

ALÜNİT CEVHERİNİN ASİDİK ORTAMDA LEACHINGİ
VE REAKSİYON KİNETİĞİ

Mine Özdemir

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman:Doç.Dr.Halil ÇETİŞLİ

Şubat - 1990

Mine Özdemir'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Alümit Cevherinin Asidik Ortamda Leachingi Ve Reaksiyon Kinetiği" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

12/2/1990

Üye: Doç. Dr. Tervik Gedikbey

Üye: Doç. Dr. Halil Çeteli

Üye: Y. Doç. Dr. Oğuz İnel

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14. ŞUBAT 1990
..... gün ve 233/6... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada alümit cevherinden alüminyumun leaching reaksiyon kinetiği; asit türü, asit derişimi, KF/Al_2O_3 mol oranı, kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve (Alümit+KF) karışımının birlikte kalsinasyonu gibi parametreler değıştirilerek incelenmiştir.

Bu çalışma sonunda alümitteki alüminyumun leaching reaksiyonunun üç katmanında diffüzyon kontrollü bir heterojen reaksiyon olduğu ve heterojen reaksiyon aktivasyon enerjisinin 5 kcal/mol'den düşük olduğu bulunmuştur. Alümit cevherinin $650^{\circ}C$ 'de 60dk süre ile kalsine edilmesi, gözelti olarak 120 ml'te 1,5 M H_2SO_4 veya 3,0M HCl kullanılması ve reaksiyon sıcaklığının $95-95^{\circ}C$ olması durumunda cevherdeki alüminyum sırası ile %73,65 veya %72,74 oranında gözelti fazına alındığı bulunmuştur. Aynı şartlarda gözelti ortamında KF/Al_2O_3 mol oranı 0,60 olacak şekilde KF bulunması durumunda ise gözetme verimlerinin sırası ile %81,42 ve %80,82 olduğu tesbit edilmiştir. Belirtilen şartlarda sülfürik asitli ortamda gerçekleştirilen reaksiyonun aktivasyon enerjisi KF'süz ortam için 4,90 kcal/mol, KF'li ortam için ise 4,46 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Hidroklorik asitli ortamda gerçekleştirilen reaksiyonun aktivasyon enerjisi ise, sırası ile 4,81 kcal/mol ve 4,43 kcal/mol olduğu bulunmuştur.

SUMMARY

In this study the parameters aluminium leaching reaction kinetics; alunite ore, and type, acid concentration, $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol percentage, calcination temperature, calcination time, reaction temperature, and co-calcination of (Alunite + KF) were studied after being changed.

As a result the leaching reaction of aluminium in alunite was found out to be a diffusion controlled heterogeneous reaction in the product layer and the activation energy of heterogeneous reaction to be lower than 5 kcal/mol.

The aluminium in the ore was also found to be of 73,65 % or 72,74 % respectively in the solution phase when alunite ore calcinated at 650°C for 60 minutes, and 120 ml of 1,5M H_2SO_4 or 3,0M HCl used as solutions and with a reaction temperature of $95\pm 5^\circ\text{C}$. Under the same conditions with a 0,60 mol percentage of $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in solution state, dissolution efficiencies were determined to be 81,42 % and 80,82 % respectively, for HF medium. Under the conditions mentioned, the activation energy of the reaction implemented in H_2SO_4 medium was calculated to be 4,90 kcal/mol for the medium without KF but 4,46 kcal/mol for that with KF. The activation energy of the reaction, however, implemented in a medium of hydrochloric acid was found to be 4,81 kcal/mol and 4,43 kcal/mol respectively.

TEŞEKKÜR

Çalışma konumu belirleyen, çalışmalarımı yönlendiren ve destekleyen, Sayın Hocam Doç.Dr.Halil ÇETİŞLİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen Kimya Mühendisliği Bölüm elemanlarına ve Yüksek Lisans arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tez yazımını titizlikle gerçekleştiren Sayın Semra ÜNAN ve şekillerin çiziminde yardımcı olan Sayın Ahmet GÜN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esingemeyen ve Yüksek Lisans programı boyunca da her türlü fedakârlığa katlanan anneme, babama ve kardeşime minnettarım.

Mine ÜZDEMİR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEHHÜR	vi
ÇİZELER DİZİNİ	x
ŞİMLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. ALÜNİT	3
2.1. Alünitin Kristal Yapısı	3
2.2. Alünitin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri	3
2.3. Alünitin Termal Bozunması	5
2.4. Alünit Cevherinden Elde Edilen Ürünler	9
2.4.1. Şap	9
2.4.2. Alüminyum sülfat	12
2.4.3. Potasyum sülfat	14
2.4.4. Alümina	15
3. LEACHING	17
3.1. Leaching Reaksiyon Türleri	18
3.1.1. Su ile çözündürme	18
3.1.2. Oksit ve hidroksitlerin çözündürülmesi	18
3.1.3. Katyon değiştirerek çözündürme	20
3.1.4. Kompleks iyon oluşturarak çözündürme	20
3.1.5. Yükseltgeme ve indirgeme ile çözündürme ...	21
3.2. Leaching Prosesleri Kinetiği	21
3.2.1. Yüzey reaksiyonunun sınırlayıcı olması	22
3.2.2. Katı-sıvı arayüzeyindeki çözelti sınır katmanındaki diffüzyonun sınırlayıcı olması.	24

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.2.3. Ürün katman içindeki diffüzyonun sınırlayıcı olması	27
3.2.4. Birden fazla basamak ile sınırlandırılmış reaksiyonlar	29
3.2.5. Leaching proseslerinde sıcaklığın etkisi...	32
3.3. Leaching Teknikleri	33
3.3.1. Maden yatağında leaching	33
3.3.2. Yığın leaching	33
3.3.3. Süzme leaching	34
3.3.4. Karıştırmalı leaching	34
3.4. Leaching Gözükçüleri	35
3.4.1. Asidik gözükçüler	35
3.4.2. Bazik gözükçüler	35
3.4.3. Su	36
3.4.4. Bakteriyel gözükçüler	36
3.5. Leaching Prosesini Etkileyen Faktörler	36
3.5.1. Parçacık boyutu	36
3.5.2. Reaktif derişimi	37
3.5.3. Sıcaklık	37
3.5.4. Karıştırma hızı	38
3.5.5. Bulamaç yoğunluğu	39
3.5.6. Bulamaç viskozitesi	39
3.6. Killlerden Alüminyumun Leachingi	39
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	41
4.1. Kullanılan Materyaller	41
4.2. Deney Yöntemi	41
4.3. Denel Bulgular	42
4.3.1. AlÜnitteki alüminyumun gözündürülmesi	42
4.3.2. AlÜnitteki alüminyumun gözünme reaksiyonu hız sabitleri	47

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.3.3. Leaching prosesinin gözlenen aktivasyon enerjisi	55
5. DENEY NERİNDEN ELDE EDİLENLER	59
5.1. Alüminyumun Alüminyumdan Gözlenmesi	59
5.2. Leaching Proses Kinetiği	61
5.3. Gözlenen Aktivasyon Enerjisi	63
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
6.1. Sonuçlar	64
6.2. Öneriler	64
KAYNAKLAR	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. (a) Alünitin polihedra koordinasyonu, (b) Alüminyum oktahedronunda bağ uzunlukları ve açıları	3
3.1. Katı-sıvı arayüzeyinde yatışkın-hal diffüzyon sınır katmanı	25
3.2. Çözünmeyen ürün katmanı oluşmuş küresel katı parçacığın görünümü	27
3.3. Leaching prosesinde küresel parçacığın t anında görünümü	32
3.4. Leaching hızı üzerine (a) parçacık boyutu, (b) reaktif derişimi, (c) sıcaklık, (d) karıştırma hızı etkisi.....	38
4.1. Çözünen parçacık geometrisi ve hız sınırlayan basamağın farklı olması durumunda önerilen teorik bağıntılar kullanılarak çizilen zamana karşı $f(\alpha)$ değişim grafikleri...	49
4.2. 650°C sıcaklıkta 60 dk kalsine edilen alünitin HCl ve H ₂ SO ₄ çözeltilerinde, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında, ortamdaki farklı KF miktarlarında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait t — $f(\alpha)$ grafikleri	50
4.3. 800°C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilen alünitin KF'li (KF/Al ₂ O ₃ =0,60) HCl ve H ₂ SO ₄ çözeltilerinde, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyonlarına ait t — $f(\alpha)$ grafikleri	51
4.4. 650°C sıcaklıkta 60 dk kalsine edilen alünitin KF'süz ve KF'li (KF/Al ₂ O ₃ =0,60) farklı derişimli HCl ve H ₂ SO ₄ çözeltilerinde, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyonlarına ait t — $f(\alpha)$ grafikleri..	52
4.5. Farklı sıcaklıklarda 60 dk kalsine edilen alünit ve (Alünit+KF) karışımının sırasıyla KF'li ve KF'süz HCl ve H ₂ SO ₄ çözeltilerinde, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyonlarına ait t — $f(\alpha)$ grafikleri	53

