

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

**ASİT LİÇ YÖNTEMİ İLE PİROFİLLİT CEVHERİNDEN ALÜMİNA  
ÜRETİMİNDE AKTİFLEŞTİRME KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI**

**TURAN UYSAL**

**DOKTORA TEZİ**  
**MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI**  
**Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU**

**MALATYA**  
**HAZİRAN - 2018**

**Tezin Başlığı : Asit Liç Yöntemi ile Pirofillit Cevherinden Alümina Üretiminde Aktifleştirme Koşullarının Araştırılması**

**Tezi Hazırlayan : Turan UYSAL**

**Sınav Tarihi : 29/06/2018**

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

**Sınav Jüri Üyeleri;**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU**  
İnönü Üniversitesi

**Prof. Dr. Taki GÜLER**  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi

**Doç. Dr. Mehmet Deniz TURAN**  
Fırat Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Nurullah Metin CAN**  
Hacettepe Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BİRİNCİ**  
İnönü Üniversitesi

**Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL**  
Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “**Asit Liç Yöntemi ile Pirofillit Cevherinden Alümina Üretiminde Aktifleştirme Koşullarının Araştırılması**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada tez yazım yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Turan UYSAL

# ÖZET

Doktora Tezi

## ASİT LİÇ YÖNTEMİ İLE PİROFİLLİT CEVHERİNDEN ALÜMİNA ÜRETİMİNDE AKTİFLEŞTİRME KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI

Turan UYSAL

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

185 + xix sayfa

2018

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU

Bu doktora tezinde, alümina ( $Al_2O_3$ ) üretimi için değerlendirilecek pirofillit ( $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ) cevherinin hidroklorik asit (HCl) liçinde daha yüksek alüminyum kazanımı elde etmek üzere bir ön-işlem olarak uygulanan aktifleştirme koşulları araştırılmıştır. Üretilen alüminanın ileri teknoloji seramiklerin üretiminde kullanılması olanakları da ayrıca incelenmiştir.

Pütürge (Malatya) pirofillit yataklarından sağlanan ve ortalama %23,60  $Al_2O_3$  tenörüne sahip bir cevher kullanılmıştır. Başlıca pirofillit, kaolinit ve muskovit gibi alüminyum silikat kil mineralleri yanında kuvars da içeren bu cevherden alüminyumun HCl liçi ile çözeltiye alınması için deneysel yöntemler tasarlanmıştır. Kullanılan cevher, ürünler ve artıkların tamamı XRF ve ICP yöntemleri ile kimyasal olarak, XRD, TG-DSC, SEM yöntemleri ve tane boyu, özgül yüzey alanı ölçümleri ile fiziksel olarak tanımlanmıştır. HCl liçiyile çözeltide alüminyum kazanımının düşük olduğu tüvenan cevher için hem termal aktifleştirme amacıyla kalsinasyonun hem de mekanik aktifleştirme amacıyla aşırı öğütmenin etkinliği incelenmiştir.

Deneysel çalışmaların sonuçlarına göre, tüvenan cevher, kalsine edilerek termal aktifleştirilmiş cevher ve aşırı öğütülerek mekanik aktifleştirilmiş cevher için çözeltide alüminyum kazanımı sırasıyla %10,57, %33,63 ve %86,53 olduğu bulunmuştur. Kalsinasyon sıcaklığının oda sıcaklığından yaklaşık 600 °C'ye kadar artmasıyla birlikte artmaya başlayan çözeltide alüminyum kazanımının, kalsinasyonun 900 °C'den yüksek olduğu sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi

durumunda, minerallerde çözünmeye dirençli yeni mineralojik yapıların ortaya çıkmasına bağlı olarak aniden düştüğü ortaya çıkarılmıştır. Bunun yanında, 20 dakika kadar kısa bir süre aşırı öğütmeyle pirofillit, kaolinit ve muskovitin neredeyse tamamıyla ve kuvarsin oldukça düşük oranda amorflaşması sonucu mekanik aktifleşmenin sağlandığı bulunmuştur. Aşırı öğütülmüş pirofillit cevherinin HCl liçiyile elde edilen yüklü çözeltiden evaporasyon işlemiyle çöktürülen alüminyum klorür tuzunun 1150 °C'de kavrulması sonucu %97,40 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> saflığına sahip bir alümina tozu üretilmiştir. Pirofillit cevherinden üretilen alüminanın, katma değeri yüksek olan ileri teknoloji seramik malzemelerin üretiminde kullanılabilirliğini göstermek üzere, bu tezdeki deneysel çalışmalarla üretilmiş olan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ticari olarak sağlanmış TiO<sub>2</sub> karışımına 1370 °C'de ısıl işlem uygulanarak alüminyum titanat (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) üretilmiştir.

Sonuç olarak, cevherdeki pirofillit, kaolinit ve muskovit gibi kil minerallerinin kalsinasyona göre aşırı öğütme yoluyla daha etkin bir şekilde aktifleştiği, mekanik olarak aktifleştirilmiş cevherden alüminyumun daha yüksek verimle çözeltiye alınabildiği ortaya çıkarılmış, hidrometalurjik süreçlerle kazanılan alüminanın alüminyum titanat üretiminde kullanılabileceği gösterilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Pirofillit cevheri, Alümina, Asit liçi, Mekanik aktifleştirme, Termal aktifleştirme, Alüminyum titanat

## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

### INVESTIGATION OF ACTIVATION CONDITIONS IN ALUMINA PRODUCTION FROM PYROPHYLLITE ORE BY ACID LEACHING METHOD

Turan UYSAL

İnönü University

Faculty of Science

Department of Mining Engineering

185 + xix pages

2018

Supervisor: Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU

In this Ph.D. thesis, conditions for the activation method applied as a pre-treatment method to facilitate higher aluminum recoveries in the hydrochloric acid (HCl) leaching of pyrophyllite ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) ore to be utilized for alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) production was investigated. Possible usage of the produced alumina in the manufacture of high-tech ceramics was also examined.

An ore supplied from the Pütürge (Malatya) pyrophyllite deposits, which has average 23.60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grade was used. Experimental studies were designed to dissolve aluminum by HCl leaching from this ore which contains mainly alumina silicate clay minerals such as pyrophyllite, kaolinite and muscovite, as well as quartz. The ore, products and residues were chemically characterized by XRF and ICP, and physically characterized by XRD, TG-DSC, SEM methods together with particle size and specific surface area measurements. Effectiveness of both of calcination for thermal activation and intensive milling for mechanical activation was examined for the raw ore where the aluminum recovery in the solution with HCl leaching was low.

According to the results of the experimental studies, it was found that the aluminum recovery in the solution was 10.57%, 33.63% and 86.53%, for raw ore, thermally activated ore by calcination and mechanically activated ore by intensive milling. It was found that the aluminum recovery in the solution which starting to increase with increase in the calcination temperature from room temperature to about 600 °C dramatically decreases when the calcination is performed at temperatures higher than almost 900 °C due to the formation of new mineralogic structures resistant to dissolution of minerals. Besides, it was found that by means of a short

time intensive milling as much as 20 min, mechanical activation is provided as a result of amorphization of pyrophyllite, kaolinite and muscovite almost completely and of quartz slightly. An alumina powder having  $\text{Al}_2\text{O}_3$  purity of 97.40% was produced by roasting the aluminum chloride salt at 1150 °C, which was precipitated by evaporation from the pregnant solution obtained by HCl leaching of intensively milled pyrophyllite ore. Aluminum titanate ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) was manufactured by heat treatment of a mixture of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  produced in the experimental studies in this thesis and commercially available  $\text{TiO}_2$  at 1370 °C to demonstrate the usefulness of the alumina produced from pyrophyllite ore in the manufacture of high-tech ceramic materials with high added value.

Consequently, it was concluded that clay minerals such as pyrophyllite, kaolinite and muscovite in the ore are activated more effectively by intensive milling than calcination, aluminum can be solved from mechanically activated ore at higher recovery values, and it was shown that alumina recovered with hydrometallurgical processes is able to be used in the manufacture of the aluminum titanate.

**KEYWORDS:** Pyrophyllite, Alumina, Acidic leaching, Mechanical activation, Thermal activation, Aluminum titanate

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemeyerek tez çalışmama en büyük desteği sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU'na,

Çalışmamın başından sonuna kadar tüm aşamalarda gösterdiği yakın ilgi ve destekten dolayı tez izleme komitesi üyeleri Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BİRİNCİ ve Doç. Dr. M. Deniz TURAN'a,

Proje çalışmalarının her aşamasında katkıları olan Esra PORGALI, Serkan YUMUŞAK, M. Fatih TAŞITLI ve T. Saidou BARRY'e,

Bu tez çalışması 214M432 numaralı TÜBİTAK MAG proje kapsamında gerçekleştirildiğinden, sağlamış oldukları maddi destekler nedeniyle TÜBİTAK'a,

Çalışmalarına 2015/44 numaralı proje ile maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine,

Tez çalışmasında kullanılan cevheri sağlayan ÇİMSA A.Ş. (Mersin), İçel Madencilik Ltd. Şti. (Malatya) ve Altuntaş Madencilğe (Malatya),

Çalışmamda elde edilen malzemelerin karakterizasyon çalışmalarında önemli katkısı olan Dr. Öğr. Üyesi N. Metin CAN (Hacettepe Üniversitesi), Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK (Akdeniz Üniversitesi), Prof. Dr. Ömer BOZKAYA (Pamukkale Üniversitesi) ve Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU, Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK, Dr. Öğr. Üyesi Serdar MUTLU, Doç. Dr. Emine ALTIN, Öğr. Grv. Dr. Murat ÖZABACI, Öğr. Grv. Gökhan KIRAT, Öğr. Grv. Ahmet ULU, Maden Yüksek Mühendisi Ayşegül YÜCEL'e,

Tez yazım aşamasında desteklerini gördüğüm Öğr. Grv. Ertuğrul KARAKAPLAN ve Ramazan AYDOĞMUŞ'a en derin şükranlarımı sunarım.

Bugüne kadar olduğu gibi tez çalışmaları sırasında da maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme özellikle eşime teşekkür eder, bu çalışmanın insanlığa faydalı olmasını dilerim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>3</b>
2.1. Pirofillitin Genel Özellikleri.....	3
2.1.1. Pirofillitin Oluşumu.....	5
2.1.2. Pirofillitin Kullanım Alanları.....	6
2.1.3. Türkiyede Pirofillit Yatakları ve Pirofillit Üretimi.....	7
2.2. Kil Minerallerinden Alümina Üretimi.....	11
2.2.1. Kil Minerallerinin Asidik Ortamda Çözünme Mekanizması.....	14
2.2.2. Kil Minerallerinin Asidik Liçi.....	21
2.2.3. Termal Aktivasyon.....	23
2.2.4. Mekanik Aktivasyon.....	25
2.2.4.1. Mekanokimyanın gelişme süreci.....	25
2.2.4.2. Katıların mekanik aktivasyonu.....	27
2.2.4.3. Mekanik aktivasyon için kullanılan ekipmanlar.....	28
2.2.4.4. Mekanik aktivasyonla minerallerin artan çözünmesi.....	31
2.2.4.5. Bazı kil minerallerinin mekanik aktivasyonu.....	35
2.2.5. Çözelti Saflaştırma.....	37
2.2.6. Çöktürme.....	38
2.2.7. Bozuşturma Kavurması.....	39
2.3. Alüminyum Titanatın Genel Özellikleri.....	40
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>49</b>
3.1. Cevher.....	49
3.2. Deneysel Yöntemler.....	49
3.2.1. Cevherin Hazırlanması.....	52
3.2.2. Termal Aktivasyon için Kalsinasyon İşlemi.....	53
3.2.3. Mekanik Aktivasyon için Aşırı Öğütme.....	54
3.2.4. Tüvenan, Kalsine ve Öğütülmüş Cevherin Liçi.....	55

3.2.5.	Liç Çözeltisinden $AlCl_3$ Çöktürülmesi.....	60
3.2.6.	$AlCl_3$ 'ün Termal Bozuşturulması ve $Al_2O_3$ Üretimi.....	60
3.2.7.	Alüminyum Titanat Üretimi.....	63
3.2.8.	Analitik Donanımlar ve Analiz Yöntemleri.....	64
<b>4.</b>	<b>ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>68</b>
4.1.	Pirofillit Cevherinin Karakterizasyonu.....	68
4.1.1.	Mineralojik Tanımlama.....	68
4.1.2.	Kimyasal Tanımlama.....	71
4.1.3.	Termal Tanımlama.....	73
4.2.	Pirofillit Cevherinin Kalsinasyonu.....	77
4.3.	Pirofillit Cevherinin Aşırı Öğütülmesi.....	89
4.4.	Liç Deneyleri.....	117
4.4.1.	Kesikli Liç.....	118
4.4.1.1.	Tüvenan cevherin kesikli liçi.....	118
4.4.1.2.	Kalsine cevherin kesikli liçi.....	123
4.4.1.3.	Aşırı öğütülmüş cevherin kesikli liçi.....	127
4.4.1.4.	Farklı asitlerle kesikli liç.....	130
4.4.2.	Sürekli Liç.....	131
4.4.2.1.	Sürekli liç koşulları.....	132
4.4.2.2.	Asit derişimi etkisi.....	133
4.4.2.3.	Liç sıcaklığının etkisi.....	134
4.4.2.4.	Çözelti-cevher oranının etkisi.....	135
4.4.3.	Liç Artıkları.....	138
4.5.	Liç Çözeltisinden $AlCl_3$ Çöktürülmesi.....	145
4.6.	$AlCl_3$ 'ün Termal Bozuşturulmasıyla $Al_2O_3$ Üretimi.....	146
4.7.	Üretilen Alüminanın Karakterizasyonu.....	149
4.8.	Alüminyum Titanat Üretimi.....	160
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....</b>	<b>171</b>
5.1.	Sonuçlar.....	171
5.2.	Öneriler.....	172
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>175</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>185</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Hans Rudolph Hermann.....	3
Şekil 2.2. Pirofillit minerali örneklerine ait farklı resimler.....	5
Şekil 2.3. Pütürge çevresinin yer bulduru, jeoloji ve örnekleme haritası. ....	9
Şekil 2.4. Kil minerallerinden alümina üretimi genel akış şeması.....	13
Şekil 2.5. Üç tabakalı (2:1) fillosilikat sınıfı kil minerallerinin tipik kafes yapısı.....	14
Şekil 2.6. Talkın temsili çözünme mekanizması.....	19
Şekil 2.7. Pirofillitin temsili çözünme mekanizması .....	20
Şekil 2.8. Liç işlemi genel akış şeması .....	21
Şekil 2.9. Yaş öğütme için koloidal değirmen .....	25
Şekil 2.10. İlk mekanokimyasal reaktör.....	27
Şekil 2.11. Mekanik aktivasyon amacı ile kullanılan değirmenler .....	29
Şekil 2.12. Yoğun enerji aktarmalı değirmen türleri.....	30
Şekil 2.13. Mineral yüzeylerinin sırasıyla Teras-Basamak-Köşe yapısının şematik gösterimi.....	32
Şekil 2.14. Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme.....	32
Şekil 2.15. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi .....	34
Şekil 2.16. Difraksiyon pikinin genişlemesinin nedenleri. ....	34
Şekil 2.17. Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması.....	36
Şekil 2.18. Activox prosesinin şematik görünümü .....	37
Şekil 2.19. Alüminyum titanat, rutil ve alüminanın farklı sıcaklıklardaki kristal yapıları.....	42
Şekil 2.20. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 'nin denge diyagramı.....	43
Şekil 2.21. Saf alüminyum titanatın mikro yapısı.....	44
Şekil 2.22. 30 saat boyunca mekanik aktive edilmiş karışımın XRD deseni.....	46
Şekil 2.23. Öğütülmüş ve 1300 °C'de 3 saat sinterlenmiş örneklerin XRD desenleri.....	46
Şekil 2.24. Sinterlenmiş örneklerin 1000 ve 3000 kat büyütülmüş SEM resimleri... ..	47
Şekil 3.1.a. Malatya-Pütürge pirofillit maden ocaklarının yer bulduru haritası.....	50
Şekil 3.1.b. Malatya-Pütürge pirofillit maden ocaklarının bulunduğu bölgenin jeolojik birimleri (Pafta No: L41) .....	51
Şekil 3.2. Örnek alınan Malatya-Pütürge Şahantepe pirofillit maden ocağı.....	51
Şekil 3.3. Pirofillit cevherinden alüminyum titanat eldesi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve veri toplama yöntemleri .....	52

Şekil 3.4. Pirofillit cevherinin hazırlanma akım şeması .....	53
Şekil 3.5. (a) Kamaralı fırın genel görünümü (b) Gezegenel bilyeli değirmen, havan ve bilyelerin birlikte görünümü.....	54
Şekil 3.6. Kesikli liç için kullanılan karıştırıcı balon ısıtıcı düzeneği (solda) ve vakumlu süzme düzeneği .....	57
Şekil 3.7. Sürekli liç işlemi deney düzeneği .....	58
Şekil 3.8. Yüklü liç çözeltisinden $AlCl_3$ çöktürülmesi için hazırlanan (a) evaporasyon düzeneği, (b) Balon ısıtıcıda liç kabı, (c) Su soğutmalı yoğurturucu, (d) Evaporasyon işlemi .....	61
Şekil 3.9. (a) $AlCl_3$ tuzunun alüminaya bozuşturma kavurması için hazırlanan düzenek (b) Mullit silindir içerisine yerleştirilen kuvars tüpte alümina kroze (c) Kuvars tüp girişi (d) Kavurma işlemi düzeneği.....	62
Şekil 3.10. Sinterleme çalışmalarında kullanılan su soğutmalı tüp fırın.....	63
Şekil 3.11. 8-Hidroksikinolin ile çöktürme yapılarak gravimetrik alüminyum tayini	67
Şekil 4.1. Pirofillit cevherinin XRD deseni .....	69
Şekil 4.2. Pirofillit cevheri örneklerine ait ince-kesit görüntüleri.....	70
Şekil 4.3. -2 mm tane iriliğindeki pirofillit cevherinin farklı ölçeklerde alınmış SEM görüntüleri .....	70
Şekil 4.4. Pirofillit cevherinin TG-DSC eğrileri .....	74
Şekil 4.5. Pirofillit cevherinin ve cevherdeki bazı minerallerin TG eğrileri.....	74
Şekil 4.6. Pirofillitin ısıtma ve soğuma sırasında elde edilen TG-DSC eğrileri .....	75
Şekil 4.7. Kaolinitin ısıtma ve soğuma sırasında elde edilen TG-DSC eğrileri.....	76
Şekil 4.8. Kuvarsın ısıtma ve soğuma sırasında elde edilen TG-DSC eğrileri .....	76
Şekil 4.9. -2 ve -0,5 mm iriliğe ufalanmış pirofillit cevherinin elek analiziyle belirlenen tane boyu dağılımı eğrileri .....	78
Şekil 4.10. -2 mm ve -0,5 mm besleme tane iriliklerindeki pirofillit cevherinin değişik sürelerde kalsinasyonu sırasındaki kütle kaybının kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi.....	79
Şekil 4.11. -2 mm tane iriliğindeki pirofillit cevherinin kamaralı fırında değişik sıcaklıklarda 30 dakika kalsinasyonu ile elde edilen katıların XRD desenleri .....	80
Şekil 4.12. -2 mm tane iriliğindeki pirofillit cevherinin hava ortamında değişik sıcaklıklarda 30 dakika kalsine ürünlerin TG desenleri .....	83

Şekil 4.13.a-j. 200 – 1100 °C sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda kalsine pirofillit cevherinin TG ve DSC eğrilerinin kalsine edilmemiş cevherinkilerle karşılaştırılması .....	87
Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş pirofillit cevherine ait SEM görüntüleri .....	89
Şekil 4.15. B:C= 5 ve 60 dakika öğütme süresinde 300, 400 ve 500 devir/dakika öğütme sonucu havan görünümü.....	91
Şekil 4.16. B:C= 10 ve 60 dakika öğütme süresinde 300, 400 ve 500 devir/dakika öğütme sonucu havan görünümü.....	91
Şekil 4.17. B:C= 20 ve 60 dakika öğütme süresinde 300, 400 ve 500 devir/dakika öğütme sonucu havan görünümü.....	91
Şekil 4.18. 400 devir/dakika değirmen hızında B:C= 5 olduğu koşullarda farklı süreler öğütülmüş cevherin tane boyu dağılım eğrileri.....	93
Şekil 4.19. 400 devir/dakika değirmen hızında B:C= 10 olduğu koşullarda farklı süreler öğütülmüş cevherin tane boyu dağılım eğrileri.....	93
Şekil 4.20. 400 devir/dakika değirmen hızında B:C= 20 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş cevherin tane boyu dağılım eğrileri.....	93
Şekil 4.21. 400 devir/dakika değirmen hızında farklı bilye-cevher oranlarında farklı sürelerde öğütmeyle cevherin $d_{75}$ ve $d_{50}$ değerlerinin değişimi.....	95
Şekil 4.22. -2 mm tane boyundaki pirofillit cevherine ait SEM görüntüleri.....	96
Şekil 4.23. Aşırı öğütülmüş pirofillit cevherinin seçilmiş SEM görüntüleri .....	96
Şekil 4.24. Aşırı öğütülmüş pirofillit cevherinin seçilmiş SEM görüntüleri .....	97
Şekil 4.25. Aşırı öğütülmüş pirofillit cevherinin seçilmiş SEM görüntüleri .....	98
Şekil 4.26. Değişik B:C değerlerinde 400 devir/dakika değirmen hızında farklı süreler öğütülmüş pirofillit cevherinin BET özgül yüzey alanı değişimi	99
Şekil 4.27. 300 devir/dakika değirmen hızında farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherine ait XRD desenleri .....	101
Şekil 4.28. 400 devir/dakika değirmen hızında farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevheri örneklerine ait XRD desenleri .....	102
Şekil 4.29. 500 devir/dakika değirmen hızında farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevheri örneklerine ait XRD desenleri .....	104
Şekil 4.30. Pirofillit, kaolinit ve kuvarsın öğütme süresiyle amorflaşma derecesinin değişimi .....	106

Şekil 4.31. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 5 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin TG eğrileri .....	108
Şekil 4.32. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 10 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin TG eğrileri .....	108
Şekil 4.33. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 20 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin TG eğrileri .....	109
Şekil 4.34. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 5 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin DTG eğrileri .....	110
Şekil 4.35. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 10 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin DTG eğrileri .....	110
Şekil 4.36. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 20 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin DTG eğrileri .....	111
Şekil 4.37. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 5 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin DSC eğrileri.....	112
Şekil 4.38. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 10 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin DSC eğrileri.....	113
Şekil 4.39. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 20 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin DSC eğrileri.....	113
Şekil 4.40. 5, 10, 20 bilye-cevher oranlarında 400 devir/dakika değirmen hızında 60 dakika öğütülmüş -2mm pirofillit cevheri örneklerine ait DSC eğrileri	114
Şekil 4.41. 400 devir/dakika değirmen hızında, B:C= 10 oranında farklı süreler öğütülmüş pirofillit cevherine ait FT-IR grafiği .....	117
Şekil 4.42. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına asit derişiminin etkisi ...	119
Şekil 4.43. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına liç sıcaklığının etkisi ....	120
Şekil 4.44. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına liç süresinin etkisi.....	121
Şekil 4.45. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına çözelti-cevher oranı değerinin etkisi .....	122
Şekil 4.46. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına tane boyunun etkisi .....	123
Şekil 4.47. Kalsinasyon sıcaklığının çözeltiye geçen alüminyum kazanımına etkisi	124
Şekil 4.48. 800 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş pirofillit tanesinin SEM resimleri.....	125
Şekil 4.49. Kalsinasyon sıcaklığının çözeltiye geçen demir miktarına etkisi.....	126
Şekil 4.50. Kalsinasyon sıcaklığının çözeltiye geçen silisyum miktarına etkisi.....	126
Şekil 4.51. 400 ve 500 devir/dakika değirmen hızında farklı bilye-cevher oranlarında -ve seçilmiş sürelerde- öğütmenin Al kazanımı üzerine etkisi .....	128

Şekil 4.52. Öğütme süresinin dehidratasyon enerjisine, amorflik derecesine ve alüminyum kazanımına etkisi.....	129
Şekil 4.53. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına asit derişiminin etkisi ...	133
Şekil 4.54. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına liç sıcaklığının etkisi ....	135
Şekil 4.55. Çözelti-Cevher oranı 2,5 ve 5 iken termal ve mekanik olarak aktive edilmiş cevherlerden alüminyum kazanımına çözelti-cevher oranının etkisi .....	136
Şekil 4.56. Termal ve mekanik olarak aktiveleştirilmiş cevherlerden alüminyum kazanımına çözelti-cevher oranı değişiminin etkisi .....	137
Şekil 4.57. Kalsinasyon sıcaklığı çalışmalarında elde edilen liç artıklarının ICP ile belirlenen a. $Al_2O_3$ ve $SiO_2$ b. $Fe_2O_3$ , $K_2O$ , $TiO_2$ içeriklerinin değişimi	141
Şekil 4.58. Farklı sıcaklıklarda kalsine cevherin kesikli liç artığı katılarının XRD desenleri .....	142
Şekil 4.59. Farklı koşullarda öğütölmüş cevherin kesikli liç artığı katılarının XRD desenleri .....	143
Şekil 4.60. Tüvenan, kalsine ve aşırı öğütölmüş pirofillit cevherlerinin sürekli liç artıklarının XRD desenleri .....	144
Şekil 4.61. Evaporasyon sonrası liç çözeltisinden $AlCl_3$ çökelmesi.....	145
Şekil 4.62. Liç çözeltisinden evaporasyonla elde edilen derişik çözelti ve bu çözeltinin kurutulmuş halinin görüntüsü.....	145
Şekil 4.63. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ tuzunun kütle kaybının bozuşturma sıcaklığıyla değişimi.	147
Şekil 4.64. Ticari alüminyum klorür heksahidratın kuru havada elde edilmiş TG, DTG ve DSC eğrileri.....	148
Şekil 4.65. Ticari alüminyum klorür heksahidratın (ACH) farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri .....	149
Şekil 4.66. $AlCl_3$ çözeltisinden elde edilen tuzun 900 ve 1150 °C’de kavrulmasıyla elde edilen ürünler .....	151
Şekil 4.67. $AlCl_3$ çözeltisinin (a) doygun çözelti ve (b) çöktürölmüş tuz bölümünün kavrulmasıyla üretilmiş alümina tozlar .....	151
Şekil 4.68. (a, b) Termal aktiveleştirilmiş ve (c-f) mekanik aktiveleştirilmiş cevherden üretilen alüminaların SEM görüntüleri .....	152
Şekil 4.69. Termal aktiveleştirilmiş cevherden elde edilen tuzun farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla üretilen alüminaların XRD desenleri.....	153

Şekil 4.70. Mekanik aktifleştirilmiş cevherden elde edilen tuzun farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla üretilen alüminaların XRD desenleri.....	155
Şekil 4.71. Termal aktifleştirilmiş cevherden elde edilen tuzun 1200 °C ve 1250 °C’de kavrulmasıyla üretilen alüminaların SEM görüntüleri .....	156
Şekil 4.72. Mekanik aktifleştirilmiş cevherden elde edilen tuzun 1200 °C ve 1250 °C’de kavrulmasıyla üretilen alüminaların SEM görüntüleri .....	156
Şekil 4.73. Alüminyum titanat üretim süreci .....	161
Şekil 4.74. Gerçek karışımın farklı sürelerde öğütme sonucu elde edilen XRD desenleri .....	162
Şekil 4.75. Toz ve preslenmiş karışımların 1370 °C’de sinterlenmesi sonucu görüntüleri .....	163
Şekil 4.76. 1370 °C’de sinterlenen karışımların XRD desenleri .....	163
Şekil 4.77. Preslenmiş karışımın 1370 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen XRD desenleri .....	164
Şekil 4.78. Öğütülmemiş ve öğütülmüş karışımların DTG eğrileri .....	165
Şekil 4.79. Öğütülmemiş ve öğütülmüş karışımların DSC eğrileri .....	166
Şekil 4.80. Sinterlenmemiş ve 1370 °C’de sinterlenmiş karışımların SEM resimleri....	167
Şekil 4.81. Sinterlenmemiş ve 1370 °C’de sinterlenmiş karışımların SEM resimleri ve EDX analizi .....	168
Şekil 5.1. Pirofillit cevherinden alümina üretimini için önerilen süreç iş akış şeması	174

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Pirofillitin tanımlayıcı mineralojik özellikleri .....	4
Çizelge 2.2. Pütürge Masifinde belirlenen cevherlerin tipik içerikleri .....	10
Çizelge 2.3. Alümina üretimi için önerilen farklı süreçlerin karşılaştırılması.....	12
Çizelge 2.4. Alümina silikat yapılı minerallerin asidik çözeltilerde çözünme reaksiyonları .....	22
Çizelge 2.5. Kaolinitin farklı asitlerde liç maliyetlerinin karşılaştırılması .....	23
Çizelge 2.6. Pirofillit mineralinin termal dönüşüm aşamaları .....	24
Çizelge 2.7. Farklı alüminyum tuzlarının tam bozuşma tepkimeleri .....	40
Çizelge 2.8. Alüminyum titanatın fiziksel özellikleri .....	45
Çizelge 3.1. Mekanik aktivasyon için öğütme programı .....	55
Çizelge 3.2. Pirofillit cevherinin kesikli liç araştırmalarında incelenen liç parametreleri.....	56
Çizelge 3.3. Pirofillit cevherinin sürekli liç araştırmalarında incelenen liç parametreleri.....	59
Çizelge 3.4. Liç reaktöründen çözelti almak için belirlenen zaman aralıkları.....	59
Çizelge 4.1. XRD analizine göre cevherde tespit edilebilen başlıca mineraller ile bu minerallerin tanımlayıcı bazı özellikleri .....	68
Çizelge 4.2. ICP-MS analizlerine göre pirofillit cevherinin kimyasal içeriği.....	72
Çizelge 4.3. Pirofillit cevherinin -hesaplamalarda temel alınan- ortalama kimyasal içeriği.....	72
Çizelge 4.4. Farklı öğütme koşulları için hesaplanmış spesifik öğütme enerjisi değerleri.....	92
Çizelge 4.5. Öğütme programına göre öğütülmüş cevherdeki kaolinit, pirofillit ve kuvars minerallerinin amorflaşma dereceleri .....	105
Çizelge 4.6. DSC analizine göre dehidroksilasyon enerjisi ve dehidrosilasyon başlama sıcaklığının öğütme koşullarıyla değişimi .....	114
Çizelge 4.7. Farklı sürelerde öğütülen cevherdeki pirofillitin amorflik dereceleri, dehidroksilasyon başlama sıcaklığı ve enerjileri.....	116
Çizelge 4.8. Tüvenan ve kalsine cevherin kütle kaybı ve buna bağlı değişen $Al_2O_3$ tenörleri .....	124
Çizelge 4.9. Farklı öğütme koşullarındaki değişimin alüminyum ve demir kazanımı üzerine etkisi .....	128

Çizelge 4.10. Termal ve mekanik aktifleştirilmiş pirofillit cevherlerinin farklı asit çözeltilerinde liçi ile sağlanan alüminyum kazanımları.....	131
Çizelge 4.11. Pirofillit cevherinin sürekli liçinde farklı çözelti-cevher oranları.....	135
Çizelge 4.12. Asit derişimi etkisi çalışmalarında elde edilen artıklarının ICP ile belirlenen kimyasal içerikleri.....	138
Çizelge 4.13. Farklı liç sıcaklıklarında elde edilen liç artıklarının kimyasal içeriği	139
Çizelge 4.14. Farklı çözelti-cevher oranlarında elde edilen liç artıklarının kimyasal içeriği.....	140
Çizelge 4.15. $AlCl_3$ 'ün alüminaya dönüşüm sıcaklığını belirlemek için yapılan ısıtma işlemi özeti.....	150
Çizelge 4.16. Termal ve mekanik aktifleştirilmiş cevherlerden üretilen bazı alüminaların XRF analiziyle belirlenen kimyasal içeriği.....	158
Çizelge 4.17. Termal ve mekanik aktifleştirilmiş cevherlerden üretilen alüminaların ICP ile belirlenen kimyasal içeriği.....	159
Çizelge 4.18. Alüminyum titanat sentezinde kullanılan bileşenler ve kimyasal bileşimi.....	160
Çizelge 4.19. Sinterlenmemiş ve 1370 °C'de sinterlenmiş karışımların EDX analizi sonucu normalize edilmiş kütle ve atomik oranları.....	169

## SİMGELER ve KISALTMALAR

<b>ACH</b>	Alüminum klorür hegzahidrat
<b>B:C</b>	Ağırlıkça bilye (B), cevher (C) oranı
<b>BET</b>	Yüzey alanı ölçüm yöntemi
<b>d<sub>25</sub></b>	Ölçümü yapılan numunenin %25'inin sahip olduğu tane boyu
<b>d<sub>50</sub></b>	Ölçümü yapılan numunenin %50'sinin sahip olduğu tane boyu
<b>d<sub>75</sub></b>	Ölçümü yapılan numunenin %75'inin sahip olduğu tane boyu
<b>DSC</b>	Diferansiyel tarama kalorimetrisi
<b>DTA</b>	Diferansiyel termal analiz
<b>ICDD</b>	Uluslararası difraksiyon veri merkezi
<b>IR</b>	Infrared spektroskopisi
<b>PSD</b>	Tane boyu analiz yöntemi
<b>SE</b>	Spesifik enerji
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskobu
<b>EDX</b>	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
<b>IR</b>	Infrared spektroskopisi
<b>SHT-I</b>	Şahantepe pirofillit cevheri
<b>TGA</b>	Termogravimetrik analiz
<b>XRD</b>	X-ışını difraktometrisi
<b>XRF</b>	X-ışını floresansı
<b>PTFE</b>	Politetrafloretillen
<b>µm</b>	Mikrometre

## 1. GİRİŞ

Doğal kaynaklarımızın hızla tükenmesi, teknolojik olarak değerlendirilememesi veya enerji maliyetlerinin yükselmesi sonucu alternatif kaynaklara, teknolojinin gelişmesi ile birlikte ise ileri teknolojik ürünlere ihtiyaç duyulmaktadır. Dünyada, ileri teknolojik ürünlere olan ihtiyaçları ekonomik ve teknik olarak karşılayabilecek alternatif kaynakların veya süreçlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda, boksit cevherine alternatif olarak bir kil minerali olan pirofillit cevherinden alümina üretimi ve üretilen alüminadan ileri teknolojik seramiklerden olan alüminyum titanat üretiminin bilimsel temelleri araştırılmıştır.

Alüminyum (Al) modern dünyanın en çok ihtiyaç duyduğu metaller arasındadır. Bununla birlikte üstün teknik özellikleri sayesinde en az alüminyum kadar değerli olan alümina; aşındırıcılar, biyomedikal malzemeler, dolgu maddesi, refrakterler, yalıtım ve ileri seramik ürünler gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Alüminyum titanat ( $Al_2TiO_5$ ) ise, termal izolasyon paneli, dizel motorlarda kurum partikül filtresi, döküm potaları, elektrik ve elektronik cihazların yüksek ısı işlem gerektiren aşamaları ve nükleer reaktörlerde zırhlama malzemesi gibi birçok teknolojik uygulama alanlarına sahiptir. Yeni gelişen teknolojilerin etkisiyle kullanım çeşitliliği ve miktarı giderek artan alümina ve alümina seramiklerin, önümüzdeki yüzyılda da önemini koruyacağı tahmin edilmektedir. Dünya toplam alümina üretimi 2005 yılında 64.667.000 ton iken 2015’de yaklaşık iki kat artış göstererek 115.247.000 ton olarak gerçekleşmiştir (World Aluminium, 2017).

Metalik alüminyumun ve alüminanın neredeyse tamamı tüm dünyada halen boksit cevherlerinin Bayer prosesi ile işlenmesiyle üretilmektedir. Boksit kaynakları az olan, olmayan veya kimyasal ve mineralojik özellikleri bakımından boksit kaynakları Bayer prosesine uygun olmayan ülkelerde alümina ve alüminyum üretimi dışa bağımlılığa yol açmaktadır. Özellikle bu nedenlerle ve bayer prosesinin çevresel olumsuz etkisi yüksek olan atığı “kırmızı çamurun” kullanılmadan depolanması, boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi araştırmalarına yol açmaktadır (Habashi, 1997). Bununla birlikte, bu üretim süreçlerinin hiçbirisi henüz, ithal bile olsa, boksit kullanan Bayer prosesiyle günümüz koşullarında ekonomik açıdan yarışabilir düzeyde değildir. Boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi için, yer kabuğunda

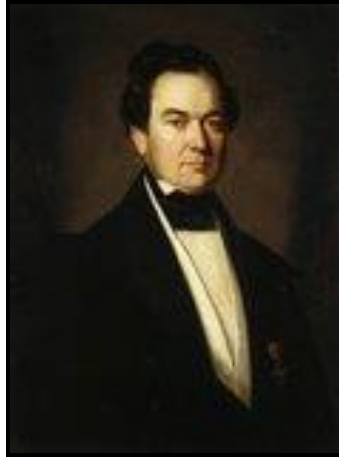
hemen her coğrafyada sıkça rastlanabilen kömür şeylleri, alunit (Özdemir ve Çetişli, 2005), nefelin siyenit, kyanit/disten, andalusit, sillimanit, ayrıca termik santral artığı uçucu külleri (Yao vd., 2014; Shemi vd., 2014) ve özellikle teorik olarak yaklaşık %39  $Al_2O_3$  içeren kaolinit ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) bulunduran kil yatakları çok dikkat çekici olmaktadır. Kil mineralleri, doğada bol ve yaygın bir şekilde bulunmaları, nispeten yüksek alüminyum tenörüne sahip olmaları, madencilik yöntemleriyle üretimlerinin kolay ve ucuz olması, diğer kaynaklara göre daha basit hazırlama ve zenginleştirme işlemleri gerektirmeleri gibi nedenlerden dolayı alümina üretimine en elverişli boksit dışı kaynak olarak görülmektedir.

Bu çalışmada, bir alüminyum silikat minerali olan pirofillit ( $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ) cevherinden hidrometalurjik yöntemlerle alümina üretilmiş, üretilen alüminadan ise yapay alüminyum titanat üretilmiştir. Bu kapsamda sırasıyla, (1) pirofillit cevherinin termal aktivasyonu ve mekanik aktivasyonu, (2) aktifleştirilmiş pirofillit cevherinin hidroklorik asitte liçi, (3) liç çözeltisinden alüminyum klorür çöktürülmesi (4) alüminyum klorür tuzunun termal olarak alüminaya bozuşturulması ve (5) son olarak üretilen alüminadan alüminyum titanat üretim aşamaları gerçekleştirilmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Pirofillitin Genel Özellikleri


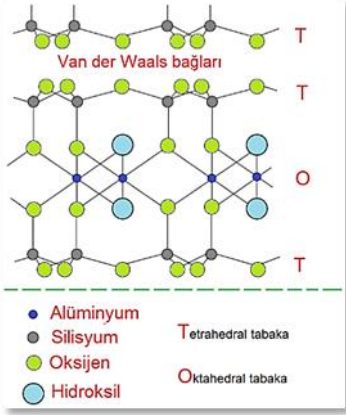
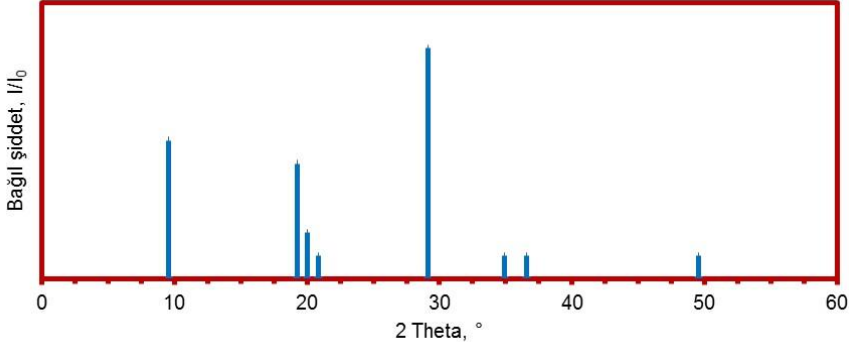
Pirofillit, ilk olarak 1797’de Japonya’da Omotoyoma dağında bulunan Mitsuishi madeninde keşfedilmiştir. Ancak tam olarak 1829’da Hans Rudolph Hermann (Şekil 2.1) tarafından, Berezovo (Ural-Rusya) altın-kuvars damarlarından alınan ve talk sanılan örneği test etmesi sonucu, bunun aslında bir alüminyum silikat minerali olduğunu farketmesi sonucu tanımlanmıştır. Bu tanımlamadan sonra Hermann pirofillit ismini, ısının etkisi ile tabakalara ayrılmasına atfen, Yunanca kelimeler olan "pyro" ateş ve “phylite” tabakalı kayaç anlamındaki kelimelerden türetmiştir (Mellor, 1927). Bu mineralin ilk kaydedilen kullanımlarından biri, 1800’lü yılların başında Japonya’da ateş tuğlasıydı. Bunun yanı sıra, kesilmiş blokları oymacılıkta, kalem ve mühür imalinde kullanılmıştır. 1800’lü yılların ortalarında Japonya’da metal ergitme ocaklarında refrakter malzeme olarak kullanılmıştır (Cornish, 1983; Ciullo ve Thomson, 1994).



Şekil 2.1. Hans Rudolph Hermann (Anonim, 2018)

Pirofillit, montmorillonit (veya smektit) grubu kil mineralleri içerisinde yer alan,  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  mineralojik formülü ile gösterilen alüminyum silikat mineralidir. Çizelge 2.1’de pirofillitin tanımlayıcı mineralojik özellikleri Şekil 2.2’de ise pirofillit mineraline ait farklı resimler verilmiştir.

Çizelge 2.1. Pirofillitin tanımlayıcı mineralojik özellikleri (Hurlbut, 1952)

<b>Mineralojik Formül</b>	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	
<b>Mineral Grubu</b>	Kil	
<b>Sınıfı</b>	Fillosilikat	
<b>Kristal sistemi</b>	Monoklinik veya triklinik	
<b>Kristal biçimi</b>	Levhamsı kristaller, Işınsal iğneler, Masif	
<b>Dilinim</b>	{001} yüzeyinde mükemmel	
<b>Renk</b>	Soluk mavi, elma yeşili, gri	<b>Kristal yapısı</b>  2:1 dioktahedral tabakalı yapı Birim hücrede, iki silika tetrahedral tabaka arasında sıkışmış bir oktahedral alümina (gibsit, $Al(OH)_3$ ) tabakasından (TOT) oluşmuştur (Ciullo vd., 1994).
<b>Çizgi Rengi</b>	Beyaz	
<b>Parlaklık</b>	İnci, Donuk	
<b>Dayanıklılık</b>	Tırnakla çizilebilir, Bıçakla kesilebilir,	
<b>Sertlik</b>	1-1,5 Mohs	
<b>Yoğunluk</b>	2,65 - 2,90 g/cm <sup>3</sup>	
<b>Teorik kimyasal bileşimi</b>	%66,7 SiO <sub>2</sub> %28,3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %5 H <sub>2</sub> O	
<b>Ayırt edicilik</b>	Yumuşak, İnci Parlaklığı, Yağsı, Hidrofobik	
<b>Benzerlik</b>	Talk ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ )	
<b>Toz XRD, d(Å) (I/I<sub>0</sub>)</b>		
9,21(60); 4,58(50); 4,40(20); 4,17(10); 3,08(100); 2,55(10); 2,44(10); 1,848(10)		
<b>Tipik XRD Deseni</b>		
		
<b>Termal Özellikler</b>		
Dehidroksilasyon sıcaklığı 880 °C’de tamamlanarak dehidroksile olmuş pirofillite dönüşür. 1100 °C’de amorf SiO <sub>2</sub> ve mullit oluşumu başlar. 1200 °C’nin üzerinde ise amorf SiO <sub>2</sub> ’den kristobalit kristalleşir ve mullit oluşumu hızla artar. Pirofillit, 950-1300 °C’de beyaz renkte pışmekte olup 1600-1700 °C’de ergimektedir (Uysal vd., 2015).		



Şekil 2.2. Pirofillit minerali örneklerine ait farklı resimler (Anonim, 2018)

Pirofillit, iki silika tetrahedral ( $\text{SiO}_4$ ) tabaka arasında sıkışmış bir oktahedral alümina (gibsit,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) tabakasından (TOT) oluşmuştur. Pirofillit, fillosilikat tabaka yapısına sahip olup tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasında Si ve Al yer değiştirebilir. Aynı zamanda az miktarda oktaederde gözlenen iyon yetersizlikleri  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{+1}$  ve  $\text{Ti}^{+4}$  ile doldurulmaktadır (Evans, 1988). Üç tabakalı birim yatay düzlemde elektriksel olarak nötr biçimde dengelenmiş olup tabakalar arası (O-O bağları) zayıf van der Waals bağı ile bağlanmıştır. Bu kristalografik özelliği nedeniyle kolayca dilinimlenme oluşmaktadır. Elektriksel olarak dengedeki bu tabakaların yüzeyi su içerisinde genellikle yüksüz olduğundan pirofillit doğal yüzebilirlik (hidrofobik) özelliği kazanır.

Pirofillit ateşe dayanıklı olup,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kristobalit ve mullite dönüşür ve mullitleşme reaksiyonları  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'den  $1400\text{-}1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar devam eder, sertliği 1-2'den 7-8'e yükselir (Cornish, 1983). Mekanik etkiyle kristal yapısı kolayca bozunmasına karşın kimyasal olarak duraylıdır. Güçlü alkali ve asitlere yüksek dirençlidir fakat sülfürik asitle silika jeline dekompoze edilebilir (Ciullo ve Thomson, 1994).

### 2.1.1. Pirofillitin Oluşumu

Pirofillit, iki farklı oluşum biçimine sahiptir. Birinci oluşumu, alüminyumca zengin kayaların yeşilist fasiyesi metamorfizması sonucu ikinci oluşumu ise

volkanik ve metamorfik kayalardaki feldispat, muskovit ve disten gibi alüminyumlu minerallerin hidrotermal bozuşması sonucu oluşmaktadır. Bunlardan ikinci gruba ait olanlar ekonomik öneme sahip yatakları oluşturmaktadır (Cornish, 1983; Marumo, 1989; Terakado ve Fujitani, 1998).

Türkiye’de Pütürge metamorfizmaları içerisinde yer alan pirofillit yataklarının oluşumu birçok araştırmacı tarafından (Danış, 1978; Telek, 1979; Yazgan, 1987; Aras ve Açıkgöz, 1992; Yılmaz vd., 1993; Erdem ve Bingöl, 1997; Uygun ve Solakoğlu, 2002) incelenmiştir. Buna göre, pirofillit oluşumları granitik gnays-mika gnayslar arasındaki makaslama zonuyla sınırlı, sıcaklık yükselmesi (Yazgan, 1987) veya hidrotermal bozuşma (Erdem ve Bingöl, 1997) ile açıklanmıştır. Uygun ve Solakoğlu (2002) ise birincisi amfibolit fasiyesinde ilerleyen, ikincisi yeşil şist fasiyesinde gerileyen iki metamorfizma sonucu oluşmaktadır. Yani, Pütürge masifinde ilksel olarak yüksek alüminalı tuf, kil ya da kaolenlerin disten oluşumuna yol açtığı, gerileyen (retrograd) koşullarda ise disten pirofillit dönüşümünün gerçekleştiği minerolojik ve jeokimyasal bulgular sonucu saptanmıştır. Bozkaya vd., (2003) göre ise Pütürge pirofillit yatakları, disten ile ilişkili olup, dünyada ender gözlenen bir bozuşma evrimine sahiptir. Ancak, distenli pirofillit oluşumlarının, kaolin, topaz, diyaspor ve gibsit mineralleri de içermesi, bunların bir alüminyum yatağı biçiminde değerlendirilmesini gerekli kılmaktadır.

### 2.1.2. Pirofillitin Kullanım Alanları

Pirofillitin kullanım alanları, cevherin kimyasal ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ) içeriklerine ve fiziksel (tane boyu) özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. En saf pirofillit, refrakter malzeme üretiminde aranırken düşük saflıktaki pirofillit, beyaz çimento üretiminde kullanılmaktadır. Seramik ve porselen malzeme üretiminde ise cevherin  $Fe_2O_3$  ve alkali metal içeriği önem kazanmaktadır. Bunlara bağlı olarak aşağıda pirofillitin kullanım alanları sebepleri ile birlikte verilmiştir.

**Refrakter ürünler:** Pirofillit, refrakter malzeme olarak izole edici ateş tuğlaları ve monolitlerde, döküm potalarının üretiminde ve döküm kalıplarının kaplanmasında kullanılmaktadır. Bu hammaddeyle yapılan refrakter ürünlerde malzemelerin ömrü uzamakta ve bakım maliyetleri düşmektedir. Pirofillit kullanılmasıyla sağlanan üstün özellikler; yüksek sıcaklık dayanımı, düşük ısı

genleşme katsayısı, düşük büzülme değeri, ergimiş metal ve cürufların etkilerine karşı dirençtir.

**Seramik ürünler:** Pirofillitin seramik ve refrakter malzemelerin üretiminde kullanılmasının başlıca avantajları arasında, düşük sıcaklıkta pişirme olanağı, düşük nemle hazırlanması gereken ve çatlama riski az olan karışımları hazırlayabilme olanağı, çekme ve büzülme gibi özellikleri kontrol altına alabilme olanaklarıdır (Mutlu ve Erdemoğlu, 2007). Pirofillitin yüksek ısı iletkenliği ve düşük ısıl genleşme katsayısı, termal şok direncini artırması ve vitrifiye malzemelerin dayanımını artırması sayılabilir (Cornish, 1983; Bhasin vd., 2003).

**Dolgu malzemesi:** Duvar kaplamaları, duvar kaplama çimento ve sıvaları, boyalar, plastikler, kağıt, kauçuk üretiminde dolgu malzemesi olarak, ayrıca kaliteli kağıt imalinde yüzey düzleştirme amacıyla kullanılmaktadır. Boya sektörü için dolgu hammaddesi olarak kullanıldığında, boyanın örtücülüğünü artırıp akmasını engeller. Ayrıca renkli beyazlarda ton farkının ortaya çıkmasında canlılık sağlar. İnce öğütülmüş (-74 µm) pirofillit DDT gibi insektisitler veya fungusidler için taşıyıcı olarak özellikle ABD’de geniş olarak kullanılmaktadır. Akıcılığı çok iyi olduğundan ve fonksiyonel madde olarak etkileşmeye girmediğinden bu alanda kullanılan en iyi malzemedir.

**Beyaz çimento:** Pirofillit beyaz çimento üretiminde tercih edilen hammaddelerden biridir. Düşük demir ve krom içerikleri nedeniyle giderek artan miktarlarda beyaz çimento üretiminde kullanılan pirofillitler, Mersin’de kurulu Çimento Sanayi A.Ş (ÇİMSA) Fabrikasında “Superwhite” olarak nitelendirilen beyazlığı 90 civarında olan Avrupa’nın en nitelikli beyaz çimento ürünlerinin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Türkiye 1.220.000 ton/yıl’ı aşan çimento üretimi ile dünyada en büyük beyaz çimento üreticisi ülkeler arasındadır (ÇİMSA, 2017).

### 2.1.3. Türkiyede Pirofillit Yatakları ve Pirofillit Üretimi

Dünya mineral istatistiklerinde pirofillit, genellikle fiziksel özellikleri bakımından birbirine benzer olan talk ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) ile birlikte rapor edilmektedir (USGS, 2017). En büyük pirofillit yataklarına sahip ülke Japonya’dır. Bu ülkedeki yatakların tahmini rezervi 100 milyon tondan fazla olduğu bilinmektedir. Daha sonra Güney Kore, Brezilya, Hindistan, ABD, Kanada, Pakistan,

Tayland, Avustralya, Güney Afrika Cumhuriyeti, Arjantin ve Peru gelmektedir. Avrupa’da pirofillit üretimi yok denecek kadar azdır.

Malatya-Pütürge yatağı, ülkemizde bilinen ve işletilen tek pirofillit yatağıdır. Türkiye’de pirofillitin varlığının ortaya çıkarılması 1970’li yılların başlarına uzanmaktadır. O dönemlerde küçük miktarlarda talk olarak üretilen pirofillit 1976 yılında maden kanunu kapsamına alınmıştır. Ancak yılda 2-3 bin ton dolayında üretilerek seramik ve refrakter sanayine satılan pirofillit, 1990’lı yıllardan itibaren önemli bir dönemeci aşmıştır. Mersin’de Kurulu ÇİMSA’nın beyaz çimento üretiminde kaolen yerine pirofillit kullanmaya başlaması ile günümüzde 100-120 bin ton/yıl dolayında tüketilmeye başlamıştır (Uygun ve Solakoğlu, 2002).

Yapılan jeolojik çalışmalarda, farklı kalite ve sınıflardaki pirofillit cevherlerinin rezervlerinin 6,5 milyon ton (Yılmaz vd., 1993) ve 20,5 milyon ton (Erseçen, 1989) olduğu bildirilmektedir. Malatya valiliğinin il çevre durum raporuna göre ise;

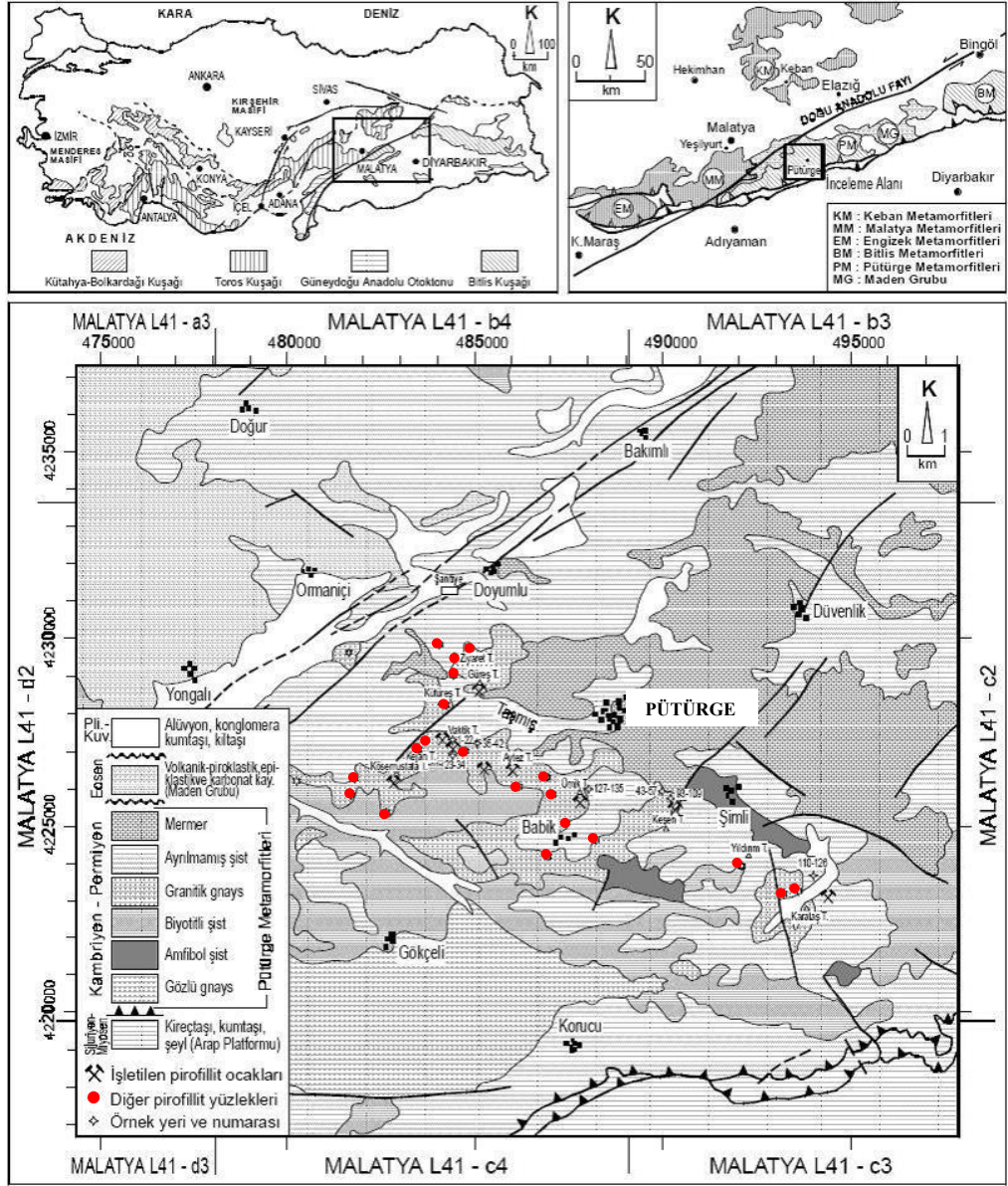
- a) Seramik ve refrakter hammaddesi olarak kullanılabilen 2.344.562 ton
- b) Çimento ve yer karosu hammaddesi olarak kullanılabilen 3.644.430 ton
- c) Genel toplam 5.988.992 ton görünür pirofillit rezervi olduğu bildirilmektedir (Malatya Valiliği, 2011).

Bazı yataklardaki pirofillit cevherleri  $Fe_2O_3$  içeriğinin yüksek olması nedeniyle kullanılamamaktadır. Bu tip cevherler ile yüksek silisli cevherlerden, “yalnızca köpürtücü varlığında flotasyon” (Erdemoğlu ve Sarıkaya, 1999) ve “boyut küçültme sonrası sınıflandırma” ve “aşındırma yıkama” (Birinci, 2002) yöntemleriyle zenginleştirilerek yüksek alümina içerikli pirofillit konsantresi üretilebileceği önerilmektedir.

Türkiye’de şu anda bilinen pirofillit yatakları Malatya’da, Pütürge Masifinde yer almaktadır. Pütürge ilçesinin yaklaşık 3 km güneyinden başlayarak yaklaşık 15 km uzunluğunda KB-GD doğrultulu bir kuşak oluşturmaktadır (Şekil 2.3). Pirofillit yataklarının bulunduğu bölge Doğu Toros kuşağında yer almaktadır. Bölgenin güneyinde Anadolu ve Arap levhaları arasındaki bindirme kuşağı ve kuzeyinde Doğu Anadolu fayı bulunmaktadır. Pirofillit yatakları, Pütürge Metamorfiklerinin yeşil şist metamorfizması fasiyesine denk gelen kesimlerinde bulunmaktadır.

Pütürge masifinde pirofillit oluşumları, doğu uçta Pütürge’nin yaklaşık 6 km güneydoğusunda Karataş tepe dolayından başlayarak Yıldırım tepe güneyine, Keşan

tepeye, Babik köyü kuzeyine, Ümik tepe, Şahantepe, Sınık tepe, Aytez tepe, 1407 rakımlı tepe ve Vaktık tepeye doğru yaklaşık 10 km dolayında bir uzanım göstermektedir. Vaktık tepe batısında zuhurlar dağılarak güneyde; Keşan tepe, Kösemustafa tepe, Hopan sırtları, Cünütü tepe, kuzeyde ise Kütüreş tepe, Güreş tepe, Tümbektepe ve Şiro çayı doğusundaki zuhurlara ulaşarak son bulmaktadır.



Şekil 2.3. Pütürge çevresinin yer bulduru, jeoloji ve örnekleme haritası (Göncüoğlu, 1997; Yazgan, 1987)

Pütürge güneyinde, yaklaşık 15 km uzunluğunda bir kuşakta 25 dolayında pirofillit zuhuru saptanmış ve 10 ocak açılmıştır (Uygun ve Solakoğlu, 2002).

Pütürgenin Taşmış köyü mevkinde bulunan zuhurlar üzerinde açılan ocaklar şunlardır:

1. Karataş tepe-İmrün ocağı
2. Keşan tepe
3. Ümik tepe
4. Aytez tepe
5. 1407 rakımlı tepe
6. Batı Vaktık tepe
7. Doğu Vaktık tepe
8. Kösemustafa tepe
9. Güreş tepe
10. Mukul dere

Bu ocaklarda üretilen cevherlerde pirofillit, genellikle değişen oranlarda kuvars, kaolinit, disten, turmalin, sfen, rutil, topaz, alunit ve pirit içermektedir. Kuvars varlığı cevherlerde  $Al_2O_3$  tenörünü düşürmekteyken, kaolinit, montmorillonit ve dikit varlığı ise yükseltmektedir. Pütürge çevresinde pek çok sayıda ocak açılmış olmakla birlikte bu ocaklardan özellikle çimento sektörü için üretim yapılmaktadır. Pütürge Bölgesinde Çizelge 2.2’de tipik analizleri verilen başlıca 5 tip cevher tanımlanmıştır.

Çizelge 2.2. Pütürge Masifinde belirlenen cevherlerin tipik içerikleri (Uygun ve Solakoğlu, 2002)

İçerik, %	Cevher Tipi				
	Yüksek Alüminalı	Düşük Silisli	Yüksek Silisli	Serizitli	Düşük Alkalili
$Al_2O_3$	37,9	25,6	17,4	15,6	16,2
$SiO_2$	54,5	64,4	74,9	77,7	75,8
$Fe_2O_3$	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2
$K_2O+Na_2O$	0,6	1,2	1,7	2,9	0,4
$TiO_2$	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6
Ateşte Kayıp	2,6	4,7	2,7	3,2	5,0

Pütürge çevresinde bulunan başta “yüksek alüminalı” ve ayrıca, “demir içeriği yüksek” olduğu için beyaz çimento ve seramik sektörlerinde kullanılmayan pirofillit cevherlerinin alümina üretimi için daha ekonomik olacağı düşünülmektedir.

## 2.2. Kil Minerallerinden Alümina Üretimi

Günümüzde üstün fiziksel ve teknolojik özelliklerinden dolayı çok önemli bir malzeme olan alümina ( $Al_2O_3$ ) endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve alümina üretiminin neredeyse tamamı Bayer prosesi ile karşılanmaya devam etmektedir. Ancak yüksek üretim miktarlarına bağlı olarak Bayer prosesine beslenecek uygun kalitedeki boksit rezervlerinin hızla azalması, alümina üretim maliyetlerindeki artışlar, bazı ülkelerin boksit rezervlerinin sınırlı olması ya da hiç bulunmaması gibi teknik ve ekonomik gerekçelerden dolayı boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi konusu hem bilimsel araştırma hem de endüstriyel uygulamalar açısından oldukça önem taşımaktadır. Hatta, boksit rezervi bulunmayan ülkelerde zaman zaman Bayer Prosesi ile alümina üretiminin yapılamaması tehlikesiyle karşılaşmıştır. Örneğin II. Dünya Savaşı yıllarında ortaya çıkan hammadde darboğazı nedeniyle İsveç ve SSCB’de sırasıyla andalusit ve düşük kaliteli boksitlerden Pedersen Prosesiyle (kireçle ergitmeyi takiben su ya da alkali çözeltisinde liç) alümina üretimi yoluna gidilmiştir (Miller ve Irgens, 1979)

Yerkabuğunda hemen her coğrafyada sıkça rastlanabilen kömür şeylleri (Cohen ve Mercier, 1976), alunit (Özdemir ve Çetişli, 2005), nefelinli siyenit (Arlyuk vd., 1992), kyanit, andalusit, sillimanit, ayrıca termik santral artığı uçucu külleri (Yao vd., 2014; Shemi vd., 2014; Singh, vd., 2015; Ding vd., 2016) ve özellikle kil yatakları boksit dışı kaynaklar olarak dikkat çekmektedir. Kil yatakları olarak kaolinitten alümina üretimi (Sawyer ve Turner, 1985; Al-Ajel, Al-Sindy, 2006; Al-Zahrani ve Abdul-Majid 2009) üzerine çalışmalar mevcut iken pirofillitten alümina üretimi konusu literatüre henüz yeni girmiş ve öncü çalışmalar yapılmıştır (Erdemoğlu vd., 2016, 2017; Birinci vd., 2017). Söz konusu hammaddelerin özelliklerine bağlı olarak başlıca alümina üretim süreçleri; (1) Termal aktifleştirmeyi takiben asit çözeltileriyle liç ve (2) Kireç ya da soda-kireç karışımıyla sinterlemeyi takiben su veya alkali çözeltisiyle liç yöntemlerinden birisi tercih edilmektedir. Çizelge 2.3’de bu yöntemlerin bir karşılaştırılması yapılmaktadır.

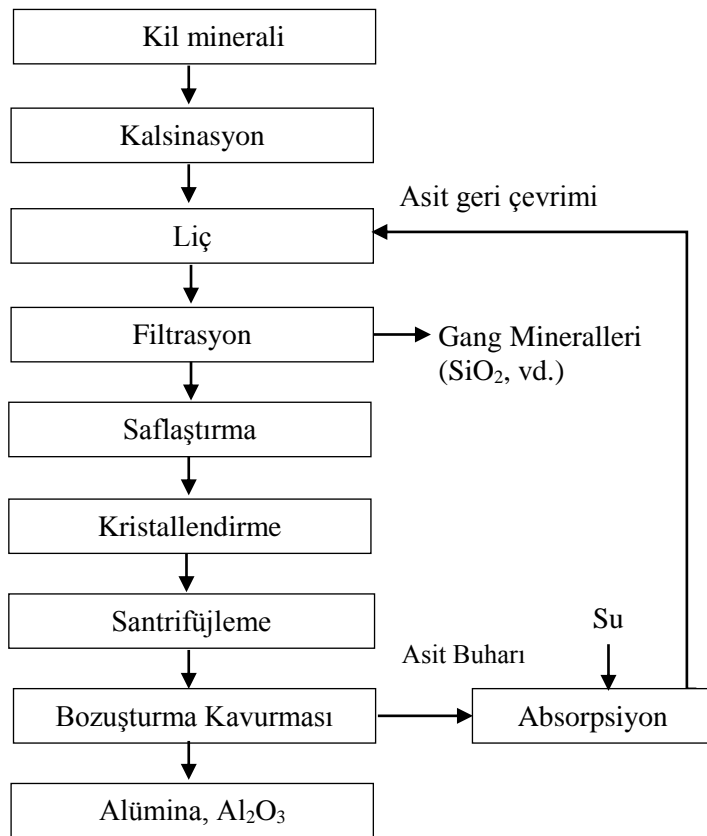
Çizelge 2.3. Alümina üretimi için önerilen farklı süreçlerin karşılaştırılması (Yao vd., 2014)

	Süreç	Avantaj	Dezavantaj
Sinterleme Süreçleri	Kireç Sinter Süreci	Sinterleşmiş kütlenin soğuması sırasında parçalanması öğütme ihtiyacını ortadan kaldırır. Kireç daha az maliyetlidir.	Çok aşırı miktarda kalsiyum silikat artıklar oluşur.
	Kireç-Soda Sinter Süreci	Kireç sinterleme yöntemine göre daha az artık oluşur.	Süreç karmaşıktır. Enerji maliyeti nispeten yüksektir.
	Ön desilikasyon ve kireç-soda sinter süreci	Eşzamanlı olarak silika ve katı artıkları çözerek belirli seviyeye indirebilir.	Desilikasyon çözeltisinin yıkanması ve filtrasyon işlemi.
	“Calsinter” Süreci	Kireç sinterleme işlemine göre kireç maliyeti daha azdır. Alüminyum ve diğer metaller seyreltik asitle çözünebilir.	Süreç karmaşıktır. Çözünebilir safsızlıkların bir kısmı yüklü çözeltiliye geçebilir.
Asit Liç Süreçleri	Doğrudan Asit Liçi Süreci	Alüminyum ve diğer metalleri eş zamanlı çözer.	Aside dayanıklı ekipmanlar gerektirir. Asit kullanımı fazla, liç verimi düşüktür.
	Geliştirilmiş Asit Liçi Süreci	Seyreltik asit ile liç verimliliği göreceli olarak yüksektir.	Enerji maliyeti nispeten yüksektir.
	Sinter-Asit Liç Karma Süreci	Seyreltik asit ile liç verimliliği göreceli olarak yüksektir.	Süreç karmaşıktır. Enerji maliyeti nispeten yüksektir.
	“Hiclor” Süreci	Asit ya da alkali kullanmadan alüminyum ve diğer metaller klorlamayla aynı anda kazanılır. Bayer Sürecine göre %70 daha az enerji gerektirir.	Enerji maliyeti nispeten yüksektir. Liç verimi düşüktür.

Alümina üretim süreçlerinden sinterleme süreci, toz halindeki malzeme ile kireç ve/veya soda, yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek çözünür kalsiyum alüminat ve çözünmeyen dikalsiyum silikat bileşikleri oluşturur. Sinterlenmiş bu alümina bileşikleri su veya alkali çözeltilerde ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{NaOH}$ ) liç edildikten sonra yüklü alüminyum çözeltisi filtre edilir. Bu sırada aşırı miktarda kalsiyum silikat artıklar oluşur. Yüklü alüminyum çözeltisinden yüksek saflıkta alümina elde etmek için saflaştırma işlemleri uygulanır ve alüminyum uygun bir bileşiği halinde kristallendirilir. Katı alüminyum bileşiğini alüminaya dönüştürmek üzere uygun sıcaklıkta kalsinasyon işlemi uygulanır (Yao vd., 2014).

Boksit dışı kaynaklardan alümina üretim yöntemlerinin pek çoğunun, günümüz koşullarında ekonomik açıdan, Bayer Prosesi ile rekabet etmesinin oldukça zor olduğu bilinen bir gerçektir. Çünkü metalurjik boksit cevherlerinin yaklaşık alümina içeriği %50 iken kil minerallerinin alümina içeriği yaklaşık %20-30 civarındadır. Dolayısıyla düşük tenörlü cevherlere kıyasla yüksek tenörlü cevherlerden alümina üretiminin teknik ve ekonomik açılarından avantaj sağlayacağı açıktır. Bunun yanısıra Bayer sürecinde elde edilen alüminyum hidroksitin ( $Al(OH)_3$ ) kalsinasyonu ve çöktürülmesi, asit liçi sonucu elde edilen  $AlCl_3$ 'e göre daha kolay olmaktadır. Ayrıca asidik süreçlerin uygulandığı liç işleminde kullanılan asitler şiddetli korozyona neden olmaktadır. Oysa alkali liç işlemlerinde bu türden sorunlarla karşılaşılmamaktadır (Habashi, 2017).

Kil minerallerinden alümina üretiminde araştırmacılar tarafından önerilen ve literatürde yaygın olarak bahsedilen başlıca dört işlem basamağı vardır (Şekil 2.4).



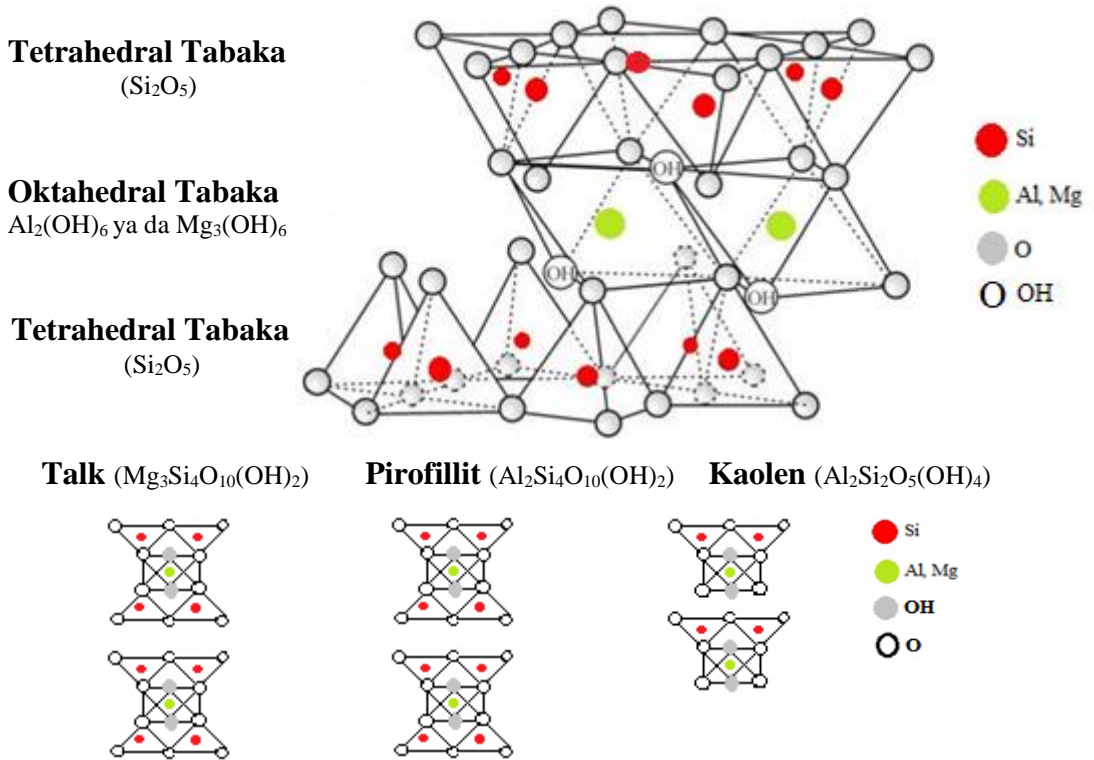
Şekil 2.4. Kil minerallerinden alümina üretimi genel akış şeması (Habashi, 1999)

Bunlar; (1) Bir ön işlem uygulanarak (çoğunlukla kalsinasyon) cevherdeki özellikle kil mineralleri aktifleştirilir, (2) Kalsine edilmiş cevher uygun bir asitle liç yapılır, (3) Liç işlemiyle elde edilen alüminyumlu çözeltiden alüminyum tuzu

çöktürülür, (4) Çöktürmeyle elde edilen alüminyum tuzu kavurma işlemiyle alüminaya dönüştürülür. Bu temel işlem aşamalarının her biri aşağıda ayrı bir başlık altında ele alınıp ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.

### 2.2.1. Kil Minerallerinin Asidik Ortamda Çözünme Mekanizması

Kil mineralleri düşük çözünürlükleri ve yavaş çözümleriyle tanınırlar. İşte bu nedenle, diğer tüm alüminyum silikatlar gibi onlar da hem gevşek sedimanlar hem de tabakalı olmayan kayalar üzerinde gelişen yüzeylerde oldukça bol bulunurlar (Sokolova, 2013). Kil minerallerinin kristal kafesindeki en kuvvetli bağ (kısmen kovalent, kısmen iyonik), tetrahedral tabakayı oluşturan Si ve O iyonları arasındaki bağıdır. Şekil 2.5’de, pirofillitin de üyesi olduğu üç tabakalı (2:1) ve iki tabakalı (1:1) kil minerallerinden fillosilikat sınıfı minerallerin tipik kafes yapısı verilmektedir.

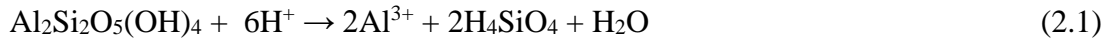


Şekil 2.5. Üç tabakalı (2:1) fillosilikat sınıfı kil minerallerinin tipik kafes yapısı

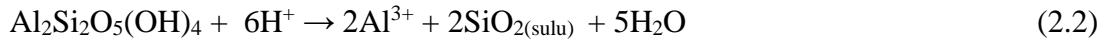
Al-O bağları, Si-O bağlarından daha iyonik karakterli olduklarından dolayı, daha az kuvvetlidir (Sokolova, 2013). Bunun sonucunda, kil minerallerinin çözünmesinde silisyuma göre alüminyumun baskın taşınması ve bir silisyum birikmesi gözlenir. Alüminyum silikat mineralleri, yüksek sıcaklıkta derişik asit

çözeltilerinde yavaşça çözünürler.  $H^+$  iyonları, Al-O bağlarına etki ederek  $Al^{3+}$  iyonları  $H^+$  iyonlarıyla yer değiştirirler ve oksijen atomuna tutunurlar. Bu arada, sıcak asit çözeltilerinde kararlı olmayan ortosilik asit ( $Si(OH)_4$  ya da  $H_4SiO_4$ ) grupları oluşur. Bunlar da polimerleşir ve silika jeli halinde çökerler (Habashi, 1999). Aşağıda kaolinit ve talkın asidik çözeltilerdeki çözünme mekanizmaları ayrıntılı olarak incelenerek, benzer kristal yapıya sahip pirofillitin çözünme mekanizmasına yaklaşım yapılmıştır.

