

Kil Minerallerinden Alümina Üretimi: Güncel Değerlendirmeler

Derleme Makalesi / Review Article

Murat ERDEMOĞLU, Mustafa BİRİNCİ, Turan UYSAL*

İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 44280 Malatya, Türkiye

(Geliş/Received : 12.04.2017 ; Kabul/Accepted : 28.10.2017)

ÖZ

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 hammadde kaynağı olarak boksitin kullanıldığı 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. Doğada bol ve yaygın 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 kil mineralleri alümina üretimine en elverişli boksit dışı kaynak olarak görülmektedir.

Killerden alümina üretimi amacıyla geliştirilmiş ve genel kabul görmüş bazı süreçler bulunmaktadır. Bunlar arasında özellikle "Asit Liç Süreci" daha fazla ön plana çıktığı, bazı üsünlüklerinden dolayı alümina üretiminde daha etkin bir yöntem olarak uygulanabileceği konusunda bir fikir birliği olduğu görülmektedir. Bununla birlikte süreç koşulları ve süreç işlem kademeleri üzerinde birtakım değişikliklere gidildiği, bazı modifikasyonların denendiği güncel çalışmalara rastlanılmaktadır. Killerden alümina üretimi konusunda yapılmış olan çalışmaların ve güncel araştırma bulgularının derlenmesiyle hazırlanan bu çalışmanın amacı, başta alümina endüstrisi ve paydaşları olmak üzere ilgili araştırmacılara bilgi vermek, bu alanda yapılan bilimsel çalışmalara katkı sunmaktır.

Anahtar Kelimeler: Alümina, kil mineralleri, pirofillit, asidik liçing, mekanik aktivasyon.

Alumina Production from Clay Minerals: Current Reviews

ABSTRACT

Alumina (Al_2O_3), which is a very important material due to its superior physical and technological properties, is widely used in industry and almost all of alumina is obtained from Bayer process using bauxite as a raw material. However, some technical and economical handicaps of alumina production with Bayer process (such as limited or non availability of bauxite reserves in some countries, reduction of high grade bauxite deposits, growing alumina demand for industry etc.) require alternative raw material sources and methods to produce alumina. Therefore, investigations on the alumina production from non-bauxite sources is one of the current studies in related literature as well. Clay minerals are considered to be the best available source of non-bauxite raw material for alumina production. Because clay minerals are abundant and common in the earth crust, they have relatively high grade of aluminum, when compared to other sources, clay mining is easier and require simpler preparation and enrichment processes. There are various processes developed to produce alumina from clays, but among them "Acid Leaching Process" has become well-known method that could be practiced as a more effective method in alumina production due to some advantages. Moreover, it is seen that there is a consensus on Acid Leaching Process. Besides, there are current studies investigating several technical modifications and improvements on the process steps. The aim of this study prepared by reviewing the studies obtained from literature and current experimental results on production of alumina from clays is to give information particularly to alumina industry and stakeholders and related researchers, and to contribute to scientific studies on this topic.

Keywords: Alumina, clay minerals, pyrophyllite, acidic leaching, mechanical activation

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Alüminyum (Al) modern dünyanın en çok ihtiyaç duyduğu metallere arasındadır. Yeni gelişen teknolojilerin de katkısıyla kullanım çeşitliliği ve miktarı giderek artan alüminyumun önümüzdeki yüzyılda da önemini

koruyacağı tahmin edilmektedir. Bununla birlikte üstün teknik özellikleri sayesinde en az alüminyum kadar değerli olan alümina; aşındırıcılar, biyo-medikal malzemeler, boya, dolgu maddesi, katalizör, refrakter malzeme, saflaştırma sistemi, yalıtım malzemesi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Dünya toplam alümina üretimi 2005 yılında 64.667.000 ton iken 2015'de

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : turan.uyosal@inonu.edu.tr

yaklaşık iki kat artış göstererek 115.247.000 ton olarak gerçekleşmiştir [1].

Alümina ve alüminyum üretimi için yalnızca boksit cevherlerinin işlenmesine uygun bir yöntem olan Bayer prosesi çok uzun yıllardır başarıyla uygulanmaktadır. Bunun yanında, boksit kaynakları az olan, hiç olmayan ve/veya olup da Bayer prosesine uygun özelliklerde olmayan ülkelerde alümina ve alüminyum üretimi büyük ölçüde ithalatla karşılanmaktadır. Bayer prosesi sürecinde oluşan “kırmızı çamurun” depolanması zorunluluğu ve çevre için oluşturmuş olduğu potansiyel tehlikeler de, boksit dışı kaynak arayışlarının bir diğer önemli nedeni olmaktadır [2]. Dünya boksit rezervleri ile alüminyum üreticisi ülkeler karşılaştırıldığında oldukça ilginç bir istatistik sonuçla karşılaşıldığı görülmektedir. Buna göre alüminyum üretiminde önde gelen ülkelerin çoğu boksit rezervi bakımından son sıralarda yer almaktadır [3]. Boksit kaynakları yeterli olan ülkelerin bile, boksitten alüminyum üretiminde enerji maliyetlerini düşürmek [4], hatta boksit dışı kaynaklardan daha az enerji harcayarak alümina ve alüminyum üretimi arayışları içerisinde oldukları görülmektedir. Örneğin hiç boksit rezervi olmamasına rağmen Kanada, neredeyse tamamı ithal cevhere dayalı olarak alüminyum üretmektedir. Aynı zamanda 2004 yılında Laval Üniversitesinde (Quebec City, Kanada) geliştirilen asitlerle liç yöntemiyle, Kanada’da özel bir şirketin

alüminyum içeren killerden günde yaklaşık 1 ton yüksek saflıkta alümina üretimi yaptığı bilinmektedir [5].

Boksit dışı kaynaklar olarak yer kabuğunda hemen her coğrafyada sıkça rastlanabilen kömür şeylleri [6], alunit [7], nefelinli siyenit [8], kyanit, andalusit, sillimanit, ayrıca termik santral artığı uçucu külleri [9-12] ve özellikle kil yatakları dikkat çekmektedir. 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 çözeltilisiyle liç yöntemlerinden birisi tercih edilmektedir. Çizelge 1’de bu yöntemlerin bir karşılaştırılması yapılmaktadır.

Alümina üretim süreçlerinden sinterleme süreci, toz halindeki malzeme ile kireç ve/veya soda, yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek çözünür kalsiyum alüminat ve çözünmeyen dikalsiyum silikat bileşiklerini oluşturur. Sinterlenmiş bu alümina bileşiklerini su veya alkali çözeltilerde (Na_2CO_3 and NaOH) liç edildikten sonra yüklü alüminyum çözeltilisi filtre edilir. Bu sırada aşırı miktarda kalsiyum silikat artıklar oluşur. Yüklü alüminyum çözeltilisinden 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 [9].

