. *Clay Mineral*, **9**, 83–95.
- Lyachov, N. (1993). Mechanical Activation from Viewpoint of Kinetic Reactions Mechanism (1: 59-65). *Proceedings of the International Conference on Mechanochemistry (InCoMe'93)*, March 23-26, Kosice.
- Malatya Valiliği İl Çevre ve Şehircilik Müdürlüğü (2011). *Malatya İl Çevre Durum Raporu*.
- Malyugin, A.A. and Soroka, E.I. (1991). Pyrophyllite Rocks of Near-Polar Urals. in *Geology, Mineralogy and Technology of Pyrophyllite Raw Material. Ural Branch of Russian Academy of Sciences*, 69-79.
- Miao, L., Ji, G., Gao, G., Li, G., Gan, S. (2011). Extraction of Alumina Powders From the Oil Shale Ash by Hydrometallurgical Technology, *Powder Technology*, **207(1-3)**, 343-347.
- Minato, H. (1965) Zoning of Mineral Assemblages Related to Pyrophyllite Formation. *Journal of the Mineralogical Society of Japan*, **7**, 200–208.
- Mirzoev, P.B., Ibrohim, A., Mirzoev, B., Alimov, N.O., Bobonazarov, M. (2014). Production of Alumina and by Products From The Mineral of Muscovite by Method of Sintering. *Asian American Physical Chemistry Research Journal*, **1(1)**, 1-7.
- MTA (1986). 1/100.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritası Serisi, Malatya I-27 paftası. Ankara.
- Mukhopadhyay, T.K., Ghatak, S., Maiti, S.H. (2008). Effect of Pyrophyllite on the Mullitization in Triaxial Porcelain System. *Ceramics International*, **35**, 1493-1500.

- Mutlu, H.S., Erdemoğlu, M. (2007). Effects of Pyrophyllite on the Properties of Whiteware Ceramics (pp: 397-404). *Proceedings of XII. Balkan Mineral Processing Congress*, June 10-14, Delphi.
- Numluk, P. and Chaisena, A. (2012). Sulfuric Acid and Ammonium Sulfate Leaching of Alumina From Lampang Clay, *EJournal of Chemistry*, **9(3)**, 1364-1372.
- Önal, G. (1985). *Cevher Hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri*. 2. Baskı, İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, Maçka.
- Özdemir, M. and Çetişli, H. (2005). Extraction Kinetics of Alunite in Sulphuric Acid and Hydrochloric Acid. *Hydrometallurgy*, **76**, 217-224.
- Özkaya, H. (2011). *Malatya Pütürge Yöresinde Çıkarılan Pirofillit Malzemesinin Beton Agregası Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Paspaliaris, I. and Karalis, A. (1993). The Effect of Various Additives on Diasporic Bauxite Leaching by the Bayer Process. *Light Metals*, 35–39.
- Perez-Rodriguez, J.L., Madrid Sanchez Del Villar, L., Sanchez-Soto, P.J. (1988). Effects of Dry Grinding on Pyrophyllite. *Clay Minerals*, **23**, 399-410.
- Peters, F.A., Johnson, P.W., Kirby, R.C. (1962). *Methods For Producing Alumina From Clay: An Evaluation of the Sulfurous Acid-Caustic Purification Process*. Report Of Investigation U.S. Bureau Of Mines, RN: 5997, 1-21.
- Peters, F.A., Johnson, P.W., Kirby, R.C. (1963). *Methods for Producing Alumina From Clay: An Evaluation of a Potassium Alum Process*. Report of Investigation U.S. Bureau of Mines, RN: 6290, 1-20.
- Phin'ko, V.I. and Arakelyants, M.M. (1984). Age of Diasporepyrophyllite Deposits of Central India. *in Geology and Economic Minerals of Ancient Platforms*, 138–143.
- Pimenta, M.M. and Damiani, M.P. (1988) Agalmatolite - A Brazilian White Extender (pp: 117-126). *Proceedings 8th Industrial Minerals International Congress*, Boston.
- Pradhan, A.A., Das, M., Goswami, S. (2015). Economic Potential of Pyrophyllite Deposits of Keonjhar as Industrial Mineral. *Vistas in Geological Research*, **13**, 86-90.
- Rhamdhani, M.A., Dewan, M.A., Brooks, G.A., Monaghan, B.J., Prentice, L. (2013). Alternative Al Production Methods: Part 1 - A Review of Indirect Carbothermal Routes. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **122(2)**, 87-104.