Kaolinit ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) dioktahedral<sup>1</sup> tabakalı yapıda (bir tetrahedral tabaka ve bir oktahedral tabaka) sulu bir alüminyum silikat mineralidir. Kaolinitin asidik koşullar altında çözünme tepkimesi, birçok araştırmacı tarafından da kabul edildiği gibi (Kittrick, 1969; Oelkers ve Schott, 1995; Ganor vd., 1995; Huertas vd., 1998; Huertas vd., 1999; Cama vd., 2002) aşağıdaki biçimde,



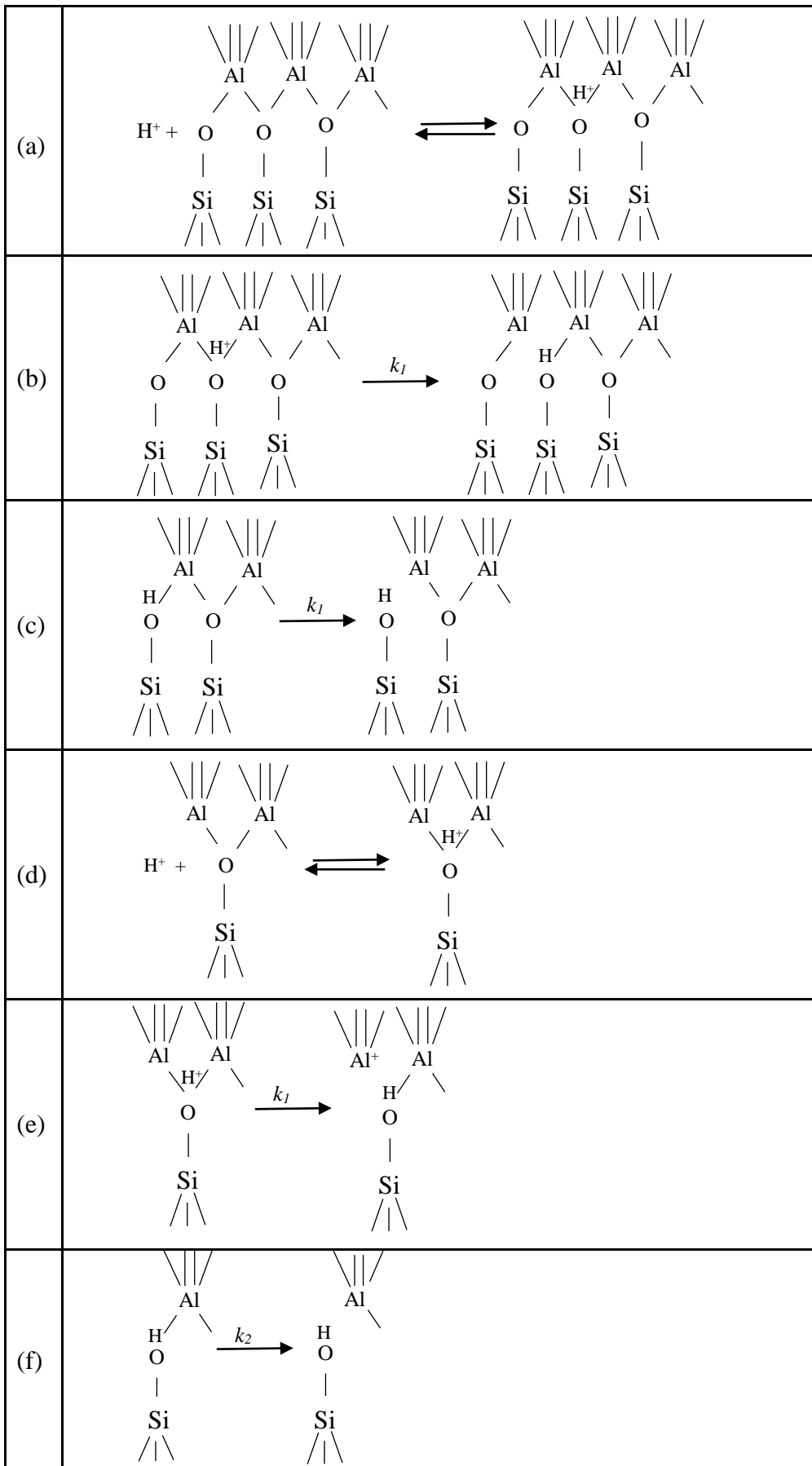
veya  $H_4SiO_4$ ,  $SiO_2$ 'nin çözeltilde sulu türü olarak aşağıdaki biçimde gerçekleşir.

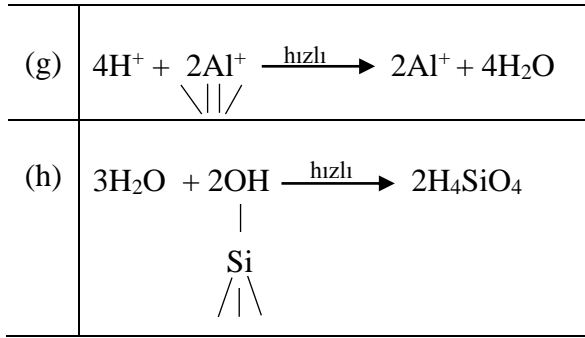


Burada  $SiO_{2(sulu)}$  türü, çözünmüş toplam Si'den çok  $H_4SiO_4$  (ortosilik asit) sulu türlerini temsil etmektedir (Saldi vd., 2007). Asidik çözeltiler içerisindeki kaolinit yapısında,  $H_4SiO_4$  ve hidrate  $Al^{3+}$  açığa çıkmasına yol açacak olan gerçek bağ-koparan ve bağ-oluşturan mekanizmalar üzerine Ganor vd., (1995) çalışmışlardır. Ganor vd., (1995) tarafından önerilen mekanizmanın aşamaları ayrıntılı olarak aşağıda gösterilmektedir.

---

<sup>1</sup> **Dioktahedral** tabakalı silikatlarda her bir O veya OH iyonu, genelde  $Al^{3+}$  gibi, üç değerlikli 2 tane katyon tarafından çevrelenmiştir.

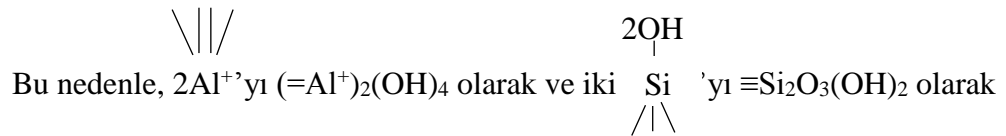




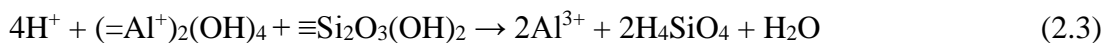
Ganor vd., (1995) yaptıkları çalışmaya göre, kaolinitteki bir oktahedralden çözeltiye bir Al geçebilmesi için, iki Al-O-Si bağının ve dört Al-OH-Al bağının kırılması; bunun yanında tetrahedraldan bir Si geçebilmesi için de bir Al-O-Si bağının ve üç Si-O-Si bağının kopması gerektiğini açıklamaktadır. Hidrojen iyonunun aracılık ettiği ve peş peşe ve yavaş gerçekleşen bir dizi hidroliz aşamasının bulunduğu bir tepkime mekanizması kabul edilmektedir. Böylece, Al ve Si çözünmesi, onları yüzeyde tutan kovalent bağların art arda kırılmasından sonra meydana gelir. Bu mekanizmada Al-O-Si bağlarının kopması çözünme hızını belirleyen aşamalar olarak kabul edilmektedir. Al-O-Si bağları kırıldıktan sonra, diğer Al-OH-Al ve Si-O-Si bağları, çözeltiye  $\text{Al}^{3+}$  ve  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  geçişine yol açacak biçimde, çok daha hızlı biçimde kırılırlar.

Bağın kısa-mesafeli doğasına bağlı olarak, (a) aşaması (d) aşamasına, (b) aşaması (e) aşamasına ve (c) aşaması da (f) aşamasına eş değer olmaktadır. Yukarıda açık bir şekilde gösterildiği gibi, proton ( $\text{H}^+$ ) adsorpsiyonu (a ve d aşamaları) ve Al-O-Si bağlarının kırılması (b, c, e, f aşamaları), kaolinit yapısındaki iki tabakanın açılmasına (unzipping) yol açacak şekilde mineral yüzeyinde defalarca tekrarlanır. Al-O-Si bağlarının kırılmasını Al ve Si'nin çözeltiye hızlıca geçişi izler.

Kaolinit yüzeyindeki her Al, dört OH'ı dört diğer Al ile paylaşmaktayken ve ortalama iki OH'a sahipken, her Si üç oksijeni üç diğer Si ile paylaşır ve ortalama 1,5 oksijene sahiptir.



göstererek (g ve h) tepkimesi aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir (Eşitlik 2.3).



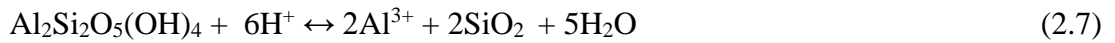
Çözünme tepkimeleri olarak (a)'dan (h)'ye kadar verilen tepkimelere göre iki Al ve iki Si'nin çözültüye geçmesi için altı tane proton (H<sup>+</sup>) gerekir. İki tane proton, dört tane Al-O-Si bağlarının yavaş kırılması (aşamalar a-f) için, ve diğer dört tanesi de Al-OH-Al bağlarının hızlı kırılması (aşama g) için harcanır. Sonuç olarak, kaolinitin çözünme hızı, asidik çözültüdeki protonların adsorplanmış derişimine olan doğrusal bağımlılığı, adsorplanmış bir H<sup>+</sup> iyonu varlığında Al-O-Si eklemlerinin sıralı olarak kırılmasını içeren bir tepkime dizisinin meydana gelmesiyle açıklanmaktadır (Ganor vd., 1995; Cama vd., 2002). Bununla birlikte, kaolinit gibi alüminyum silikat minerallerinin çözünürlük dengesi hesaplamalarının yapılmasının, Al<sup>3+</sup> iyonlarının OH<sup>-</sup> iyonlarıyla kompleks iyonlar oluşturmak üzere hidrolize olmalarından dolayı oldukça zor olduğu belirtilmektedir (Krauskopf ve Bird, 1995). Bu karmaşıkların en önemlileri Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> ve Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>'tür.



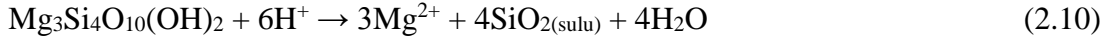
Çözültüdeki alüminyumun toplam hesaplanabilen derişimi ( $m_{\text{Al, toplam}}$ ) aşağıdaki gibi verilir:

$$m_{\text{Al, toplam}} = m_{(\text{Al}^{3+})} + m_{(\text{Al}(\text{OH})_2^+)} + m_{(\text{Al}(\text{OH})_4^-)} \quad (2.6)$$

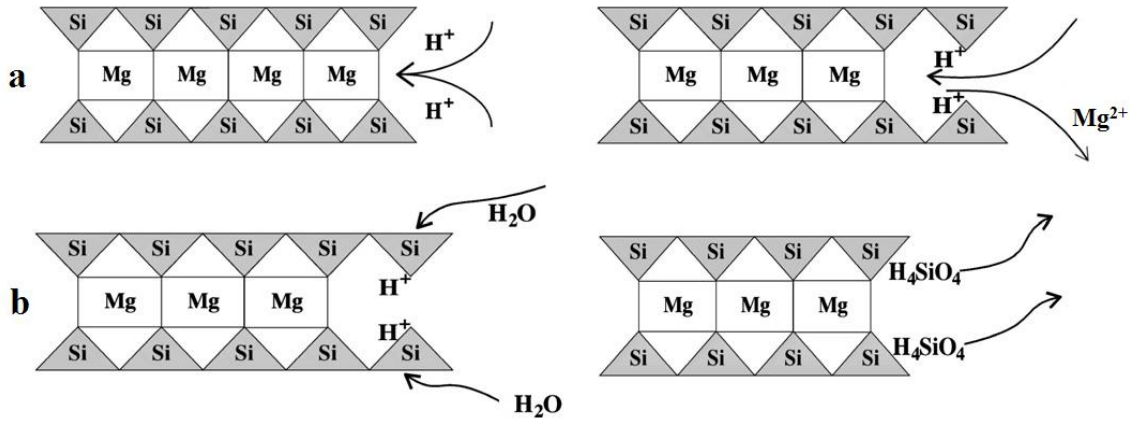
Böylece, kaolinit ve sulu çözültü arasındaki çözünürlük dengesi aşağıdaki üç tepkimeyle tanımlanır (Krauskopf ve Bird, 1995):



Pirofillit yapısına daha fazla benzediği için talk ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) mineralinin de asitte çözünme mekanizmasından söz etmekte yarar vardır. Trioktahedral<sup>2</sup> tabakalı (iki tane tetrahedral tabaka arasında bir oktahedral tabaka, TOT) bir fillosilikat kil minerali olan talk yapısında, iki tetrahedral arasındaki oktahedralde  $Al^{3+}$  yerine  $Mg^{2+}$  yer almaktadır. Talk için, asidik çözeltilerdeki çözünme tepkimesi aşağıdaki gibi verilmektedir (Saldi vd., 2007).



Bir kez daha belirtmek gerekir ki, burada  $SiO_{2(sulu)}$ , çözülmüş toplam Si'den çok  $H_4SiO_4$  sulu türlerini temsil etmektedir. Talk çözünme mekanizması Şekil 2.6'da görüldüğü gibi gerçekleşir (Saldi vd., 2007).



Şekil 2.6. Talkın temsili çözünme mekanizması

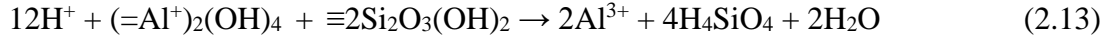
a) Çözünme, kenar pozisyonlardaki Mg atomlarının  $2H^+$  iyonlarıyla yer değiştirme tepkimeleri ile göreceli olarak hızlı biçimde uzaklaşmasıyla başlamaktadır. Bu yer değiştirme tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir (Oelkers ve Schott, 2001):



<sup>2</sup> **Trioktahedral** tabakalı silikatlarda her bir O veya OH iyonu,  $Mg^{2+}$  veya  $Fe^{2+}$  gibi iki değerlikli 3 tane katyon tarafından çevrelenmiştir.

b) Eşitlik 2.11'deki talk yapısındaki =Mg oktahedraldaki Mg atomudur. Eşitlik 2.12'deki tepkime silika tetraeder yapısının çözünme tepkimesini, ortosilik asit ( $H_4SiO_4$ ) oluşumunu göstermektedir (Saldi vd., 2007).

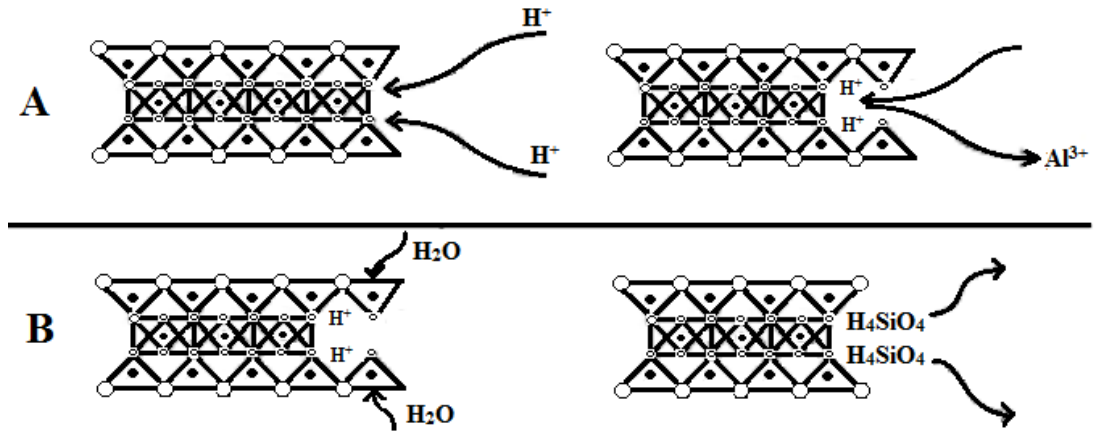
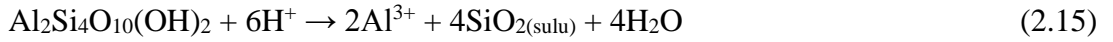
Talkın çözünme mekanizmasıyla benzer temellere dayalı olarak, pirofillit için asidik çözeltilerde çözünme tepkimesi ve temsili çözünme mekanizması Şekil 2.7'deki gibi önerilmektedir.



veya



veya daha sadeleştirilmiş olarak,



Şekil 2.7. Pirofillitin temsili çözünme mekanizması

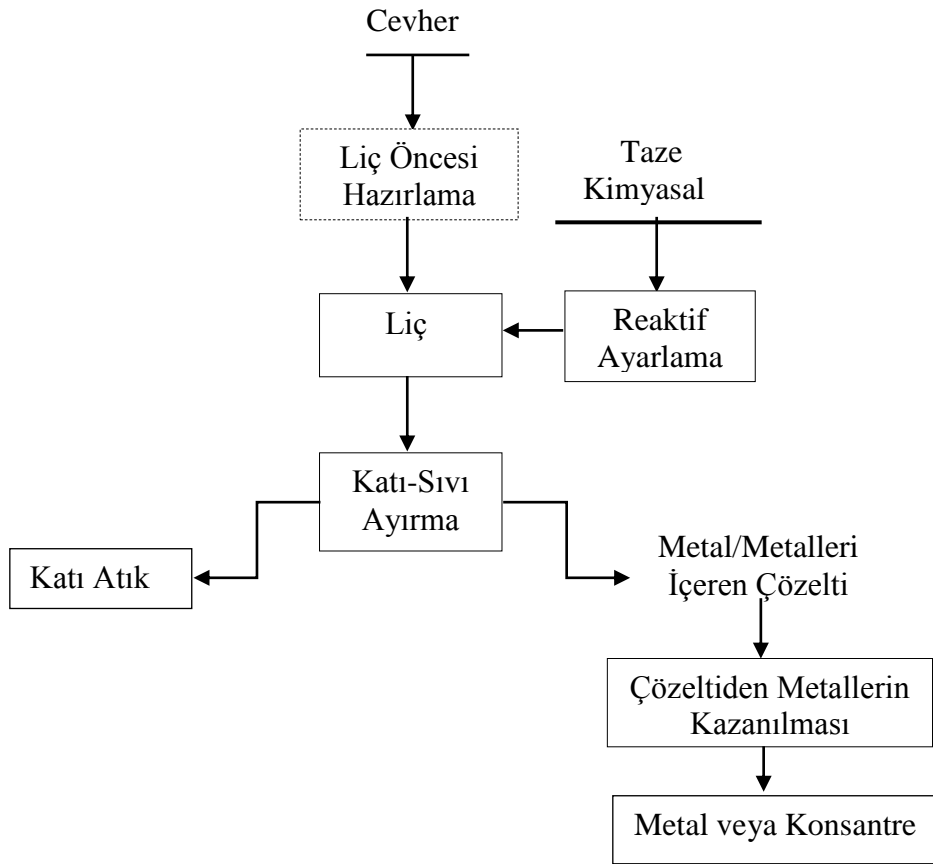
**A.** Kenar pozisyonlardaki Al atomlarının  $2H^+$  iyonlarıyla yer değiştirmesini **B.** Silika tetraeder yapısının çözünme tepkimesini göstermektedir.

Kil tabakalarının kimyasal bileşiminin çözünme üzerindeki etkisi smektit grubu minerallerde, örneğin montmorillonit  $[(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2.nH_2O]$  ve nontronit  $[(Na_{0,3}Fe_2(Si,Al)_4O_{10})(OH)_2.nH_2O]$  oldukça ayrıntılı biçimde gösterilmiştir (Komadel vd., 1996; Pentrak vd., 2010). Oktahedral tabakalardaki  $Al^{3+}$  ile  $Fe^{3+}$  ve/veya  $Mg^{2+}$ 'nin yer değiştirmesi smektitlerin hem HCl hem de  $H_2SO_4$ 'teki çözünme hızını artırır. Protonlar yapıya yalnızca tanecik kenarlarından değil, ara tabakalardan da girebilir. Şişmeyen ara tabakaların artan içeriğiyle kil mineralinin HCl

çözeltisindeki çözünme hızının azaldığı (Steudel vd., 2009a), şişmeyen kil mineral yapılarının 80 °C’de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde alterasyonunun, her mineralin kendi karakteri, kimyasal bileşimi ve başlangıç tanecik boyutu ile kontrol edildiği bildirilmektedir (Steudel vd., 2009b).

### 2.2.2. Kil Minerallerinin Asidik Liçi

Cevher içindeki değerli metal veya metal gruplarının, kimyasal çözünürlük farklarından yararlanılarak, uygun bir çözücü içinde seçimli olarak çözündürülmesi ve kazanılması işlemine liç denilmektedir (Önal, 1985). Liç işlemi genel akış şeması Şekil 2.8’de verilmiştir.



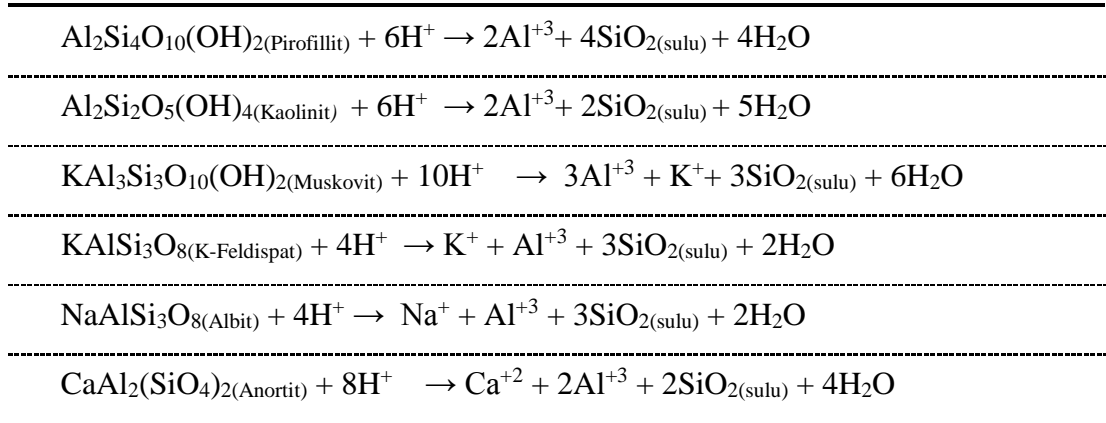
Şekil 2.8. Liç işlemi genel akış şeması (Önal, 1985)

Liç işleminde en önemli faktörler; seçimlilik, hız ve etkin bir çözünmedir. Liç işleminin seçimli olması, cevher bünyesinde yer alan kıymetli minerallerin gang minerallerine kıyasla seçilerek çözeltilmeye alınması anlamını taşır. Liç işleminin hızı ise tesis hacmini belirlemede önemli bir faktördür. Çözünmenin etkinliği ise yüksek verimlerde metal ya da metal gruplarının çözeltilmeye alınması anlamına gelmektedir.

Kil minerallerinin çözünmesine etki eden değişkenler: (1) sıcaklık, zaman, kullanılan asitin türü ve derişimi, kil/asit oranı, çözeltilerin karıştırılması ve karıştırma hızı (2) kil türü, baskın mineral ve kimyasal bileşimi (3) tane boyu ve ara tabakaların şişme özellikleridir.

Genel olarak silikatlar, alkali çözeltilerde kimyasal tepkimeye girerler. Ancak, hidratlı kompleks silikatlı bileşiklerin çökmesi nedeniyle çözeltileri kararsızdır (Habashi, 1999). Bu nedenle silikatlı minerallerin liçinde alkali çözücüler tercih edilmemektedir. Bununla birlikte, pek çok silikatlı mineral HF dışında pek çok asitte çözünmez. Bu tür mineralleri daha kolay çözünür duruma getirmek için liç işleminden önce cevherin ya kalsinasyon işlemiyle (termal aktivasyon) ya da aşırı öğütme (mekanik aktivasyon) gibi işlemlerle aktifleştirilmesi gerekmektedir. Çizelge 2.4’de farklı alümina silikatların asitte çözünme reaksiyonları verilmiştir.

Çizelge 2.4. Alümina silikat yapıları minerallerin asidik çözeltilerde çözünme reaksiyonları



Killerin liçi için  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Daniels ve Muzenda, 2012),  $\text{HNO}_3$  (Dewey, 1981),  $\text{HCl}$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (Redlich vd., 1946) gibi inorganik asitlerin kullanımı yaygındır. Bu asitlerden hangisinin kullanılacağı kilin tepkime yeteneğinden çok, asit maliyetleriyle belirlenir. Liç sürecinde kullanılan çözücünün geri kazanım verimi maliyetleri doğrudan belirlediğinden killerin liçinde kullanılan asitin geri kazanımı da temel alınabilir. Çizelge 2.5’de kaolinitin farklı asitlerde liç maliyetlerinin karşılaştırılmasını göstermektedir.

Çizelge 2.5. Kaolinitin farklı asitlerde liç maliyetlerinin karşılaştırılması (Habashi, 1999)

Liç için kullanılan asit türü	Asit maliyeti	Çöktürülen tuz	Bozuşması için gereken enerji
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Düşük	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Yüksek
HCl	Orta	AlCl <sub>3</sub>	Orta
HNO <sub>3</sub>	Yüksek	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Düşük

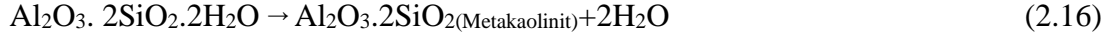
Liç için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılırsa ve alüminyum sülfat kristallendirilmişse, asit maliyeti düşük, ancak sülfatın oksite bozuşma (dekompozisyon) maliyeti, kavurmanın yüksek sıcaklıklarda yapılması gerekliliğinden dolayı yüksek olmaktadır. Öte yandan liç için HNO<sub>3</sub> kullanıldığında ve alüminyum nitrat kristallendirilirse asit maliyeti yüksek fakat bozuşma maliyeti düşük olmaktadır. HCl ile liç ve alüminyum klorürün bozuşma maliyetleri, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> maliyetlerinin arasında kalmaktadır. Al-Zahrani ve Abdul-Majid (2006), hidroklorik asitte liç işleminin titanyum oksitlerin çözünmemesi ve demirin kolay uzaklaştırılabilirliği nedeniyle diğer asitlere göre daha kullanışlı olduğunu belirtmektedir.

### 2.2.3. Termal Aktivasyon

Bazı maddeler ısıtıldıklarında, özellikle sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, yapılarındaki bazı bileşenler, gazlaşarak maddeden uzaklaşır. Buna en güzel örnek kireç taşı olup (CaCO<sub>3</sub>) yaklaşık 900 °C sıcaklıkta katı CaO ve gaz CO<sub>2</sub> bileşenlerine ayrılarak bozuşmaktadır. Kil grubu mineraller gibi yapılarında kristal suyu bulduran mineraller de ısıtıldıklarında, bu suyun bir kısmını veya tamamını kaybederler. Bu işlem literatürde “dehidratasyon” veya “kalsinasyon” olarak tanımlanmaktadır. Dehidratasyonun tamamlanmasının ardından, nispeten daha yüksek sıcaklıklarda kristal yapıya bağlı olan hidroksil grupları da (OH) yapıdan uzaklaşmaktadır. Bu duruma da “dehidroksilasyon” adı verilmektedir.

Kaolinit, kimyasal olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O bileşimine sahip olup kaolen grubu kil minerallerindendir. Kaolinit; 500-600 °C’de 2 mol kristal suyu uzaklaşır ve metakaolinite dönüşür. Bu sırada oluşan metakaolinit, reaksiyonlara karşı ilgili bir

bileşik olduğundan 850 °C'nin üzerinde kuvvetli ekzotermik tepkime sonucu mullit ve kristobalite ayrılarak dönüşür (Arcasoy, 1983).



Pirofillit ise yaklaşık 500-800 °C sıcaklık aralığında kalsine edildiğinde tabakalar arasında açılmalar, kaymalar, kristal yapıdaki farklılaşmalar meydana gelmektedir. 800 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise çeşitli faz değişimleri, amorflaşma, yeniden kristallenme gibi önemli değişimlere uğramaktadır. Pirofillit mineralinin termal dönüşüm aşamaları Zhang ve Wang (1998) tarafından genel olarak 4 evrede özetlenmiş ve Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Pirofillit mineralinin termal dönüşüm aşamaları (Zhang ve Wang, 1998)

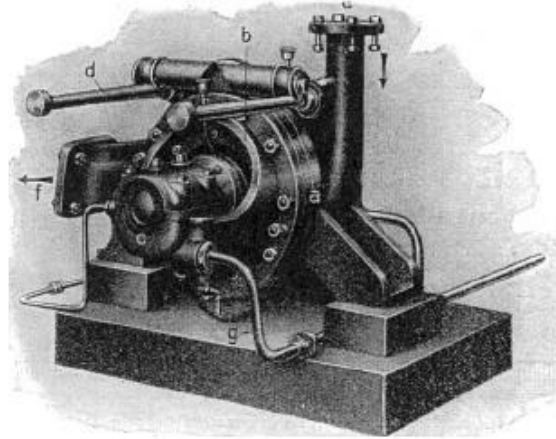
Sıcaklık Evreleri, °C	Termal Dönüşüm Evreleri
< 450 °C	Yüzey, gözenek ve adsorplanmış suyun uzaklaşması
500 °C < T < 900 °C	Dehidratasyon ve Dehidroksilasyon $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$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

Özetle, termal bozunma reaksiyonları sırasında killerin kimyasal ve mineralojik yapılarında birtakım değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimler, termal bozunma reaksiyonları sırasında oluşan su buharının yapıyı terk etmesi sırasında (su buharının kısmi basıncı etkisiyle) tabakalarda açılmalara, çok sayıda mikro ve sonuçta daha gözenekli bir yapı oluşmasına neden olur. Ortaya çıkan bu yeni durum termal aktivasyon olarak adlandırılmaktadır. Böylece termal işlem uygulanmış pirofillit cevheri kimyasal olarak daha aktif hale getirilmiş olmaktadır. Kimyasal olarak daha aktif hale gelen cevher, liç işleminde kullanıldığında çözünme reaksiyonlarının hızlanması beklenmektedir.

## 2.2.4. Mekanik Aktivasyon

### 2.2.4.1. Mekanokimyanın gelişme süreci

Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerdeki kimyasal ve fizikokimyasal değişimlerle ilgilenmektedir. Nobel ödüllü bilim adamı Ostwald, mekanokimya terimini 1887 yılında ilk defa kullanmış ve mekanokimyayı, termokimya, elektrokimya ve fotokimya gibi fiziksel kimyanın bir parçası olarak ortaya koymuştur. Ayrıca Ostwald kolloidal değirmeni geliştirmiş ve 1928’de Pierce tarafından yayınlanmıştır (Şekil 2.9). Bu yayında yazar mekanokimyayı “*Fiziksel kimya prensiplerinin kullanımını kapsayan yeni mekanik dağılım (mekanik dispersiyon) bilimi*” olarak tarif etmiştir. Mekaniksel yollarla dağılım, deflokülasyon olduğu veya hemen hemen kolloidal dağılım meydana geldiği için mekanokimya terimini kullandığını ifade etmiştir.



Şekil 2.9. Yaş öğütme için kolloidal değirmen (Pierce, 1928)

İnsanoğlu tarafından sürtünme yoluyla ateşi elde etme benzeri birçok teşebbüs günümüze kadar gelmiş, ancak kimyasal reaksiyonların mekaniksel yollarla başlatılabileceği konusundaki aydınlatıcı bilgiler 1986’da Boldyrev tarafından ortaya konmuştur. Diğer taraftan mekanokimyanın tarihi oldukça eski zamanlara dayanmaktadır. Sülfürlü cevherlerin mekanokimyasal işlemi antik çağa kadar gitmektedir. Theophrastus of Eresus, Aristo’nun bir öğrencisiydi ve M.Ö. 322’den ölene kadar Atina’daki Lyceum’da çalışmıştır. Eresus’un “On Stones veya De Lapidibus” adlı kitabı mineraller üzerine yazılmış ilk bilimsel kitaptır. Bu kitapta

“Doğal zinober (HgS) sirke ile bir bakır havanda, bakır havan tokmağı kullanılarak sürtülmüş ve sıvı metal oluşmuştur.” cümlesi bulunmaktadır. Bu ilk tarif edilen mekanokimyasal redüksiyon reaksiyonu aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

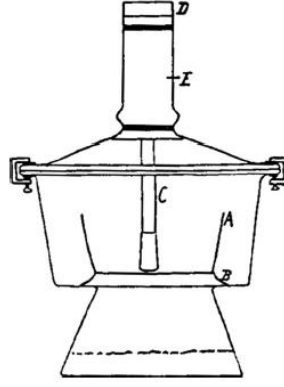


Agricola ise, 1546-1556 yıllarında mekaniksel hareketin etkisi altındaki kimyasal reaksiyonlara örnekler ortaya koymuştur. 17. yüzyılda Bacon adlı bilim insanının aktif katıları hazırlamak için ortaya koyduğu prosedürlerden birisi de öğütme olmuştur (Baláž, 2008). İngiliz fizikçi Faraday, 19. yüzyılda mekaniksel işleme bazı hidratlı tuzları dehidratize etmiştir. 1827'deki ilk kitabında yirmi sayfalık bölümü havanlara ve boyut küçültmeye ayırmıştır. Mekanokimyasal işleme ilgili en belirgin çalışması 1820'de yayınlanmıştır. Bu çalışmasında gümüş klorürü dekompoze etmiş ve reaksiyon aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.



Havanda öğütme deneylerini Sn, Cu ve Fe metalleriyle tekrarlamıştır. Faraday'ın tanımlamasına göre, gümüş klorürle çinko arasındaki reaksiyon hızlı ve oldukça ekzotermik olup mekanokimyasal olarak teşvik edilmiş kendi kendine devam eden bir reaksiyondur. Amerikalı kimyacı Parker ve Lea öğütme yöntemiyle katı-katı reaksiyonu üzerine çalışmalar yapmış ve ilk mekanokimyasal reaktörü tasarlamıştır (Şekil 2.10). 5-30 dakika öğütme boyunca sodanın dönüşümü gerçekleşmiş ve Eşitlik 2.20'de kimyasal reaksiyonu verilmiştir.





Şekil 2.10. İlk mekanokimyasal reaktör, A: havan, B: demir halka, C: havan tokmağı, D: tutamaç, E: kauçuk boru (Parker, 1914)

#### 2.2.4.2. Katıların mekanik aktivasyonu

Mekanik aktivasyon terimi, değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir süreç olarak tanımlanmıştır (Smékal, 1942). Aktivasyon işlemi, bileşim veya yapıda bir kimyasal değişim sağlarsa bu bir mekanokimyasal reaksiyon olarak kabul edilmektedir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu hızlandırır ancak bu reaksiyonun sürecine (gerçekleşme düzenine) etki etmemektedir.

Juhász (1974, 1985) mekanik aktivasyon etkisi altındaki süreçleri, birincil ve ikincil olmak üzere ikiye ayrılabilirliğini ifade etmiştir. Buna göre, birincil süreçler (iç ve yüzey enerjisinin artması, yüzey alanının artması, mineralin kohezyon enerjisinin azalması gibi) genellikle mineralin reaktifliğini artırır. İkincil süreçler (aglomerasyon, yüzesoğurum, yeniden kristallenme gibi) ise öğütme sırasında kendiliğinden oluşur, hatta öğütme tamamlandıktan sonra bile ortaya çıkabilir (Juhász 1974, 1985, 1998a; Juhász ve Kolláth 1993).

Butyagin (1973) ise, mekanik enerji etkisi altında kalmış minerallerin davranışını; yapısal düzensizlik, yapısal rahatlama, yapısal hareketlilik durumları ile açıklamaktadır (Butyagin, 1973). Gerçek koşullar altında, bir mineralin reaktifliğini bu üç etkenin hepsi de kendiliğinden etkilemektedir. Bu davranış biçimlerinin sonucu olarak mekanik olarak aktive edilmiş minerallerde genelde aşağıdaki değişimler gözlenmektedir:

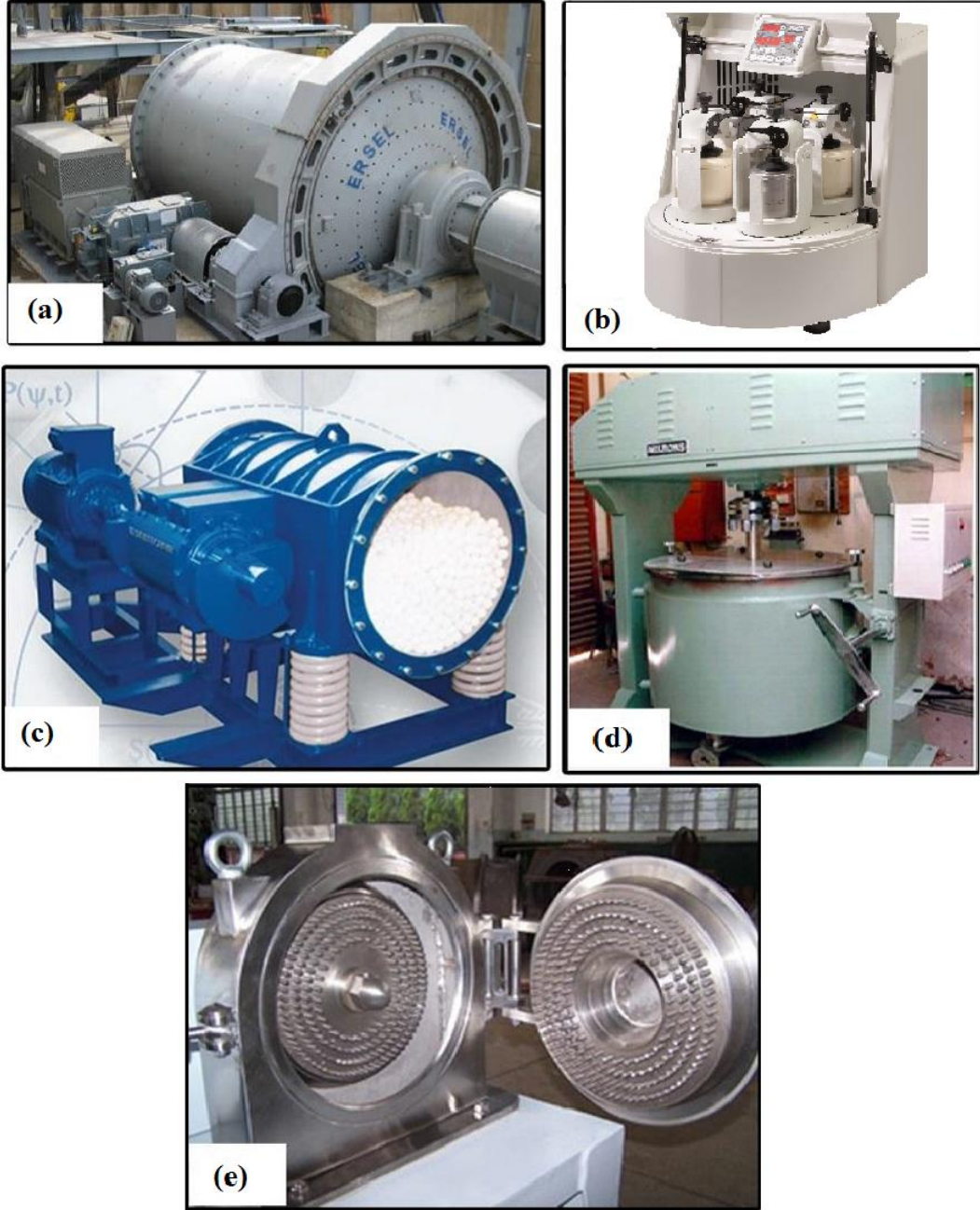
- Parçalanma ve kırılma, yeni yüzeylerin oluşumu, yüzey alanının artması, yüzeysel agregasyon ve yüzeysel oksitlenme,

- Malzeme aşınması ve katı taneleri arasında malzeme geçişleri,
- Kristal yapısının düzensizleşmesi (kafes düzensizlikleri) ve plastik deformasyon, noktasal kusurlar, çizgisel kusurlar, elektron kusurları ve amorflaşma gibi çeşitli kafes kusurlarının ortaya çıkmasıdır. Buna bağlı olarak dislokasyon yoğunluğunun, kafes gerilmesinin artması ve kristalit boyunun azalması,
- Polimorfik minerallerde,  $\alpha$  yapıdan  $\beta$  yapıya dönüşüm gibi faz geçişleri,
- Foton, elektron ve kafes bileşenlerinin emisyonu,
- Kafes titreşimlerinin uyarılması ya da tetiklenmesi ve katının yerel olarak ısınması,
- Elektrostatik yüklenme ve boşalma,
- Manyetik özellikler ve duyarlılık değişimi,
- Kimyasal tepkimeler, bozulma, iyonik değişimler, oksitlenme-yükseltgenme, karmaşık oluşumu vb.

#### **2.2.4.3. Mekanik aktivasyon için kullanılan ekipmanlar**

Mekanik aktivasyon için kullanılan ekipmanlar değirmenlerdir. Ancak, geleneksel aktarılan ortam değirmenleri, sağlanan enerjinin çoğunluğunu değirmen gövdesini ve öğütme ortamını döndürmek üzere tükettiğinden mekanik aktivasyon için elverişli değildirler (Wang ve Forssberg, 2007). Ayrıca bunlarda kullanılan bilyeler, çarpma enerjisini yeterince aktarabilecek kadar küçük çaplarda değildir. Düşük hızlarda dönen bir değirmende büyük çaplı öğütme ortamı başlıca çarpma ve aşındırma gerilimi oluşturmaktadır. Bu da mekanik aktivasyon sağlayacak durumları ortaya çıkarmak için yeterli değildir.

Mekanik aktivasyon amacıyla, farklı ve değişik çalışma rejimlerine (sıkıştırma, çarpma, kesme) sahip gezegensel (planetary) değirmen, eksantrik titreşimli değirmen (eccentric vibrating) ve karıştırılmalı ortam (stirring media) değirmeni gibi enerji verimi yüksek değirmenler kullanılmaktadır. Bu değirmenlerden endüstriyel olarak kullanılanları Şekil 2.11’de verilmiştir.

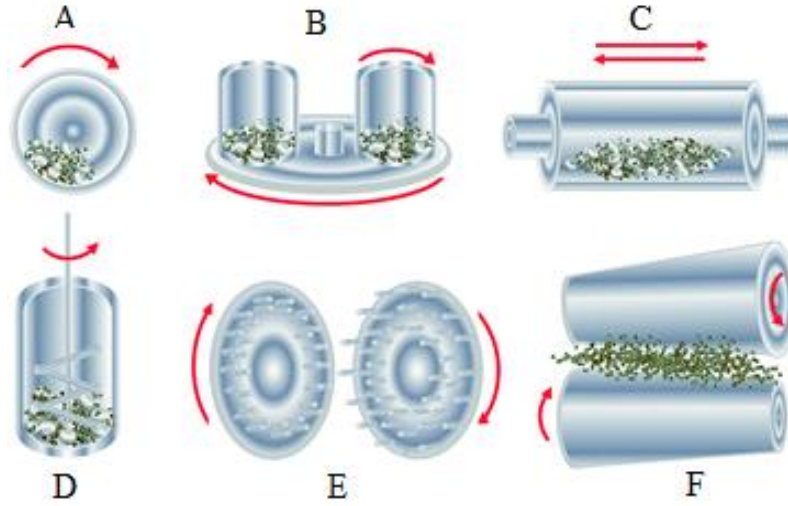


Şekil 2.11. Mekanik aktivasyon amacı ile kullanılan değirmenler (a) Döner tamburlu değirmen, (b) Gezegenel değirmen, (c) Titreşimli değirmen, (d) Karıştırırmalı değirmen, (e) Milli değirmen

Bu değirmelerde oluşan gerilme türleri şunlardır:

- S1 – Basınç gerilmesi,
- S2 – Makaslama gerilmesi,
- S3 – Darbe (vurma) gerilmesi,
- S4 – Darbe (çarpişma) gerilmesi.

Özgül enerji tüketimini azaltan ve ürün kalitesini artıran yoğun-enerji aktarmalı değirmenlerden en sık kullanılanlarının çalışma prensibi ise Şekil 2.12’de özetlenmiştir.



Şekil 2.12. Yoğun enerji aktarmalı değirmen türleri (Parantez içerisinde, değirmende oluşan gerilme türleri verilmektedir) A: Bilyeli değirmen (S1-S4), B: Planeteri değirmen (S1-S4), C: Titreşimli bilyeli değirmen (S1- S4), D: Karıştırırmalı bilyeli değirmen (S1- S4), E: Milli Değirmen (S1-S2), F: Valsli Değirmen (S1-S3) (Boldyrev, 1986)

Bu değirmenlerde gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işlemini etkileyen çalışma değişkenlerinden başlıcaları şunlardır (Baláz, 2000):

- Değirmen türü (Gezegensel, titreşimli, karıştırırmalı, milli değirmen gibi),
- Öğütme ortamı çeşidi (bilye, çubuk ya da diğer şekiller),
- Öğütme ortamı malzemesi (alümina, çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, vb),
- Öğütme atmosferi (hava, inert gaz, indirgeyici gaz, vb),
- Öğütme biçimi (yaş, kuru),
- Ağırlıkça bilye-cevher oranı,
- Boyutça bilye-cevher oranı,
- Öğütme sıcaklığı,
- Değirmen hızı ve
- Öğütme süresi

Yoğun-enerji aktarmalı bir değirmende mekanik aktivasyon katıda bir gerilme (stres) bölgesi oluşturur. Stres gevşemesi: (1) Isı boşalması, (2) taneciklerin kırılğan çatlaklarının bir sonucu olarak yüzey alanında artış, (3) çeşitli yapısal kusurlar ve (4)

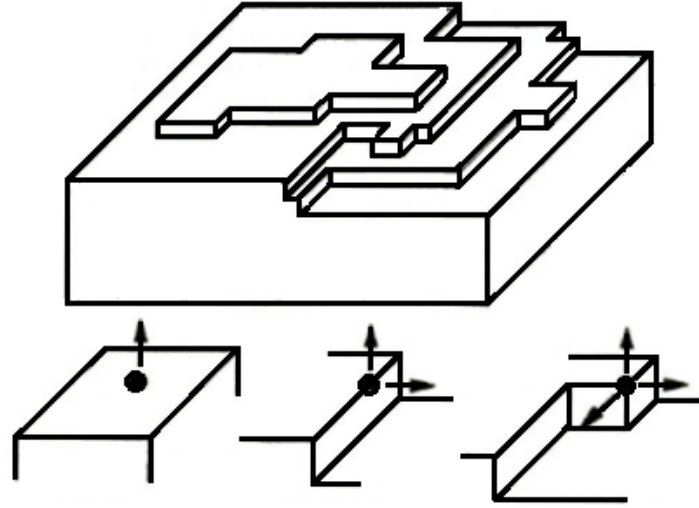
katıda kimyasal tepkimenin tetiklenmesi şeklinde kendini gösterir. Tüm gevşeme yolları, öğütülmekte olan mineralin reaktifliğinde değişime yol açar. Ortaya çıkan duruma, işte bu yüzden, mekanik aktivasyon denilmektedir (Boldyrev, 2000).

Mekanik aktivasyonda asıl amaç, malzemenin bir sonraki metalurjik işlemdeki davranış biçimini iyileştirmektir. Bu mekanik aktivasyon sonucu iyileşme, katı hal dönüşüm sıcaklığını ve sulu çözeltide tepkime sıcaklığını düşürmesi, çözünürlük miktarı ve hızında artış sağlaması ve suda çözünürlüğü fazla bileşiklerin hazırlanmasına elverişli olması, mekanik aktivasyonun sağladığı üstünlüklerinden bazılarıdır. Ayrıca, mekanik aktivasyonun uygulandığı tesislerde, tepkimelerin artık daha kısa sürelerde gerçekleştiği, daha basit ve daha ucuz reaktörler ya da fırınlar kullanıldığı bilinmektedir. Mevcut tesiste yapılan tek değişiklik, reaktör ya da fırından önce bir yoğun-enerji aktarmalı değirmen yerleştirilmesinden ibarettir.

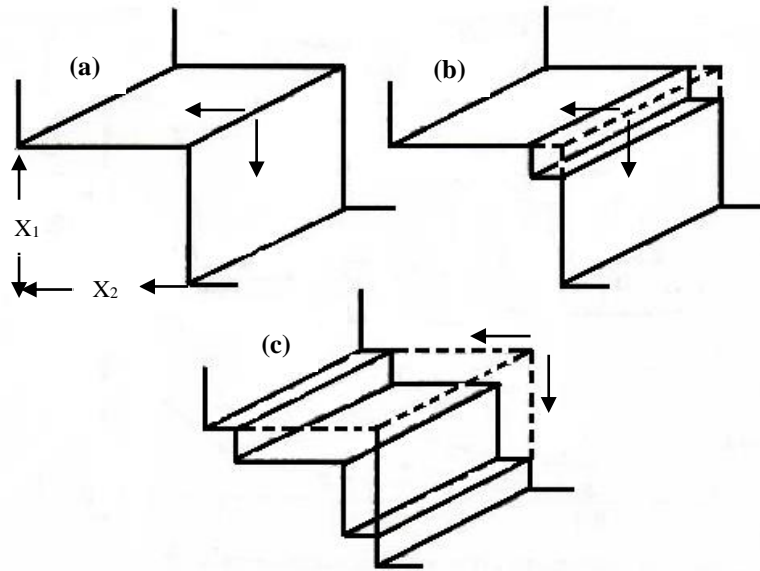
#### **2.2.4.4. Mekanik aktivasyonla minerallerin artan çözünmesi**

Minerallerin mekanik aktivasyonu, liç sırasında seçimli çözünme veriminin ve çözücünün etkinliğinin artmasını sağlayarak tepkime hızında artışa yol açmaktadır (Warris ve McCormick, 1997). Bu artış, özgül yüzey alanında ve yapısal düzensizlikte artışın (Baláz, 1996), mikrogerilimlerde artışın (Baláz, 2000), mineral kristallerinin amorflaşmasının (Tkáčová vd., 1993), mikrotopografik değişimlerin (Tromans ve Meech, 1999), çözünmeye daha yatkın yeni fazların oluşmasının (Welham ve Llewellyn, 1998; Welham, 2001) ve ısıl olarak indirgenmeye yatkınlığın (Welham, 2002; Pourghahramani ve Forssberg, 2007) bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Mekanik aktivasyon durumunda mineral, elden geçirileceği kalsinasyon (Şener, 2012), sinterleme kavurması (Göktaş, 2013) veya liç (Erdemoğlu, 2009) gibi bir metalurjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranacak ve bu durum sürecin sıcaklığını düşürecek ya da hızını artıracaktır. Bu sonuçlardan yararlanarak tepkime verimliliğini artırmak üzere, mekanik aktivasyonun endüstriyel olarak önemli mineraller üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çalışmaların artarak devam edeceği yorumu yapılmaktadır (Baláz, 2003; 2008; 2013).

Kristal yüzeyleri atomik olarak pürüzsüz değildir, çok fazla sayıda mikrotopografik özellikler içerirler. Bu özelliklerden en önemli olanları Şekil 2.13'de ve basamak uçlarında gerçekleşen çözünme ise Şekil 2.14'de gösterilmektedir.



Şekil 2.13. Mineral yüzeylerinin sırasıyla Teras-Basamak-Köşe yapısının şematik gösterimi (Tromans ve Meech, 1999)



Şekil 2.14. Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme (a) çözünme olan uç bölge, (b) basamak sayısının artması, (c) basamak artmasının devamı ve yeni basamak uçlarının oluşumu (Tromans ve Meech, 1999)

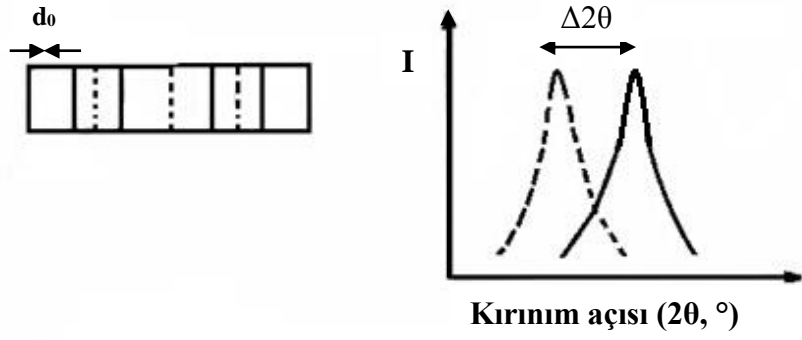
Şekil 2.14'den görüldüğü gibi mineralin yüzey yapısında atomik olarak düz bölgeler olarak kristalin teraslar, ayrıca basamak ve köşeler bulunmaktadır. Şekilde gösterilen oklar ise çözünme yönlerini göstermektedir. Özellikle basamakların yüksekliği tek atom boyutundan poli-atomik yani çok atom boyutlu yüksekliğe sahip olabilirler. Minerallerin öğütülmeleri, özellikle mekanik aktive edilmeleri sayesinde, mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması esnasında üretilen değişik boyutta

ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Bu durum mineralin çözünme yeteneğini arttırmaktadır.

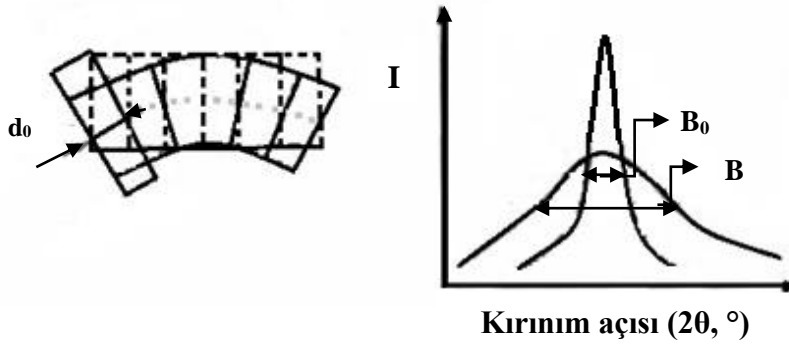
Yüzey mikroyapısı mekanik olarak aktive edilmiş partiküllerin çözünmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Diğer bir ifadeyle düz yüzeylere (teras bölgeleri) göre basamak uçlarında reaksiyon hızı daha fazladır. Bunun nedeninin tanelerde depolanan enerji ile amorf-polimorf dönüşümler olduğu ifade edilmiştir (Tromans ve Meech, 1999).

Pourghahramani ve Forssberg (2006), hematit üzerine yaptıkları çalışmada mekanik aktivasyonla sağlanan kristal yapısındaki değişimlerin X-ışını difraksiyon pikleri üzerindeki etkilerini ortaya koymuşlardır. Burada da pik boylarında kısalma, piklerde genişleme ve bir miktar pik kaymaları gözlenmiştir. Bu değişimler, Şekil 2.15'de gösterildiği gibi difraksiyon piklerinin kayması ve/veya genişlemesi şeklinde kendini göstermektedir.

Şekil 2.15'de görüleceği üzere, difraksiyon piklerindeki yer değişimi yapıda gerçekleşen uniform genlemenin (makro genleme) sonucu olarak gerçekleşirken piklerdeki genişleme üniform olmayan genlemelerin (mikro genleme) sonucu olarak gerçekleşmektedir. Mekanik aktive edilmiş malzemelerde plastik deformasyon ve kristal yapının düzensizleşmesi yani latis distorsiyonunun olduğu, ayrıca latis hataları ve amorflaşmanın meydana geldiği, yapıda dislokasyon yoğunluğunun arttığını ifade etmişlerdir. İdeal bir pikin düz bir çizgiden ibaret olduğunu (Şekil 2.16), ancak aletsel, kristal hataları ve latis genişlemesi nedeni ile difraksiyon pikinin boyunun kısalıp genişleme gösterdiğini ifade etmiştir.

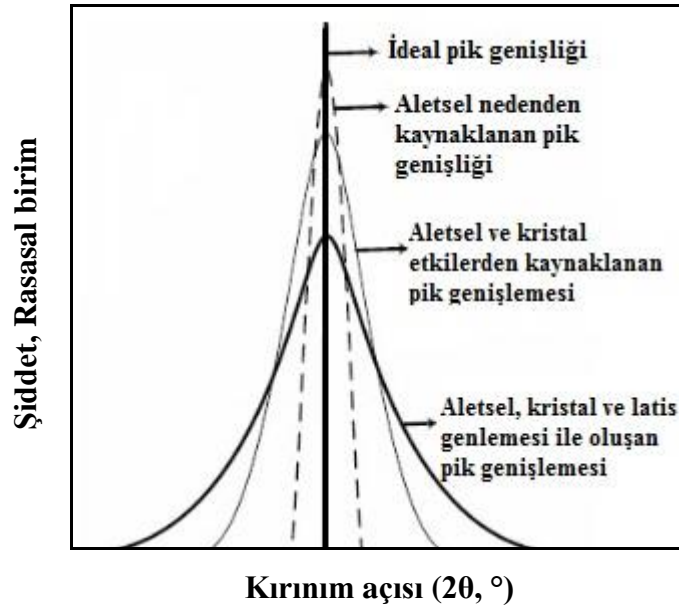


Üniform Genleme → Difraksiyon pikinin yer değişirmesi



Üniform Olmayan Genleme → Difraksiyon pikinin genişlemesi

Şekil 2.15. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi (Pourghahramani ve Forssberg, 2006)



Şekil 2.16. Difraksiyon pikinin genişlemesinin nedenleri (Pourghahramani ve Forssberg, 2006).

#### 2.2.4.5. Bazı kil minerallerinin mekanik aktivasyonu

Aşırı öğütmenin minerallerin özellikleri üzerine etkileri konusunda literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Bunlar içerisinde, kaolinit, talk ve pirofillitin aşırı öğütülmesiyle ortaya çıkan sonuçların tartışıldığı çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir.

Pérez-Rodríguez vd., (1988) pirofillitin uzun süreler kuru öğütülmesiyle yapısındaki değişimleri XRD, BET, SEM yöntemleri ile tanımlamışlardır. Öğütmenin ilk aşamalarında, delaminasyon, tabakaların bükülmesi ve kayması, tane boyunda aşırı küçülme ve böylece yüzey alanında yaklaşık 60 m<sup>2</sup>/g'a kadar artışın meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Çok uzun süre öğütme sonucu aglomerasyonlara bağlı olarak pirofillitin yüzey alanında azalma olduğu belirlenmiştir.

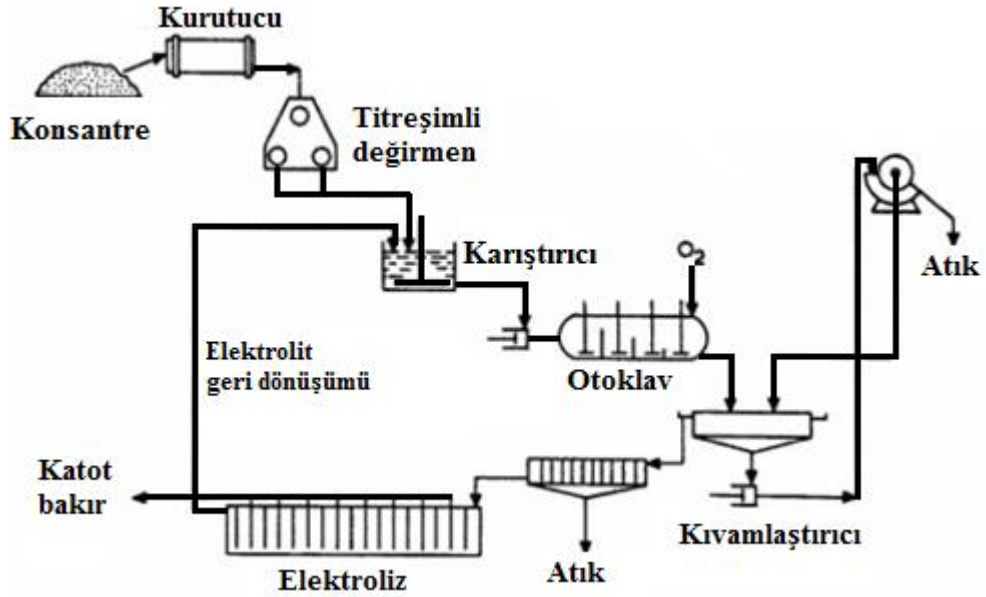
Tang vd., (2010) mekanik aktivasyonun kaolin artığı bir cevher üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmada, mekanik aktivasyon sonucu iğne şekilli kristallerin küreselleştiği, tane boyunun küçüldüğü, 4 saat öğütme sonunda tüvenan cevherin XRD kırınımlarının gözden kaybolduğunu gözlemişlerdir. Öğütülmemiş ve öğütülmüş kaolin artığının HCl liçi için aktivasyon enerjileri sırasıyla 27 kJ/mol ve 43 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Mekanik aktivasyonun kaolin artığının reaktifliğini artırdığı, liç sıcaklığı ve liç süresini düşürerek liç kinetiğini etkilediği yorumları yapılmıştır. Erdemoğlu ve Sarıkaya (2002) jirator halkalı bir değirmende farklı sürelerde kuru öğütülen pirofillit örneklerini DTA-TG, XRD, FT-IR yöntemleriyle tanımlamışlardır. Hidrofobik pirofillitin toplayıcı olmadan sadece köpürtücünün kullanıldığı flotasyon işlemi sonucunda, uzun süre öğütülmüş pirofillitlerin kristal yapısındaki bozulmalardan dolayı hidrofobik özelliğinin değişerek flotasyon verimini olumsuz yönde etkilediği sonucuna ulaşmışlardır.

Temuujin vd., (2003) pirofillitin mekanik aktivasyonunu takiben asitlerde liçi hakkında bir çalışma gerçekleştirmiştir. Ancak bu çalışmada, kil minerallerinden seçimli liç yoluyla, poroz bir malzeme olarak silika üretimi hakkında araştırmalar yapılmıştır. Pirofillit, gezegensel bir değirmende farklı koşullarda öğütüldükten sonra XRD, DTA-TG, FT-IR ve BET yöntemleri kullanılarak tanımlanmıştır. 3 saatlik öğütme ile endotermik dehidroksilasyon sıcaklığının 550 °C'den 490 °C'ye düştüğü, DTA eğrilerinde 1005 °C'de kristalin olmayan aluminosilikatlardan kaynaklanan

ekzotermik pikler ortaya çıktığı bulunmuştur. Aynı çalışmada, 18 saate kadar uzun sürelerde öğütmenin, 4 M HCl ile 80 °C’de 2 saat liç işlemiyle çözeltiye geçen alüminyum miktarında azalma ile birlikte, pirofillit örneklerinin kristal yapılarında bozulmaya ve yüzey alanlarında artışa sebep olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Endüstriyel minerallerin hidrometalurjik veya pirometalurjik süreçlerinde mekanik aktivasyonun etkisini inceleyen birçok çalışma bulunmaktadır.

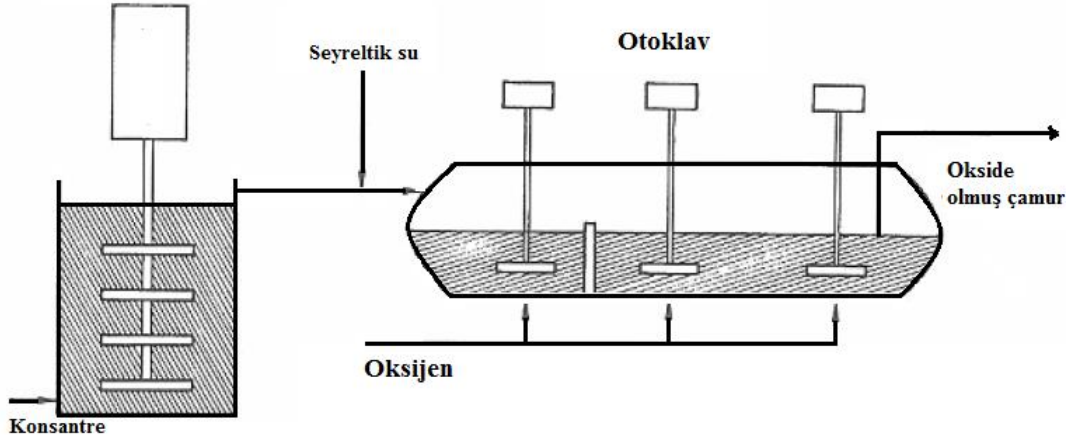
Şekil 2.17’de akım şeması verilen Lurgi-Mitterberg prosesi ile bakır eldesinde, kalkopiritin ( $CuFeS_2$ ) liç davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır. Kalkopirit liç edici maddelere karşı oldukça refraktif özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık %20’ler seviyesindedir. Titreşimli bir değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek bakır kazanımı %96 verimle sağlanmıştır. 1970’li yıllarda kullanımda olan bu prostesten yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir (Baláz, 2008).



Şekil 2.17. Lurgi-Mitterberg prosenin akım şeması (Biangardi ve Pietsch, 1975)

Activox prosesi Avustralya’da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavurma ve bakteriyel oksidasyon ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiştir (Corrans ve Angove, 1991). Bu proses, aşırı-ince öğütme ve öğütme altında basınçlı oksidasyon olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademedeki gerçekleşir. İlk kademedeki gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon

işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer. Activox prosesinin şematik görünümü Şekil 2.18’de verilmiştir.



Şekil 2.18. Activox prosesinin şematik görünümü (Corrans vd., 1995)

Eski Sovyetler Birliğinde altın içeren bazı sülfürlü minerallerin siyanür liçi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi olduğunun belirlenmesiyle geliştirilen yoğun çalışmalar, Irigetmet prosesinde denenmiştir (Mullov vd, 1979). Mekanik aktivasyon sonrasında siyanürleştirme süresi kısalmıştır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımı %11 civarında artmış, siyanürleştirme süreci kısalmıştır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımında artış olmasına rağmen NaCN tüketiminde artış olmamaktadır.

1992 yılında Berlin Teknik Üniversitesi ile Slovak Bilimler Akademisi ortaklaşa olarak yeni bir metodu test etmişlerdir. Bu yeni proses (MELT-Mechanochemical Leaching of Tetrahedrite) Slovakya’da yarı endüstriyel ölçekteki karıştırılmalı değirmenlerde öğütme ve liç işleminin birlikte yapıldığı yeni bir metottur (Baláz vd., 1994 a, b).

### 2.2.5. Çözelti Saflaştırma

Yüklü liç çözeltisi, orijinal cevherden (özellikle demir) veya ortamdan kaynaklanacak titanyum, silika ve diğer safsızlıklar içerebilir. Liç sırasında alüminyum yanında bu safsızlıklar da çözünerek çözeltinin kirlenmesine, daha sonra çöktürülen alüminyum tuzunun ve son ürün alüminanın saflığının düşük olmasına sebep olurlar. Yüklü çözeltinin saflaştırılması amacıyla, liç sırasında çözeltiye geçen

demirin kalsiyum ferrosiyandır yardımıyla Prusya Mavisini halinde çöktürülerek uzaklaştırılabileceği önerilmektedir (Habashi, 1999). Ancak, asidik ortamda ferrosiyandırın aşırı zehirli hidrojen siyanüre dönüşmesi tehlikesi söz konusu olmaktadır. Bunun yerine, özellikle di-(2-etil hegzil) fosforik asit (D2EHPA) (Biswas, 1998), tri-oktil/desil amonyum klorür (Aliquat 336) (Mishra, 2011) ve bunlara benzer biçimde tri-n-butil fosfat (TBP) ve bis(2,4,4- tri metil pentil) fosfinik asit (Cyanex 272) gibi reaktifler yardımıyla HCl çözeltilerindeki demir solvent ekstraksiyon yöntemiyle uzaklaştırılmaktadır. Katı/çözelti ayırımı için liç aşamasından sonra uygulanan filtrasyona rağmen çözeltiden uzaklaşmayan kolloidal silikanın son ürün alüminayı kirletmesini engellemek üzere çeşitli flokülant veya koagülantlarla seçimli çöktürme yöntemleri kullanılarak başarılı sonuçlar alınabilmektedir. Böylece silika kaynaklı çözelti kirlenmesinin de önüne geçilebilmektedir.

#### **2.2.6. Çöktürme**

Berraklaştırılmış çözeltideki metallerin, metal ya da metal bileşikleri olarak kazanımı çöktürme yoluyla gerçekleştirilmektedir. Çöktürmenin başarılı olabilmesi için metal iyon konsantrasyonlarının yüksek olması gerekmektedir. Bu amaçla adsorpsiyon, iyon değiştirme ve solvent ekstraksiyon gibi hidrometalurjik yöntemler uygulanarak çözeltideki metal iyon konsantrasyonları artırılmaktadır.

İnorganik bileşiklerin ya da metallerin sulu çözeltilerden çöktürülmesi, fiziksel (kristallendirme) ya da kimyasal özelliktedir. Kimyasal süreçler hidrolitik etkiye, iyonik etkileşime ya da indirgenmeye (elektron aktarımı) bağlı olarak değişir. İndirgenme süreçlerinde elektronların aktarımı homojen yada heterojen olarak gerçekleşebilir. Homojen durumda bu, ya iyonik yada iyonik olmayan özelliktedir. Heterojen süreçler elektrokimyasal yada elektrolitik olabilir (Habashi ve Erdemoğlu, 1995).

Yüklü çözeltiden alüminyum tuzunun çöktürülmesi için, soğutma yoluyla çöktürme ve/veya alüminyum tuzunun anyonunun (HCl durumunda, Cl<sup>-</sup>) derişiminin artırıldığı fiziksel çöktürme yöntemleri uygulanmaktadır. Çok aşamalı olan bu çöktürme işleminin etkili ve verimli olmaması durumunda sulu AlCl<sub>3</sub>'ün, bir "döner buharlaştırıcı" kullanılarak, kurutma yoluyla çöktürme işlemi gerçekleştirilebilir.

Çöktürülen alüminyum tuzu, santrifüj yardımıyla çözeltiden ayrılmakta ve kurutulmaktadır. Killerden liç yoluyla alümina üretiminde, liç çözeltisinden alüminyum tuzu çöktürülmesi konusunda literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin, Reh vd., (1978) killerin HCl ile liçiyle elde edilen çözeltilerde HCl gazının kabarcıklandırılarak  $AlCl_3$  kristallendirilmesi hakkında birtakım çevrimli testler gerçekleştirmişler ve yeniden kristallendirme aşaması olmadan elektroliz hücresi kalitesinde alümina üretilemeyeceği sonucuna varmışlardır. Bu sonucu destekler nitelikte çalışmalar gerçekleştiren Eisele vd., (1983), HCl kullanılarak elde edilen liç çözeltisinden  $AlCl_3$ 'ü çöktürmek için çözeltide HCl gazı kabarcıklandırması yöntemini uygulamışlar ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Benzer şekilde, Al-Zahrani ve Abdul-Majid (2006), çözeltilere alınan alüminyumun çöktürülmesi amacıyla HCl gaz enjeksiyon yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemde artan HCl konsantrasyonu ile çözeltide  $AlCl_3$  çökeleği oluşmaktadır.

### **2.2.7. Bozuşturma Kavurması**

Çöktürmeyle elde edilen alüminyum tuzunun kavrulması sırasında bir yandan alüminyum tuzu alüminaya bozuşurken, öte yandan dönüşümün diğer ürünü olan HCl buharı açığa çıkar. Oluşan asitin ortama yayılmadan toplanmasını sağlamak üzere kavurma işleminin asit buharlarına dayanıklı malzemelerden üretilmiş fırınlarda gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Oluşacak asit buharlarını toplamak üzere fırın çıkışına gaz yıkama sistemi eklenebilir. Ayrıca asit buharının çevreye kontrolsüz yayılmasını engellemek üzere fırın çıkış bacasına, asitle kimyasal tepkimeye girerek onu nötrleştirecek granül  $CaCl_2$ ,  $CaCO_3$  gibi alkali içerikli maddelerin kullanıldığı bir filtreleme sistemi eklenebilir. Farklı alüminyum tuzlarının tam bozuşma tepkimeleri ve tepkime sıcaklıkları Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Farklı alüminyum tuzlarının tam bozuşma tepkimeleri

Bozuşma Reaksiyonları	Tepkime Sıcaklığı, °C	Kaynak
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$	1350 °C	Çılgı, 2009
$2\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$	350-1100 °C	Hartman, 2005; McSwene, 1984
$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$	250 °C	El-Shereafy, 1998

Bozuşturma kavurması ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında Hartman vd., (2005)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzunun termal bozuşması ile ilgili çalışmada, 270 °C sıcaklığa kadar yükselen sıcaklıklardaki bozuşma hızını araştırmışlardır. Bu sıcaklıklarda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oluştuğu ancak hala bir miktar klorürlü türün bulunduğunu, 350 °C’de 1 saat kalsinasyondan sonra alüminanın yaklaşık %9 klorür içerdiğini rapor etmişlerdir.

Park ve Jeong (1996) ise düşük-sodalı alümina için alüminyum klorür heksahidratın termal bozuşması sırasındaki morfolojik değişimlerini dikkate alarak bozuşma sıcaklığını 300-900 °C aralığında, kalsinasyon sıcaklığını ise 1100-1400 °C aralığında incelemişlerdir. Buna göre üretilen düşük-sodalı alüminanın Bayer prosesiyle üretilen alüminayla karşılaştırılabilir olduğunu bulmuşlardır.

### 2.3. Alüminyum Titanatın Genel Özellikleri

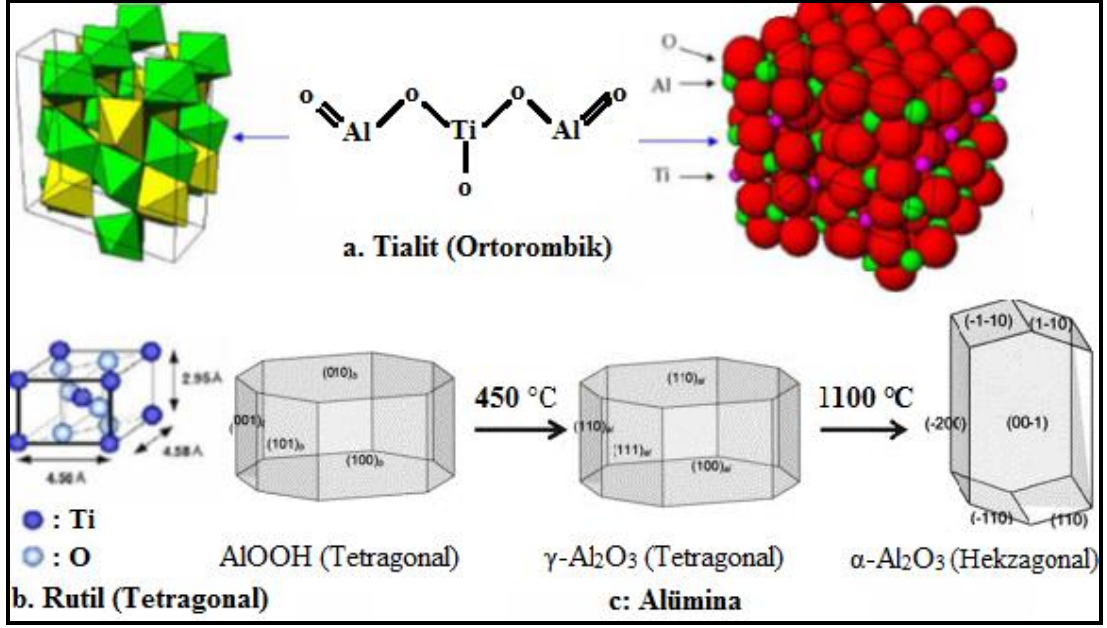
İleri malzemeler, en geniş anlamda “yüksek saflıkta, yüksek teknolojik performansa ve yüksek bilgi içeriğine sahip ve dünya ekonomisine giderek artan bir ölçekte katkıda bulunan yüksek katma değerli malzemeler” olarak tanımlanmaktadır. İleri seramik malzemelerin önemi sahip oldukları süper özelliklerden kaynaklanmaktadır. İleri seramikler geleneksel seramiklere göre yapılarının daha ince olması nedeniyle tercih edilmektedir. Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, ileri seramiklerin hammaddeleri sentezleme yöntemiyle yapay olarak hazırlanmaktadır. Yapay olarak hazırlanan hammaddeler istenmeyen maddelerden arındırılmış, saf halde ve istenen fiziksel özelliklerdedir. Yapay hammaddelerin üretiminde çoğu zaman ileri teknoloji yöntemler kullanılmaktadır. İleri seramikleri geleneksel seramiklerden ayıran en önemli özelliği, ince

seramiklerin pudra halinde çok ince tozlardan üretilmeleridir. Günümüzde üretilen ileri seramiklerde, 1 mikronun altında tozlar kullanılmakta ve böylece tamamen yoğun seramikler üretilmektedir. İleri seramikler başlıca alümina ( $Al_2O_3$ ), zirkonya ( $ZrO_2$ ), magnezya ( $MgO$ ), berilya ( $BeO$ ) gibi saf oksitlerden ve oksit olmayan seramiklerden (karbürler, nitrürler, titanatlar, sülfürler, silisitler, borürler) oluşmaktadır (Geçkinli, 1991).