Çizelge 1. Alümina üretimi için önerilen farklı süreçlerin karşılaştırılması [9] (Comparison of different processes proposed for alumina production)

	Süreç	Avantaj	Dezavantaj
Sinterleme Süreçleri	Kireç Sinter Süreci	Sinterleşmiş kütlelerin 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 çözümlenerek belirli seviyeye indirebilir.	Desilikasyon çözeltilisinin yıkanması ve filtrasyon işlemi.
	“Calsinter” Süreci	Kireç sinterleme işlemine göre kireç maliyeti daha azdır. Alüminyum ve diğer metaller seyreltik asitle çözümlenir.	Süreç karmaşıktır. Çözünür safsızlıkların bir kısmı yüklü çözeltiliye geçebilir.
Asit Liç Süreçleri	Doğrudan Asit Liç Süreci	Alüminyum ve diğer metalleri eş zamanlı çözer.	Aside dayanıklı ekipmanlar gerektirir. Asit kullanımı fazla, liç verimi düşüktür.
	Geliştirilmiş Asit Liç 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.

Şimdiye dek denenen boksit dışı kaynaklardan alümina üretim yöntemlerin pek çoğunun, günümüz koşullarında ekonomik açıdan, Bayer Prosesi ile rekabet etmesinin oldukça zor olduğu bilinen bir gerçektir. Çünkü boksitin 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 hidroksitinin ($Al(OH)_3$) kalsinasyonu ve çöktürülmesi, asit liçi sonucu elde edilen alüminyum klorür hegzahidrata ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) göre daha kolay olmaktadır. Ayrıca asidik süreçlerin uygulandığı liç işleminde kullanılan asitler şiddetli korozyona neden olmaktadır. Oysa alkali liç işlemlerinde bu türden sorunlarla karşılaşılmamaktadır [13].

Boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi konusundaki literatür çalışmaları incelendiğinde kil mineralleri üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bunlar arasından seçilmiş bazı önemli çalışmalar kronolojik sırasıyla verilmiştir: Flint vd., 1946 [14], Cohen ve Mercier, 1976 [6], Bengtson, 1979 [15], Sawyer vd., 1983 [16], Al-Ajell ve Al-Sindy, 2006 [17], Bazin vd., 2007 [18], Al-Zahrani

pazarı genişleyecektir. Bunun yanında özellikle düşük kalitedeki pirofillit cevherlerinin katma değeri yüksek yeni bir ürüne dönüştürülmüş olmasıyla pirofillit çok daha kıymetli hammadde haline gelecektir. Kısaca, doğada bol bulunan ve madenciliği göreceli olarak daha ucuz olan kil minerallerinden öncelikli olarak “yüksek alüminalı”, olanları ile “safsızlık sorunu” olduğu için çimento ve seramik sektörlerinde kullanılamayan kil minerallerinin alümina üretimi için değerlendirilmesinin hem daha ekonomik hem de daha çevreci olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada, alümina üretiminde potansiyel bir kaynak olarak görülen kil minerallerinden alümina üretimi konusunda yapılan çalışmalar çeşitli kaynaklardan derlenerek özetlenmiştir. Asit liçi yöntemiyle alümina üretim süreci ve süreç basamakları ayrıntılı olarak ele alınıp irdelenmeye çalışılmıştır. Ayrıca alümina üretiminde yeni bir kaynak olarak düşünülen pirofillit konusunda yapılan çalışmalardan elde edilen güncel araştırma bulguları alümina endüstrisinin dikkatini çekeceği ve bu konulardaki bilimsel çalışmalara önemli katkılar sunacağı düşünülmektedir.

Çizelge 2. Alümina üretiminde değerlendirilebilecek bazı kil minerallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [24] (Physical and chemical properties of some clay minerals that can be evaluated in alumina production)

Kil minerali	Mineralojik Formül	Mineralojik İçerik, %			Kristal Yapı	Mohs Sertliği
		Al_2O_3	SiO_2	H_2O		
Pirofillit	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	28,3	66,7	5	Monoklinik	1-2
Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	39,50	46,54	13,96	Triklinik	2-2,5
İllit	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	17,02	54,01	12,03	Monoklinik	1-2
Halloysit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	39,50	46,54	13,96	Monoklinik	1-2

ve Abdul Majid, 2009 [19], Tang vd., 2010 [20], Daniels, 2012 [21], Ohale vd., 2017 [22]. Diğerlerine göre çok daha yüksek oranda Al_2O_3 içeren kaolinitten ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) alümina üretimi konusunda oldukça fazla sayıda çalışma bulunmaktadır. Kaolinitten alümina üretiminde bu kadar çok çalışma yapılmasının bir sebebi de dünya kaolen rezervlerinin oldukça bol ve üretiminin kolay olmasıdır. Zira, dünyada 14 milyar ton kaolen rezervi olup, kağıt ve seramik sanayinin ihtiyacı için yılda 39 milyon ton kaolen üretimi yapılmaktadır [23]. Alümina kaynağı olarak değerlendirilebilecek killerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2’de verilmiştir.

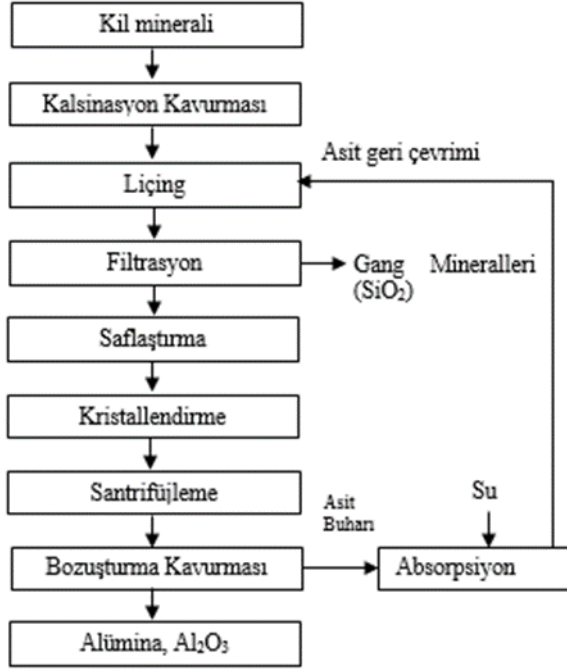
Pirofillitten ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) alümina üretimi konusu literatüre henüz yeni girmiş olup bu konuda güncel çalışmalar mevcuttur [25, 26, 27]. Dünyadaki pirofillit cevherleri seramik ve beyaz çimentoda kullanılabilecek kalitede olmakla birlikte bazı yataklardaki cevherler özellikle Fe_2O_3 içeriğinin yüksek olması nedeniyle kullanılamamaktadır. Ocaklarda sadece seramik için uygun seviyeler işletilmekte, diğer kısımlar pasa olarak kalmaktadır. Bu tür cevherlerin alümina üretiminde kullanılması durumunda pirofillit için yeni bir tüketim alanı doğmuş olacak ve bunun sonucu olarak da pirofillit

