



MEKANİK AKTİVE EDİLMİŞ DİASPORİTİK BOKSİTTEN ATMOSFERİK KOŞULLARDA MİKRODALGA DESTEKLİ LİÇ İLE ALÜMİNA ÜRETİMİ

Volkan Murat YILMAZ^{1,2*}, Kenan YILDIZ²

¹Bartın University, Central Research Laboratory, 74100 Bartın, Türkiye

²Sakarya University, Faculty of engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 54050, Sakarya, Türkiye

Özet: Bu çalışmada, Gaziantep – İslahiye bölgesi diasporitik boksitten mikrodalga liçiyle alümina üretimine mekanik aktivasyon ve Ca(OH)₂ katkısının etkisi araştırılmıştır. NaOH ile yapılan mikrodalga liç çalışmalarında mikrodalga gücü, Ca(OH)₂ katkısı, sıvı/katı oranı ve liç süresi gibi parametreler hem orijinal diasporitik boksit hem de 60 dakika aktive edilmiş diasporitik boksit için incelenmiştir. Ca(OH)₂ katkılı liç işlemlerinde 1200 W mikrodalga gücü, sıvı/katı oranı 20 ve liç süresi 30 dakika olduğunda, alüminyum verimi orijinal cevherden % 48,59 ve aktive edilmiş cevherden %78,51 olarak gerçekleşmiştir. Son olarak çöktürme ve kalsinasyon yoluyla α-Al₂O₃ elde edilmiştir. Araştırmada elde edilen sonuçlara göre, İslahiye bölgesi diasporitik boksitten mekanik aktivasyon sonrasında atmosferik koşullarda ve Ca(OH)₂ katkısıyla mikrodalga liçi yapılarak kabul edilebilir oranda alümina elde edilebileceği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Diasporitik boksit, Mekanik aktivasyon, Mikrodalga liçi


Production of Alumina from Mechanically Activated Diasporic Bauxite by Microwave Assisted Leaching at Atmospheric Conditions


Abstract: In this study, the effect of mechanical activation and Ca(OH)₂ additive on alumina production by microwave leaching from diasporic bauxite in Gaziantep – İslahiye region were investigated. In microwave leaching studies with NaOH, parameters such as microwave power, Ca(OH)₂ addition, liquid/solid ratio and leaching time were investigated for both original diasporic bauxite and 60 min activated diasporic bauxite. In microwave leaching with Ca(OH)₂ additive, while the aluminum extraction from original ore was 48.59% and it is 78.51% from the activated ore at 1200 W microwave power, 20 as liquid/solid ratio, 30 min of leaching time. Finally α-Al₂O₃ was obtained by precipitation and then calcination. According to the results obtained in this study, it was seen that an acceptable percent of alumina could be obtained by microwave leaching in atmospheric conditions after mechanical activation and Ca(OH)₂ addition from diasporic bauxite in İslahiye region.

Keywords: Diasporic bauxite, Mechanical activation, Microwave leaching

*Sorumlu yazar (Corresponding author): Sakarya University, Faculty of engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 54050, Sakarya, Türkiye

E mail: myilmaz@bartin.edu.tr (V. M. YILMAZ)

Volkan Murat YILMAZ  <https://orcid.org/0000-0001-8203-2900>

Kenan YILDIZ  <https://orcid.org/0000-0002-7253-6029>

Gönderi: 26 Eylül 2022

Kabul: 01 Aralık 2022

Yayınlanma: 01 Ocak 2023

Received: September 26, 2022

Accepted: December 01, 2022

Published: January 01, 2023

Cite as: Yılmaz VM, Yıldız K. 2023. Production of alumina from mechanically activated diasporic bauxite by microwave assisted leaching at atmospheric conditions. BSJ Eng Sci, 6(1): 36-43.

1. Giriş

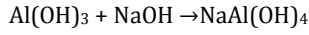
Dünyanın toplam boksit rezervinin %1,6'sına sahip olan Türkiye, çok geniş boksit yataklarına sahip bir konumdadır ve ülkemizin boksit cevherleri daha çok Toros kuşağının orta ve batı kesimlerinde yaygın olarak bulunmaktadır (Sarı, 2019). Ülkemizde boksit rezervi toplam 450-500 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir ancak işletilebilir rezerv yaklaşık 87 milyon tondur. Türkiye'deki boksit yatakları genel olarak Milas-Yatağan, Yalvaç-Şarkikaraağaç, Seydişehir-Akseki, Alanya, Bolkardağı-Karaman, Tufanbeyli-Saimbeyli-Kadirli, Payas-İslahiye ve Kokaksu-Zonguldak bölgelerinde bulunmaktadır. Bu rezervlerin birçoğu aynı zamanda ekonomik değeri olan kısmı Seydişehir-Akseki bölgesinde yer almaktadır (Hanılçı, 2019; Birinci ve Gök,

2021).

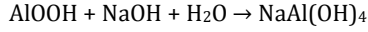
Boksit; ticari olarak farklı uygulamalar için, büyük bir çoğunluğunun dünyada Bayer prosesiyle üretildiği alüminanın başlıca hammaddesidir. Yüksek sıcaklık ve basınçta kostik soda içerisinde çözündürülen boksitin operasyon şartları minerolojik kompozisyonuna bağlıdır. Trihidrat bağlı Gibsit [γ -Al(OH)₃] ortalama şartlarda (100-150 °C) çözünürken, monohidrat içeren Böhmite [γ -AlOOH] ya da Diasporit [α -AlOOH] daha zor şartlarda (>200 °C) çözünmektedir (Alex ve Rakesh, 2017). Boksit içerisindeki alüminyum oksidi diğer maddelerden ayırmak için öncelikle kostik soda çözeltisi ile liç işlemi yapılmaktadır. Boksitin çözünme reaksiyonları boksit tipine göre değişkenlik göstermektedir;



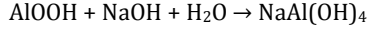
Gibsit (100-145°C)



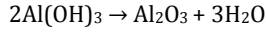
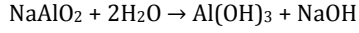
Böhmit (200-240°C)



Diasporit (220-260°C)



Alüminyum çözündürme işleminden sonra hidrat çöktürmesi adı verilen sodyum alüminat (NaAlO_2) çözeltisinden alüminyum hidrat Al(OH)_3 halinde çökmesi sağlanmaktadır. Bu işlemi hızlandırmak amacıyla çözeltiliye Al(OH)_3 aşılama hidratı ilave edilir. Elde edilen alüminyum hidroksit kristalleri çözeltiden ayrıştırılarak kalsinasyon amacıyla fırınlara verilmektedir.