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.6. 650°C sıcaklıkta 60 dk kalsine edilen alüminin KF' süz ve KF'li ($KF/Al_2O_3=0,60$) HCl ve H_2SO_4 çözelti-lerinde, farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştiren leaching reaksiyonlarına ait $t \rightarrow f(\alpha)$ grafikleri	56
4.7. Gözlenen hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimi	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Alünitteki bağ uzunlukları ve açıları	4
2.2. Farklı orijinli alünit minerallerine ait % kimyasal bileşim değerleri	6
2.3. Alünitin termal bozunma reaksiyonları ve sıcaklıkları..	7
2.4. Alünitte elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri ..	10
3.1. Leaching sürelerinin parçacık boyutu ile değişmesi	37
3.2. 1/1 mol oranında ilave edilen bileşiklerle birlikte kalsine edilen killerden, su ile alüminyum leachingine ait %Al verileri	40
4.1. Alünitte alüminyumun çözündürülmesinde incelenen değişkenler	43
4.2. Asit türü ve derişiminin alünitte çözünen alüminyum miktarına (%) etkisi	44
4.3. KF/Al ₂ O ₃ mol oranının, alünitte çözünen alüminyum miktarına (%) etkisi	44
4.4. Asit derişiminin, KF'süz ve KF'lu (KF/Al ₂ O ₃ =0,60) ortamda alünitte çözünen alüminyum miktarına (%) etkisi ...	45
4.5. Kalsinasyon sıcaklığının alünitte çözünen alüminyum miktarına (%) etkisi	45
4.6. Kalsinasyon süresinin alünitte çözünen alüminyum miktarına (%) etkisi	46
4.7. Reaksiyon sıcaklığının alünitte çözünen alüminyum miktarına (%) etkisi	46
4.8. Farklı şartlarda hazırlanan alünitte çözündürülen alüminyum miktarları (%)	47
4.9. 650°C sıcaklıkta 60 dk kalsine edilen alünitin HCl ve H ₂ SO ₄ çözeltilerinde, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyon hız sabitlerinin ortamdaki KF miktarı ile değişimi	48
4.10. 800°C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilen alünitin KF'lu (KF/Al ₂ O ₃ =0,60) HCl ve H ₂ SO ₄ çözeltilerinde, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyon hız sabitlerinin alünitin kalsinasyon	54

GİZELİĞİLER DİZİNİ (devam)

GizelleSayfa

süresi ile değişimi	54
4.11.650°C sıcaklıkta 60dk kalsine edilen alüminin KP'süz ve KP'li (KP/Al ₂ O ₃ =0,60) HCl ve H ₂ SO ₄ çözeltiğinde, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyon hız sabitlerinin esit çözeltilerinin değişimleri ile değişimi	54
4.12.Farklı sıcaklıklarda 60dk kalsine edilen alümit ve (Alümit-KP) karışımının KP'li ve KP'süz HCl ve H ₂ SO ₄ çözeltiğinde, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyon hız sabitlerinin kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi	54
4.13.Leaching reaksiyon hız sabitlerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi	55
4.14.Alümitteki alüminyumun leaching reaksiyonuna ait hesaplanan, gözlenen aktivasyon enerjileri	57
4.15.K _{göz.} = k'C ⁿ denklemine göre KP'li (n ₂) ve KP'süz (n ₁) ortam için hesaplanan n değerleri	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A	Arrhenius sabiti, s^{-1} , st^{-1}
A	Katı parçacığın yüzey alanı, cm^2
b, b'	Sabit, sırasıyla birimsiz ve cm/mol
C	t anında sıvı reaktif derişimi, mol/lt
C _b	Çözelti fazdaki sıvı reaktif derişimi, mol/lt
C _o	Reaksiyon başlangıcında sıvı reaktif derişimi, mol/lt .
C _s	Katı parçacık yüzeyinde sıvı reaktif derişimi, mol/lt
C' _s	Katı parçacıkta reaksiyona girmemiş kısım yüzeyinde sıvı reaktif derişimi, mol/lt
D	Diffüzyon katsayısı, cm^2/s
D'	Ürün katmanı içindeki etkin diffüzyon katsayısı, cm^2/s
D _s	Sıvı sınır katmanı içindeki diffüzyon katsayısı, cm^2/s
Ea	Aktivasyon enerjisi, $kcal/mol.s$
h _o	Silindirik ve iğnemsî geometriye sahip katı parçacığın kalınlığı, cm
J	Molar ortalama hıza görelî molar akı, $mol/cm^2.s$
K	Denge sabiti
k'	Yüzey reaksiyon hız sabiti, $lt/mol.s$
k _{göz.}	Gözlenen reaksiyon hız sabiti, s^{-1} , st^{-1}
k ₁	Lineer hız sabiti, $lt/mol.s$

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
k_o	Katı parçacığın birim yüzeyinde reaksiyona girebilecek reaktif merkezlerin sayısı, mol/cm^2
k'_o	Yüzey reaksiyon hız sabiti, $\text{lt}/\text{cm}^2\text{s}$
k_p	Parabolik hız sabiti, $\text{mol lt}/\text{cm}^2\text{s}$
k_s	Yüney reaksiyon hız sabiti, $\text{lt}/\text{cm}^2\text{s}$
k_T	Toplam reaksiyon hız sabiti, $\text{lt}/\text{cm}^2\text{s}$
M	Molekül ağırlığı, g/mol
n	Katı parçacıktaki katı reaktifin t anındaki mol sayısı, mol ; üstel sabit
n_o	Katı parçacıktaki katı reaktifin reaksiyon başlangıcındaki mol sayısı, mol
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
pOH	Çözeltideki hidroksit iyonu molar derişiminin eksi logaritması
R	İdeal gaz sabiti, $1,987 \text{ cal}/\text{mol}^\circ\text{K}$
r	Katı parçacığın t anındaki yarıçapı, cm
r_o	Katı parçacığın reaksiyon başlangıcındaki yarıçapı, cm
T	Sıcaklık, $^\circ\text{C}$, $^\circ\text{K}$
t	Zaman, s , st
V	Molar hacim, cm^3/mol

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
<u>Yunan Alfabesi</u>	
$\propto$	Reaksiyona giren miktarın kesri
ΔX	Sıvı sınır katman kalınlığı, cm
δ	Limit sıvı sınır katman kalınlığı, cm
α	Stokiyometrik katsayı
ρ	Katı reaktifin yoğunluğu, g/cm ³
<u>Kısaltmalar</u>	
A ^o	Angström
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
A.Ş.	Anonim Şirketi
Be'	Baume derecesi
Bkz.	Bakınız
cal	Kalori
çöz.	Çözeltili
DTA	Differansiyel termik analiz
dk	Dakika
et al.	Ve diğerleri (yabancı kaynaklara ait)
g	Gram
göz.	Gözlenen
k	Katı
Kcal	Kilokalori
M	Molarite
mlt	Mililitre
mm	Milimetre
mmol	Milimol
N	Normalite
NPk	Azot, fosfor, potas bileşimli gübre
st	Saat

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
TGA	Termogravimetrik analiz
USSR	Sovyet Sosyalist Cumhuriyetleri Birliği
vd.	Ve diğerleri
[]	Molarite

1. GİRİŞ

Doğal gap taşı olarak bilinen alünit, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ kimyasal formülüne sahip olan, genellikle hegzagonal sistemde kristalleşen jarosit mineral grubundan bir mineraldir (Gülensoy, 1968).

Dünyadaki önemli alünit yatakları USSR, Çin, Kore, Japonya, Hindistan, İtalya, ABD, Avustralya gibi ülkelerde toplanmış durumdadır. Ülkemizde başlıca yatakları Giresun-Şebinkarahisar (15-20 milyon ton), Kütahya-Şaphane (7 milyon ton), İzmir-Töge (4 milyon ton) bölgeleri olmak üzere üç bölgede toplanmıştır (Kimya Sektör Araştırması, 1980; Apaydın ve Uneren, 1981).