2. ASİTTE LİÇ YÖNTEMİYLE KİL MİNERALLERİNDEN ALÜMİNA ÜRETİMİ (ALUMINA PRODUCTION FROM CLAY MINERALS BY ACID LEACHING METHOD)

Killerden alümina üretim çalışmalarını boksit kaynakları bulunmayan ve/veya yeterli miktarda olmayan ülkelerin başlattıkları bilinmektedir. 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’inde sırasıyla andalusit ve düşük kaliteli boksitlerden Pedersen Prosesiyle (kireçle ergitmeyi takiben su ya da alkali çözeltisinde liç) alümina üretimi yoluna gidilmiştir [28]. Aynı yıllarda Amerika Birleşik Devletleri de killerden alümina üretimi konusunda çalışmalara başlamış olup, 1960-1970 yılları arasında boksitik olmayan cevherlerden alümina üretmek için asit liçi ve alkali sinterleme yöntemleri üzerine ilk denemeler gerçekleştirmişlerdir [15, 29]. Bu çalışmalar sonucunda kil mineralleri için asit liçi yöntemi [14, 15, 16] pilot ölçekte deneme aşamasına gelirken alkali sinterleme yöntemi bazı teknik ve ekonomik zorluklarından dolayı laboratuvar safhasında kalmıştır. Ancak alkali sinterleme

yönteminin kömür uçucu külleri için uygun olduğu, bu yöntemle uçucu küllerden alümina üretiminin mümkün olduğu belirtilmektedir [9].

Kil minerallerinden alümina üretiminde araştırmacılar tarafından önerilen akım şeması Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Kil minerallerinden alümina üretimi için temel işlemler akış şeması [30] (Flow diagram of basic processes for alumina production from clay minerals)

Şekil 1’de başlıca dört işlem basamağı vardır. Bunlar; (1) Bir ön işlem uygulanarak (çoğunlukla kalsinasyon kavurması) cevherdeki özellikle kil mineralleri aktifleştirilir, (2) Kalsine edilmiş cevher uygun bir asitle liç yapılır, (3) Liç işlemiyle elde edilen alüminyumlu çözeltilerden 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.

2.1. Liç Öncesi Aktifleştirme Yöntemleri (Activation Methods Prior to Leaching)

Kil minerallerinden alümina üretimi amacıyla, liç işleminde alüminyumun çözünme verimini ve hızını artırmak üzere uygulanan başlıca yöntem kalsinasyon kavurmasıdır (termal aktivasyon). Ancak cevherdeki alüminyum silikat minerallerinin aşırı öğütme (mekanik aktivasyon) yoluyla da aktifleştirilebileceği konusunda çalışmalarda mevcuttur [25, 26].

Kalsinasyon kavurması yoluyla meydana gelen termal aktivasyon işlemi özellikle bileşiminde karbonat (CaCO_3 , MgCO_3 gibi) ve kristal suyu bulunan ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) belirli cevherler için uygulanabilmektedir. Oysa yüksek enerji yoğunluklu değirmenlerin kullanıldığı aşırı öğütme yoluyla meydana

gelen mekanik aktivasyon işlemi, cevherler için çok daha geniş bir uygulama alanına sahiptir.

2.1.1. Termal aktivasyon (Thermal activation)

Kil minerallerinin termal aktivasyonu, kalsinasyon kavurması yoluyla gerçekleştirilmektedir. Bu yolla, alüminyum silikat minerallerinin kristal yapısı bozularak, asit ile tepkimeye daha elverişli ya yeni bir mineral yapı ya da amorf bir yapı ortaya çıkması hedeflenmektedir.

Kalsinasyon kavurması sırasında silikatlı mineral yapısındaki kristal suyu, buhar fazında uzaklaşırken (dehidroksilasyon), gözenekli, yüksek özgül yüzey alanına sahip, XRD analizi deseninde amorf olarak görünen ve seyreltik asitlerde çözünebilir -yani aktifleşmiş- bir katı elde edilir [30]. Bu durumda aktivasyonu sağlayan başlıca mekanizma dehidroksilasyon olmaktadır. Isıl işlem görmüş silikatlar seyreltik asitlerle liç edildiğinde, metalik içerikleri çözeltilere geçer ve geride silis (SiO_2) bir mineral iskelet kalır. Bununla birlikte, derişik asit kullanıldığında silis jelleşir ve süzme sorunlarına yol açar. Kavurma sıcaklığının dehidroksilasyon sıcaklığından bir miktar yüksek olması durumunda, amorflaşmış ve böylece aktifleşmiş olan mineral yüksek sıcaklığın etkisiyle yeniden kristallenerek liç işlemine yanıt veremez duruma gelir. Çizelge 3’de kaolinitin kalsinasyon ve liçing sırasındaki çözünme reaksiyonları verilmiştir.

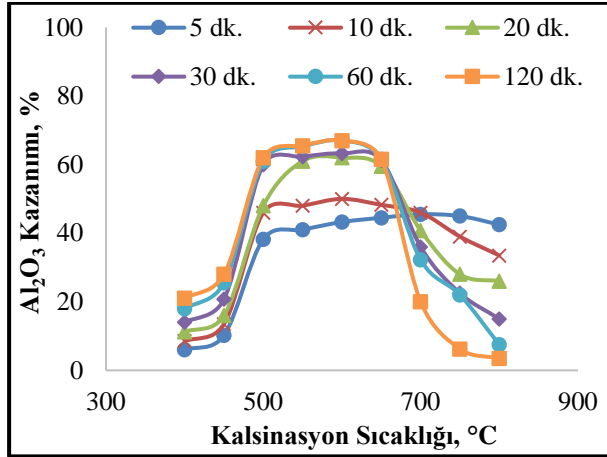
Çizelge 3. Kaolinitin farklı süreçlerdeki reaksiyonları (Reactions of kaolinite at different processes)

Süreç	Reaksiyonlar
Kalsinasyon kavurması	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{Kaolinit}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{Metakaolin}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Asit Liçi	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 6\text{H}^+(\text{sulu}) \rightarrow 2\text{Al}^{3+}(\text{sulu}) + 2\text{SiO}_2(\text{kati}) + 3\text{H}_2\text{O}$

Kaolinit, 400-800 °C sıcaklık aralığında kavruğunda metakaoline dönüşür. Metakaolin amorf yapıdır ve alüminyum seçimli olarak sulu çözeltilere geçirmek üzere seyreltik asitlerle kolaylıkla tepkimeye girer. Ancak, 900-1050 °C sıcaklığa ulaşıldığında amorf metakaolin yeniden kristalleşir ve artık asitte çözünmez hale gelir.