Bayser prosesinin son aşaması olan kalsinasyon işleminde döner fırın ya da akışkan yataklarda 1100°C'de alüminyum hidroksitin alüminaya (Al_2O_3) dönüşümü gerçekleştirilmektedir (Birinci ve Gök, 2018).

Mekanik aktivasyon, malzemelerin partikül boyutunu kontrol etmek/azaltmak için geliştirilmiş en yaygın yöntemdir. Mekanik aktivasyon sırasında malzemelerin kristal yapısındaki kusuru ortaya çıkararak, kimyasal reaksiyonun sıcaklığının ve süresinin azalması beklenir (Abdi ve Ebadzadeh, 2013). Ekstraktif metalurjide, katı parçacıkların reaktivitesini büyük ölçüde artırabilen yüksek enerjili öğütme ile numune aktive edilir. Artan reaktivite, aktivasyon enerjisinin azalmasına ve minerallerde bulunan değerli metallere çözünmesinin hızlanmasına yol açar (Yang ve ark., 2021). Liç öncesi bir ön işlem olarak kullanılan mekanik aktivasyonun, daha az enerji tüketimi ve atık salınımı ile minerallerin işlenmesinde etkili olduğu bildirilmiştir (He ve ark., 2018). Reaksiyon sıcaklığını düşürmek, çözünme hızını artırmak, daha kolay suda çözünmeye imkan sağlamak, reaksiyon süresini azaltmak, daha ucuz reaktör üretimi gibi üstün özellikleri nedeniyle mekanik aktivasyon, metalurjik süreçler için önemli hale gelmiştir (Göktaş, 2018).

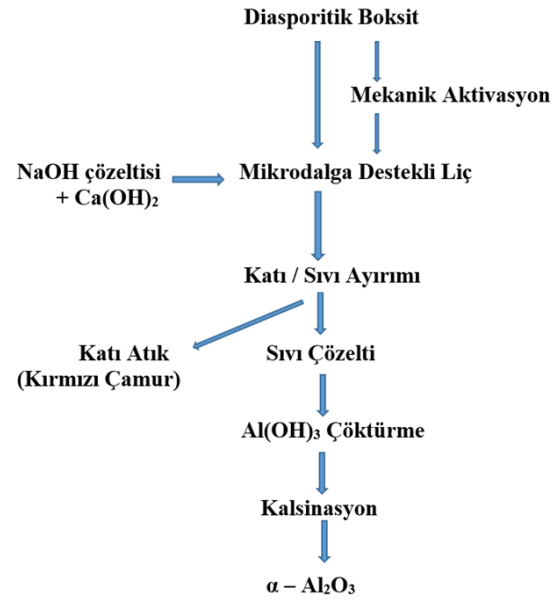
Mikrodalga, mineral işleme ve ekstraktif metalurjide özellikle pirometalurji ve hidrometalurjinin çeşitli uygulamalarında önemli potansiyele sahip enerji kaynağıdır. Oksitli cevherlerin pirometalurjik proseslerinde mikrodalga uygulanarak kurutma, kalsinasyon ve sinterleme, redüksiyon ve ergitme, curuf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

Bu çalışmada, çözündürme şartlarının zorluğundan dolayı alümina üretiminde kullanılamayan diasporitik boksitten alümina üretimi yapılabilmesine olanak sağlayan mekanik aktivasyon ön işlemi ve mikrodalga

destekli liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Cevherden alüminyum çözünürlüğüne mekanik aktivasyonun, Ca(OH)_2 katkısının, mikrodalga gücü ve süresinin etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmanın deneysel akım şeması Şekil 1'de verilmiştir. Diasporitik boksit cevheri, Gaziantep-İslahiye bölgesinden temin edilmiştir. Cevher Şekil 2'de gösterildiği gibi öncelikle kaba kırma işlemi ile halkalı değirmende 15-20 mm boyutuna getirilmiştir. Bu boyut aralığındaki cevher, 100 µm elek altı olacak şekilde eleme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 1. Deneysel akım şeması.