Alüminyum titanat ( $Al_2TiO_5$ ), alümina ( $Al_2O_3$ ) ve titanyum oksit ( $TiO_2$ ) bileşenlerinin eşit stokiyometrik oranda bulunduğu katı çözeltiden yapay olarak üretilen ileri seramik bir malzemedir. Alüminyum titanat  $\alpha$ - $Al_2O_3$  ve  $TiO_2$ 'nin  $1280^\circ C$  üzerinde tepkimeye girmesi sonucu oluşur ve oluşum tepkimesi aşağıdaki eşitlikte verilmektedir.



Alüminyum titanatın mineral adı tialit, kristal yapısı ortorombik ve kafes parametreleri  $a= 3,591 \text{ \AA}$ ,  $b= 9,429 \text{ \AA}$ ,  $c= 9,636 \text{ \AA}$ 'dur. Bu yapıda her bir  $Al^{3+}$  ve  $Ti^{4+}$  katyonu 6 tane oksijen atomu tarafından çevrelenmiştir. Yapısal olarak başlangıç malzemesinin kompozisyonuna göre birçok farklı formda oluşabilir. Örnek olarak çubuksu form (rod-like) ve düzensiz (irregular) form verilebilir (Park vd., 2003). Alüminyum titanatın yapısı psödobrokit tiptedir ve teorik yoğunluğu  $3,70 \text{ g/cm}^3$  olarak bilinmektedir. Şekil 2.19'da alüminyum titanat, rutil ve alüminanın kristal yapıları verilmiştir.

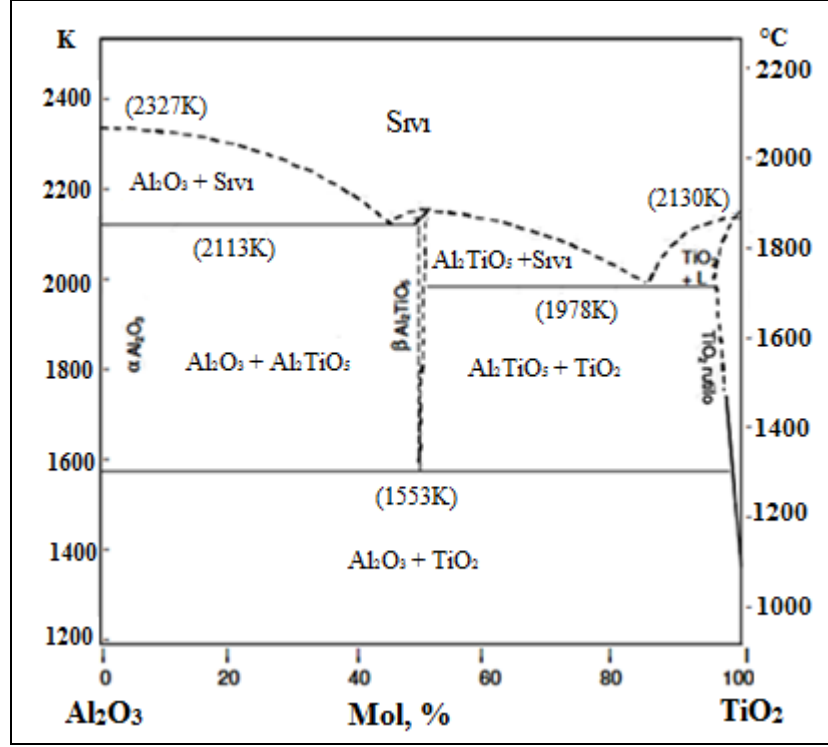


Şekil 2.19. Alüminyum titanat, rutil ve alüminanın farklı sıcaklıklardaki kristal yapıları

Lang vd. (1952), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>'nin denge diyagramı üzerine çalışarak alüminyum titanatın iki allotropik formunun varlığını bulmuşlardır:

- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, yüksek sıcaklık fazı, 1820 °C'de kararlı ve ergime noktası 1860+10 °C'dir.
- $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, düşük sıcaklık fazı, oda sıcaklığından yaklaşık olarak 750 °C'ye ve 1300 °C'den tersine çevirme sıcaklığı olan 1820 °C'ye kadar olan aralıkta kararlıdır. Ara değerlerde kararsızdır ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> olarak bileşenlerine ayrışmaktadır. Her iki faz arasındaki dönüşüm kendiliğinden ve tersinirdir.

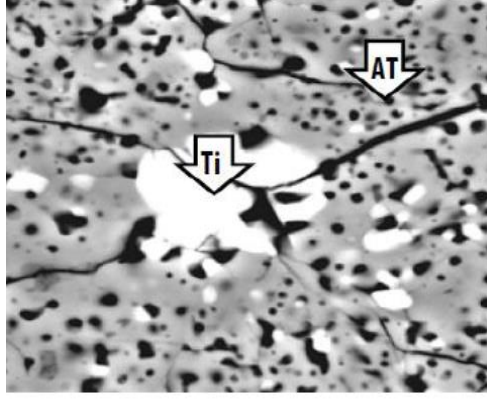
Freudenberg (1987), alüminyum titanat hakkında çalışmalar yapmış olup Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> denge diyagramını Şekil 2.20'deki gibi önermektedir.



Şekil 2.20. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>'nin denge diyagramı (Freudenberg, 1987)

Alüminyum titanat, 1280 °C'den ergime sıcaklığı olan 1860 °C'ye kadar termodinamik olarak kararlıdır. 1280 °C'nin altında ötektoid reaksiyonla α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> olmak üzere iki temel oksite ayrışır, bu ayrışma oranı yaklaşık 800 °C'nin altında çok düşer. Bu ayrışmayı kontrol edebilmek için alüminyum titanat seramikler, katı çözeltili yapısını kararlı hale getirmek için genellikle MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> ile katkılanmaktadır. Ancak ne var ki düşük mekanik mukavemet ve 1280 °C'nin altındaki termodinamik kararsızlığı, bu malzemenin teknolojik kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu sebeple de, mekanik mukavemet kompozit malzemeler hazırlanarak artırılabilir (Arenas, 2012). Termodinamik kararsızlık ve düşük mekanik mukavemet gibi özelliklerinin olması alüminyum titanata yapılan katkıların temelini oluşturmuştur. Bu durum dikkate alındığında üretim aşaması ve oluşan son ürün özellikleri de etkilemektedir. Katkılanan tüm malzemelerin önemli bir karakteristik özelliği de alüminyum titanatın ısıl ve mekanik özelliklerinde önemli bir düşüş gerçekleştirilmeleridir (Zaharescu vd., 2003).

Alüminyum titanat gözenekli ve mikro çatlaklı matris yapısı ve tepkimeye girmemiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub>'nin varlığı Şekil 2.21'de görülmektedir.



Şekil 2.21. Saf alüminyum titanatın mikro yapısı (Wohlfromm, 1990)

Alüminyum titanattan yapılan malzemelerin uygulama ömürleri oldukça uzun olmaktadır. Alüminyum titanat düşük termal genleşme katsayısı, yüksek termal şok dayanımı, yüksek refrakterlik ve iyi korozyon direncine sahip bir malzemedir. Düşük genleşme katsayısına ek olarak üretim için bu malzemenin nispeten düşük güçte sinterlenmiş malzeme oluştururken mikro çatlaklara neden olan etkiye sahiptir. Düşük genleşme, sinterlenmiş bünyede anizotropiden kaynaklanan çatlak oluşturma eğilimindedir.

### ***Alüminyum Titanatın Kullanım Alanları***

Yüksek termal şok direncine, düşük ısı iletkenliğe ve iyi kimyasal direncine ek olarak, ihmal edilebilir ısı genleşme katsayısına sahip olması alüminyum titanatı ısı şoklara karşı dayanıklılık açısından kullanılabilir temel malzeme yapmıştır (Zaharescu vd., 2003). Tüm bu özelliklerinden dolayı alüminyum titanat; termal izolasyon paneli, dizel motorlarda kurum partikül filtresi, döküm potaları, elektrik ve elektronik cihazların yüksek ısı işlem gerektiren aşamalarında ve cam sanayi gibi birçok teknolojik uygulama alanlarına sahiptirler. Ayrıca otomotiv endüstrisinde ısı kayıplarının minimize edilmek istendiği turbo dönüştürücülerde izolasyon malzemesi olarak ve nükleer reaktörlerde zırhlama malzemesi olarak kullanılmaktadır (Zaharescu vd., 2003).

Alüminyum titanat teknolojik uygulamalar için umut verici bir seramik malzeme olarak ortaya çıkmıştır. Alüminyum titanatın fiziksel özellikleri Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Alüminyum titanatın fiziksel özellikleri (Arenas, 2012)

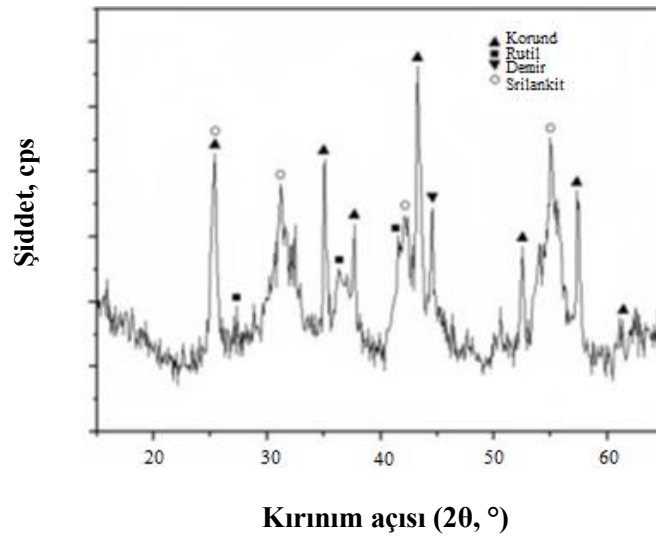
Fiziksel Özellikler	Değer
Kütleli Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	3,70
Ergime Sıcaklığı, °C	1860
Isıl İletkenlik, W/mK	1,5-2,5
Isıl Genleşme Katsayısı, x10 <sup>-6</sup> / °C	9,2-10,2
Vickers Sertliği, GPa	10-20
Elastik Modülü, GPa	4-20
Bükülme Modülü, GPa	25-40
Isıl Şok Direnci, W/m	500

### *Alüminyum Titanat Hakkında Yapılan Çalışmalar*

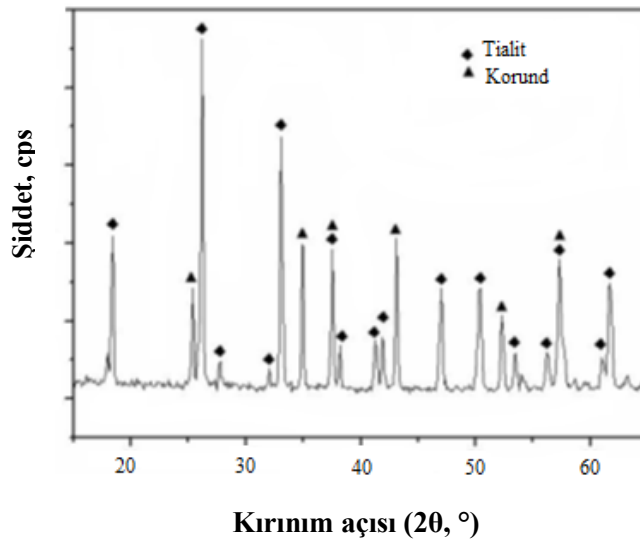
Alüminyum titanat, hem geleneksel seramik yöntemi hem de sol-jel yöntemiyle üretilmektedir. Geleneksel seramik yönteminde alüminyum titanat kısaca  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub>'nin 1280 °C üzerinde sinterlenmesi sonucu elde edilir. Sol-jel yönteminde ise hammadde olarak titanyum tetrabutoksit, alüminyum klorür, etanol ve sitrik asit kullanılmaktadır. Sol hazırlamak için çökelmenin olmayacağı düşük pH'larda uzun sürede ve belirli sıcaklıklar (~80 °C) altında yapılan karıştırma sonucunda alüminyum klorür (AlCl<sub>3</sub>), etanolde çözündürülür. Kristalizasyonu başlatmak amacıyla titanyum tetrabutoksit (Ti(O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) aşılması yapıldıktan sonra jelleştirme işlemi yapılır. Daha sonra jeller kurutulur (120 °C) ve nihai alüminyum titanat fazının sağlanması için ~750 °C'de kalsine edilir. Bu sayede nano boyutta normal alüminyum titanat üretimi mümkün olmaktadır (Sobhani, 2008).

Alüminyum titanat, 1200 °C'den düşük sıcaklıklarda termodinamik olarak kararsızdır. Preda vd., (2000) bu sorunu çözmek için MgO, SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi bazı oksit katkıları varlığında alüminyum titanat esaslı seramiklerin üretimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Alüminyum titanat üretimi çalışmaları hem geleneksel seramik yöntemi hem de sol-jel yöntemiyle yapılmıştır. Ticari oksitlerle yapılan çalışmada geleneksel seramik yöntemiyle yaklaşık 1200 °C'de kararlı alüminyum titanat oluştuğu belirlenmiştir. Sol-jel yöntemi ile oluşan alüminyum titanat miktarının seramik yöntemine göre daha yüksek (1200 °C'de %80) olduğu

belirlenmiştir. Chen vd., (2007) çubuk benzeri  $Al_2TiO_5/\alpha-Al_2O_3$  kompozitlerinin mekanik aktivasyon ile yerinde oluşumunu araştırmışlardır. Anataz ve karışımları gezegensel değirmen ile 350 devir/dakika değirmen hızında, 30 bilye-cevher oranında ve farklı öğütme sürelerinde hava ortamında öğütülmüştür. Öğütme ortamı, paslanmaz çelik havan ve 10 mm çapında paslanmaz çelik bilyelerden oluşmaktadır. Öğütülmüş toz karışımları preslenmiş ve daha sonra hava ortamında 1300 °C'de 3 saat boyunca sinterlenmiştir. 30 saat öğütülmüş ve 1300 °C'de 3 saat sinterlenmiş örneklerin XRD analizine göre, sadece  $Al_2TiO_5$  ve  $\alpha-Al_2O_3$  fazları tespit edilmiştir (Şekil 2.22 ve 2.23).

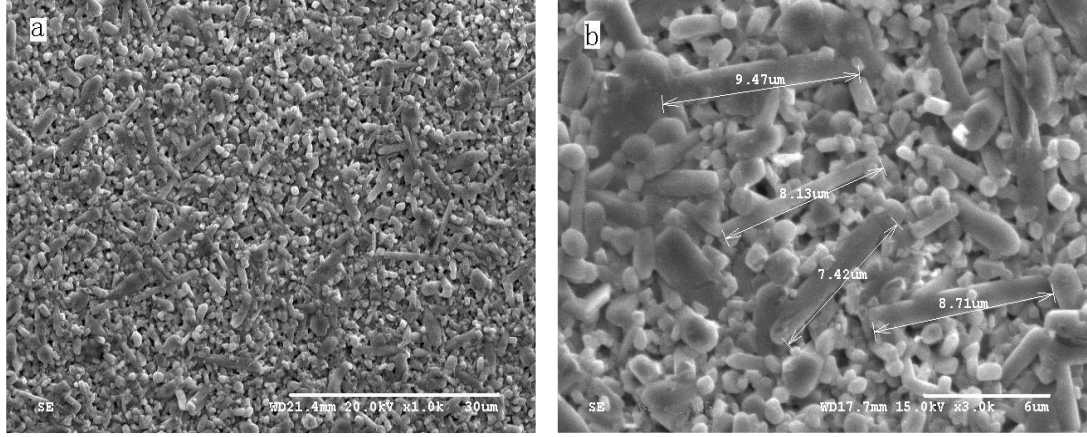


Şekil 2.22. 30 saat boyunca mekanik aktive edilmiş karışımın XRD deseni (Chen vd. 2007)



Şekil 2.23. Öğütülmüş ve 1300 °C'de 3 saat sinterlenmiş örneklerin XRD desenleri (Chen vd. 2007)

Şekil 2.24'deki SEM mikrofotografarı,  $Al_2TiO_5/\alpha-Al_2O_3$  kompozit malzemelerin mikroyapısını göstermektedir. Boyuna uzunluğu  $\sim 10 \mu m$ , enlemesine uzunluğu  $\sim 1 \mu m$  olan anormal taneler ve ortalama olarak  $\sim 3 \mu m$ 'lik eşit eksenli çubuk benzeri taneler gözlenmiştir.



Şekil 2.24. Sinterlenmiş örneklerin a. 1000 kat ve b. 3000 kat büyütülmüş SEM resimleri (Chen vd., 2007)

Wei vd., (2011) zirkonya seramiklerin termal şok direncini geliştirmek için alüminyum titanat katkısından faydalanmışlardır.  $ZrO_2-Al_2TiO_5$  kompozit malzemelerin yüksek eğilme mukavemeti ve iyi termal şok direncine sahip olduğunu bulmuşlardır. Alüminyum titanat katkısı arttıkça kompozit malzemelerin açık porozitesi azalmış ve eğilme dayanımı artmıştır. Alüminyum titanat katkısı %5 ve %8 olduğunda kompozitler mükemmel termal şok direnci göstermiştir. Sonuç olarak, alüminyum titanat katkısının mekanik mukavemet ve termal şok direncini iyileştirdiğini bulmuşlardır.

Saçlı (2010), yaptığı çalışmada farklı oranlarda  $Al_2TiO_5$  katkılı, alüminyum titanat/porselen seramikler, toz metalürjisi tekniği ile hazırlanmıştır. Sonra karışımlar 50 MPa'da preslenmiş ve kompakt numuneler dakikada  $5 \text{ }^\circ C$  ısıtılan bir fırında normal atmosfer şartlarında  $1350 \text{ }^\circ C$ 'de 2 saat sinterlenmiştir. Sonuç olarak, alüminyum titanat ilavesinin alüminyum titanat/porselen seramiklerin özelliklerini geliştirdiği saptanmıştır.

Çıtak (2014), yaptığı çalışmada alüminyum titanat/yitriya (%3 mol  $Y_2O_3$ ) ile stabilize zirkonya ( $ZrO_2$ ) dental seramikleri üretilmiş ve alüminyum titanat katkısının termal özellikleri iyileştirdiği görülmüştür.

Çevikbaş (2014), saf magnezyum alüminat (spinel) ve kütlece belli oranlarda alüminyum titanat katılan malzemelerin gama, beta ve nötron radyasyon kaynağı karşısındaki davranışlarını ve zayıflatma katsayılarını mukayeseli olarak değerlendirmiştir. Alüminyum titanat katkılı spinel kompozit malzemelerin, radyasyon zırh malzemesi olarak kullanılabilirliğinin yanısıra, özellikle nükleer reaktörler gibi yüksek sıcaklık dayanımının önem teşkil ettiği koşullarda malzemelerin sahip olduğu yüksek sıcaklıklara dayanım gibi üstün fiziksel özelliklere sahip olması önemli bir avantaj sağlamıştır. Elde edilen veriler çerçevesinde malzemeye eklenen alüminyum titanat oranının değişmesi, bazı radyasyon kaynaklarında zırhlama açısından olumlu etki oluştururken bazılarında ise zırhlama özelliğinin azalmasına sebep olacak etkiler oluşturmuştur.

Meléndez-Martínez vd., (2001) alüminyum titanat-mullit kompozitlerin 1300-1450 °C sıcaklık aralığındaki mekanik davranışını incelemiştir. Alüminyum titanat-mullit kompozitleri %10 mullit içeren  $Al_2O_3$  ve  $TiO_2$  tozlarının sinterlenmesi yöntemiyle elde edilmiştir. Eş eksenli ve nispeten büyük alüminyum titanat tanecikleri ve bu taneciklerde bulunan küçük mullit taneciklerinden oluşan malzemeler ikili mikroyapı göstermektedir. Mullit fazı ana fazın son tane boyutunu ve  $Al_2TiO_5$  seramiklerdeki doğal mikroçatlak oluşumunu azaltmıştır. Buna benzer olarak Yoleva vd., (2009) mullit katkılı alüminyum titanat seramiklerini incelemiş olup mullit katkısının mikroçatlak oluşumunu azalttığını saptamışlardır.

Ananthakumar vd., (2006) sol-jel yöntemiyle üretilmiş alüminyum titanat-mullit seramik kompozitlerin mikroyapı, mekanik ve termal karakterizasyonunu incelemiştir. Sol-jel prosesi ile yoğun ve ince taneli mikroyapı elde etmişlerdir. Alüminyum titanat-mullit kompozitlerinin artan mullit miktarına bağlı olarak, mukavemet, dayanıklılık ve sertliğinin de arttığını bulmuşlardır.

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

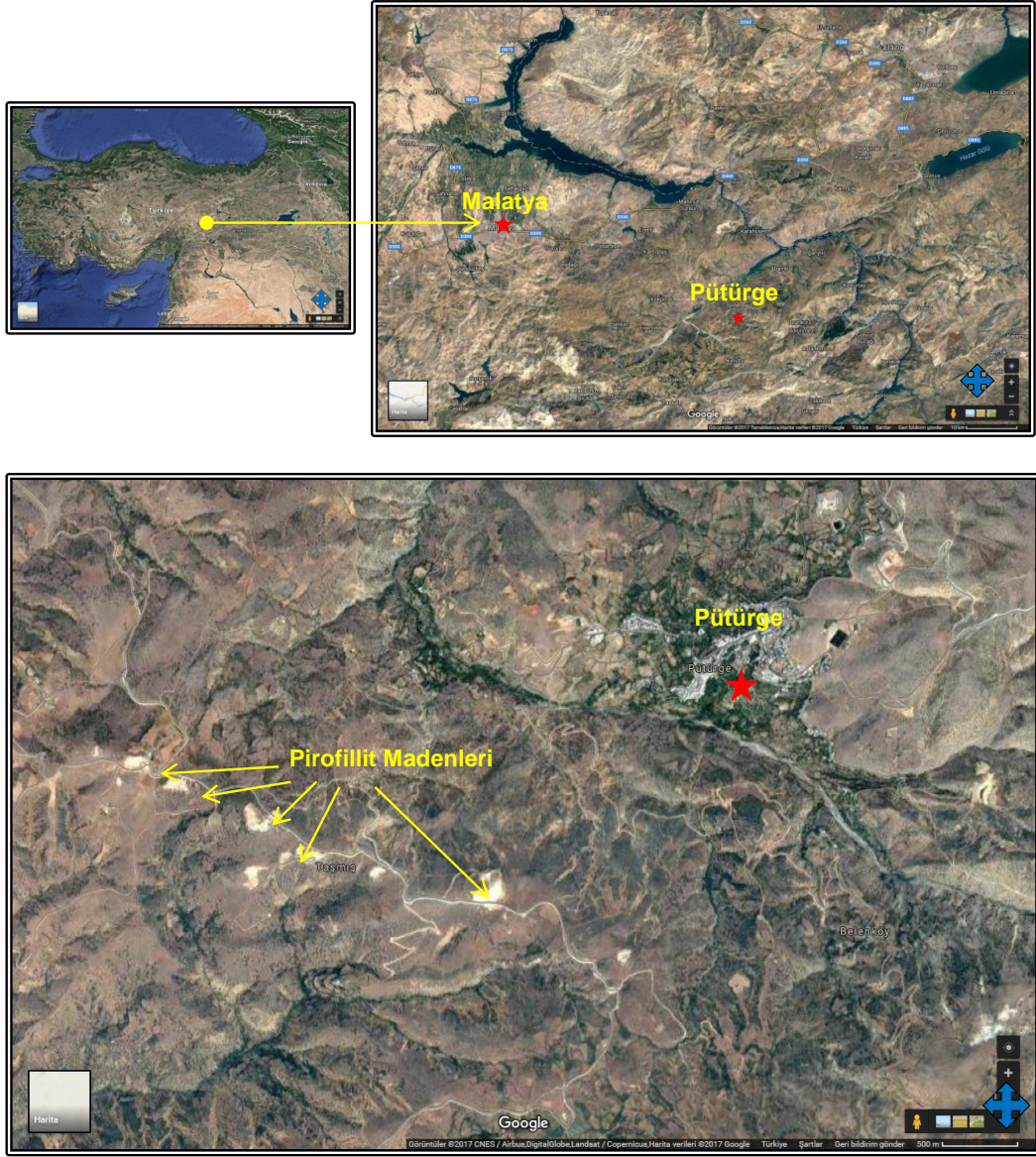
Tez çalışmalarında kullanılan malzemeler, uygulanan deneysel yöntemler, yararlanılan cihazlar ve bunların kullanım ortamlarının tanımlanması, birincil öneme sahiptir. Bu bölümde, öncelikle ilk kez bu çalışmayla önerilen pirofillit cevherinden alümina üretim süreçleri açıklanmaktadır. Bu kapsamda sırasıyla; pirofillit cevherinin hazırlanma süreci, üretim için gereken termal ve mekanik aktivasyon işlemleri, liç işlemi, çöktürme, alümina ve alüminyum titanat üretimi için uygulanan deneysel yöntemler tanıtılmaktadır. Bölüm sonunda ise elde edilen tüm çözelti ve katıların tanımlama yöntemleri ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

#### **3.1. Cevher**

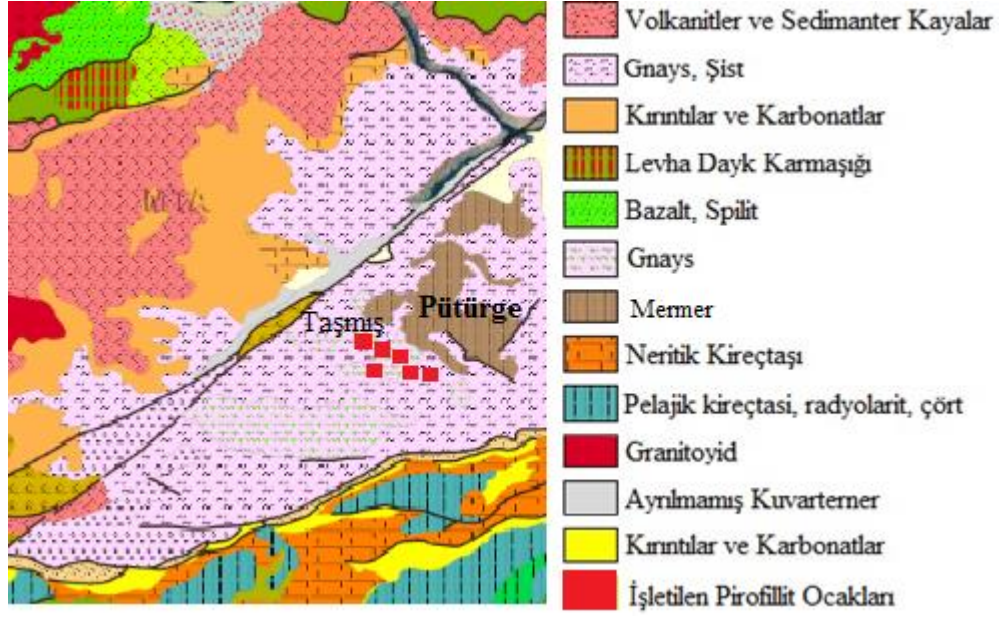
Bu çalışmanın temel materyali pirofillit cevheridir. Yasal izin belgesinin temin edildiği ÇİMSA A.Ş.'nin Malatya-Pütürge ilçesindeki pirofillit madenlerinden yaklaşık 200 kg, parça iriliğinde cevher temin edilmiştir. Pütürge ilçesi yakınlarındaki “Şahantepe” mevkiinden alındığı için bu cevhere Şahantepe adı verilmiştir. Şekil 3.1, Şahantepe cevherinin alındığı ocağın yer bulduru haritasını, Şekil 3.2 ise Şahantepe pirofillit ocağından görüntüleri göstermektedir.

#### **3.2. Deneysel Yöntemler**

Tez çalışmasında uygulanan tüm yöntemler, Şekil 3.3'de gösterilmektedir. Şekil 3.3'de, deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde kullanılacak bu yöntemler ve işlem ürünlerinin tanımlanması çalışmaları açıklanmaktadır.



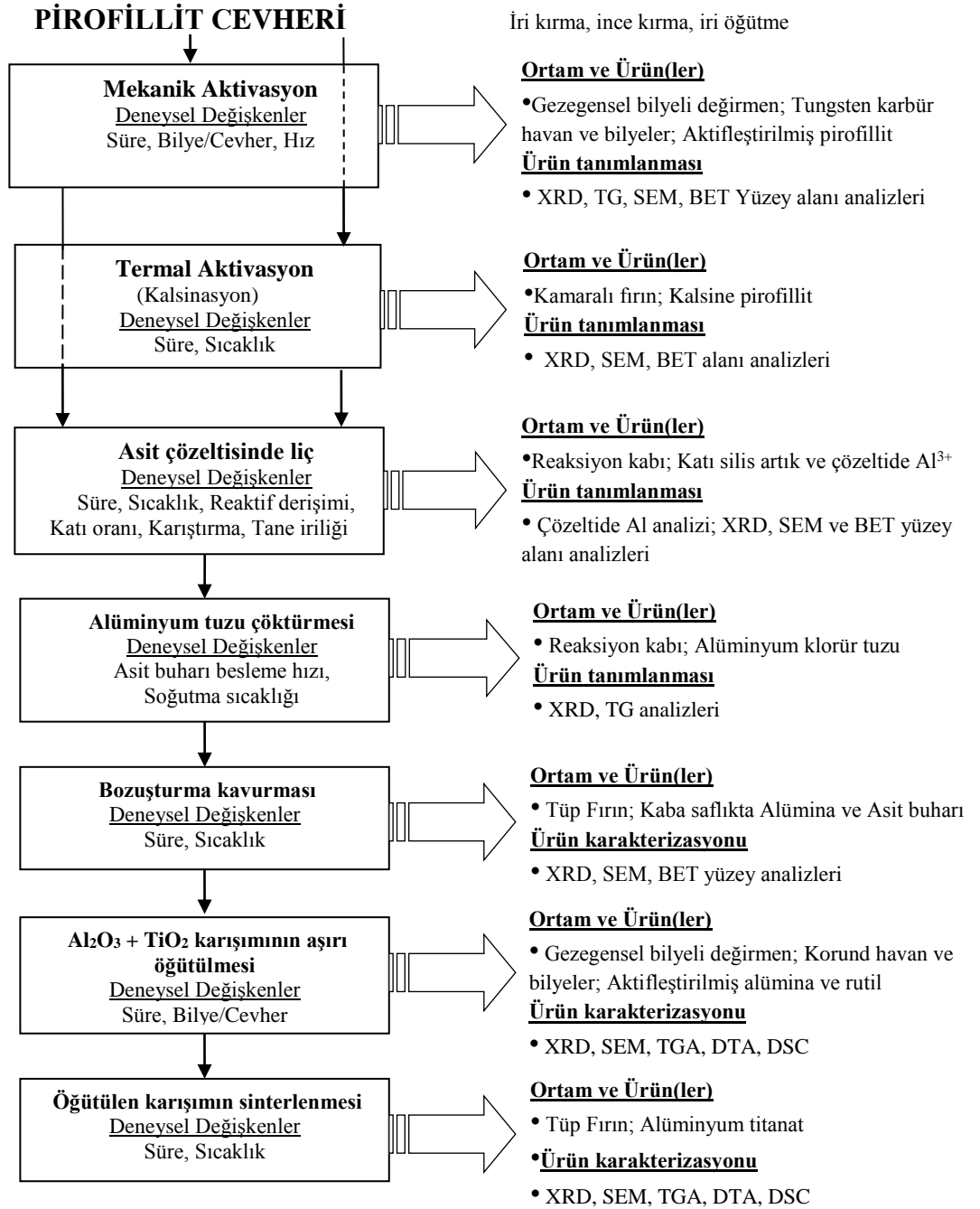
Şekil 3.1.a. Malatya-Pütürge pirofillit maden ocaklarının yer bulduru haritası



Şekil 3.1.b. Malatya-Pütürge pirofillit maden ocaklarının bulunduğu bölgenin jeolojik birimleri (Pafta No: L41)



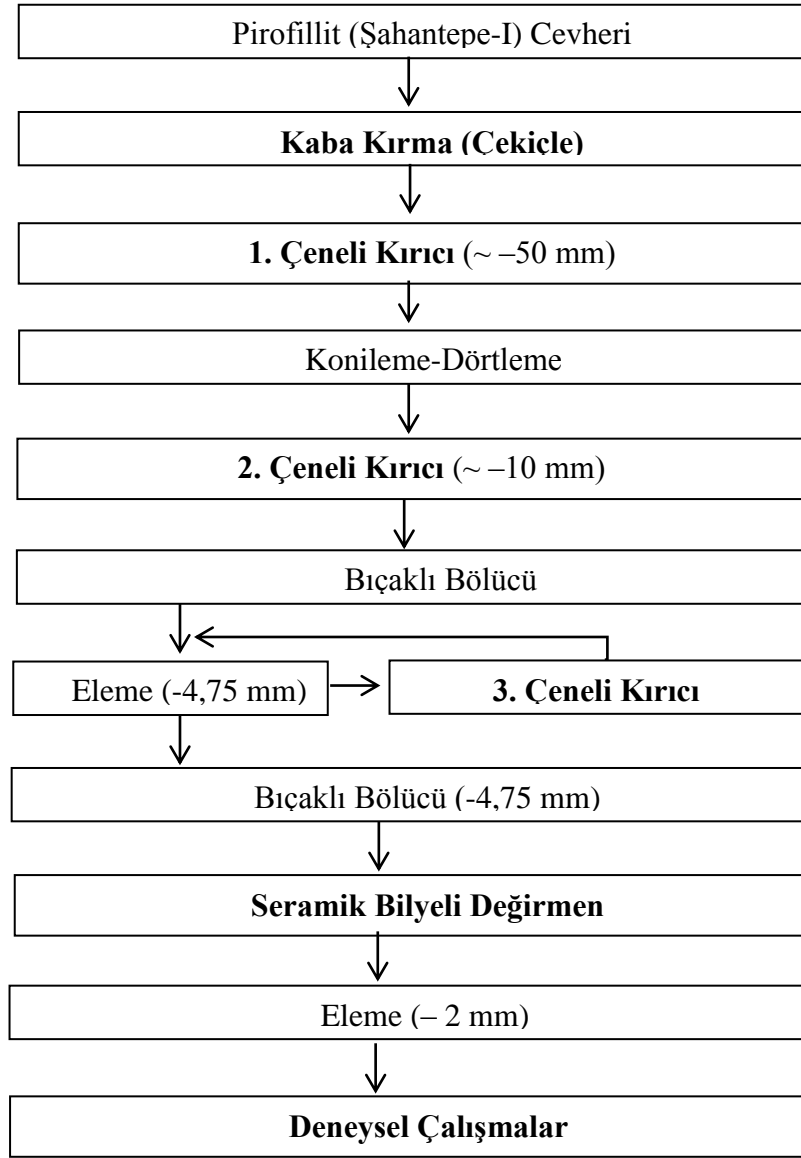
Şekil 3.2. Örnek alınan Malatya-Pütürge Şahantepe pirofillit maden ocağı



Şekil 3.3. Pirofillit cevherinden alüminyum titanat eldesi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve veri toplama yöntemleri

### 3.2.1. Cevherin Hazırlanması

Pirofillit cevheri Şekil 3.4’de gösterilen işlemler uygulanarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.4. Pirofillit cevherinin hazırlanma akım şeması

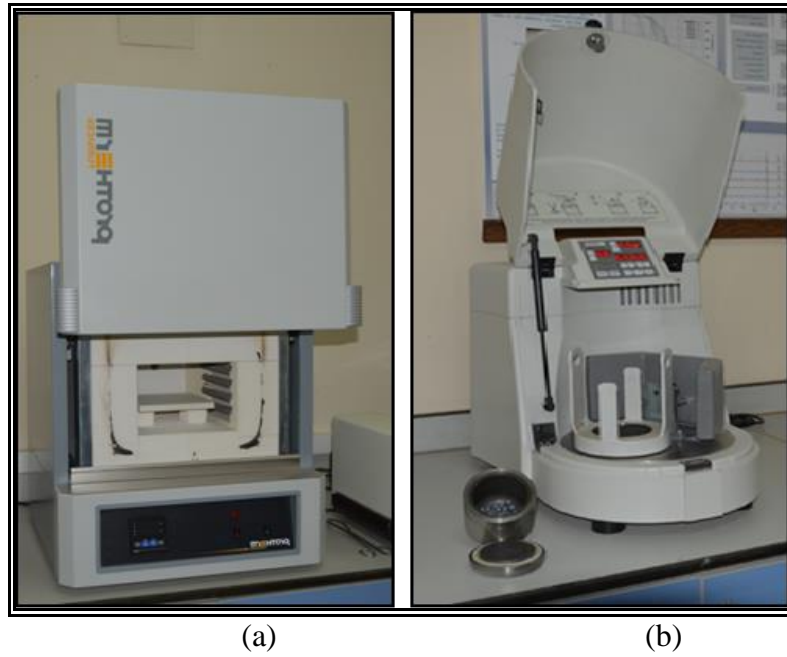
### 3.2.2. Termal Aktivasyon için Kalsinasyon İşlemi

Kalsinasyon öncesinde pirofillit cevheri, kontrollü kırma ve öğütme işlemleriyle -2 mm ve -0,5 mm tane boyutuna ufalanmıştır. Kalsinasyon işlemleri farklı tane iriliğindeki bu iki cevher örneği üzerinde yürütülmüştür. Kalsinasyon işlemi en çok 1200 °C ve 1300 °C sıcaklığa çıkabilen kamaralı fırınlarda (Protherm PLF120/5 ve Protherm PLF130/5 model) izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5a). Kalsinasyon sıcaklığı 100 °C artırılarak 200-1300 °C aralığında, kalsinasyon süresi 15, 30 ve 60 dakika, fırın ısıtma hızı ise 10 °C/dakika olarak seçilmiştir. Her bir kalsinasyon işleminde 2 g örnek kullanılmıştır. İlk örnek

ağırlığı ile kalsinasyon sonrası soğutulmuş son örnek ağırlığı arasındaki fark % kütle kaybı olarak hesaplanmıştır.

### 3.2.3. Mekanik Aktivasyon için Aşırı Öğütme

Aşırı öğütme işlemi, enerji verimi yüksek hava soğutmalı olarak tasarlanmış gezegensel bilyeli değirmende (Fritsch Pulverisette 6 Mono Mill model), iç hacmi 250 cm<sup>3</sup> olan tungsten karbür (WC) havan ve havanla aynı malzemeden üretilmiş 10 mm çaplı bilyeler ile yapılmıştır (Şekil 3.5.b).



Şekil 3.5. (a) Kamaralı fırın genel görünümü (b) Gezegensel bilyeli değirmen, havan ve bilyelerin birlikte görünümü

Öğütme işlemi; 300, 400 ve 500 devir/dakika öğütme hızlarında, ağırlıkça 5, 10, 20 bilye-cevher oranlarında (B:C) ve 10 ile 90 dakika aralığında değişen öğütme sürelerinde kuru olarak gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyonu sağlamak üzere gerçekleştirilen öğütme programı Çizelge 3.1’de verilmiştir. Bu çizelge, hangi değirmen hızında hangi bilye-cevher oranında ne kadar süre öğütme yapıldığını izlemek bakımından yararlıdır. Bazı koşullarda öğütme yapılmamış olmasının sebebi, düşük değirmen hızında (300 devir/dakika) 10 dakika gibi kısa sürede mekanik aktivasyonun sağlanamayacağına ya da yüksek değirmen hızında (500 devir/dakika) 60 dakika gibi uzun sürelerde tanelerin topaklanmasıyla mekanik aktivasyonun homojen gerçekleşemeyeceğinin ön testlerle anlaşılmış olmasındandır.

Çizelge 3.1. Mekanik aktivasyon için öğütme programı

Değirmen Hızı Devir/dak.	B:C	Öğütme Süresi, dakika									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	
300	5	ÇY*		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	10			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	20			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
400	5			✓	✓	✓	✓	ÇY			
	10			✓	✓	✓	✓				
	20			✓	✓	✓	✓				
500	5	ÇY		✓	✓	✓	✓				
	10	✓	✓	✓	✓	✓	✓				
	20	✓	✓	✓	✓	✓	✓				

\*ÇY:Çok kısa veya çok uzun sürelerde öğütme gereği duyulmadığından Çalışma Yapılmadı.

Tüm örnekler yüzey nemini uzaklaştırmak amacıyla öğütülmeden önce en az 1 saat 105 °C’de kurutulmuş ve sonrasında desikatörde soğutulmuştur. Değirmende oluşan aşırı ısınmayı önlemek için değirmen, 10 dakika öğütme ve ardından 10 dakika bekletme (soğutma amacıyla) programı uygulanarak gerekli öğütme süresi tamamlanmıştır. Her öğütme işleminde, özellikle aşırı ısınmanın olduğu 500 devir/dakikada infrared termometre ile havan sıcaklığı sürekli kontrol edilmiştir.

Öğütme işlemlerinde birim miktar cevher başına harcanan özgül öğütme enerjisi (SE, kJ/kg), Eşitlik 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$SE = (m_B/m_S) \cdot a \cdot n \cdot t_M \cdot D \quad (3.1)$$

$m_B$ : Öğütücü ortamın (bilyeler) kütlesi (kg),  $m_S$ : Öğütülecek cevher kütlesi (kg),  $a$ : Bilyelerin teorik ivmelenmesi (Kullanılan gezegensel değirmen için 26,41 m/s<sup>2</sup>),  $n$ : Değirmen dönüş hızı (1/s),  $t_M$ : Öğütme süresi (s) ve  $D$ : Değirmen çapıdır (m).

### 3.2.4. Tüvenan, Kalsine ve Öğütülmüş Cevherin Liçi

Liç çalışmaları, pirofillit cevherinden alümina üretimi çalışmaları içerisindeki en önemli aşamadır. Cevherin asit çözeltilerinde liç edilerek cevherdeki alüminyumun olabildiğince yüksek miktarda çözeltilmeye alınması hedeflenmiştir. Bu aşamada iki yol takip edilmiştir. Öncelikle herhangi bir işlem görmemiş tüvenan pirofillit cevherinin asit liçi davranışı incelenmiş, hangi koşullarda ne kadar

alüminyumun çözeltiliye alınabildiği test edilmiştir. Bu işlemler sırasında Çizelge 3.2’de verilen bazı kritik liç parametrelerinin alüminyum kazanımına etkisi araştırılmıştır.

Çizelge 3.2. Pirofillit cevherinin kesikli liçi araştırmalarında incelenen liç parametreleri

Parametre	Uygulanan Değerler
Asit (HCl) derişimi, Molar	1, 2, 3*, 4
Sıcaklık, °C	30, 40,50, 60, 70, 80*, 90, KS**
Süre, saat	1, 3*, 6, 9, 12, 18, 24, 36
Çözelti/Cevher oranı (l/kg)	40, 20, 10*, 5
Tane iriliği (geçen), mm	2, 1, 0,5*, 0,212, 0,106
Karıştırma hızı, devir/dakika***	600

\*: Diğer parametrelerin etkisi araştırıldığında kullanılan değer

\*\* : Kaynama Sıcaklığı; cevher eklenmiş 4 M HCl çözeltisi için ~950 m rakımda 108 °C’dir.

\*\*\*: Çalışılan sıcaklıkta pülöp kaynadığından karıştırma hızının etkisi incelenmemiştir.

Çizelge 3.2’de göreceli olarak en yüksek alüminyum kazanımının elde edildiği ideal sayılabilecek ön liç parametreleri belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada, daha önce belirlenmiş olan liç koşullarında mekanik ve termal yolla aktive edilmiş cevherin, liç çalışmalarına başlanmış ve mekanik ya da termal aktivasyonun alüminyum kazanımına olan etkisi detaylı bir şekilde ortaya konulmuştur. 300, 400 ve 500 devir/dakika değirmen hızında 5, 10 ve 20 bilye-cevher oranlarında farklı sürelerde öğütülmüş cevherin liç çalışmaları belirlenen liç parametrelerine göre gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1’de verilen öğütme programında verilen tüm örneklerin liçi yerine, özellikle XRD analizine göre pirofillit ve kaolinit minerallerinin en fazla, ancak kuvarsın en az amorflaştığı öğütme koşullarında elde edilen örneklerin liç işlemine öncelik verilmiştir. Liç işlemleri için, örnek eskimesi ya da yaşlanması (aging) etkisini gidermek üzere taze öğütülmüş örnekler kullanılmıştır. Bunun için liç işlemi öğütme işleminden hemen sonra başlatılmıştır.

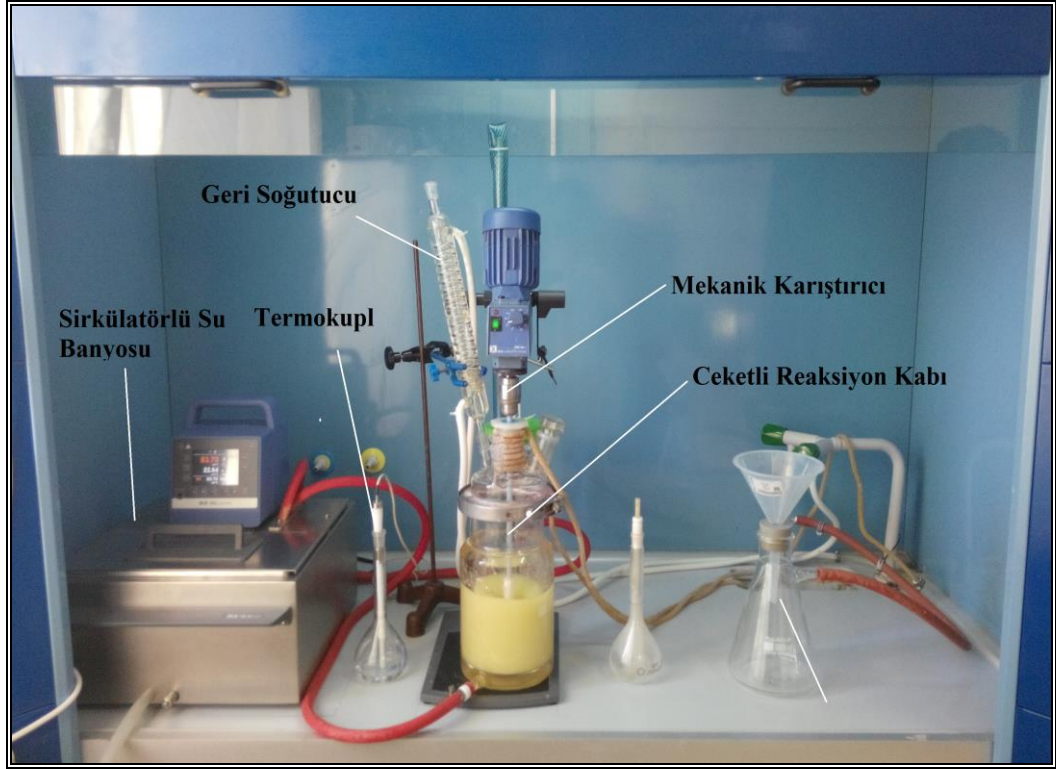
Kesikli liç çalışmalarında kullanılmak üzere -2 mm tane iriliğine kadar ufalanan cevher döner örnekleyici kullanılarak 40 g’lık örnek parçalarına ayrılmış ve her bir örnek kilitli naylon torbalarda saklanmıştır. Daha ince tane boyunda cevher örneği gerektiğinde bu -2 mm cevher örnekleri eşdeğer öğütme koşulları uygulanarak

ufalanmıştır. Kesikli liç işlemi, 500 cm<sup>3</sup> yatak hacmine sahip balon ısıtıcı cihazına yerleştirilmiş 500 cm<sup>3</sup> cam balonda, manyetik karıştırıcıyla karıştırılabilen 200±10 cm<sup>3</sup> çözelti kullanılarak, geri soğutucu altında, çözelti sıcaklığının sürekli olarak gözetlendiği, çeker ocak içerisinde kurulmuş bir düzencele gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Balon ısıtıcısında ayrıca bir de manyetik karıştırma olanağı da olduğundan karıştırma işlemi için dışarıdan bir karıştırıcıya ihtiyaç duyulmamıştır. Liç süresi sonunda, ısıtma ve karıştırma düzenekleri hemen durdurularak vakum süzme yoluyla katı-çözelti ayırımı yapılmıştır. Durulama sebebiyle artan yüklü çözelti, hacmi kaydedildikten sonra, kapaklı plastik kaplara konularak soğutuculu bir dolapta saklanmıştır. Kurutulmuş liç keki de başka bir kapaklı kaba konularak saklanmıştır.



Şekil 3.6. Kesikli liç için kullanılan karıştırıcılı balon ısıtıcı düzeneği (solda) ve vakumlu süzme düzeneği

Sürekli liç işlemi, ceketli cam reaktörde, mekanik karıştırıcıyla karıştırılabilen 1000±10 cm<sup>3</sup> HCl çözeltisi kullanılarak, geri soğutucu altında, çözelti sıcaklığının sürekli olarak gözetlendiği ve ayarlanabildiği su banyosunda, çeker ocak içerisinde kurulmuş bir düzencele gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Sürekli liç işlemi deney düzeneği

Sürekli liç çalışmalarıyla, farklı koşullarda (tüvenan, kalsine ve aşırı öğütülmüş cevher) elde edilmiş pirofillit cevherinden en yüksek alüminyum kazanımı sağlanacak liç koşulları kinetik olarak araştırılmıştır. Bunun için, liç sıcaklığı, asit

derişimi, çözeltide katı miktarı gibi parametreler liç süresine bağımlı olarak test edilmiştir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Pirofillit cevherinin sürekli liçi araştırmalarında incelenen liç parametreleri

Cevher (Deney Kod adı)	Asit derişimi, Molar	Sıcaklık, °C	Çözelti/Cevher, l/kg	Karıştırma hızı, devir/dakika
Tüvenan (ŞS)	2, 3, 4, 5	ÇY*	ÇY	ÇY
Kalsine (KS)	2, 3, 4, 5	25, 60, 80, 108	2,5; 5; 10; 20	600**
Öğütölmüş (MS)	2, 3, 4, 5	25, 60, 80, 108	2,5; 5; 10; 20	600**
*ÇY: Alüminyum kazanımı çok düşük olduğu için Çalışma Yapılmaması tercih edilmiştir.				
**: Liç reaktöründe cevher çökelmesinin oluşmadığı en düşük karıştırma hızı olarak, sabit alınmıştır.				

Öğütme ve kalsinasyon işlemlerinin başarı ölçütü liç sonunda çözeltiye geçen toplam Al miktarının yüksek olmasıdır. Çözeltiye geçen alüminyum miktarını belirleyebilmek için liç reaktörü içindeki çözeltiden belirlenen zaman aralıklarında (Çizelge 3.4) bir enjektör yardımıyla yaklaşık 20 ml örnekler çekilmiştir. Katı/sıvı ayrımı, 5500 devir/dakika hızda en az 5 dakika santrifüj işleminden sonra gözenek çapı 0,45 µm olan atılabilir PTFE mikro membran filtreler ile yapılmıştır. Kararlaştırılan liç süresi (46 saat) sonunda, ısıtma ve karıştırma düzenekleri derhal durdurularak vakum süzme yoluyla katı-çözelti ayrımı yapılmıştır. Durulama sebebiyle artan yüklü çözelti, hacmi kaydedildikten sonra, kapaklı plastik kaplara konularak soğutucu dolapta saklanmıştır. Kurutulmuş liç keki de başka bir kapaklı plastik kaba konularak saklanmıştır.

Çizelge 3.4. Liç reaktöründen çözelti almak için belirlenen zaman aralıkları

Cevher (Deney Kod adı)	Çözeltiden Örnek Alma Süresi, saat
Tüvenan (ŞS)	1, 2, 6, 8, 10, 14, 22, 30, 38, 46 (10 adet)
Kalsine (KS)	1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 20, 24, 28, 32, 38, 46 (14 adet)
Öğütölmüş (MS)	1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 20, 24, 28, 32, 38, 46 (14 adet)

Liç reaktöründen belirli zaman aralıklarında alınan örnekler uygun seyreltme işlemleri uygulandıktan sonra, içerdikleri alüminyum derişimi tayin edilmektedir. Al kazanımını (%  $X_{Al}$ ) hesaplamak üzere sürekli liç süresince eksilen çözelti hacminin

de hesaba eklendiği aşağıdaki düzeltme eşitliği (Georgiou ve Papangelakis, 1998) kullanılmıştır (Eşitlik 3.2).

$$X_{Al,i} = \frac{\left( V - \sum_{i=1}^{i-1} v_i \right) C_{Al,i} + \sum_{i=1}^{i-1} v_i C_{Al,i}}{m \left( \frac{C_{Al}}{100} \right)} \quad (3.2)$$

Burada,  $V$ , çözeltinin ilk hacmi (ml);  $v_i$ , her defasında alınan  $i$  örneğinin hacmi (ml);  $C_{Al,i}$ ,  $i$  örneğindeki Al derişimi (mg/l);  $m$ , reaktöre eklenen pirofillit cevherinin başlangıçtaki kütlesi (kuru temele göre, g) ve  $c_{Al}$ , pirofillit cevherindeki Al tenörüdür (Kuru temele göre, %).

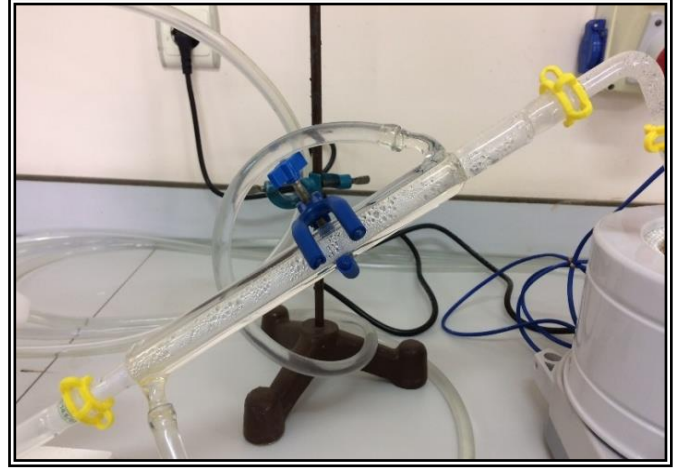
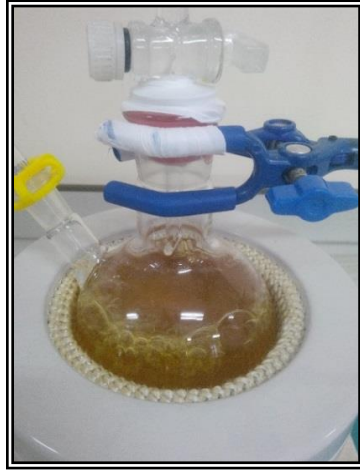
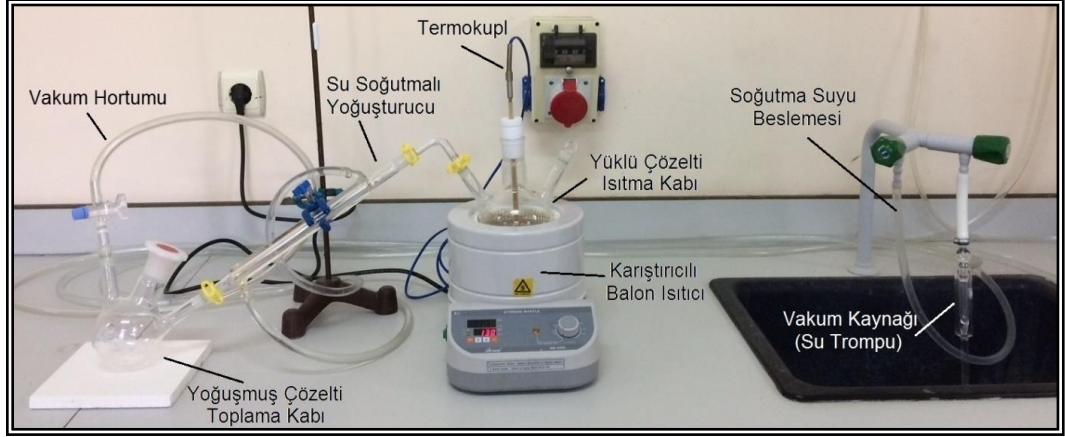
### 3.2.5. Liç Çözeltisinden $AlCl_3$ Çöktürülmesi

Yüklü liç çözeltisi en çok 150 °C'ye kadar ısıtmanın izin verildiği bir ısıtıcıya yerleştirilmiş balonda buharlaştırılmış (evaporasyon) ve derişik liç çözeltisi üretilmiştir. Buharlaşan kısmın, balona bağlı bir soğutucu içerisinde vakum yardımıyla geçirilip yoğuşturularak ayrı kapta toplanması sağlanmıştır. Böylece, derişik liç çözeltisi (kütlesel yoğunluk ölçümlerine göre %30-35  $AlCl_3$ ) ısıtıcı içerisindeki balonda elde edilmiştir. Şekil 3.8, liç çözeltisinin evaporasyon yoluyla deriştirilmesi için hazırlanan deney düzeneğini göstermektedir.

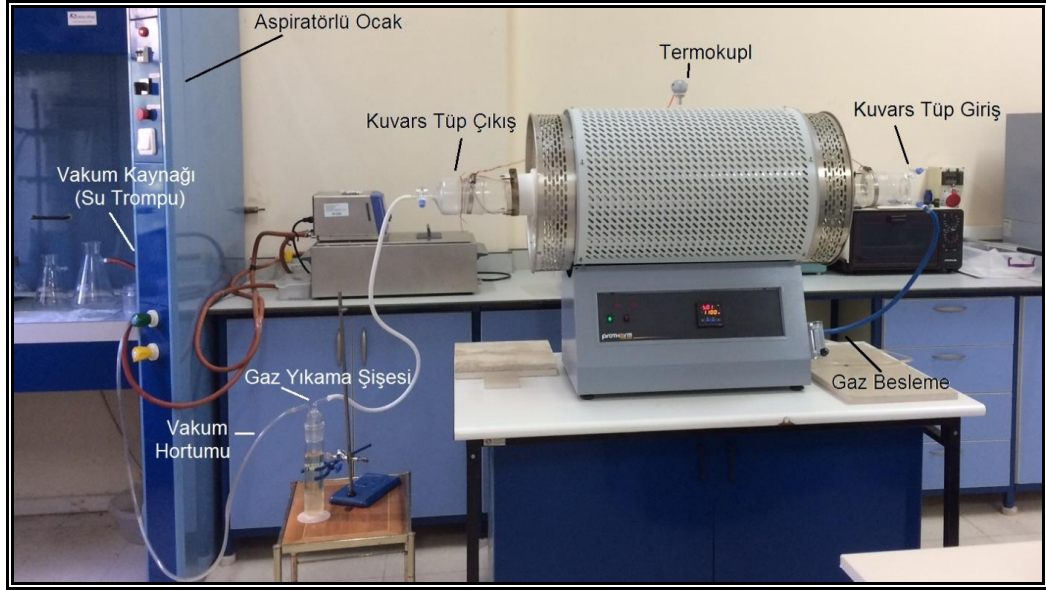
### 3.2.6. $AlCl_3$ 'ün Termal Bozuşturulması ve $Al_2O_3$ Üretimi

Şekil 3.9, en çok 1400 °C sıcaklığa kadar ısıtma yapabilen tüp fırın (Protherm PTF14/105/45 model) ve işlemin gerçekleştirildiği kavurma düzeneğini göstermektedir. Düzenekte, fırın içindeki mullit tüp içerisine yerleştirilmiş, malzeme/gaz giriş ve çıkışına izin veren kuvarstan üretilmiş bir kuvars tüp yerleştirilmiştir. Böylece reaksiyon için dışarıdan gaz beslenebilmekte, reaksiyon sonucu oluşan gazlar tüp içerisinden zararsız biçimde alınabilmektedir. Açığa çıkan gazlar, çıkışı vakum kaynağına bağlanmış bir gaz yıkama şişesindeki çözelti içerisinden geçirildikten sonra aspiratörlü ocaktan atılmaktadır. Böylece gaz yıkama şişesi içerisine alkali çözelti konularak asidik gazların ortama zarar vermesi engellenmektedir. 800 °C'ye kadar tüp fırında ısıtılmış tozlar daha sonra en çok 1300

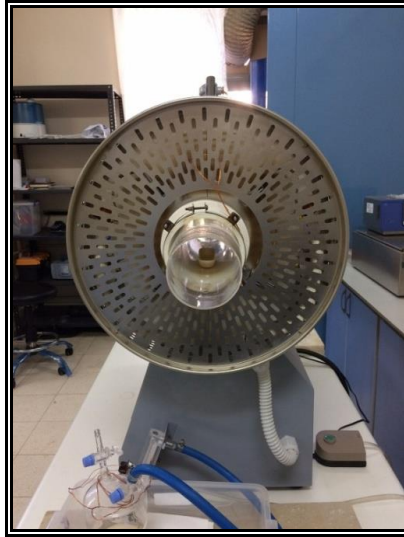
°C sıcaklığa kadar ısıtma yapabilen bir kamaralı fırında (Protherm PLF130/5 model) izotermal olmayan koşullarda kavrularak son alümina ürünler üretilmiştir.



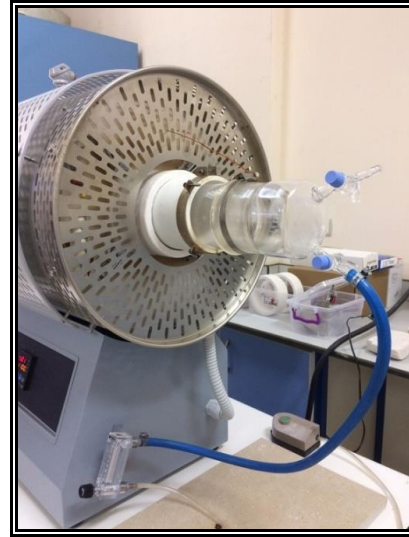
Şekil 3.8. Yüklü liç çözeltisinden  $AlCl_3$  çöktürülmesi için hazırlanan (a) evaporasyon düzeneği, (b) Balon ısıtıcıda liç kabı, (c) Su soğutmalı yoğuşturucu, (d) Evaporasyon işlemi



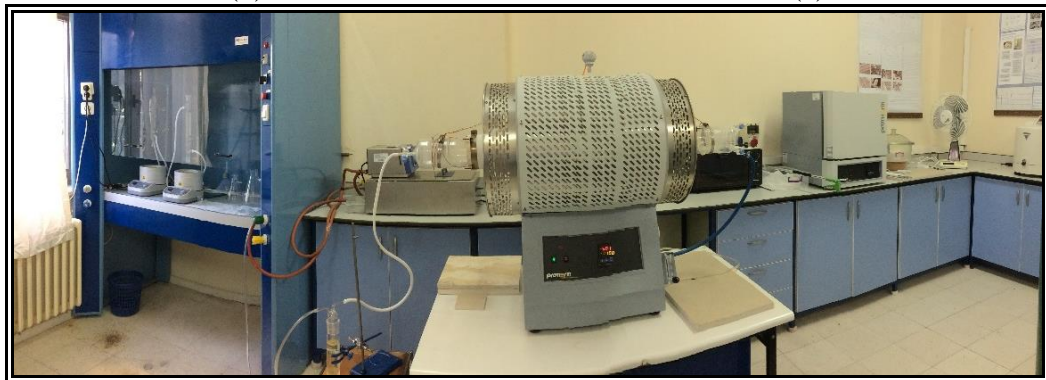
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.9. (a)  $\text{AlCl}_3$  tuzunun alüminaya bozuşturma kavurması için hazırlanan düzenek (b) Mullit silindir içerisinde yerleştirilen kuvars tüpte alümina kroze (c) Kuvars tüp girişi (d) Kavurma işlemi düzeneği

### 3.2.7. Alüminyum Titanat Üretimi

Alüminyum titanat üretimi için gerçek ve ticari karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan gerçek karışımın öğütme işlemi, gezegensel bilyeli değirmende, iç hacmi 250 cm<sup>3</sup> olan korundum havan ve 10 mm çaplı alümina bilyeler ile yapılmıştır. Öğütme işlemi ise, 400 devir/dakika değirmen hızında, ağırlıkça 20-30-50 bilye-cevher oranında ve 10-20-25-30 saat öğütme sürelerinde kuru olarak gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler yüzey nemini uzaklaştırmak amacıyla öğütülmeden önce 105 °C'de en az 1 saat kurutulmuş ve sonrasında desikatörde soğutulmuştur. Değirmende oluşabilecek ısınmayı önlemek için 30 dakika öğütme, 5 dakika bekletme programı uygulanarak öğütme süresi tamamlanmıştır. Öğütme sonucunda bilye ve çeperlerde yapışma olduğu ve bunun sonucunda serbest toz miktarının azaldığı gözlenmiştir. Bunun için öğütme yardımcısı olarak %1'lik Sodyum oleat kullanılmıştır.

Öğütülmüş ve öğütülmemiş karışımlar el presinde 10 ton yük uygulayarak şekillendirilmiştir. Şekillendirilmiş gerçek ve ticari karışımların sinterleme çalışmaları Protherm marka 1600 °C kapasiteli su soğutmalı tüp fırında yapılmıştır (Şekil 3.10). Sinterleme, gerçek ve ticari karışımlar üzerinde 1100-1200-1250-1300-1350-1370 °C sıcaklıklarda, 10 °C/dakika ısıtma hızında 30 dakika boyunca yapılmıştır.



Şekil 3.10. Sinterleme çalışmalarında kullanılan su soğutmalı tüp fırın

### 3.2.8. Analitik Donanımlar ve Analiz Yöntemleri

Tez çalışmaları kapsamında aşağıdaki aletsel analiz yöntemleri uygulanmıştır. Pirofillit cevherinin, kalsinasyon ürünlerinin ve öğütme ürünlerinin mineral içeriğini ve bu içeriğin kristal özelliklerinin kalsinasyon ve öğütmeyle değişimini izleyebilmek için X-ışınları difraktometresi (XRD) analizlerinden yararlanılmıştır. Bunun için Rigaku marka RadB model XRD cihazı (İnönü Üniversitesi İBTAM) ile  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) ışınmasında,  $2^\circ/\text{dakika}$  tarama hızında ve  $2-80^\circ$  aralığında değişen difraksiyon açılarında XRD desenleri elde edilmiştir. Minerallerin tanımlanması için cihazla birlikte bulunan “The International Centre for Diffraction Data” Powder Diffraction File (ICDD PDF) veri bankasından yararlanılmıştır.

XRD analiziyle elde edilen veriler yardımıyla, aşırı öğütme sebebiyle cevherdeki minerallerde ortaya çıkabilecek amorflaşma hesaplanmıştır. Amorflaşma, amorflik derecesi hesaplanarak belirlenmiştir (Eşitlik 3.5).

$$\text{Amorflik Derecesi} = 100 - \text{Kristallik Derecesi} \quad (3.3)$$

$$\text{Kristallik Derecesi} = (U_o I_x / I_o U_x) \cdot 100 \quad (3.4)$$

Burada,  $I_o$  öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin alanı,  $I_x$  öğütülmüş cevher için difraksiyon pikinin alanıdır.  $U_o$  öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin zemin (background) değeri iken  $U_x$  öğütülmüş cevher için difraksiyon pikinin zemin değeridir.

$$\text{Amorflik Derecesi} = 100 - [(U_o I_x / I_o U_x) \cdot 100] \quad (3.5)$$

Buna göre,  $I_x = I_o$  ise mineral, pikin ait olduğu kırınım yüzeyine ( $hkl$ ) göre %100 XRD kristallik derecesine ya da %0 XRD amorflik derecesine sahiptir diye yorum yapılmaktadır.

Pirofillit cevherinin, kalsinasyon ürünlerin ve öğütme ürünlerinin termal davranışını belirlemek üzere termogravimetri analizi (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi yapılmıştır. Bunun için İnönü Üniversitesi, Prof. Dr. Hikmet Sayılkan İleri Malzemeler Araştırma Laboratuvarında (İnÜ İMAL) bulunan

Setaram LabSys 60 model TG-DSC cihazı kullanılmıştır. Ölçümler argon atmosferinde 10 °C/dakika ısıtma hızında ve platin kroze içerisinde gerçekleştirilmiştir. DSC analiziyle elde edilen eğri üzerindeki endotermik pik alanlarının seçilen sıcaklık aralıklarında cihazın yazılımı tarafından yapılan integrasyonu yoluyla sıcaklık aralığındaki enerjileri (kJ/kg) hesaplanmıştır. Bu hesaplama yardımıyla da cevherin ısıtılması sırasında meydana gelen dehidroksilasyon gibi fiziksel ve kimyasal değişimlerin enerjileri (dehidroksilasyon enerjisi, kJ/kg) bulunmuştur.

Mikromorfolojik özelliklerin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Bunun için LEO Evo 40 model (İnönü Üniversitesi İBTAM) SEM cihazından hizmet alımı yoluyla yararlanılmıştır. EDX analizleri Bruker 125 eV dedektöre sahip “Quantax” marka EDX cihazı ile gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı ölçümleri ise, N<sub>2</sub> gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak sıvı azot ortamında, Micromeritics TriStar II Plus model yüzey alanı ölçüm sistemi (Akdeniz Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Cevher örneklerinin kimyasal içeriğini belirlemek üzere Rigaku ZSX Primus II model X-ışınları floresans spektrometresi (XRF) ve Perkin Elmer Elan 9000 model İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle spektrometresinden (ICP-MS) yararlanılmıştır. Tane boyu analizi, kuru olarak Sympatec Helos HDD200 Model tane boyu ölçüm cihazı kullanılarak Hacettepe Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Aşırı öğütülmüş cevherdeki minerallerin kimyasal bağ yapılarındaki değişim, 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında ATR kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu analizi (İnönü Üniversitesi İBTAM) yardımı ile incelenmiştir.

Liç çözeltilisindeki alüminyum miktarının belirlenmesi için, çözeltilideki alüminyumun 8-Hidroksikinolin ile çöktürüldüğü bir gravimetrik analiz metodu uygulanmıştır (Şekil 3.11). Gravimetrik analiz saptanacak bileşenin çöktürülerek çözeltiliden ayrılması ve tartılması temeline dayanır. Element genellikle saf ve kararlı bir bileşiğe dönüştürüldükten sonra çöktürülür ve çökelek tartılır. İri taneli çökelek elde etmek için çöktürme sıcak ortamda, seyreltik çözeltiler kullanılarak düşük karıştırıcı hızında ve reaktiflerin yavaş eklendiği koşullarda gerçekleştirilmiştir. Çökelek oluşum tepkimesi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.



Liç işlemiyle elde edilen çözeltiden alınan örnek, önce 0,45 µm gözenek açıklığına sahip PTFE (aside dayanıklı) filtreden geçirilmiştir. Çözeltide olması muhtemel olan demiri maskeleyen için yaklaşık 10 ml örneğe %1'lik potasyum tiyosiyanat (KSCN) çözeltisi, ana çözelti rengi kırmızı oluncaya kadar eklenmiştir. Alüminyum iyonlarının asidik ortamda  $\text{AlCl}_3$  şeklinde çökmesini engellemek için ise %2'lik 8-hidroksikinolin (Oksin, Ox) çözeltisi eklenmiştir. Çözelti yaklaşık 60-70 °C'de düşük karıştırma hızında manyetik karıştırıcıyla karıştırılmış, çözelti pH'ı 5,00 oluncaya kadar ortama 2 M amonyum asetat ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ) çözeltisi eklenmiştir. Çökeleğin olgunlaştırılması için çözelti 1 saat aynı koşullarda bekletilmiş ve çökmenin tamamlandığını kontrol etmek üzere 1-2 damla daha oksin çözeltisi eklenmiştir. Eklenen damlayla yeni bir bulanıklık olmadığı gözlemlendiğinde süzme işlemine geçilmiştir. Mavi bant süzgeç kağıdıyla süzme işlemi yapıldıktan sonra örnek, sabit tartıma ulaşıncaya kadar 120 °C sıcaklıkta 2-3 saat etüvde kurutulmuştur. Bu tartım sonucuna dayanılarak liç çözeltilisindeki alüminyum miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Liç çözeltilisindeki Al miktarı, g} = \text{Çökelekteki Al miktarı, g} \quad (3.7)$$

$$\text{Çökelekteki Al miktarı, g} = \text{Çökeleğin kütlesi} \times \text{Gravimetrik faktör} \quad (3.8)$$

$$\text{Gravimetrik faktör: } m_{\text{Al}} / m_{\text{Al}(\text{Ox})_3} = [(26,98 \text{ g/mol}) / (459,44 \text{ g/mol})] = 0,059 \quad (3.9)$$

**%Al kazanımı:**

$$= (\text{Liç çözeltilisindeki Al miktarı, g} / \text{Beslenen cevherdeki Al miktarı, g}) \times 100 \quad (3.10)$$

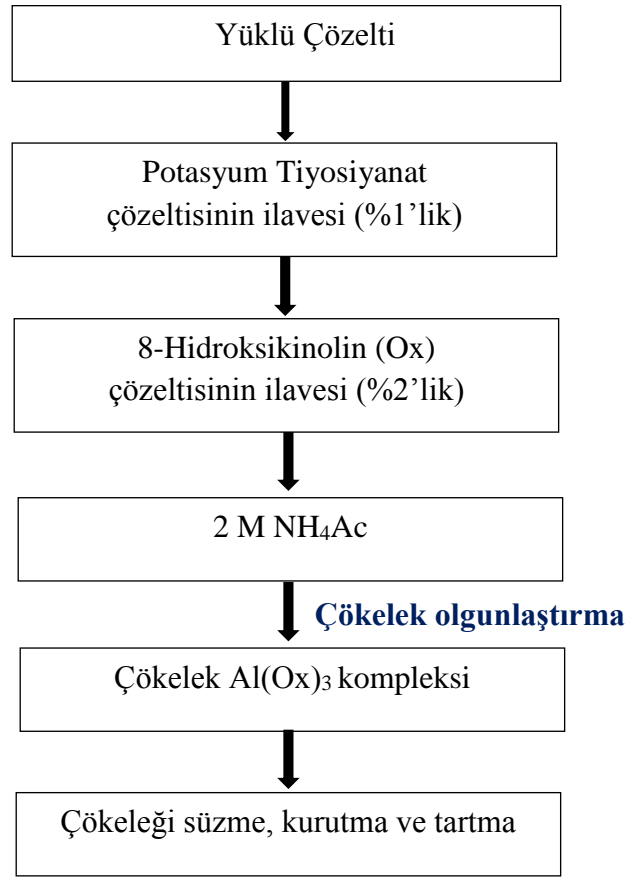
Çözeltide alüminyum, demir ve silisyum derişimleri Alevli AAS ile de belirlenmiş ve bunlar için –çözeltiye geçen % miktar hesaplamaları yapılmıştır.