- Sen, S.K., Das, M.M., Bandyopadhyay, P., Dash, R.R., Raut, S. (2016). Green Process Using Hot Spring Bacterium to Concentrate Alumina in Coal Fly Ash. *Ecological Engineering*, **88**, 10-19.
- Shemi A., Ndlovu S., Sibanda V., van Dyk L.D. (2014). Extraction of Aluminium From Coal Fly Ash: Identification and Optimization of Influential Factors Using Statistical Design of Experiments. *International Journal of Mineral Processing*, **127**, 10–15.
- Shtaveman, A.V. (1959). Pyrophyllite of Suran Deposit As Ceramic Raw Material. *Glass Ceramic*, **2**, 31-34.
- Singh, R. (2012). *Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite*. Yüksek Lisans Tezi, Thapar University School of Physics and Materials Science, Patiala.
- Sinyakovskaya, I., Zaykov, V., Kitagawa, R. (2005). Types of Pyrophyllite Deposits in Foldbelts. *Resource Geology*, **55**, 405-418.
- Smekal, A. (1942). Ritzvorgang und molekulare Festigkeit. *Naturwissenschaften*, **30**, 224–225
- Sumi, K. (1968). Hydrothermal Rock Alteration of the Matsukawa Geothermal Area, Northeast Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **225**, 116-124.
- Sykes, M.L. and Moddy, J.B. (1978). Pyrophyllite and Metamorphism in the Carolina Slate Belt. *American Mineralogist*, **63**, 96-108.
- Şener, M. (2012). *Mekanik Aktivasyonun Jipsin ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) Isıl Davranışına Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Tankilevich, I.M. (1976). News About the Genesis of Pyrophyllite in Rocks From Ovruch Series of the Upper Protrusion. *Geology Journal*, **36**, 88-96.
- Taras Bryndzia, L. (1988). The Origin of Diaspore and Pyrophyllite in the Foxtrap Pyrophyllite Deposit, Avalon Peninsula, Newfoundland: A Reinterpretation. *Economic Geology*, **83**, 450-453.
- Taşitlı, M.F. (2016). *Pirofillit Cevherinin Flotasyonla Zenginleştirilmesi*. Maden Mühendisliği Bölümü Bitirme Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Taşkın, E. (2005). *Boksitten Alümina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Temuujin, J., Okada, K., Jadambaa, T.S., MacKenzie, K.J.D., Amarsanaa, J. (2003). Effect of Grinding on the Leaching Behaviour of Pyrophyllite, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 1277–1282.
- Thomas, G. and Ingraham, T.R. (1959). *The Alum-Amine Process for the Recovery of Alumina From Shale*. Department of Mines and Metallurgy Division Technical Surveys, Ottawa Mines Branch Research Report: R45.

- Tokitsu, T. and Ueno, M. (1958). Roseki Deposits in the Abu and Saba Districts, Yamaguchi Prefecture. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **19**, 83–98.
- Tripathy, B.K., Behera, B., Aishvarya, V., Sheik, A.R., Dash, B., Sarangi, C.K., Tripathy, B.C., Sanjay, K., Bhattacharya, I.K. (2019). Sodium Fluoride Assisted Acid Leaching of Coal Fly Ash for the Extraction of Alumina. *Minerals Engineering*, **131**, 140-145.
- Udachin, V.N. (1991). Pyrophyllite-containing Metasomatites of Dombarov Ore Area (South Ural). Geology, Mineralogy and Technology of Pyrophyllite Raw Material. *Ural Branch of Russian Academy of Sciences*, 97–104.
- Udochukwu, M., Anyakwo, C.N., Onyemaobi, O.O., Nwobodo, C.S. (2019). The Thermal Activation of Nsu Clay for Enhanced Alumina Leaching Response. *International Journal of Engineering and Technologies*, **16**, 34-46.
- Ulian, G. and Valdre, G. (2015). Structural, Vibrational and Thermophysical Properties of Pyrophyllite by Semi-empirical Density Functional Modelling. *Physics and Chemistry of Minerals*, **42**, 609-627.
- Uygun, A. ve Solakoğlu, E. (2002). Pütürge (Malatya) Masifindeki Pirofillit Yataklarının Jeolojisi ve Kökeni. *MTA Dergisi*, **123-124**, 13-19.
- Uysal, T. (2018) *Asit Liç Yöntemi İle Pirofillit Cevherinden Alümina Üretiminde Aktifleştirme Koşullarının Araştırılması*. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Uysal, T., Birinci, M., Porgalı, E., Erdemoğlu, M. (2016). Effects of Intensive Milling on the Structural Characteristics of Pyrophyllite Ore (511-514). *18th International Metallurgy and Materials Congress*, TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, September 29 - October 1, İstanbul.
- Uysal, T., Şener, M., Toptaş, H., Karamazı, Ş. S., Yazıcı, S., Eroğlu, Y., Erdemoğlu, M., (2015). Mechanically Induced Changes on Crystal Structure and Thermal Behaviour of Industrial Minerals: Case Studies for Colemanite, Pyrophyllite and Quartz, *The Journal of Ore Dressing*, **17**, 8-14.
- Velde, B. (1992). *Introduction to Clay Minerals: Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance*. London: Chapman & Hall.
- Wiewora, A., Sanchez-Soto, P.J., Aviles, M.A., Perez-Rodriguez, J.L. (1993). Effect of Dry Grinding and Leaching on Polytypic Structure of Pyrophyllite. *Applied Clay Science*, **8(4)**, 261-282.
- Wu, J.J., Chen, H.F., Zhao, S.J., Li, B. (2012a). The Impact of Heat Treatment on Pyrophyllite Structure and Acid-Soluble Properties. *Advanced Materials Research*, **336**, 326-329.
- Wu, J.J., Chen, H.F., Zhao, S.J., Li, B. (2012b). Optimization of Conditions for Extraction of Acid-Soluble Al₂O₃ from Pyrophyllite. *Advanced Materials Research*, **366**, 330-333.