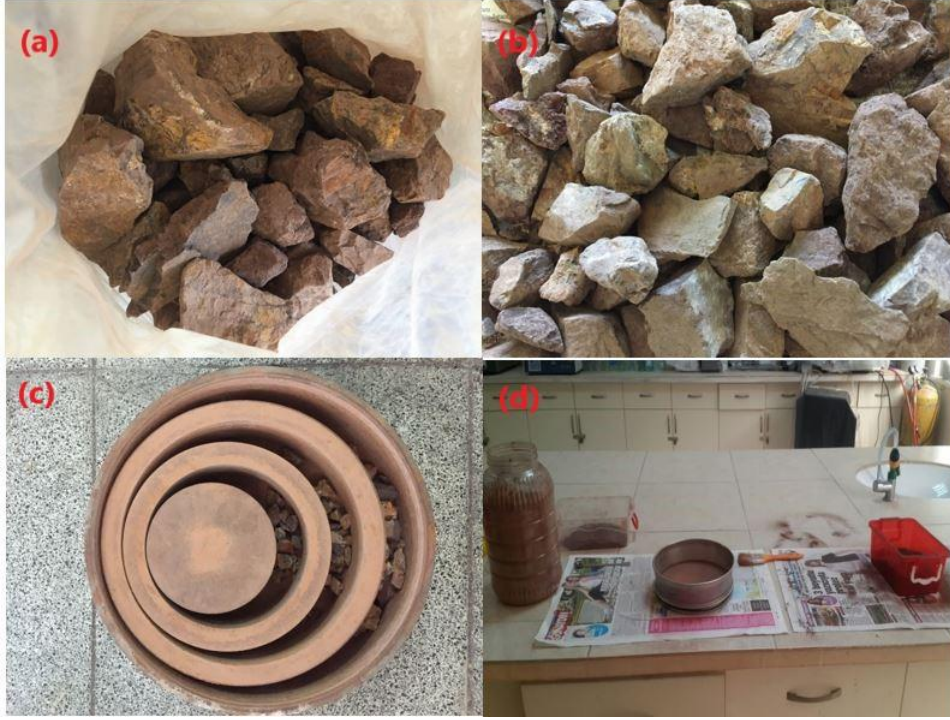
Cevherin mekanik aktivasyon işlemleri Fritsch Pulverisette 6 model gezegenel bilyalı değirmen ile gerçekleştirilmiştir. Bilyalar 10 mm çapında, değirmen kabı 250 ml hacminde olup her ikisi de Tungsten karbürden (WC) den imal edilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemlerinde bilya/numune ağırlık oranı 25 ve değirmenin devir hızı 600 devir/dakika olarak sabitlenmiştir. Mekanik aktivasyon süresi 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemlerinin diasporitik boksit yapısına etkileri bir başka çalışmada (Yılmaz ve ark., 2018) yayınlanmıştır. Bu çalışmada mekanik aktive edilmemiş ve 60 dakika süreyle aktive edilmiş diasporitik boksit kullanılmıştır.

Mikrodalga işlemlerinin tamamında 1 g diasporitik boksit numunesi ve 20 g NaOH (yoğunluğu 2,13 g/cm³) kullanılarak hazırlanan NaOH çözeltisi kullanılmıştır. İlave olarak cevhere alüminyum kayıplarını önlemek için 0,64 g Ca(OH)_2 katkısı yapılmıştır.

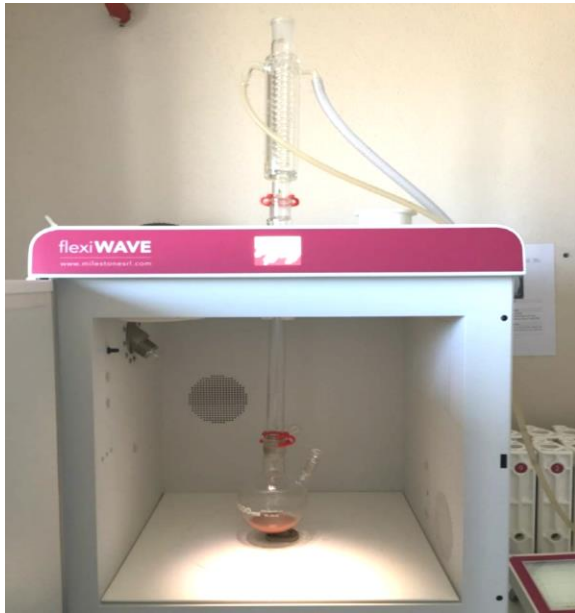
Mikrodalga destekli liç çalışmalarında Milestone flexiWAVE mikrodalga sentez cihazı kullanılmıştır. 1900 W kapasiteye ve 70 litre iç hacme sahip bu cihazda, deneylerin atmosferik koşullarda yapılabilmesi için iç kısmındaki rotorlar çıkarılarak içi boşaltılmış ve cihazın

üst kısmına spiralli cam boru ilave edilerek geri soğutma sistemi düzeneği entegre edilmiştir. 250 ml hacminde bir cam balon içerisinde mikrodalga destekli liç çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3'de

gösterilmiştir. Bu çalışmalarda cevherdeki alüminyumun çözünürlüğüne $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katkısının, mikrodalga gücünün (800, 1000, 1200 ve 1400 Watt) ve liç süresinin (10, 20, 30 ve 40 dak) etkileri incelenmiştir.



Şekil 2. a) Temin edilen cevher, b) kırma, c) öğütme, d) eleme işlemleri.



Şekil 3. Mikrodalga destekli liç çalışması için deneysel düzenek.

Liç işlemlerinden sonra santrifüj yoluyla katı/sıvı ayrımı yapılmış, sıvı kısımdaki çözünmüş alüminyum miktarı Thermo Scientific-X Series 2 marka ICP cihazı ile tespit edilmiştir. Çözeltide bulunan alüminyum, pH düzenlemesi ile $\text{Al}(\text{OH})_3$ haline çöktürülmüş ve tekrar katı/sıvı ayrımı yapıldıktan sonra iki kez yıkanmıştır. Kalsinasyon işlemi ile $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eldesi

gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işlemi için Protherm marka PLF 120/30 model yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır.