Alünit minerali uzun yıllardan beri gap üretiminde kullanılmaktaydı. Sonradan alünit; yapısında alüminyum ve potasyum bulundurması nedeniyle alüminyum sülfat, alümina, sülfürik asit, karışık NPK gübre, çimento, seramik üretiminde kullanılması üzerine çok sayıda araştırmalar yapılmıştır (Gülensoy, 1971; Horton, 1974).

Orijinal halde suda ve asit çözeltilerinde çözünmeyen alünit, $500^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edildiğinde suda ve sülfürik asit çözeltilerinde çözünmektedir (Gülensoy, 1968). $500-1200^{\circ}C$ sıcaklık aralığında farklı sürelerde kalsine edilen alünit, kalsinasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişik ürünler elde etmek mümkündür (Ting, 1952).

Günümüzde yaygın kullanım alanlarına sahip olan alüminyum üretiminin başlangıç maddesi olan alüminanın büyük bir kısmı boksit cevherlerinden Bayer metodu ile üretilmektedir. Dünyada boksit yataklarının tükenebileceği düşüncesi ve boksit yataklarına sahip olmayan ülkelerin bulunması nedeniyle araştırmalar kaolen, alünit, lösit, muskovit gibi alümina içeren diğer cevherlerden alüminyum üretimi üzerine yönlendirilmiştir (Genç, 1989).

$700-800^{\circ}C$ sıcaklık aralığında kalsine edilen Kore alünitini $50,9$ B ϵ 'lik sülfürik asit ile 95 Al_2O_3 çözündürülmüştür (Yamazaki, 1926). 200 mesh boyutundaki Kore alünitini 85 'lik sülfürik asit ile $200^{\circ}C$ 'de 1 saat kalsine edilmiş ve sonra su ile çözündürülerek 97 'den daha büyük bir verimle alüminyum çözündürülmüştür (Shin and Kim, 1979). $800^{\circ}C$ 'de kalsine edilen alünit, su ile çözündürüldüğünde

%8 ve 0,2N sülfürik asit ile gözündürüldüğünde %15 verimle alüminyum gözündürülmüştür (Wadsworth and Miller, 1979). 600°C'de 60dk kalsine edilen Şaphane alümininden hacimce 1/1'lik sülfürik asit çözeltisi ile %98 verimle alüminyum gözündürülmüştür (Gedikbey, 1985). 375°C sıcaklıkta amonyum sülfatın alümine oranı 9 olacak şekilde amonyum sülfat ilavesi ile kalsine edilen alüminitten, su ile %96,3 verimle alüminyum gözündürülmüştür (Lee, et al., 1983).

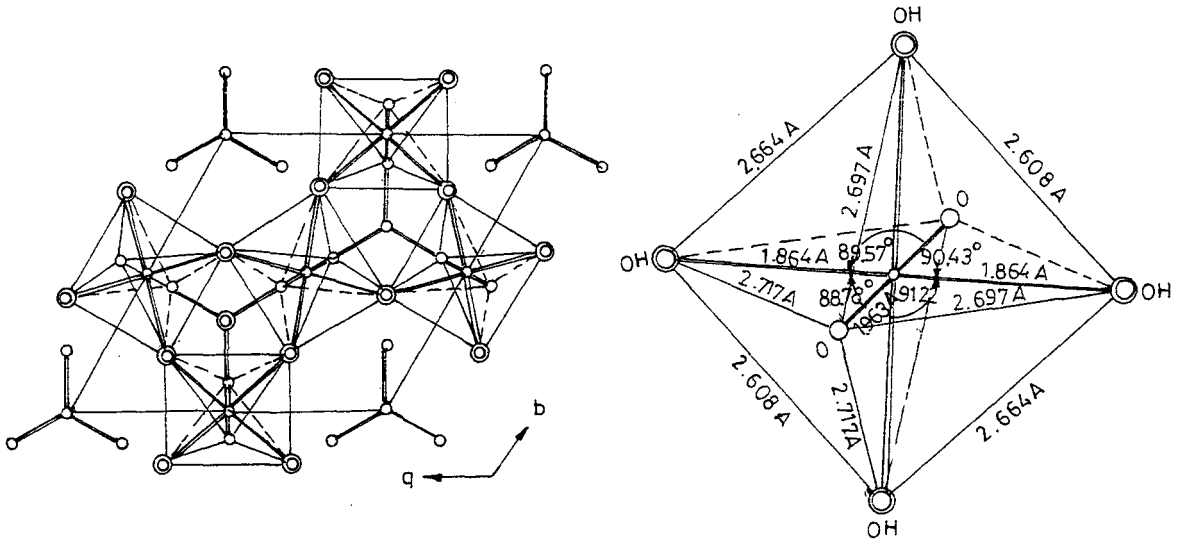
Bu çalışmada, alüminit cevherlerinden alüminyumun asidik ortamda leaching reaksiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla; hidroklorik asit ve sülfürik asit çözeltileri kullanılarak, Şaphane alümininden alüminyumun gözündürülmesi, KP/Al_2O_3 mol oranı, kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve (Alüminit-KP) karışımının birlikte kalsinasyonu gibi parametreler değiştirilerek araştırılmıştır.

2. ALÜNİT

2.1. Alünitin Kristal Yapısı

Doğada alünit genellikle hegzagonal yapıda kristallenir. Seyrek olarak pseüdooktahedral kristallene olur. Bazı oluşumlarda alünitin, rombohedral granülleşmiş, kolensal veya kolloformik taneler halinde kristallendiğine de rastlanılmaktadır (Gülensoy ve Gençil, 1989).

İlk defa Hendricks, alünitin kristal yapısını analiz ederek, rombohedral oluşunu; Pabst ise, alünitin hegzagonal hücre boyutlarını belirlemiştir. X-ışını difraksiyonu ile, daha önce belirlenmiş olan bağ uzunlukları ve bağ açıları düzeltilerek alünitin kristal boyutları belirlenmiştir. Bugün kabul gören alünitin bağ uzunlukları ve açıları Şizelge 2,1'de verilmiştir (Wang, et al., 1964).



Şekil 2.1(a) Alünitin polihedra koordinasyonu.

(b) Alüminyum oktahedronunda bağ uzunlukları ve açıları.

2.2. Alünitin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Alünitin kimyasal formülü $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ şeklinde ifade edilebilir. Alünit minerali, bileşim ve yapı bakımından, $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ genel formülüyle gösterilen jarosit mineral grubunun sadece bir tanesidir.

Alünit doğada K veya Na bulunduran yapıda veya ikisinin izomorfik karışımı halinde bulunur. Potasyum alünitinin teorik bileşimi

Çizelge 2.1. Alünitteki bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å°)		a	b
Tetrahedra			
1	S-O(1)	1,52	1,406
3	S-O(2)	1,51	1,477
3	O(1)-O(2)	2,49	2,354
3	O(2)-O(2')	2,47	2,412
Oktahedra			
2	Al-O(2)	1,98	1,963
4	Al-OH	2,05	1,864
4	O(2')-OH	3,08	2,717
4	O(2'')-OH	2,59	2,697
2	OH-OH'	2,64	2,664
2	OH'-OH''	3,13	2,608
Potasyum gevresinde			
3	K-O(2)	2,79	2,821
3	O(2)-O(2')	4,49	4,558
6	K-OH	2,84	2,871
3	OH-OH'	3,13	2,608
	Al---S	3,13	3,097
	Al---K	3,52	3,512
Hidrojen bağı	H-OH---O	2,52	2,96
Açılar (°)		a	b
3	O(2)-S-O(2')	109	109,49°

(a) Hendrick'in bulduğu sonuçlar.

(b) Wang'ın bulduğu sonuçlar.

Çizelge 2.1. (devam)

3	O(2)-S-O(1)	109	109,45
4	O(2)-Al-OH	100	90,43
4	O(2')-Al-OH	30	89,57
2	OH-Al-OH'	80	91,22
2	OH'-Al-OH''	100	88,78
	S-O(2)-Al	126	127,84

%10,62 K_2O , %36,8 Al_2O_3 , %39,00 SO_3 , %13,55 H_2O , %0,02 Fe_2O_3 şeklindedir.

Doğada alünit minerali, çoğu zaman kaolen ve kil ile birlikte masif trakit kayaların düzensiz damarları içinde bulunduğundan doğal mineralinin bileşimi, orijinine bağlı olarak değişebilmektedir (Çizelge 2,2). Orijinine bağlı olarak alünit bileşiminde Mn, Pb, Ga, Ti, V, Cu, Ca, Cr, Ba ve Ni gibi elementler eser miktarlarda bulunabilmektedir (Gülensoy, 1968; Gülensoy ve Şengil, 1989).