**Çözeltiye geçen %Fe Miktarı:**

$$= (\text{Liç çözeltilisindeki Fe miktarı, g} / \text{Beslenen cevherdeki Fe miktarı, g}) \times 100 \quad (3.11)$$

**Çözeltiye geçen %Si Miktarı:**

$$=(\text{Liç çözeltisindeki Si miktarı, g} / \text{Beslenen cevherdeki Si miktarı, g}) \times 100 \quad (3.12)$$



Şekil 3.11. 8-Hidroksikinolin ile çöktürme yapılarak gravimetrik alüminyum tayini

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen bulguların değerlendirilmesi, çalışmanın başarısının belirlenmesi bakımından önem arz etmektedir. Bu bölümde, pirofillit cevherinin karakterizasyonu, cevherin aktifleştirilmesi (kalsinasyon ve aşırı öğütme), liç, alüminyum tuzu çöktürmesi, tuzun kavru olarak alüminaya dönüştürülmesi ve en sonunda da üretilen  $Al_2O_3$  kullanarak alüminyum titanat hazırlanması sonucu elde edilen bulgular açıklanmıştır. Bu bulgularla üretilen bilgiler bu alandaki literatür bilgileriyle karşılaştırılarak tartışılmıştır.

### 4.1. Pirofillit Cevherinin Karakterizasyonu

#### 4.1.1. Mineralojik Tanımlama

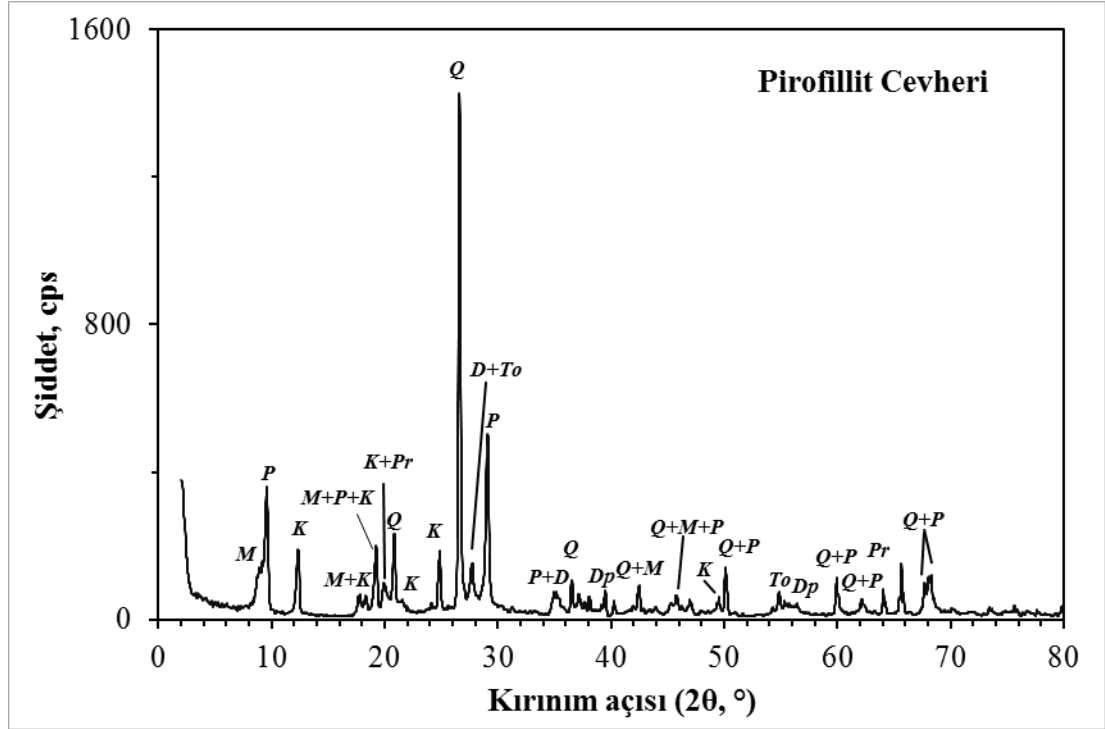
Pirofillit cevherinin mineralojik içeriği XRD yöntemiyle tespit edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. XRD analizine göre cevherde tespit edilebilen başlıca mineraller ile bu minerallerin tanımlayıcı bazı özellikleri (Anonim, 2018)

Mineral Adı	Kimyasal formül	% $Al_2O_3$	Sertlik	Yoğunluk, $g/cm^3$
Pirofillit	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	28,3	1-1,5	2,81
Kuvars	$SiO_2$	-	7	2,65
Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	39,50	2-2,5	2,60
Muskovit	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	38,36	2,5	2,83
Topaz	$Al_2SiO_4(F,OH)_2$	55,95	8	3,76
Disten/kyanit	$Al_2SiO_5$	62,92	4-7	3,67
Diyaspor	$AlO(OH)$	84,98	6,5-7	3,38
Paragonit	$NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	40,02	2,5	2,89

Bu sonuçlara göre cevherde, pirofillitten başka alüminyum içeren başka minerallerin de olduğu belirlenmiştir. Cevherde fillosilikat yapılı minerallerden olan pirofillit ve kaolinitin Mohs sertlikleri sırasıyla, 1-1,5; 2-2,5 ve mika grubu minerali olan muskovitin sertliği ise 2,5’tur. Tektosilikat yapılı kuvarsın sertliği 7 iken

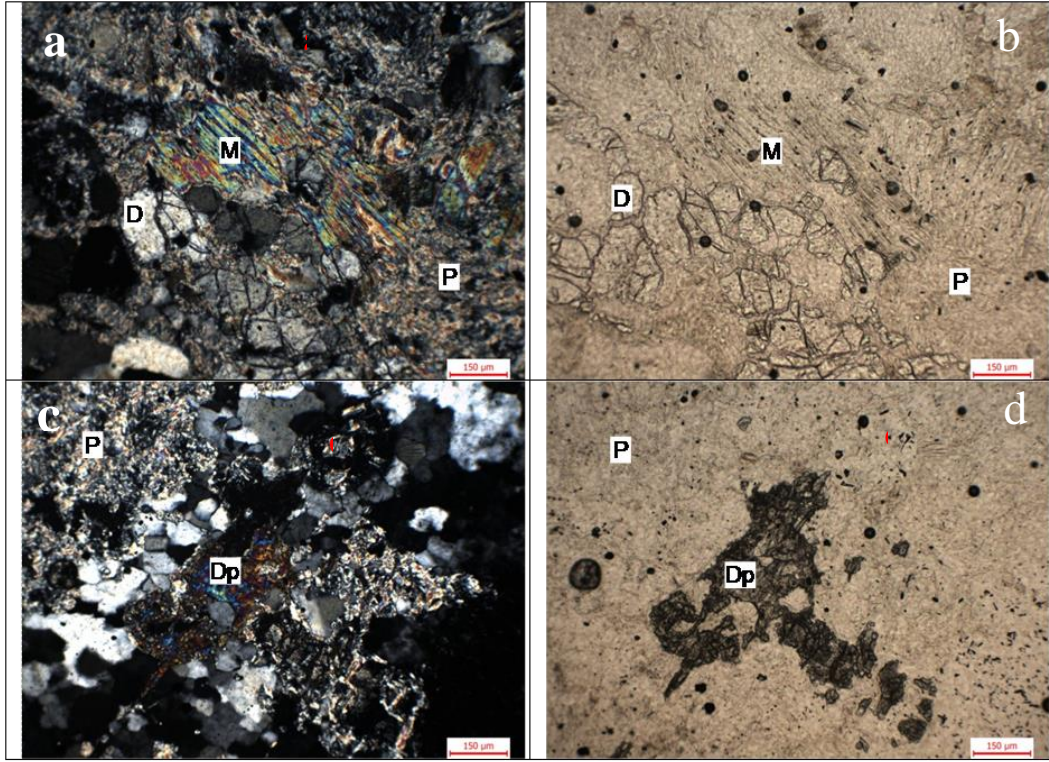
nezosilikat mineralleri; disten ve topazınki ise 5,5 ile 8 arasındadır. Cevher örneklerinde, pirofillit pudramsı özelliğiyle sert minerallerden ayırt edilebilmektedir. Ancak renk bakımından pirofillitten ayırt edilemeyen kaolinitin sertlik bakımından da ayırt edilememektedir. Cevherde levha yapılı muskovit inci parlaklığıyla dikkat çekmekte; disten ve topaz ise yüksek sertlikleriyle adi pencere camını kolaylıkla çizebilmektedirler.



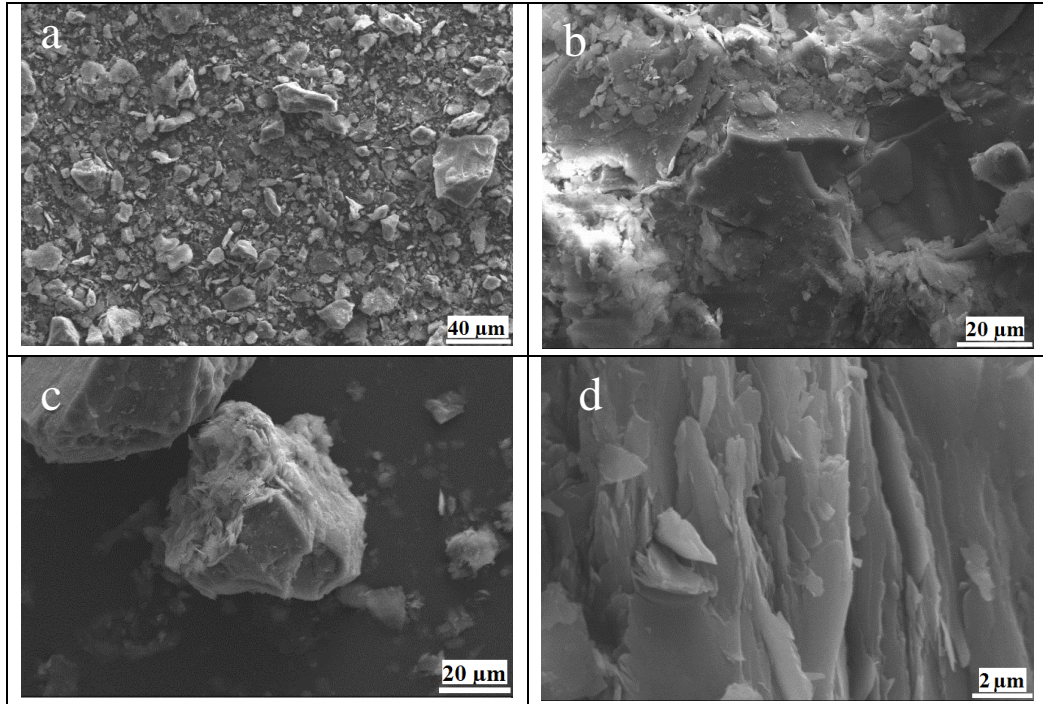
Şekil 4.1. Pirofillit cevherinin XRD deseni (P=Pirofillit, D=Disten/kyanit, Q=Kuvars, K=Kaolinit/dikit, M=Muskovit, Pr: Paragonit, To=Topaz, Dp=Diyaspor)

Cevhere ait ince kesit örneklerinin polarizan mikroskop altındaki görüntüleri Şekil 4.2’de Şekil 4.3’de ise -2 mm tane iriliğindeki cevherin SEM görüntüleri verilmiştir. Metamorfik alterasyon ürünü olan pirofillit, muskovit, diyaspor ve disten gibi birincil mineraller ince kesitlerde belirgin biçimde izlenmektedir. İnce kesit çalışmalarıyla elde edilen bulgular, XRD analiziyle ortaya çıkarılan cevher parajenezi ile oldukça uyumludur. Pirofillit hakkında yapılan tüm çalışmalarda da bu parajenezdeki minerallerin varlığından her zaman söz edilmektedir (Bozkaya, vd., 2007, Öner ve Taş, 2013). Lifsel yapıdaki pirofillitler, çubuksu prizmatik disten kristallerinin dilinim düzlemleri, çatlak ve kenarları boyunca gelişmiştir (Şekil 4.2.a). Distenler, büyük ölçüde pirofillite dönüşmüş veya küçük adacıklar halinde kalmıştır.

Diyaspor ise distenlerin içerisinde veya çevresinde öz şekilsiz taneler olarak gözlenmektedir (Şekil 4.2.c).



Şekil 4.2. Pirofillit cevheri örneklerine ait ince-kesit görünüşleri (Soldaki resimler çift nikol, sağdakiler tek nikol; P: Pirofillit, D: Disten, kyanit, K: Kaolinit/dikit, M: Muskovit, To: Topaz, Dp: Diyaspor)



Şekil 4.3. -2 mm tane iriliğindeki pirofillit cevherinin SEM görüntüleri

Şekil 4.3.a'da irili ufaklı cevher taneleri görülmekle birlikte bazı tanelerin morfolojik özelliklerinin farklı olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.3.b'de kuvars ya da disten gibi sert minerallerin daha fazla ufalanmış tanelerle çevrildiği görülmektedir. Şekil 4.3.d'de ise pirofillit ya da kaolinit olduğu düşünülen bir taneciğe ait tabakalı/yapraksı yapı görülmektedir. Killerin tipik tabakalı yapılarının izlendiği bu görüntüde, tabaka kalınlığının 0,1 µm veya daha küçük olduğu ölçülmüştür.

#### **4.1.2. Kimyasal Tanımlama**

Pirofillit cevherinin mineralojik bileşiminin yanında kimyasal içeriğinin de bilinmesi liç işlemlerinin başarısının değerlendirilmesinde (%Al kazanımı hesaplanması) birincil öneme sahiptir. Cevherin kimyasal içeriğinin nicel olarak doğruya en yakın biçimde belirlenmesi için pirofillit cevheri tam çözündürme uygulanarak ICP-MS yöntemiyle kimyasal olarak analiz edilmiştir. Buna göre, harmanlanmış cevherden üç farklı örnek (SHT1, SHT2 ve SHT3 isimleriyle) hazırlanarak, her üçü de ayrı olarak aynı analiz laboratuvarına (AcmeLabs, Kanada) gönderilmiştir. Hatta aynı laboratuvara bir de sertifikalı referans kil örneği de gönderilerek ölçümün güvenilirliği test edilmiştir. Bu teste göre, dedeksiyon limitleri içerisinde analiz laboratuvarı sertifikalı referans kil örneğinin (LGC NCS DC60104 CRM Clay) kimyasal içeriğini doğru olarak bulmuştur. Çizelge 4.2, üç adet pirofillit cevher örneğinin AcmeLabs'da yaptırılan analize göre kimyasal içeriğini vermektedir.

Çizelge 4.2. ICP-MS analizlerine göre pirofillit cevherinin kimyasal içeriği

Cevher Örnek No	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
SHT3	68,76	23,54	0,33	0,12	0,09	0,48	1,61
SHT2	68,62	23,87	0,21	0,13	0,08	0,48	1,64
SHT1	68,73	23,39	0,21	0,12	0,08	0,49	1,59
<b>Ortalama</b>	<b>68,70</b>	<b>23,60</b>	<b>0,25</b>	<b>0,12</b>	<b>0,08</b>	<b>0,48</b>	<b>1,61</b>
Standart Sapma	0,06	0,20	0,06	0,00	0,00	0,00	0,02

Cevher Örnek No	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A.K. (1100°C)	Toplam
SHT3	0,57	0,02	<0,01	0,005	4,4	99,99
SHT2	0,58	0,02	<0,01	0,005	4,3	99,99
SHT1	0,58	0,02	<0,01	0,005	4,7	100,01
<b>Ortalama</b>	<b>0,58</b>	<b>0,02</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>0,005</b>	<b>4,5</b>	<b>100,00</b>
Standart Sapma	0,00	0,00	-	0,000	0,2	0,01

Standart sapmasının oldukça düşük olması ve daha güvenilir sonuçlar sağlamış olmasından dolayı ICP-MS analiziyle elde edilen sonuçların ortalama değerleri, kullanılan pirofillit cevherinin kimyasal analiz değerleri olarak kabul edilmiştir. Buna göre, pirofillit cevherinin kimyasal içeriği Çizelge 4.3’de verildiği gibi kabul edilmiştir.

Çizelge 4.3. Pirofillit cevherinin -hesaplamalarda temel alınan- ortalama kimyasal içeriği

İçerik, %												
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A.K.	
68,70	23,60	0,25	0,12	0,08	0,48	1,61	0,58	0,02	<0,01	0,005	4,5	
±0,06	±0,20	±0,06	±0,00	±0,00	±0,00	±0,02	±0,00	±0,00	-	±0,00	±0,2	

A.K.: Ateşte Kayıp (1000 °C)

Pirofillit mineralinin mineralojik formülünün Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> olduğu kabul edildiğinde, stokiyometrik hesaplamayla mineralin %28,3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %66,7 SiO<sub>2</sub> ve %5 H<sub>2</sub>O içeriğine sahip olduğu bilinmektedir. Buna göre, cevherde daha düşük Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve daha yüksek SiO<sub>2</sub> içeriğinin olması, cevherde pirofillit ile birlikte diğer silikathli minerallerin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlarla birlikte mineralojik analizlerin sonuçlarına da bakılırsa, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub>’nin kaynağı rahatlıkla

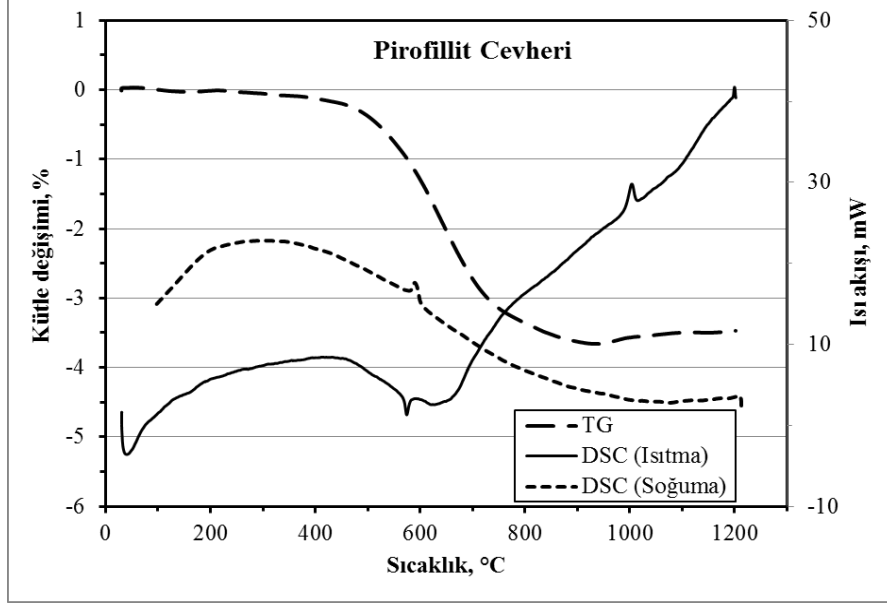
anlaşılabilir. Üstelik  $K_2O$ 'nun kaynağının muskovit olduğu da çok açıktır. Bunlarla birlikte, cevherdeki  $Fe_2O_3$ 'ün varlığı da pek yadsınamaz. Zira demir oksitler yer kabuğunun yüzeye yakın bölümlerinde birincil ya da ikincil oluşumlu olarak bolca bulunurlar. İlginç ve tam olarak anlaşılammış olan ise cevherdeki ortalama %0,40 değeriyle  $TiO_2$  varlığıdır. Bu içeriğin kaynağı olabilecek mineral henüz aydınlatılmamış olmakla birlikte, cevherleşmeye bağlı olarak titanit/sfen ( $CaTiSiO_5$ ) olabileceği düşünülmektedir. Cevherdeki %0,58 tenör değeriyle  $Na_2O$ 'nun kaynağı ise XRD pikleri, pirofillit ile çakışan paragonit ( $NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ ) minerali olabileceği değerlendirilmektedir. Bunu destekleyici olarak Bozkaya vd., (2003; 2007) Pütürge (Malatya) bölgesi distenli sulu Al-silikat (pirofillit-kaolin) yataklarının mineralojisi ve petrografisi konusunda yaptıkları çalışmalarda paragonit mineralinin varlığından söz edilmektedir.

Pirofillit cevherinin kimyasal içeriğinden yararlanarak cevherdeki minerallerin yüzde miktarları hesaplanmıştır. Bu sayede cevherde hangi mineralden niceliksel olarak ne kadar olduğu belirlenmiştir. Muskovit ve paragonit dışında cevherdeki alümina kaynağı olan mineraller pirofillit, kaolinit, disten ve topazdır. Bu minerallerin miktarı %46,06 olarak hesaplanmıştır. Cevherdeki kuvars miktarı, cevherin  $SiO_2$  tenörü ve kuvars dışındaki diğer mineraller dikkate alınarak hesap edildiğinde %40,61 olarak bulunmuştur. Muskovit miktarı, cevherin %1,61  $K_2O$  tenörüne göre hesap edildiğinde %6,81 olarak bulunmuştur. Cevherdeki paragonit miktarı ise, cevherin %0,58  $Na_2O$  tenörüne göre hesap edildiğinde %3,58 olarak bulunmuştur.

#### **4.1.3. Termal Tanımlama**

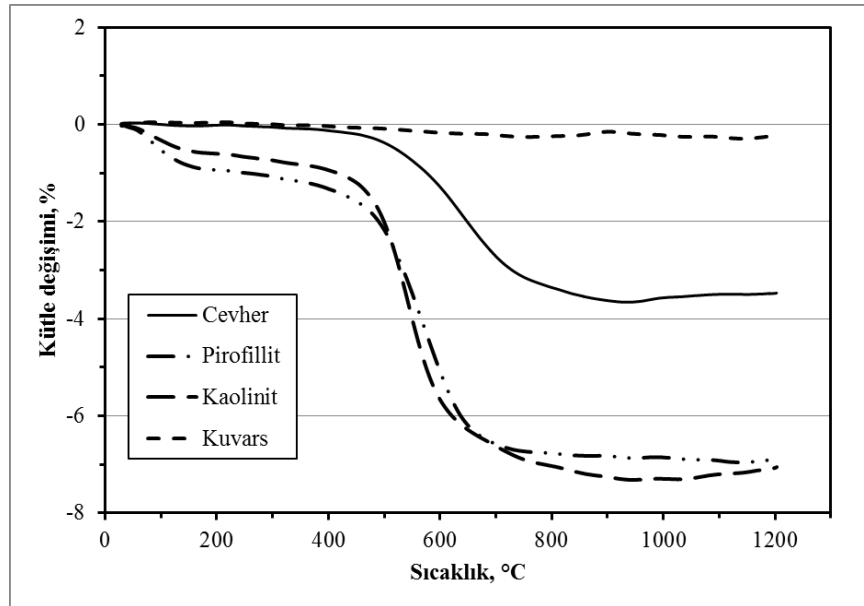
Pirofillit cevherinin termal davranışını belirlemek üzere gerçekleştirilen termal analiz sonuçlarından elde edilen TG-DSC eğrileri Şekil 4.4'de verilmiştir. TGA sonuçlarına göre pirofillit cevherinin anlamlı miktardaki kütle kaybı yaklaşık 200 °C sıcaklıkta başlamakta, kütle kaybı miktarı 450 °C sıcaklıkta %0,5 ve sonraki sıcaklıklarda hızla artarak 1000 °C sıcaklıkta %3,9'a ulaşmaktadır. Cevherde ortaya çıkan bu kütle kaybının, pirofillit, kaolinit, diyaspor, muskovit gibi sulu silikat minerallerinin bünyesindeki hidroksil gruplarının uzaklaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Bu bakımdan TG eğrisindeki 500-750 °C aralığındaki sıcaklık bölgesi cevherin dehidroksilasyon bölgesi olarak tanımlanabilir. Elde edilen termal analiz

sonuçları, Sánchez-Soto vd., (1989) pirofillit cevherinin termal analizi ile ilgili çalışmasının sonuçları ile benzer olup evrelerin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının az çok birbirine yakın olduğu görülmüştür.



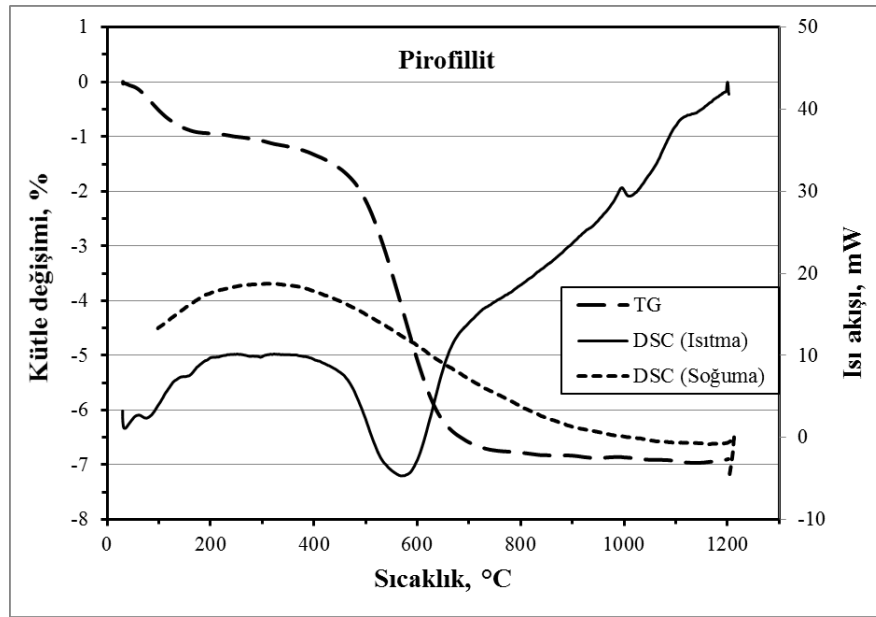
Şekil 4.4. Pirofillit cevherinin TG-DSC eğrileri

Şekil 4.5’de, pirofillit cevherinin TG eğrisine ek olarak, cevherin termal olarak tanımlanmasına katkı sağlamak üzere, kaba saflıklardaki pirofillit, kaolen (halloysit, dikit ve montmorillonit) ve kuvarsa (%98,5 SiO<sub>2</sub>) ait TG desenleri de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Pirofillit cevherinin ve cevherdeki bazı minerallerin TG eğrileri

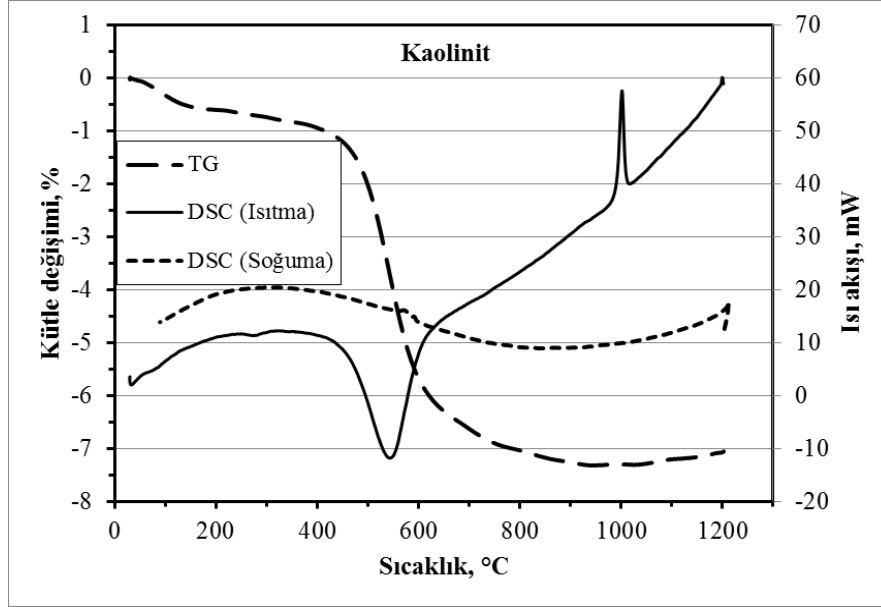
Şekil 4.6'daki DSC analizi sonuçlarına göre, cevherde yaklaşık 575 °C sıcaklıkta ortaya çıkan endotermik karakterli çok sivri bir tepe, 610-620 °C sıcaklıklarda kendisini gösteren endotermik karakterli bir yayvan tepe bulunmaktadır. Yaklaşık 1000 °C sıcaklıkta beliren ekzotermik karakterli çok sivri bir tepe ve tam 1200 °C sıcaklıkta görünen yine ekzotermik karakterli bir tepe bulunmaktadır. Pirofillit cevherinin, sadece pirofillit mineralinden oluşmadığı anlaşılmış ve TG-DSC deseninden ortaya çıkan bu termal tepelerin hangi mineralden kaynaklandığı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu sonuçlara göre, pirofillit ve kaolinit için 400-650 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı ve ilgili endotermik tepe bu minerallerdeki yapısal suyun uzaklaşmasının göstergesidir. Pirofillit cevherinin DSC deseninde 573 °C sıcaklıkta beliren endotermik tepenin kuvarstan kaynaklandığı görülmektedir. Zira bu tepe pirofillitte yoktur. Kuvarsin soğuma DSC eğrisinde bu ekzotermik etki 590 °C sıcaklıkta ortaya çıkmaktadır.



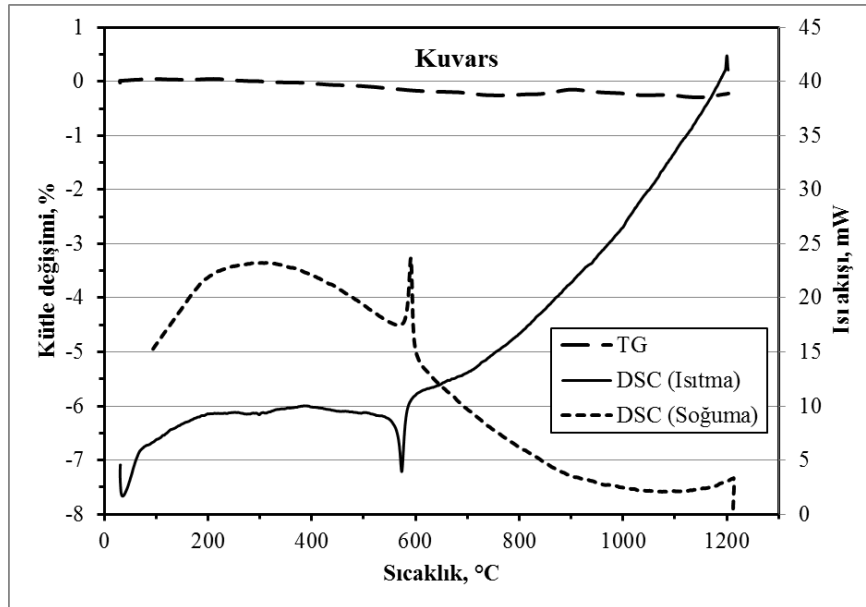
Şekil 4.6. Pirofillitin ısıtma ve soğuma sırasında elde edilen TG-DSC eğrileri

Kaolinitin ısıtma DSC eğrisinde (Şekil 4.7) değil ama soğuma eğrisinde 580 °C sıcaklıkta zirve veren ekzotermik etkinin kaolinit içerisinde bir miktar kuvars bulunmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu tepe, kuvarsin  $\beta$  fazından  $\alpha$  fazına geçişiyle ilgilidir ve bu geçişin tersinir olduğu bilinmektedir (Arcasoy, 1983). Keza, kaolen ve kuvarsin DSC soğutma eğrisinde yaklaşık 575 °C sıcaklıkta saptanan ekzotermik tepe kuvarsin  $\alpha$  fazından  $\beta$  fazına geri geçiş yaptığını göstermektedir. 1000 °C sıcaklıkta ortaya çıkan ekzotermik tepe ise hem pirofillitte hem kaolinitte

görülmekte ancak kuvarsta görünmemektedir (Şekil 4.8). Bu pikin  $Al_2O_3-SiO_2$  bağlanması sonucu mullit oluşumuyla ilgili olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, pirofillit, kaolinit ve kuvarın her üçünde de 1200 °C sıcaklıktaki ekzotermik tepese kristobalit oluşumunun göstergesi olarak kabul edilmektedir.



Şekil 4.7. Kaolinitin ısıtma ve soğuma sırasında elde edilen TG-DSC eğrileri



Şekil 4.8. Kuvarın ısıtma ve soğuma sırasında elde edilen TG-DSC eğrileri

Kuvars ( $SiO_2$ ), ısı değişimlerine bağlı olarak kuvars, tridimit ve kristobalit kristallerine dönüşür. Bu dönüşümler yeniden yapılanma ya da yer değiştirme

reaksiyonları şeklinde olup ısınma ve soğuma süreçlerinde hacimsel olarak değişim gösterirler. Silisyum dioksitin oda sıcaklığında değişmez formu  $\alpha$ -kuvarstır. 573 °C'ye kadar ısıtılmasıyla bu sıcaklıkta  $\beta$ -kuvars oluşur. Bu reaksiyon geriye dönüşümlü olup, hacimce %2'lik büyüme gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürülmesi ile  $\alpha$ -kuvars 870 °C'de  $\alpha$ -tridimite dönüşür ve hacimce %12 artar. Tridimit ise 1470 °C'de  $\alpha$ -kristobalite dönüşür (Arcasoy, 1983).

#### **4.2. Pirofillit Cevherinin Kalsinasyonu**

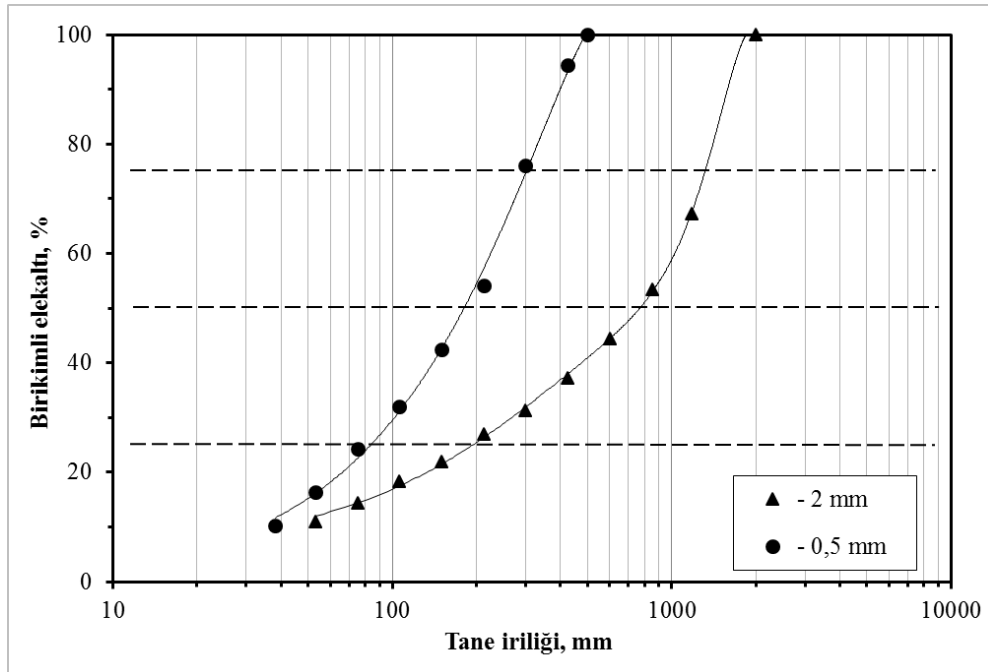
Bu bölümdeki çalışmaların amacı kalsine pirofillit cevheri elde etmek ve böylece pirofillitin çözünürlüğü ile termal dekompozisyonu arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmaktır. Bu amaçla kalsine cevherin tane boyu dağılımı, mineral faz içeriği, termal özellikleri ve mikro morfolojik yapısı tanımlanmıştır.

##### ***Kalsinasyon İşlemine Giren Cevherin Tane Boyu Dağılımı***

Kalsinasyon işleminde cevherin tane boyu dağılımı oldukça önemli bir faktördür. Çünkü kalsinasyon işlemi gaz-katı reaksiyonudur ve bu reaksiyonlarda katı tanecikler arasındaki ısı ve kütle transferi, tanecikler arası etkileşim mekanizmasıyla açıklanmaktadır. Söz konusu olan bu ısı ve kütle transferi direncinin en aza indirilebilmesi için tane boyutunun arzu edilen optimum sınırlar içerisinde tutulması gerekmektedir. Bu nedenle kalsinasyon işlemine giren cevherin tane boyu dağılımının bilinmesi önem arz etmektedir. Ayrıca cevherin tane boyu dağılımı boyut küçültme mekanizmasıyla doğrudan ilintili olduğundan kırma-öğütme sistemi de kalsinasyonun önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Kalsinasyon denemelerinde kullanılmak üzere hazırlanan pirofillit cevheri -2 mm ve -0,5 mm olmak üzere iki farklı tane boyutuna öğütülmüştür.

Daha önceki bölümde özetlendiği üzere -4,75 mm tane boyuna kırılmış ve termal aktivasyon için ayrılmış cevher stoğundan temsili olarak alınan pirofillit cevheri, silindir gövdeli porselen değirmende ve porselen bilyeli öğütücü ortam varlığında istenen tane boyutuna kontrollü olarak öğütülmüştür. Öğütülmüş cevherin tane boyut dağılımı standart elek analiz yöntemiyle belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre -2 mm tane boyutundaki örneğe ait  $d_{25}$ ,  $d_{50}$  ve  $d_{75}$  değerleri sırasıyla 0,2 mm, 0,8 mm ve 1,5 mm'dir. -0,5 mm tane

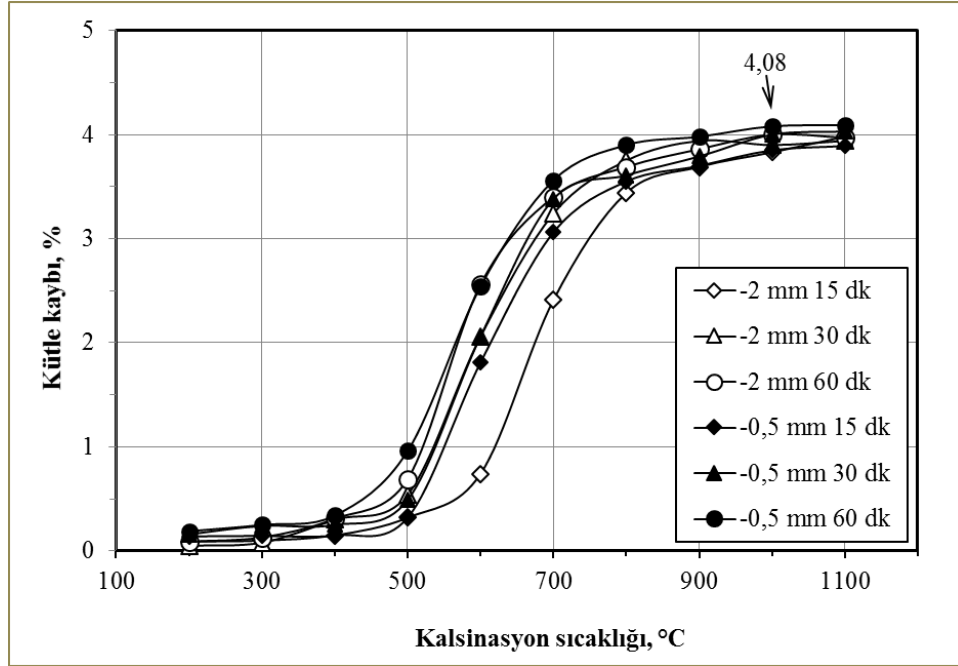
boyutundaki örneğe ait  $d_{25}$ ,  $d_{50}$  ve  $d_{75}$  değerlerinin ise 0,075 mm, 0,2 mm ve 0,3 mm olduğu görülmektedir. -2 mm ve -0,5 mm tane boyutundaki cevher örneklerine ait kalsinasyon sıcaklığı-kütle kaybı değişimi ise Şekil 4.10'da görülmektedir. Eğriler incelendiğinde, kütle kaybındaki değişimi 200-500 °C, 500-800 °C ve 800-1100 °C olmak üzere üç bölgede incelemek mümkündür. İlk kütle kaybının başladığı 200-500 °C aralığındaki birinci kalsinasyon bölgesinde maksimum kütle kaybı %1 civarındadır. Bu kütle kaybı muhtemelen serbest yüzey suyu, gözenek suyu ve adsorplanmış sudan kaynaklanmaktadır. Kütle kaybındaki en belirgin azalmanın görüldüğü 500-800 °C aralığındaki ikinci kalsinasyon bölgesinde kütle kaybı %1 ile %4 arasında değişim göstermektedir.



Şekil 4.9. -2 ve -0,5 mm iriliğe ufalanmış pirofillit cevherinin elek analiziyle belirlenen tane boyu dağılımı eğrileri

İkinci kalsinasyon bölgesinde hidratlı yapının parçalanmaya başladığı, dehidratasyonun ve dehidroksilasyon reaksiyonlarının meydana geldiği ve bu süreç sonunda tabakalar arası suyun uzaklaşmaya başladığı düşünülmektedir. Ayrıca bu bölgedeki dehidratasyonun ve dehidroksilasyon reaksiyonlarının endotermik olduğu bilinmekte ve TG-DSC gibi termal analiz eğrileriyle de desteklenmektedir. Kütle kaybının yavaşlayarak neredeyse sabit kaldığı 800-1100 °C aralığındaki üçüncü kalsinasyon bölgesinde ise kütle kaybı %4'ün çok az üzerine çıkabilmiştir.

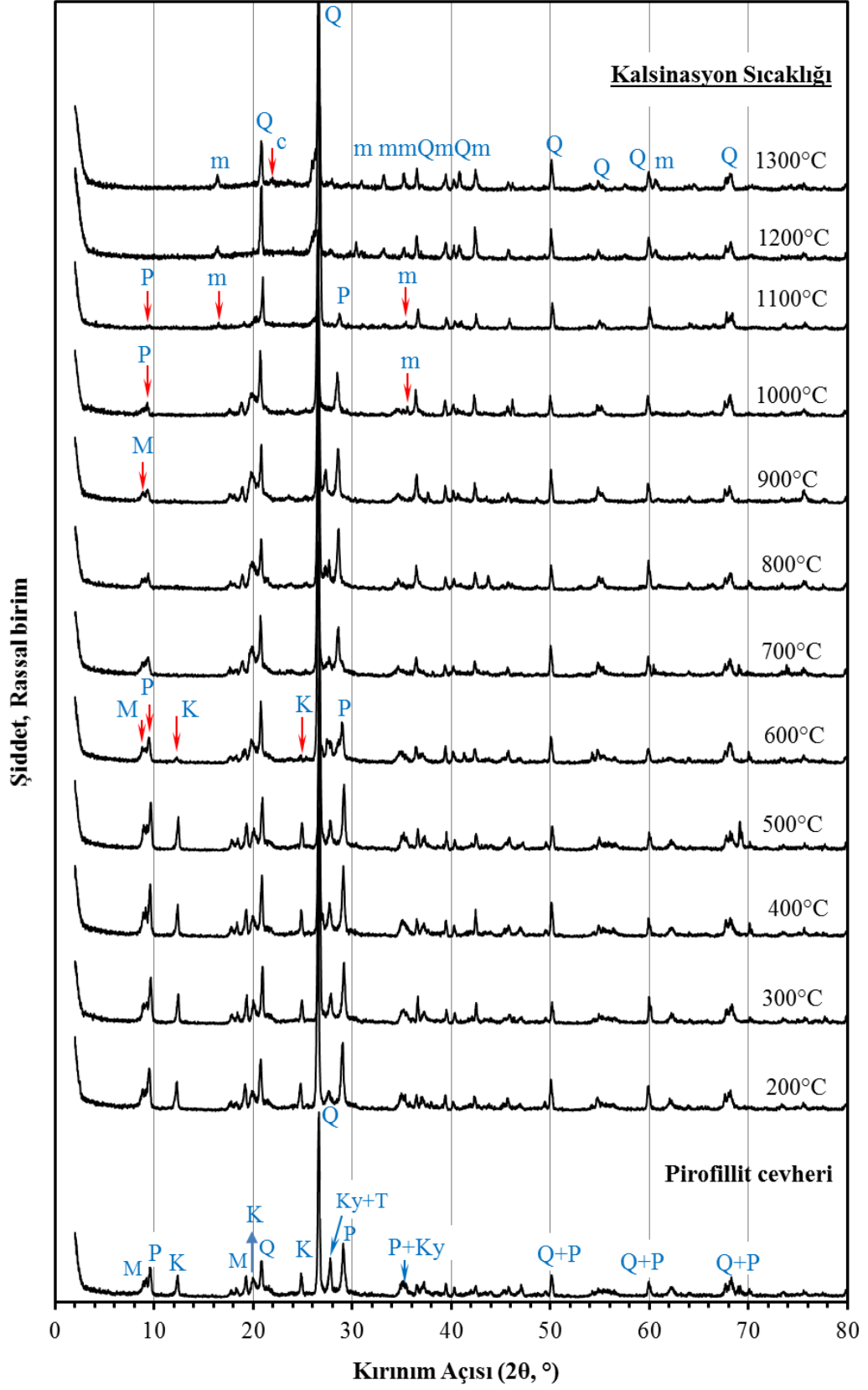
Amorflaşma başlangıcı olarak düşünülen bu bölgede çeşitli faz geçişlerinin ve yeniden kristallenme gibi önemli değişimlerin meydana geldiği tahmin edilmektedir.



Şekil 4.10. -2 mm ve -0,5 mm besleme tane iriliklerindeki pirofillit cevherinin değişik sürelerde kalsinasyonu sırasındaki kütle kaybının kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi

#### ***Kalsine Cevherin XRD Analizi***

-2 mm tane iriliğindeki pirofillit cevher örneğinin 200-1100 °C aralığında, 30 dakika süreyle kalsine edilmesiyle elde edilen ürünlerin XRD desenleri kıyaslamalı olarak Şekil 4.11’de verilmiştir. Kalsine edilmemiş orijinal cevherin XRD desenlerini başlıca kuvars, pirofillit ve kaolinit oluşturmaktadır. Kalsine ürünlerdeki aynı minerallerin pik şiddetlerindeki değişim incelendiğinde ise, kuvars piklerinin bütün ürünlerde varlığını koruduğu ve pik şiddetinde önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Ancak farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ürünlerin XRD desenlerine ait pirofillit ve kaolinit pikleri kıyaslamalı olarak incelendiğinde, pik desenlerinde ve şiddetlerinde önemli değişimlerin olduğu fark edilmektedir.



Şekil 4.11. -2 mm tane iriliğindeki pirofillit cevherinin farklı sıcaklıklarda 30 dakika kalsinasyonu ile elde edilen katların XRD desenleri (P= Pirofillit, Ky= Kyanit, Q= Kuvars, K= Kaolinit/dikit, M= Muskovit, m: Mullit, c: Kristobalit)

İlk 200-500 °C sıcaklık aralığındaki beş ürünün pik desenleri birbirine çok yakın olup orijinal cevherin pik deseniyle neredeyse çakışık durumdadır. Ancak, bahsedilen minerallerin pik desenlerinde farklılaşmanın görüldüğü kritik sıcaklığın 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda olduğu çok net olarak görülmektedir. Özellikle 600-1100 °C sıcaklık aralığında pirofillit ve kaolinit pik şiddetlerinde azalma ve kaybolma dikkat çekmektedir. Öte yandan düşük kalsinasyon sıcaklıkları, pirofillit fazının açılma konumunda herhangi bir ötelenmeye neden olmamıştır. Ancak nispeten yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında (~700-1000 °C) pirofillit piklerinin az da olsa sola tarafa doğru ötelenmesi görülmektedir. Örneğin 600 °C'de pirofillitin 29° kırınım açısındaki piki geniş ve asimetric hale dönüşmüş, 700 °C'de ise aynı pik tekrar keskin ve simetricleşmiş ayrıca hafif sola kaydığı gözlenmiştir. Bu durumun nedeni olarak, yeniden kristalleme ile oluşan yeni ürünlere (metakaolin, mullit gibi) geçiş fazlarına ait pikler olabileceği düşünülmektedir.

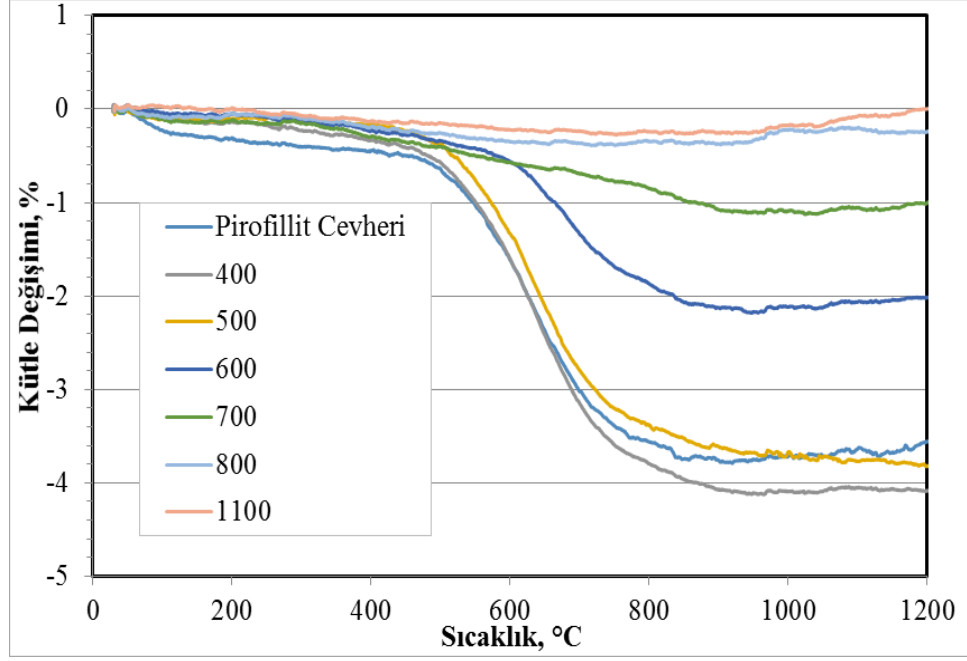
1100 °C'de pirofillit, kaolinit ve muskovit fazlarının neredeyse kaybolduğu görülmektedir. Mullit piki oluşumu ilk defa 1000 °C'de 2θ: 36°'deki kırınım açısında gözlenmiştir. 1100 °C'de ise mullit pikleri daha belirgin halde görülmüştür. 1200 °C ve 1300 °C'lerde mullitin piklerinin ve şiddetlerinin arttığı görülmüştür. Kristobalit piki ise ilk defa 1300 °C'de düşük pik şiddetinde gözlenmiştir. 1200 °C ve 1300 °C'lerde artık tamamen pirofillit, kaolinit, muskovit ve disten piklerinin kaybolduğu, kuvars, mullit ve kristobalit piklerinin hakim olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara benzer sonuçlara sahip olan Li vd. (2014) yaptıkları çalışmada, farklı sıcaklıklarda kavrulmuş pirofillit cevheri XRD analizi yardımıyla incelenmiş ve bulgular şöyle değerlendirilmiştir:

*“Pirofillitin katmanlı iskeleti 500 °C'de kavrulduktan sonra değişmeden kalmaktadır. Bununla birlikte, kırınım deseni, sıcaklık 800 °C'ye eriştiğinde açıkça değişir. (002), (004) ve (006)'nın düzlem içi aralıkları (d değerleri), işlenmemiş cevher için sırasıyla, 9,2105 Å, 4,6184 Å ve 3,0639 Å'dan sırasıyla 9,3386 Å, 4,6657 Å ve 3,1104 Å'a yükselmektedir. d(002) ve d(004)'in kırınım şiddetleri azalırken, d(006)'nin kırınım şiddeti büyük oranda artar. Bu arada, 2θ= 20-25° aralığındaki kırınım belirsizleşir; hatta bazı kırınım kaybolur. Buna ek olarak, d= 4,4405 Å'da yeni geniş ve asimetric bir kırınım gözükmemektedir ve dehidroksile edilmiş pirofillitin ana kırınımları, pirofillitinki ile aynı yerde kalır, bu da katmanlı çerçevenin hala dehidroksile olmuş pirofillit olarak korunduğunu göstermektedir.*

800 °C ve 900 °C'de elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, tüm kırınımın şiddeti 1000 °C ve 1050 °C'de belirgin bir şekilde azalmaktadır. Bu arada, sıcaklık yükselirken geniş ve asimetrik kırınımın  $2\theta = 20-23^\circ$  aralığındaki şiddeti de daha da artar. Bunun dışında, 800 °C ile 1050 °C aralığında önemli bir değişiklik yok iken 1100 °C'ye kadar büyük bir değişim oluşur. Dehidroksile olmuş pirofillitin tüm kırınımları kaybolur. Bu arada, desenin temeli yukarıya doğru hareket eder ve  $2\theta = 15-30^\circ$  aralığında genişlemiş bir kırınım görülür. Bu durum, dehidroksile olmuş pirofillitin kristal yapısının iyice tahrip edildiğini ve kristal olmayan bir fazın oluştuğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, mullitin bazı yeni kırınımları gelişir. Sıcaklık 1150 °C'ye, hatta 1200 °C'ye yükseldiğinde, mullitlerin kırınımları daha net, daha keskin ve daha simetrikleşir ve şiddetleri, kristal olmayan fazın genişlemiş kırınımının zayıflamasına bağlı olarak daha da yükselir. Ayrıca, 1200 °C'de kristobalitin bazı zayıf kırınımları görülür." Bu sonuçlara benzer olarak Şahantepe pirofillit cevherinin XRD değişimi incelendiğinde 500 °C'ye kadar değişimin olmadığı, 600-1100 °C sıcaklık aralığında pirofillit ve kaolinit pik şiddetlerinde azalma ve kaybolma olduğu gözlenmiştir. Mullit piki oluşumu ilk defa 1000 °C'de gözlenmiş, 1100 °C ve 1200 °C'de ise mullit pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür.

#### ***Kalsine Cevherin TG-DSC Analizi***

Şekil 4.12, -2 mm tane iriliğindeki pirofillit cevherinin kamaralı fırında ve hava ortamında 400, 500, 600, 700, 800 ve 1100 °C'de 30 dakika kalsine edilmesiyle elde edilen ürünlerin TG desenlerini karşılaştırmaktadır. Eğriler incelendiğinde, kütle kaybındaki değişimi 25-450 °C, 450-800 °C ve 800-1100 °C olmak üzere üç bölgede incelemek mümkündür. Bu değişim bölgeleri Şekil 4.10'daki pirofillit cevherinin değişik sürelerde kalsinasyonu ile uyumlu olduğu görülmüştür. XRD desenlerindeki değişimin de 500 °C'de başlaması, dehidroksilasyon sürecinin bu sıcaklıklarda (450-500 °C) başladığının göstergesi olduğu düşünülmektedir.



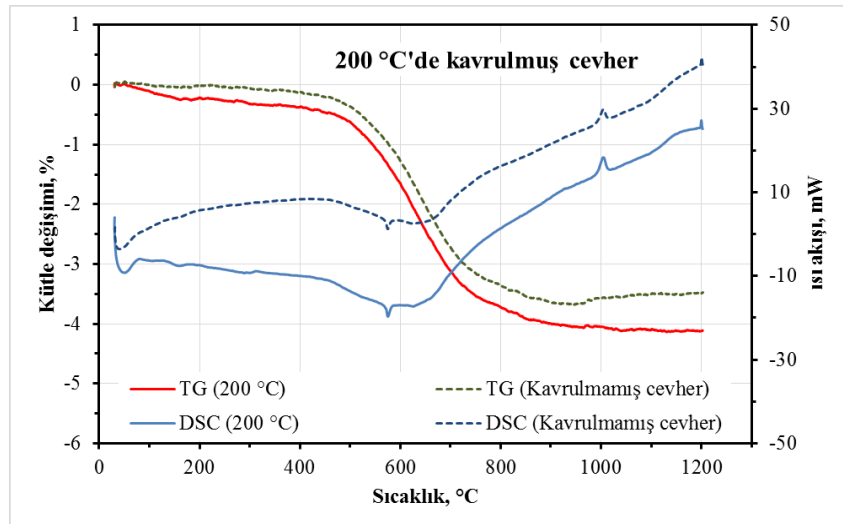
Şekil 4.12. -2 mm tane iriliğindeki pirofillit cevherinin hava ortamında değişik sıcaklıklarda 30 dakika kalsine edilmesiyle elde edilen ürünlerin TG desenleri

400 °C sıcaklıktaki kalsine cevherin, termal davranışında çok önemli bir değişim gözlenmemiş olup bu sıcaklıkta kütle kaybı miktarı yaklaşık %4,09'dur. Bu kütle kaybı muhtemelen serbest yüzey suyu, gözenek suyu ve adsorplanmış sudan kaynaklanmaktadır.

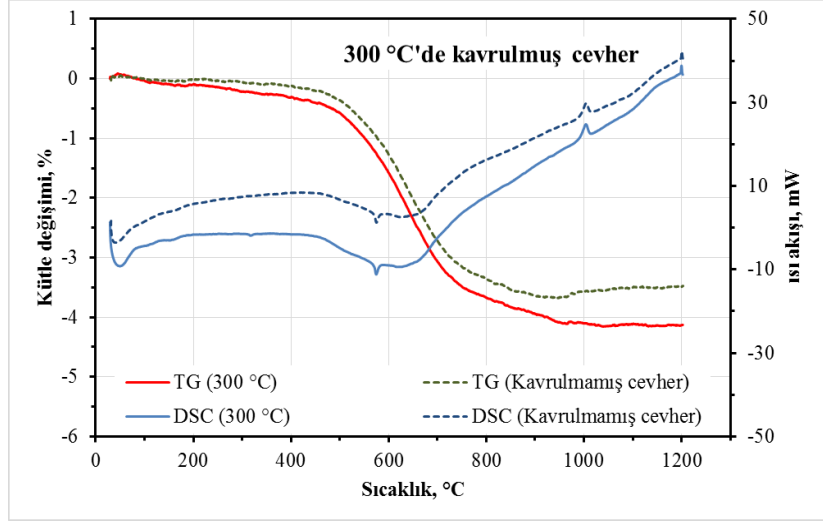
Kütle kaybının en belirgin olduğu, dehidratasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonlarının olduğu 400-800 °C aralığındaki ikinci kalsinasyon bölgesinde kütle kaybı %1 ile %4 arasında değişim göstermektedir. 600 °C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu cevher kütlelerinin yaklaşık %2'sinin uzaklaştığı görülmektedir. Başka bir ifadeyle cevherde hala uzaklaşmaya hazır bir miktar daha (~ %2) kütle bulunmaktadır. Dehidroksilasyon sürecinin tamamlandığı 800 °C'de ise cevherdeki kütle kaybı miktarı yaklaşık %0,25 olarak bulunmuştur. Çeşitli faz geçişlerinin ve yeniden kristallenme gibi önemli değişimlerin meydana geldiği 800-1100 °C'deki 3. bölgede kütle kaybı bakımından çok anlamlı olacak bir farklılık bulunmamaktadır. Ancak yaklaşık 1000 °C'de hafif miktarda kütle artışı gözlenmiştir (Şekil 4.12).

Şekil 4.13'de, 200-1100 °C aralığında farklı sıcaklıklarda kalsine cevherin TG ve DSC eğrileri birlikte verilmiştir. Ayrıca kalsine edilmemiş cevherinkiler de karşılaştırma amacıyla aynı şekiller üzerinde gösterilmiştir. Şekil 4.13.b ve c'deki DSC eğrilerinden de anlaşılacağı gibi 300 °C ve 400 °C sıcaklıkta kalsinasyon

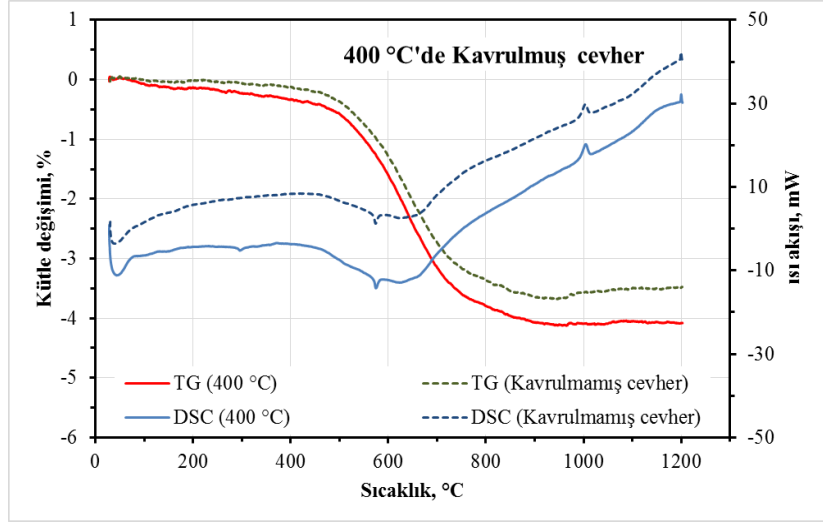
sonucu, 295 °C’de ortaya çıkan yeni bir endotermik tepe dışında başka bir değişime yol açmamış görünmektedir. Zira 450-750 °C aralığında dehidroksilasyona ait geniş bir endotermik tepe, 573 °C’de kuvars faz dönüşümünün olduğu bir sivri tepe, 1000 °C ve 1200 °C’de mullit oluşumuyla ilgili iki ayrı ekzotermik tepe DSC eğrisinde hala gözlenmektedir. 600 °C’de kalsine cevherin DSC eğrisinde (Şekil 4.13.e) özellikle dehidroksilasyonun gerçekleştiği 450-750 °C sıcaklık aralığındaki geniş endotermik tepenin şeklinde bir etki ortaya çıkmıştır. Geniş tepenin 450-600 °C aralığındaki bölümünün yok olduğu, sadece 600-700 °C aralığındaki bir bölümünün durduğu görülmektedir. Bu durum, cevherin zaten 600 °C sıcaklıkta kalsine olmasından kaynaklanmaktadır. Bu arada belirtmek gerekir ki, 573 °C’de endotermik bir etkiyle faz değiştiren kuvars, soğuma eğrisinde ise 590 °C’ye soğuduğunda ekzotermik bir etkiyle tekrar eski haline dönüşmektedir. İşte bu nedenle TG-DSC analizi sırasında sıcaklık 573 °C olduğunda kuvars yeniden faz değiştirmekte ve bu tepe bir kez daha ortaya çıkmaktadır. 800 °C sıcaklıkta kalsine cevherin hem TG hem de DSC eğrisinden anlaşılacağı üzere (Şekil 4.13.g), bu kalsinasyon sıcaklığına kadar dehidroksilasyon artık tamamlanmıştır. DSC eğrisinde geriye sadece kuvarsin tersinir faz değişimi (573 °C’de endotermik, 590 °C’de ekzotermik olarak) ve mullit oluşumuyla ilgili tepeler kalmıştır. Bununla birlikte 200-400 °C aralığında oluşmaya başlayan endotermik nitelikli tepe bu sıcaklıkta daha belirgin ortaya çıkmıştır.



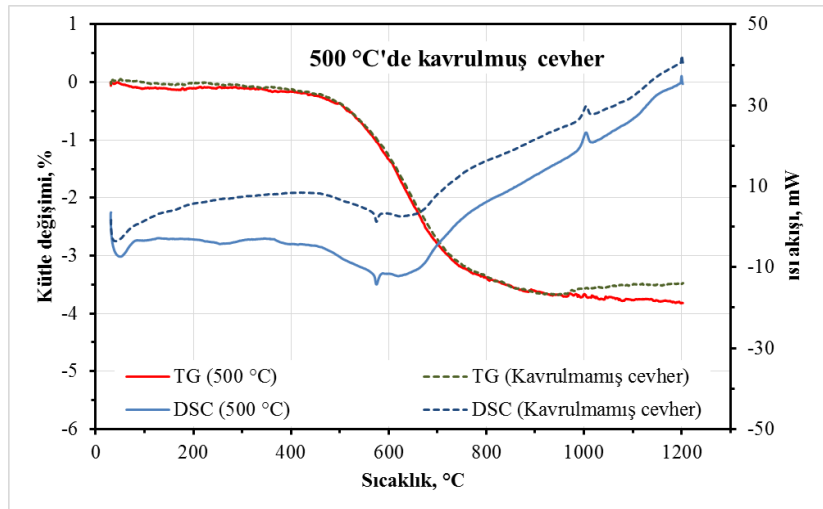
Şekil 4.13. (a)



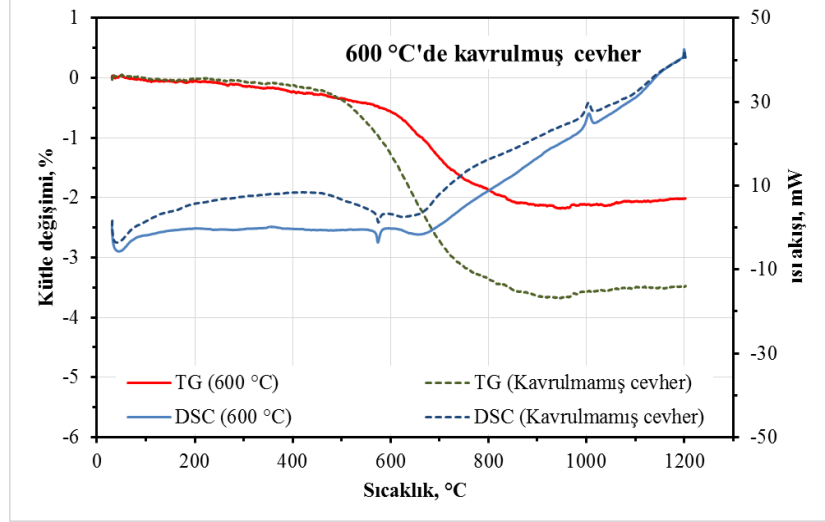
Şekil 4.13 (b)



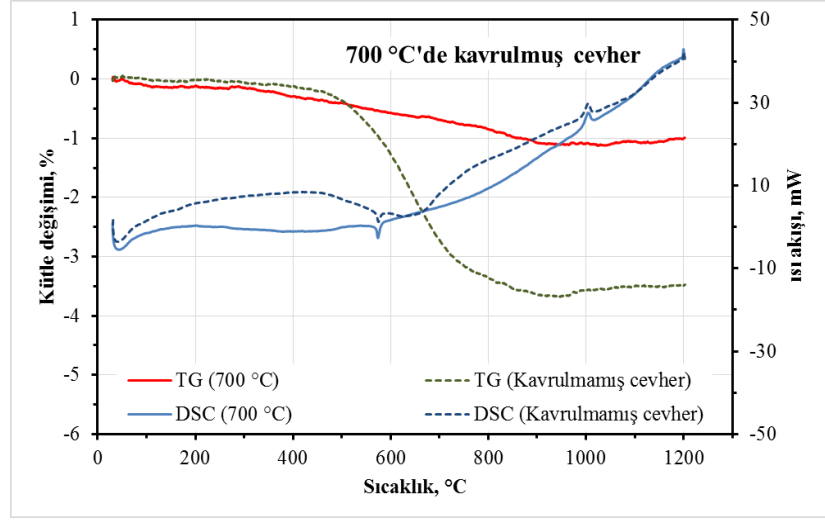
Şekil 4.13 (c)



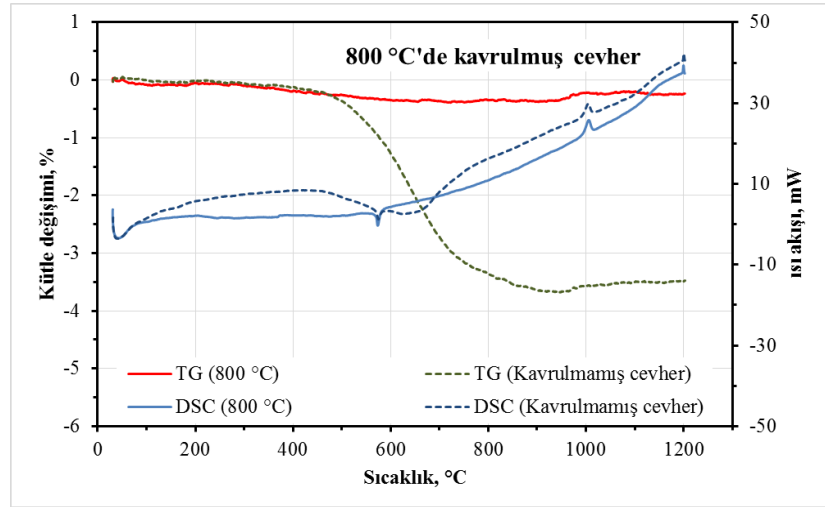
Şekil 4.13 (d) Devam ediyor.



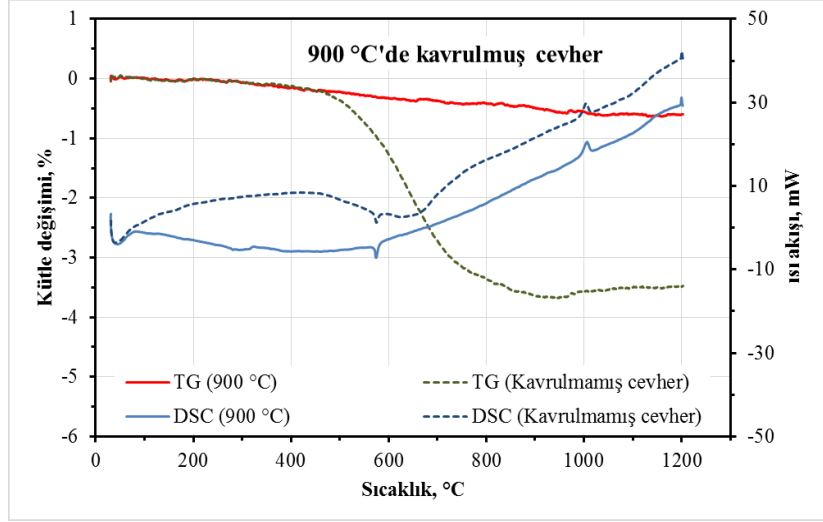
Şekil 4.13 (e)



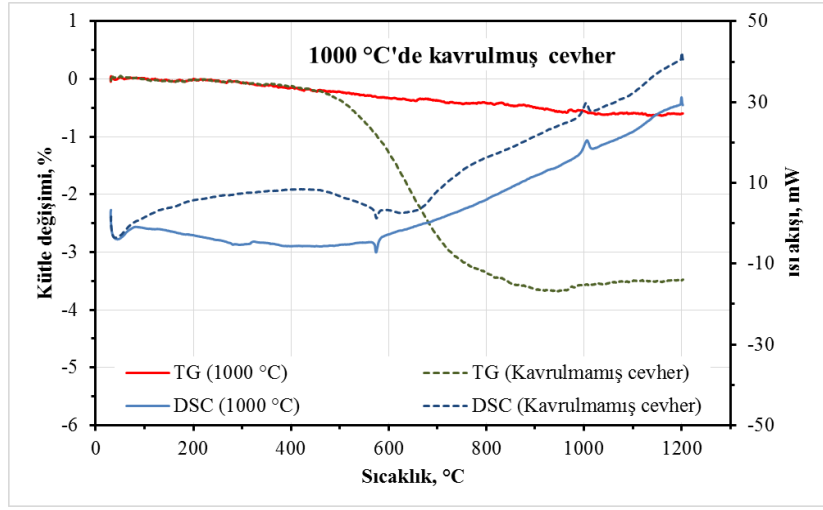
Şekil 4.13 (f)



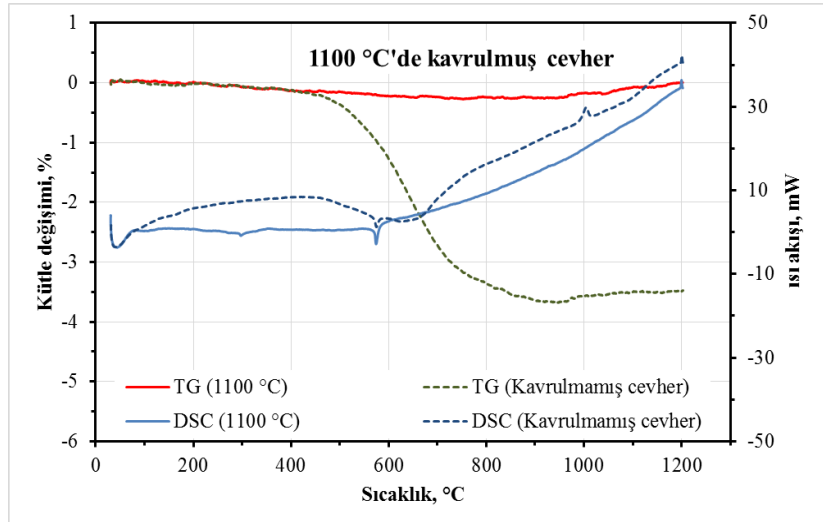
Şekil 4.13 (g). Devam ediyor.



Şekil 4.13 (h)



Şekil 4.13 (i). Devam ediyor



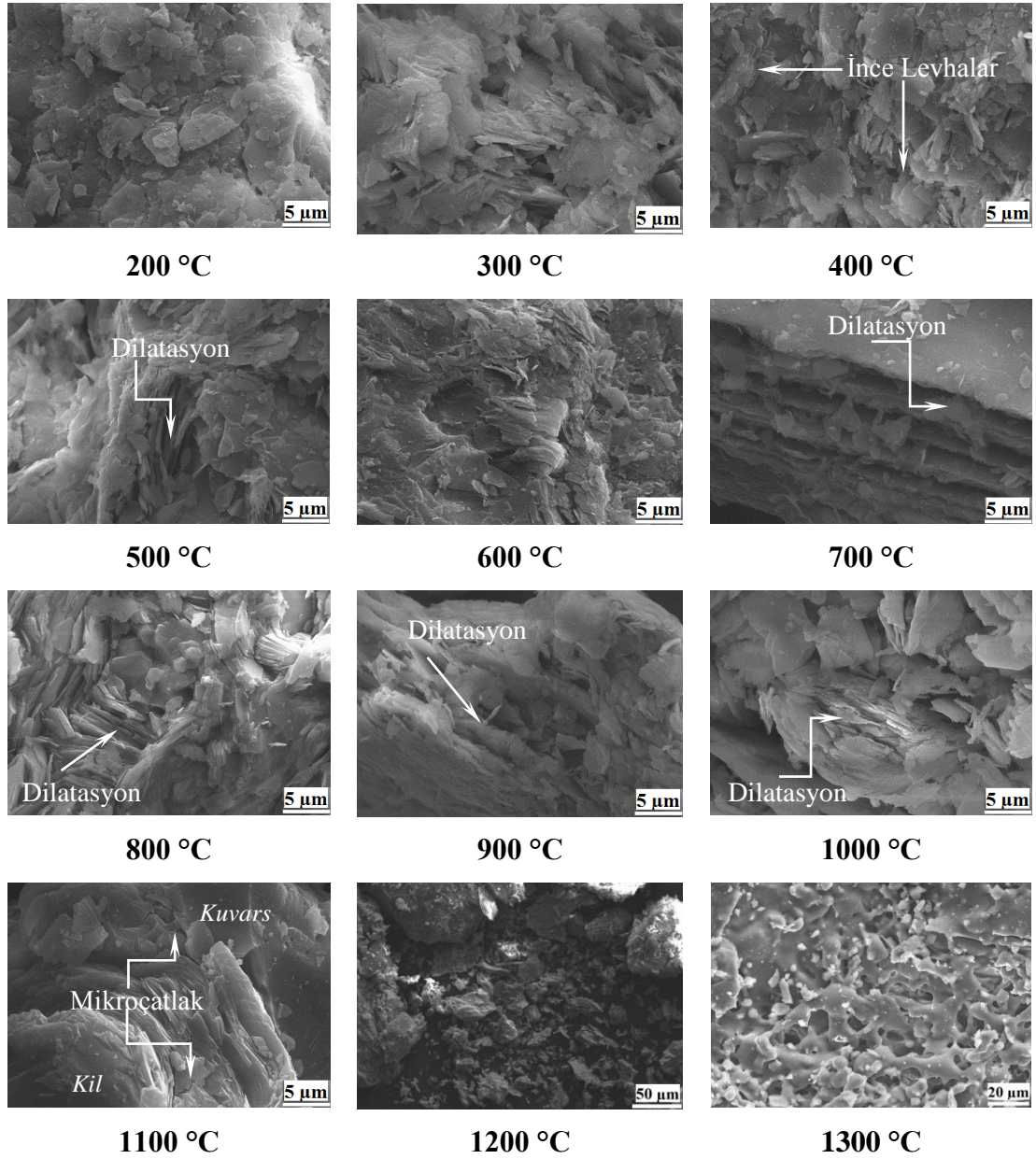
Şekil 4.13 (j)

Şekil 4.13.a-j. 200 – 1100 °C sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda kalsine pirofillit cevherinin TG ve DSC eğrilerinin kalsine edilmemiş cevherinkilerle karşılaştırılması

1000 °C’de kalsine cevherin TG-DSC eğrilerinden (Şekil 4.13.i) anlaşılan, dehidroksilasyona ait herhangi bir iz kalmamış olmasıdır. 1100 °C’de cevher zaten 1000 °C’ye ısıtılmış olduğundan 1000 °C’de mullit oluşumuna ait ekzotermik nitelikli pikin yok olması dikkat çekmektedir. 1100 °C’de kalsine cevherin DSC eğrisinin (Şekil 4.13.j) 1000 °C’de kalsineninkinden (Şekil 4.13.i) en göze çarpan farkı 295 °C’de ortaya çıkan endotermik tepenin daha sivri olmasıdır. 1200 °C’ye ısıtılmış cevherin TG-DSC analizi sonucunda 1200 °C’de mullite ait bir tepe gözlenmektedir.