Literatürdeki çalışmalara bakıldığında, Al-Ajeel ve Al-Sindy [17], kaolinitik killerin farklı sıcaklıklarda 30 ve 45 dakika kalsine edilmesi sonucunda, kalsinasyon sıcaklığı 720 °C’ye ulaşıncaya kadar alümina kazanımının arttığını, bu sıcaklıktan sonra ise azaldığını belirlemişlerdir. Benzer şekilde, Abdul-Majid [19], Suudi Arabistan’da yaygın olarak bulunan kaolinitik kilin 400-800 °C sıcaklıklarda kalsinasyonundan sonra HCl ile liç yapmışlardır. Buna göre 700 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş kilden alümina kazanımı %32 iken, 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş kilden alümina kazanımı yaklaşık %63’tür. Kazanılan alümina miktarı 600 °C kalsinasyon sıcaklığına kadar arttığı, 600 °C’den yüksek

sıcaklıklarda ise azaldığı gözlenmiştir. En yüksek alümina kazanımı ise; 600 °C'de 1 saat kalsine edilen kilden elde edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Kalsinasyonun sıcaklığı ve süresinin, alümina kazanımına etkisi [19] (Effects of calcination temperature and time on alumina recovery)

Bazin vd., [18] illit/klorit tipi kil minerallerinden alümina kazanımı üzerine kalsinasyonun etkisini çalışmışlardır. Buna göre kalsinasyon yapılmadan kazanılabilen alümina miktarı en fazla %74,7 iken, kalsinasyon kavurması sonucu bu oran %84,9 olarak bulunmuştur.

Ajemba ve Onukwuli [31], “yüzey yanıt yöntemi” ile killerden sülfürik asit liçiyile alümina kazanımında asit derişimi ve kalsinasyon sıcaklığının en önemli faktörler olduğunu belirtmişlerdir. Alümina kazanım yüzdesinin kalsinasyon sıcaklığı, liç sıcaklığı, asit derişimi ve karıştırma hızıyla doğru orantılı, ancak katı/çözeltili oranıyla ters orantılı olduğu bulunmuştur. Numluk ve Chaisena [32], %22,7 Al₂O₃ içeren killerden 750 °C sıcaklıkta kalsine edildikten sonra 3 M sülfürik asit çözeltisinde 100 °C sıcaklıkta 2 saat liç işlemi sonucunda alümina kazanımının %95,1 olduğunu rapor etmişlerdir. Birinci vd. [27], başlıca pirofillit içeren Pütürge (Malatya) kaynaklı kil cevherlerinden alüminyumun asit liçi yoluyla çözeltiye alınmasında kalsinasyon kavurmasının etkisini incelemişlerdir. Kalsinasyon kavurması yapılmadan pirofillit cevherinden kazanılabilen alümina miktarı en fazla %12,5 iken, 800 °C'de termal aktivasyon uygulanan örneklerde bu oran %35,6 olmuştur.

Özetle yapılan bu çalışmalar, asit liç sürecine beslenecek killerin çözünme verimini artırmak için mutlaka bir ön aktivasyon işleminden geçirilmeleri gerektiğini, bunun için de kalsinasyonla meydana gelen termal aktivasyonun etkili olması nedeniyle tercih edildiği belirtilmektedir.

2.1.2. Mekanik aktivasyon (Mechanical activation)

Minerallerin, verilen enerjinin çoğunun, öğütme ortamına değil de minerale aktarıldığı yeni nesil “enerji verimi yüksek” değirmenlerde öğütülmesi, onların mekanik olarak aktifleştirilmesine sebep olmaktadır. Bu

işleme, yaygın olarak, “mekanik aktivasyon” denilmektedir.

Minerallerin mekanik aktivasyonu, liçing sırasında seçimli çözünme veriminin ve çözücünün etkinliğinin artmasını sağlayarak tepkime hızında artışa yol açmaktadır [33]. Bu artış, özgül yüzey alanında, yapısal düzensizlikte ve mikrogerilimlerde artışın [34], mineral kristallerinin amorflaşmasının [35], mikrotopografik değişimlerin [36], çözünmeye daha yatkın yeni fazların oluşmasının [37] ve ısı olarak indirgenmeye yatkınlığın [38] bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Mekanik aktivasyon durumunda mineral, elden geçirileceği kalsinasyon kavurması [39, 40] veya liçing [41] gibi bir metalürjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranır ve bu durum sürecin sıcaklığını düşürür ya da hızını artırır. 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.

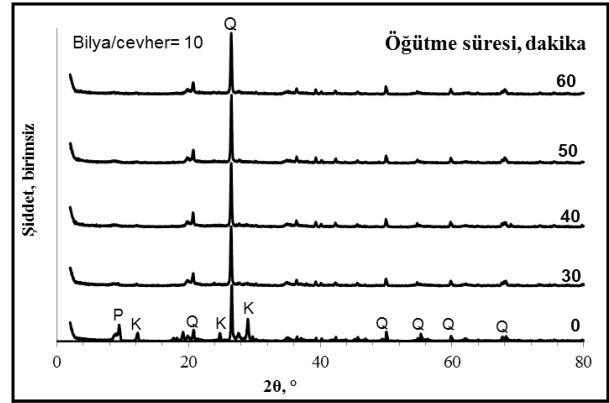
Mekanik aktivasyonla sağlanan minerallerin çözünme yeteneğindeki bu artış, süreç kademelerinin sayısında azalma (kalsinasyona gerek kalmaması), klasik yöntemlerle elde edilmesi zor bir ürünün elde edilmesini sağlama (pirofillit cevherinden alümina üretimi), daha düşük maliyetli kimyasal çözücülerin kullanılması (HNO₃ yerine HCl kullanımı) gibi çok önemli avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca kalsinasyon ve kavurma gibi ısı işlem gerektiren süreçlerde oluşan ve doğal çevre için güncel bir sorun olmaya devam eden CO₂, SO₂ gibi zararlı gazlar problemi mekanik aktivasyon işleminde yaşanmamaktadır. Bu bakımdan cevherlerin mekanik yolla aktive edilmeleri ekolojik açıdan da önemli yarar sağlamaktadır.