Cevherin kimyasal bileşimi için XRF analizi, Rigaku marka Supermini200 model dalgaboyu dağılımlı XRF (WDXRF) cihazı ile, faz analizi için X-ışınları kırınım (XRD) analizi Rigaku SmartLab (40 kV, 30 mA, Cu_K-Beta) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen alüminyumun karakterizasyon çalışmaları (SEM-EDS) için Tescan Maia3 cihazı kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Cevherin Karakterizasyonu ve Mekanik Aktivasyonun Etkisi

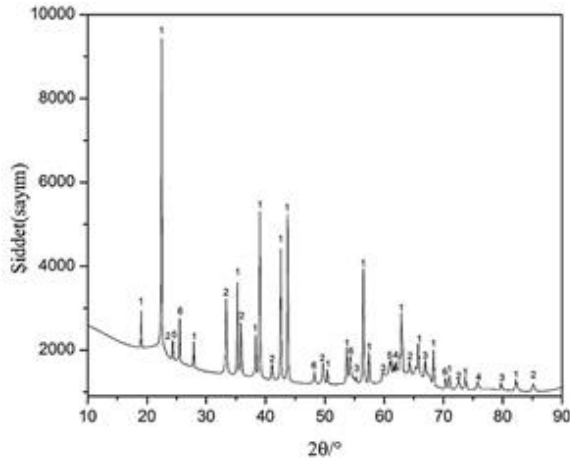
DeneySEL çalışmalarda kullanılan İslahiye bölgesi diasporitik boksit XRF kimyasal analizi Tablo 1'de verilmiştir. XRD faz analizi ise Şekil 4'de gösterilmiştir. Diasporitik boksit cevherinin XRF sonuçlarına göre %50,63 Al_2O_3 , %13,87 Fe_2O_3 , %14,52 SiO_2 , %7,64 TiO_2 içerdiği ve kızdırma kaybının %12,75 olduğu tespit edilmiştir. Cevherde, XRD analizi sonuçlarına göre ana faz olarak diasporit (AlOOH), minör fazlar hematit (Fe_2O_3), kuvars (SiO_2), anataz (TiO_2), muskovit ($\text{KAl}_2\text{Si}_2\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) ve kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bulunmuştur.

Bu çalışmada kullanılan diasporitik boksit yapısına mekanik aktivasyonun etkileri yayınlanmış olup bilya/numune oranının 25 olduğu çalışmada 60 dakikalık mekanik aktivasyonla %64,3 oranında amorflaşma

sağlanmıştır. 60 dakikadan daha uzun mekanik aktivasyon işlemlerinde oluşan aglomerasyon nedeniyle ortalama partikül boyutu bir miktar artmıştır. FT-IR analizi ile gözlemlenen mekanik aktivasyon sonrası piklerin kaybolması ya da azalma eğiliminde olması kristalin kaybı, mikro gerilim, amorflaşma gibi nedenlerden kaynaklı bağ yapısının zayıfladığı ifade edilmiştir (Yılmaz ve ark., 2018).

Tablo 1. Cevherin kimyasal kompozisyonu

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



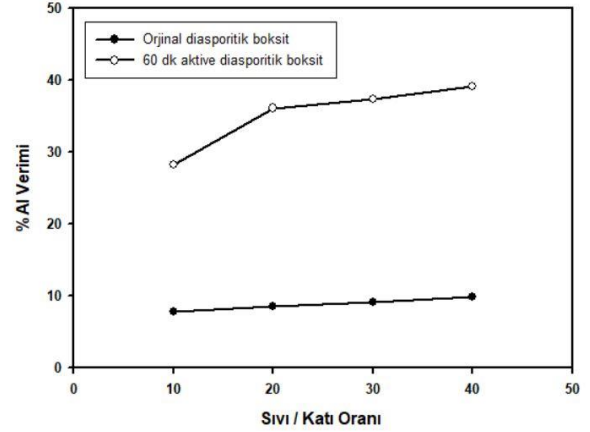
1. Diaspor – AlOOH (01-074-1879)
2. Hematit – Fe₂O₃ (00-002-0915)
3. Kuvars – SiO₂ (01-073-6619)
4. Kaolinit – Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O (00-003-0052)
5. Muskovit – KAl₃Si₃AlO₁₀(OH)₂ (00-007-0025)
6. Anataz – TiO₂ (00-002-0387)

Şekil 4. Diasporitik boksitin XRD faz analizi.

3.2. Ca(OH)₂ Katkısız Liç Çalışmaları

Diasporitik boksitin mikrodalga destekli liç çalışmalarında, Ca(OH)₂ katkısı olmaksızın orjinal cevher (1 g) ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş cevher (1 g) 1000 W mikrodalga gücünde ve 20 dakika süreyle farklı sıvı/katı oranlarında NaOH çözeltisi ile liç edilmiştir. Ca(OH)₂ katkısı yapılmadan cevherden alüminyumun çözünürlüğüne mekanik aktivasyonun ve sıvı/katı oranının etkisi Şekil 5'de verilmiştir. Mekanik aktive edilmemiş diasporitik boksitin Ca(OH)₂ katkısız mikrodalga destekli liç işlemlerinde alüminyum liç verimlerinin % 7–10 aralığında olması, cevherdeki alüminyumun çok çözünemediğini ortaya koymaktadır. Buna karşılık 60 dakika aktive edilmiş diasporitik boksitten alüminyumun çözünme değerleri, orjinal cevherden kazanıma nazaran daha fazla olduğu

görülmüştür. Aktive edilmiş cevherde sıvı/katı oranı 10 iken % Al verimi %28,24 olarak gerçekleşmiş, bu değer daha büyük sıvı/katı oranlarında %36-39 aralığında olmuştur. Ca(OH)₂ katkısı yapılmaksızın gerçekleştirilen mikrodalga destekli liç işlemleri sonucunda yüksek oranlarda alüminyum çözünürlük verimi elde edilememiştir.



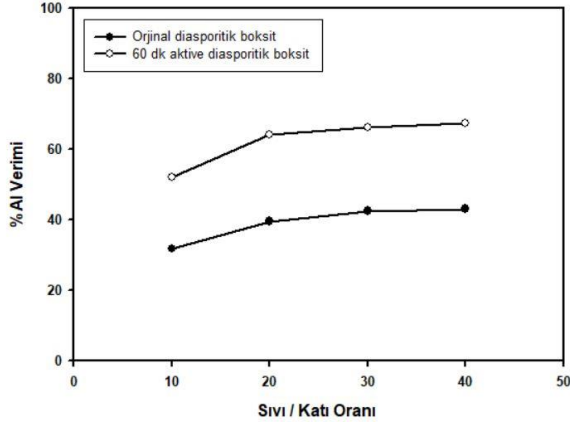
Şekil 5. Ca(OH)₂ katkısız liç verimine sıvı/katı oranının etkisi.