Saflık derecesine göre alünit; grimsi beyaz, sarımtırak ve kırmızımsı renklerde olabilmektedir. Yoğunluğu $2,6-2,8 \text{ g/cm}^3$, sertliği 3,5-4 Mohs, bölünüm sertliği 0,001, kırılma indisi ise 1,56-1,61 dir (Bozkurt, 1985). Original halde suda ve asit çözeltisinde çözünmeyen alünit, 500°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edildiğinde suda ve sülfürik asit çözeltisinde çözünmektedir (Gülensoy, 1968).

2.3. Alünitin Termal Bozunması

Differansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) çalışmalarına ile alünitin termal bozunması incelenmiştir.

Orijini farklı olan alünitlerin termal bozunması, kimyasal bileşimine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Alünitin termal bozunma reaksiyonları ve bu reaksiyonların gerçekleştiği sıcaklıklar Çizelge 2,3'de verilmiştir (Bayliss and Koch, 1955; Gülensoy, 1968).

Çizelge 2.2. Farklı orijinli alümit minerallerine ait % kimyasal bileşim değerleri (Gülensoy ve Şengil, 1989)

No	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	SiO ₂	H ₂ O	P ₂ O ₅	Diğer
1	34,85	0,60	10	0,37	37,80	1,07	12,53	2,55	-
2	18,07	1,60	3,67	0,83	17,32	46,11	3,46	-	1,23
3	18,50	-	4,72	0,60	18,40	51,20	6,58	-	-
4	37,95	0,65	7,44	0,40	38,36	1,20	12,72	-	0,55
5	37,00	-	11,27	-	38,45	0,23	13,05	-	-
6	36,51	0,05	6,73	0,92	38,30	0,06	16,39	0,40	0,63
7	33,65	0,57	8,64	0,36	28,86	18,00	10,00	-	0,22
8	36,77	-	10,20	0,94	38,05	1,04	13,00	-	-
9	20,71	1,35	3,07	-	13,29	54,63	6,95	-	-
10	36,07	0,63	4,30	3,51	36,80	2,57	15,26	-	0,39
11	39,58	0,62	4,18	-	14,23	19,99	22,93	-	0,30
12	37,80	0,12	8,06	-	27,44	0,66	27,80	-	0,08
13	35,29	0,73	9,72	-	37,46	1,37	13,42	1,26	0,75
14	30,70	0,90	6,30	0,54	35,00	12,00	13,60	-	0,96
15	26,51	-	5,30	1,57	25,49	29,34	11,79	-	-
16	26,83	0,43	6,95	0,60	24,47	32,20	8,54	-	-
17	18,21	0,81	3,23	-	13,73	56,96	7,07	-	-

1. Chatkal ve Kurama (USSR), 2. Ermenistan (USSR), 3. Leregov (USSR), 4. Arman Nehri (USSR), 5. Began (USSR), 6. Khairdorkan (USSR), 7. Pingyang (ÇİN), 8. Pegam (KORE), 9. Okmai San (KORE), 10. Tolfa (İTALYA), 11. Nyirad (MACARİSTAN), 12. Mosszuharasztas (MACARİSTAN), 13. Sovolusk (ÇEKOSLAVAKYA), 14. Aspen Dağı (ABD), 15. Bahia Camarones (ARJANTİN), 16. Gedehor (ŞEBİNKARAHİSAR), 17. Şaphane (KÜTAHYA).

Çizelge 2.3. Alüminin termal bozunma reaksiyonları ve sıcaklıkları

No	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon	Bileşim
a	500-700	$(I) 2KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 \rightarrow 2KAl(SO_4)_2 + 2Al_2O_3 + 6H_2O$	Susuz şap
	800	$(II) 2KAl(SO_4)_2 \rightarrow K_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_3$	Potasyum sülfat α -alümina
	1400		Potasyum alüminat
b	430-575	(I)	Susuz şap
	575-800	(II)	Potasyum sülfat α -alümina
c	550-600	(I)	Susuz şap
	820-870	(II)	Potasyum sülfat α -alümina
d	430-640	(I)	Susuz şap α -kuvartz γ -alümina

Çizelge 2.3. (devam)

No	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon	Bileşim
a	680-740	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	Susuz gap α -kuvartz γ -alümina
	740-860	(II)	Mullite Galesterite α -kuvartz γ -alümina Potasyum sülfat
	1000	$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ bozunması	Mullite Galesterite α -kuvartz γ -alümina
c	300-400	-	Alünit
	480-600 ¹	(I) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$	Susuz gap
	480-590 ²	$\rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 +$ $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	Alümina
	600-700	(II) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 +$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$	Potasyum sülfat Alümina
	745-855 ¹	(II)	Potasyum sülfat
	750-850 ²		Alümina
	1150-1200 ¹	$\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3$	Potasyum oksit
	1110-1240 ²	$\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$	Alümina

(a) (Pink, et al., 1931), (b) (Ogburn and Stere, 1932),
(c) (Knizek and Fetter, 1947), (d) (Bayliss and Koch, 1955),
(e) (Gülensoy, 1968).

(1) Gebinkarahisar numunesi, (2) Şaphane numunesi.

1000 °C'ye kadar uygulanan DTA grafiklerinde bir ekzotermik ve iki endotermik pikin ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Endotermik piklerden birincisi, 490-550 °C'de alünitin suyun ayrılıp, şap ve γ - alümina oluşmasına aittir. İkinci endotermik pik ise, 760-820 °C'de alüminyum sülfatın, alümina ve üç mol kükürttrioksida bozunmasına aittir. 735-740 °C'de γ -alüminanın α -alüminaya dönüşmesiyle oluşan ekzotermik pik, hassas çalışmalarda görülmektedir (Gülensoy ve Şengil, 1989).

2.4. Alünit Cevherinden Elde Edilen Ürünler

Alünit cevherinden elde edilen ürünler; şap, alüminyum sülfat, potasyum sülfat ve alümina olmak üzere dört grupta toplanabilir. Bu ürünlerin fiziksel özellikleri Çizelge 2,4'de verilmiştir.

2.4.1. Şap

Genel formülü $A_2(SO_4) B_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$ şeklinde olan şapların birçok türleri vardır. A yerine potasyum, sodyum, amonyum, rubidyum ve sezyum, B yerine alüminyum, krom, demir elementleri bulunduran şaplar, en çok üretilen şaplardır. Bunların içinden $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$ formülü ile gösterilen potas şapı, eski çağlardan beri alünitten elde edildiğinden en yaygın kullanılanıdır. Şap yapısında tek yüklü katyon yerine çift yüklü katyon bulunduran $FeSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$ gibi çift sülfatlar, yalancı şapları oluşturur. Ayrıca sülfat yerine selenat bulunduran selenat şapları, şap türlerinin sayısını artırırlar.

Alkali metal şaplar renksiz olmalarına rağmen demirli şaplar pembe veya gül rengine, kromlu şaplar ise mor renktedirler. Şaplar, 37 °C'de kendi kristal suyunda çözülmeye başlar ve 100 °C'de kristal sularını kaybederler. Talyumlu ve demirli şaplar ise 117 °C'de kristal sularını kaybederler.

Başlıca doğal şap mineralleri alüminit, alünojen, potas şapı, germijit, mendozit ve alünitir. Bunların içinde alünit, suda çözünmediğinden en ekonomik doğal şap yataklarını oluşturur. Sülfürik asitin şap üretiminde kullanılmasıyla; boksit, kil, lösit ve bunlara benzer mineraller ile alümina ve alüminyum hidroksit şap

Çizelge 2.4. Alüminitten elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri (Lidey and Gorbill, 1973)

Özellik	Çap	Alüminyum sülfat	Potasyum sülfat	Alümina	Korandon
Formül	$Al_2(SO_4)_3$ $K_2SO_4 \cdot 24H_2O$	$Al_2(SO_4)_3$	K_2SO_4	Al_2O_3	Al_2O_3
Mol ağırlık	948,76	342,12	174,25	101,94	101,94
Renk	Renksiz	Beyaz	Renksiz	Renksiz	Beyaz
Kristal şekli	Monoklinik	Kristal	Rombik	Hexagonal	Trigonal
Kırılma indisi	1,4564	-	1,4947	1,67-8	1,768
Yoğunluğu (gr/cm ³)	1,76 ^{26°/4}	2,71	2,662	3,99	4,00
Erime noktası °C	92	770	588	1999-2032	1999-2032
Kaynama noktası °C	-18 H ₂ O 64,5	-	-	-	2210
Soğuk suda çözünme	5,7 ^{0°}	31,3 ^{0°}	7,35 ^{0°}	Çözünmez	Çözünmez
Sıcak suda çözünme	∞ ^{93°}	89 ^{100°}	24,1 ^{100°}	Çözünmez	Çözünmez

Üretiminde hammadde olarak kullanılmaya başlanmıştır. Şap yerine alüminyum sülfatın kullanılmaya başlanmasıyla da boksit ve alüminadan başlayan üretim yöntemi önem kazanmaktadır.