Mekanik aktivasyon için kullanılan donanımlar değirmenlerdir. Ancak, geleneksel aktarılan ortam değirmenleri, sağlanan enerjinin çoğunluğunun değirmen gövdesini ve öğütme ortamını döndürmek üzere tükettiğinden mekanik aktivasyon için elverişli değildirler [42]. Mekanik aktivasyon amacıyla, farklı ve değişik çalışma rejimlerine (sıkıştırma, çarpma, kesme) sahip gezegensel değirmen, ekzantrik titreşimli değirmen ve karıştırmalı ortam değirmeni gibi enerji verimi yüksek değirmenler kullanılmaktadır.

Liç işlemi için ön hazırlık olan mekanik aktivasyonun esas amacı mineraldeki suyu uzaklaştırmak değil, sadece alümina silikat kristal kafes özelliklerinin bozularak kafes bağlarının zayıflatılmasıdır. Tamamıyla dehidroksilasyona yol açamayan aşırı öğütme sırasında kil mineralinin kristal yapısında X-ışınları difraktometresiyle kolaylıkla saptanabilen belirgin bir bozulma ve amorflaşma meydana gelir. Aşırı öğütme işleminden beklenen sonuç, genelde kimyasal yapısı değil fakat fiziksel yapısı bozulmuş kil mineralinin seyreltik asit çözeltilerinde yüksek verimle liç edilebilmesidir.

Literatürde, aşırı öğütmenin minerallerin özellikleri üzerine etkilerinin incelendiği sayısız çalışma bulunmaktadır. Bunların içerisinde, kaolinit, talk ve pirofillitin aşırı öğütülmesiyle ortaya çıkan sonuçların tartışıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Örneğin, Pérez-Rodríguez vd., [43] pirofillitin uzun süreler kuru öğütülmesiyle yapısındaki değişimleri incelemiştir. Öğütmenin ilk aşamalarında, delaminasyon, tabakaların bükülmesi ve kayması, ve tane boyunda aşırı küçülme, ve böylece yüzey alanında yaklaşık 60 m²/g'a kadar artışın meydana geldiği ortaya çıkarılmıştır. Çok uzun süre öğütmeye bağlı olarak aglomeratların oluştuğu ve bunun sonucunda yüzey alanında azalma olduğu bulunmuştur. Uysal vd., [44] tarafından yapılan bir çalışmada ise, pirofillit cevherinin çeşitli sürelerde aşırı öğütülmesi sonucunda; cevherdeki pirofillit, kaolinit ve dikit gibi minerallerin XRD pik şiddetlerinde kısa sürede kısımlar meydana geldiği görülmüştür. Tamamıyla amorflaşmanın meydana geldiği sürelerde öğütülen pirofillitin dehidroksilasyon başlangıç sıcaklığının 550-600 °C'den 450-500 °C aralığına düştüğü belirlenmiştir.

Literatürde, aşırı öğütmenin pirofillitin çözünme verimi üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalar da bulunmaktadır. Tang vd., [20] mekanik aktivasyonun kaolin artışı bir cevher üzerindeki etkilerini incelemiştir. Mekanik aktivasyon sonucu iğne şekilli kristallerin küreselleştiği, tane boyunun küçüldüğü, 4 saat öğütme sonunda ham cevherin XRD kırınımalarının gözden kaybolduğu gözlemlenmiştir. Mekanik aktivasyonun kaolin artışının reaktifliğini artırdığı, liç sıcaklığı ve liç süresini düşürerek liç kinetiğini etkilediği yorumları yapılmıştır. Temuujin vd., [46] pirofillitten poroz silika üretmek amacıyla mekanik aktivasyonu takiben asitlerle liçi hakkında bir çalışma gerçekleştirmiştir. Pirofillit, gezegensel bir değirmende çeşitli koşullarda öğütülmüş ve 3 saatlik öğütmeye dehidroksilasyon sıcaklığının 550 °C'den 490 °C'ye düştüğü bulunmuştur. Aynı çalışmada, 18 saate kadar uzun sürelerde öğütmenin, 4 M HCl ile 80 °C'de 2 saat liç işlemiyle çözeltilmeye geçen alüminyum miktarında azalma oluşturmasıyla birlikte, pirofillit örneklerinin kristal yapılarında bozulmaya ve yüzey alanlarında artışa sebep olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Erdemoğlu vd., [25, 26] ile Uysal vd., [45] Pütürge pirofillit cevherlerinden alüminyumun asit liçi yoluyla çözeltilmeye alınmasında mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. Bu çalışmaya göre, kil minerallerinden alümina üretiminde kullanılan kalsinasyon kavurmasına alternatif olabilecek yeni bir yöntemin araştırılması söz konusu olmuştur. Bu çalışmada bilye-cevher oranı 10 olduğu koşullarda ve 400 devir/dakika dönme hızında gezegensel bilyeli değirmende sadece 50 dakika öğütme ile cevherden alümina kazanımı %12,5'dan %73,09'a çıktığı saptanmıştır. Cevherdeki pirofillit ve kaolinitin aşırı öğütme koşullarında kısa sürede amorflaşmaya başladığı, bununla birlikte, öğütme süresi uzadıkça cevherdeki kuvarsın da amorflaşmaya başladığı belirlenmiştir (Şekil 3).

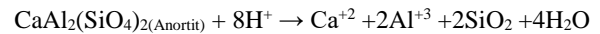
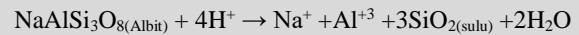
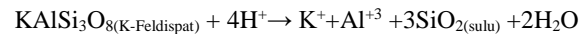
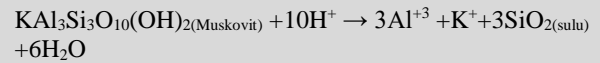


Şekil 3. 400 devir/dakika öğütme hızında çeşitli sürelerde öğütülmüş pirofillit cevherine ait XRD desenleri [45] (XRD patterns of pyrophyllite ore milled at 400 rpm for different periods)

2.2. Liçing (Leaching)

Genel olarak silikatlar, alkali çözeltilerde kimyasal tepkimeye girerler. Ancak, hidratlı kompleks silikatlı bileşiklerin çökmesi nedeniyle çözeltileri kararsızdır [30]. 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 ya da aşırı öğütme gibi işlemlerle aktifleştirilmesi gerekmektedir. Çizelge 4'de farklı alümina silikatların asitte çözünme reaksiyonları verilmiştir.

Çizelge 4. Alümina silikat yapıları minerallerin asidik çözeltilerde çözünme reaksiyonları (Dissolution reactions of alumina silicate minerals in acidic solutions)



Killerin liçi için H₂SO₄ [21], HNO₃ [47], HCl ve H₂SO₄ [48] 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. Bu konuda kaolinitin çeşitli asitlerde liç maliyetlerinin

karşılaştırılması yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5’de verilmiştir.