### ***Kalsine Cevherin SEM Analizi***

Şekil 4.14’deki SEM resimlerinde 300 °C’de kalsine pirofillit cevherinin yapraksı yapısı gözlenmektedir. 500 °C’de yapraksı yapı görülmekle birlikte farklı olarak tanelerde kalsinasyonun etkisiyle çatlama gözlenmektedir. Buna benzer olarak 700 °C’de de belirgin bir şekilde yapraksı yapı görülmekte ancak yapraklar arasının diğerlerine oranla daha fazla açıldığı görülmektedir. 800 °C’de dehidroksilasyon sürecinin tamamlanması ile birlikte yapraksı yapının artık kapanmaya başladığı bunun 900 °C’de daha belirginleştiği görülmüştür. Bu sıcaklıklarda yapraksı yapının sinterleme sonucu veya tabakalar arası daha ince boyuttaki mineraller ile dolması sonucu kapandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş pirofillit cevherine ait SEM görüntüleri

### 4.3. Pirofillit Cevherinin Aşırı Öğütülmesi

#### *Öğütme Ortamının Durumu ve Öğütme Enerjisi Hesabı*

Şekil 4.15, 16 ve 17'de pirofillit cevherinin, 60 dakika, 5, 10, 20 bilye-cevher oranlarında ve 300-400-500 devir/dakika değirmen hızlarında öğütülmesi sonucu havan, bilye ve cevherin üstten görünüşü verilmiştir. Öğütme işlemlerinde her defasında bilye miktarı sabit tutulmuş (100 bilye: ~800 g) cevher miktarı

değiştirilmiştir. 5, 10, 20 bilye-cevher oranı için sırasıyla 160, 80 ve 40 g –2 mm boyutuna sahip cevher kullanılmıştır.

B:C= 5 ve 60 dakika öğütme sonuçlarına göre; 300 devir/dakika değirmen hızında öğütme esnasında meydana gelen sesin az, bilye ve havan çeperlerinde yapışmanın çok az olduğu ancak havan alt yüzeylerinde kalın tabaka oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.15). 400 devir/dakika değirmen hızında tüm çeperlerde ve bilyede yapışma olduğu gözlenmiştir. 500 devir/dakika değirmen hızında, tüm çeperlerde ve bilyede yapışma olduğu ancak diğer öğütme hızları ile kıyaslandığında çeperlerdeki yapışmanın daha kalın olduğu gözlenmiştir. Genel olarak öğütme verimi açısından değerlendirildiğinde cevherin çok fazla beslenmesi (B:C= 5, 160 g) yani doluluk oranının çok yüksek olması, bilyelerin hareket kabiliyetini sınırlamaktadır. Aynı zamanda havanın tüm çeperlerinde özellikle alt kısmında kalın yatak oluşumundan dolayı serbest toz alınamakta, B:C= 5 oranında farklı öğütme hızlarında öğütmenin verimli olmadığı düşünülmektedir. Bunu destekleyici olarak öğütme sonu havan ve bilyelerin cevherle kaplı olduğu ve öğütme esnasında sesin çok az olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.16'da, B:C= 10 ve 60 dakika öğütme sonuçlarına göre; 300 devir/dakika değirmen hızında, havan üst yüzey köşelerinde cevherin kabuklaşma, havan çeperlerinde ve bilyede yapışma gözlenmiştir. 400 devir/dakika değirmen hızında, havan üst yüzey köşelerinde kabuklaşma, havan çeperlerinde ve bilyede yapışmanın arttığı gözlenmiştir. 500 devir/dakika değirmen hızında havan üst yüzey köşelerinde kabuklaşmanın olmadığı, havan çeperlerinde ve bilyede yapışmanın daha az ancak diğer öğütme hızlarına nispeten çeperden sıyrmanın daha zor olduğu ve bilyelerin yüzeyinin temiz ve parlak olduğu görülmüştür. Ayrıca, cevherin renginin beyazdan griye döndüğü fark edilmiştir.



Şekil 4.15. B:C= 5 ve 60 dakika öğütme süresinde 300, 400 ve 500 devir/dakika öğütme sonucu havan görünümü



Şekil 4.16. B:C= 10 ve 60 dakika öğütme süresinde 300, 400 ve 500 devir/dakika öğütme sonucu havan görünümü



Şekil 4.17. B:C= 20 ve 60 dakika öğütme süresinde 300, 400 ve 500 devir/dakika öğütme sonucu havan görünümü

B:C= 20 ve 60 dakika öğütme sonuçlarına göre ise; 300 devir/dakika değirmen hızında, havan çeperlerinde ve bilyede yapışmanın olduğu, çeperlerden cevheri sıyrmanın zor olduğu görülmüştür (Şekil 4.17). 400 devir/dakika değirmen hızında, havan çeperlerinde ve bilyede yapışma daha az, özellikle bilyeler temiz ve parlak, olması dikkat çekmektedir. 500 devir/dakika değirmen hızında, havan yüzey köşelerinde kabuklanmanın olduğu ve havan çeperlerinde diğerlerine göre daha kalın tabakalanmanın olduğu ancak bilyelerin temiz ve parlak olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1'deki programda yer alan her bir öğütme işleminde cevhere değirmen tarafından aktarılan enerji (Spesifik öğütme enerjisi, SE) hesaplanmış ve sonuçlar, Çizelge 4.4'de topluca verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı öğütme koşulları için hesaplanmış spesifik öğütme enerjisi değerleri

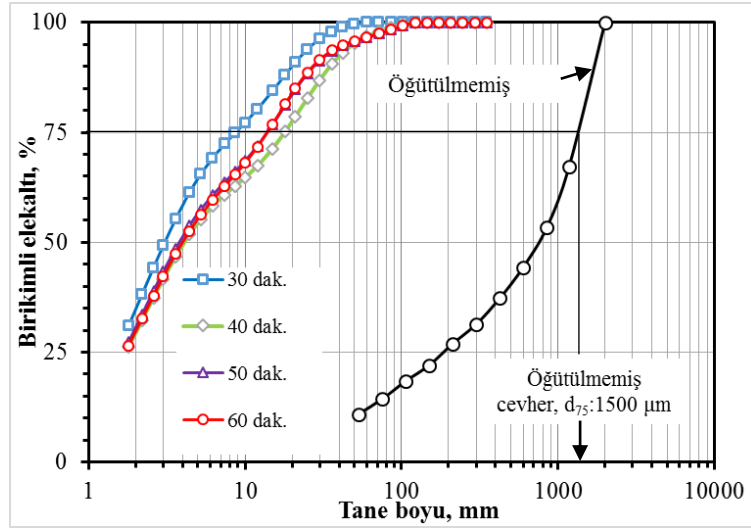
Değirmen hızı, dev./dak.	B: C	Öğütme süresi, dakika								
		10	20	30	40	50	60	70	80	90
		Spesifik öğütme enerjisi, kJ/kg								
300	5			90,25	120,33	150,42	180,50	210,58	240,66	270,75
	10			180,49	241,0	301,16	361,32	421,49	481,65	541,82
	20			360,99	481,32	601,65	721,98	842,31	962,64	1082,9
400	5			120,39	160,52	200,65	240,78			
	10			240,78	321,04	401,30	481,56			
	20	160,52	321,04	481,56	642,08	802,60	963,12			
500	5	50,12	100,23	150,35	200,48	250,60	300,72			
	10	100,24	200,47	300,72	400,94	501,2	601,44			
	20	200,47	400,94	601,44	801,88	1002,3	1202,8			

**Spesifik öğütme enerjisi, SE, J/kg**  $= (m_B/m_S) \cdot a \cdot n \cdot t_M \cdot D m_B$ : Öğütücü ortamın (bilyeler) kütlesi (kg),  $m_S$ : Öğütülen cevher kütlesi (kg), a: Bilyelerin teorik ivmelenmesi, n: Değirmen dönüş hızı (1/s),  $t_M$ : Öğütme süresi (s), D: Değirmen çapıdır (m)

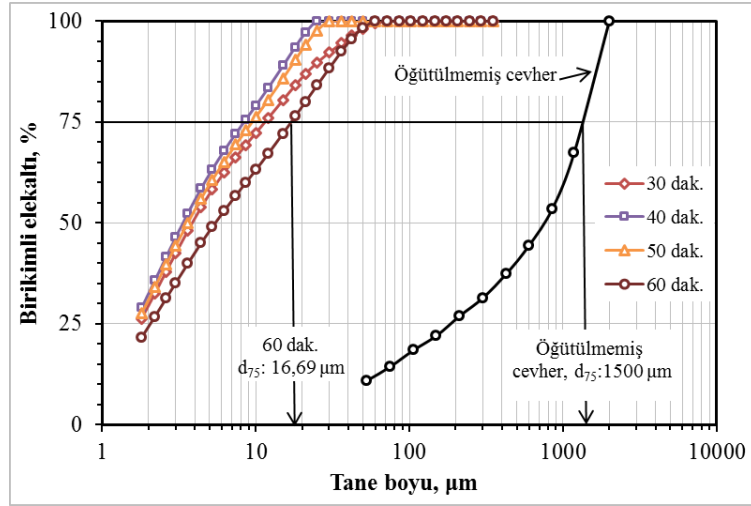
Hesaplanan enerji değerinin öğütmenin mekanik aktivasyona neden olup olmadığının değerlendirilmesi bakımından tek başına bir anlamı yoktur. Bu enerji değerleri, liç işleminin sonuçlarının değerlendirildiği sonraki bölümde alüminyum kazanımı ile birlikte değerlendirilecektir.

#### ***Aşırı Öğütülmüş Cevherin Tane Boyut Dağılımı***

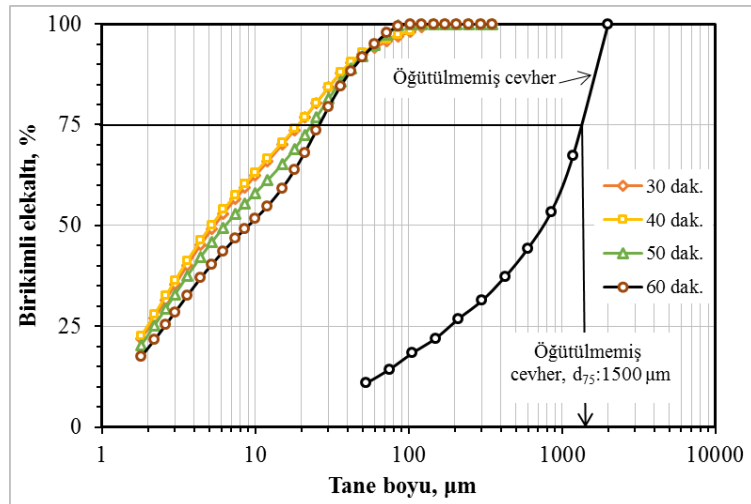
Şekil 4.18, 19 ve 20, 400 devir/dakika değirmen hızında farklı bilye-cevher oranlarında (5, 10 ve 20) öğütmenin cevherin tane boyut dağılımına etkisini göstermektedir. B:C= 5 iken 30 dakika öğütme sonucunda cevherin neredeyse tamamı –80 µm tane boyutuna ufalanmıştır (Şekil 4.18). 30 dakikadan daha uzun öğütme sürelerinde ise cevher tane boyut dağılım eğrisinin, tane aglomerasyonuna bağlı olduğu ileri sürülebilecek kadar hafifçe sağa doğru kaydığı görülmektedir. 1,8 µm olan en ince tane boyut miktarındaki azalma da ince tanelerin bir araya gelerek aglomeratlar oluşturmuş olabileceğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 4.18. 400 devir/dakika değirmen hızında bilye-cevher oranının 5 olduğu koşullarda farklı süreler öğütülmüş cevherin tane boyut dağılım eğrileri



Şekil 4.19. 400 devir/dakika değirmen hızında bilye-cevher oranının 10 olduğu koşullarda farklı süreler öğütülmüş cevherin tane boyut dağılım eğrileri



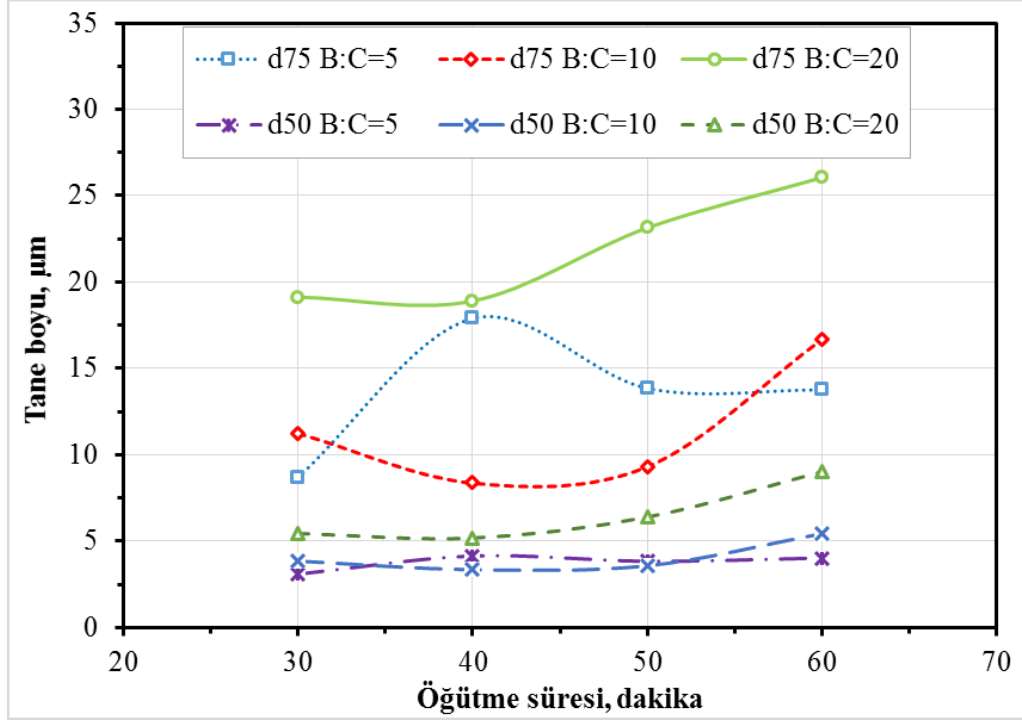
Şekil 4.20. 400 devir/dakika değirmen hızında bilye-cevher oranının 20 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş cevherin tane boyut dağılım eğrileri

B:C= 10 iken yapılan öğütme işlemi sonucunda cevher tane boyut dağılımı eğrisinin B:C= 5 olduğu duruma göre fark edilebilir oranda eğrilerin sola doğru kaydığı gözlenmiştir (Şekil 4.19). Bu durum, cevherdeki tüm tane boylarının hep birlikte aşırı küçüldüğünün bir göstergesidir. -2 mm beslenen cevherin tamamı 30 dakika öğütmeyle -70 µm, 40 dakika öğütmeyle -20 µm boyutuna ufalanmıştır. 50 dakika öğütmeyle tane boyu dağılım eğrisi sağa kaymış olup, aynı şekilde 60 dakika öğütme sonunda da, tane boyutunda irileşme anlamına gelecek kadar sağa kayan bir dağılım eğrisi elde edilmiştir.

B:C= 20'de yani cevher miktarının az ona etkiyen bilye miktarının fazla olduğu dolayısıyla aşırı öğütmenin daha verimli olacağı düşünülmektedir. B:C= 20 iken yapılan öğütme sonucu cevher tane boyutunun küçülmüş 30 dakika öğütmeyle cevherin tamamı 100 µm altı tane boylarına ufalanmıştır (Şekil 4.20). Öğütme süresi uzadıkça tane boyu dağılım eğrilerinin hafifçe sağa doğru kaydığı izlenmektedir. Bununla birlikte, tane boyu 1,8 µm olan tanelerin miktarlarına bakıldığında, önceki öğütme koşullarıyla karşılaştırıldıklarında, bunların yaklaşık %20 civarında buldukları görülecektir. Başka bir deyişle, en ince tane boyundaki cevher miktarı, bilye-cevher oranının artmasıyla birlikte, aşırı aglomerasyondan kaynaklanan bir sebeple azalmaktadır.

Şekil 4.21, değirmen dönüş hızının 400 devir dakika olduğu durumda bilye-cevher oranının 5, 10 ve 20 olduğu koşullarda yapılan öğütmeyle elde edilen cevherlerdeki  $d_{75}$  (tanelerin %75'inin daha küçük olduğu tane boyu) ve  $d_{50}$  (tanelerin %50'sinin daha küçük olduğu tane boyu) değerlerinin öğütme süresiyle değişimini karşılaştırmaktadır.

B:C= 5 iken  $d_{75}$  değerinin değişimi, eğri önce artan sonra azalan bir eğilim göstermektedir ki, bu tane boyundaki küçülmenin devam ettiğine işaret etmektedir. Bu koşulda ortaya çıkan  $d_{50}$  değerinde de benzer bir eğilim az çok izlenmektedir.



Şekil 4.21. 400 devir/dakika değirmen hızında farklı bilye-cevher oranlarında farklı sürelerde öğütlemeyle cevherin  $d_{75}$  ve  $d_{50}$  değerlerinin değişimi

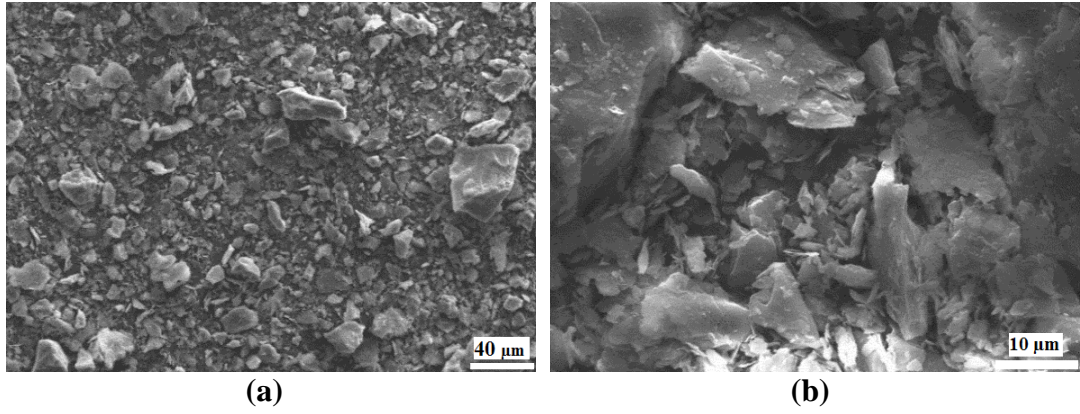
B:C= 10 iken  $d_{75}$  eğrisi öğütme süresi uzadıkça azalan bir eğilimde olmakla birlikte 40 dakikadan sonra artan bir eğilim göstermektedir. Buna göre tane boyutu, birincil tanelerden değil de aglomerasyondan kaynaklanan ikincil tanelerin boyutunun ve miktarının artmasına bağlı olarak öğütme süresi uzadıkça artmıştır. Bu koşullardaki  $d_{50}$  değerinin değişiminde de benzer şekilde önce azalan 40 dakikadan sonra artan bir eğilim vardır.

B:C= 20 durumunda, öncekilere göre oldukça farklı biçimde kendisini göstermiştir. Tüm öğütme sürelerinde  $d_{75}$  değeri, öncekilerden daha büyük değere sahiptir. Öğütme süresi arttıkça  $d_{75}$  değeri de neredeyse doğrusal biçimde artmaktadır. Sürpriz olmayan bir biçimde,  $d_{50}$  değeri de, B:C= 20 iken öğütme süresiyle doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu durumların daha açıkça anlaşılabilmesi için tüm öğütme koşullarında elde edilen cevherlerin SEM görüntüleri Şekil 4.22-25’de verilmiştir.

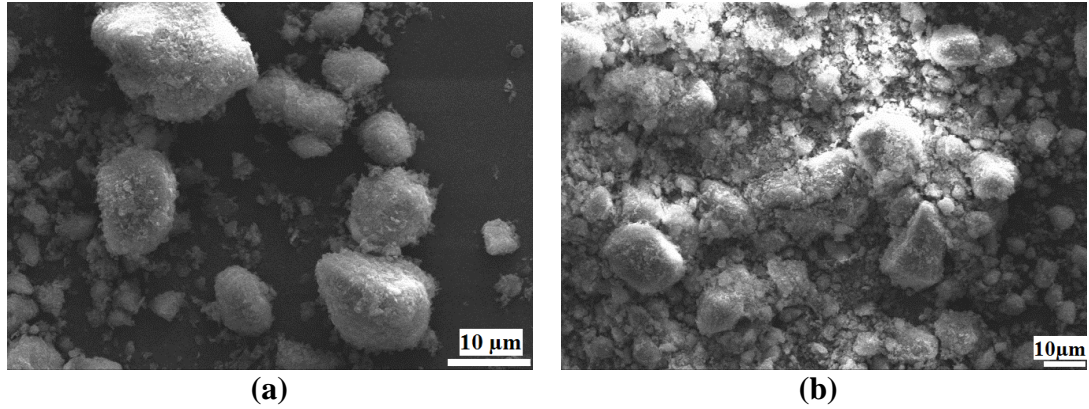
#### ***Aşırı Öğütülmüş Cevherin SEM Analizi***

Öğütülmemiş ve aşırı öğütülmüş ürünlerin yüzey morfolojisi SEM yardımı ile incelenmiş; elde edilen görüntüler Şekil 4.22’de verilmiştir. Şekil (4.22.a)’da yer

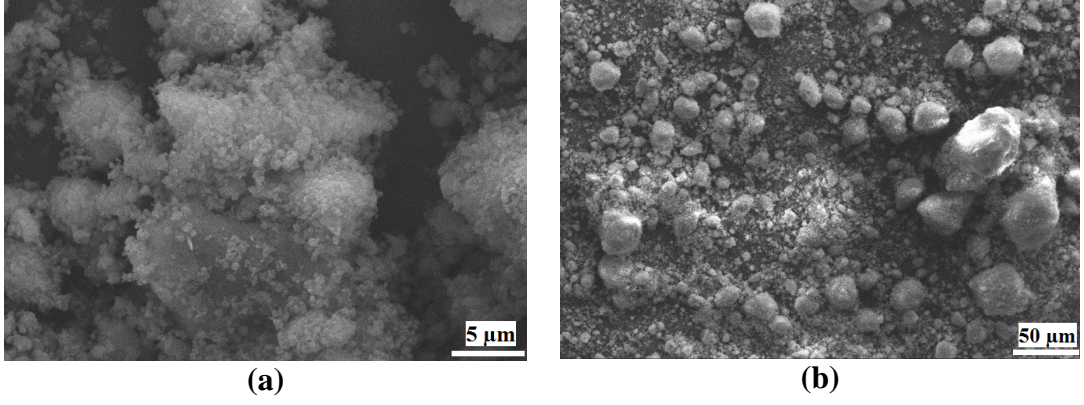
alan öğütülmemiş numuneye ait elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde tane boyu -2 mm olan örneğin geniş boyut aralığında yani çok iri ve çok ince boyutta olup orta boyutta tane dağılımının çok az olduğu gözlenmiştir. Bu durum öğütme esnasında cevherdeki kuvars, disten gibi sert minerallerin iri boyutta kaldığı; pirofillit, kaolinit gibi sertliği düşük olanların ise daha fazla ince boyuta geçmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, cevherdeki sert tanelerin uzun ve köşeli yapıları, kil minerallerinin ise tabakalı yapısı dikkat çekmektedir (Şekil 4.22b).



Şekil 4.22. -2 mm tane boyundaki pirofillit cevherine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.23. Aşırı öğütülmüş pirofillit cevherinin seçilmiş SEM görüntüleri (400 devir/dakika değirmen hızında, B:C= 5, 60 dakika)

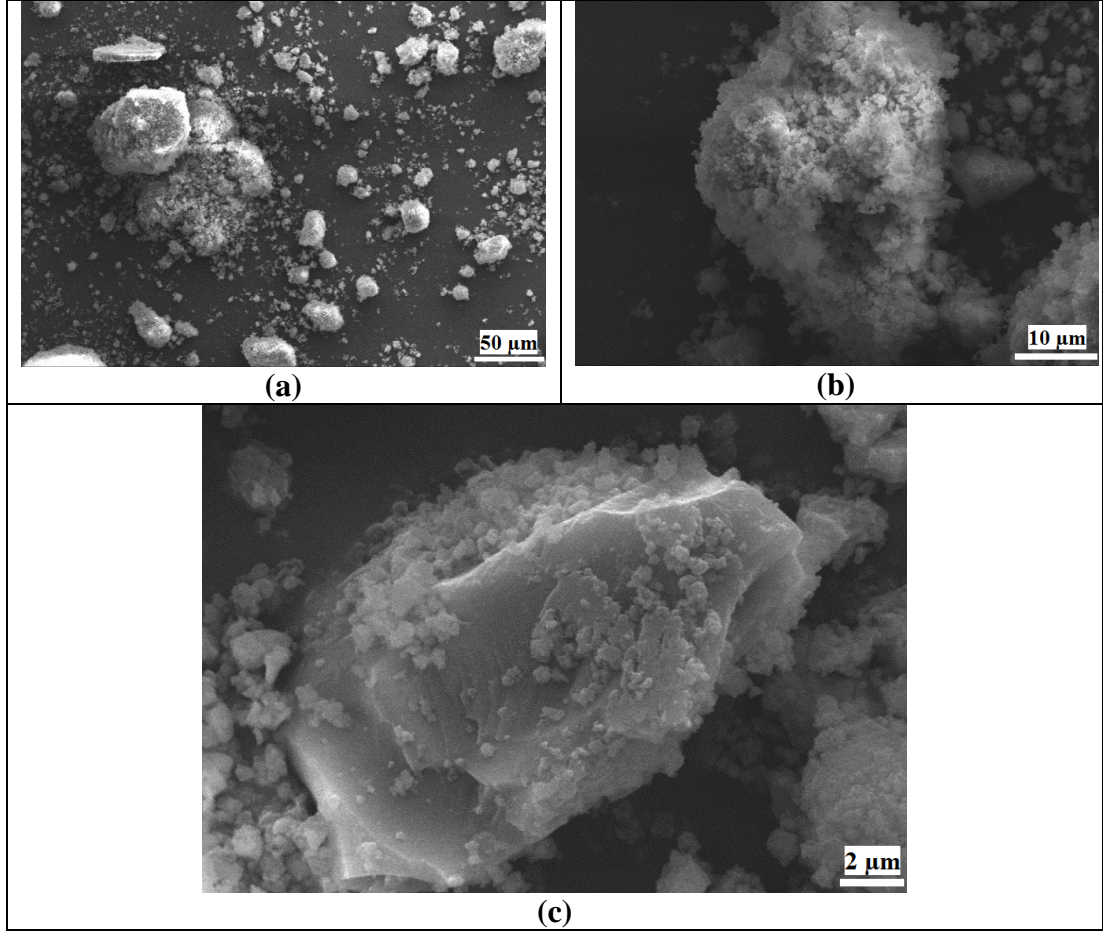


Şekil 4.24. Aşırı öğütülmüş pirofillit cevherinin seçilmiş SEM görüntüleri (400 devir/dakika değirmen hızında, B:C= 10, 60 dakika)

Şekil 4.23.a'da 60 dakika öğütülmüş cevhere ait SEM görüntülerinde bolca aglomeratlar gözlenmektedir. Şekil 4.23.b'de gözlemlenen küçük aglomeratların kil minerallerinden; büyük ve köşegenli olan tanelerin ise cevherdeki sert minerallerden oluştuğu düşünülmektedir. Kuvars ve disten gibi sert minerallerin hala uzun ve köşeli şekilde olduğu görülmekte yani bu şartlardaki öğütmenin sert minerallere çok tesir etmediği düşünülmektedir.

Şekil 4.24.a'da ise kil minerallerinden oluşan tanelerin kuvars ve disten minerallerinin yüzeylerini belirgin halde kapladığı görülmektedir. Ayrıca şekilde görülen küresel biçimdeki aglomeratların cevherde bulunan kil minerallerinden oluştuğu düşünülmektedir. Şekil 4.24.b'de geniş boyut dağılımı görülmekte olup küçük ve büyük boyutlarda aglomeratlardan oluştuğu, kuvars minerallerinin ise şeklini büyük oranda koruduğu görülmektedir.

Şekil 4.25'de 400 devir/dakika öğütme serisi içinde XRD sonucuna göre amorflaşma ve öğütme verimi açısından en iyi sonucu veren öğütülmüş cevherin SEM resimleri görülmektedir. Şekil 4.25.a'da dikdörtgenler prizması şeklinde ve dik konumda olan kuvarsın varlığı gözlenmiştir. Şekil 4.25.b'de aynı koşullarda öğütülmüş cevhere 5000 kat büyütmede yaklaşık 25 µm boyutunda bir aglomerat ve iç bölgede bir boşluk görülmektedir. Şekil 4.25.c'de ise nispeten temiz yüzeyli kuvars ve köşelerinde iç bükey kırılmalar olmasına karşın genel şeklini hala korumakta olduğu görülmektedir. Ayrıca öğütmenin etkisi ile kuvarsın üst tabakasında kil minerallerinin preslenmeyi andırır şekli dikkat çekmektedir.

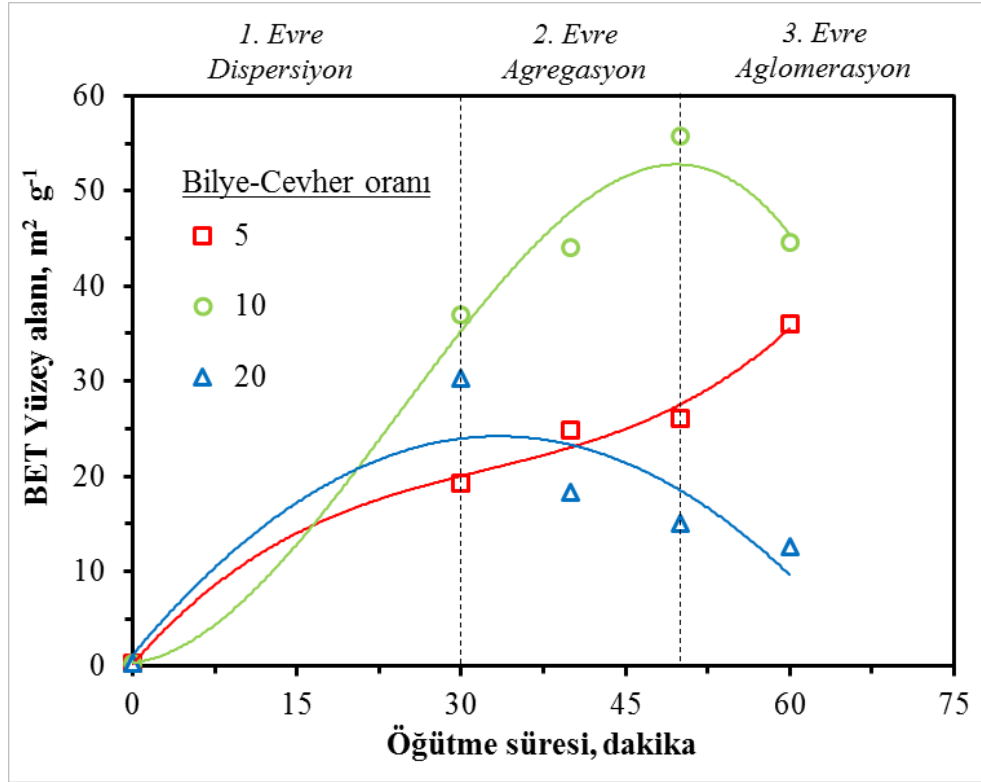


Şekil 4.25. Aşırı öğütülmüş pirofillit cevherinin seçilmiş SEM görüntüleri (400 devir/dakika değirmen hızında, B:C= 20, 60 dakika)

#### **Aşırı Öğütülmüş Cevherin BET Özgül Yüzey Alanı Analizi**

400 devir/dakika değirmen hızında, değişik B:C oranlarında farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevher örneklerinin BET özgül yüzey alanı değişimi Şekil 4.26’da verilmiştir. B:C= 5’te öğütme süresi arttıkça BET yüzey alanında parabolik bir şekilde artış gözlenmektedir. B:C= 10 koşullarında öğütülen cevherin yüzey alanı değeri diğerlerine göre yüksek olduğu, 50 dakikaya kadar yüzey alanı doğrusal bir artış daha sonra keskin bir düşüş sergilemiştir. B:C= 20’de 30 dakika öğütmeye kadar pirofillit cevherinin yüzey alanının hızlı bir şekilde arttığı ancak bu süreden sonra yüzey alanının yine hızlı şekilde azaldığı görülmüştür. BET özgül yüzey alanının bilye-cevher oranına göre değişimine bakıldığında, B:C= 10 ve 20 oranlarında belirli bir öğütme süresine kadar artış sonrasında bir düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebi, öğütmenin ilk sürecinde öğütmenin etkisiyle yeni yüzeylerin oluşması sonucu yüzey alanı artar, belirli bir öğütme süresinden sonra agregasyon süreci daha sonra ise aglomerasyon süreci ile birlikte çok ince taneler birleşerek aglomerat

oluşturmasından dolayı yüzey alanı düşer. Bu öğütme süreçleri tane boyu dağılımı ve SEM analizinde de görülmüştür (Şekil 4.24). B:C= 10 için 50 dakikaya kadar B:C= 20'de ise 30 dakikaya kadar yüzey alanında artış sonra bir azalış olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, B:C= 20'de aglomerasyon sürecinin 20 dakika kadar daha erkene gelmesi öğütme sürecinin daha etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.26. Değişik B:C değerlerinde 400 devir/dakika değirmen hızında farklı süreler öğütülmüş pirofillit cevherinin BET özgül yüzey alanı değişimi

B:C= 5'te BET özgül yüzey alanı öğütme süresiyle birlikte artış göstermiştir. Bunun sebebi ise cevher beslemesinin çok fazla olması, havan çeperlerine ve bilye yüzeyine tozun yapışması dolayısıyla öğütme veriminin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

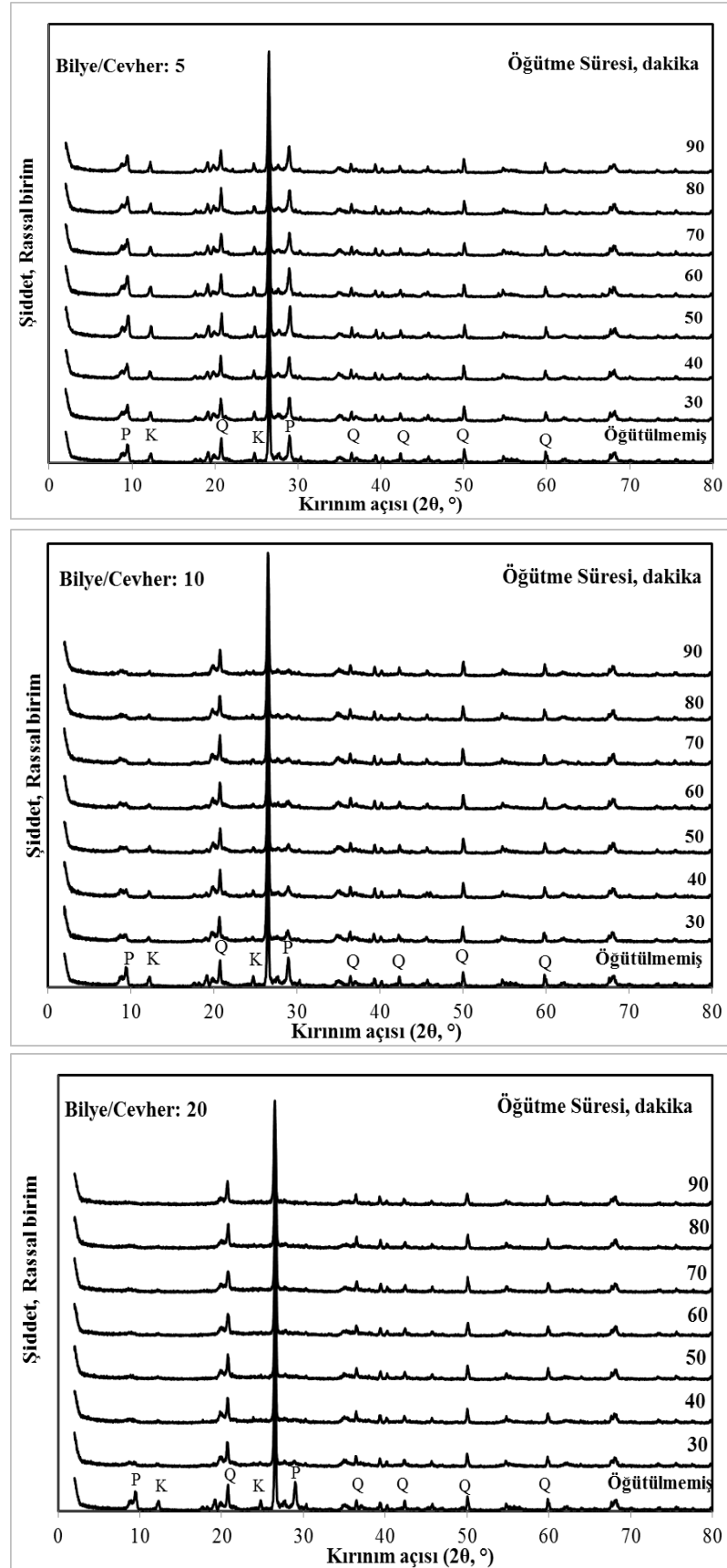
#### ***Aşırı Öğütülmüş Cevherin XRD Analizi***

Bu bölümde, 300, 400, 500 devir/dakika değirmen hızında; 5, 10, 20 B:C oranında ve farklı öğütme sürelerinde XRD değişimleri Şekil 4.27, 28 ve 29'da verilmiştir.

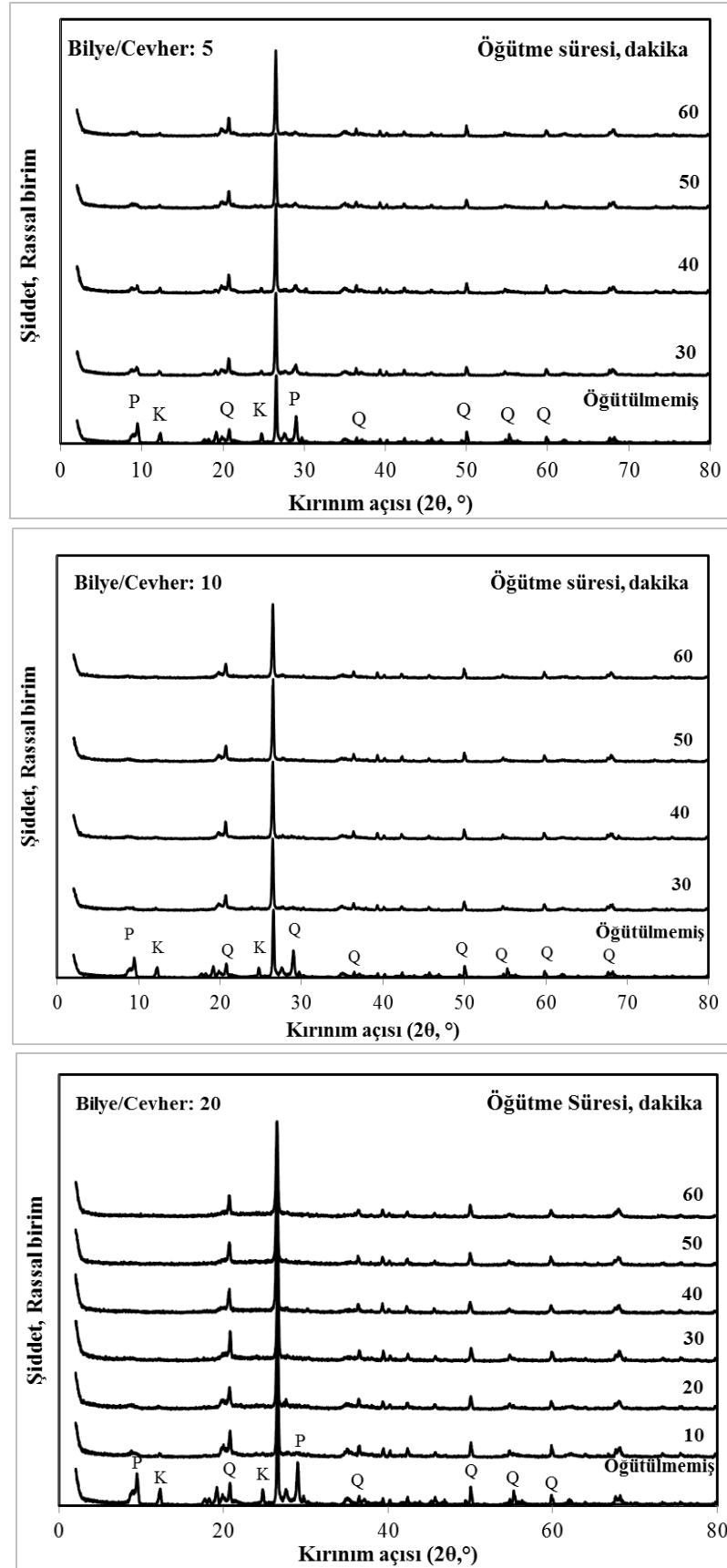
300 devir/dakika değirmen hızında B:C= 5 iken XRD desenlerine bakıldığında belirgin bir değişimin olmadığı B:C= 10'da ise pik şiddetlerinin düştüğü ancak kaybolmadığı görülmüştür. Bunların aksine B:C= 20'de pirofillit ve kaolinit pik şiddetlerinin 30 dakikada düştüğü 90 dakikada ise kaybolduğu görülmüştür. Bu XRD sonuçlarını Çizelge 4.5'deki amorflaşma dereceleri de desteklemektedir. Şöyleki 90 dakikalık öğütme sonrasında amorflaşma dereceleri; pirofillit %97,01, kaolinit %89,94, kuvars ise %55,37 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.28'de 400 devir/dakika'da B:C= 5 oranında tüm öğütme sürelerinde, pik şiddetlerinin öğütülmemiş örneğe kıyasla düştüğü gözlenmiştir. Kaolinitin karakteristik piki olan  $2\theta = 24,74^\circ$ 'deki piki yok denecek kadar azalmış, bunun dışındaki tüm piklerin kendini koruduğu görülmüştür. Pirofillitin  $2\theta = 9,88^\circ$ 'deki pikine bitişik ve nispeten pik şiddeti daha düşük olan muskovit 30 dakika öğütme sonunda pirofillitle pik şiddetleri aynı olması dikkat çekmektedir. Yani muskovit mineralinin pirofillite göre öğütmeden daha az etkilendiği düşünülmektedir. Hatta 70 dakikada pirofillit pikinin kaybolmaya başlamasıyla pikler birleşip genişlemiş, 90 dakika öğütme sonunda ise tek bir pik ve daha dar muskovit piki görülmüştür.

400 devir/dakika öğütme hızında B:C= 10 iken farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevheri örneklerine ait XRD desenleri incelendiğinde, 30 ile 60 dakika öğütme arasında pik şiddetinin düşmesi dışında belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Genel olarak tüm öğütme sürelerinde elde edilen ürünlerde pik şiddetlerinin düştüğü gözlenmiştir. Pirofillit, kaolinit ve muskovit piklerinin ise kaybolduğu görülmüştür. Başta kuvars olmak üzere disten ve topaz piklerinin şiddeti düşük de olsa varlığını korumuştur.



Şekil 4.27. 300 devir/dakika değirmen hızında farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherine ait XRD desenleri (B:C= 5, 10, 20 başlangıç tane boyutu: -2 mm, P: Pirofillit, K: Kaolinit, Q: Kuars)



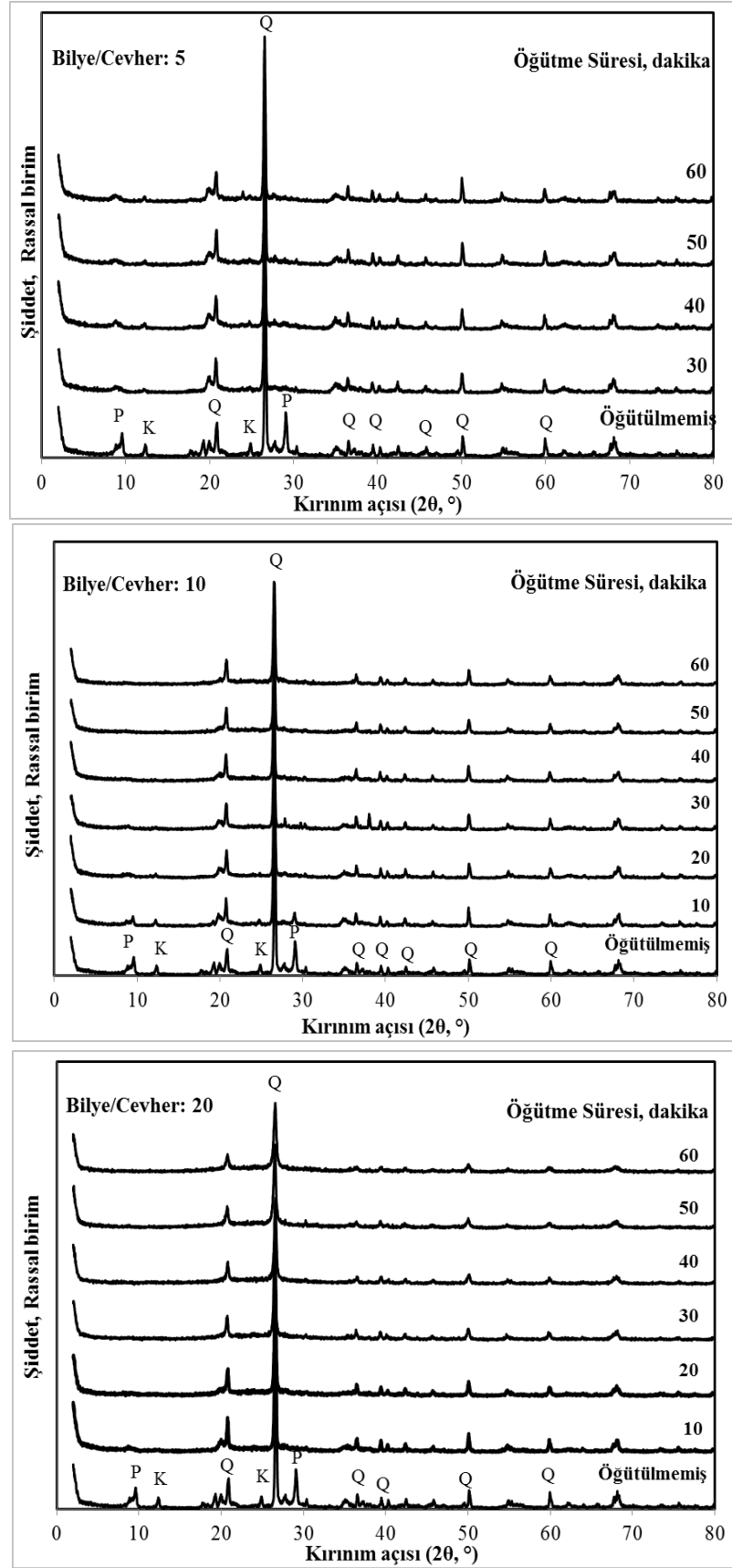
Şekil 4.28. 400 devir/dakika değirmen hızında farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevheri örneklerine ait XRD desenleri (B:C= 5, 10, 20 başlangıç tane boyutu: -2 mm, P: Pirofillit, K: Kaolinit, Q: Kuvars)

400 devir/dakika değirmen hızında B:C= 20 iken farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevher örneklerine ait XRD desenleri incelendiğinde ise (Şekil 4.29), tüm sürelerde pik şiddetlerinin düştüğü gözlenmiş olup pirofillit, kaolinit, disten, topaz pikleri kaybolmuştur. Kuvars piki dışındaki tüm piklerin kaybolduğu yani amorflaştığı söylenebilir. Diğer şekillerden farklı olarak 30 dakikadan önce cevherdeki değişimleri gözlemlemek için 10 ve 20 dakika öğütmeleri gerçekleştirilmiştir. 10 ve 20 dakika öğütme sonuçlarına baktığımızda pik şiddetlerinin düştüğü sadece kaolinitin  $2\theta = 24,74^\circ$ 'deki pikinin neredeyse kaybolduğu gözlenmiştir. Pik şiddeti değişimi açısından 10-20 dakika öğütme süreleri ve 30-60 dakika öğütme süreleri arasında pik şiddetlerinin düşmesi dışında belirgin bir değişiklik olmamıştır.

Şekil 4.29'da 500 devir/dakika değirmen hızında B:C= 5 oranında tüm öğütme sürelerinde XRD değişimine göre, 30 ile 60 dakika öğütme arasında bir değişimin olmadığı görülmüştür. XRD değişimine göre, cevherdeki sert minerallerin öğütmeden etkilenmediği ancak sertliği düşük olan minerallerin ise yüksek oranda etkilendiği (pik şiddetinin düştüğü) görülmüştür. Çünkü 30 dakika öğütme sonunda amorflaşma dereceleri; pirofillitin %85,14, kaolinitin %57,89, kuvarsın ise %9,17'dir. 60 dakika öğütme sonunda ise pirofillitin %96,38, kaolinitin %66,10, kuvarsın ise %9,66'dır.

500 devir/dakika değirmen hızında B:C= 10 iken 10 dakika öğütmeden etkilenmediği 20 dakikadan sonra pirofillit ve kaolinit piklerinin kaybolmaya başladığı 40 dakika öğütme sonunda ise kuvars dışındaki tüm piklerin izleri kaybolmuştur.

500 devir/dakika değirmen hızında B:C= 20 iken 10 dakika öğütmeden sonunda pirofillit ve kaolinit piklerinin kaybolduğu görülmüştür. 20 dakikada kuvars, dışındaki tüm piklerin kaybolduğu, ayrıca 20 dakikadan sonra kuvars piklerinin süreye bağlı olarak düştüğü gözlenmiştir. 500 devir/dakika değirmen hızında B:C= 10 iken 40. dakikada kuvars dışındaki tüm pikler kaybolmasına rağmen aynı öğütme hızında B:C= 20 iken 20. dakikada aynı durum gözlenmiştir. Buna göre B:C oranının öğütme süresini daha erkene çektiği ancak daha kısa sürede daha az ürünü aktifleştirdiğini göstermektedir.

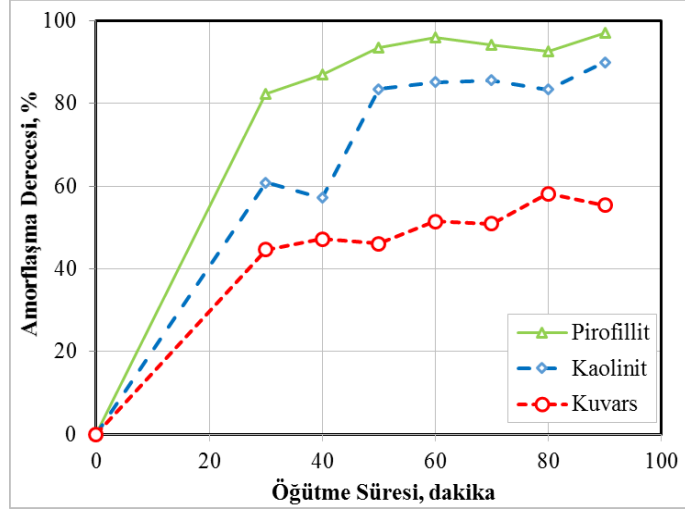


Şekil 4.29. 500 devir/dakika değirmen hızında farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevheri örneklerine ait XRD desenleri (B:C= 5, 10, 20, başlangıç tane boyutu: -2 mm, P: Pirofillit, K: Kaolinit, Q: Kuvars)

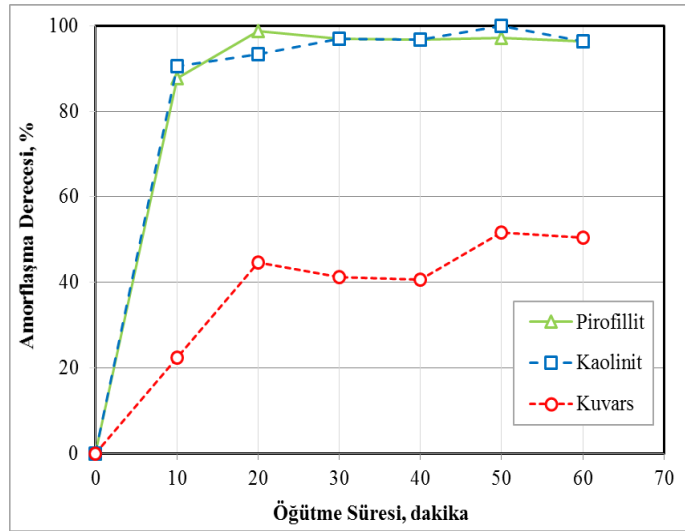
Çizelge 4.5, öğütülmüş cevherlerin XRD analizi verileri temel alınarak cevherdeki pirofillit, kuvars ve kaolinitin amorflik dereceleri verilmiştir. Şekil 4.30, pirofillitin ( $2\theta = 28,98^\circ$ ), kaolinitin ( $2\theta = 24,74^\circ$ ) ve kuvarın ( $2\theta = 26,56^\circ$ ) öğütme süresiyle XRD amorflik derecelerinin değişimini göstermektedir.

Çizelge 4.5. Öğütme programına göre öğütülmüş cevherdeki kaolinit, pirofillit ve kuvars minerallerinin amorfleşme dereceleri

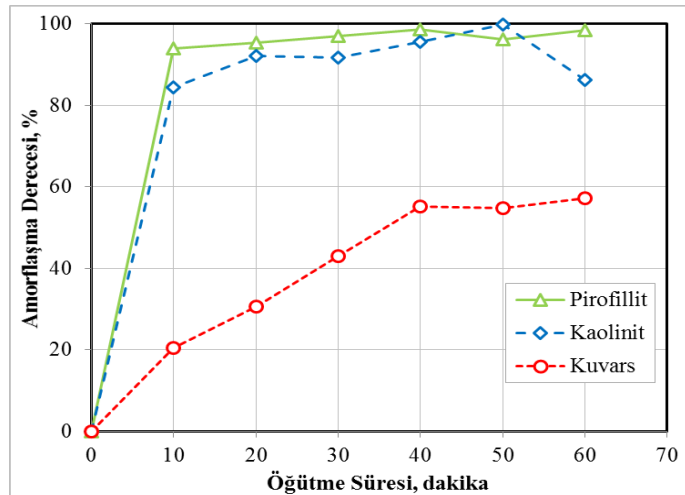
Değirmen Hızı Devir/Dak.	B:C	Mineral	Öğütme Süresi, dakika								
			10	20	30	40	50	60	70	80	90
			Amorfleşme Derecesi, %								
300	5	K				16,68					
		P			5,46	3,76					
		Q			34,60	38,35	37,27	45,02	35,87	39,98	38,02
	10	K			54,96	53,76	51,79	70,30	68,10	82,53	85,05
		P			57,01	43,13	65,91	67,96	74,47	80,62	76,00
		Q			39,19	40,90	45,66	45,66	41,19	46,53	49,97
	20	K			60,83	57,21	83,54	85,19	85,58	83,40	89,94
		P			82,38	87,12	93,58	96,05	94,17	92,60	97,01
		Q			44,60	47,20	46,08	51,53	50,95	58,14	55,37
400	5	K			74,31	73,80	85,65	95,38			
		P			34,10	58,81	75,45	73,14			
		Q			23,90	20,39	31,86	23,50			
	10	K			96,67	88,67	91,20	91,95			
		P			84,62	88,50	95,80	93,22			
		Q			31,41	24,32	32,84	33,68			
	20	K	90,48	93,44	97,04	96,81	99,95	96,44			
		P	87,73	98,84	97,01	96,86	97,23	96,43			
		Q	22,39	44,73	41,17	40,70	51,60	50,42			
500	5	K			57,89	81,80	83,11	66,10			
		P			85,14	83,63	91,77	96,38			
		Q			9,17	12,10	8,01	9,66			
	10	K	56,28	96,12	86,13	95,40	99,57	98,80			
		P	52,90	95,51	93,30	99,25	95,22	96,68			
		Q		15,55	15,43	18,40	33,72	36,26			
	20	K	84,43	92,16	91,69	95,50	99,93	86,23			
		P	93,88	95,49	97,11	98,67	96,30	98,54			
		Q	20,40	30,60	42,91	55,18	54,80	57,17			
<b>K: Kaolinit, P: Pirofillit, Q: Kuvars</b> Amorflik Derecesi = $100 - [(U_0I_x / I_0U_x) \cdot 100]$ $I_0$ öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin alanı, $I_x$ öğütülmüş cevher için difraksiyon pikinin alanı, $U_0$ öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin zemin değeri, $U_x$ öğütülmüş cevher için difraksiyon pikinin zemin değeri.											



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.30. Pirofillit, kaolinit ve kuvarın öğütme süresiyle amorflaşma derecesinin değişimi (a). 300 devir/dakika, B:C= 20 (b). 400 devir/dakika, B:C= 20 (c). 500 devir/dakika, B:C= 20

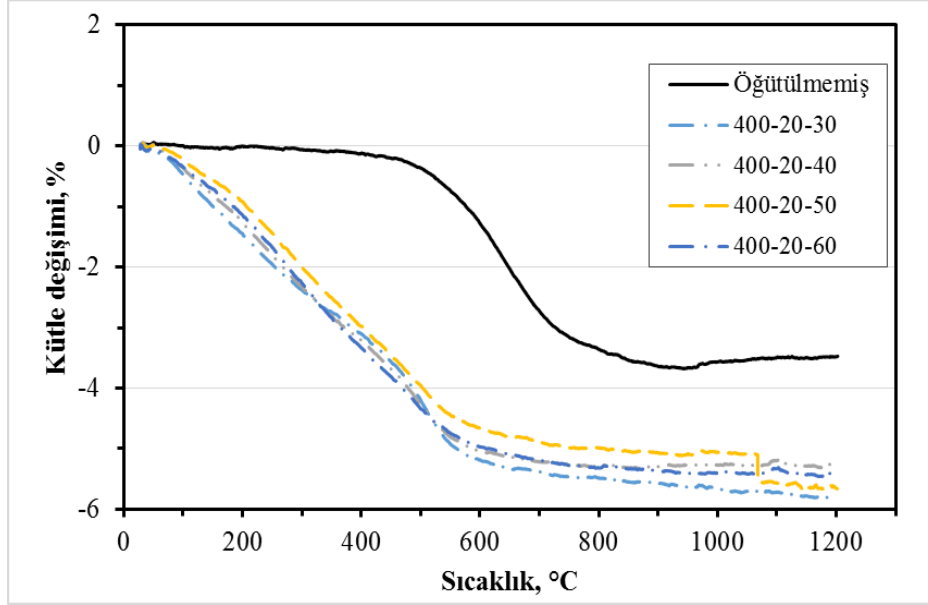
Şekil 4.30.a'da üç mineralde de öğütme süresi ile amorflik derecesinde artan bir eğilim gözlenmektedir. 30 dakikalık öğütme sonrasında pirofillitin %82,38, kaolinitin %60,83, kuvarsın ise %44,60 amorfleştiği belirlenmiştir. Şekil 4.30.b'de benzer olarak üç mineralde de öğütme süresi ile amorflik derecesinde artan bir eğilim gözlenmektedir. 30 dakikalık öğütme sonrasında pirofillit %97,01, kaolinit %97,04, kuvars ise %41,17 amorfleştiği belirlenmiştir. Amorfleşme derecelerine göre pirofillit ve kaolinitin amorfleşme derecelerinin birbirine yakın değerlerde olduğu belirlenmiştir. 300 400 devir/dakika öğütme hızında sonucunda erken öğütme süresinde pirofillit ve kaolinitin daha fazla amorfleştiği Şekil 4.30.c'de üç mineralde de öğütme süresi ile amorflik derecesinde artan bir eğilim gözlenmektedir. 500 devir/dakika, B:C= 20 iken 20 dakika gibi erken öğütme süresinde pirofillit (%95,49) ve kaolinit (%92,46) yüksek, kuvarsın (%30,60) ise düşük amorfleşme derecesine sahiptir. Ayrıca kuvarsın amorfleşme derecesi öğütme süresiyle arttığı 60 dakika öğütme sonucu amorfleşme derecesinin %57,17'ye ulaştığı belirlenmiştir. Cevherdeki farklı minerallerin farklı amorfleşme derecesine sahip olmasının başlıca sebebi cevherdeki pirofillit, kaolinit gibi minerallerin mohs sertliğinin düşük; kuvars, topaz, disten gibi minerallerin ise mohs sertliğinin yüksek olmasındandır.

#### ***Aşırı Öğütülmüş Cevherin TG-DSC Analizi***

Aşırı öğütme sonucunda cevherin termal değişimini belirlemek için öğütme verimi ve amorfleşme derecesi açısından uygun görülen 400 devir/dakika öğütme hızında B:C= 5-10-20 oranlarında, 30-40-50-60 dakika öğütülmüş cevherin TG, DTG ve DSC analizleri yapılmıştır. Şekil 4.31-32-33, 400 devir/dakika öğütme hızında 5, 10, 20 bilye-cevher oranında farklı öğütme sürelerinde elde edilen ürünlerin TG eğrilerini topluca göstermektedir. Şekil 4.31'e göre öğütülmemiş pirofillit cevheri için kütle kaybı yaklaşık 250 °C sıcaklıktan itibaren başlamakta, sıcaklık 500 °C olduğunda kütle kaybı %0,4'e ulaşmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı sıcaklıkla hassas biçimde artmakta, sıcaklık 800 °C olduğunda kütle kaybı %3,4 olmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı değişimi sıcaklıkla çok fazla değişmemektedir.

Şekil 4.32'ye göre bilye-cevher oranı ve değirmen dönüş hızı arttıkça TG eğrisinin daha sola kaydığı; dehidratasyon ve dehidroksilasyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Öğütme koşulları ağırlaştıkça ve öğütme süresi uzadıkça cevher, değirmen içerisinde topaklanmakta, bir zaman sonra artık

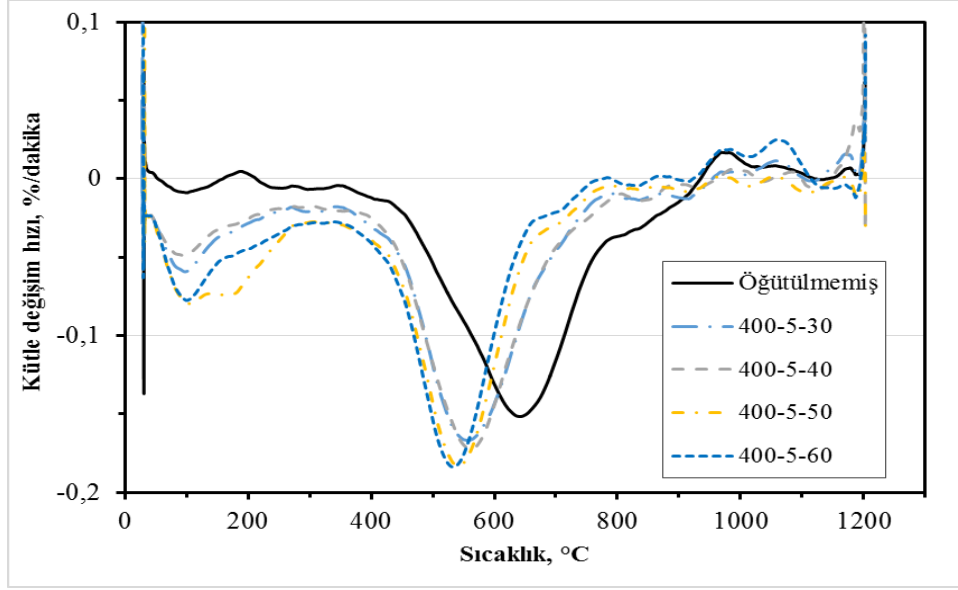




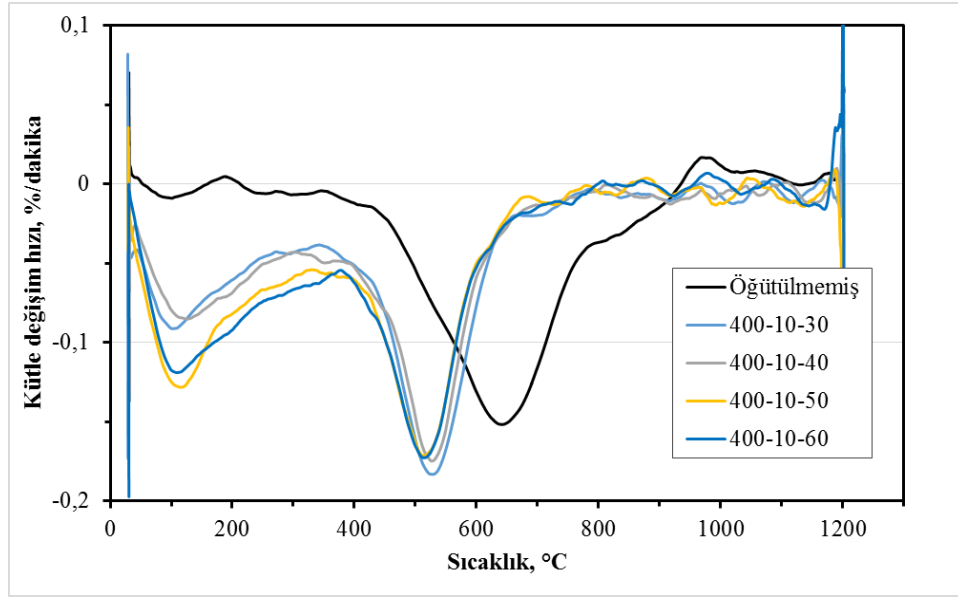
Şekil 4.33. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 20 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin TG eğrileri

Şekil 4.34-35-36, 400 devir/dakika öğütme hızında, B:C= 5, 10 ve 20 olduğu koşullarda pirofillit cevherinin 30 ile 60 dakika aralığında öğütülmesiyle elde edilen ürünlerin DTG eğrilerini topluca göstermektedir. Her üç şekilde de görünen o ki, öğütülmemiş cevherde yaklaşık 425 °C ile yaklaşık 800 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği anlaşılan dehidroksilasyon nedeniyle kütle değişim hızı (650 °C’de %-0,15/dakika), öğütmenin başlamasıyla birlikte daha düşük sıcaklıklarda ve daha hızlı olarak gerçekleşmeye başlamıştır.

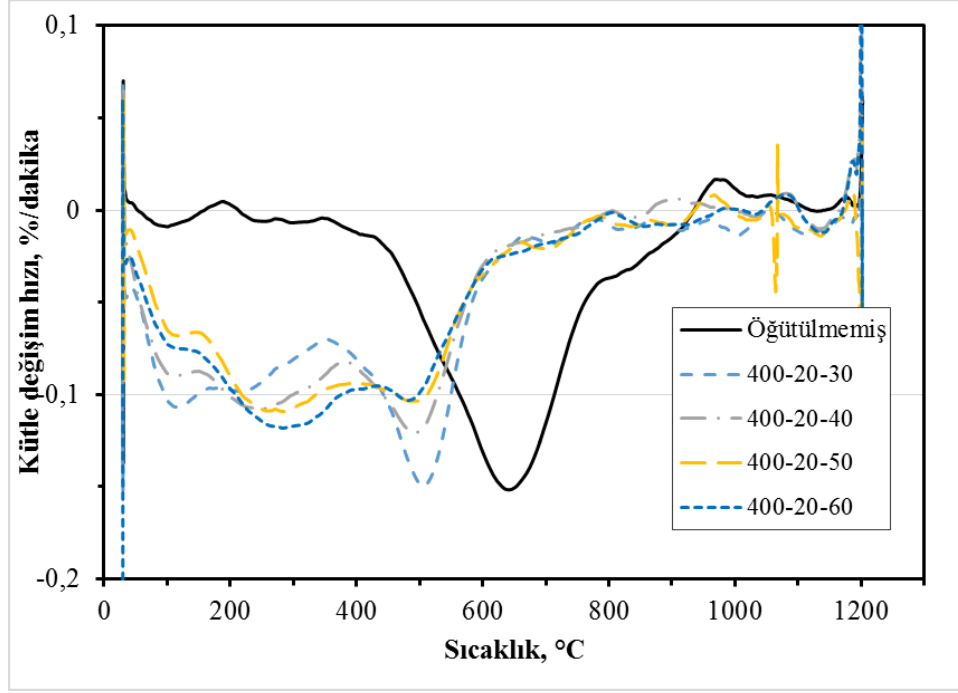
B:C= 5, olduğu koşullarda 30 dakika öğütülen cevherin dehidroksilasyon nedeniyle kütle kaybı, öğütülmüş cevherlerde, 400-610 °C sıcaklık aralığında ve 520 °C’de %-0,18/dakika hızla meydana gelmiştir (Şekil 4.34). Benzer şekilde, 400 devir/dakika değirmen hızında ve B:C= 10 iken yapılan öğütme işleminde de cevherin dehidroksilasyona uğrama sıcaklık aralığı daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır (Şekil 4.35). Ancak, B:C= 20 olduğu koşullarda öğütme, dehidroksilasyonu daha düşük sıcaklık aralığına düşürmekle kalmamış, fakat ayrıca dehidroksilasyonun, ayırt edilebilir biçimde, peş peşe iki ayrı sıcaklık aralığı bölgesinde (180-380 °C ve ardından 400-600 °C) gerçekleşmesine sebep olmuştur (Şekil 4.36). Üstelik öğütme süresi uzadıkça kütle değişim hızı da göreceli olarak daha yavaş meydana gelmiştir. Yani kütle kaybı, yaklaşık 180 °C’de başlayarak yavaş biçimde artıp yaklaşık 600 °C sıcaklıkta tamamlanmıştır.



Şekil 4.34. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 5 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin DTG eğrileri

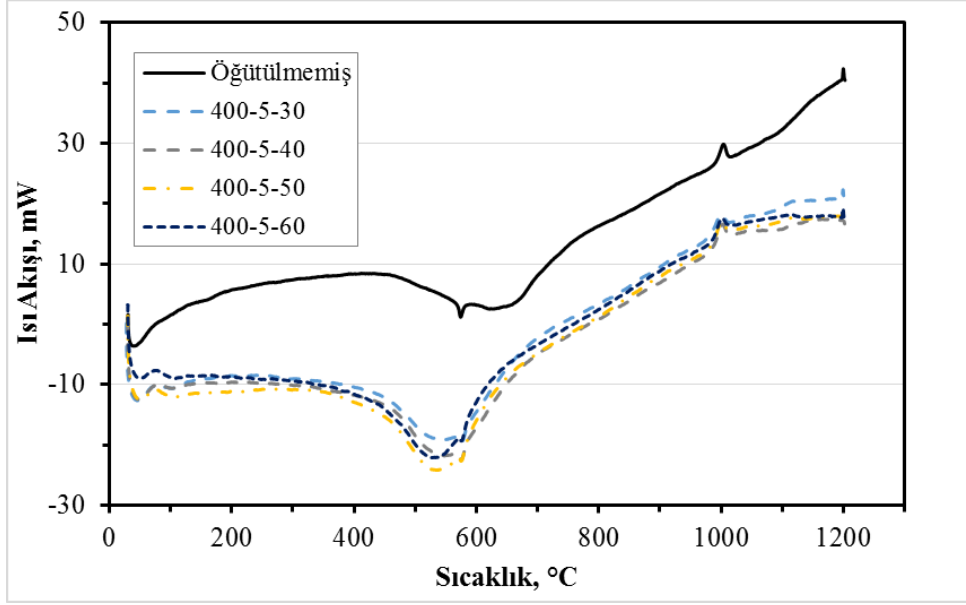


Şekil 4.35. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 10 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin DTG eğrileri



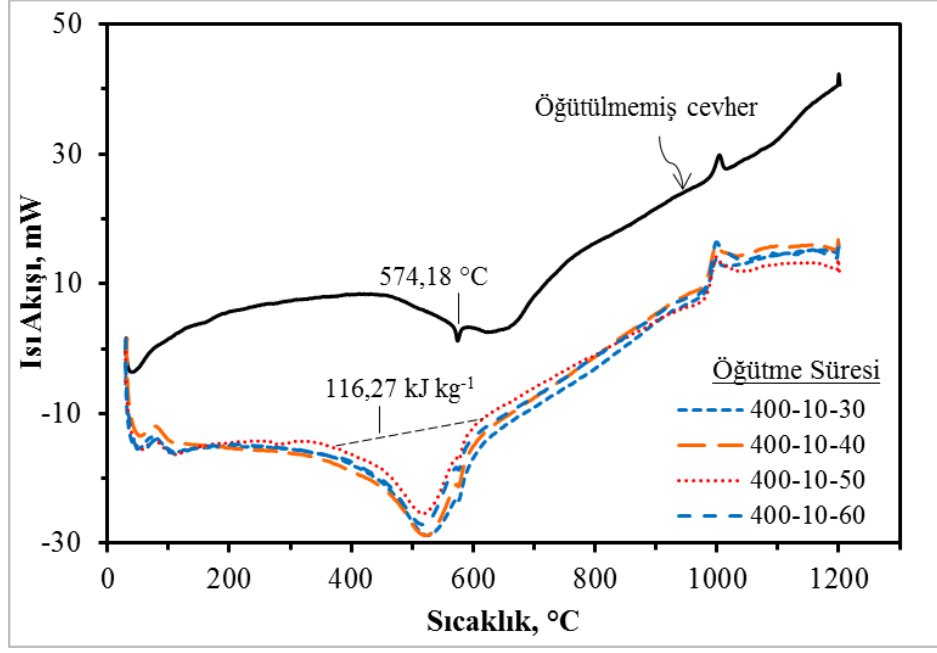
Şekil 4.36. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 20 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin DTG eğrileri

B:C= 20 olduğu durumda (Şekil 4.36), öğütme ortamında cevher miktarına göre daha fazla bilye bulunmaktadır. Cevherin bu nedenle değirmen havanı ve bilye yüzeylerinde sert bir tabaka meydana getirmeye başlaması (Şekil 4.17), ilk zamanlardaki cevher tanelerinin ilerleyen sürelerde bilyelerin çarpamayacağı şekilde saklı kalmasına yol açmaktadır. Bu nedenle, öğütme süresi sonunda öğütme havanından toplanan cevher aynı anda hem az öğütülmüş hem de çok öğütülmüş taneler ve/veya aglomeratlar içermektedir. DTG eğrilerinde görülen bu “iki bölge” kütle kaybı olayının tek sebebinin değil ama bir sebebinin bu durum olacağı değerlendirilmektedir. Şekil 4.37-39 ise, değirmen hızının yine 400 devir/dakika ve B:C= 5, 10 ve 20 olduğu koşullarda pirofillit cevherinin 30 ile 60 dakika aralığında öğütülmesiyle elde edilen ürünlerin DSC eğrilerini, öğütülmemiş cevherinkiyle karşılaştırmalı olarak topluca göstermektedir.