- Xu, D., Li, H., Bao, W., Wang, C. (2016). A New Process of Extracting Alumina From High-alumina Coal Fly Ash in $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ Mixed Solution. *Hydrometallurgy*, **165**(2), 336-344.
- Yazgan, E. (1987). *Malatya Güneydoğusunun Jeolojisi ve Doğu Torosların Jeodinamik Evrimi*. MTA Rap. No: 2268, 178s.
- Yılmaz, H., Aras, A., Ağrılı, H. (1993). *Taşmış-Pütürge (Malatya) Pirofillit Yatağı Maden Jeolojisi*. MTA Rap. No: 9598, 22 s.
- Yılmaz, R. (2007). *Malatya Yöresi Pirofillitin Karakterizasyonu ve Vitrifiye Bünyede Kullanımının Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Isparta.
- Yılmaz, V.M. (2013). *Denizli-Tavas Karbonatlı Mangan Cevherinden Asidik Ortamda Mangan Çözünürlüğüne Mekanik Aktivasyonun Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Bartın.
- Yuminov, A.M., Sinyakovskaya, I.V., Zaykov, V.V. (1995). Pyrophyllite Mineralization in the Veins of the Berezovsk Gold-ore Field (Urals) and Its Analogues. *Ural Mineralogical Collection*, **5**, 115–138.
- Yürüyen, S. (2011). *Talk-Kaolen-Alümina Seramik Sisteminde Kordiyerit Oluşumuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Zaykov, V.V., Udachin, V.N., Sinyakovskaya, I.V. (1988). Pyrophyllite Deposits. *International Geology Review*, **30**, 90–103.
- Zhang Z. and Wang L. (1998). X-ray Powder Diffraction Analysis on Characteristics of Heating Phase Transformation of Pyrophyllite. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **26**, 618-629.
- Zhang, J., Yan, J., Jiawei, S. (2015). Dry Grinding Effect on Pyrophyllite–quartz Natural Mixture and Its Influence on the Structural Alternation of Pyrophyllite. *Micron*, **71**, 1-6.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER	
Adı ve Soyadı	Ramazan AYDOĞMUŞ
Doğum Tarihi	07.08.1979
Doğum Yeri	Baskil
Uyruk	Türkiye Cumhuriyeti
Telefon	530 735 0054
E-mail	raay.tr@gmail.com
Adres	Cevherizade Mah. Şiroğlu Sok. Tahir Efendi Apt. No:2/2 Battalgazi/MALATYA



EĞİTİM BİLGİLERİ	
Lise	Ş.K.Ö. Anadolu Meslek Lisesi – Elektronik Bölümü
Dönem	1994 – 1999
Mezuniyet Notu	3,22/5
Lisans	İnönü Üniversitesi – Maden Mühendisliği Bölümü
Dönem	2010 – 2014
Mezuniyet Notu	3,23/4 (84,60/100)

MESLEKİ DENEYİM	
Firma	ERYAMAN Harf. İnş. Nak. Tem. Hiz. Gıda Maden Eğt. San. ve Tic. Ltd. Şti.
Görev	Daimi Nezaretçi
Süre	11 Ay (Mart 2016 – Şubat 2017)
Firma	KARADAĞ Müteahhitlik. Hiz. San. ve Tic. Ltd. Şti.
Görev	Daimi Nezaretçi
Süre	Devam ediyor (Şubat 2017 – Halen)