Çizelge 5. Kaolinitin çeşitli asitlerde liç maliyetlerinin karşılaştırılması [30] (Comparison of leaching costs of kaolinite in various acids)

Asit türü	Asit maliyeti	Bozuşma için gereken enerji
H ₂ SO ₄	Düşük	Yüksek
HCl	Orta	Orta
HNO ₃	Yüksek	Düşük

Liç için H₂SO₄ 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 HNO₃ kullanıldığında ve alüminyum nitrat kristallendirilirse, asit maliyeti yüksek fakat bozuşma maliyeti düşük olmaktadır. HCl ile liç ve alüminyum klorürün bozuşma maliyetleri, H₂SO₄ ve HNO₃ maliyetlerinin arasında kalmaktadır.

2.3. Çözelti Saflaştırma (Purification of the Solution)

Yüklü liç çözeltisi, orijinal cevherden (özellikle demir) veya ortamdan kaynaklanacak titanyum, silika ve diğer safsızlıklar içerebilir. Liç sırasında alüminyum yanında bu safsızlıklarda 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 yardımcıyla Prusya Mavisini halinde çöktürülerek uzaklaştırılabileceği önerilmektedir [30]. Ancak, asidik ortamda ferrosiyandırın aşırı zehirli hidrojen siyanüre dönüşmesi tehlikesi söz konusu olmaktadır. Bunun yerine, özellikle di-(2-etil hegzil) fosforik asit (D2EHPA) [49], tri-oktil/desil amonyum klorür (Aliquat 336) [50] ve bunlara benzer biçimde tri-n-butil fosfat (TBP) ve bis(2,4,4- tri metil pentil) fosfinik asit (Cyanex 272) gibi reaktifler yardımcıyla HCl çözeltilerindeki demir solvent ekstraksiyon yöntemiyle uzaklaştırılmaktadır. Katı/çözelti ayırımı için liç aşamasından sonra uygulanan filtrasyona rağmen, çözeltiden uzaklaşmayan koloidal silikanın son ürün alüminayı kirlenmesini engellemek üzere çeşitli flokülant veya koagülantlarla seçimli çöktürme yöntemleri kullanılarak başarılı sonuçlar alınabilmektedir. Böylece silika kaynaklı çözelti kirlenmesinin de önüne geçilebilmektedir.

2.4. Çöktürme (Precipitation)

Yüklü çözeltiden alüminyum tuzunun çöktürülmesi için, soğutma yoluyla çöktürme ve/veya alüminyum tuzunun anyonunun (HCl durumunda, Cl⁻) derişiminin artırıldığı çöktürme yöntemleri uygulanmaktadır. Çok aşamalı olan bu çöktürme işleminin etkili ve verimli olmaması durumunda, AlCl₃.6H₂O’ın, 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., [51] killerin HCl ile liçyle elde edilen çözeltilerde HCl gazının kabarcıklandırılarak AlCl₃.6H₂O kristallendirilmesi hakkında birtakım çevrimli testler gerçekleştirmişler ve yeniden kristallendirme aşaması olmadan elektroliz hücresi kalitesinde alümina üretilmeyeceği sonucuna varmışlardır. Bu sonucu destekler nitelikte çalışmalar gerçekleştiren Eisele vd., [52], HCl kullanılarak elde edilen liç çözeltisinden AlCl₃.6H₂O’ı çöktürmek için çözeltide HCl gazı kabarcıklandırması yöntemini uygulamışlar ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Benzer şekilde, Al-Zahrani ve Abdul-Majid [19], çözeltiye alınan alüminyumun çöktürülmesi amacıyla HCl gaz enjeksiyon yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemde artan HCl konsantrasyonu ile çözeltide AlCl₃.6H₂O çökeleği oluşmaktadır.

2.5. Bozuşturma Kavurması (Decomposition Roasting)

Çöktürmeyle elde edilen alüminyum tuzunun Al₂O₃’e bozuşumunun sağlanacağı kavurma işlemi 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 veya asit buharının çevreye kontrolsüz yayılmasını engellemek üzere fırın çıkış bacasına, asitle kimyasal tepkimeye girerek onu nötrleştirecek granül CaCl₂, CaCO₃ gibi alkali içerikli maddelerin kullanıldığı bir sistem eklenebilir.

Bozuşturma kavurması ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında Hartman vd., [53] AlCl₃.6H₂O tuzunun termal bozuşması ile ilgili çalışmada, 270 °C sıcaklığa kadar yükselen sıcaklıklardaki bozuşma hızını araştırmışlardır. Bu sıcaklıklarda Al₂O₃ 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 [57] ise düşük-sodalı alümina için alüminyum klorür hegzahidratın 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.

Çeşitli alüminyum tuzlarının tam bozuşma tepkimeleri ve tepkime sıcaklıkları Çizelge 6’da verilmiştir.

Çizelge 6. Farklı alüminyum tuzlarının tam bozuşma tepkimeleri (Degradation reactions of different aluminum

Bozuşma Reaksiyonları	Tepkime Sıcaklığı	Kaynak
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 3SO_3 + 18H_2O$	1350 °C	[54]
$2AlCl_3 \cdot 6H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$	350°- 1100 °C	[53], [55]
$2Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 6HNO_3 + 15H_2O$	250 °C	[56]

3. SONUÇ (CONCLUSION)

Killerden alümina üretimi konusunda yapılmış olan çalışmaların derlenmesi ve güncel araştırma bulgularıyla da ilişkilendirilerek irdelenmesiyle hazırlanan bu çalışmadan çıkarılabilecek belli başlı sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Killerden alümina üretimi amacıyla geliştirilmiş ve literatüre de konu olmuş bazı süreçler bulunmaktadır. Bunlar içerisinde özellikle “Asit Liç Süreci” daha fazla ön plana çıkmış bulunmaktadır. Hatta dünyada boksit dışı kaynaklardan asit liç yöntemiyle alümina üretiminin yapıldığı iki önemli endüstriyel uygulama da bulunmaktadır. Rusya’da nefelin siyenitlerden, Kanada’da ise kaolinit ve anortozitlerden tesis ölçeğinde alümina üretimi yapılabilmektedir.

Asit liç sürecinde genel kabul görmüş dört işlem kademesi bulunmaktadır: (a) Çözündürme öncesi kilin hazırlanması ve kalsine edilmesi, (b) Kalsine kili asit çözeltisinde çözündürme, (c) Çözelti saflaştırma ve çözeltideki alüminyumun çöktürülmesi, (d) Çöktürülmüş alüminyum tuzunun yüksek sıcaklıklarda kavrulmasıyla alümina üretimidir. Bu işlem kademelerinin her biri teknik ve ekonomik açıdan eşit öneme sahiptir. Ancak liç öncesi killerin kalsine edilmesi, çok kritik öneme sahiptir. Killerin liç davranışı ve alümina üretim prosesinin başarısı büyük ölçüde kalsinasyonun etkinliğine bağlı kalmaktadır.