İlk şap üretiminin Foça-İzmir yöresinde olduğu kabul edilmektedir. Suriyelilerin tekelinde olan üretim, 1275 yılından sonra Cenevizlilerin eline geçmiştir. Tarihi kayıtlara göre 15.Yüzyıl-da Akdenizli Türk tüccarları şapı, boyayı kumaşa tesbit edici madde olarak kullanmışlardır. Daha sonra şap üretimi İtalya'ya, İngiltere'ye yayılmıştır. 1845 yılında İngiltere'de şap üretiminde ilk defa şaplı şist yerine alüminyumlu kil kullanılmaya başlanılmıştır. Killer ısıtılarak, sülfürik asit ile gözündürüldükten sonra kristalizasyon ile şap elde ediliyordu.

İtalya'da potasyumlu şap; kırma, eleme, manyetik ayırıcılarda ayırma işlemlerinden sonra lösitin ($KAlSi_2O_6$) sülfürik asit ile gözündürülmesi ve gözeltideki şapın kristallendirilmesi ile üretilmektedir.

Batı ülkelerinde, özellikle ABD 'de şap, boksit veya kilin sülfat asidinde gözündürülmesi, gerekirse potasyum sülfat katılıp, elde edilen gözeltinin kristalizasyonu ile üretilmektedir.

Bugüne kadar alünitten şap üretiminde iki yöntem kullanılmıştır. Bugün terk edilmiş olan birinci yöntemde; alünit $500-750^{\circ}C$ 'de kalsine edilerek potas şapına ve alüminaya bozundurulmaktadır. Böylece sülfürik asit kullanılmadığında, şapa dönüşebilecek bir miktar alüminyum oksit artıktaki kalmaktadır. İkinci yöntemde; kalsine edilen alünit, öğütüldükten sonra sülfürik asit ile gözündürülür. Elde edilen gözelti süzülür, buharlaştırılarak şapın kristallenmesi sağlanmaktadır.

Türkiye'de boksit, kaolen, kil, lösit, mika kırıntısı ve alünit gibi şap hammaddeleri bol miktarda bulunmaktadır. Ülkemizdeki boksit yataklarının demir oksit oranı yüksek olduğundan, boksitten şap üretimi yapılmamaktadır. Şap üretimi için boksit ve alünit hariç diğer hammaddeler kalite ve miktar bakımından yeterince incelenmemiştir.

Türkiye'de şap, Dostel Firması tarafından, 1975'den beri Şaphane'

deki alümit cevherinden üretilmektedir. Geneli ve çekişli kırıcıdan geçirilerek belli boyuta gelen cevher, tablalı bir fırında 680-720°C'de 30 dk kalsine edilip, 80°C'ye soğutulur. Soğutulan cevher bilyalı bir değirmende 40-60 meshe kadar öğütülmekte ve 80-90°C'deki reaktörde yaklaşık %2,5 lik sülfürik asit gözeltisiyle reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonunda silisyumdioksit çöktürülür ve süzülerek gözeltiden ayrılır. Gözeltideki şap, santrifüjlerde hava akımıyla kristallendirilmektedir.

Şap; eczacılıkta birçok ilacın yapımında, tekstil endüstrisinde boyaların tesbitinde ve su geçirmez kumaş üretiminde, kağıt sanayiinde kağıt hamurunun zarklanması, suların tasfiyesinde, deri sanayiinde tabaklamada, tıpta kanamayı önlemede, çelik üzerine yazı yazmada, renk ve koku gidermede, boya, lak, vernik, mayalama ve kahrtma tozu, sabit kalem, mürekkep, ozalit ve benzeri kağıtların, yangın söndürme aletleri ve şük yapımında kullanılmaktadır (Kimya Sektör Araştırması, 1980; Çengil ve Gülensoy, 1984).

2.4.2. Alüminyum Sülfat

$Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ formülündeki alüminyum sülfatta kristal su, 14 mol ile 18 mol arasında değişir. Alüminyum sülfat, havadan nem çeken bir maddedir. Alüminyum sülfat ısıtılırsa önce kristal suyunu kaybeder ve 700-800°C'de kükürt trioksit ve alüminaya dönüşerek bozunmaktadır. Doğal alüminyum sülfat hammaddeleri; boksit, kaolen, kil, lösit ve alümitir.

Dünyada uygulanan en geliştirilmiş alüminyum sülfat üretim yöntemi, Dorr yöntemidir. Bu yöntem ile alüminyum sülfat üretiminde; saf, demirsiz veya demir bileşeni az olan boksit kullanılmaktadır. 200 mesh'e kadar öğütülen boksit, sıcak buhar yardımı ile ısıtılan karıştırıcıda, kurşun kaplı çelik teknelerde sülfürik asit ile reaksiyona sokulur. Karışım; son tekneye baryum sülfür katılması ile çökelen demirden ayrılmak üzere seri halde çalışan dekantörlere gönderilir. Artıklardan temizlenmiş alüminyum sülfat gözeltisi, açık buhar kazanlarında 35 Be'den 62 Be'ye kadar derişikleştirilir. Derişikleştirilen gözelti, kristallendirilmek üzere yayvan kaplara gönderilir.

Boksitten alüminyum üretiminde ara ürünler olan alümina ve ya alüminyum hidroksit kullanılarak; Dorr yöntemine benzer yöntem ile alüminyum sülfat üretilmektedir. Bu yöntemin Dorr yönteminden farkı; alümina ve alüminyum hidroksitte safsızlık olarak demir bulunmadığından baryum sülfür kullanılmamasıdır.

Alüminyum sülfat üretiminde, %55 ve daha fazla oranda alümina, %8'den daha az oranda silis ve çok az oranda demir bulunduran boksit kullanılır. İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra alümina oranı düşük, demir oranı yüksek ve yaklaşık %8-15 oranında silis bulunduran boksit cevherinden alümina ve alümina kullanılarak da alüminyum sülfat üretilmiştir (Coşkun, 1978).

Türkiye'de alüminyum sülfat; şap ile birlikte Dostel Firması tarafından 1975'den beri üretilmektedir. Alüminyum sülfat; şap kristallendikten sonra geriye kalan çözelti derişikleştirilerek üretilmektedir (Şengil ve Gülensoy, 1984).

KİMSA Alüminyum Sülfat Tesisleri'nde 1977 yılında ve ETİBANK Seydişehir Alüminyum Sülfat Tesislerinde 1979 yılında alüminyum sülfat üretimine bağlanılmıştır. Bu fabrikalarda alüminyum sülfat üretimi şu şekilde gerçekleştirilmektedir: Seyreltilmiş alüminyum hidroksit ve sülfürik asit karıştırıcılı üç reaktöre beslenir ve reaksiyonun tamamlanması için karışım, reaktörlerde 110°C 'de 2 saat bekletilir. Reaktörlerden karışım, tavalara alınmakta ve alüminyum sülfat kristallendirilmektedir (Kimya Sektör Araştırması, 1980).

Alüminyum sülfat; hidrolizi sonucu oluşan alüminyum hidroksitin çökmesi sırasında suya bulanıklık veren maddeleri de sürükleyerek göktürmesi nedeni ile suların tasfiyesinde, yağ endüstrisi gibi bazı endüstrilerde koku ve renk gidermede kullanılmaktadır. Kağıt endüstrisinde; kağıdın su ve mürekkep absorpsiyonuna karşı yüzeyin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca alüminyum sülfat, anti-septik ve bazı kabartma tozlarının yapımında, saf alüminyum tuzlarının üretiminde, sabunlu çözeltilerden sabunun ayrılmasında kullanılmaktadır (Mete ve Kaynova, 1984).

2.4.3. Potasyum sülfat

Potasyum sülfat üretiminde potasyum klorür, kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2,75 H_2O$), kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$), schoenit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), langbaynit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) ve alünit gibi hammaddeler kullanılmaktadır.