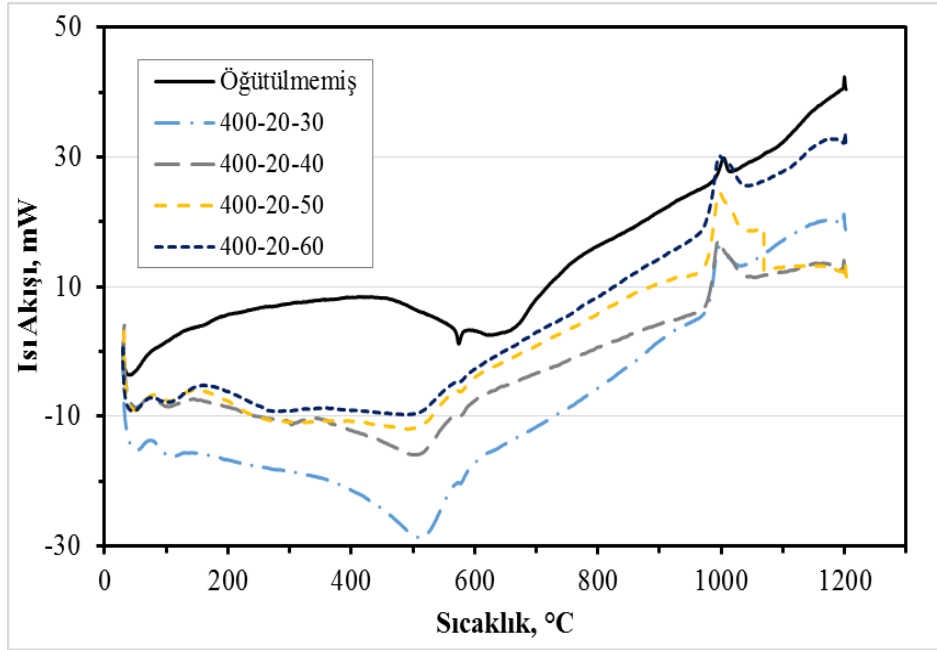


Şekil 4.37. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 5 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin DSC eğrileri

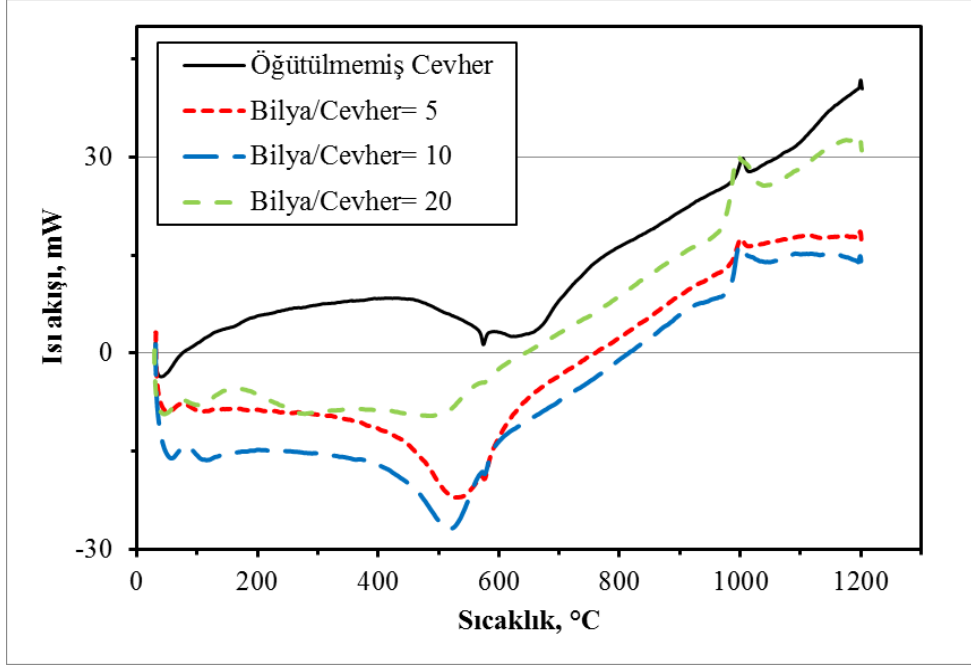
Şekil 4.40'da ise 400 devir/dakika öğütme hızında ama üç farklı bilye-cevher oranında 60 dakika öğütülmüş -2 mm pirofillit cevher örneklerine ait DSC eğrileri karşılaştırılmaktadır. Burada dikkati çeken ilk bulgu, öğütülmemiş cevherde karakteristik olarak 550-880 °C sıcaklık aralığında olduğu bilinen dehidroksilasyonun (Sánchez-Soto ve Pérez-Rodríguez, 1989; Schomburg, 1998), öğütülmüş cevherlerde daha düşük sıcaklıklarda başladığıdır. Öğütülmemiş cevherde 650 °C çevresinde geniş bir yer kaplayan endotermik tepe, öğütülmüş cevherlerde gözlenmemektedir. Bununla birlikte, dehidroksilasyonun, kuvarsın faz değiştirdiği 573 °C referans alındığında düşük sıcaklıklarda tamamlanmış olduğu anlaşılmaktadır. Yorumlanan odur ki, aşırı koşullarda öğütülen cevher, daha düşük sıcaklıklarda dehidroksile olacak biçimde mekanik olarak aktifleşmiştir. Aşırı şartlarda öğütme (örneğin B:C= 20), kuvarsın faz değişimini gösteren tepenin de daha kısalaşmasına yol açmıştır. Bu durum, bu koşullarda kuvarsın dahi etkilendiği ve mekanik olarak aktifleştiğinin göstergesi olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.38. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 10 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin DSC eğrileri



Şekil 4.39. 400 devir/dakika öğütme hızında ve B:C= 20 olduğu koşullarda farklı sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherinin DSC eğrileri



Şekil 4.40. 5, 10, 20 bilye-cevher oranlarında 400 devir/dakika değirmen hızında 60 dakika öğütülmüş -2 mm pirofillit cevheri örneklerine ait DSC eğrileri

Çizelge 4.6, öğütülmemiş ve öğütülmüş cevherlerin Şekil 4.37, 38, 39 ve 40'ta verilen DSC analizi sonuçlarına dayanarak, dehidroksilasyon olayının başladığı sıcaklık değerini ve dehidroksilasyon için tüketilen enerji miktarını göstermektedir.

Çizelge 4.6. DSC analizine göre dehidroksilasyon enerjisi ve dehidroksilasyon başlama sıcaklığının öğütme koşullarıyla değişimi (Değirmen hızı=400 devir/dakika)

Cevher Türü	Dehidroksilasyon Enerjisi, kJ/kg								
	Dehidroksilasyon Başlama Sıcaklığı, °C								
Öğütülmemiş Cevher	127,19								
	535,86								
Öğütülmüş Cevher	B:C	Öğütme süresi, dakika							
		30		40		50		60	
	5	123,61		117,63		116,33		113,69	
		535,86		540,19		456,86		451,72	
	10	116,27		89,45		82,74		87,27	
		442,93		449,52		449,01		449,43	
	20	1,19*	83,53*	8,30	67,91	20,25	43,66	16,33	33,51
		188,89*	416,67*	293,34	417,2	192,47	418,92	205,69	416,23

\*:Dehidroksilasyon iki farklı bölgede gerçekleştiği için başlama sıcaklığı ve enerjisi her bölge için ayrı verilmiştir.

Çizelge 4.6, öğütülmemiş cevher için dehidroksilasyon sıcaklığı 535,86 °C ve dehidroksilasyon enerjisi 127,19 kJ/kg'dır. 400 devir/dakika değirmen hızında B:C= 5 iken 60 dakika öğütülmüş cevher için bu değer 451,72 °C'de 113,69 kJ/kg'dır. Buna göre öğütülmemiş cevher ile aradaki fark, yaklaşık 84 °C ve 13,5 kJ/kg'dır. Yani, B:C= 5 koşulunda 400 devir/dakika değirmen hızında 60 dakika öğütülen cevherde dehidroksilasyon 84 °C daha düşük sıcaklıkta ve 13,5 kJ/kg daha az enerjiyle meydana gelmektedir.

B:C= 10 olduğu durumda, 30 dakika öğütlemeyle dehidroksilasyon başlama sıcaklığı 442,93 °C'ye kadar düşmekte, 116,27 kJ/kg enerji harcayarak meydana gelmektedir. Öğütme süresi uzadıkça başlama sıcaklığı biraz artarak 449 °C'de aynı kalmakla beraber, harcanan enerji miktarı 50 dakika öğütlemeyle 82,74 kJ/kg'a kadar düşmüş ancak 90 dakika öğütlemeyle tüketilen enerji miktarı da (87,27 kJ/kg) bir miktar artmıştır.

B:C= 20 olduğu durumda ise, ilgili eğrilerden de izlenebileceği gibi (Şekil 4.39) dehidroksilasyon bölgesi, cevherdeki nem uzaklaşma ve dehidratasyon sıcaklık aralığı bölgelerini de içine alacak biçimde iki art arda bölgede gerçekleşerek 188 °C'ye kadar düşmüştür. Bu bilye-cevher oranında 60 dakika öğütme, 416 °C'de gerçekleşmeye başlayan dehidroksilasyonun 33,51 kJ/kg kadar düşük enerji harcamasını sağlamıştır.

Dehidroksilasyon enerjisinin aşırı öğütlemeyle bağlı olarak azalmasının sebebi, cevherdeki pirofillit ve kaolinit gibi minerallerin aşırı öğütlemeyle amorflaşmasının sonucu olarak değerlendirilmektedir. Öyle ki, amorflaşan mineralin dehidroksilasyonu daha düşük sıcaklıklarda, daha hızlı olarak ve daha düşük enerji tüketerek gerçekleşmektedir. Çizelge 4.7, 400 devir/dakika değirmen hızında, B:C= 10 iken farklı sürelerde öğütülmüş cevherdeki pirofillitin amorfluk derecesi, dehidroksilasyon başlama sıcaklıkları ve enerjilerini birlikte vermektedir.

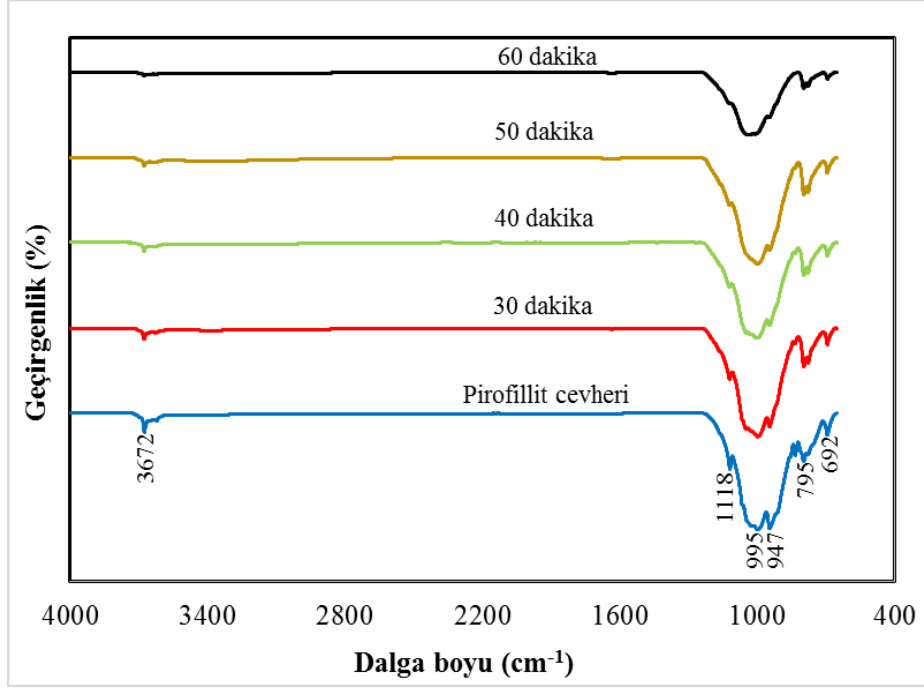
Çizelge 4.7. Farklı sürelerde öğütülen cevherdeki pirofillitin amorflik dereceleri, dehidroksilasyon başlama sıcaklığı ve enerjileri

Öğütülmüş Cevher	400 devir/dakika, B:C= 10	Öğütme süresi, dakika			
		30	40	50	60
		Pirofillit Amorflik Derecesi, %			
		84,62	88,50	95,80	93,22
		Dehidroksilasyon Başlama Sıcaklığı, °C			
		442,93	449,52	449,01	449,43
		Dehidroksilasyon Enerjisi, kJ/kg			
116,27	89,45	82,74	87,27		
<p><b>Öğütülmemiş Cevher</b>  Pirofillit Amorflik Derecesi : %0  Dehidroksilasyon Başlama Sıcaklığı: 535,86 °C  Dehidroksilasyon Enerjisi : 127,19 kJ/kg</p>					

#### Aşırı Öğütülmüş Cevherin FTIR Analizi

Şekil 4.41’de 400 devir/dakika değirmen hızında, B:C= 10 oranında farklı süreler öğütülmüş pirofillit cevherine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. FT-IR spekturumu pirofillit cevherinin 3700-3570  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralıklarında pirofillitin yapısında bulunan su moleküllerine ait (O-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmektedir (Mukhopadhyay vd., 2010). Pirofillit cevherindeki Si-O ve Si-O-Al gerilme titreşimini ifade eden absorpsiyon bantları sırasıyla 1118 ve 795  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde bulunmaktadır. 995 ve 947  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki absorpsiyon bandı ise yapıdaki Al-OH gerilme titreşimini ifade etmektedir. Al-O ve Si-O bükülme titreşimi 692  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda görülmektedir (Li vd., 2014).

Pirofillit cevherinin öğütme süresi arttıkça 850-1200  $\text{cm}^{-1}$ ’de dalga boyu aralıklarındaki bölgenin genişlemesi ve 3672  $\text{cm}^{-1}$  hidroksil gruplarındaki pik şiddetinde bir azalma, pirofillit cevherinin aşırı öğütülme ile yapısal bozulmasının göstergesidir. Ayrıca 795  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen çift pik numunelerde kuvarsın varlığına işaretir (Plyusnina, 1977). Öğütme süresiyle kuvarsın belirgin bir değişime uğramadığı görülmektedir.



Şekil 4.41. 400 devir/dakika değirmen hızında, B:C= 10 oranında farklı süreler öğütülmüş pirofillit cevherine ait FT-IR grafiği

#### 4.4. Liç Deneyleri

Liç işlemi, pirofillit cevherinden alümina üretimi çalışmalarında içerisindeki en önemli aşamadır. Kalsinasyon ve aşırı öğütme işlemlerinin pirofillit cevherinden alüminyum kazanımında ve/veya kazanım hızında herhangi bir artışa yol açıp açmayacağı, kısaca cevherin termal ve mekanik aktive olup olmadığı liç performansı ile belirlenecektir.

Liç sürecinde, cevherin asit çözeltilerinde liç edilerek içerdiği alüminyumun olabildiğince yüksek miktarda çözeltilmeye alınması hedeflenmiştir. Liç çalışmaları, kesikli ve sürekli olarak iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Kontrol örneği olarak kabul edilerek tüvenan cevher HCl çözeltilerinde liç yapılarak, bilinen farklı parametrelerin alüminyum kazanımı üzerine etkisi araştırılmıştır. Böylece tüvenan cevher kullanılarak elde edilen liç koşullarında kalsine edilmiş ve aşırı öğütülmüş cevherler liç edilmiştir.

#### 4.4.1. Kesikli Liç

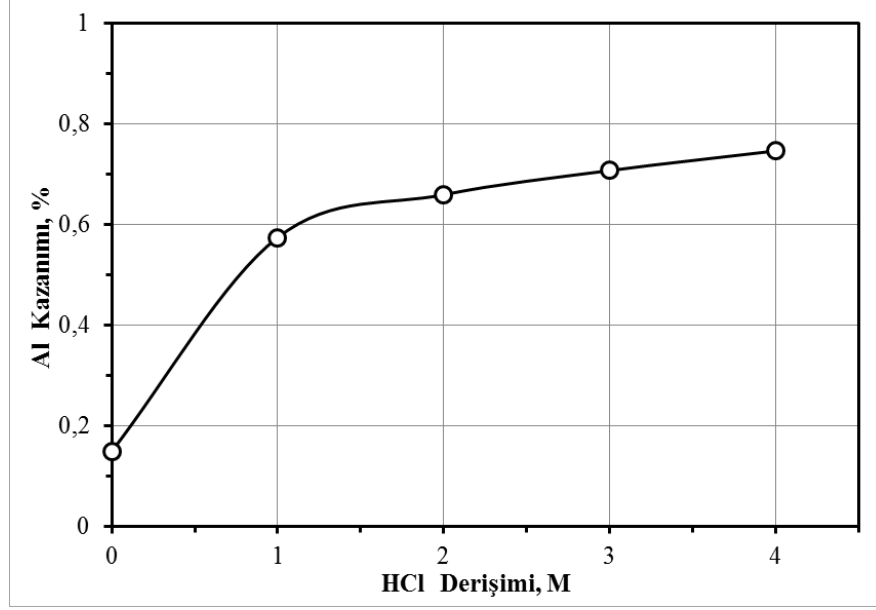
##### 4.4.1.1. Tüvenan cevherin kesikli liçi

Kesikli liç deneyleri tüvenan pirofillit cevheri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde sırasıyla asit derişimi, liç sıcaklığı, liç süresi, çözelti-cevher oranı ve tane boyu gibi birincil öneme sahip liç parametrelerinin alüminyum kazanımına etkisi araştırılmıştır.

##### *Asit derişimi etkisi*

Liç işlemlerinde reaktif miktarı, metal kazanımını etkileyen en önemli etkenlerden birisi reaktif türü ve kullanım miktarıdır. Reaktif maliyetleri, işletme maliyetlerinin önemli bir kısmını oluşturması, iş sağlığı ve güvenliği açısından tehlikeli olması nedenleriyle reaktif tüketimi olabildiğince azaltılmalıdır. Bunun için optimum reaktif derişimi belirlenirken reaktif tüketimi ile liç verimi birlikte değerlendirilmelidir.

Pirofillit cevherinin liçi işleminde alüminyum kazanımına asit derişiminin etkisi liç işlemi 0, 1, 2, 3 ve 4 M HCl çözeltisi kullanılarak incelenmiştir. Asit derişiminin etkisi incelenirken sabit tutulan diğer liç parametreleri şunlardır: Sıcaklık: 80 °C, Süre: 3 saat, Çözelti/Cevher: 10 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına asit derişiminin etkisi Şekil 4.42’de verilmiştir.

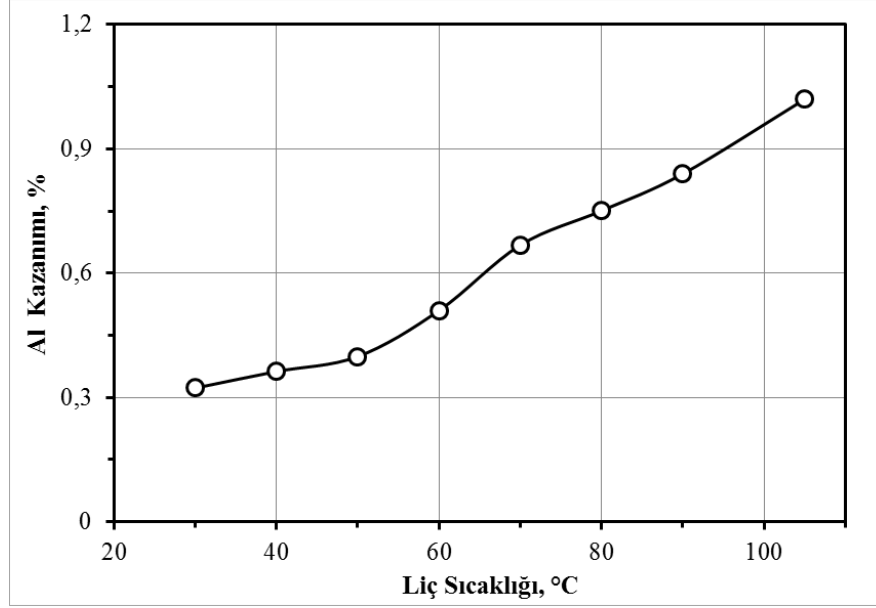


Şekil 4.42. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına asit derişiminin etkisi (Sıcaklık: 80 °C, Süre: 3 saat, Çözelti/Cevher: 10 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

Şekil 4.42'den görüldüğü üzere genel olarak asit derişimi arttıkça alüminyum kazanımında bir artışın olduğu gözlenmiştir. Ancak asit derişimi artsa bile tüvenan pirofillit cevherinden alüminyum kazanımının çok düşük olduğu görülmüştür. Bu artışın 1 M HCl derişimine kadar hızlı sonrasında yavaşladığı görülmektedir. Pirofillitin sadece saf su ile yapılan liçi sonucu alüminyum kazanımı %0,15 iken 4 M HCl derişiminde %0,75'dir. Maksimum liç verimini bulabilmek için ise en yüksek alüminyum kazanılan değer olan 4 M HCl derişimi daha sonraki çalışmalarda sabit tutulmuştur.

#### ***Sıcaklık etkisi***

Asit çözeltisinde pirofillit cevherinden alüminyum kazanımı üzerine liç sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Bunun için 4 M asit derişiminde 30 °C sıcaklıktan cevher içeren asit çözeltisinin kaynama sıcaklığına kadar farklı sıcaklıklarda liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık etkisi incelenirken sabit tutulan liç parametreleri şunlardır: Liç süresi: 3 saat, Çözelti/Cevher: 10 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika'dır. Şekil 4.43, pirofillit cevherinden alüminyum kazanımı üzerine liç sıcaklığının etkisini göstermektedir.

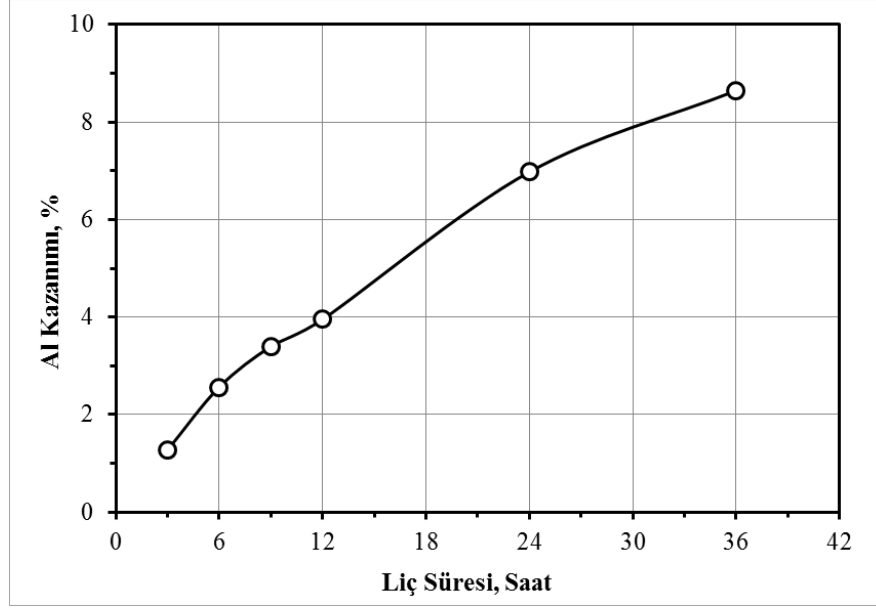


Şekil 4.43. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına liç sıcaklığının etkisi (Asit derişimi: 4 M, Süre: 3 saat, Çözelti/Cevher: 10 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

Liç sıcaklığı artarken çözücü ve çözünen moleküllerin kinetik enerjisi arttığından birim zamandaki çarpışma sayısı dolayısıyla çözünme hızı da artar. Bu yüzden liç işlemi genellikle çözünürlüğü artırmasından dolayı yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Ancak yüksek sıcaklık liç çözeltilinde, istenmeyen safsızlıkların da çözünmesine neden olabilir. Liç sonucu çözeltiliye geçen Al miktarının değişimi 2 farklı bölgede 30-50 °C ve 50-108 °C’de incelenebilir (Şekil 4.43). Birinci bölgede Al kazanımı düşük seviyelerde iken ikinci bölgede kazanım daha yüksek değerlerde ve doğrusal bir artış şeklindedir. Alüminyum kazanımının en yüksek olduğu sıcaklık 108 °C olup daha sonraki çalışmalarda bu değer sabit olarak alınmıştır.

#### ***Liç süresi etkisi***

Asit çözeltilinde piroyfillit cevherinden alüminyum kazanımı üzerine liç süresinin etkisi incelenmiştir. Bunun için 4 M asit derişiminde, 108 °C liç sıcaklığında 3 saatten 36 saate kadar farklı sürelerde liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Liç süresi etkisi incelenirken sabit tutulan diğer liç parametreleri şunlardır: Çözelti/Cevher: 10 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika’dır. Şekil 4.44, piroyfillit cevherinden alüminyum kazanımı üzerine liç süresinin etkisini göstermektedir.

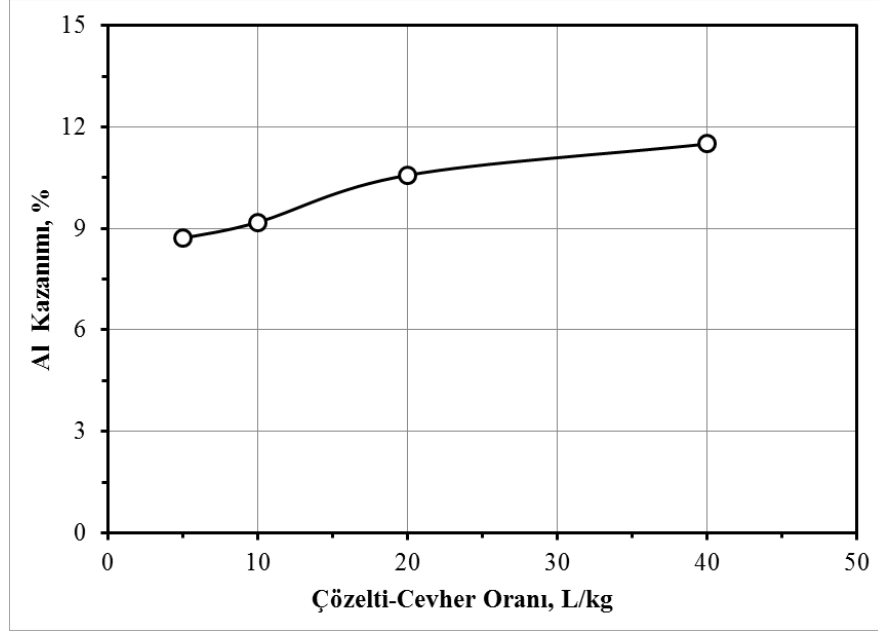


Şekil 4.44. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına liç süresinin etkisi (Asit derişimi: 4 M, Sıcaklık: 108 °C, Çözelti/Cevher: 10 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

Şekil 4.44'den görüleceği gibi, liç süresi arttıkça Al kazanımı orantılı olarak artmaktadır. 24 saat liç sonucunda Al kazanımı %6,98 iken 36 saat sonucunda %8,65'dir. Her ne kadar 36 saat liç sonucunda daha yüksek Al kazanımı sağlanmışsa da, laboratuvar çalışmalarında daha kontrol edilebilir olması sebebiyle 24 saat liç süresi sonraki çalışmalarda sabit liç süresi olarak alınmıştır.

#### ***Çözelti-Cevher oranı etkisi***

Birim miktar cevher için kaç kat çözelti kullanılması gerektiğini belirlemek üzere farklı çözelti-cevher oranlarında liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için 4 M asit derişiminde, 108 °C liç sıcaklığında, 24 saat liç süresinde 5 ile 40 l/kg aralığındaki değişik çözelti-cevher oranlarında liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözelti-cevher oranı etkisi incelenirken sabit tutulan diğer liç parametreleri şunlardır: tane boyu: -0,5 mm, karıştırma hızı: 600 devir/dakika'dır. Şekil 4.45, pirofillit cevherinden alüminyum kazanımı üzerine çözeltilisi-cevher oranı etkisini göstermektedir.

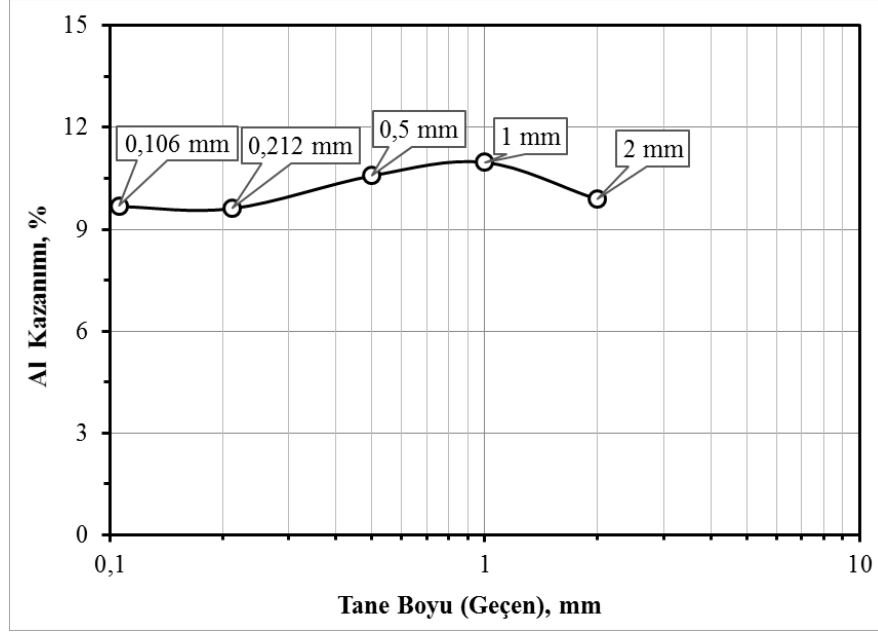


Şekil 4.45. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına çözelti-cevher oranı değerinin etkisi (Asit derişimi: 4 M, Sıcaklık: 108 °C, Süre: 24 saat, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

Birim miktar cevher için kullanılan çözelti miktarı yani çözelti-cevher oranı arttıkça liç veriminin ya da çözünen miktarının artması beklenir. Şekil 4.45’de, çözelti-cevher oranı değeri arttıkça liç veriminde az da olsa bir artış gözlenmektedir. Çözelti-cevher oranının 20 olduğu durumda (200 ml çözelti/10 g cevher) sonra Al kazanımı değışiminin yavaş olması, 40 oranında birim cevher başına çözelti sarfiyatının çok fazla olmasından dolayı çözelti-cevher oranı 20 olarak seçilmiştir.

#### ***Tane boyu etkisi***

Liç işleminde kullanılacak cevherin ideal tane boyunu belirlemek üzere 5 farklı tane boyunda liç denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için 4 M asit derişiminde, 108 °C liç sıcaklığında, 24 saat liç süresinde, 600 devir/dakika karıştırma hızında, çözelti-cevher oranı 20 iken -0,106 mm’den -2 mm’ye kadar farklı tane boyuna sahip cevherlerle liç işleminin gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.46, pirofillit cevherinden alüminyum kazanımı üzerine tane boyunun etkisini göstermektedir.



Şekil 4.46. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına tane boyunun etkisi (Asit derişimi: 4 M, Sıcaklık: 108 °C, Süre: 24 saat, Çözelti/Cevher: 20 l/kg, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

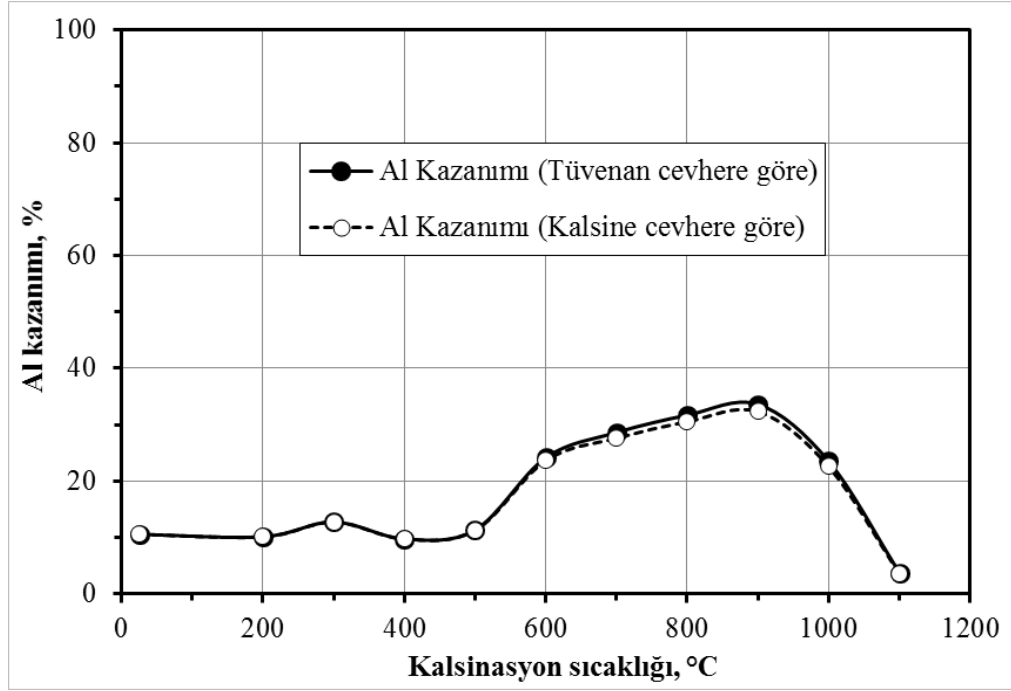
Tane boyunun küçülmesi çözünme hızını artırmasına rağmen tane boyu küçüldükçe yüzey alanı artar dolayısıyla birim yüzey alanına etkiyen çözücü miktarı azalmasından dolayı çözünürlüğü azalır. Şekil 4.46'ya bakıldığında ise alüminyum kazanımı birbirine yakın değerlerde olup Al kazanımı -0,106 mm'de %9,67 iken -2 mm cevherde %9,29'a düşmüştür. Liç verimi ve optimum tane boyutu dikkate alındığında -0,5 mm tane boyu seçilmiş olup daha sonraki çalışmalarda bu değer sabit olarak alınmıştır.

#### 4.4.1.2. Kalsine cevherin kesikli liçi

-0,5 mm tane boyuna öğütülmüş pirofillit cevherinin 200-1100 °C sıcaklık aralığında 30 dakika süreyle kalsine edilmiş ürünler, önceki bölümde verildiği üzere tüvenan pirofillit cevherinin HCl çözeltisinde liçi çalışmalarında uygulanabilir en yüksek Al kazanımının sağlandığı aşağıda verilen koşullarda liç yapılmıştır. Bu koşullar:

- HCl derişimi : 4 M
- Sıcaklık : 108 °C
- Liç süresi : 24 saat
- Çözelti/Cevher : 20 l/kg
- Tane boyu : -0,5 mm
- Karıştırma hızı : 600 devir/dakika

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş cevherin, liç sonuçları Şekil 4.47, 48 ve 49'da verilmiştir. Bu arada, kalsinasyon sırasında kütle kaybına yol açan bileşenin su olduğu varsayılırsa, geriye kalan kütle içerisindeki  $Al_2O_3$  miktarı göreceli olarak artacaktır. Çizelge 4.8, tüvenan ve kalsine cevherin kütle kaybı ve  $Al_2O_3$  tenörlerini vermektedir. Bu nedenle, bir bilgi vermesi bakımından, Şekil 4.47'de Al kazanımı ayrıca kalsine cevherin  $Al_2O_3$  tenörüne göre de verilmiştir.

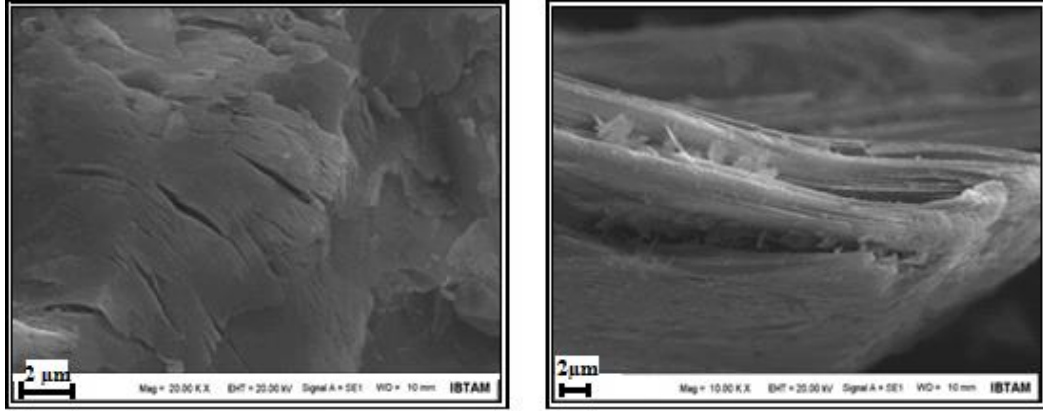


Şekil 4.47. Kalsinasyon sıcaklığının çözeltiliye geçen alüminyum kazanımına etkisi (Alüminyum kazanımı, hem tüvenan cevherin Al tenörü hem de kalsine cevherin Al tenörü temel alınarak hesaplanmıştır. Liç koşulları: HCl derişimi 4 M, Sıcaklık 108 °C, Süre 24 saat, Çözelti-Cevher oranı 20 l/kg, Tane boyu -0,5 mm ve Karıştırma hızı 600 devir/dakika)

Çizelge 4.8. Tüvenan ve kalsine cevherin kütle kaybı ve buna bağlı değişen  $Al_2O_3$  tenörleri

Kalsinasyon Sıcaklığı, °C											
Tüvenan	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	
<b>Kütle Kaybı, %</b>											
4,5	0,15	0,20	0,25	0,50	2,10	3,50	3,65	3,85	4,00	4,15	
<b><math>Al_2O_3</math>, %</b>											
23,60	23,64	23,65	23,66	23,72	24,11	24,46	24,49	24,55	24,58	24,62	

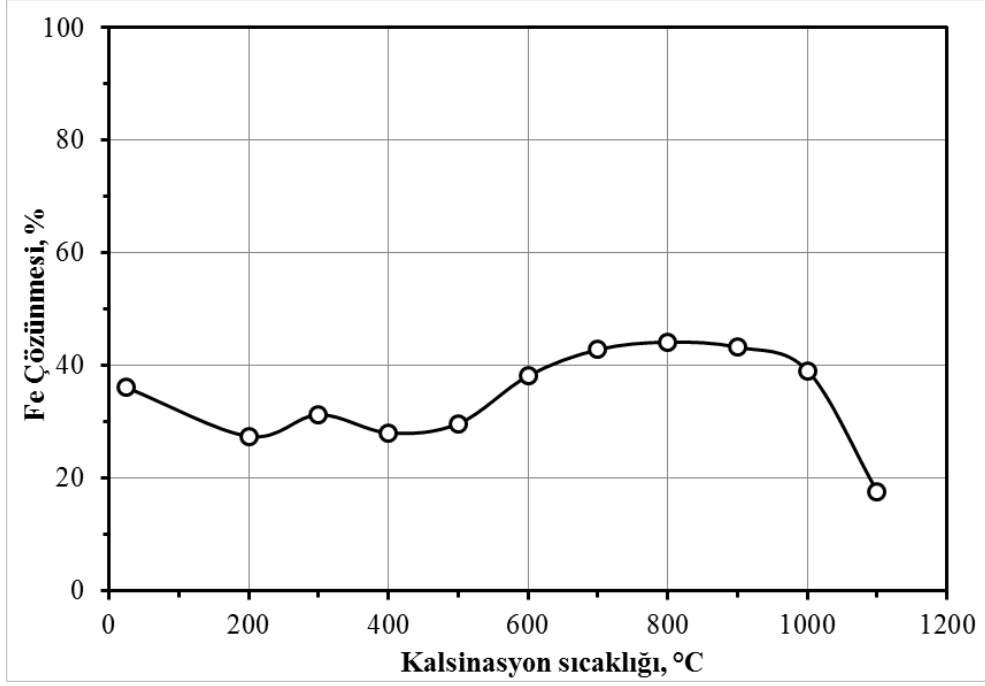
Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla alüminyum kazanımı 900 °C'ye kadar artan bir eğilim sergilemekte sonra keskin bir düşüş görülmüştür. Bunun sebebi cevherde karakteristik olarak 500-900 °C aralığında olduğu bilinen dehidroksilasyondan kaynaklanmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığının dehidroksilasyon sıcaklığından bir miktar bile yüksek olması durumunda, amorflaşmış ve böylece aktifleşmiş olan mineral yüksek sıcaklığın etkisiyle yeniden kristallenir ve artık asitte çözünmez hale gelir (Şekil 4.47). Termal aktifleştirilmiş cevherden alüminyum kazanımının en yüksek olduğu sıcaklıkta (900 °C) %33,63 olarak bulunmuştur. Alüminyum kazanımının düşük olmasının sebebi mineral tabakalarının Şekil 4.50'de de görüldüğü gibi yeterince açılmamış olmasıdır.



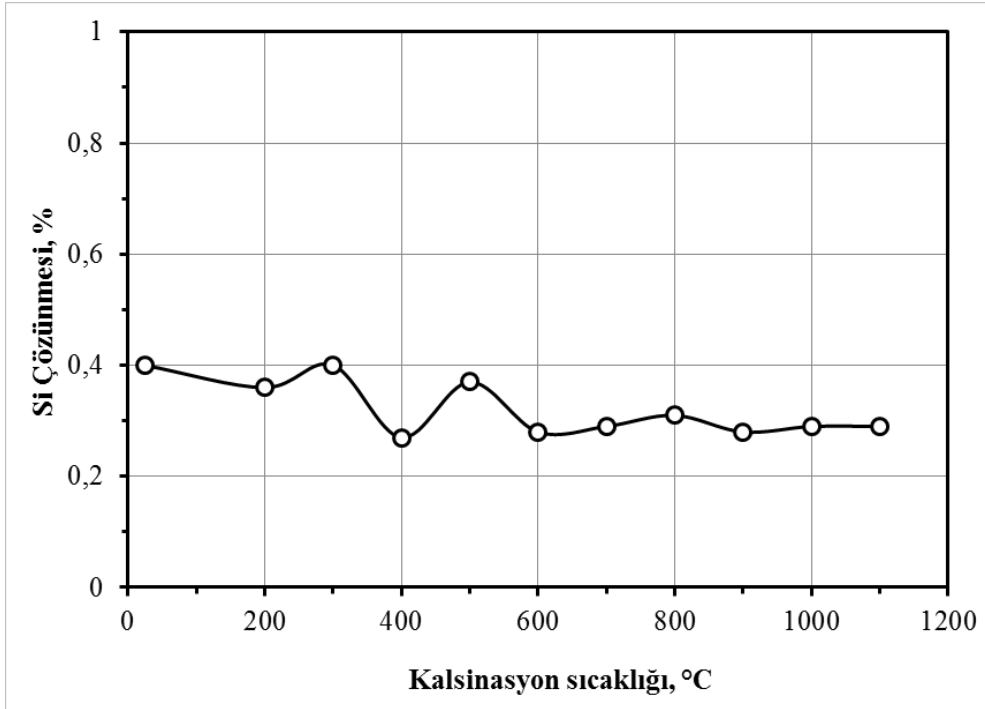
Şekil 4.48. 800 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş pirofillit tanesinin SEM resimleri

Fe kazanımına bakıldığında ise Al'a benzer bir eğilim sergilemekte olup 800 °C'ye kadar artan sonra azalan bir eğri görülmektedir (Şekil 4.49). Silisyum ise diğerlerine benzemeyen çok düşük bir çözünme eğilimi sergilemekte, kalsinasyon sıcaklığı artışıyla çözünme miktarında görülür bir azalma olmaktadır (Şekil 4.50).

Literatürdeki benzer çalışmalara bakıldığında, Al-Ajeel ve Al-Sindy (2006), kaolinitik killerin farklı sıcaklıklarda 30 ve 45 dakika kalsine etmişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığı 720 °C'ye ulaşınca kadar alümina kazanımının arttığı bu sıcaklıktan sonra ise azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.49. Kalsinasyon sıcaklığının çözeltiliye geçen demir miktarına etkisi (Demir kazanımı tüvenan cevherin Fe tenörü temel alınarak hesaplanmıştır. Liç koşulları: HCl derişimi 4 M, Sıcaklık 108 °C, Süre 24 saat, Çözelti-Cevher oranı 20 l/kg, Tane boyu -0,5 mm ve Karıştırma hızı 600 devir/dakika)



Şekil 4.50. Kalsinasyon sıcaklığının çözeltiliye geçen silisyum miktarına etkisi, (Silisyum kazanımı tüvenan cevherin Si tenörü temel alınarak hesaplanmıştır. Liç koşulları: HCl derişimi 4 M, Sıcaklık 108 °C, Süre 24 saat, Çözelti-Cevher oranı 20 l/kg, Tane boyu -0,5 mm ve Karıştırma hızı 600 devir/dakika)

Al-Zahrani ve Abdul-Majid (2009) kaolinitik killerden alümina üretimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çözeltiye geçen  $Al_2O_3$  miktarının 600 °C kalsinasyon sıcaklığına kadar tüm sürelerde arttığı, 600 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise azaldığını bildirmişlerdir. 600 °C sıcaklıkta kalsine kilden alümina kazanımı yaklaşık %63 iken 700 °C sıcaklıkta %32 olarak bulunmuştur. Bazin vd., (2007) illit/klorit tipi kil örneklerinin termal aktivasyonun alümina kazanımı üzerine etkisini çalışmışlardır. Çalışmada termal aktivasyon yapılmadan çözeltiye alınan alümina miktarı en fazla %74,7 iken, termal aktivasyon sonucu bu oran %84,9 olduğunu bildirmişlerdir.

#### 4.4.1.3. Aşırı öğütülmüş cevherin kesikli liçi

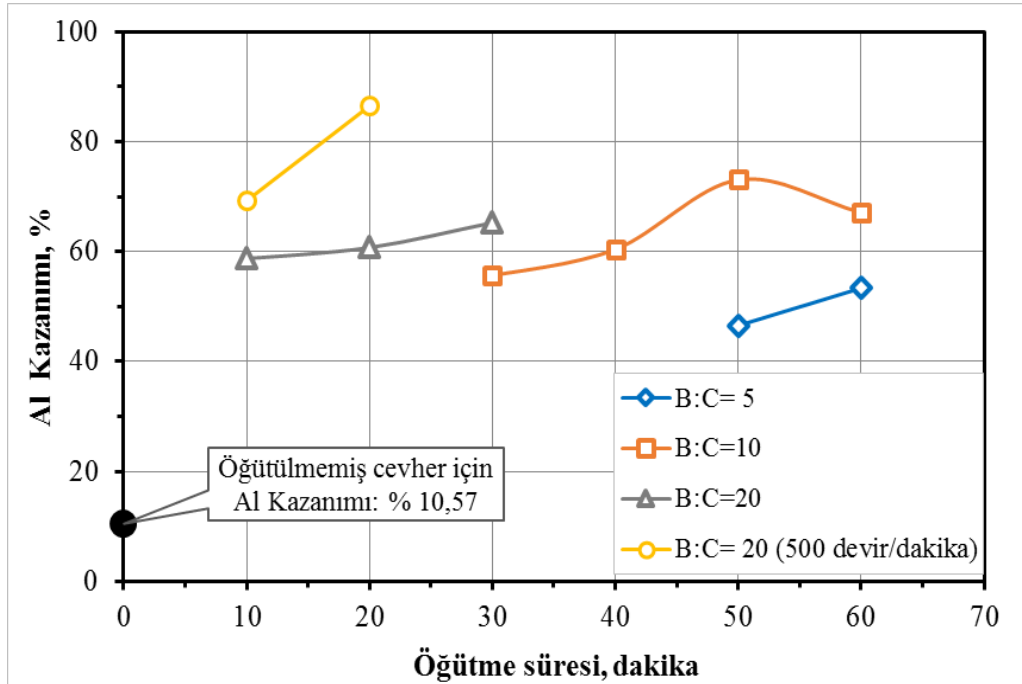
Çizelge 4.1'de verilen öğütme programına göre 300, 400 ve 500 devir/dakika değirmen dönüş hızlarında; 5, 10 ve 20 Bilye-Cevher oranlarında farklı sürelerde öğütülmesiyle elde edilen ürünler, tüvenan cevherin kesikli liçi çalışmalarıyla belirlenen ve kalsine cevherin liç işlemlerinde de uygulanan aşağıda verilen koşullarda liç yapılmıştır.

- HCl derişimi : 4 M
- Sıcaklık : 108 °C
- Liç süresi : 24 saat
- Çözelti/Cevher : 20 l/kg
- Tane boyu : -0,5 mm (Tüvenan ve kalsine cevher için)
- Karıştırma hızı : 600 devir/dakika

Belirlenen bu koşullar içerisinde sadece tane boyu, tüvenan ve kalsine cevher için kullanılan tane boyudur. Başka bir deyişle, her bir aşırı öğütme koşuluyla farklı bir tane boyuna sahip cevher üretilmiştir. Böylece, aşırı öğütülmüş cevherin kesikli liçinde diğerlerinden farklı tane boyu dağılımındaki cevher kullanılmıştır. Bununla birlikte, öğütme programında verilen tüm örneklerin liçi yerine, öğütülmüş örneklerin özellikle XRD analiz desenlerinde pirofillit ve kaolinit minerallerinin en fazla, ancak kuvarsın en az amorfleştiği öğütme koşullarında elde edilen örneklerin liç işlemine öncelik verilmiştir. Öğütme süresi, değirmen hızı ve bilye-cevher oranına bağlı olarak alüminyum ve demir kazanım miktarları Çizelge 4.9 ve Şekil 4.51'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Farklı öğütme koşullarındaki değişimin alüminyum ve demir kazanımı üzerine etkisi

Değirmen Hızı, Dev/dak.	B:C	Metal	Kazanım, %					
			10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
300	5	Al						
		Fe						
	10	Al			41,41	42,84		
		Fe			19,65	19,20		
	20	Al			51,06	51,31	58,46	40,12
		Fe			19,89	19,72	20,04	16,70
400	5	Al					46,55	53,36
		Fe					19,47	23,31
	10	Al			55,65	60,42	73,09	67,11
		Fe			20,69	22,08	25,62	22,77
	20	Al	58,74	60,75	65,28			
		Fe	24,55	23,23	21,76			
500	5	Al			58,64			
		Fe			22,08			
	10	Al	50,19	65,40				
		Fe	20,03	16,97				
	20	Al	69,29	86,53				
		Fe	20,89	23,93				

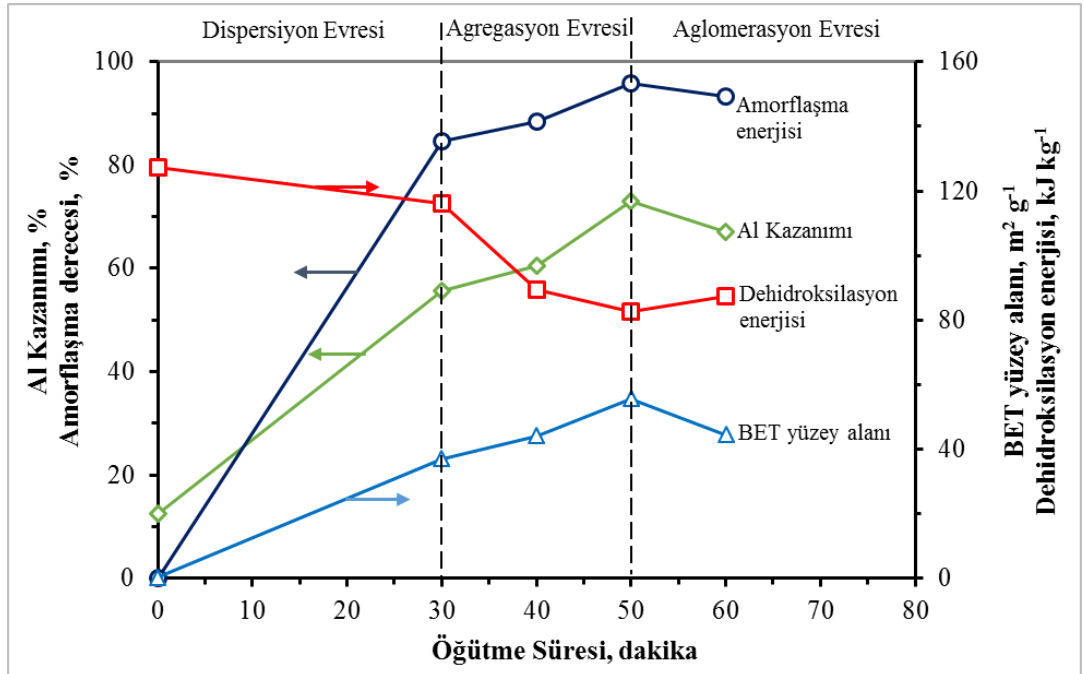


Şekil 4.51. 400 ve 500 devir/dakika değirmen hızında farklı bileye-cevher oranlarında -ve seçilmiş sürelerde- öğütmenin Al kazanımı üzerine etkisi

Şekil 4.51’de, öğütülmemiş tüvenan cevherden alüminyum kazanımı %10,57 iken 400 devir/dakika, B:C= 10 iken 50 dakika öğütülmüş cevherden alüminyum kazanımı %73,09 olduğu bulunmuştur. Bu sonuca göre öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher aynı koşullarda liç edildiğinde öğütülmüş cevherle yaklaşık 7 kata kadar daha fazla alüminyum kazanımı elde edilebildiği görülmüştür. Bununla birlikte, 400 devir/dakika değirmen hızında, B:C= 10 iken 40 dakikada elde edilen alüminyum kazanımı değerine (%60 Al), B:C= 20 iken sadece 20 dakikada ulaşılmıştır.

Şekil 4.51’deki tüm eğriler karşılaştırıldığında görünen o ki, değirmen hızı ve B:C arttıkça, yani öğütme şiddetlendikçe, yüksek alüminyum kazanım değerlerine daha kısa sürelerde erişilmektedir. Bu durum, cevherin öğütme yoluyla yani mekanik olarak aktifleştiğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir.

Aşırı öğütmenin alüminyum kazanımında çok önemli bir olumlu etki oluşturduğu belirlenmiştir. Öğütme süresiyle amorflaşma derecesi, alüminyum kazanımı, özgül yüzey alanı ve dehidratasyon enerjisi değişimi birlikte incelendiğinde belirli bir süre öğütmeye kadar pirofillitin amorflaşma derecesi, özgül yüzey alanı arttıkça, alüminyum kazanım değeri artmakta, dehidratasyon enerjisi ise azalmaktadır (Şekil 4.52).



Şekil 4.52. Öğütme süresinin dehidratasyon enerjisine, amorflik derecesine ve alüminyum kazanımına etkisi (Öğütme koşulları: 400 devir/dakika, B:C= 10)

Temuujin vd., (2003) pirofillitin mekanik aktivasyonunu takiben asitlerde liçi hakkında bir çalışma gerçekleştirmiştir. Ancak bu çalışmada, kil minerallerinden seçimli liç yoluyla, poroz bir malzeme olarak silika üretimi hakkında araştırmalar yapılmıştır. 18 saate kadar uzun sürelerde öğütmenin, pirofillitin kristal yapısında bozulmaya ve yüzey alanında artışa sebep olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Söz konusu bozunma ve artışın ise çözeltiye geçen alüminyum miktarını artırdığı belirtilmiştir. 4 M HCl ile 80 °C'de 2 saat liç işlemiyle 6 saat öğütmeye kadar alümina kazanımı artarken bu süreden sonra azalmaktadır. Bu azalmanın sebebi öğütme boyunca hem güçlü aglomerat oluşumu hem de Al-O-Si bağlarının oluşumundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Mekanik aktivasyonun kaolin artığı bir cevher üzerindeki etkilerinin incelendiği bir çalışmada ise (Tang vd., 2010), mekanik aktivasyonla tüvenan cevherin XRD kırınımının gözden kaybolduğu, kaolin artığının reaktifliğini artırdığı, liç sıcaklığı ve süresini düşürerek liç kinetiğini etkilediği yorumları yapılmıştır.

#### **4.4.1.4. Farklı asitlerle kesikli liç**

Termal ve mekanik aktifleştirilmiş cevher, farklı asit çözeltilerinde liç edilerek bu asitlerin alüminyum kazanımına etkisi HCl ile karşılaştırılmıştır. Liç işlemi tüvenan cevher kullanılarak belirlenen liç koşullarında gerçekleştirilmiştir.

#### **Optimum Liç Koşulları:**

HCl derişimi	: 4 M
Sıcaklık	: 108 °C
Liç süresi	: 24 saat
Çözelti-Cevher	: 20 l/kg
Tane boyu	: -0,5 mm (kalsine cevher için)
Karıştırma hızı	: 600 devir/dakika

**Öğütme Koşulları:** Değirmen hızı 500 devir/dakika, 20 dakika, B:C= 20

**Kalsinasyon Koşulları:** 800 °C'de 30 dakika, tane boyu -0,5 mm

En yüksek alüminyum kazanımının sağlandığı kalsinasyon ve öğütme koşullarında üretilen cevherlerin HCl dışında diğer mineral asitler varlığındaki liç davranışı araştırılmıştır. Bunun için, kalsine edilmiş ve aşırı öğütülmüş pirofillit

cevheri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> çözeltilerinde ayrı ayrı kesikli liçi yapılmıştır. Çizelge 4.10, farklı asitlerdeki termal ve mekanik aktifleştirilmiş pirofillit cevherinin liç sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.10. Termal ve mekanik aktifleştirilmiş pirofillit cevherlerinin farklı asit çözeltilerinde liçi ile sağlanan alüminyum kazanımları

Cevher	Kullanılan Asit	Alüminyum kazanımı, %
<b>Termal Aktifleştirilmiş Cevher</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	51,06
	HCl	35,63
	HNO <sub>3</sub>	48,14
<b>Mekanik Aktifleştirilmiş Cevher</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	79,28
	HCl	86,53
	HNO <sub>3</sub>	93,57

Farklı asit çalışmalarında mekanik aktifleşmiş cevherden alüminyum kazanımının termal aktifleşmiş cevherden daha yüksek olduğu görülmüştür. Mekanik aktifleştirilmiş cevherde HNO<sub>3</sub> ile yapılan liç sonucu (%93,57) diğer asitlere göre daha yüksek alüminyum kazanımı sağlamıştır. Termal aktifleştirilmiş cevherde ise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diğer asitlere göre daha yüksek sonuç vermiştir. Tepkimenin gerçekleşmesinde hem H<sup>+</sup> iyonunun hem de anyonun etkin olduğu nitrik asidin mekanik aktifleştirilmiş cevherden ve yine derişik sülfürik asidin termal aktifleştirilmiş cevherden daha fazla alüminyum kazanımının nedenleri hakkında başka çalışmaların yapılması gerekmektedir.

#### 4.4.2. Sürekli Liç

Cevherin asit çözeltilerinde liç edilerek içerdiği alüminyumun olabildiğince yüksek miktarda çözeltilmeye alınması hedeflenmiştir. Sürekli liç çalışmalarıyla, tüvenan, kalsine ve aşırı öğütülmüş pirofillit cevherinden en yüksek alüminyum kazanımı sağlanacak liç koşulları kinetik olarak araştırılmıştır.

#### 4.4.2.1. Sürekli liç koşulları

Sürekli liç işleminde sırasıyla tüvenan, termal ve mekanik aktifleştirilmiş cevher örnekleri kullanılmış ve endüstriyel olarak kabul edilebilir koşullar uygulanmıştır. Bu koşulların gerekçesi aşağıdaki bölümde açıklanmaktadır.

*Aktifleştirilmemiş cevher:* Tüvenan cevherden kesikli liç çalışmaları ile belirlenen liç parametreleri:

HCl derişimi	: 4 M
Sıcaklık	: 108 °C
Liç süresi	: 24 saat
Çözelti/Cevher	: 20 l/kg
Tane boyu	: -0,5 mm
Karıştırma hızı	: 600 devir/dakika

Bu koşullarda liç işlemiyle kazanılabilen alüminyum miktarı ancak %10,57 olmuştur.

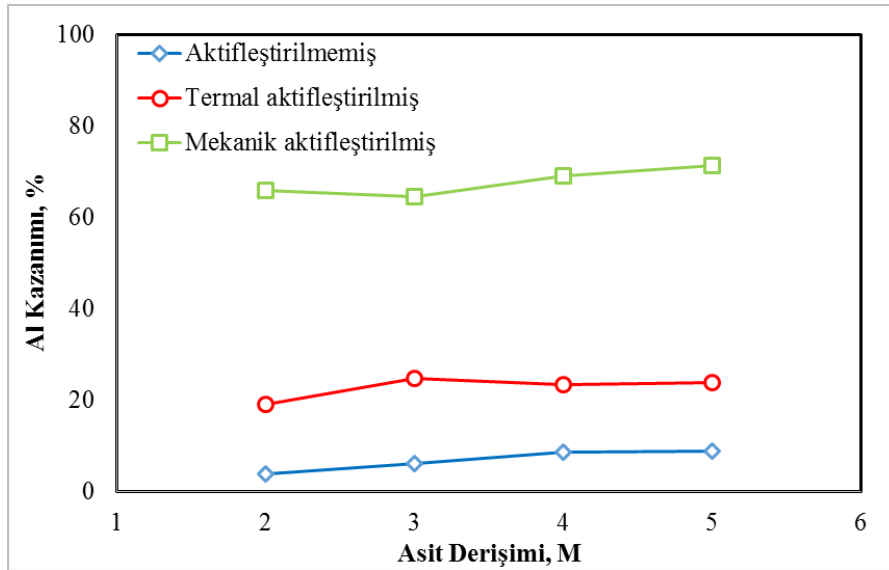
*Termal Aktifleştirilmiş Cevher:* 200-1100 °C aralığında değişik sıcaklıklarda 30 dakika kalsine edilmesiyle elde edilen ürünlerin yukarıdaki koşullarda kesikli liçi sonucu, en yüksek alüminyum kazanımı 900 °C'de %33,63 olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, 800 °C sıcaklıkta kalsine edilen cevherden alüminyum kazanımı %31,70 olması karşısında, 900 °C sıcaklıktakiyle aradaki farkın çok anlamlı olmadığına, başka bir deyişle, %1,93 daha fazla alüminyum kazanımı için 100 °C daha fazla ısıtmanın gereksiz olduğuna karar verilmiştir. Bu nedenle, sürekli liç işleminde kullanılmak üzere 800 °C sıcaklıkta 30 dakika kalsine edilmiş cevher kullanılmıştır.

*Mekanik Aktifleştirilmiş Cevher:* Çizelge 4.9'da sonuçları topluca gösterilen öğütülmüş cevherin tüvenan cevherle elde edilen liç koşullarında kesikli liçiyle elde edilen sonuçlara göre, değirmen hızı 400 devir/dakika ve B:C= 10 olduğu koşullarda 50 dakika öğütmeye alüminyum kazanım verimi %73,09 olmuştur. Ancak en yüksek alüminyum kazanımı değerine, değirmen hızının 500 devir/dakika ve B:C= 20 olduğu koşullarda 20 dakikada ulaşılmıştır (%86,53). Yani, 400 devir/dakika ve B:C= 10 olduğu koşullarda 50 dakikada 80 gram cevher öğütülüp %73,09

alüminyum kazanımı sağlanmaktayken, 500 devir/dakika ve bilye-cevher oranının 20 olduğu koşullarda 20 dakikada 40 gram cevher öğütülüp %86,53 alüminyum kazanımı sağlanmıştır. Ayrıca liç verimi için pirofillit ve kaolinit minerallerinin amorflaşma derecelerinin fazla ancak kuvarsin az amorflaşması istenmektedir. Bu duruma 500 devir/dakika ve B:C= 20 olduğu koşullarda 20 dakika öğütme süresinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak 500 devir/dakika ve B:C= 20 olduğu koşullarda 20 dakika öğütülmüş cevherin spesifik enerjisi 400,94 J/kg iken 400 devir/dakika ve B:C= 10 olduğu koşullarda 50 dakika öğütülmüş cevherin spesifik enerjisi 401,30 J/kg'dır. Bu nedenlerden dolayı sürekli liç işleminde değirmen hızının 500 devir/dakika ve B:C= 20 olduğu koşullarda 20 dakika öğütülmüş cevher kullanılmıştır.

#### 4.4.2.2. Asit derişimi etkisi

Sürekli liç işleminde alüminyum kazanımına asit derişiminin etkisini belirleyebilmek için 2, 3, 4 ve 5 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 4.53, pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına asit derişiminin etkisini göstermektedir.



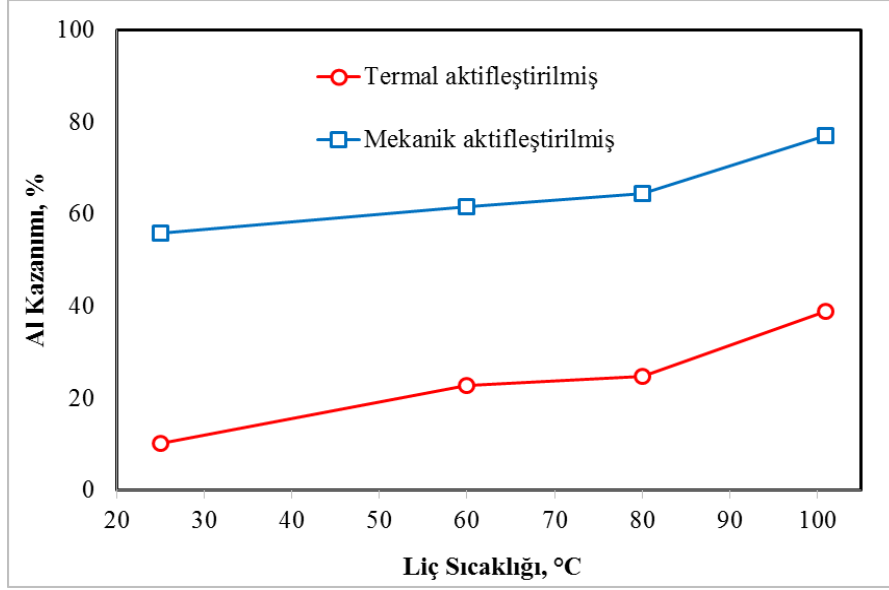
Şekil 4.53. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına asit derişiminin etkisi (Sıcaklık: 80 °C, Çözelti/Cevher: 20 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm (tüvenan ve termal aktive cevher), Liç Süresi: 46 saat, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

Şekil 4.53'e göre 46. saatte alınan çözeltilerin sonuçlarına bakıldığında asit derişimi arttıkça alüminyum kazanımının arttığı görülmektedir. Termal aktivasyon ile alüminyum kazanımı %23,39 iken mekanik aktivasyon ile alüminyum kazanımı %70,98 olarak bulunmuştur. Termal aktivasyon ile mekanik aktivasyon karşılaştırıldığında mekanik aktivasyonla alüminyum kazanımının yaklaşık 3 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Reaktif miktarı arttıkça alüminyum kazanımı genel olarak artmaktadır. Ancak reaktif maliyetleri, işletme maliyetlerinin önemli bir kısmını oluşturması, iş sağlığı ve güvenliği açısından tehlikeli olması nedenleriyle reaktif tüketimi olabildiğince azaltılmalıdır. Bu nedenlerden dolayı asit derişimi 3 M olarak seçilmiş olup daha sonraki çalışmalarda bu değer sabit olarak alınmıştır.

#### **4.4.2.3. Liç sıcaklığının etkisi**

Pirofillit cevherinin sürekli liçi işleminde alüminyum kazanımına liç sıcaklığının etkisini belirleyebilmek için 25, 60, 80, 108 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Şekil 4.54, pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına liç sıcaklığının etkisini göstermektedir. Şekil 4.54'de hem termal hem de mekanik aktive ürünlerin liçinde, liç sıcaklığı arttıkça Al kazanımı artmaktadır. 80 °C'ye kadar normal artış 80 °C'den sonra nispeten hızlı bir artış görülmektedir. Her ne kadar kaynama sıcaklığındaki kazanım yüksek olsa da kaynama sıcaklığında çalışmanın zorluğundan dolayı daha güvenli bir sıcaklık olan 80 °C'de çalışılması tercih edilmiştir.



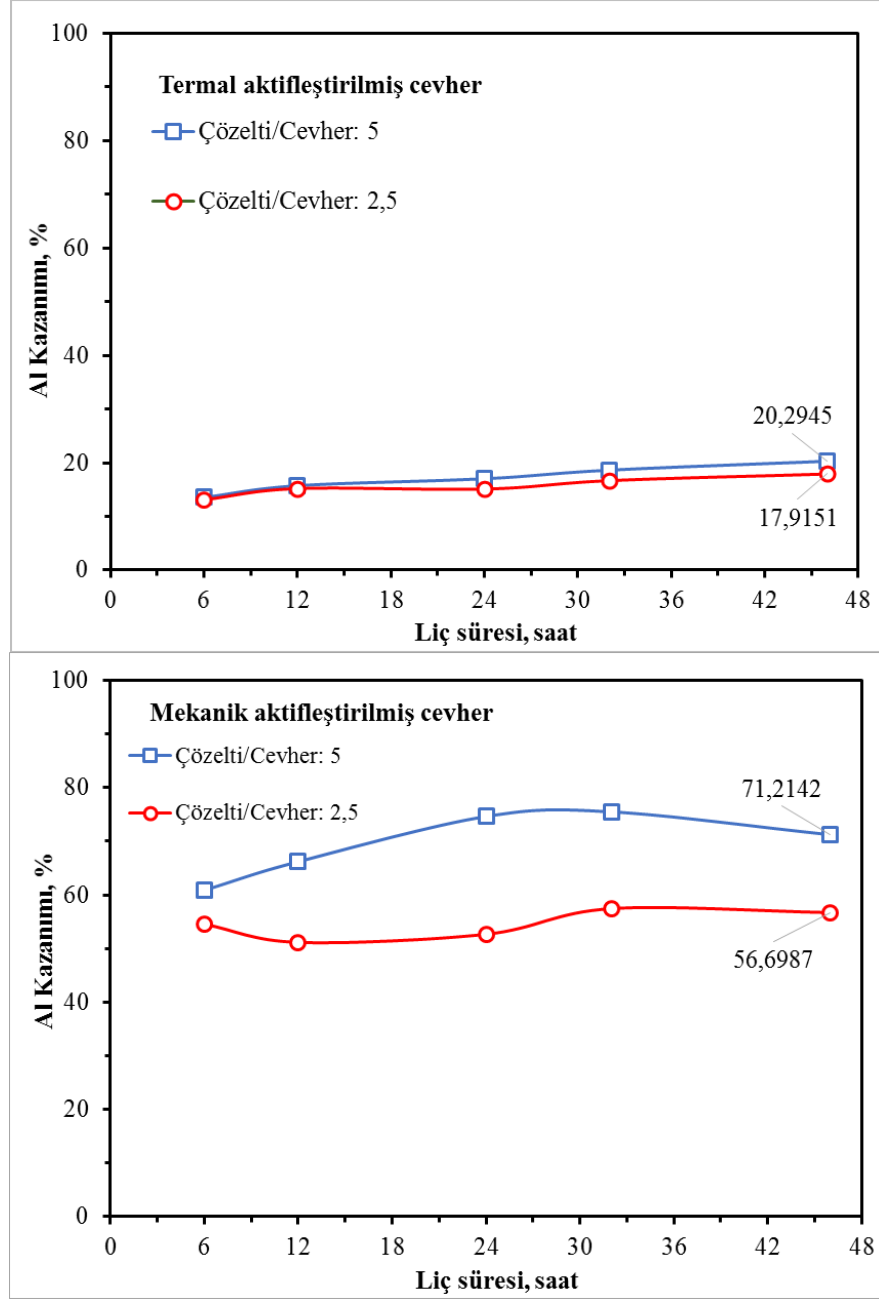
Şekil 4.54. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına liç sıcaklığının etkisi (Asit derişimi: 3 M HCl, Çözelti/Cevher: 20 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm (tüvenan ve termal aktive cevher), Liç Süresi: 46 saat, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

#### 4.4.2.4. Çözelti-cevher oranının etkisi

Birim miktar cevher için ne kadar asit çözeltisi gerektiğini belirlemek üzere, farklı Çözelti-Cevher oranlarında (2,5; 5; 10; 20 l/kg) sürekli liç çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalarda çözelti miktarı sabit tutulup cevher miktarı (50, 100, 200, 400 g) artırılmıştır (Çizelge 4.11). Pirofillit cevherinden sürekli liç ile alüminyum kazanımı üzerine çözelti-cevher oranı etkisi Şekil 4.55 ve 4.56'da verilmiştir.

Çizelge 4.11. Pirofillit cevherinin sürekli liçinde farklı çözelti-cevher oranları (3 M HCl, Sıcaklık: 80 °C, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

Çözelti miktarı, l	Cevher miktarı, kg	Çözelti-Cevher oranı l/kg
1000	0,40	2,5
	0,20	5
	0,10	10
	0,05	20

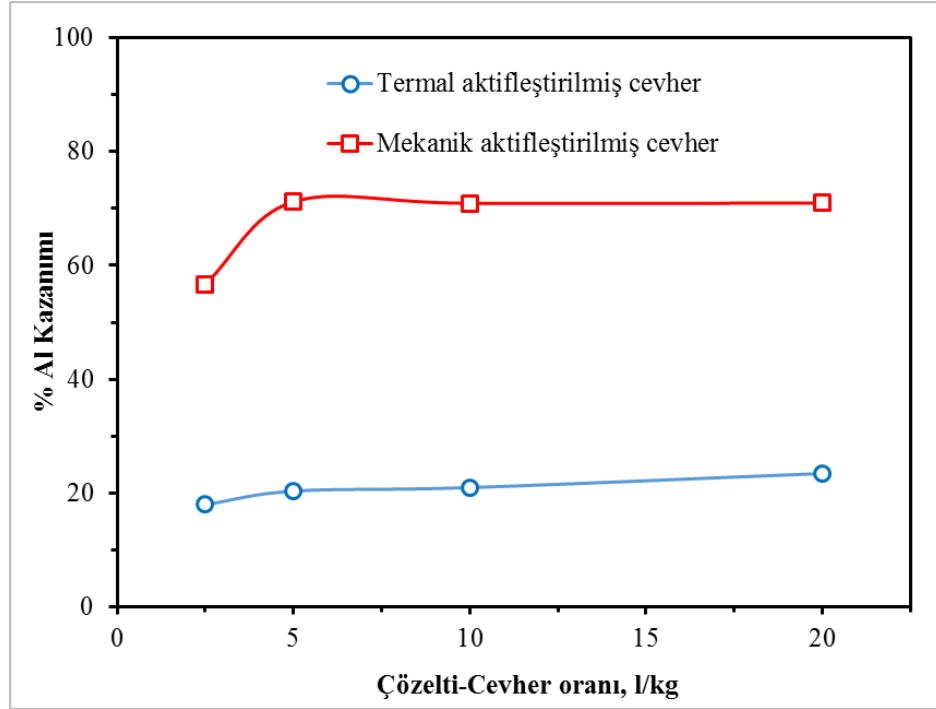


Şekil 4.55. Çözelti-Cevher oranı 2,5 ve 5 iken termal ve mekanik olarak aktive edilmiş cevherlerden alüminyum kazanımına çözelti-cevher oranının etkisi (Sıcaklık: 80 °C, Asit derişimi: 3 M HCl, Tane boyu: -0,5 mm (tüvenan ve termal cevher için), Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

Şekil 4.55'e göre termal aktifleştirilmiş cevherde liç süresi arttıkça alüminyum kazanımı az miktarda artış gözlenmiştir. Şekil 4.55, mekanik aktifleştirilmiş cevherin liç işleminde, alüminyum kazanımının 33. saate kadar arttığı sonrasında hafif azaldığı görülmektedir. Mekanik ve termal aktive cevherlerdeki bu artış veya azalışın

sebebi, birim cevher başına kullanılan asit miktarının zamanla azalması ve buna bağlı olarak liç süresinin belirgin bir etkisinin olmamasıdır.