Kil minerallerinin çözünürlük verimini iyileştirmek amacıyla zorunlu bir yöntem olarak uygulanan kalsinasyon işlemi konusunda literatürde yeterli çalışma bulunmaktadır. Fakat son yıllarda kalsinasyonun bilinen bazı sakıncalı yönlerini ortadan kaldıracak, daha etkin ve verimli, daha çevreci, daha düşük maliyetli aktivasyon yöntemleri üzerinde çalışıldığı görülmektedir. Güncel bazı kaynaklarda killerin mekano-kimyasal işlemlerle de aktifleştirilebileceğine (mekanik aktivasyon) dikkat çekilmiş, bir kil minerali olan pirofillitten asit liç yöntemiyle alümina üretimi konusunda bu makalenin yazarları tarafından gerçekleştirilen güncel çalışmalar bulunmaktadır. Devam etmekte olan bu çalışmalardan elde edilen deneysel bulgular göstermiştir ki, termal aktivasyona kıyasla mekanik aktivasyon pirofillitin liç performansı üzerinde daha fazla olumlu bir etki oluşturmakta ve alüminyumun çözünme verimini belirgin bir şekilde artırmaktadır. Elde edilmiş olan bu ümit verici bulgular, asit liç yöntemiyle killerden alümina üretiminde önemli bir işlem kademesini oluşturan

aktivasyon işleminin mekano-kimyasal yolla da mümkün olabileceğini göstermiştir. Killerin termal aktivasyonuna alternatif bir seçenek olarak düşünülen mekanik aktivasyon konusundaki bu bulguların alümina endüstrisinin ve bu konuyla ilgili araştırmacıların dikkatini çekeceği, bu konulardaki bilimsel çalışmalara önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Yazarlar, bu makalenin hazırlanmasına temel olan araştırma projesine (Proje No: 214M432) verdiği destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) teşekkür ederler.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] World Aluminium, <http://www.world.aluminium.org/statistics/alumina-production>. Son Erişim Tarihi: 28 Şubat 2017.
- [2] Habashi, F., *Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 2*. Heidelberg, Germany: **Wiley-VCH**, 1997.
- [3] Girgin, İ., Boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi, *Madencilik Dergisi*, 23(3), 7-14, 1984.
- [4] Günay, D., Alüminyum sektörü hakkında bir değerlendirme, Türkiye Kalkınma Bankası, *Ekonomik ve Sosyal Araştırmalar Müdürlüğü*, 50s. Ankara, 2006.
- [5] Orbite Aluminae Inc. <http://www.nasdaq.com/symbol/eorbf/press-releases>, Son Erişim Tarihi: 27 Şubat 2017.
- [6] Cohen, J., Mercier, H., Recovery of alumina from non-bauxite aluminum-bearing raw materials, Société Aluminium Pechiney, Light Metals, **Wiley-VCH**, 1976.
- [7] Özdemir, M., Çetişli, H., Extraction kinetics of alunite in sulphuric acid and hydrochloric acid, *Hydrometallurgy*, 76, 217-224, 2005.
- [8] Arlyuk, B. I., So. D., Pivnev A.I., Efficiency of nepheline ore processing for alumina production all-union aluminum and magnesium, Leningrad, In: Peterson, W.S. (Ed.), Light Metals, **Wiley-VCH**, 1992.
- [9] Yao, Z.T., Xia, M.S., Sarker, P.K., Chen, T., A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China, *Fuel*, 120, 74-85, 2014.
- [10] Singh, R., Singh, L., Singh, S. V., Beneficiation of iron and aluminium oxides from fly ash at lab scale,