Dünya potasyum sülfat üretiminin yaklaşık yarısı, schoenit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) veya langbaynit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) çift tuzlarının potasyum klorür ile reaksiyona sokulması sonucunda üretilir (Greer, et al., 1982).

Alünitten potasyum sülfat üretimine ait çalışmalar; asidik çözündürleştirme, bazik çözündürleştirme, indirgen atmosferde bozundurma, alkali metal sülfür ve kömür eritme, sodyum klorür veya potasyum klorür ile kalsinasyon gibi metodlara dayanmaktadır (Gülensoy ve Şengil, 1989).

Borik asit ile $1000^\circ C$ 'de kalsine edilen alünit cevherinin yüksek sıcaklık ve basınç altında su ile çözündürülmesi ve $850^\circ C$ 'de kalsine edilen cevherin potasyum tuzu çözeltisi ile çözündürülmesi ile de potasyum sülfat üretilmektedir (Koster, et al., 1939; Cairns, 1948). $900^\circ C$ 'de kalsiyum karbonat ile kalsine edilen %7-11 K_2O bulunduran alünit cevheri, su ile çözündürülerek potasyum sülfat alınır. Süzuntu amonyak ile doyurulur. Böylece bileşiminde %8,6-9,7 K_2O ve %18-22 N bulunduran gübre elde edilir (Nagai and Harada, 1933; Liu, 1937).

Ülkemizdeki alünitlerden potasyum sülfat üretimine ait çalışmalar ise şöyledir: $950^\circ C$ 'de 12 saat kalsine edilen alünitin, suda çözündürülmesiyle %92 verimle potasyum sülfat ve geride kalan karışımın sülfürik asit ile çözündürülmesi ile %96,5 verimle alüminyum sülfat üretilmiştir (Gülensoy, 1971).

Alünit-potasyum klorür karışımının $750^\circ C$ 'de, Alünit-sodyum klorür karışımının $700^\circ C$ 'de ve Alünit-potasyum florür karışımının $600^\circ C$ 'de kalsine edilip su ile, geride kalan karışımın hidroklorik asit ile çözündürülmesiyle sırasıyla %87,5, %92 ve %91 verimlerle potasyum sülfat ve alümina üretilmiştir (Genç, 1989).

2.4.4. Alümina

Doğada saf halde bulunan alümina, korendon olarak bilinir. Alümina α ve γ olmak üzere iki kristal şekle sahiptir. Alüminyum hidroksit'in 500°C 'ye kadar kalsinasyonu ile γ -alümina, 1000°C 'nin üzerinde kalsinasyonu ile α -alümina elde edilir. Yüksek sıcaklıkta kalsine edilmiş safsızlık bulunduran alüminanın kristal şekli β olarak gösterilir (Singer, 1963; Marstiller, 1978).

Alümina, alüminyum üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Alümina üretiminde en önemli kaynak, boksit cevheridir. Boksit, dijaspor ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), böhmüt ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hidrarjilit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ve alümojel ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) minerallerinin bir karışımıdır. Ayrıca boksit, silis, demir oksitler ve titanyum dioksit ile birlikte bulunur (Aydoğan vd., 1980).

İlk ticari alümina üretimi 1988 yılında Karl Bayer tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle göre alümina şu şekilde üretilmektedir: Boksit yüksek sıcaklık ve basınçta sodyum hidroksit ile çözündürülür. Oluşan sodyum alüminat süzülerek ayrılır. Sodyum alüminat hidroliz ile alüminyum hidroksit ve sodyum hidroksite ayrılır. Alüminyum hidroksit'in çökmesi için alüminyum hidrat ilave edilir. Çöken karışım, kalsine edilerek alümina üretilir. Bu metodla elde edilen ürün %99,5 Al_2O_3 ve büyük bir kısmını Na_2O 'in oluşturduğu safsızlık bulundurur (Aydoğan vd., 1980).

Günümüzde alüminanın büyük bir kısmı, boksit cevherinden Bayer Metodu ile üretilmektedir. Bayer prosesi ile elde edilen ürünler, alüminyum hidrat, aktif alümina, levha alümina ve erimiş alüminadır. Boksitten üretilen alüminanın büyük bir kısmı alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Geriye kalan kısmı; aşındırıcı, seramik, refrakter, pigment üretiminde ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır (Singer, 1963; V.Vlack, 1964; Norton, 1974; Marstiller, 1978).

Alünit cevherinden de alümina üretilmektedir. Özellikle alüminyum eldesinde kullanılan alümina üretiminde; alünit cevheri üretime uygun oranda alünit bulundurulmalıdır. Alünit oranı yeterli olmadığında; cevher, flotasyonla zenginleştirilir (L.Valdivieso, et al., 1986).

Alümit cevherinden alümina; 600-650°C'de kalsine edilen cevherin karışık çözünürleştirilmesi ile elde edilen tuzların kalsinasyonu sonucunda üretilmektedir. Bu şekildeki üretim yerine; bazık çözünürleştirme, indirgen atmosferde bozunma, kömür ve alkali metal sülfür eritisi, sodyum klorür-potasyum klorür ile kalsinasyon gibi metodları kullanarak da alümit cevherinden alümina üretilmektedir (Gülensoy ve Şengil, 1989).

3. LEACHING

Sıvı bir çözücü yardımı ile çözünen maddeyi, çözünmeyen bir katı ile yaptığı karışımından çözülerek uzaklaştırılmasına "leaching" denir (Smith, 1981).

Maden endüstrisi, leaching işlemini en çok kullanan endüstrilerdendir. Bakır minerallerinin sülfürik asit veya amonyak çözeltileri ile cevherlerinden seçimli olarak çözündürülmesi, altınan sodyum siyanit çözeltileri ile cevherlerinden ayrılması gibi elde edilmesi istenen değerli bileşenlerin leaching'i sıkça kullanılan ayırma yöntemidir. Şekerin sıcak su ile şeker pancarından çözündürülmesi, bitkisel yağların organik çözücüler ile soya fasulyesi ve pamuk çekirdeklerinden alınması, taninin su ile çeşitli ağaç kabuklarından çözündürülmesi ve birçok eczacılık ürünlerinin bitki kökleri ve yapraklarından alınması gibi endüstriyel prosesler de leaching temeline dayandırılmaktadır (Treybal, 1981).

Leaching prosesinin verimi, katı üzerine uygulanan kırma, öğütme ve kalsinasyon gibi ön işlemlere sıkıca bağlıdır. Katı içinde çözünebilir küçük parçacıklar, çözenemeyen kısım ile tamamen gevri- li olduğunda, kırma ve öğütme işlemleri ile leaching prosesi hızlandırılır. Bitkisel ve hayvansal dokular içindeki doğal ürünleri de en kısa zamanda çözünemeyen kısımlardan ayırmak için, ilgili doğal maddeler ince dilimlere haline getirilir. Böylece çözücü sıvı moleküllerinin, doku hücrelerine daha kısa zamanda ulaşmaları sağlanır. Çözünen madde, katı parçacık yüzeyinde bulunduğu durumlarda kırma ve öğütme gibi ön işlemlere gereksinim olmadan çözücü ile çözündürülebilir (Treybal, 1981).

Çözünemeyen katı bir maddeyi, bileşenlerinden birini çözünebilecek yapıya dönüştürmek amacıyla kalsine edilmesi gerekebilir. Kalsinasyon, aşağıda sıralanan amaçlar için de leaching öncesi uygulanan bir ön işlemdir (Pehlke, 1973; Pickett, 1985).

- (1) Çözünebilecek safsızlıkları buharlaştırarak uzaklaştırmak,
- (2) Çözünmesi istenmeyen bileşikler, çözünmeyen yapıya dönüştürmek,
- (3) Çözücünün iç merkezlerle girebilmesi için, katıyı gözenekli

kılmak,

- (4) SO_3 gibi bazı endüstriyel gazların üretimini sağlamak,
- (5) Katı maddenin öğütülmesini kolaylaştırmak,

Leaching prosesi; kesikli, yarı kesikli, sürekli şartlar altında yapılabilir. Katı üzerine sıvının damlatılması ve sıvı içerisine katının tamamen daldırılması şeklinde başlıca iki işletme tekniği kullanılır. Leaching prosesini etkileyen faktörler; parçacık boyutu, reaktif derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı, bulamaç yoğunluğu, bulamaç viskozitesi gibi faktörlerdir (Treybal, 1981; Woodcock, 1985).