3.3. Ca(OH)₂ Katkılı Liç Çalışmaları

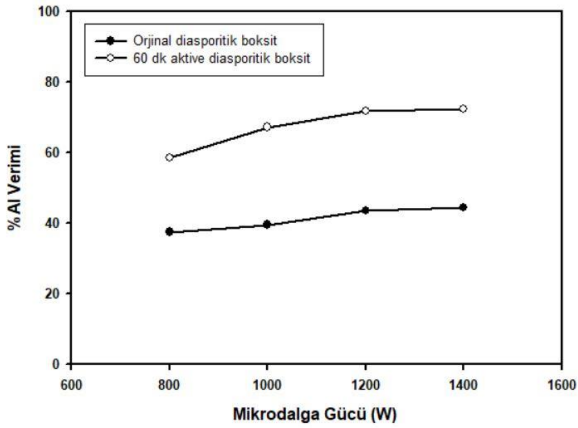
Bu çalışmada amaç cevherden çözünabilir sodyum alüminat (NaAlO₂) ve çözünemeyen kalsiyum silikat (CaSiO₄) elde etmektir. Cevherin çözündürülmesine katkı sağlamak için belli oranlarda NaOH, silikayı bağlayıp çözünemeyen hale getirmek için de Ca(OH)₂ ilave edilmiştir. Öncelikle uygun sıvı/katı oranını belirlemek için 1000 W mikrodalga gücü ve 20 dakika mikrodalga süresi sabit tutulmuştur. Sıvı/katı oranı 10, 20, 30 ve 40 olacak şekilde hazırlanan NaOH çözeltisi ile diasporitik boksit + Ca(OH)₂ karışımları liç edilmiştir. Bu çalışmada 1 g diasporitik boksitte 0,36 g Ca(OH)₂ ilave edilmiştir. Şekil 6'da mekanik aktivasyonun ve sıvı/katı oranının alüminyum çözünme verimlerine etkisi görülmektedir. Şekilden görüldüğü üzere diasporitik boksitin NaOH ile mikrodalga destekli liç işleminde Ca(OH)₂ katkısının diasporitten alüminyum çözünme verimlerine önemli bir etki oluşturmuştur. Ca(OH)₂ katkısı yapılmadan orjinal cevherin sıvı/katı oranı 10 olduğunda %7,81 olan alüminyum çözünme verimi, aynı şartlar altında Ca(OH)₂ katkısı yapıldığında bu değer %31,81 olmuştur. Sıvı/katı oranı artmasına bağlı olarak % alüminyum verimi %39-41 aralığında gerçekleşmiştir. Ca(OH)₂ katkısı olmadan 60 dakika mekanik aktive edilmiş diasporitik boksitten % alüminyum verimi, sıvı/katı oranı 20 olduğunda % 36,14 olarak gerçekleşirken, aynı şartlar altında Ca(OH)₂ katkısının yapıldığı çalışmada bu değer %64,27'ye çıkmıştır. Diasporitik boksitten alüminyum çözünme veriminin artmasına sadece mekanik aktivasyon işleminin değil aynı zamanda liç ortamına Ca(OH)₂ katkısı yapmanın da etkili olduğu görülmüştür.

Mikrodalga gücünün (800 – 1000 – 1200 – 1400 W) alüminyum ekstraksiyonuna etkisini incelemek için yapılan deneylerde sıvı/katı oranı 20 ve liç süresi 20

dakika ile sabitlenip, optimum mikrodalga gücü belirlemeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Sonuçlara göre mikrodalga gücü 800 W değerinden itibaren 1200 W değerine kadar hem orijinal hem de aktive edilen diasporitik boksitten alüminyum çözünürlüğü artmaktadır. Mekanik aktive edilmiş diasporitik boksitin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katkılı ve 1200 W'lık mikrodalga gücünde % alüminyum verimi %71,85 olarak gerçekleşmiş ve mikrodalga gücünün 1400 W değerine çıkarılmasıyla çok fazla artış gözlenmemiştir. Bu nedenle liç süresinin etkisinin incelenmesinde 1200 W mikrodalga gücü sabitlenmiştir.



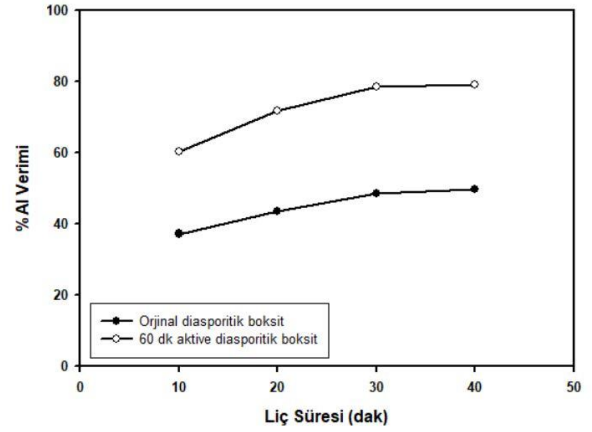
Şekil 6. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katkılı liç verimine sıvı/katı oranının etkisi.



Şekil 7. Mikrodalga gücünün alüminyum liç verimine etkisi.