Mekanik aktive edilmiş cevherlerden alüminyum kazanımının termal aktive edilmiş nispeten daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca çözelti-cevher oranı yüksek olanın alüminyum kazanımının daha fazla olduğu saptanmıştır. Bunun sebebi, birim miktar cevher için kullanılan çözelti miktarının artmasından dolayıdır.



Şekil 4.56. Termal ve mekanik olarak aktive edilmiş cevherlerden alüminyum kazanımına çözelti-cevher oranı değişiminin etkisi (Liç Süresi: 46 saat, Sıcaklık: 80 °C, Asit derişimi: 3 M HCl, Tane boyu: -0,5 mm (termal), Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

Şekil 4.56’da görüldüğü üzere çözelti-cevher oranı değeri arttıkça yani sabit hacimdeki (1000 ml) çözeltiye eklenen cevher miktarı azaldıkça alüminyum kazanımı artmıştır. Ancak çözelti-cevher oranı 2,5 (400 g cevher) iken diğerlerine kıyasla her ne kadar liç verimi düşük olsa da sonuçta elde edilen nihai alümina miktarı daha fazladır. Buna ek olarak birim cevher başına kullanılan asit miktarının az olması hem işletme maliyetlerini düşürmekte hem de çalışma kolaylığı sağlamaktadır. Bu sebeplerden dolayı olabildiğince düşük çözelti-cevher oranında çalışılmasının uygun olduğu düşünülmektedir.

#### 4.4.3. Liç Artıkları

##### *Liç Artıklarının Kimyasal Analizi*

Pirofillit cevherinden asitte liç ile alüminyumun çözeltiye alınması sonucunda geride, yüksek miktarlarda silisli (başlıca SiO<sub>2</sub>) bir katı artık kalmaktadır. Liç artığından ticari amaçla satılabilir “silika jeli” ya da “toz silika” olarak kullanılabilirliğini belirlemek üzere, bu silisli katı artığın fiziksel ve kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.12’de asit derişimi etkisi çalışmalarında elde edilen liç artıklarının ICP ile belirlenen kimyasal içerikleri özetlenmektedir.

Çizelge 4.12. Asit derişimi etkisi çalışmalarında elde edilen artıklarının ICP ile belirlenen kimyasal içerikleri (Sürekli liç koşulları: Sıcaklık: 80 °C, Çözelti/Cevher: 20 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Liç süresi: 46 saat, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

Cevher	Asit Derişimi, M	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
<b>Aktifleştirilmemiş</b>	<b>Orijinal Cevher</b>	68,70	23,60	0,25	0,48	1,61	0,58
	<b>2</b>	69,85	23,14	0,18	0,5	1,46	0,55
	<b>3</b>	70,85	22,73	0,18	0,52	1,4	0,54
	<b>4</b>	70,47	23,11	0,16	0,5	1,45	0,56
	<b>5</b>	70,49	22,9	0,16	0,46	1,4	0,54
<b>Termal Aktifleştirilmiş</b>	<b>2</b>	75,48	20,08	0,14	0,51	0,94	0,34
	<b>3</b>	75,91	19,82	0,14	0,53	0,82	0,32
	<b>4</b>	76,31	19,20	0,13	0,52	0,76	0,31
	<b>5</b>	76,36	19,27	0,14	0,51	0,74	0,30
<b>Mekanik Aktifleştirilmiş</b>	<b>2</b>	82,11	7,79	<0,04	0,59	0,08	0,03
	<b>3</b>	82,76	7,41	<0,04	0,58	0,05	0,02
	<b>4</b>	83,02	7,33	<0,04	0,57	0,05	0,02
	<b>5</b>	83,62	7,33	<0,04	0,58	0,04	0,02

Çizelge 4.12 incelendiğinde, cevher ne tür işlem görürse görsün asit derişimi arttıkça çözünme sonucu liç artığında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörünün azaldığı, SiO<sub>2</sub> tenörünün arttığı görülmüştür. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörü tüvenan cevherde %0,25; tüvenan cevherin liç artıklarında %0,16-0,18; termal aktive edilmiş cevherin liç artıklarında %0,13-0,14; mekanik aktive edilmiş cevherin liç artıklarındaki ise %0,04’ten daha düşüktür. Mekanik aktivasyonun liç artıklarında demir tenörünün daha düşük olmasının sebebi demir içeren mineral/lerin de kristal yapısının bozulması ve liç sırasında demirin de

büyük oranda çözünmesinden dolayıdır. Bundan da demirin çözünmesinde mekanik aktivasyonun daha etkin olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.  $TiO_2$  tenörlerine bakıldığında ise her iki aktivasyon işlemlerinde de  $TiO_2$  içeren mineralin çözünmediği anlaşılmıştır.  $K_2O$  ve  $Na_2O$  tenörlerinin değerlerine göre, tüvenan ve termal aktive edilmiş cevherlerin liç artıklarda belirgin bir çözünme oluşmamışken, mekanik aktivasyon işlemleri sonucunda  $K_2O$  ve  $Na_2O$  içeren mineral/lerin de büyük oranda çözüldüğü anlaşılmaktadır. Sürekli liç çalışmalarında; liç sıcaklığı ve çözelti-cevher oranı değişiminin liç artıklarının kimyasal içeriği üzerine etkisi sırasıyla Çizelge 4.13 ve 4.14’de görülmektedir.

Çizelge 4.13. Farklı liç sıcaklıklarında elde edilen liç artıklarının kimyasal içeriği (Asit derişimi: 3 M HCl, Tane boyu: -0,5 mm, Çözelti-Cevher oranı: 20 l/kg, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

Cevher/Artık Türü	Sıcaklık, °C	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
<b>Termal Aktifleştirilmiş cevherin liç artığı</b>	<b>80</b>	75,91	19,82	0,14	0,53	0,82	0,32
	<b>108</b>	79,45	16,14	0,08	0,60	0,28	0,19
<b>Mekanik Aktifleştirilmiş cevherin liç artığı</b>	<b>80</b>	82,76	7,41	<0,04	0,58	0,05	0,02
	<b>108</b>	85,98	6,67	<0,04	0,61	0,03	0,01
<b>Orijinal cevher</b>	-	68,7	23,6	0,25	0,48	1,61	0,58

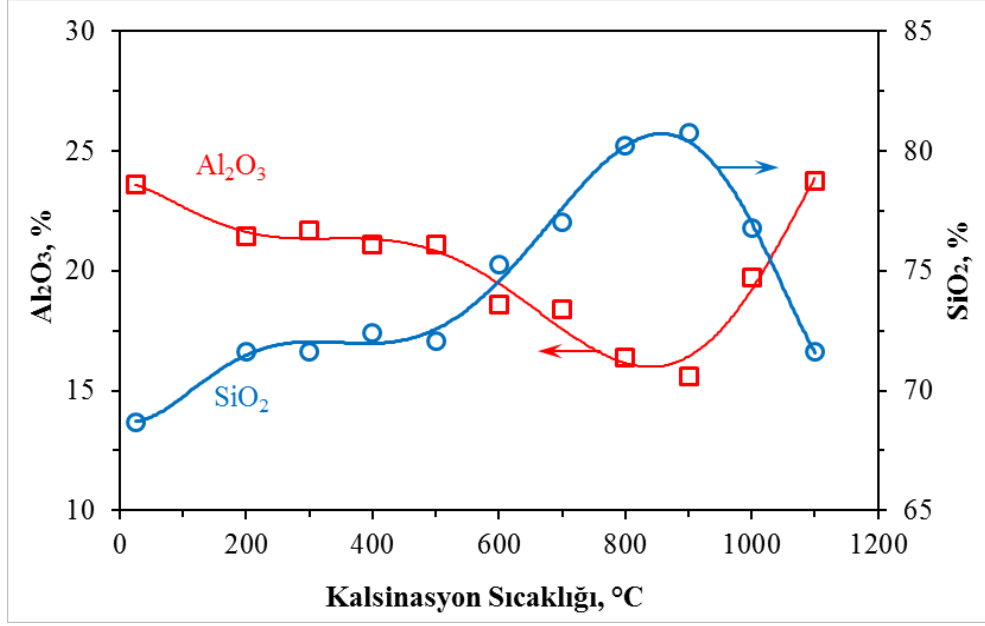
Çizelge 4.13’e göre, sıcaklık değişiminin etkisi incelendiğinde her iki üründe kaynama sıcaklığında (108 °C) yapılan liç sonucu, artıktaki SiO<sub>2</sub> tenörünün yükseldiği Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörünün ise düştüğü görülmüştür. Buna ek olarak özellikle termal aktive cevherlerin liç artığında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O tenörleri sıcaklık artışı ile büyük oranda (~ 2-3 kat) düştüğü görülmüştür. Yani sıcaklık artışı cevherdeki alüminyum, demir, potasyum ve sodyumun çözünürlüğünü belirli miktarda artırdığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.14. Farklı çözelti-cevher oranlarında elde edilen liç artıklarının kimyasal içeriği (Asit derişimi: 3 M HCl, Tane boyu: -0,5 mm, Sıcaklık: 80 °C, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

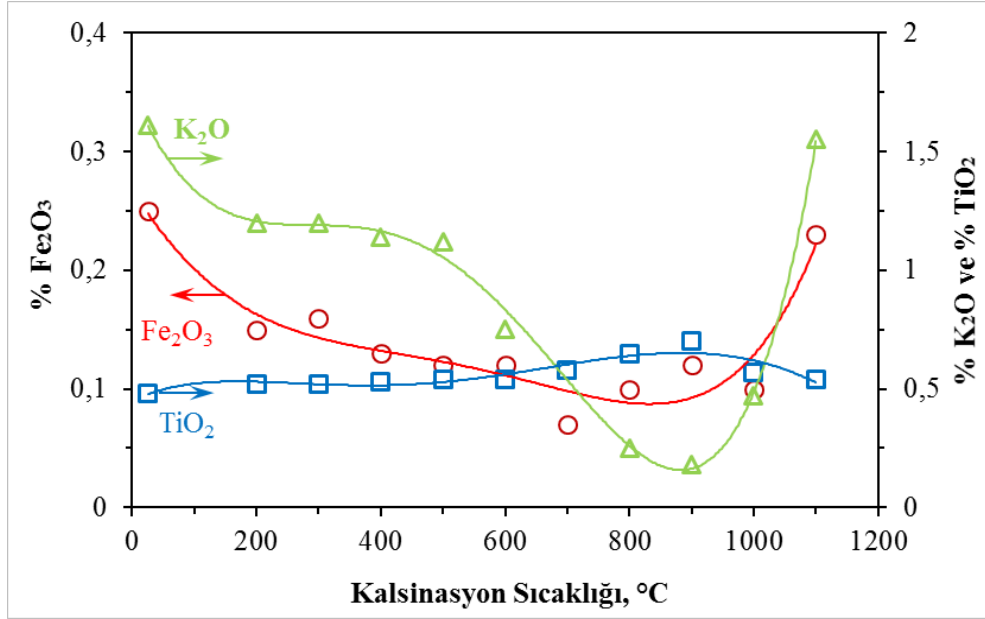
Cevher/Artık Türü	Çözelti-Cevher oranı	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
<b>Termal aktifleştirilmiş cevherin liç artığı</b>	<b>20</b>	75,91	19,82	0,14	0,53	0,82	0,32
	<b>10</b>	75,00	20,30	0,13	0,54	0,94	0,35
	<b>5</b>	72,63	21,36	0,14	0,48	1,11	0,40
	<b>2,5</b>	72,65	21,12	0,12	0,50	1,19	0,41
<b>Mekanik aktifleştirilmiş cevherin liç artığı</b>	<b>20</b>	82,76	7,41	<0,04	0,58	0,05	0,02
	<b>10</b>	80,76	7,77	<0,04	0,56	0,09	0,04
	<b>5</b>	79,97	8,09	<0,04	0,57	0,13	0,05
	<b>2,5</b>	68,03	12,84	0,07	0,49	0,69	0,18
<b>Orijinal cevher</b>	-	68,7	23,6	0,25	0,48	1,61	0,58

Çizelge 4.14'e göre sabit hacimde çözelti için beslenen cevher miktarının artmasına bağlı olarak, liç artığında SiO<sub>2</sub> tenörü düşerken, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörü artmaktadır. Çözelti-cevher oranı azaldıkça, çözeltildeki asit miktarının, beslenen cevher için yeterli olmadığı ve çözünme miktarlarının bu nedenle daha düşük olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.57 a ve b'de kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak kesikli liç artıklarında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O ve TiO<sub>2</sub> içeriklerinin değişimi verilmiştir. Bu değişimlere bakıldığında kesikli liç çalışmalarında elde edilen %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kazanımı grafiğinin (Şekil 4.47-49) simetriği şeklinde olduğu görülmektedir. Şekil 4.57.a'da liç artığında 900 °C'ye kadar %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörü önce azalıp sonra arttığı, %SiO<sub>2</sub>'de ise 900 °C'ye kadar önce artıp sonra azaldığı görülmüştür. Şekil 4.57.b'ye göre 900 °C'ye kadar K<sub>2</sub>O ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlerinin önce azalıp sonra arttığı görülmüştür. Bu durum yüksek sıcaklıklarda potasyum ve demir içeren minerallerin çözünürlüğünün düşmesinden kaynaklanmaktadır. TiO<sub>2</sub>'nin ise kalsinasyon sıcaklığından etkilenmediği anlaşılmıştır.



(a)



(b)

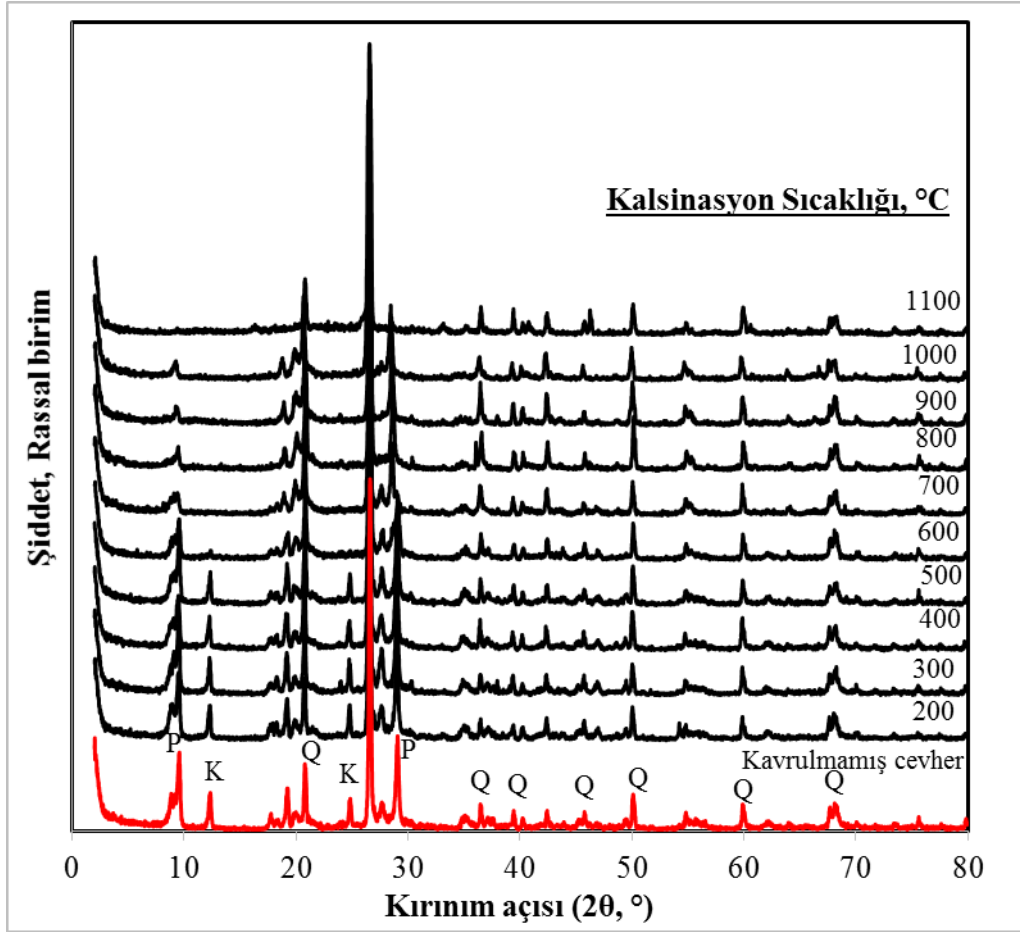
Şekil 4.57. Kalsinasyon sıcaklığı etkisi çalışmalarında elde edilen liç artıklarının ICP ile belirlenen a. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> b. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> içeriklerinin değişimi (Asit derişimi: 3 M HCl, Tane boyu: -0,5 mm, Sıcaklık: 80 °C, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

#### **Liç Artıklarının XRD Analizi**

Termal ve mekanik aktifleştirilmiş cevherlerin kesikli ve sürekli liçi sonucu oluşan artıkların XRD analizleri Şekil 4.58, 4.59 ve 4.60'da verilmiştir.

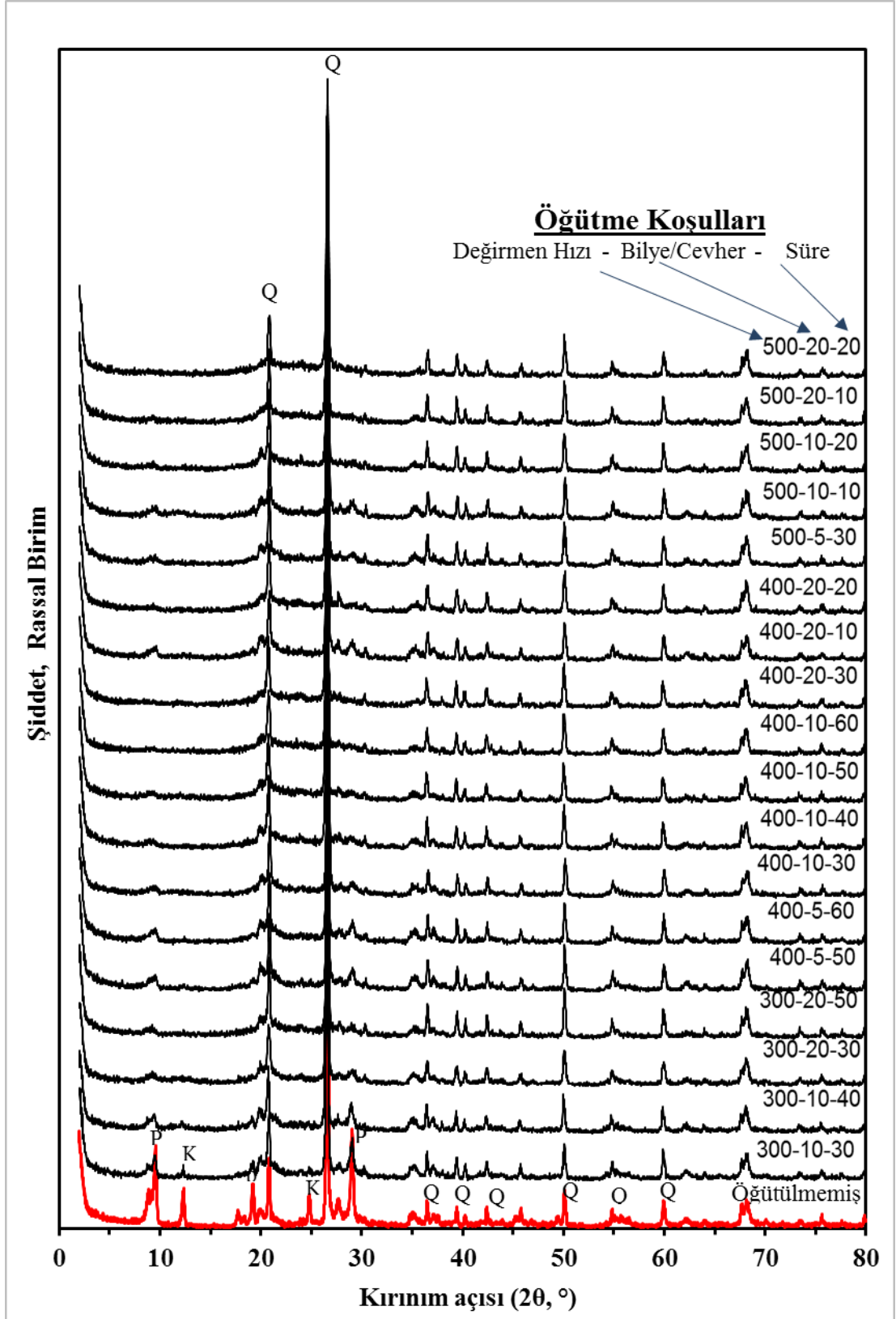
Şekil 4.58'de tüvenan cevher ile kalsine cevher liç artıkları kıyaslandığında pik şiddetlerinin benzer olduğu görülmektedir. Tek farkın 2θ= 28°deki disten/topaz piki

kalsinasyon sonucu 1000 °C’de kaybolmuş iken kalsine cevherin liçi sonucu 800 °C’de kaybolduğu görülmüştür.

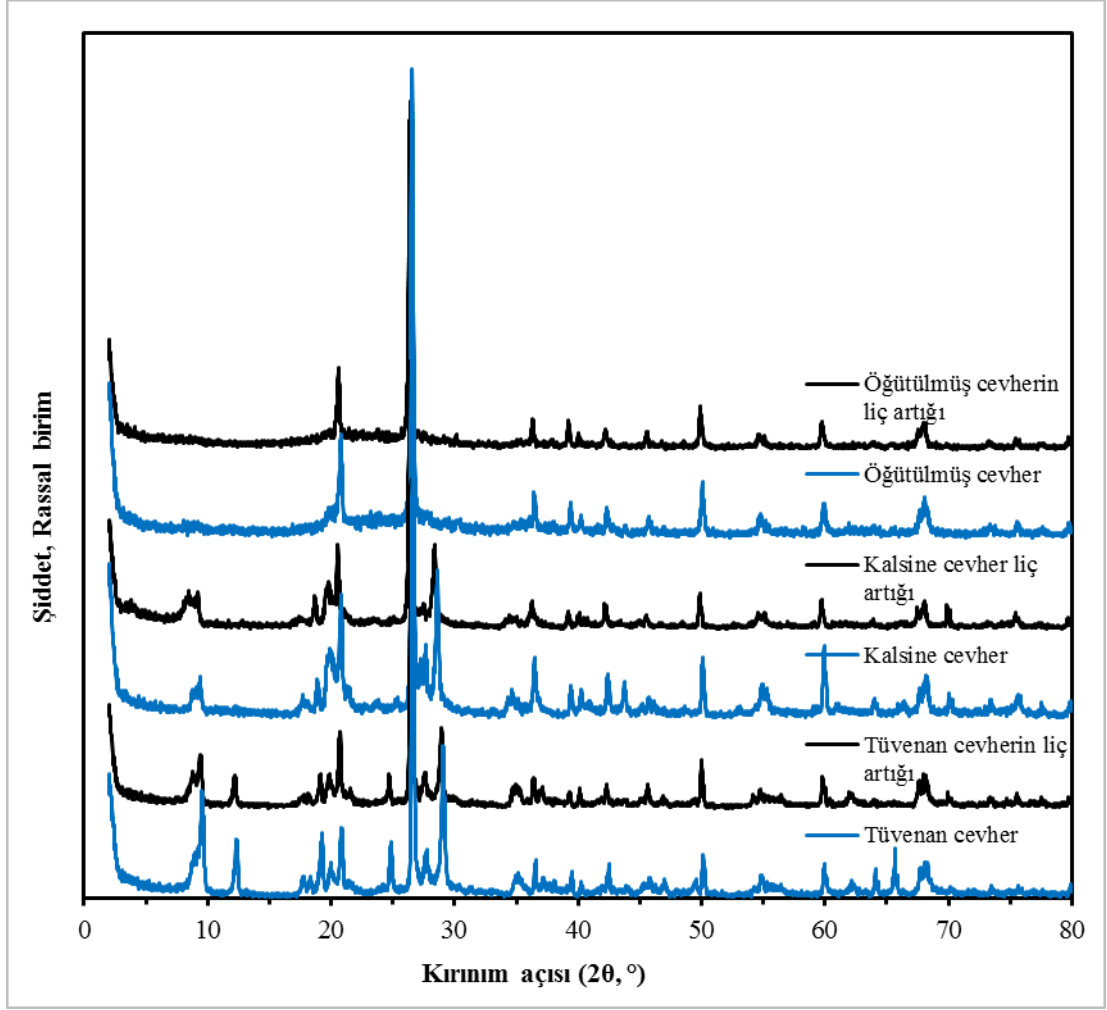


Şekil 4.58. Farklı sıcaklıklarda kalsine cevherin kesikli liç artığı katılarının XRD desenleri (Liç koşulları: Asit derişimi: 4 M, Sıcaklık: 108 °C, Süre: 24 saat, Çözelti/Cevher oranı: 20 l/kg, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

Şekil 4.58’de görüldüğü üzere sadece aşırı öğütülmüş cevherin pik şiddetiyle aşırı öğütülmüş ve liç edilmiş cevherin kesikli liç artığı kıyaslandığında benzer olduğu görülmektedir. Tüm bu değişimleri daha iyi anlayabilmek için tüvenan, kalsine (-0,5 mm, 800 °C) ve aşırı öğütülmüş (500 devir/dakika, 20 bilye-cevher oranı, 20 dakika) pirofillit cevherlerinin sürekli liçi sonunda kalan artıkların XRD desenleri kıyaslamalı olarak Şekil 4.59’da verilmiştir. XRD piklerindeki değişimin kalsinasyon veya aşırı öğütme sonucu mu yoksa liç sonucu mu olduğunu anlayabilmek için pikler karşılaştırmalı kontrol edilmiş ancak tüm minerallerde kristal yapı bozulmasından dolayı pik şiddetinin düştüğü gözlenmektedir.



Şekil 4.59. Farklı koşullarda öğütülmüş cevherin kesikli liç artığı katılarının XRD desenleri (Liç koşulları: Asit derişimi: 4 M, Sıcaklık: 108 °C, Süre: 24 saat, Çözelti/Cevher oranı: 20 l/kg, Karıştırma hızı: 600 devir/dakika)

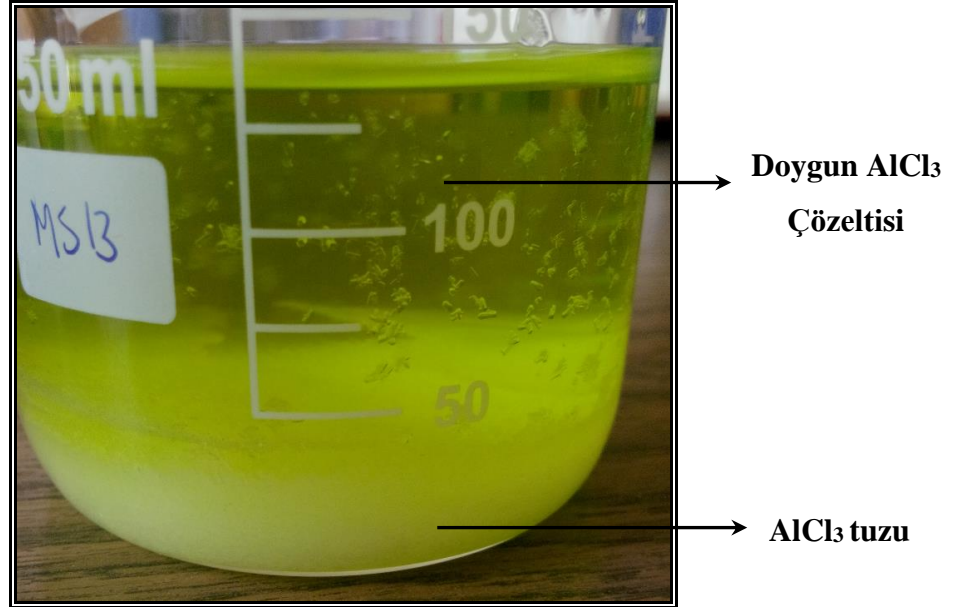


Şekil 4.60. Tüvenan, kalsine (800 °C, 30 dakika) ve aşırı öğütülmüş (500 devir/dakika, B:C= 20, 20 dakika) pirofillit cevherlerinin sürekli liç artıklarının XRD desenleri

Tüvenan, kalsine ve aşırı öğütülmüş cevherlerin sürekli liç artıklarının XRD analizi ile sadece tüvenan, kalsine ve aşırı öğütülmüş cevherin pik şiddetleri kıyaslandığında kuvars dahil tüm piklerin şiddetlerinin düştüğü gözlenmiştir. Tamamen kaybolan bir pik gözlenmemiştir (Şekil 4.60). Kuvars dahil tüm piklerin her üç üründe de pik şiddetlerinin düşmesi, tüm minerallerin az veya çok çözüldüğünü göstermektedir. Bu durumu Çizelge 4.16’da verilen son alüminanın kimyasal analizi de desteklemektedir.

#### 4.5. Liç Çözeltisinden $AlCl_3$ Çöktürülmesi

Yüklü liç çözeltisindeki hidroklorik asidin ve suyun önemli bir kısmı evaporasyon düzeneği (Şekil 3.8) kullanılarak buharlaştırılmış ve  $AlCl_3$  bakımından doymuş yüklü liç çözeltisi üretilmiştir (Şekil 4.61).



Şekil 4.61. Evaporasyon sonrası liç çözeltisinden  $AlCl_3$  çökmesi (Mekanik Aktivasyon koşulları: Değirmen hızı 500 devir/dakika, B:C= 20, öğütme süresi 20 dakika. Liç koşulları: 3 M HCl, 80 °C sıcaklık, 2,5 l/kg çözelti-cevher oranı, 600 devir/dakika karıştırma hızı, liç süresi 46 saat)



Derişik Çözelti 160 °C, 3 saat

Şekil 4.62. Liç çözeltisinden evaporasyonla elde edilen derişik çözelti ve bu çözeltinin kurutulmuş halinin görüntüsü (Mekanik Aktivasyon koşulları: Değirmen hızı 500 devir/dakika, B:C= 20, öğütme süresi 20 dakika. Liç koşulları: 3 M HCl, 80 °C sıcaklık, 2,5 l/kg çözelti-cevher oranı, 600 devir/dakika karıştırma hızı, liç süresi 46 saat)

Evaporasyonun ilerlemesiyle birlikte, başlangıçta homojen olan liç çözeltisi içerisinde tuz kristalleri çökmeye başlamıştır. Böylece içerisinde doymuş bir  $AlCl_3$  çözeltisi bir de  $AlCl_3$  tuz kristalleri içeren ikili bir karışım ortaya çıkmıştır. Şekil 4.61’de bir örneği verilen ikili karışım halindeki evaporasyon ürününden  $AlCl_3$ ’ü tuz olarak alabilmek için, ürün tüp fırın içerisinde  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ’de kurutulmuştur. Böylece, ikili karışımdaki hem varsa suyun hem de liç işleminden artan  $HCl$  uzaklaştırılarak, susuz ya da az sulu (hidrate) bir  $AlCl_3$  tuzu elde edilmiştir (Şekil 4.62).

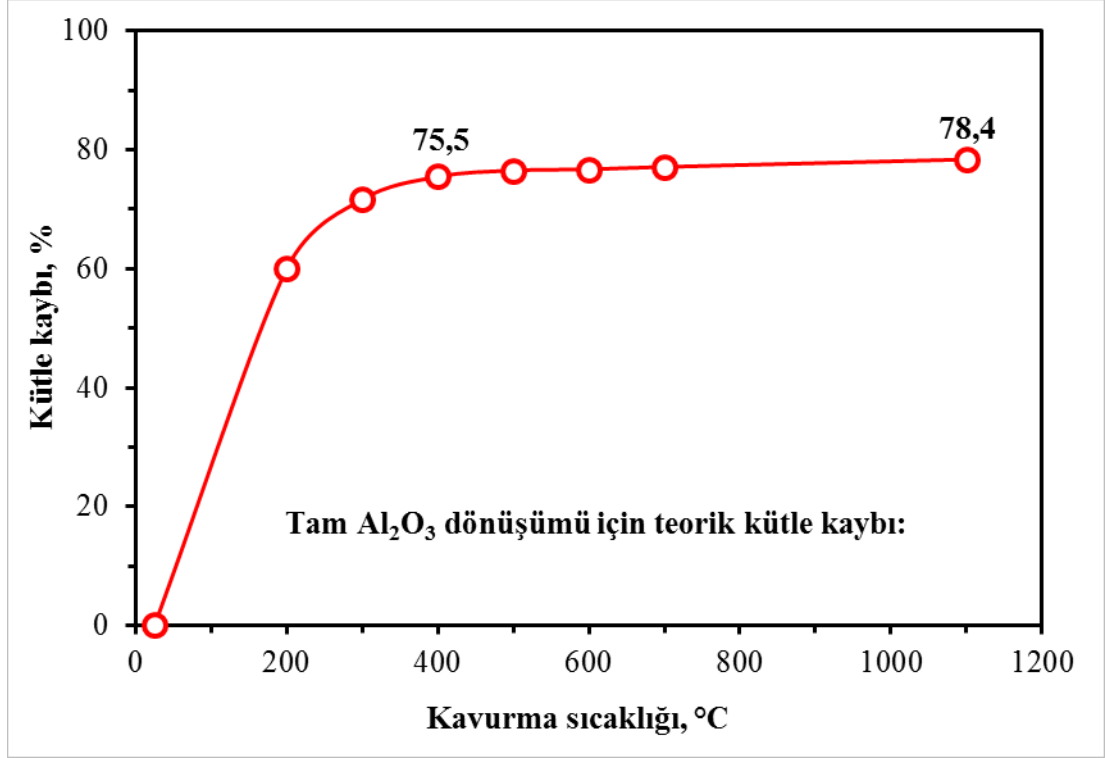
#### 4.6. $AlCl_3$ ’ün Termal Bozuşturulmasıyla $Al_2O_3$ Üretimi

Evaporasyon ve ardından  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ’de uygulanan kurutmayla elde edilen hidratlı  $AlCl_3$  kristalleri bozuşturma kavurması amacıyla hazırlanmış tüp fırın ve çevre donanımı (Şekil 3.9) kullanılarak kavurulmuştur.

Gerçek liç çözeltilerinden üretilen  $AlCl_3$ ’ün termal davranışını belirlemek için öncelikle ticari alüminyum klorür kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.63, ticari alüminyum klorürün ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) farklı sıcaklıklarda kavurulması sırasındaki kütle kaybı değişimini göstermektedir. Alüminyum klorür heksahidratın bozuşma tepkimesi:



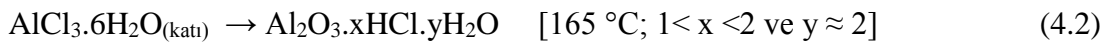
olarak kabul edilen (Ivanov vd., 2013) bozuşma tepkimesine göre tam bozuşma sonunda kütle kaybı miktarı, hesapla, en çok %78,88 olmaktadır.  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  kütlelerinin zaten yaklaşık %75,5’ini  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ’deki kavurmayla kaybetmektedir.  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 120 dakika kavurmayla, teorik kütle kaybı miktarına çok yakın ve %78,40 değerinde bir kütle kaybı ortaya çıkmıştır.

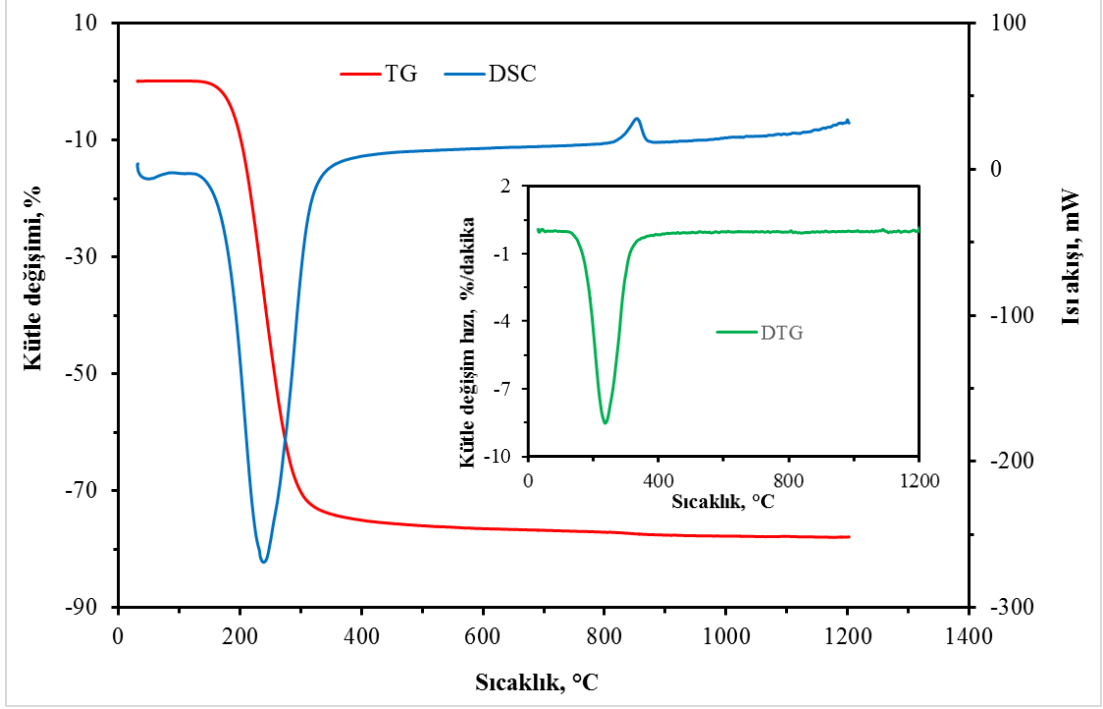


Şekil 4.63.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzunun kütle kaybının bozuşturma sıcaklığıyla değişimi

Şekil 4.64, ticari alüminyum klorür heksahidratın kuru hava varlığında yapılan TG- DTG ve DSC analizi sonuçlarını göstermektedir. TG analizine göre kütle kaybı, yaklaşık 130 °C’de başlamakta, 600 °C’de %76,75, 800 °C’de %77,17, 1200 °C’de kütle kaybı ise %77,99 olmaktadır. DSC eğrisinde 176,5 °C’de başlayıp yaklaşık 239 °C’de pik yapan ve 312,69 °C’de biterek gerçekleşen endotermik etkinin entalpi değeri 2078,27 J/g’dır. DTG eğrisine göre de 239 °C’deki kütle değişim hızı %-8,52 olmaktadır.

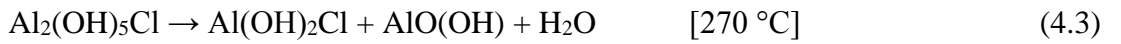
DSC eğrisindeki 853,14 °C’de pik vererek ortaya çıkan ekzotermik etki (-33,07 J/g) sırasında bir kütle kaybı ya da kazanımı meydana gelmemektedir. Bu ekzotermik etkinin amorf alüminyum klorürden  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  oluşumuna işaret ettiği bildirilmektedir (Ivanov vd., 2013). Yine Ivanov vd. (2013) tarafından ayrıntılı olarak açıklanan, alüminyum klorür heksahidratın alüminaya bozuşma tepkimeleri aşağıda verilmektedir:



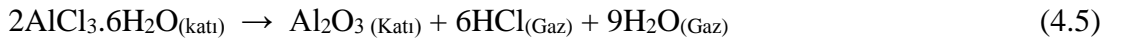


Şekil 4.64. Ticari alüminyum klorür heksahidratın kuru havada elde edilmiş TG, DTG ve DSC eğrileri

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın 270 °C'ye kadar yavaş ısıtılmasının suda çözünebilir bazik klorürlerin  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ya da  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) oluşmasına yol açtığı açıklanmaktadır (Hartman vd., 2005). Ivanov vd. (2013) tarafından belirtildiği üzere, bu hidroksi klorürlerden yüksek baziklikte olanları düşük sıcaklıklarda daha kararlıdır:

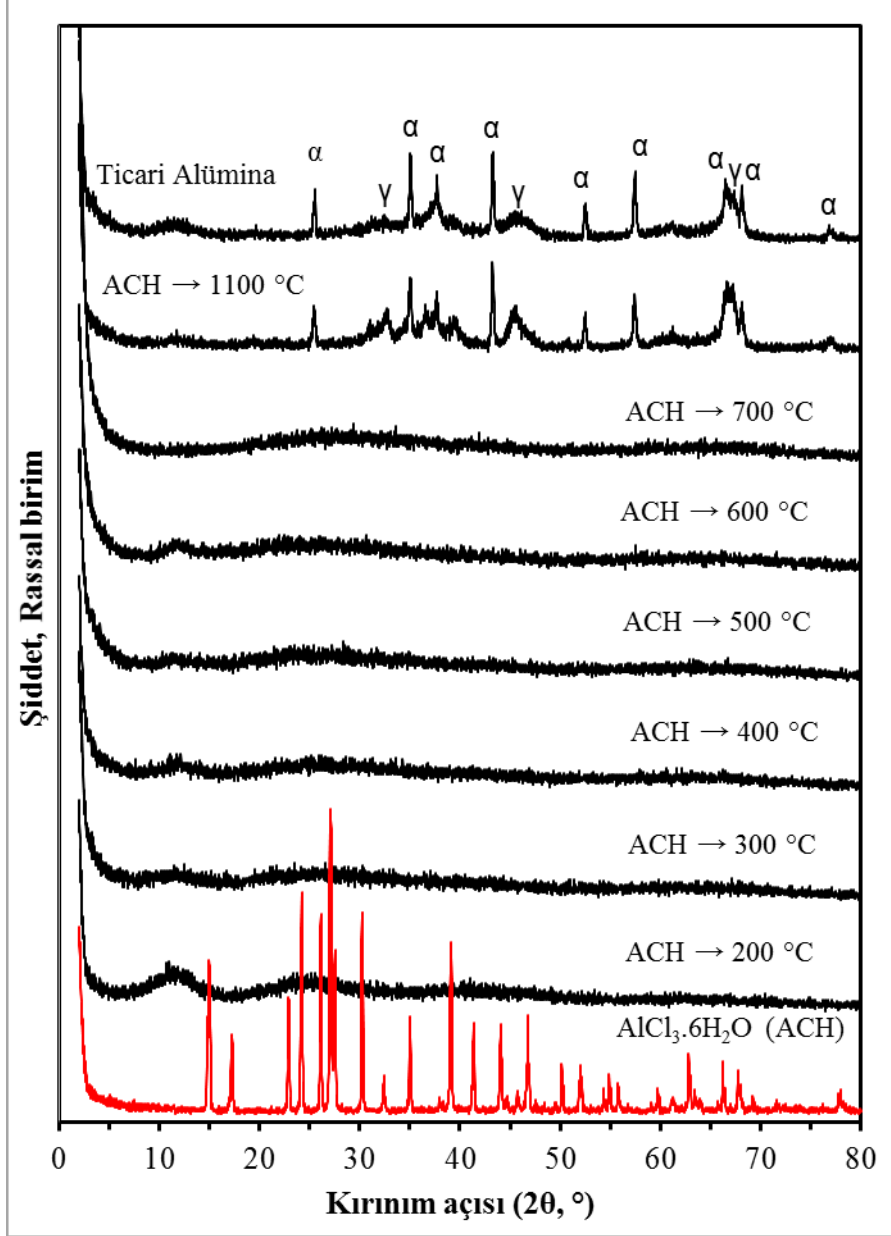


$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın tamamıyla  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüştüğü 165-450 °C sıcaklık aralığı için tepkime aşağıdaki gibi özetlenmektedir (Cui vd., 2016):



Ticari  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzunun kavrulmasıyla elde edilen son ürünlerinin XRD analizi sonuçları Şekil 4.65'de verilmiştir. Görüldüğü üzere, 200-700 °C aralığındaki sıcaklıklarda  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tamamen amorflaşmakta, 1150 °C'de ise tekrar kristalleşmektedir. 1100 °C'de elde edilen alümina ile ticari alüminanın pikleri

birebir benzemektedir. Ticari alüminada  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'nın her ikisinin de varlığı dikkat çekmektedir. Ivanov vd. (2013),  $\gamma$ -alümina kristallerinin 800 °C'de;  $\alpha$ -alümina kristallerinin ise 1050 °C belirmeye başladığını belirtmektedir.



Şekil 4.65. Ticari alüminyum klorür heksahidratın (ACH) farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri

#### 4.7. Üretilen Alüminanın Karakterizasyonu

Aşırı öğütülmüş ve kavrulmuş cevherin sürekli liçi sonucu yüklü liç çözeltisi elde edilmiştir. Bu yüklü liç çözeltisinden elde edilen alüminyum klorürün alüminaya

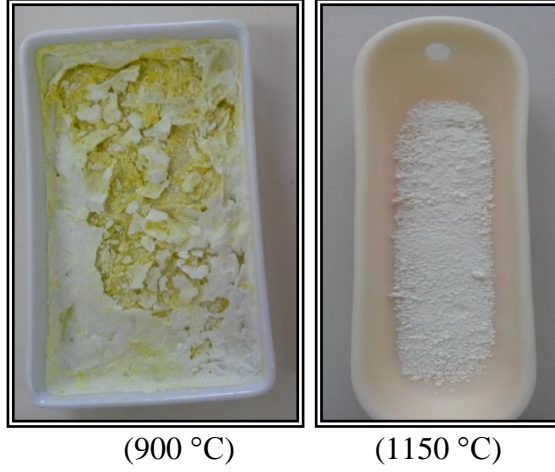
dönüşüm koşulları araştırılmıştır. Bu amaçla bu çözeltinin evaporasyonu ile elde edilen ikili karışımın çözelti ve tuz fazlarının ayrı ayrı kavrulması için uygulanan deneysel program Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15.  $AlCl_3$ ’ün alüminaya dönüşüm sıcaklığını belirlemek için yapılan ısıtma işlemi özeti (**Mekanik Aktivasyon koşulları:** Değirmen hızı 500 devir/dakika, B:C=20, öğütme süresi 20 dakika. **Liç koşulları:** 3 M HCl, 80 °C sıcaklık, 5 l/kg çözelti-cevher oranı, 600 devir/dakika karıştırma hızı, liç süresi 46 saat)

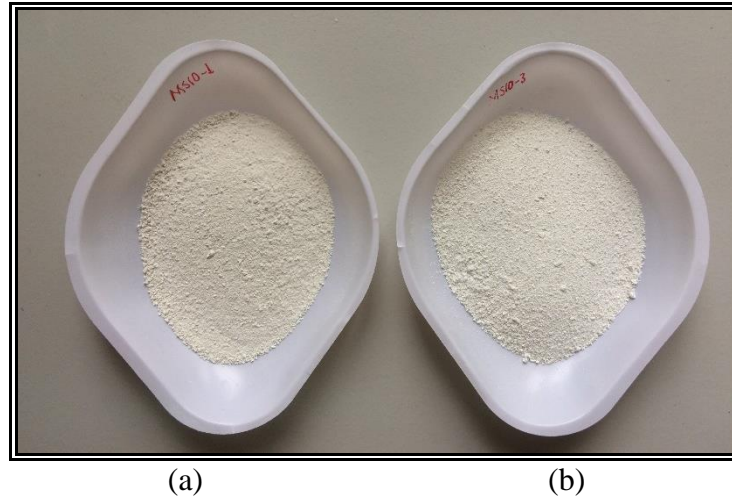
<b>Doygun Çözelti</b>	<b>Çöktürülmüş Tuz</b>
<b>Tüp Fırın, 3 saat</b>	<b>Tüp Fırın, 3 saat</b>
150 °C	150 °C
160 °C	160 °C
175 °C	
800 °C	800 °C
<b>Kamaralı Fırın 3 saat</b>	<b>Kamaralı Fırın 3 saat</b>
900 °C	1150 °C
1150 °C	
1200 °C	1200 °C
1250 °C	1250 °C
↓	↓
<b>Toz Alümina</b> XRD, XRF ve ICP analizleri	

Çizelge 4.15’deki çalışmalara göre evaporasyon işleminden sonra tüp fırında 2 aşamalı ısıtma programı ile önce 160 °C’de 3 saat sonra 800 °C’de 3 saat kavurma işlemi uygulanmıştır. Daha sonraki bozuşturma kavurması işlemi ise kamaralı fırında alümina kayık krozelerde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.66, evaporasyonla deriştirilmiş çözeltiden elde edilen hidrate tuzun 900 ve 1150 °C sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünleri göstermektedir. Şekil 4.67 ise, doygun çözelti ve çöktürülmüş tuz örneklerinin 1150 °C sıcaklıkta 3 saat kavrulmasıyla üretilmiş tozları göstermektedir.

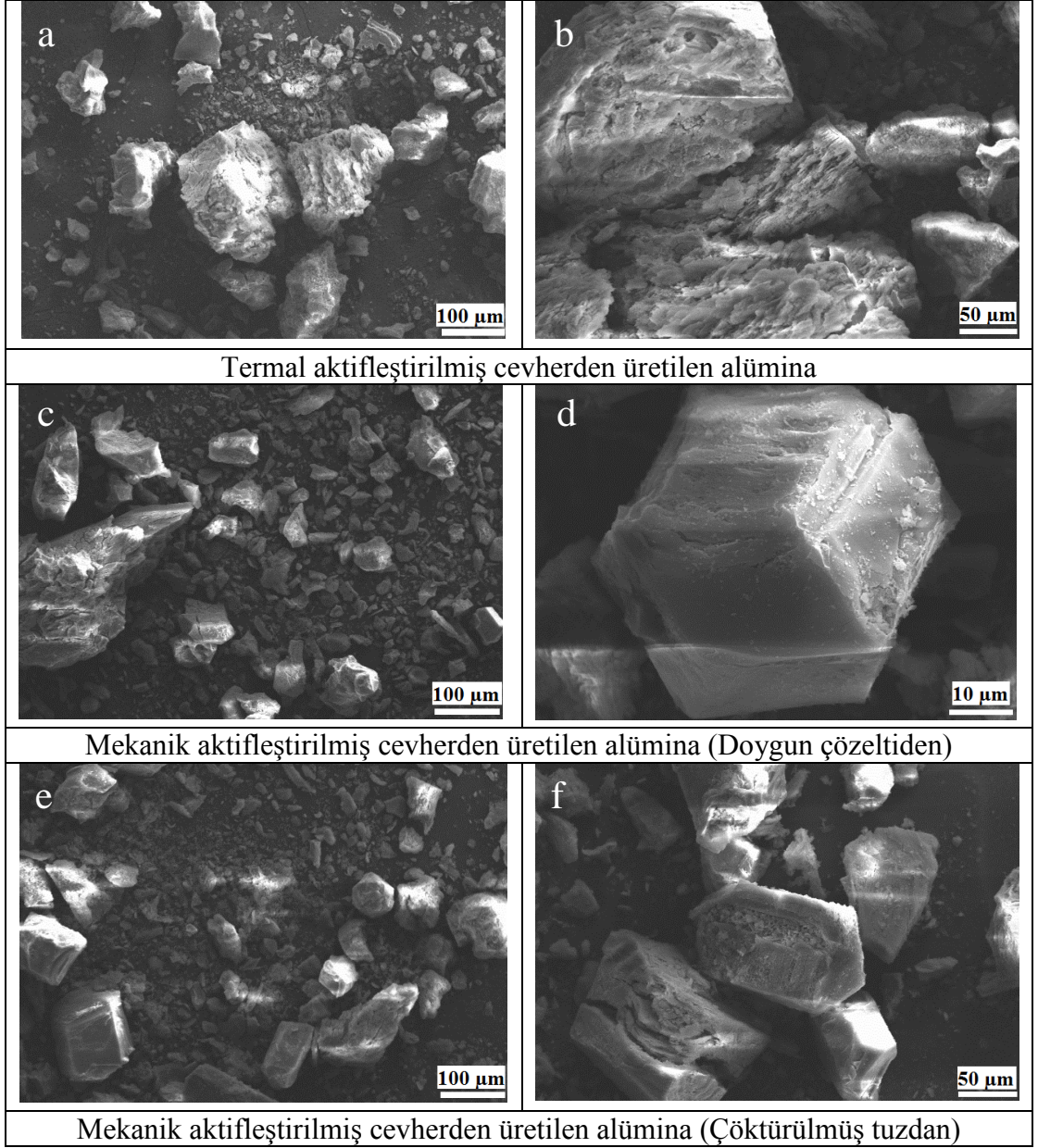


Şekil 4.66.  $\text{AlCl}_3$  çözeltisinden elde edilen tuzun 900 ve 1150 °C’de kavrulmasıyla elde edilen ürünler (**Mekanik Aktivasyon koşulları:** Değirmen hızı 500 devir/dakika, B:C= 20, öğütme süresi 20 dakika. **Liç koşulları:** 3 M HCl, 80 °C sıcaklık, 5 l/kg çözelti-cevher oranı, 600 devir/dakika karıştırma hızı, liç süresi 46 saat)



Şekil 4.67.  $\text{AlCl}_3$  çözeltisinin (a) doymun çözelti ve (b) çöktürülmüş tuz bölümünün kavrulmasıyla üretilmiş alümina tozlar (**Mekanik Aktivasyon koşulları:** Değirmen hızı 500 devir/dakika, B:C= 20, öğütme süresi 20 dakika. **Liç koşulları:** 3 M HCl, 80 °C sıcaklık, 5 l/kg çözelti-cevher oranı, 600 devir/dakika karıştırma hızı, liç süresi 46 saat. **Bozuşturma kavurması koşulları:** 1150 °C, 3 saat, hava ortamı)

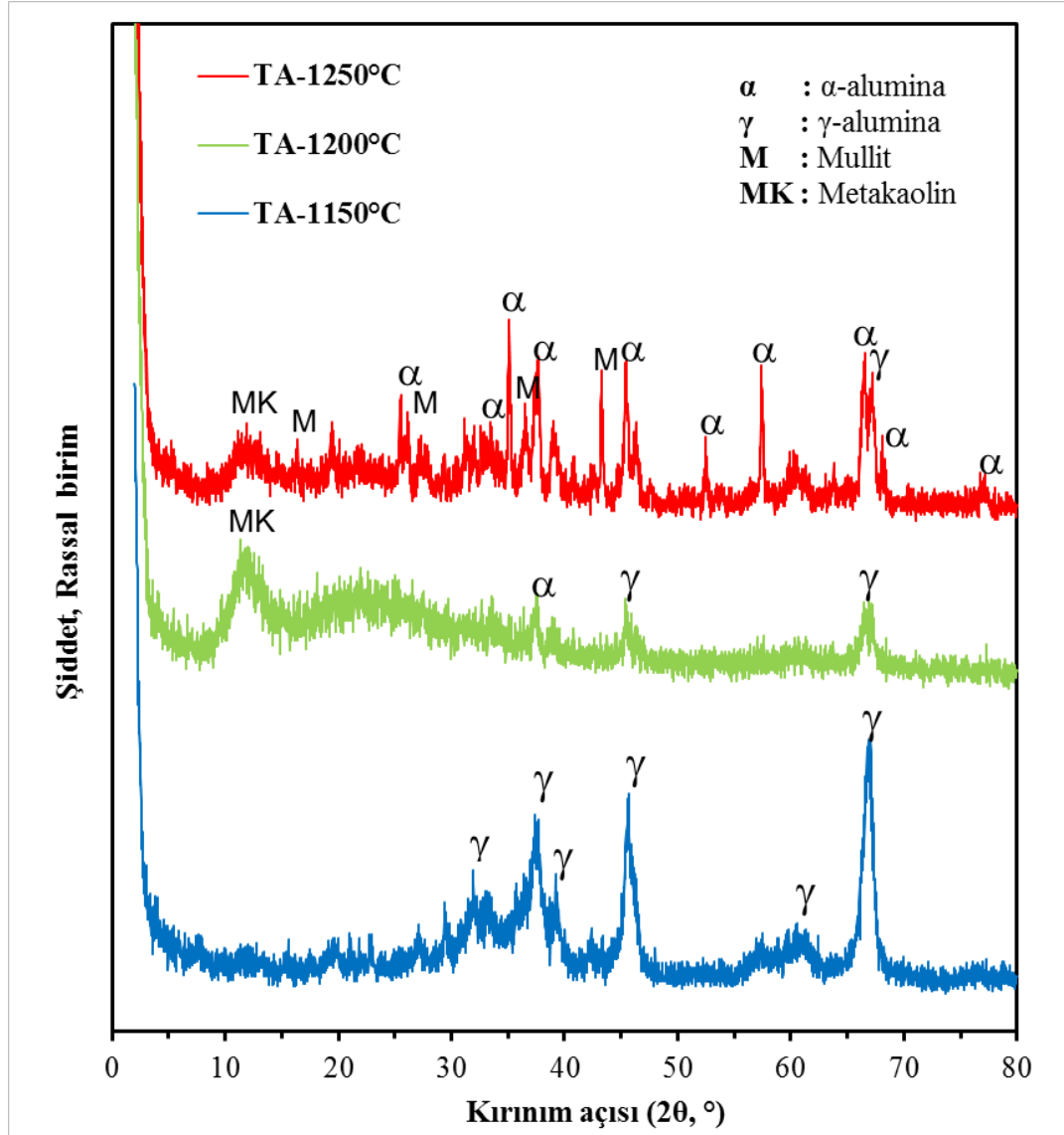
Üretilen alüminanın karakterizasyonu ve alüminaya tam dönüşüm sıcaklığı ve süresini belirlemek için XRD, XRF, ICP ve SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.68 termal ve mekanik aktifleştirilmiş cevherden üretilen alüminaların SEM görüntüsünü göstermektedir.



Şekil 4.68. (a, b) Termal aktifleştirilmiş ve (c-f) mekanik aktifleştirilmiş cevherden üretilen alüminaların SEM görüntüleri (Bozuşturma kavurması koşulları: 1150 °C, 3 saat, hava ortamı)

Termal aktifleştirilmiş cevherden elde edilen ürünlerdeki (Şekil 4.68 a ve b) taneciklerde belirli bir geometrik düzenli şekil izlenmemektedir. Tanecikler oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir. Mekanik aktifleştirilmiş cevherden, hem doymun çözeltiden hem de çöktürülmüş tuzdan, üretilen alüminalarda (Şekil 4.68 c-f) prizmatik özelliklere sahip düzenli bir şekillenme izlenmektedir. Taneciklerin daha az gözenekli olarak daha sıkı yapıda oldukları ayırt edilmekle birlikte, belirli yönlerde dilinimlenmeye sahip oldukları anlaşılmaktadır. Bu sonuçlara benzer olarak

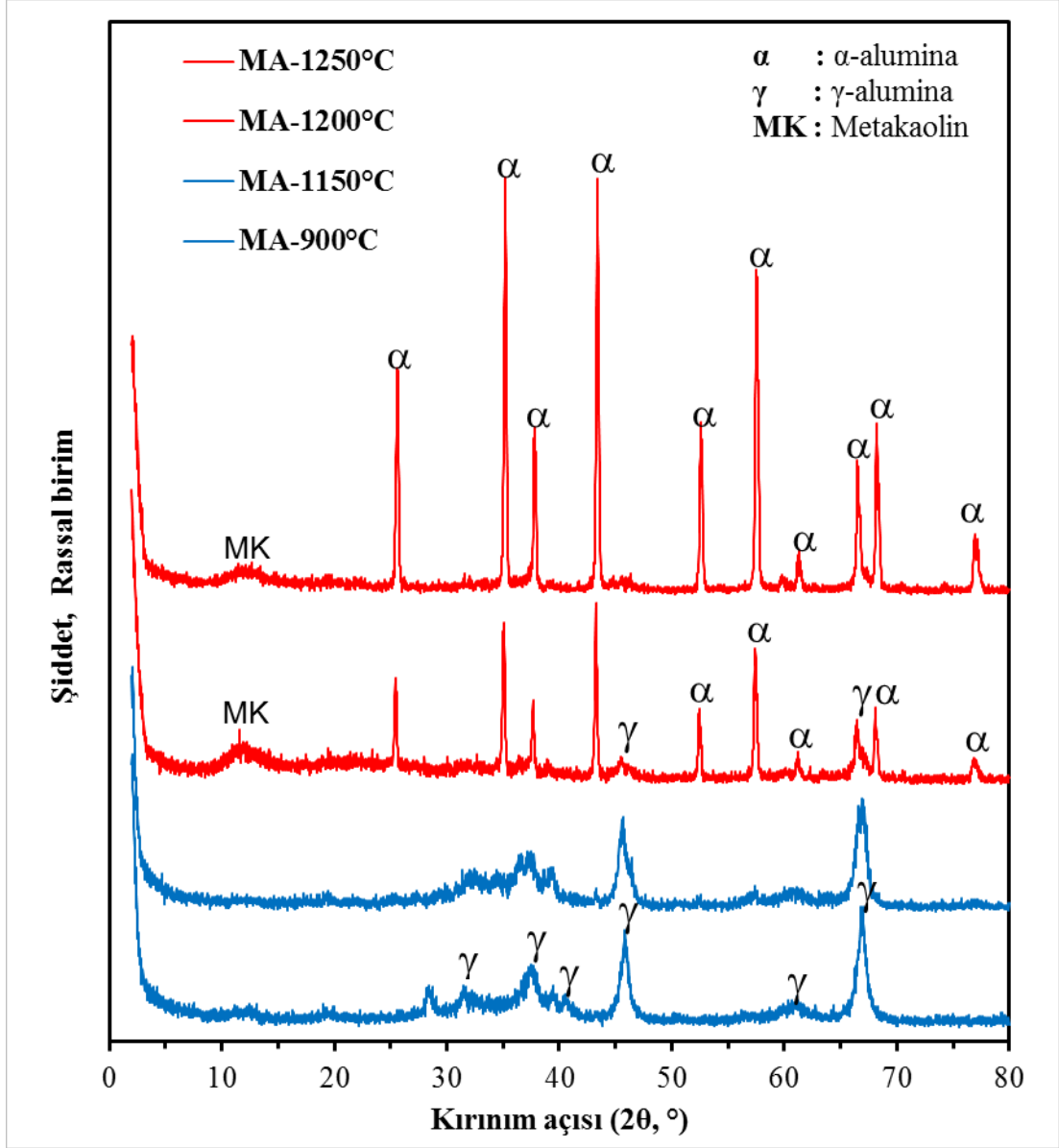
Hosseini vd., (2011) kaolinden  $\gamma$ -alümina üretimi hakkındaki çalışmasında,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'nın gözenekli yapısını SEM analiziyle göstermekte ve bu özelliğin tipik olduğuna işaret etmektedir. Şekil 4.68 (d)'de tek başına görünen tane  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'dır ve Şekil 4.68 (e)'de hem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hem de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  birlikte görülmektedir. Şekil 4.69 ve Şekil 4.70'de termal ve mekanik aktifleştirilmiş cevherden elde edilen tuzun farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla üretilen alüminaların XRD desenleri verilmiştir.



Şekil 4.69. Termal aktifleştirilmiş cevherden elde edilen tuzun farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla üretilen alüminaların XRD desenleri (**Termal aktivasyon koşulları:** - 0,5 mm tane boyu; 800 °C; 30 dakika. **Liç koşulları:** 3 M HCl, 80 °C sıcaklık, çözelti-cevher oranı 10, 600 devir/dakika karıştırma hızı, liç süresi 46 saat. **Bozuşturma kavurması koşulları:** Hava ortamı, 3 saat)

Termal aktifleştirilmiş cevherin liç ozeltisinden üretilen tuzun 1150 C’de kavrulmasıyla üretilen alümina (şekil 4.69), kristal yapıda sadece  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’nin izine rastlanmaktadır. Bunun dışında amorf bazı türlerin de olduğu anlaşılmaktadır. Tuzun 1200 C’de kavrulmasıyla elde edilen tozda ise hem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hem de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> izine rastlanmakla birlikte, tozdaki bileşenler amorf özelliktedirler. Ayrıca,  $2\theta = 12^\circ$ ’de SiO<sub>2</sub>’ye aitmiş gibi görünen ve konuyla ilgili bir çalışmada Zhang ve Wang (1998) benzer yorumda bulunduğu yeni bir metakaolin piki oluşmuştur. Tuzun 1250 C’de kavrulmasıyla üretilen tozda hala XRD amorf bileşenler bulunsa da, hem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’nin hem de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’nin izlerine rastlanmıştır.

şekil 4.70’de mekanik aktifleştirilmiş cevherden üretilen tuzun 900 ve 1150 C’de kavrulmasıyla üretilen tozlarda sadece  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> izine rastlanmaktadır. Bununla birlikte, 1150 C’deki tozun  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ya ait piklerinde kısaltmalar olduğu fark edilmektedir. Tuzun 1200 C’de kavrulmasıyla  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’nin yanında daha belirgin pik şiddetlerine sahip biçimde  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’nin ortaya çıktığı görülmektedir. Bununla birlikte, termal aktifleştirilmiş cevherden üretilen alüminada grldğu gibi yaklaşık  $12^\circ$ ’de metakaolin piki belirmiştir. 1250 C’ye kavurmakla  $\gamma$ -alümina iyi kristalleşmiş olarak  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ya dnşmştir.



Şekil 4.70. Mekanik aktifleştirilmiş cevherden elde edilen tuzun farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla üretilen alüminaların XRD desenleri (**Mekanik aktivasyon koşulları:** 500 devir/dakika, B:C= 20, öğütme süresi 20 dakika **Liç koşulları:** 3 M HCl, 80 °C sıcaklık, çözelti-cevher oranı 10, 600 devir/dakika karıştırma hızı, liç süresi 46 saat. **Bozuşturma kavurması koşulları:** Hava ortamı, 3 saat)

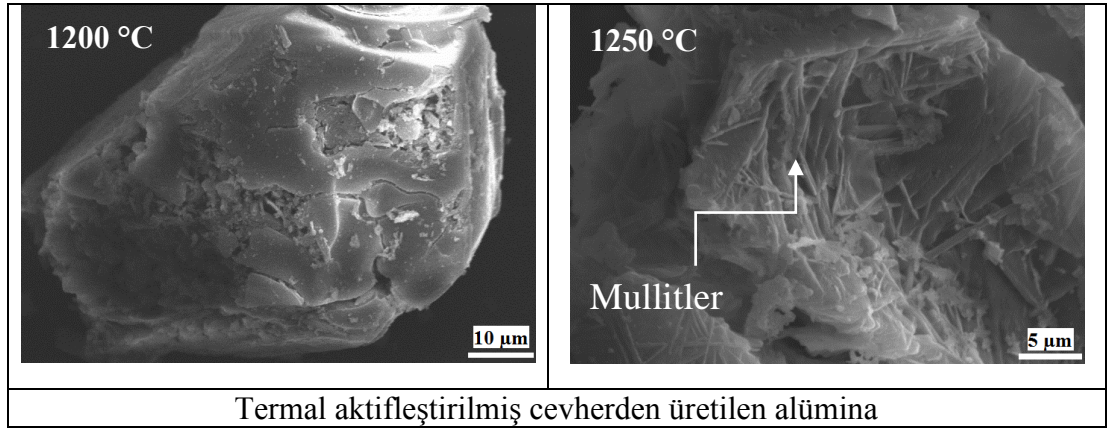
Cava vd., (2007)  $Al_2O_3$ 'ün faz geçişlerinin yapısal tanımlamasını yaptıkları çalışmalarında başlıca XRD ve mikro Raman Spektroskopisi analizi sonuçlarına dayanarak, 800-900 °C sıcaklık aralığına ilerleyen yüzey hidroksil gruplarının dehidrasyonu ve desorpsiyonuna bağlı olarak  $\gamma$ - $Al_2O_3$  oluştuğunu belirtmektedir. Cava vd., (2007)  $Al_2O_3$ 'ün faz geçişini üç aşamada sınıflandırmıştır:

**Birinci Aşama:** 700 °C sıcaklığa kadar XRD deseninde görünmeyen, 800 °C oluşmaya başlayan ve 950 °C'ye kadar izlenen  $\gamma$ - $Al_2O_3$  tek fazlı aşama,

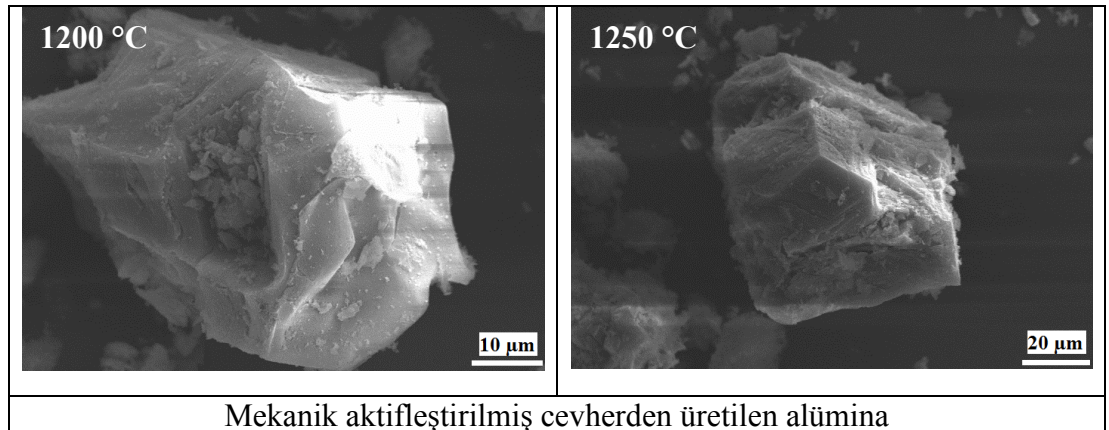
**İkinci Aşama:** 1000-1025 °C'de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün her ikisinin de mevcut olduğu iki fazlı aşama,

**Üçüncü Aşama:** 1050 °C'tan itibaren izlenen ve sadece  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ten oluşan tek fazlı aşamadır.

Şekil 4.71 ve Şekil 4.72 sırasıyla, termal ve mekanik aktifleştirilmiş cevherden üretilen tuzların 1200 ve 1250 °C sıcaklıkta 3 saat kavrulmasıyla elde edilen alümina tozların SEM mikrofotograflarını göstermektedir. Şekil 4.71'de 1200 °C'de üretilen alüminanın morfolojisine bakıldığında gözenekli taneler gözlenmekte iken 1250 °C'deki alüminada iğnemi yapıda mullit oluşumları gözlenmiştir. Bunu destekleyici olarak XRD analizlerinde  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'dan farklı olarak mullit ve metakaolin pikleri de gözlenmiştir.



Şekil 4.71. Termal aktifleştirilmiş cevherden elde edilen tuzun 1200 °C ve 1250 °C'de kavrulmasıyla üretilen alüminaların SEM görüntüleri



Şekil 4.72. Mekanik aktifleştirilmiş cevherden elde edilen tuzun 1200 °C ve 1250 °C'de kavrulmasıyla üretilen alüminaların SEM görüntüleri

Mekanik aktifleştirilmiş cevherden elde edilen tuzun 1200 °C ve 1250 °C’de kavrulmasıyla üretilen alüminaların SEM görüntülerine bakıldığında (Şekil 4.72) 1200 °C’de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> görülmekteyken 1250 °C’de hemen hemen tamamının  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ya dönüştüğü görülmüştür. Termal aktifleştirilmiş cevherde mullit gözlenmiş olmasına rağmen mekanik aktifleştirilmiş cevherden üretilen alüminada mullit izine rastlanmamıştır. Bu durumu XRD analizleri de desteklemektedir. Termal ve mekanik aktifleştirilmiş cevherden üretilen alüminaların kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16’ya göre en düşük Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine (%90,70) sahip alümina termal aktifleştirilmiş cevherden üretilmiştir. Bu alüminada %3,88 SiO<sub>2</sub> oranının aşırı yüksek olması dikkat çekicidir. En yüksek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine (%97,40) sahip alümina ise mekanik aktifleştirilmiş cevherin liçi sonucunda elde edilen liç çözeltisinden çöktürülmüş tuzdan üretilmiştir. Mekanik aktifleştirilmiş cevherin liçi sonucunda elde edilen doygun liç çözeltisinden üretilen ise %96 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir. Mekanik aktifleştirilmiş cevherden kaynaklanan bu son iki alüminanın Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri arasında dikkate değer bir farklılık bulunmaktadır. Anlaşılan odur ki, alüminaya Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> taşıyan FeCl<sub>3</sub>’ün büyük çoğunluğu çözelti fazında kalmaktadır. Kaynağı mekanik aktivasyon olan bu her iki alüminanın K<sub>2</sub>O, CaO, Na<sub>2</sub>O içerikleri de karşılaştırıldığında, çöktürülmüş tuzdan üretilen alümina daha saftır. Tuzun HCl ile birden fazla yıkanması durumunda, saflığın daha yüksek olacağı değerlendirilmektedir.

Çizelge 4.16. Termal ve mekanik aktifleştirilmiş cevherlerden üretilen bazı alüminaların XRF analiziyle belirlenen kimyasal içeriği

Çözeltinin Üretildiği Şartlar	AlCl <sub>3</sub> 'ün Kaynağı	İçerik, %									Yüzey Alanı m <sup>2</sup> /g	**A.K., %
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
<b>Termal</b> Aktifleştirilmiş Cevher Liçi Çözelti/Cevher oranı 10 l/kg	AlCl <sub>3</sub> Doygun Çözeltisi	90,70	1,040	1,380	1,150	3,880	0,883	0,331	*	0,64	25,15	0,07
<b>Mekanik</b> Aktifleştirilmiş Cevher Liçi Çözelti/Cevher oranı 5 l/kg	AlCl <sub>3</sub> Doygun Çözeltisi	96,00	1,140	0,705	0,725	0,503	0,180	0,436	0,012	8,60	28,11	0,03
	Çöktürülmüş Tuz	<b>97,40</b>	0,652	0,603	0,451	0,393	0,201	0,068	0,005	1,00	*	0,09
<b>Mekanik</b> Aktifleştirilmiş Cevher Liçi Çözelti/Cevher oranı 10 l/kg	AlCl <sub>3</sub> Doygun Çözeltisi	96,50	0,746	0,775	0,470	0,658	0,359	0,020	0,030	1,58	*	0,14

\*: Tayin edilemedi.  
\*\*A.K.: 1000 °C'de Ateşte Kayıp,  
**Termal aktivasyon koşulları:** Kalsinasyon sıcaklığı 800 °C, tane boyu -0,5 mm, kalsinasyon süresi 30 dakika.  
**Mekanik Aktivasyon koşulları:** Değirmen hızı 500 devir/dakika, B:C= 20, öğütme süresi 20 dakika.  
**Liç koşulları:** 3 M HCl, 80 °C sıcaklık, 600 devir/dakika karıştırma hızı, liç süresi 46 saat.  
**Bozuşturma kavurması koşulları:** 1150 °C, 3 saat, hava ortamı.

Kaynağı mekanik aktivasyon olan cevherin 5 l/kg çözelti-cevher oranında değil de, 10 l/kg çözelti-cevher oranında liçi ile elde edilen doygun çözeltilerden üretilen alüminanın saflığı termal aktifleştirilmiş cevher kaynaklı alüminaya göre oldukça iyidir. Belirli bir miktardaki liç çözeltilerinde en fazla miktarda cevher kullanılarak gerçekleştirilen (2,5 l/kg) liç işlemiyle üretilen alüminanın kimyasal içeriği topluca Çizelge 4.17’de verilmiştir. Bu durumda genel olarak değişen tek durum termal aktifleştirilmiş cevherden üretilen alüminanın %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği bir miktar yükselmiştir. Termal aktifleştirilmiş cevherden üretilen alüminanın SiO<sub>2</sub> ve CaO içeriği yüksektir. Mekanik aktifleştirilmiş cevherden alümina üretimi için doygun çözelti kullanıldığında ortaya çıkan durum ise şöyledir: Fe, K, Ca, Si ve Mg çözeltilerde kaldığından alüminanın saflığı daha yüksektir. Bu konuda, Hosseini vd., (2011) silisyumun, alüminanın kararlılığını diğer elementlerden daha fazla etkilediğini ve özellikle  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’dan  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ya geçişi geciktirdiğini belirtmiştir. Bu bilgiye göre, ticari kalite alüminyum klorür heksahidratın bozma kavurmasında 1100 °C’de oluştuğu izlenen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gerçek liç çözeltilerinde silisyum varlığından dolayı 1150 °C sıcaklıkta dahi oluşmamıştır. Alüminanın tamamıyla  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’dan oluşması için 1250 °C sıcaklıkta kavurma yapmak gerekmektedir.