3.1. Leaching Reaksiyon Türleri

3.1.1. Su ile çözündürme

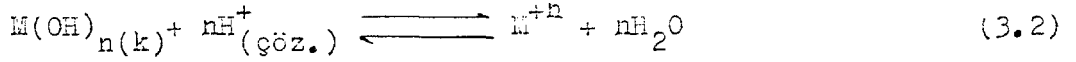
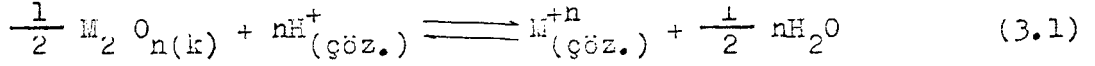
Bileşiklerin sulu ortamda çözünürlüklerinin farklı olmasından yararlanılır. Sulu ortamda çözünebilen bileşikler, çözünmeyen bileşiklerden su ile leaching uygulanarak çözeltiliye alınır. Çözünen kısım, çözünmeyen kısımdan süzülerek ayrılırlar. Çözeltiliye alınan bileşik, gerekirse kristalizasyon yöntemi ile saf bileşik haline dönüştürülür.

Su ile leaching proseslerinde, bileşiklerin çözünürlüklerinin sıcaklık ile değişimlerinden de yararlanılır. Bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimi, çözünme entalpilerine bağlı olup, genel olarak hidratize olabilen bileşiklerin çözünürlüğü, hidratize olmayan bileşiklerin çözünürlüklerinden daha büyüktür. Sıcaklık artışı ile hidratize olan bileşiklerin çözünürlüğü artarken, hidratize olmayan bileşiklerin çözünürlükleri ise azalmaktadır (Erdik ve Sarıkaya, 1984).

3.1.2. Oksit ve hidroksitlerin çözündürülmesi

Oksit veya hidroksit halindeki bileşiklerin bazıları suda çözüldüğü halde, çoğunluğu az çözünür veya çözünmezler. Suda az çözünen veya çözünmeyen oksit veya hidroksitlerin asidik veya bazik çözeltilerde leaching yöntemi uygulanarak çözündürülmesi, yaygın uygulama proseslerindendir. Oksit veya hidroksitlerin asitli

ortamdan çözünmeleri, aşağıda verilen reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir.



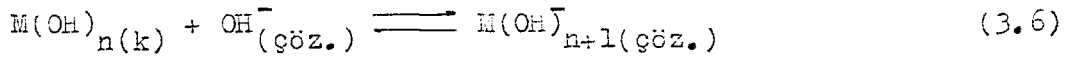
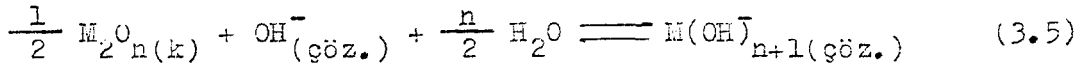
Çözünme reaksiyonuna ait denge sabiti,

$$K = \frac{[M^{+n}]}{[H^+]^n} \quad (3.3)$$

olup, çözünen metal miktarı,

$$\log [M^{+n}] = \log K - npH \quad (3.4)$$

denklemleri gereği ortamın pH'ına bağlıdır. Oksit ve hidroksitlerin bazik ortamda çözünmeleri de aşağıdaki reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir.



$$K = \frac{[M(OH)_{n+1}^-]}{[OH^-]} \quad (3.7)$$

olup, çözünen metal miktarı,

$$\log [M(OH)_{n+1}^-] = \log K - pOH \quad (3.8)$$

veya

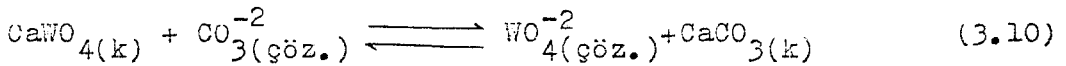
$$\log [M(OH)_{n+1}^-] = \log K - 14 + pH \quad (3.9)$$

denklemleri gereği ortamın pH'ına bağlıdır. Denklem 3.4'de ve Denk-

lem 3 9'da görüldüğü gibi çözündürme, ortamın pH değerinin artışı ile; metal katyon oluşturarak çözünen oksit ve hidroksitlerin çözünürlüğü azalırken, anyon oluşturarak çözünen oksit ve hidroksitlerin çözünürlüğü artmaktadır (Erdik ve Sarıkaya, 1984; Forward and Peters, 1985).

3.1.3. Katyon değiştirerek çözündürme

Alkali metal bileşikleri, çok çözünen bileşiklerdendir. Doğal minerallerde çözünmeyen bileşikleri halinde bulunan grupların katyonları, alkali metal katyonları ile değiştirilerek çözünebilen bileşiklerine dönüştürülür. Doğal mineraldeki katyonun da çözünmeyen bileşik haline dönüştürülmesi sağlanır. Bu leaching prosesinde yaygın olarak alkali metal karbonatları ve sülfatları kullanılır. Schelite mineralinin sodyum karbonatla çözündürülmesi, bu tür proseslere güzel bir örnektir.



$$K = \frac{[\text{WO}_4^{-2}]}{[\text{CO}_3^{-2}]} \quad (3.11)$$

Reaksiyonun denge sabiti, Denklem 3,10 reaksiyonunun Gibbs serbest enerji değişiminden yararlanarak hesaplanabilir (Forward and Peters, 1985).

3.1.4. Kompleks iyon oluşturarak çözündürme

Metallerin kompleks halindeki iyonlarının diğer bileşiklerinin çözünürlüklerinden daha fazla olmasından yararlanılır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir kompleksleştirici çözelti ile çözündürülür. Kompleksleştirici olarak klorür, siyanür, rodanür, tiyosülfat, karbonat, amonyak ve suda çok çözünen bazı organik maddeler kullanılır. Çözünen metal miktarı, kompleksleştirici derişimine ve kompleksin ayrışma sabitine bağlıdır (Pehlke, 1973; Forward and Peters, 1985).

3.1.5. Yükseltgeme ve indirgeme ile çözündürme

Metal bileşiklerinin çözünürlüğünün, metalin yükseltgenme basamağına bağlı olarak değişmesinden yararlanılır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir indirgen veya yükseltgen madde ile ortamda daha fazla çözünen yükseltgenme basamağına indirgenir veya yükseltgenir. İndirgenme veya yükseltgenme reaksiyonuna takiben, çözünme olayı gerçekleşir. Metalin çözünürlleştirilmesi indirgen ve yükseltgen maddenin potansiyeline ve değişimine bağlıdır. Altın cevherinin siyanür çözeltisinde, uranit mineralinin karbonat çözeltisinde, çinko sülfürün asit çözeltisinde, bakır sülfürün ise amonyak çözeltisinde çözündürülmesi bu tür proseslerdendir (Pehlke, 1973; Forward and Peters, 1985).

Bazı leaching proseslerinde, yukarıda belirtilen olaylardan birden fazlası gerçekleşebilir. Bu tür proseslerde çözünen metalin miktarı, herbir olayın etkinliği ile farklı boyutta etkilenecektir.

3.2. Leaching Prosesleri Kinetiği

Leaching prosesleri heterojen reaksiyonlardandır. Heterojen reaksiyonlar iki veya daha fazla fazdan oluşan sistemlerde gerçekleşir. Gaz-sıvı, gaz-katı, katı-sıvı, sıvı-sıvı sistemlerinde oluşan heterojen reaksiyonların endüstride uygulamaları yaygındır. Leaching proseslerinin çoğunluğu katı-sıvı heterojen sistemlerinde gerçekleştirilmektedir. Heterojen reaksiyonların gerçekleşmesi reaktiflerin, ürünlerin, heterojen sistemin ve ortamın diğer özelliklerine bağlı olarak birden fazla basamak birbirini takip ederek tamamlanmaktadır. Heterojen reaksiyon basamaklarındaki olayları aşağıdaki gibi gruplandırmak mümkündür (Satterfield, 1980; Smith, 1981).

(I) Akışkan ortam ve katı parçacık dış yüzeyi arasında reaktif ve ürünlerin kütle transferi.

(II) Katı gözenekler içinde reaktif ve ürünlerin diffüzyon ile taşınması.

(III) Reaktif ve ürünlerin katı yüzey üzerinde adsorpsiyonu ve desorpsiyonu.

(IV) Katı yüzey ve akışkan ortamdaki reaktifler arasındaki kimya-

sal reaksiyon.