Mikrodalga destekli ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katkılı liç çalışmalarında sıvı/katı oranı 20, mikrodalga gücü 1200 W sabit tutularak, liç süresinin (10, 20, 30 ve 40 dakika) etkisi incelenmiş ve deneysel sonuçlar Şekil 8'de verilmiştir. Bu çalışmada hem orijinal hem de 60 dakika aktive edilmiş boksitten alüminyum çözünürlüğünün 10 dakikalık liç süresinden 30 dakikalık liç süresine doğru arttığı, daha uzun süreli liç işleminde çok fazla verimin artmadığı gözlenmektedir. Mekanik aktive edilmiş diasporitten alüminyum çözünürlüğünün 10 dakikalık liç süresinde %60,57 iken bu değer 20 dakikalık liç işleminde %71,85'e, 30 dakikalık liç işleminde ise %78,51 değerine çıkmıştır. 40 dakikalık liç işleminde ise

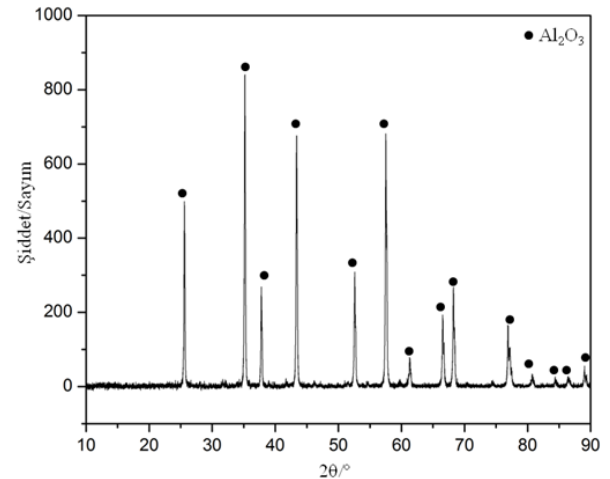
alüminyum veriminde kayda değer bir artış olmadığı gözlenmiştir.



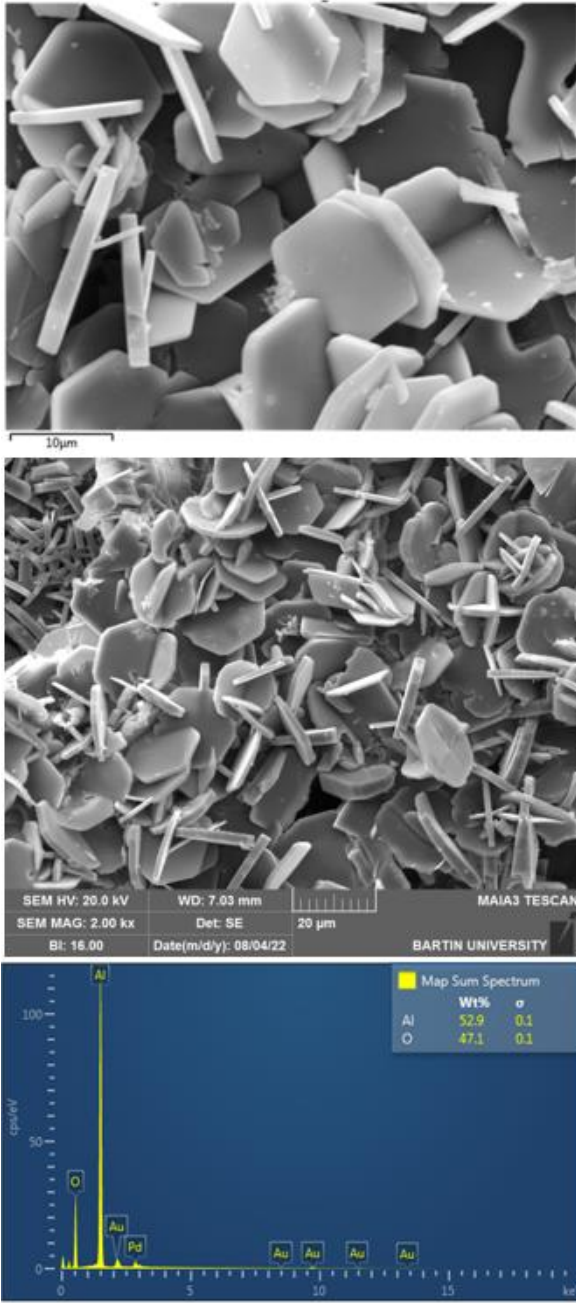
Şekil 8. Liç süresinin alüminyum liç verimine etkisi.

3.4. Alümina Eldesi ve Karakterizasyonu

Mikrodalga destekli $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katkılı liç işlemlerinde optimum koşullar olan sıvı/katı oranı 20, mikrodalga gücü 1200 W, liç süresi 20 dakika olan çalışma sonrası sıvı/katı ayırımı santrifüj sistemiyle yapılmıştır. Katı/sıvı ayırımından sonra çözeltide pH değeri 4 seviyelerine getirilerek $\text{Al}(\text{OH})_3$ olarak çöktürme işlemi yapılmıştır. Çökelen alüminyum hidroksit etüvde suyu buharlaşınca kadar bekletilmiş, akabinde havan yardımıyla ufalanıp toz haline getirilmiştir. Mevcut numune 900°C sıcaklıkta 3 saat süre ile kül fırınında bekletilerek dehidratasyona uğratılmıştır. Elde edilen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ maddesinin XRD analizi Şekil 9'da ve SEM-EDS analizi Şekil 10'da verilmiştir. Şekil 8'de verilen XRD analizi sonucunda yapıda sadece $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pdf kart numarası ICDD 00-046-1212) fazı bulunduğu tespit edilmiştir. Şekil 10'da verilen SEM-EDS analiz sonucu incelendiğinde yapıda Al ve O element pikleri bulunmaktadır. Au ve Pd pikleri ise analiz esnasında kullanılan kaplamadan kaynaklanmaktadır. Elde edilen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tanelerinin genelde altıgen şekilli olduğu görülmektedir. Bu karakterizasyon sonuçlarına göre SEM-EDS ve XRD analizleri birbirini desteklemektedir.