Çizelge 4.17. Termal ve mekanik aktifleştirilmiş cevherlerden üretilen alüminaların ICP ile belirlenen kimyasal içeriği

Çözeltinin Üretildiği Şartlar	AlCl <sub>3</sub> ’ün Kaynağı	İçerik, %								A.K. %
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	
<b>Termal</b> Aktifleştirilmiş Cevher Liçi	AlCl <sub>3</sub> Doygun Çözeltisi	91,81	1,30	0,65	1,35	0,77	0,75	0,74	<0,01	1,9
<b>Mekanik</b> Aktifleştirilmiş Cevher Liçi	AlCl <sub>3</sub> Doygun Çözeltisi	93,84	1,17	0,7	0,77	0,41	0,49	0,76	<0,01	1,6
	Çöktürül müş Tuz	95,59	0,53	0,43	0,36	0,16	0,87	0,36	<0,01	1,6
Termal aktivasyon koşulları: Kalsinasyon sıcaklığı 800 °C, -0,5 mm, 30 dakika Mekanik Aktivasyon koşulları: Değirmen hızı 500 devir/dakika, B:C= 20, öğütme süresi 20 dakika Liç koşulları: 3 M HCl, 80 °C, Çözelti/Cevher: 2,5 l/kg, 600 devir/dakika, liç süresi 46 saat Bozma kavurması koşulları: 1150 °C, 3 saat, hava ortamı										

Çözelti-Cevher oranının 5 l/kg, HCl çözeltisi derişiminin 3 M, sıcaklığın 80 °C, karıştırma hızının 600 devir/dakika olduğu koşullarda 46 saat liç edilmiş pirofillit cevherinden elde edilen doygun çözelti ve çöktürülmüş tuz birlikte kavurulmuştur.

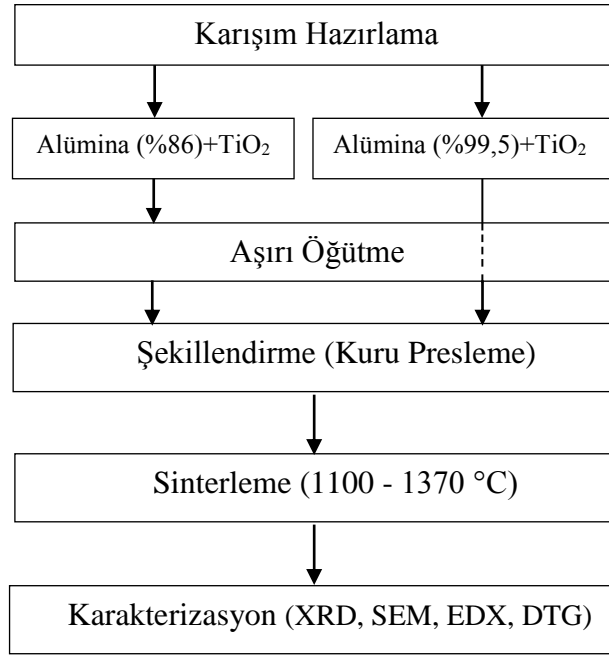
Üretilen alümina ve liç artığındaki  $Al_2O_3$  miktarları belirlenmiştir. 1 ton pirofillit cevheri için yapılan hesaplamalarda kavurma sonucu elde edilen alümina kazanımı %67,59 olarak bulunmuştur. Buna göre 1 ton pirofillit cevheri için 159,51 kg  $Al_2O_3$  elde edilebileceği hesaplanmıştır. Bununla birlikte, liç çözeltisine geçen alüminyum miktarı (%86,53) ve liç artığında kalan  $Al_2O_3$  miktarı da göz önüne alındığında  $Al_2O_3$  kazanımı %86,94 olarak ortaya çıkmaktadır. Buna göre, 1 ton pirofillit cevherinden HCl liçi sonucunda 205,19 kg  $Al_2O_3$  elde edilebileceği hesaplanmıştır. Başka bir deyişle, 1 ton alümina üretmek için 4,87 ton -bu çalışmada kullanılan- pirofillit cevherine ihtiyaç vardır.

#### 4.8. Alüminyum Titanat Üretimi

Alüminyum titanat üretimi için pirofillit cevherinden üretilen alümina, ticari alümina ve ticari rutil kullanılmıştır. Alüminyum titanat üretiminde ticari ve gerçek karışım üzerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ticari karışım, eşit stokiyometrik oranda ticari alümina ( $\alpha-Al_2O_3$ ) ve ticari rutil ( $TiO_2$ ) bileşenleri ile birlikte termal stabilize edici oksit olarak ağırlıkça %1  $SiO_2$ 'den oluşmaktadır. Gerçek karışım ise evaporasyon işlemiyle çöktürülen alüminyum klorür tuzunun 900 °C'de kavrulması sonucu elde edilen alümina (%86  $\gamma-Al_2O_3$ ) kullanılmıştır. Gerçek karışım, eşit molarlarda gerçek alümina (%86  $\gamma-Al_2O_3$ ) ve ticari rutil ( $TiO_2$ ) bileşenlerinden oluşmaktadır. Kullanılan tozların kimyasal bileşimi Çizelge 4.18'de alüminyum titanat üretim akım şeması ise Şekil 4.73'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Alüminyum titanat sentezinde kullanılan bileşenler ve kimyasal bileşimi

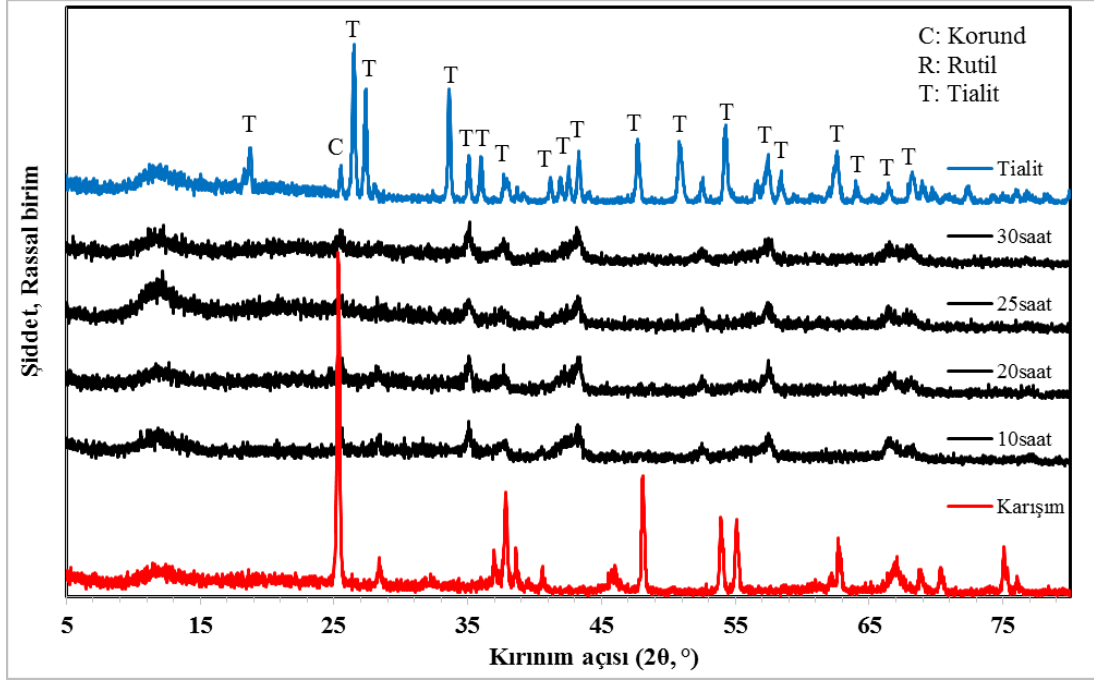
Alüminyum Titanat Bileşenleri	Kimyasal Bileşim, %					
	$Al_2O_3$	$K_2O$	$SiO_2$	$TiO_2$	$Fe_2O_3$	A.K., %
<b>Pirofillitten Üretilen Alümina</b>	86,1	3,03	0,99	0,01	0,80	6,40
<b>Ticari Alümina</b>	$\geq 99,5$	-	-	-	-	-
<b>Ticari Rutil</b>	-	-	-	$\geq 99$	-	$\leq 0,5$



Şekil 4.73. Alüminyum titanat üretim süreci

Gerçek karışımdan mekanik alaşımlama ile alüminyum titanat oluşturabilmek için karışım aşırı öğütülmüştür. Karışım, 400 devir/dakika değirmen hızında, ağırlıkça 20-30-50 Bilye-Cevher oranında ve 10-20-25-30 saat öğütme sürelerinde kuru olarak öğütülmüştür. Farklı bilye-cevher oranında ön öğütme çalışmaları sonucu elde edilen XRD analizine göre bilye-cevher oranı değişiminin piklerde bir değişime neden olmadığı saptanmıştır. XRD sonuçları ve öğütme verimliliği açısından 30 bilye-cevher oranında öğütmenin daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Öğütme çalışmaları farklı sürelerde (10-20-25-30 saat) gerçekleştirilmiş ve öğütme sonucu elde edilen karışımların XRD desenleri Şekil 4.74’de verilmiştir.

Şekil 4.74’deki XRD analizine göre gerçek karışımın aşırı öğütülmesi sonucu amorflaştığı ancak alüminyum titanat piklerinin oluşmadığı yani mekanik alaşımlama ile alüminyum titanat sentezinin gerçekleşmediği belirlenmiştir. Buna ek olarak 10 saat öğütme ile 30 saat öğütme arasında bir fark gözlenmemiştir. Bundan dolayı öğütme süresi 10 saat olarak tercih edilmiştir.



Şekil 4.74. Gerçek karışımın farklı sürelerde öğütme sonucu elde edilen XRD desenleri (400 devir/dakika değirmen hızında, B:C= 30)

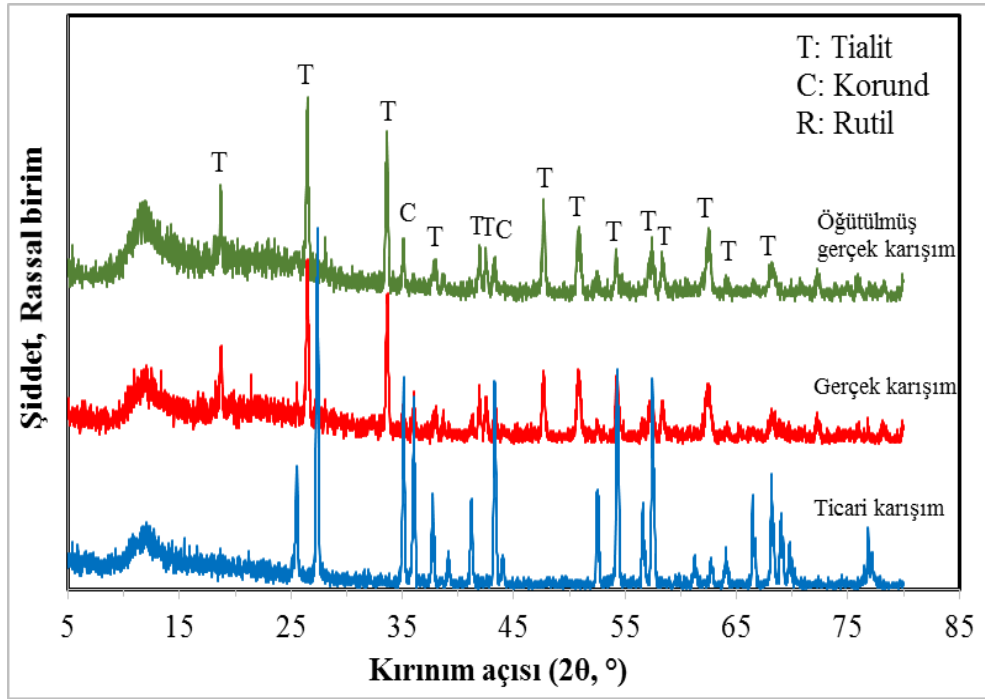
Öğütülmüş ve öğütülmemiş karışımlar el presinde şekillendirilmiş daha sonra gerçek ve ticari karışımların su soğutmalı tüp fırında (Şekil 3.10) sinterlenmiştir. Sinterleme, gerçek ve ticari karışımlar üzerinde farklı sıcaklıklarda (1100-1200-1250-1300-1350-1370 °C) 10 °C/dakika ısıtma hızında, 30 dakika boyunca yapılmıştır. Sinterlenmiş örneklerin XRD analizi sonuçlarına göre 1350 °C ve 1370 °C’de alüminyum titanat oluştuğu belirlenmiştir. Toz ve preslenmiş karışımların 1370 °C’de sinterlenmesi sonucu oluşan görüntüleri Şekil 4.75’de, XRD desenleri Şekil 4.76, Şekil 4.77 ve Şekil 4.78’de verilmiştir.

Şekil 4.75’de ticari ve öğütülmüş gerçek karışım, krem renge iken gerçek karışımın sarı renkte olduğu görülmektedir. Ayrıca öğütülmüş gerçek karışımdan oluşan peletin diğer karışımlara göre daha sağlam, yüzeyinde çatlak ve kırık olmadığı gözlenmiştir.



Ticari karışım Gerçek karışım Öğütülmüş gerçek karışım

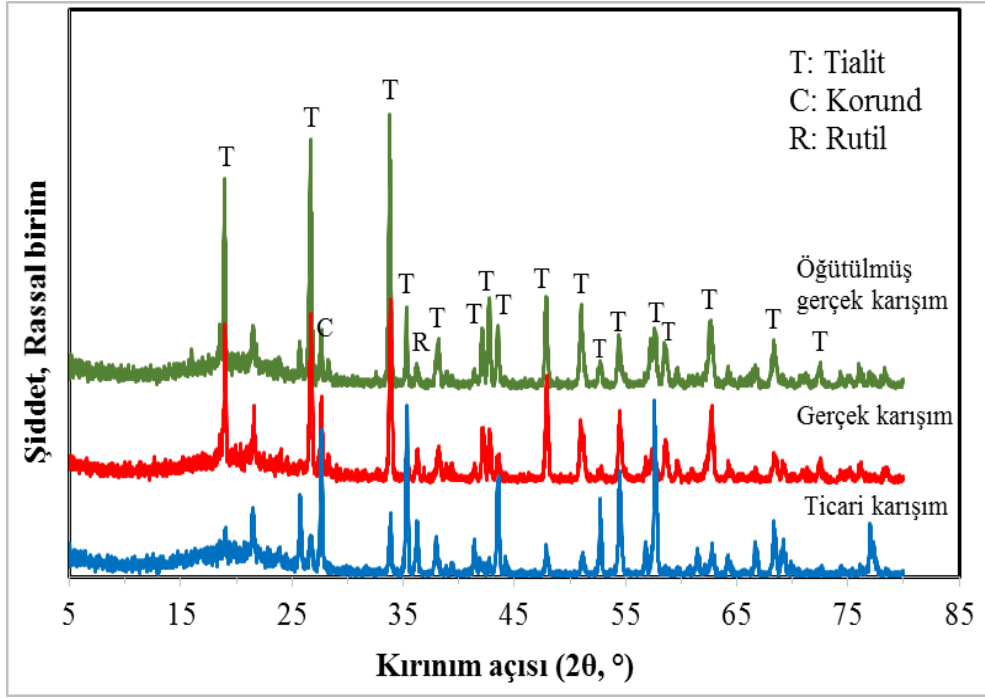
Şekil 4.75. Toz ve preslenmiş karışımların 1370 °C’de sinterlenmesi sonucu görüntüleri



Şekil 4.76. 1370 °C’de sinterlenen karışımların XRD desenleri

Şekil 4.76’da öğütülmüş gerçek karışımında, alüminyum titanat oluşumu gerçekleşmiş ve neredeyse tamamen alüminyum titanat pikleri gözlenmiştir. Öğütülmemiş gerçek karışımında alüminyum titanat pikleri çoğunlukta olup korund ve rutil pikleri çok az miktarda mevcuttur. Öğütülmüş gerçek karışım ile öğütülmemiş gerçek karışım piklerinin birbirine benzediği ancak öğütülmemiş gerçek karışım

alüminyum titanat pik şiddetlerinin daha düşük olduğu ve az miktarda korund ve rutil piklerinin mevcut olduğu görülmüştür. Ticari karışımda ise çoğunlukta korund ve rutil pikleri mevcut iken alüminyum titanat pikleri az miktardadır. Yani ticari karışımda düşük oranda alüminyum titanat oluşumu gerçekleşmiştir.



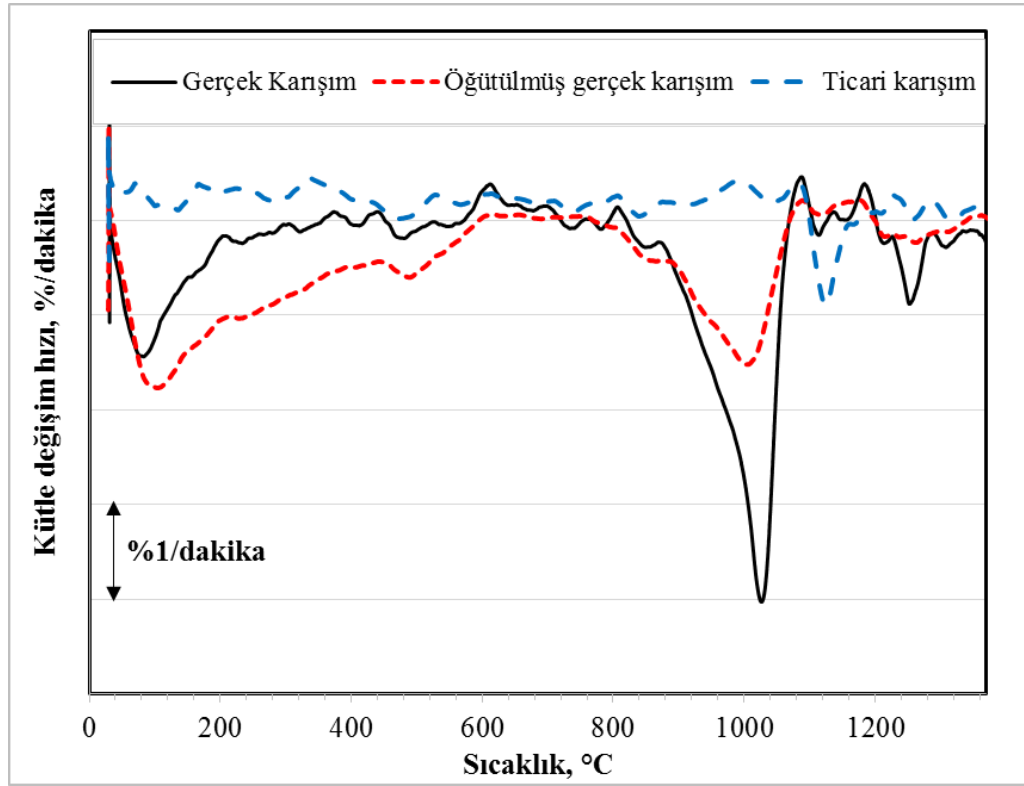
Şekil 4.77. Preslenmiş karışımın 1370 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen XRD desenleri

Şekil 4.77’de preslenmiş tüm karışımların sinterlenmesi sonucu alüminyum titanat oluştuğu ve pik şiddetlerinin ticari karışımda düşük gerçek karışımlarda yüksek olduğu gözlenmiştir.

Ticari toz karışımının sinterlenmesi sonucu alüminyum titanat oluşumu düşük iken preslenmiş ticari karışımın sinterlenmesi sonucu yüksek oranda alüminyum titanat oluşumu gerçekleşmiştir. Burada preslemenin etkisi açıkça görülmektedir.

Karışımların termal değişimi ve alüminyum titanat oluşum sıcaklıklarını tam olarak belirleyebilmek için DTG ve DSC analizleri yapılmış, Şekil 4.78 ve 4.79’da verilmiştir. Karışımların DTG eğrileri (Şekil 4.78) incelendiğinde gerçek karışımlarda 60 °C’den başlayıp 600 °C’de tamamlanan ve 800 °C’den başlayıp 1060 °C’de tamamlanan 2 farklı kütle kaybı bölgesi oluşmuştur. Gerçek karışımda 1060 °C’de dehidroksilasyon nedeniyle kütle kaybı gerçekleşirken 1060 °C’den

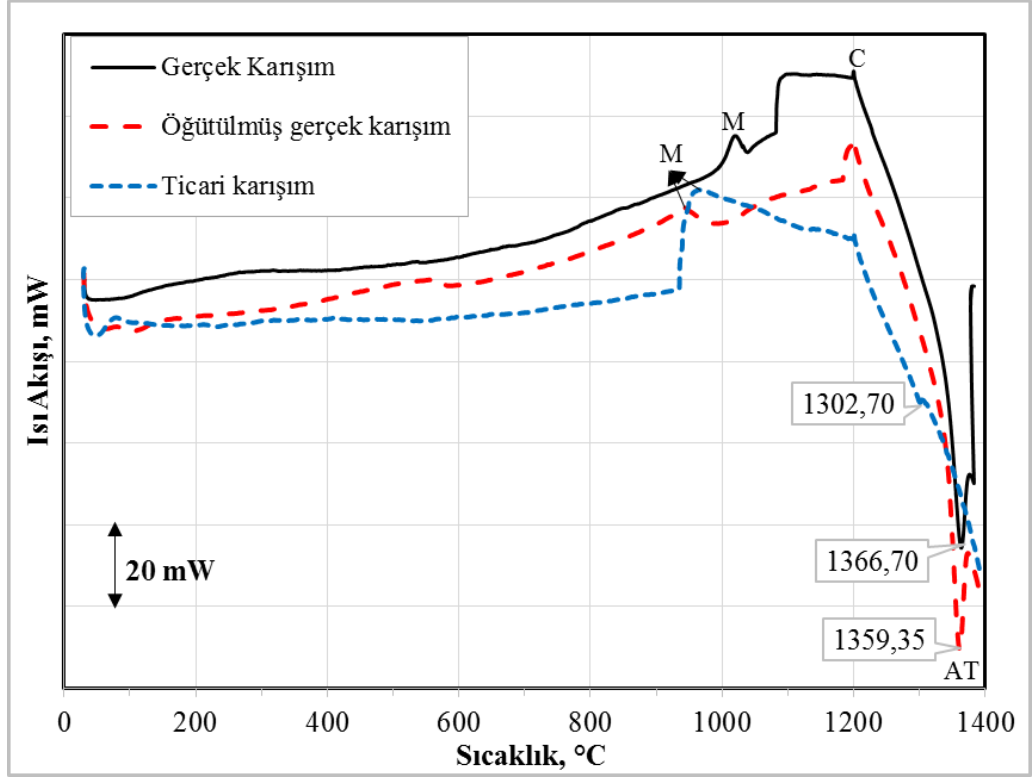
sonra öğütülmüş gerçek karışımda kütle değişimi gözlenmezken öğütülmemiş gerçek karışımda kütle kaybı hafifçe devam ettiği görülmüştür.



Şekil 4.78. Öğütülmemiş ve öğütülmüş karışımların DTG eğrileri

Öğütülmemiş ve öğütülmüş gerçek karışımda 800 ile 1060 °C arasında kütle değişim hızı, öğütülmemiş karışımda 1026 °C'de %-0,41/dakika, öğütülmüş karışımda kütle değişim 1008 °C'de %-0,15/dakika'dır. Öğütmenin etkisiyle kütle değişim hızı daha düşük sıcaklıklarda ve daha yavaş meydana gelmektedir.

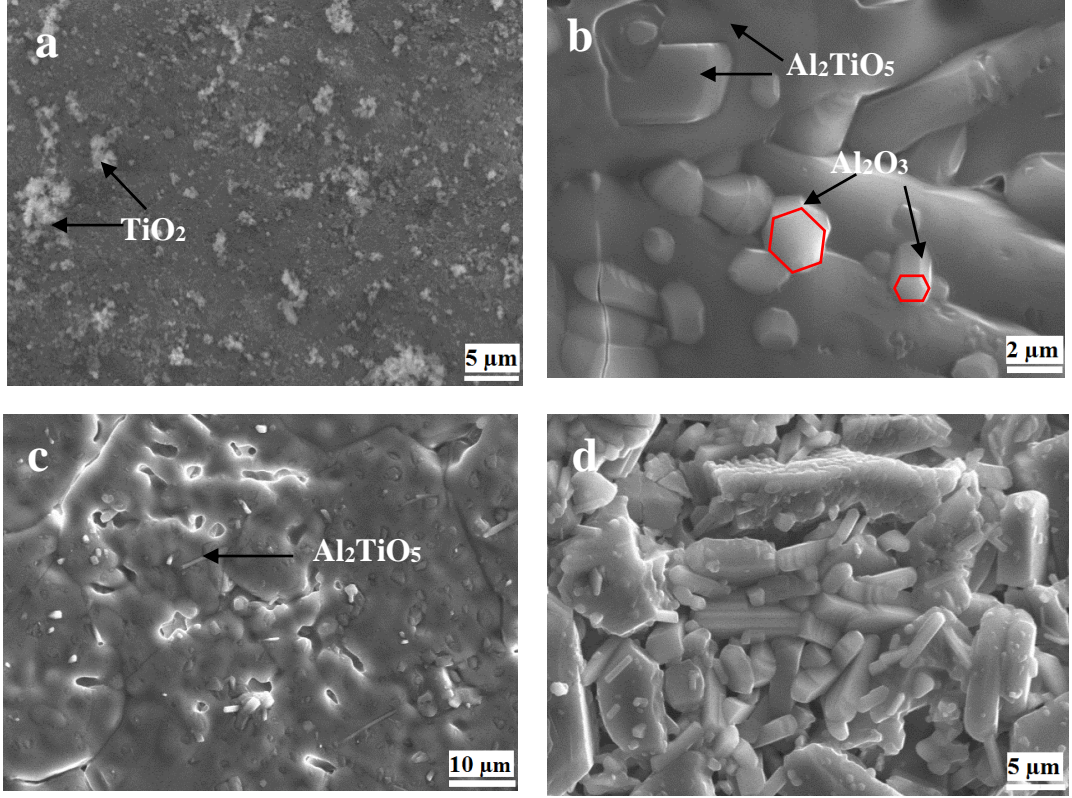
DSC analizine göre, öğütülmüş gerçek karışımda ekzotermik alüminyum titanat piki 1359 °C'de görülmüş iken öğütülmemiş gerçek karışımda 1367 °C'de görülmektedir. Öğütülmemiş ticari karışımda ise 1302 °C'de çok küçük alüminyum titanat piki görülmüştür. Mullit pikleri gerçek karışımda 1030 °C iken öğütülmüş gerçek karışımda 942 °C'de ticari karışımda ise 950 °C'de görülmüştür. Endotermik kristobalit pikleri ise tüm karışımlarda yaklaşık 1200 °C'de saptanmıştır.



Şekil 4.79. Öğütülmemiş ve öğütülmüş karışımların DSC eğrileri (M: mullit, C: Kristobalit, AT: Alüminyum titanat)

Sinterlenmemiş ve 1370 °C’de sinterlenmiş karışımların SEM resimleri Şekil 4.80’de verilmiştir. Alüminyum titanat yapısal olarak başlangıç malzemesinin kompozisyonuna göre birçok farklı formda oluşabilir. Örnek olarak çubuksu form (rod-like) ve düzensiz (irregular) form verilebilir (Park vd., 2003; Chen vd., 2007). Buna benzer olarak sıcaklık ve difüzyonun artışıyla birlikte alümina tanelerinin de büyüdüğü, hatta yüksek sinterleme sıcaklıklarında alüminanın anormal tane büyümesi gösterdiği bilinmektedir (Barsoum, 1997; Kalpakjian, 1997).

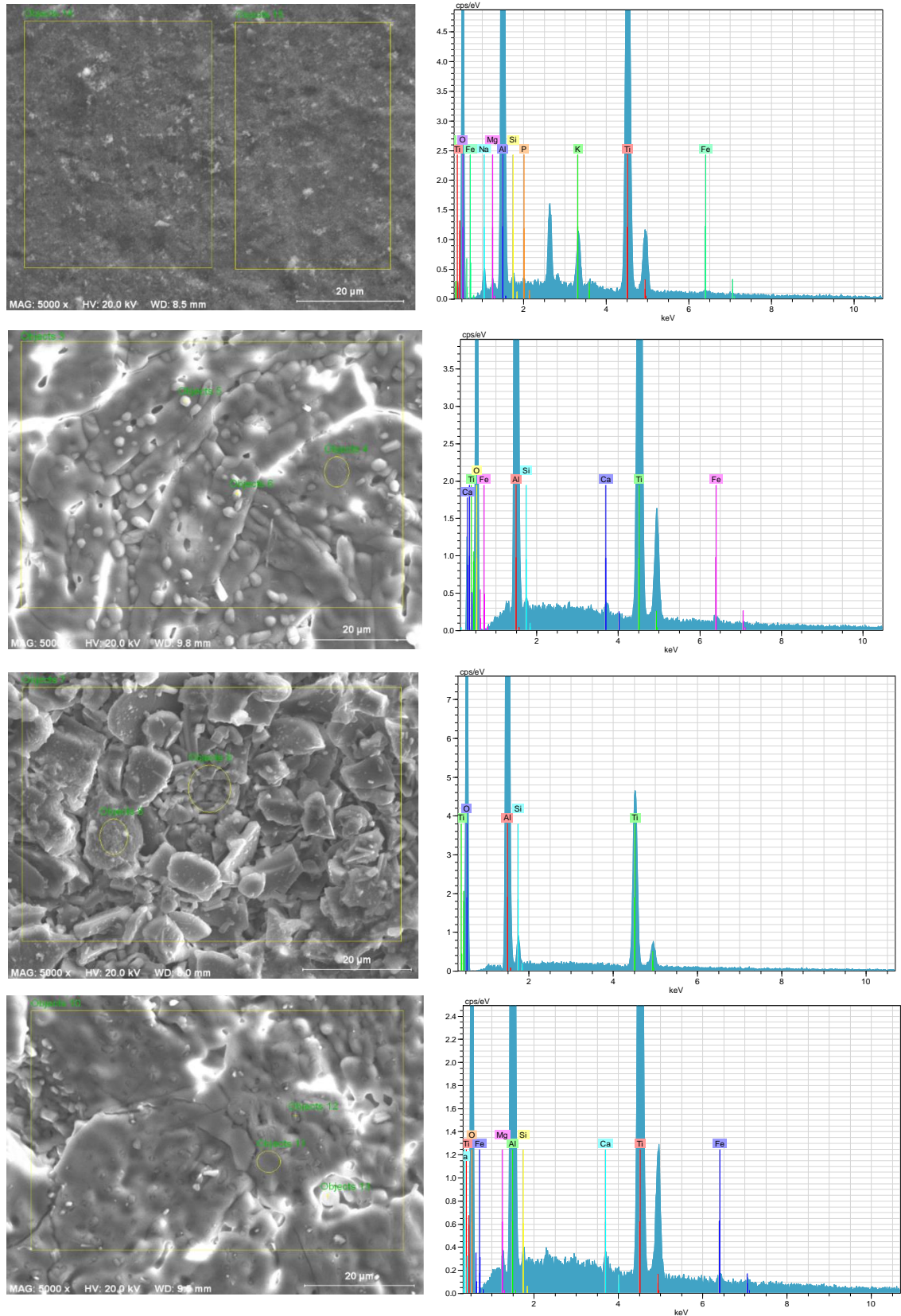
Şekil 4.80.a’daki SEM resminde pelet yüzeyinde tepkimeye girmemiş rutil, küçük topraklar halinde gözlenmiştir. Şekil 4.80.b’de sinterlenmiş gerçek karışımın SEM resminde, karakteristik hekzagonal kristal yapısı ve anormal tane büyümesi ile alümina dikkat çekmektedir. XRD analizinde de az miktarda alümina piklerinin varlığı tespit edilmiştir. Alüminyum titanatın çubuksu yapısı ve alüminanın anormal tane büyümesi sonucu çubuksu yapısını daha iyi ayırt edebilmek için çubuksu tanenin EDX analizi yapılmıştır. Çubuksu tanenin Al, Ti ve O elementlerinden oluştuğu yani alüminyum titanat olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.80. Sinterlenmemiş ve 1370 °C’de sinterlenmiş karışımların SEM resimleri (a: Sinterlenmemiş gerçek karışım b: Sinterlenmiş gerçek karışım, c: Öğütülmüş sinterlenmiş gerçek karışım, d: Sinterlenmiş ticari karışım)

Şekil 4.80.c’de tane büyümesi sonucunda çok fazla büyüyen anormal tanelerin içinde, taneler arasında ve tane sınırlarında yoğunluk başta olmak üzere malzeme özelliklerini olumsuz etkileyen poroziteler göze çarpmaktadır. Şekil 4.80.d, alüminanın hekzagonal kristal yapısı ve büyük oranda anormal tane büyümesi gözlenmiştir.

Alüminyum titanat veya farklı oluşum fazlarını belirleyebilmek için sinterlenmemiş ve 1370 °C’de sinterlenmiş karışımların SEM, EDX analizleri yapılmıştır (Şekil 4.81). Çizelge 4.19’da ise EDX analizleri sonucu normalize edilmiş kütle ve atomik oranları verilmiştir.



Şekil 4.81. Sinterlenmemiş ve 1370 °C’de sinterlenmiş karışımların SEM resimleri ve EDX analizi (a: Gerçek karışım, b: Sinterlenmiş gerçek karışım, c: Sinterlenmiş ticari karışım, d: Öğütülmüş sinterlenmiş gerçek karışım)

Çizelge 4.19. Sinterlenmemiş ve 1370 °C’de sinterlenmiş karışımların EDX analizi sonucu normalize edilmiş kütleli ve atomik oranları

Element	Gerçek karışım		Sinterlenmiş gerçek karışım		Sinterlenmiş öğütülmüş gerçek karışım		Sinterlenmiş ticari karışım	
	Kütleli (%)	Atomik (%)	Kütleli (%)	Atomik (%)	Kütleli (%)	Atomik (%)	Kütleli (%)	Atomik (%)
<b>Ti</b>	30,54	15,43	32,39	16,65	18,98	8,28	11,12	4,60
<b>Al</b>	28,83	25,86	30,78	28,08	25,42	19,69	28,48	20,91
<b>K</b>	1,88	1,17	-	-	-	-	-	-
<b>Fe</b>	0,74	0,32	0,96	0,42	0,56	0,21	-	-
<b>Na</b>	0,35	0,37	-	-	-	-	-	-
<b>Si</b>	0,10	0,09	0,12	0,10	0,02	0,01	0,58	0,41
<b>P</b>	0,03	0,03	-	-	-	-	-	-
<b>Mg</b>	0,01	0,01	-	-	-	-	-	-
<b>Ca</b>	-	-	0,24	0,15	0,10	0,05	-	-
<b>O</b>	37,51	56,73	35,50	54,60	54,93	71,75	59,83	74,08

Alüminyum titanat, stokiometrik olarak %29,67 Al, %26,37 Ti ve %43,96 O’den oluşmaktadır. Çizelge 4.19’da, stabilize edici oksit olarak; SiO<sub>2</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO kullanılması sonucu oksijen elementinin tüm karışımlarda normal değerden yüksek olduğu belirlenmiştir. Oksijen elementinin yükselmesi ile birlikte normalize kütleli ve atomik Al ve Ti oranlarının bir miktar düştüğü görülmüştür. Ancak gerçek karışımların sinterlenmesi sonucu elde edilen EDX değerleri ideal alüminyum titanat değerlerine yakın olduğu görülmüştür.

EDX analizlerinden genel olarak seçilen yüzeylerin kompozisyonlarının Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fazına ait olduğu, buna ek olarak çok azda olsa alümina ve rutil fazının var olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.81’de de anormal tane büyümesi gözlenmiş ve anormal büyüyen tanelerin içine hapsolmuş gözenekler görülmüştür. Bu gözenekli yapı, malzemenin yoğunluğunda bir düşüşe neden olmaktadır. Bu durum, oluşan Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fazından kaynaklanmaktadır. Oluşan Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fazı ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub>’nin termal genişleme katsayıları arasındaki farkın buna neden olduğu düşünülmektedir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>’in termal genişleme katsayıları sırasıyla  $8,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $-4,18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ve  $-3,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ’dir (Aneziris, 2007). Bu rakamlar dikkate alındığında TiO<sub>2</sub> ile Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>’in termal genişmesi uyum içerisinde olduğu halde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün termal genişleme katsayısının TiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>’e kıyasla çok yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> arasında termal gerilmeye neden olarak kırılmanın Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ara yüzeyi boyunca meydana gelmesine neden olmaktadır.

Bu eğilimi en aza indirmek için kullanılan başlangıç tozunun, kritik tane boyutuna küçültülmesi (1-2,5  $\mu\text{m}$ ),  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  seramiklerinin mekanik dayanımını artırdığı bilinmektedir (Ohya vd., 1983). Buna ek olarak  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  parçalanmasını engellemek için ise  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  veya  $\text{ZrO}_2$  gibi farklı katkı maddelerinin olumlu etkilerinin bulunduğu birçok araştırmacı tarafından kanıtlanmıştır (Zuharescu vd., 2003, Wei vd., 2011, Preda vd., 2000). Şekil 4.80.c ve Şekil 4.81.d'de mikroçatlakların ve gözeneklerin en az olduğu karışımın öğütülmüş sinterlenmiş gerçek karışım olması hem öğütmenin etkisini hem de stabilize edici oksit ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) varlığından kaynaklanmaktadır.

XRD, DSC ve SEM analizlerine göre alüminyum titanat oluşumunun en yüksek olduğu karışımın; 400 devir/dakika değirmen hızında 10 saat öğütülmüş, preslenmiş ve 1370 °C'de sinterlenmiş gerçek karışımın olduğu (öğütülmüş sinterlenmiş gerçek karışım) saptanmıştır. Ticari karışımda ise alüminyum titanata dönüşümün düşük olduğu bu durumun stabilize edici oksit miktarı ve öğütülmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Preslenmemiş tozlarda alüminyum titanat oluşumunun düşük olması preslemenin etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bir kil minerali olan pirofillit cevherinden alümina üretim olanaklarının ilk defa araştırıldığı bu tez çalışmasından çıkarılabilecek genel sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

1. Pütürge (Malatya) bölgesinde bulunan Şahantepe sahasından sağlanan pirofillit cevher örneğinin başlıca pirofillit, kuvars, kaolinit, disten/kyanit, muskovit, paragonit, topaz ve diyaspor minerallerinden oluştuğu ve ortalama olarak %23,60  $Al_2O_3$  içerdiği belirlenmiştir.
2. Farklı sıcaklıklarda kavrulmuş pirofillit cevherinin termal bozunma eğrileri, hidrate killerin karakteristik bozunma eğrisiyle uyumludur. Termal bozunmanın başlama ve gelişimi özellikle 500-800 °C sıcaklık aralığında meydana gelmektedir.
3. Pirofillit cevherinin aşırı öğütülmesiyle tüm minerallerin öğütme koşullarına bağlı olarak az veya çok amorflaşmaya uğradığı, pirofillit ve kaolinitin mekanik aktifleştirmeye daha duyarlı olduğu ve daha fazla aktifleştiği tespit edilmiştir. Cevherin önemli bir mineral bileşeni olan kuvarsın ise mekanik aktivasyona daha fazla direnç gösterdiği, zor aktifleştirilebilen bir mineral olduğu belirlenmiştir.
4. Pirofillit cevherinin kesikli liçi çalışmalarında; asit derişimi, sıcaklık, süre, çözelti-cevher oranı, cevher tane boyu gibi kritik liç değişkenleri araştırılmıştır. Uygun liç koşulları; HCl derişimi 4 M, liç sıcaklığı 108 °C, liç süresi 24 Saat, çözelti-cevher oranı 20 l/kg, tane boyu -0,5 mm, karıştırma hızı 600 devir/dakika olarak belirlenmiştir.
5. Tüvenan, kavrulmuş (800 °C) ve aşırı öğütülmüş (500 devir/dakika değirmen hızında, 20 dakika) cevherin kesikli liçi sonucu maksimum alüminyum kazanım değerleri sırasıyla %10,57, %33,63 ve %86,53 olarak bulunmuştur. Termal aktifleştirilmiş cevherden alüminyum kazanımının, mekanik aktifleştirilmiş cevherden düşük olmasının sebebi mineral tabakalarının yeterince açılmamış olmasıdır.
6. Aşırı öğütmenin alüminyum kazanımında çok önemli bir olumlu etki oluşturduğu belirlenmiştir. Belirli bir süre öğütmeye kadar pirofillitin amorflaşma derecesi, özgül yüzey alanı arttıkça, alüminyum kazanım değeri artmakta, dehidratasyon enerjisi ise azalmaktadır.

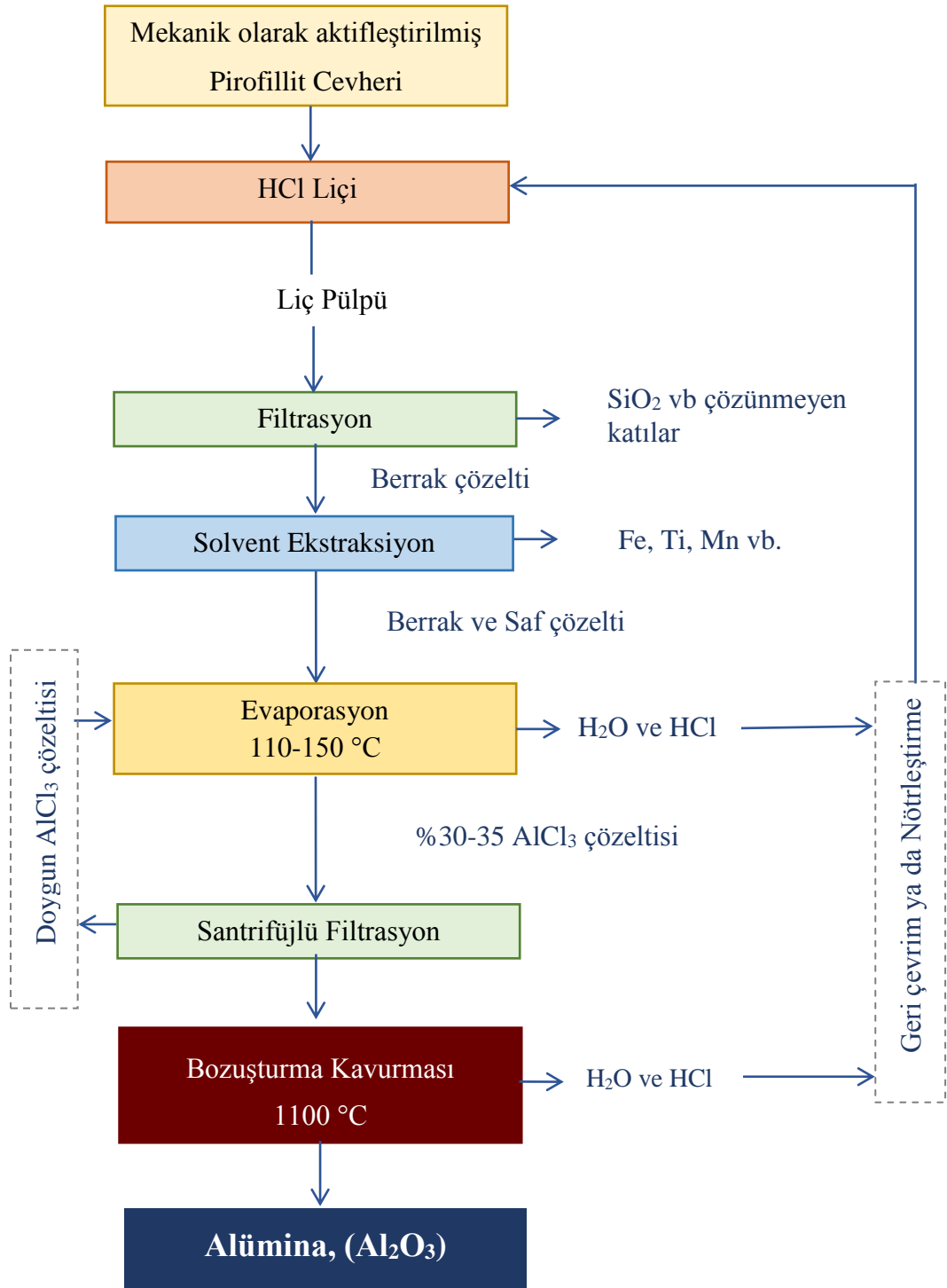
7. Liç artıklarında seçimli çözünmeye bağlı olarak SiO<sub>2</sub> tenörünün arttığı, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörünün azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca aşırı öğütülmüş cevherin liç artıklarında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğinin çok düşük seviyelere indiği (<%0,04) fark edilmiştir. Aşırı öğütlemeyle demirli mineraller de amorflaşmış ve asidik çözeltilerde çözünebilir duruma gelmiştir.
8. AlCl<sub>3</sub> çöktürme ve çöktürülmüş AlCl<sub>3</sub>'den termal bozuşturma işlem aşamaları uygulanıp kaba saflıkta bir son ürün alümina üretilmiştir. Aşırı öğütlemeyle aktifleştirilmiş cevherin liç çözeltisinden en yüksek %97,4 saflıkta bir alümina üretilmiştir.
9. Aşırı öğütülmüş (500 devir/dakika, 20 dakika) 1 ton pirofillit cevherinin 3 M HCl çözeltisinde, 5 l/kg çözelti-cevher oranında, 80 °C sıcaklıkta, 600 devir/dakika karıştırma hızında 46 saat boyunca sürekli liçi sonucu 205,19 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elde edilebileceği hesaplanmıştır. Başka bir deyişle, 1 ton alümina üretimi için 4,87 ton pirofillit cevheri işlemek gerekmektedir.
10. Alüminyum titanat üretimi için tez çalışmasında üretilen alümina, ticari alümina ve ticari rutil kullanılmıştır. Alüminyum titanat oluşumunun yüksek oranda gerçekleştiği karışımın; 400 devir/dakika değirmen hızında 10 saat öğütülmüş, preslenmiş ve 1370 °C'de sinterlenmiş karışımın olduğu saptanmıştır.
11. Sonuç olarak bu çalışmada, pirofillit cevherinin katma değeri daha yüksek alümina ve alüminyum titanat üretiminde kullanılabileceği gösterilmiştir. Bununla birlikte, pirofillit cevherinden alümina üretiminde mekanik aktifleştirmenin başarısı da ortaya konulmuştur.

## 5.2. Öneriler

Bu tezle elde edilen sonuçların başka çalışmalara ışık tutması bakımından aşağıdaki konuların göz önünde tutulabileceği ve belirtilen bazı konuların yeniden araştırılabileceği düşünülmektedir.

1. Termal aktivasyon, mekanik aktivasyona göre liç çözeltisine daha fazla silisyum geçmesine; mekanik aktivasyon ise, termal aktivasyona göre daha fazla demir geçmesine sebep olmuştur. Sonuçta her iki aktifleştirme yöntemiyle üretilen alüminaların saflığını düşüren bu iyonların çözeltiden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu tezde uygulanmayan solvent ekstraksiyon yöntemiyle çözelti saflaştırılmasının araştırmaya değer bir konu olacağı değerlendirilmektedir.

2. Bu tezde, laboratuvar koşullarında sadece daha güvenli olduğu için tercih edilen evaporasyon yöntemiyle yüklü liç çözeltilerinden  $AlCl_3$  tuzu çöktürülmüştür. Evaporasyon sonuç veren etkili bir yöntem olmakla birlikte, yüklü çözeltiden HCl buharı geçirerek  $AlCl_3$  tuzu çöktürme yönteminin incelemeye değer bir konu olacağı düşünülmektedir.
3. Bu çalışmada 900 °C sıcaklıkta kavurmayla üretilen alüminanın  $\gamma-Al_2O_3$  olması nedeniyle,  $\gamma-Al_2O_3$ 'nin doğrudan malzeme olarak ya da katkı maddesi olarak kullanıldığı malzemelerdeki davranışının araştırılmasının önemli olacağı düşünülmektedir.
4. Üretilen alüminadan alüminyum titanat gibi farklı ileri seramik malzemelerin (spinel, kordiyerit, mullit vb.) üretimi üzerine çalışmalar, alüminanın kullanım çeşitliliği ve katma değeri için önem arz etmektedir.
5. Pirofillit cevherlerinden alümina üretimi için aşağıdaki akım şeması önerilmiştir.



Şekil 5.1. Pirofillit cevherinden alümina üretimi için önerilen süreç iş akış şeması

## 6. KAYNAKLAR

- Ajemba, R. O., Onukwuli, O. D. (2012). Process optimization of sulphuric acid leaching of alumina from Nteje clay using central composite rotatable design. *International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering*, **3(5)**, 1-7.
- Al-Ajeel, A.W. A., 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.
- Al-Zahrani, A. A., 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.
- Ananthakumar, S., Jayasankar, M. and Warriar, K.G.K. (2006). Microstructural, mechanical and thermal characterisation of sol-gel derived aluminium titanate-mullite ceramic composites. *Acta Materialia*, **54**, 2965-2973.
- Aneziris, C.G., Scharfl, W., Ullrich, B. (2007). Microstructure Evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with Mg-PSZ and TiO<sub>2</sub> Additions. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 3191-3199.
- Anonim. (2018). <https://www.geni.com/people/Hans-Rudolf-Josif-Rudolf-fovich-Hermann>. (Erişim tarihi:15.05.2018).
- Anonim. (2018). <https://www.webmineral.com/>. (Erişim tarihi:18.05.2018).
- Aras A. (2003). *Koyulhisar sfalerit konsantresinin asidik ferrik klorürlü ortamda liç şartlarının belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Aras, A. ve Açıkgöz, F. (1992). *Malatya Pütürge ilçesi Taşmış köyü civarı AR-43321 no.lu pirofillit sahasına ait maden jeolojisi ve Pütürge Doğanyol ilçeleri civarı pirofillit prospeksiyon raporu*. MTA Malatya Bölge Müd. Derleme No. 413, 20s.
- Arenas, I.B. (2012). *Reactive Sintering of Aluminum Titanate, Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques*. Dr. Arunachalam Lakshmanan (Ed.), 610 p.
- Arcasoy, A. (1983). *Seramik Teknolojisi*. Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi Yayın no:1, s. 8-16.
- 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.
- Bacon, F. (1658). In: *Opuscula Varia Posthuma* by Rawley. See Shaw, P. *The Philosophical Works of the Hon. R. Boyle*. Ist Edition, Vol. 1, 1733, p. 149.
- Baláz, P., Kammel, R., Kuřnierová, M., Achimovičová, M. (1994a). Mechanochemical treatment as a new non-pollution method of metals recovery. In: Proc. Int. Conf. *Hydrometallurgy*, **94** pp. 209–218.
- Baláz, P., Kammel, R., Achimovičová, M. (1994b). Mechanochemical treatment of tetrahedrite as a new ecologically non-pollution way of metals recovery. *Metall*, **48**, pp. 217–220.

- Baláž, P. (1996). Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena. *Hydrometallurgy*, **40**, 359-368.
- Baláž, P. (2000). *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*, Amsterdam: Elsevier.
- Baláž, P. (2003). Mechanical activation in hydrometallurgy. *International Journal of Mineral Processing*, **72**, 341-354.
- Baláž, P. (2008). *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Berlin: Springer, p. 296.
- Baláž, P., Achimovičová, M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, H. M., Delogu, F., Dutková, E., Gaffet, E., Gotor, F.J., Kumar, R., Mitov, I., Rojac, T., Senna, M., Streletskii, A., Wieczorek-Ciurowa, K. (2013). Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*, **42**, 7571-7637.
- Barsoum, M.W. (1997). *Fundamentals of Ceramics*. Series in Materials Science and Engineering, New York, 624 p.
- Bazin, C. K. El-Ouassiti, Ouellet., V. (2007). Sequential leaching for the recovery of alumina from a Canadian clay. *Hydrometallurgy*, **88**, 196–201.
- Bertenev, G.M. and Razumovskaya I.V. (1969). Phonone conception of solid fracture. *Fizikochimiceskaja Mehanika Materialov*. **5**, 60–64.
- 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.
- Biangardi, S. and Pietsch, H. (1975). The treatment of sulphidic copper ores by the LM (Lurgi-Mitterberg) process. In: G.A. Davies, and J.B. Scuffhan (Eds.) *Symp. Hydrometallurgy*, Manchester, The Institution of Chemical Engineers Symposium Series No. 42.
- Birinci, M. (2002). *Pirofillit cevherinin zenginleştirme olanaklarının incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Birinci, M., Uysal, T., Erdemoğlu M., Porgalı, E., Barry, T.S. (2017). Acidic Leaching of Thermally Activated Pyrophyllite Ore From Pütürge (Malatya-Turkey) Deposit, *XVII Balkan Mineral Processing Congress*, Antalya.
- Biswas, R.K., Begum, D.A. (1998). Solvent extraction of Fe<sup>3+</sup> from chloride solution by D2EHPA in kerosene. *Hydrometallurgy*, **50**, 153-168.
- Boldyrev V.V. (1986). Mechanochemistry of inorganic solids, *Proc. Indian Nat. Sci. Acad.*, **52**, 400-417.
- Boldyrev, V.V., Tkáčová, K. (2000). Mechanochemistry of solids. *J. Mater. Synth. Process.*, **8**, 121-132.
- Bowden, F. and Yoffe, A. (1952). *Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids*. Cambridge University Press. Cambridge, 104 p.
- Bowden, F.P. and Tabor, D. (1958). *The Friction and Lubrication of Solids*. Clarendon Press, Cambridge, 133 p.

- Bozkaya, Ö., Yalçın H., Başıbüyük, Z., Bozkaya, G. (2007). Metamorphic-Hosted Pyrophyllite and Dickite Occurrences from the Hydrous Al-Silicate Deposits of the Malatya-Pütürge Region, Central Eastern Anatolia, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **55**, 423–442.
- Bozkaya, Ö., Yalçın H., Başıbüyük, Z. (2003). Pütürge (Malatya) Bölgesindeki Distenli Sulu Al- Silikat (Pirofillit-Kaolin) Yataklarının Minerolojisi ve Petrografisi. *XI. Ulusal Kil Sempozyumu*, s 47-58.
- Butyagin, P. Yu. (1973). Primary active centers in mechanochemical reactions. *Žurnal Vsesojuznogo Chimicëskogo obš'cestva D. Mendelejeva* 18, 90–95.
- Cama, J., Metz, V., Ganor, J. (2002). The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(22), 3913-3926.
- Cava, S., Tebcherani, S.M., Souza, I.A., Pianaro, S.A., Paskocimas, C.A., Longo, E., Varela J.A. (2007). Structural characterization of phase transition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders obtained by polymeric precursor method. *Materials Chemistry and Physics* **103**, 394–399.
- Çevikbaş, G. (2014). *Alüminyum Titanat/Spinel'in Radyasyon Karşısındaki Davranışının İncelenmesi ve Değerlendirilmesi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Chen, Chun-Hong, Awaji, H. (2007). Mechanical properties of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> Ceramics, *Key Engineering Materials*, Volume **336-338**, 1417- 1419.
- Çılgı, G. K. Çetişli H. (2009). Thermal decomposition kinetics of aluminum sulfate hydrate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **98**(3):855-861.
- Çimsa, A.Ş. (2017). *14.1 Sayılı tebliğ'e istinaden hazırlanmış ara dönem faaliyet raporu*.
- Çıtak E. (2014). *Alüminyum Titanat/YSZ Dental Seramiklerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.
- Ciullo P.A., Thompson C.S., (1994). *Industrial Minerals and Rocks, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Pyrophyllite*, D.D. Carr (Ed.), Littleton, CO pp. 815-826.
- Cohen, J., Mercier, H. (1976). Recovery of alumina from non-bauxite aluminum-bearing raw materials, Société Aluminium Pechiney. *Light Metals*, Wiley-VCH.
- Cornish, B.E. (1983). *Pyrophyllite in Industrial Minerals and Rocks*. Volume 2, AIME, Newyork.
- Cui, L., Cheng, F., Zhou, J. (2016). Preparation of high purity AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O crystals from coal mining waste based on iron (III) removal using undiluted ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, **167**, 45–54.
- Daniels, A. L., Muzenda E. (2012). Recovery of aluminium oxide from flint clay through H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leaching, *Proceedings of the World Congress on Engineering*, Vol III WCE, London.

- Danış, M. (1978). *Malatya ili-Pütürge ilçesi-Babik köyü çevresindeki pirofillit zuhurları*. MTA Malatya Bölge Müd. Derleme No. 18, s25.
- Dewey, J.L., Scott, C.E., Kane, J.F., Stratton, C.L., Rushing, J.C., Spoons, R.H. (1981). Alumina production by nitric acid extraction of clay. United States Patent No: 4.246.239.
- 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.
- Eisele, J.A., Bauer, D.J., Shanks, D.E. (1983). Bench-Scale studies to recover alumina from clay by a hydrochloric acid process. *Industrial&Engineering Chemistry Product Research and Development*, **22**, 105-110.
- EI-Shereafy, E., Abousekkina, M. M., Mashaly, A., EI-Ashry, M. (1998). Mechanism of thermal decomposition and  $\gamma$ -pyrolysis of aluminum nitrate nonahydrate ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **237**, 183-186.
- Erdem, E. ve Bingöl, A.F. (1997). Pütürge (Malatya) Masifi'ndeki gnaysların petrografik ve petrolojik özellikleri. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, Bildiriler Kitabı, 217-227.
- Erdemoğlu, M. (2009). Carbothermic reduction of mechanically activated celestite. *International Journal of Mineral Processing*, **92**, 144-152.
- Erdemoğlu, M., Birinci M., Uysal, T., Porgalı, E., Barry, T. S. (2017). Acid leaching performance of mechanically activated pyrophyllite ore for  $Al_2O_3$  extraction. 9. *International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying*, Slovakia.
- Erdemoğlu, M., Birinci M., Uysal, T., Porgalı, E., Yumuşak S. (2016). Characterization of mechanically activated pyrophyllite for  $Al_2O_3$  production by acid leaching process, *International Mineral Processing Symposium*, İstanbul.
- Erdemoğlu, M., Sarıkaya, M. (1999). Malatya-Pütürge pirofillit cevherinin flotasyonla zenginleştirilmesi. 3. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, syf 124-131, İzmir.
- Erdemoğlu, M., Sarıkaya, M. (2002). The effect of grinding on pyrophyllite flotation. *Minerals Engineering*, **15**(10), 723-725.
- Erseçen, N. (1989). *Türkiye'nin bilinen maden ve mineral kaynakları*. MTA Genel Müdürlüğü APK Dairesi, Yayın no: 185. Ankara.
- Evans B.W. ve Guggenheim, S. (1988). Talc, pyrophyllite, and related minerals, In: Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas). Reviews in Mineralogy, *Mineralogical Society of America*, Washington DC, v.19, pp. 225-294.
- Freudenberg, B. (1987). *Etude de la reaction à l'état solide:  $Al_2O_3+TiO_2 - Al_2TiO_5$* . Tesis Doctoral, École Polytechnique, Lausanne.
- Ganor, J., Mogollon, J.L., Lasaga, A. C. (1995). The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(6), 1037-1052.
- Geçkinli E., (1992). *İleri Teknoloji Malzemeleri*. İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.

- Georgiou, D., Papangelakis, V.G. (1998). Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics. *Hydrometallurgy*, **49**(1-2), 23–46.
- Göktaş, M. (2013). *Mermer sanayi atıklarından yapay kalsiyum silikat üretiminde aşırı öğütmenin etkilerinin seramik malzemeler üzerinde araştırılması*. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Göncüoğlu, M.C. (1997). Distribution of Lower Paleozoic rocks in the Alpine terranes of Turkey: Paleogeographic constraints”, In: Early Paleozoic Evolution in NW Gondwana. *Turkish Assoc. Petrol. Geol. Spec. Publ.* **3**, 13-23.
- Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 2*. Heidelberg, Germany: Wiley-VCH.
- Habashi, F. (1999). *Textbook of Hydrometallurgy* (İkinci baskı). Quebec, Kanada: Metallurgie Extractive Quebec.
- Habashi, F. (2017). Alumina from Silicates, *The International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium*, Volume **17**.
- Habashi, F., Erdemoğlu, M. (1995). Hidrometalurjide çöktürme. *Madencilik Dergisi*, **3**, 45-58.
- Hartman, M., Trnka, O., Šolcová, O. (2005). Thermal decomposition of aluminum chloride hexahydrate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**(17), 6591-6598.
- Hosseini, S.A., Niaei, A., Salari, D. (2011). Production of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Kaolin. *Open Journal of Physical Chemistry*, **1**, 23-27.
- Huertas, F.J., Chou, L., Wollast, R. (1998). Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part I. Surface speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**(3), 417-431.
- Huertas, F.J., Chou, L., Wollast, R. (1999). Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(19/20), 3261–3275.
- Hurlbut, C.S. (1952). *Dana's Manuel of Mineralogy*. Sixteenth Edition, John Wiley & Sons, s. 530.
- Ivanov, V.V., Kirik, S.D., Shubin, A.A., Blokhina, I.A., Denisov, V. M., Irtugo, L.A. (2013). Thermolysis of acidic aluminum chloride solution and its products. *Ceramics International*, **39**, 3843-3848.
- Juhász, A.Z. (1974). Mechanochemische Aktivierung von Silikatmineralen durch Trocken-Feinmahlen. *Aufbereitungs-Technik*, **10**, 558–562.
- Juhász, A.Z. and Kolláth, B. (1993). Mechanochemical reactions of OH-containing crystals. *Acta Chimica Hungarica-Models in Chemistry*, **130**, 725–735.
- Juhász, Z. (1985). Mechanochemische Erscheinungen beim Feinmahlen von Tonmineralen. *Sprechsall*, **118**, 110–117.
- Juhász, Z.A. (1998a). Colloid–chemical aspects of mechanical activation. *Particulate Science and Technology*, **16** (2), 145–161.

- Kalpajian, S. (1997). *Manufacturing Processes for Engineering Materials*. USA.
- Kittrick, J.A. (1969). Soil Minerals in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system and a theory of their formation. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 157-167.
- Komadel, P., Bujdak, J., Madejova, J., Sucha, V., Elsass, F. (1996). Effect of non-swelling layers on the dissolution of reduced-charge Montmorillonite in hydrochloric acid. *Clay Minerals*, **31**, 333-345.
- Krauskopf, K. B., Bird, D.K. (1995). *Introduction to Geochemistry*, Third Edition. McGraw-Hill, Inc. New York.
- Lang, S., Fillmore, C&Maxwell, L. (1952). The System Berillia-Alumina-Titania: Phase Relations and General Physical Properties of Three Components Porcelains. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **48** [4] 301-321.
- Li, G., Zeng, J.H., Luo, M., Liu, M., Jiang, T., Qiu, G. (2014). Thermal transformation of pyrophyllite and alkali dissolution behavior of silicon. *Applied Clay Science*, **99**, 282–288.
- Malatya Valiliği İl Çevre ve Şehircilik Müdürlüğü, *Malatya İl Çevre Durum Raporu*, 2011.
- Marumo, K. (1989). Genesis of kaolin minerals and pyrophyllite in kuroko deposits of Japan: Implications for the origins of the hydrothermal fluids from mineralogical and stable isotope data. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **53**, 2915-2924.
- McSweene, Gerald B., (1984). *Thermal decomposition of aluminum chloride hexahydrate*. Patent No: CA1172427.
- Meléndez-Martínez, J.J., Jiménez-Melendo, M., Domínguez- Rodríguez, A. ve Wötting, G. (2001). High temperature mechanical behavior of aluminium titanate-mullite composites, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 63-70.
- Mellor, J.W., (1927). *A comprehensive treatise on inorganic chemistry*. Vol. 16, Longmans, London, 498 p.
- Mishra, R.K., Rout, P.C., Sarangi, K., Nathsarma, K.C. (2011). Solvent extraction of Fe(III) from the chloride leach liquor of low grade iron ore tailings using Aliquat 336. *Hydrometallurgy*, **108**, 93-99.
- Miller, J., Irgens, A. (1979). *Alumina Production By the Pedersen Process: History and Future*. In: Peterson, W.S. (Ed.), *Light Metals*, Wiley-VCH, pp. 977–982.
- Mukhopadhyay, T.K., Ghatak, S., Maiti, H.S. (2010). Pyrophyllite as raw material for ceramic applications in the perspective of its pyro-chemical properties, *Ceramics International* **36**, 909–916.
- Mullov, V. and Lodeščjikov, V.V. (1979). Experience with planetary mills for processing of sulfide minerals. *Izvestija SO AN SSSR* 3, 71–73 (in Russian).
- Mutlu, H.S., Erdemoğlu, M. (2007). Effects of pyrophyllite on the properties of whiteware ceramics. *Proceedings of XII. Balkan Mineral Processing Congress*, 397-404, Delphi, Yunanistan.

- Oelkers, E.H., Schott, J. (2001). An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1219–1231.
- Ohya Y., K. Hamano ve Z. Nakagawa, (1983). Crack Healing and Bending Strength of Aluminum Titanate Ceramics at High Temperature. *Journal of The American Ceramic Society*, 91(6) 289.
- Önal, G., (1985). *Cevher Hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri*, (II. baskı), İTÜ Maden Fakültesi, Maçka.
- Öner, F., Taş, A. (2013). Geochemistry, Mineralogy and Genesis of Pyrophyllite Deposits in the Pütürge Region (Malatya, Eastern Turkey). *Geochemistry International*, Vol. **51**, No. 2, pp. 140–154.
- Ostwald, W. (1887). *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. 2. Auflage, 2. Band, Engelmann, Leipzig, 616 p.
- Özdemir, M., Çetişli, H. (2005). Extraction kinetics of alunite in sulphuric acid and hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, **76**, 217-224.
- Park, K.Y., Jeong, J. (1996). Manufacture of low-soda alumina from clay, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, **35**(11), 4379-4385.
- Park, S.Y. ve Jung, S.W., (2003). The Effect of Starting Powder on The Microstructure Development of Alumina–Aluminum Titanate Composites, *Ceramics International*, **29**:707–712.
- Parker, L.H. (1914). Reactions by trituration. *Journal of the Chemical Society*, **105**, 1504–1516.
- Pentrak, M., Madejova, J., Komadel, P. (2010). Effect of chemical composition and swelling on acid dissolution of 2:1 clay minerals. *Philosophical Magazine*, 90(17–18), 2387–2397.
- Pérez-Rodríguez, J. L., Madrid Sánchez Del Villar, L. M., Sánchez-Soto, P.J. (1988). Effects of dry grinding on pyrophyllite. *Clay Minerals*, **23**, 399-410.
- Pierce, T. (1928). *Mechanochemistry and the colloid mill including the practical applications of fine dispersion*. Chemical Catalog Company, New York, 191 p.
- Pourghahramani, P., Forsberg, E. (2006). Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening. *International Journal of Mineral Processing*, **79**, 106-119.
- Pourghahramani, P., Forsberg, E. (2007). Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate. *International Journal of Mineral Processing*, **82**, 96-105.
- Preda, M., Ianculescu, A., Crisana, M., Jitianua, A., Crisana, D., Zaharescu, M., (2000). Reaction mechanisms of tialite formation in the presence of mineralizers, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 2, 563-568.

- Plyusnina, I. I. (1977). *Infrared Spectra of Minerals*. Moscow State University, Moscow.
- Redlich, O., Jiarch, C.C., Adams, J.F., Sharp, F.H., Holt, E.C., Taylor, J.E. (1946). Extraction of alumina from clay. *Industrial and Engineering Chemistry*, **38**(11), 1181-1187.
- Reh L., Plass, L., Marchessaux, P. (1978). Process for the thermal decomposition of aluminum chloride hexahydrate to obtain alumina. United States Patent No: 4.107.281.
- Saçlı, M. (2010). *Alüminyum titanat katkılı porselenlerin üretilmesi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Saldi, G.D., Köhler, S.J., Marty, N., Oelkers, E.H. (2007). Dissolution rates of talc as a function of solution composition, pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 3446–3457.
- Sánchez-Soto, P.J., Pérez-Rodríguez, J.L. (1989). Thermal analysis of pyrophyllite transformations. *Thermochimica Acta*, **138**, 267 – 276.
- Sawyer, D.L. Jr., Turner, T.L. (1985). *Pressure leaching alumina from raw kaolinitic clay using hydrochloric acid*. ABD The Bureau of Mines, Report of Investigations No 8978, pp.18.
- Schott, J., Oelkers, E. H. (1995). Dissolution and crystallization rates of silicate minerals as a function of chemical affinity. *Pure and Applied Chemistry*, **67**(6), 903-910.
- Şener, M. (2012). *Jipsin (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) ısı davranışına mekanik aktivasyonun etkisi*. Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Shemi, A., Ndlovu, S., Sibanda, V., vanDyk, 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.
- Singh, R., Singh, L., Singh, S. V. (2015). Beneficiation of iron and aluminium oxides from fly ash at lab scale, *International Journal of Mineral Processing*, **145**, 32–37.
- Smekal, A. (1942). Ritzvorgang und molekulare Festigkeit. *Naturwissenschaften*, **30**, 224–225.
- Sokolova, T.A. (2013). Decomposition of Clay Minerals in Model Experiments and in Soils: Possible Mechanisms, Rates, and Diagnostics (Analysis of Literature). *Eurasian Soil Science*, **46**(2), 182–197.
- Sobhani, M., Rezai, H.R., Naghizadeh, R., (2008). Sol–gel synthesis of aluminum titanate (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) nano-particles. *Journal of Materials Processing Technology*, **206**, 282–285.
- Steudel, A., Batenburg, L.F., Fischer, H.R., Weidler, P.G., Emmerich, K. (2009a). Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. *Applied Clay Science*, **44**, 95–104.
- Steudel, A., Batenburg, L.F., Fischer, H.R., Weidler, P.G., Emmerich, K. (2009b). Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Applied Clay Science*, **44**, 105–115.

- Tang, A., Su, L., Li, C.H., Wei, W. (2010). Effect of mechanical activation on acid leaching of kaolin residue. *Applied Clay Science*, **48**, 296-299.
- Telek, E., (1979). *Malatya-Pütürge MTA ruhsatlı pirofillit sahaları etüd raporu*. MTA Malatya Bölge Müdürlüğü, Der. No. 263, 15s.
- 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 European Ceramic Society*, **23**(8), 1277-1282.
- Terakado, Y. ve Fujitani, T. (1998). Behavior of the rare earth elements and other trace elements during interactions between acidic hydrothermal solutions and silicic volcanic rocks, southwestern Japan. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **62**, 1903-1917.
- Tkáčová, K., Baláž, P., Mišura, B., Vigdergauz, V.E., Chanturiya, V.A. (1993). Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate. *Hydrometallurgy*, **33**, 291-300.
- Tromans, D., Meech, J.A., (1999). Enhanced dissolution of minerals: microtopography and mechanical activation. *Minerals Engineering*, **12**, 609-625.
- USGS, *Minerals Yearbook*, <http://minerals.usgs.gov/minerals> (Erişim tarihi: 18.10.2017).
- Uygun, A., Solakoğlu, E. (2002). Malatya Pütürge Masifindeki pirofillit yataklarının jeolojisi ve kökeni. *MTA Dergisi*, **123-124**, 13-19.
- Wang, Y., Forssberg, E., (2007). Enhancement of energy efficiency for mechanical production of fine and ultra-fine particles in comminution. *China Particuology*, **5**, 193-201.
- Warris C.J., McCormick, P. G. (1997). Mechanochemical processing of refractory pyrite. *Minerals Engineering*, **10**, 1119-1125.
- Wei, H., Yu, L., Wang, Z., Bu, J. And Ma, S. ve Wang, Y. (2011). Improvement in the Thermal Shock Resistance of Zirconia Ceramic by the Addition of Aluminum Titanate, *Advanced Materials Research*, Volumes **194-196**, 1724-1727.
- Welham N.J., Llewellyn, D.J. (1998). Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite. *Minerals Engineering*, **11**, 827-841.
- Welham, N.J. (2001). Enhanced dissolution of tantalite/columbite following milling. *International Journal of Mineral Processing*, **61**, 145-154.
- Welham, N.J. (2002). Activation of the carbothermic reduction of manganese ore. *International Journal of Mineral Processing*, **67**, 187-198.
- Wohlfrohm, H., Moya T. S., Pena P. (1990). Effect of ZrSiO<sub>4</sub> and MgO Additions on Reaction Sintering and Properties of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> Based Materials. *Journal Material Science* **25**, 3753-3764.
- World Aluminium (2017). <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production>. Erişim Tarihi: 16 Mart 2017.
- Yao, Z.T., Xia, M.S., Sarker, P.K., Chen, T. (2014). A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China, *Fuel*, **120**, 74-85.

- Yazgan, (1987). *Malatya güneydoğusunun jeolojisi ve Doğu Torosların jeodinamik evrimi*. MTA Rap. No: 2268, 178s.
- Yılmaz, H., Aras, A. ve Ağrılı, H. (1993). *Taşmış-Pütürge (Malatya) pirofillit yatağı maden jeolojisi*. MTA Rap. No: 9598, 22 s.
- Yoleva, A., Hristov, V., Djambazov, S. (2009). Aluminum Titanate Ceramic with Mullite Addition, *Ceramics-Silikáty*, **53**(1), 20-24.
- Zaharescu, M., Crisan, M., Preda, M., Fruth, V., Preda, S. (2003). Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-Based Ceramics Obtained by Hydrothermal Process. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **5**, 1411–1416.
- Zhang Z., Wang L. (1998). X-ray powder diffraction analysis on characteristics of heating phase transformation of pyrophyllite, *J. Chinese Ceram Soc.* **26**:618-629.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Turan UYSAL

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Suluova-Amasya, 1987

**Adres:** İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Malatya

**E-Posta:** turan.uyisal@inonu.edu.tr

**Lisans:** İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü

**Yüksek Lisans :** İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü

**Mesleki Deneyim:** 2010'dan itibaren İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

1. Erdemoğlu Murat, Birinci Mustafa, **Uysal Turan**, *Kil minerallerinden aümina üretimi: Güncel Değerlendirmeler. Politeknik Dergisi*, (2018).
2. Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal T., Porgalı E., *Mechanical activation of pyrophyllite ore for aluminum extraction by acidic leaching*, **Journal of Materials Science**, (2018).
3. **Uysal Turan**, Birinci Mustafa, Porgalı Esra, Erdemoğlu Murat, *Effects of Intensive Milling on The Structural Characteristics of Pyrophyllite Ore*, **18. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi**, İstanbul, (2016).
4. Erdemoğlu M., Birinci M., **Uysal T.**, Porgalı E., Yumuşak S., *Characterisation of mechanically activated pyrophyllite for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production by acid leaching*, **15. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu**, İstanbul, (2016).
5. Erdemoğlu M., Birinci M., **Uysal T.**, Porgalı E., Barry T. S., *Acid leaching performance of mechanically activated pyrophyllite ore for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraction*, **9th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying**, Kosice-Slovakya, (2017).
6. Birinci M., **Uysal T.**, Erdemoğlu M., Porgalı E., Barry T. S., *Acidic Leaching of Thermally Activated Pyrophyllite Ore From Pütürge (Malatya-Turkey) Deposit*. **17. Balkan Mineral Processing Congress**, Antalya, (2017).
7. **Uysal T.**, Birinci M., Erdemoğlu M., *Processing of Pyrophyllite Ores of Turkey for Various Usage Alternatives. International Congress on Engineering and Technology Science*, Afyonkarahisar, (2017).
8. Erdemoğlu M., Birinci M., **Uysal T.**, Barry T. S., *Processing of Pyrophyllite Ore by Acid Leaching Method for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> production*, **16. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu**, Antalya, (2018).