- International Journal of Mineral Processing*, 32–37, 145, 2015.
- [11] Ding, J., Ma, S., Zheng, S., Zhang, Y., Xie, Z., Shen, S., Liu, Z., Study of extracting alumina from high-alumina PC fly ash by a hydro-chemical process, *Hydrometallurgy*, 58–64, 161, 2016.
- [12] Shemi A., Ndlovu S., Sibanda V., van Dyk L.D., 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, 2014.
- [13] Habashi, F., Alumina from Silicates, *The International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium*, Volume 17, June 2017.
- [14] Flint E. P., Clarke W. F., Newman E. S., Leo Shartsis. D. L. Bishop and Lansing S. Wells, Extraction of alumina from clays and high silica bauxites, *Journal of Research of The National Bureau of Standards*, Volume 36, 1946.
- [15] Bengtson, K.B., A technological comparison of six processes for the production of reduction grade alumina from non-bauxitic raw materials. In: Peterson, W.S. (Ed.), Light Metals, *Wiley-VCH*, pp. 217–312, 1979.
- [16] Sawyer, D.L., Turner, T.L., Hunter, D.B., Alumina mini-plant operation-overall mass balance for clay hcl acid leaching, *U.S. Bureau of Mines*. Report No 8759, 29 pp, 1983.
- [17] Al-Ajeel, A.W. A., Al-Sindy, S. I., Alumina recovery from iraqi kaolinitic clay by hydrochloric acid route, *Iraqi Bulletin of Geology and Mining*, 2(1), 67-76, 2006.
- [18] Bazin, C., El-Ouassiti K., Ouellet V., Sequential leaching for the recovery of alumina from a Canadian clay, *Hydrometallurgy*, 88, 196–201, 2007.
- [19] Al-Zahrani, A.A., Abdul-Majid, M.H., Extraction of alumina from local clays by hydrochloric acid process, *Journal of King Abdulaziz University: Engineering Sciences*, 20(2), 29-41, 2009.
- [20] Tang, A., Su, L., Li, C.H., Wei, W., Effect of mechanical activation on acid leaching of kaolin residue, *Applied Clay Science*, 48, 296-299, 2010.
- [21] Daniels, A. L., Muzenda E., Recovery of aluminium oxide from flint clay through H₂SO₄ leaching, *Proceedings of the World Congress on Engineering*, Vol III WCE 2012, July 4 - 6, London, U.K., 2012.
- [22] Ohale, P.E., Uzoh, C.F., Onukwuli, O.D., Optimal factor evaluation for the dissolution of alumina from Azaraegbelu clay in acid solution using RSM and ANN comparative analysis, *South African Journal of Chemical Engineering*, 43-54, 24, 2017.
- [23] Devlet Planlama Teşkilatı, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Seramik Killeri-Kaolen-Feldspat-Pirofillit-Wollastonit-Talk Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 2001.
- [24] <http://webmineral.com/> Son Erişim Tarihi: 17 Ekim 2017.
- [25] Erdemoğlu, M., Birinci M., Uysal, T., Porgalı, E., Yumuşak S., Characterization of mechanically activated pyrophyllite for Al₂O₃ production by acid leaching process, *International Mineral Processing Symposium*, İstanbul, 2016.
- [26] Erdemoğlu, M., Birinci M., Uysal, T., Porgalı, E., Barry, T. S., Acid leaching performance of mechanically activated pyrophyllite ore for Al₂O₃ extraction, *9. International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying*, Slovakia, 2017.
- [27] Birinci, M., Uysal, T., Erdemoğlu M., Porgalı, E., Barry, T.S., Acidic Leaching of Thermally Activated Pyrophyllite Ore From Pütürge (Malatya-Turkey) Deposit, *XVII Balkan Mineral Processing Congress*, Antalya, 2017.
- [28] Miller J., Irgens, A., Alumina Production By The Pedersen Process - History And Future, In: Peterson, W.S. (Ed.), Light Metals, *Wiley-VCH*, pp. 977– 982, 1979.
- [29] Habashi, F., A Textbook of Hydrometallurgy. Métallurgie Extractive Québec, Québec City, Canada, 1993.
- [30] Habashi, F., Textbook of Hydrometallurgy (2. Edition), *Métallurgie Extractive*, Québec City, Canada, 1999.
- [31] Ajemba, R. O., Onukwuli, O. D., 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, 2012.
- [32] Numluk, P., Chaisena, A., Sulfuric acid and ammonium sulfate leaching of alumina from Lampang clay, *E-Journal of Chemistry*, 9(3), 1364-1372, 2012.
- [33] Warris C.J., McCormick, P. G., Mechanochemical processing of refractory pyrite, *Minerals Engineering*, 10, 1119-1125, 1997.
- [34] Baláz, P., Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena, *Hydrometallurgy*, 40, 359-368, 1996.
- [35] Tkáčová, K., Baláz, P., Mišura, B., Vigdergauz, V.E., Chanturiya, V.A., Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate, *Hydrometallurgy*, 33, 291-300, 1993.
- [36] Tromans, D., Meech, J.A., Enhanced dissolution of minerals: microtopography and mechanical activation, *Minerals Engineering*, 12, 609-625, 1999.
- [37] Welham, N.J., Enhanced dissolution of tantalite/columbite following milling, *International Journal of Mineral Processing*, 61, 145-154, 2001.
- [38] Pourghahramani, P., Forssberg, E., Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate, *International Journal of Mineral Processing*, 82, 96-105, 2007.
- [39] Şener, M., Jipsin (CaSO₄.2H₂O) ıslı davranışına mekanik aktivasyonun etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2012.
- [40] Uysal T., Mutlu H.S., Erdemoğlu M., Effects of mechanical activation of colemanite (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O) on its thermal transformations, *International Journal of Mineral Processing*, 151, 51-58, 2016.

- [41] Erdemoğlu, M., Carbothermic reduction of mechanically activated celestite, *International Journal of Mineral Processing*, 92, 144-152, 2009.
- [42] Wang, Y., Forssberg, E., Enhancement of energy efficiency for mechanical production of fine and ultra-fine particles in comminution, *China Particuology*, 5, 193-201, 2007.
- [43] Pérez-Rodríguez, J. L., Madrid Sánchez Del Villar, L. M., Sánchez-Soto, P.J., Effects of dry grinding on pyrophyllite, *Clay Minerals*, 23, 399-410, 1988.
- [44] Uysal, T., Şener, M., Toptaş, H., Karamazı, Ş. S., Yazıcı, S., Eroğlu, Y., Erdemoğlu, M., Mechanically induced changes on crystal structure and thermal behaviour of industrial minerals: case studies for colemanite, pyrophyllite and quartz, *The Journal of Ore Dressing*, 17, 8-14, 2015.
- [45] Uysal T., Birinci, M., Porgalı E., Erdemoğlu, M., Effects of intensive milling on the structural characteristics of pyrophyllite ore, *18. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul, 2016.
- [46] Temuujin, J., Okada, K., Jadambaa, T.S., MacKenzie, K.J.D., Amarsanaa, J., Effect of grinding on the leaching behaviour of pyrophyllite, *Journal of European Ceramic Society*, 23(8), 1277-1282, 2003.
- [47] Dewey, J.L., Scott, C.E., Kane, J.F., Stratton, C.L., Rushing, J.C., Spoonts, R.H., Alumina production by nitric acid extraction of clay, United States Patent No: 4.246.239, 1981.
- [48] Redlich, O., Jiarch, C.C., Adams, J.F., Sharp, F.H., Holt, E.C., Taylor, J.E., Extraction of alumina from clay, *Industrial and Engineering Chemistry*, 38(11), 1181-1187, 1946.
- [49] Biswas, R.K., Begum, D.A., Solvent extraction of Fe³⁺ from chloride solution by D2EHPA in kerosene, *Hydrometallurgy*, 50, 153-168, 1998.
- [50] Mishra, R.K., Rout, P.C., Sarangi, K., Nathsarma, K.C., Solvent extraction of Fe (III) from the chloride leach liquor of low grade iron ore tailings using Aliquat 336, *Hydrometallurgy*, 108, 93-99, 2011.
- [51] Reh L., Plass, L., Marchessaux, P., Process for the thermal decomposition of aluminum chloride hexahydrate to obtain alumina, United States Patent No: 4.107.281, 1978.
- [52] Eisele, J.A., Bauer, D.J., Shanks, D.E., Bench-Scale studies to recover alumina from clay by a hydrochloric acid process, *Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development*, 22, 105-110, 1983.
- [53] Hartman, M., Trnka, Šolcová, O., Thermal decomposition of aluminum chloride hexahydrate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(17), 6591-6598, 2005.
- [54] Çilgi, G. K. Çetişli H., Thermal decomposition kinetics of aluminum sulfate hydrate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98(3):855-861, 2009.
- [55] McSweeney, Gerald B., Thermal decomposition of aluminum chloride hexahydrate, Patent No: CA1172427, 1984.
- [56] E. El-Shereafy, M. M. Abousekkina, A. Mashaly, M. El-Ashry, Mechanism of thermal decomposition and γ -pyrolysis of aluminum nitrate nonahydrate (Al(NO₃)₃.9H₂O), *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 237, No 12, 183-186, 1998.
- [57] Park, K. Y., Jeong, J., Manufacture of low-soda alumina from clay, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(11), 4379-4385, 1996.