Şekil 9. Alüminaya ait XRD analizi.



Şekil 10. Alüminaya ait SEM (üstteki 5 kx, alttaki 2 kx) - EDS analizi.

4. Tartışma

NaAlO_2 çözeltisinde düşük denge çözünürlüğüne sahip diasporitik boksitlerden önemli oranda alüminyum ekstraksiyonu elde etmek için yüksek sıcaklık ($>250^\circ\text{C}$) ve yüksek alkali konsantrasyonu (>200 g/L Na_2O) gereklidir. Fakat çözeltiye CaO ilavesi ile diasporitin daha düşük sıcaklıklarda çözünmesi sağlanabilir ve dolayısıyla çözünürlüğü artırılabilir (Demir, 2017). Bayer prosesi ile alümina üretiminde katkı maddesi olarak yaygın kullanılan kireç, daha yüksek alümina geri kazanımı ve daha düşük kostik soda tüketimi sağladığı için sodyum titanat ve safsızlıkların engelleyici etkisini en aza indirmektedir (Arıkan ve ark., 2019). Solymar ve arkadaşları kirecin diasporitten alüminyum

çözünürlüğünü arttırdığı, böhmitin çözünürlüğünü hızlandırıp tam çözüme sağladığını bildirmiştir (Solymar ve ark. 2004). Kumar ve arkadaşlarının çalışmasında 1:1 oranında diasporit + NaOH karışımının 2:1 oranında karışıma göre mikrodalgaya daha iyi yanıt verdiği bildirilmiştir. Eşit miktarda karışım içeren numunenin maksimum sıcaklığa ulaşma süresinin daha kısa olması ve termogravimetrik analizi sonrası aynı sıcaklık aralığında daha fazla ağırlık kaybına uğraması gibi avantajları olduğu tespit edilmiştir (Kumar ve ark., 2020).

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

Le ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, diasporit boksit ile belirli oranlarda NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karışımı hazırlanmış, 800°C sıcaklıkta 5, 10, 20, 30 ve 45 dakika mikrodalga süresinde kavurma işlemleri yapılmıştır. Farklı bekleme sürelerinde çeşitli fazların varlığı, XRD analizi ile tanımlanmıştır. Mikrodalga süresinin artmasıyla Al_2O_3 fazının XRD pik yoğunluklarının yavaş yavaş azaldığı ve NaAlO_2 piklerinin arttığı ifade edilmiştir. Bekletme süresinin uzatılmasının NaAlO_2 fazının oluşumunu desteklediğini göstermişlerdir. En yüksek Al ekstraksiyonunun 45 dakika sürede %82,24 olduğu bildirilmiştir (Le ve ark., 2019). 800°C gibi yüksek sıcaklıklarda mikrodalga ile kavurma ön işlemi yapılarak diasporitik boksitten %82,24 alüminyum çözünme verimine ulaşılması ekonomik olmayabilir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda belli sürelerde bekletilen mikrodalga fırınların enerji sarfiyatı oldukça fazladır. Yapılan mevcut çalışmada alüminyum ekstraksiyonu 110°C sıcaklıkta yaklaşık %79 olarak gerçekleşmiştir. Ekstraksiyon verimi çok az miktarda düşük olmasına karşın çalışma sıcaklığı oldukça düşüktür. Burada mekanik aktivasyon ön işleminin reaktif yüzey alanı oluşturmasının çok büyük etkisi olduğu düşünülmektedir.

Le ve arkadaşlarının çalışmasında Çin'den temin edilen diasporitik boksiti yüksek sıcaklıklarda mikrodalga kavurma işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında alkali liçi uygulanmıştır. 1000 W mikrodalga gücünde, 800°C sıcaklıkta, 20 dakika süre ile Ca/Si oranı 2 olacak şekilde hazırlanan numune için NaAlO_2 ve Ca_2SiO_4 'ün hedef ürün fazı oluşumu maksimize edilerek, atmosferik basınç altında, 80°C sıcaklıkta, 20 dakika süre ile düşük konsantrasyonlu alkali liçinde Al, Na ve Si için sırasıyla %97, %98 ve %7'lik liç verimi elde edilmiştir (Le ve ark., 2017). Araştırmacıların bu çalışmasında öncelikle yüksek sıcaklıklarda mikrodalga kavurma işlemi gerçekleştirerek NaAlO_2 fazında alüminyum suda çözünebilir hale getirmek ve silisin Ca_2SiO_4 , SiO_2 ,

$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ şeklinde suda çözünemeyen halde kalması amaçlanmıştır. Bu sayede cevherin silika içeriği çözünmesine negatif yönde etki etmediği ve düşük tenörlü diasporit cevherinden yüksek alüminyum verimle ekstraksiyonu bu şekilde açıklanabilir.

5. Sonuç

$Ca(OH)_2$ katkısız mikrodalga destekli liç çalışmalarında orijinal cevherde % Al verimleri %8-10 aralığında kalırken bu verim mekanik aktive edilmiş diasporitik boksitte %28-39 aralığında gerçekleşmiştir. $Ca(OH)_2$ katkısı yapıldığında ise %Al çözünme verimleri artmıştır. Katı/sıvı oranı 20 olarak alındığında, mikrodalga gücünün 1200 W ve liç süresinin 30 dakika olduğu mikrodalga destekli liç çalışmalarında %Al verimi orijinal cevherde %48,56 olarak gerçekleşirken bu değer 60 dakika aktive edilmiş cevherde %79,14 olarak gerçekleşmiştir. Mikrodalga destekli liç işlemleri sonucunda suda çözünebilir sodyum alüminat içeren bir çözelti ile suda çözünemeyen ve atıkta kalan kalsiyum silikatlı bileşikler elde edilmiştir. Bu sayede diasporitin çözünmesinde en önemli engel olan silisin negatif etkisi en aza indirgenmiştir. Diasporitik boksitin mikrodalga destekli liç işlemlerinde hem mekanik aktivasyon ön işleminin hem de $Ca(OH)_2$ katkısının cevherden alüminyum çözünme verimine olumlu yönde çok önemli etkisi olduğu görülmüştür.

Katkı Oranı Beyanı

Yazar(lar)ın katkı yüzdesi aşağıda verilmiştir. Tüm yazarlar makaleyi incelemiş ve onaylamıştır.

| | V.M.Y. | K.Y. |
|-----|--------|------|
| K | 50 | 50 |
| T | 50 | 50 |
| Y | 50 | 50 |
| VTI | 50 | 50 |
| VAY | 50 | 50 |
| KT | 50 | 50 |
| YZ | 50 | 50 |
| KI | 50 | 50 |
| GR | 50 | 50 |
| PY | 50 | 50 |
| FA | 50 | 50 |

K= kavram, T= tasarım, Y= yönetim, VTI= veri toplama ve/veya işleme, VAY= veri analizi ve/veya yorumlama, KT= kaynak tarama, YZ= Yazım, KI= kritik inceleme, GR= gönderim ve revizyon, PY= proje yönetimi, FA= fon alımı.

Çalışma Beyanı

Yazarlar bu çalışmada hiçbir çıkar ilişkisi olmadığını beyan etmektedirler.

Destek ve Teşekkür Beyanı

Bu çalışmada kullanılan veriler Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yapılan "İslahiye bölgesi diasporitik boksitin alumina üretiminde değerlendirilmesinin araştırılması" başlıklı doktora

tezindeki verilerden yararlanılmıştır.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynaklar

- Abdi MS, Ebadzadeh T. 2013. Mullitization, microstructure and physical properties of mechanically activated andalusite sintered by microwave. *Ceram Inter*, 39(2): 1451-1454.
- Alex TC, Rakesh K. 2017. Surface and bulk activation of a siliceous bauxite during attrition milling. *Int J Miner Proc*, 160: 32-38.
- Al-Harashsheh M, Kingman SW 2004. Microwave-assisted leaching-a review. *Hydromet*, 73: 189-203.
- Arıkan H, Demir GK, Vural S. 2019. Investigation of lime usage impacts on bauxite processability at ETI Alüminyum Plant. *Inter J Ind Chem*, 10: 57-66.
- Birinci M, Gök R. 2018. Ön desilikasyon amaçlı boksit zenginleştirme işlemleri üzerine güncel bir değerlendirme. *Bil MadenDerg*, 57(3): 197-218.
- Birinci M, Gök R. 2021. Characterization and flotation of low-grade boehmitic bauxite ore from Seydişehir (Konya, Turkey). *Miner Eng*, 161: 106714.
- Demir GK. 2017. Bayer prosesine kireç kullanımının etkisinin araştırılması ve Eti Alüminyum tesislerinde uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya, Türkiye, pp: 197.
- Göktaş M. 2018. Cevher hazırlamada mekanik aktivasyon uygulamaları. *Madencilik*, 57(1): 57-66.
- Haniççi N. 2019. Bauxite Deposits of Turkey. In: Pirajno F, Ünlü T, Dönmez C, Şahin M. (eds) *Mineral Resources of Turkey. Modern Approaches in Solid Earth Sciences*, vol 16. Springer, Cham, Germany, pp: 681-730.
- He H, Cao J, Duan N. 2018. Novel bead-milling mechanically pulverized bulk mineral particles to ultrafine scale: energy storage and cleaner promotion of mineral extraction. *J Clean Prod*, 198: 46-53.
- Kumar A, Agrawal S, Dhawan N. 2020. Mechano-chemical processing of diasporic sample for extraction and synthesis of gamma-alumina and potash values, *JOM*, 72(10): 3367-3376.
- Le T, Ju S, Lu L, Peng J, Zhou L, Wang S. 2017. A novel process and its mechanism for recovering alumina from diasporic bauxite. *Hydromet*, 169: 124-134.
- Le T, Ju S, Ravindra AV, Li X, Wang Q. 2019. Effect of microwave roasting on aluminum extraction from diasporic bauxite-sodium carbonate-calcium hydroxide mixtures. *JOM*, 71(2): 831-837.
- Lu T, Pickles CA, Kelebek S. 2012. Carbothermal reductive upgrading of a bauxite ore using microwave radiation. *High Temp Mater Proc*, 31: 139-148.
- Pickles CA. 2009. Microwaves in extractive metallurgy: Part 2 – A review of applications, *Miner Eng*, 22: 1112-1118.
- Sarı R. 2019. Boksit Madenlerimizin İçerisindeki Gizli Potansiyeller. *MadenTürkiye Derg*, 80. UURL: https://yermam.org.tr/uploads/kutuphane/216274_boksit_madenlerimizin_icerisindeki_gizli_potansiyeller_15_07_2019.pdf (erişim tarihi: 10 Temmuz 2022).
- Solyimar K, Ferenezi T, Papanastassiou D. 2004. Digestion of

- monohydrate bauxite with lime feeding at high temperature, 15th International Symposium of ICSOBA-2004, June 15-18, 2004, St. Petersburg, Russia, pp: 135-141.
- Yang M, Yang H, Tian S, Zhang C, Hu B, Du Y, Wang M, Wang X. 2021. Effect of mechanical activation on extraction of vanadium from chromium-containing vanadate solution by calcification and carbonization. *Hydromet*, 201: 105591.
- Yılmaz VM, Parlak TT, Yıldız K. 2018. Dehydroxylation of high-energy ball-milled diasporic bauxite. *J Thermal Anal and Cal*, 134(1): 135-141.