Leaching proseslerinde 3.grupdaki olayların dışındaki olaylar ile karşılaşılması yaygındır. Heterojen reaksiyonların hızı söz konusu olan her bir basamaktaki olayın hızı ile farklı boyutta etkilenebilmektedir. Net reaksiyon hızı bir veya birden fazla basamak hızı ile sınırlandırılmış olabilir. Aşağıdaki bölümlerde net reaksiyon hızını sınırlandıran olaylara göre leaching reaksiyonları için kullanılan hız denklemleri verilmiştir.

3.2.1. Yüzey reaksiyonunun sınırlayıcı olması

Leaching proseslerinde farklı basamaklarda diffüzyon, adsorpsiyon olaylarının sınırlayıcı olmaması durumunda; hız sınırlayıcı basamak, yüzey reaksiyonudur. Leaching reaksiyonlarında genellikle kimsayal reaksiyonuna giren reaktiflerden biri katı fazda, diğeri ise sıvı fazda yer almaktadır. Net reaksiyon hızı her iki fazdaki reaktife göre birinci mertebeden olması durumunda, reaksiyon hızı Denklem 3,12 ile verilir (Wadsworth and Miller, 1979).

$$-\frac{dn}{dt} = k' A k_0 C \quad (3.12)$$

Denklemdaki k' yüzey reaksiyon hız sabiti, A katının yüzey alanı, k_0 katı yüzeydeki reaktif derişimi, C gözelti fazındaki reaktif derişimidir. Katının yüzey alanı parçacıkların geometrik şekline, gözenekliliğine bağlıdır. k_0 , katı parçacığın birim yüzeyinde reaksiyona girebilecek reaktif merkezlerin sayısı (yüzey derişimi) dir. Katı gözenekli değilse veya gözeneklilik faktörü reaksiyon süresince sabit kalıyor ise gözeneklilik faktörü, k_0 içinde değerlendirilir. Bu durumda A , katı parçacığın geometrik yüzey alanı olacaktır. Katı parçacık geometrik yüzey alanı geometrik şekline bağlı olacaktır. İçin, önce küresel parçacıklar için hız denklemi elde edilecektir. Küresel parçacıkların reaksiyonu için uygun yüzey alanı Denklem 3,13 ile, bu yüzeydeki reaktif merkezlerin toplam mol sayısı ise Denklem 3,14 ile tanımlanabilir.

$$A = 4 \pi r^2 \quad (3.13)$$

$$n = \frac{4/3 \pi r^3}{V} \quad (3.14)$$

Denklemlerdeki r parçacığın yarıçapı, V reaktifin (mineralin) molar hacmidir. Molar hacim maddenin molekül ağırlığının yoğunluğuna oranı ile bulunabilir (M/ρ). Denklem 3,14'un zamana göre türevi alınır, elde edilen bağıntı, Denklem 3,13 ile birlikte Denklem 3,12 ile birleştirilip, yeniden düzenlenmesi ile Denklem 3,15 elde edilir (Wadsworth and Miller, 1979).

$$-\frac{dr}{dt} = k'k_0VC = k_1C \quad (3.15)$$

Bu lineer hız ifadesi olup, katı yüzeydeki reaktif derişimi k_0 , sabit olduğu için lineer hız sabiti $k_1 = k' \cdot k_0 \cdot V$ değerine eşittir.

t anında katı yüzeydeki reaktiflerin reaksiyona girme oranı (α) Denklem 3,16 ile tanımlanabilir.

$$\alpha = \frac{n_0 - n}{n_0} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (3.16)$$

Denklem 3,16 zamana göre türevi alınıp, Denklem 3,15 ile birleştirilip, düzenlenirse Denklem 3,17 elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{2/3}} = \frac{3k_1C}{r_0} \cdot dt \quad (3.17)$$

$t=0$ için $\alpha=0$ ve $t=t$ için $\alpha=\alpha$ sınır değerleri arasında Denklem 3,17 integre edilip, düzenlenir ise Denklem 3,18 elde edilir (Wadsworth and Miller, 1979).

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{k_1C}{r_0} \cdot t = k_{\text{göz.}} \cdot t \quad (3.18)$$

Gözelti fazındaki reaktif derişimi yüksek ve gözelti miktarı katı miktarına göre ağırlı alınması durumunda, gözelti fazındaki reaktifin zamanla derişimi ihmal edilmiş ve sabit alınmıştır. Reak-

siyonun gözlenen hız sabiti,

$$k_{göz} = \frac{k_1 C}{r_0} \quad (3.19)$$

denklemleri ile verilebilir.

Denklemler 3,18 küresel parçacıkların leaching reaksiyonlarına uygulanabileceği gibi, küb ve küre gibi eş boyutlu geometrik yapıları parçacıklarının leaching reaksiyonlarına da uygulanabilir.

Benzer kabuller ile kalınlığı yarıçapından küçük ($h_0 \ll r_0$) ince disk veya plaka geometriye sahip parçacıkların leaching reaksiyonları için Denklem 3,20; kalınlığı yarıçapından çok büyük olan silindirik ve iğnemi geometriye sahip parçacıkların leaching reaksiyonları için ise Denklem 3,21 benzer yolla türetilebilir (Wadsworth and Miller, 1979).

$$\alpha = \frac{2k_1 C}{h_0} \cdot t = k_{göz} \cdot t \quad (3.20)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = \frac{k_1 C}{r_0} \cdot t = k_{göz} \cdot t \quad (3.21)$$

3.2.2. Katı-sıvı arayüzeyindeki çözelti sınır katmanındaki diffüzyonun sınırlayıcı olması

Sıvı faz içinde bileşenlerden herhangi birinin bir noktadan bir başka noktaya taşınmasında yürütücü kuvvet; faz içindeki derişim gradienti ve ortamın diffüzyon katsayısını değiştiren sıcaklık ve derişimdir. Fick Diffüzyon Kanunu olarak ifade edilen bağıntı Denklem 3,22 ile verilmiştir (Bird et al., 1960).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.22)$$

Denklemdaki D diffüzyon katsayısı, C derişim, X referans düzleme dik olarak alınan eksen pozisyonu olup, J birim kesit alanına sahip referans düzleme dik yönde birim zamanda diffüzlenen madde miktarını göstermektedir. J, Denklem 3,23 ile de tanımlanabilir.

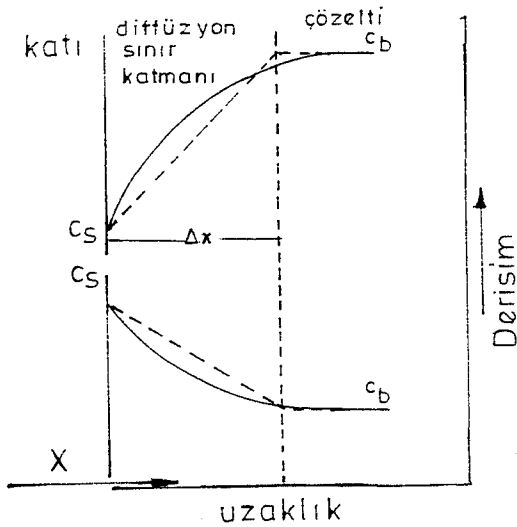
(Alpay, 1984).

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (3.23)$$

Denklemdaki A referans düzlemin alanı, t zaman, n madde miktarıdır. Denklem 3,22 ile Denklem 3,23 birleştirilip düzenlenir ise Denklem 3,24 elde edilir.

$$-\frac{dn}{dt} = DA \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.24)$$

Şekil 3,1'de katı parçacık çevresinde oluşan yataşkın-hal diffüzyon sınır katmanı, şematik olarak görülmektedir. Sınır katmanı boyunca konsantrasyonun lineer değişimi kesikli, gerçek haldeki değişim değişimi ise kesiksiz çizgi ile gösterilmiştir (Wadsworth and Miller, 1979).



Şekil 3.1 Katı-sıvı arayüzeyinde yataşkın-hal diffüzyon sınır katmanı.

Sabit ajitasyon şartlarında diffüzyon sınır katman kalınlığı ΔX için, sabit bir değer alınır. Çözeltideki reaktif derişimi yüksek ve çözelti miktarının katı miktarına oranı büyük olması durumun-

da $\Delta C = C_p$ sabit alınabilir. Bu şartlarda sıvı fazdan katı yüzeye difüzyon ile taşınan madde akışı sabit olacaktır.

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} = J = -D \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (3.25)$$

Katı-sıvı arayüzündeki difüzyon sınırlı katman kalınlığına sistemin ajitasyonu, diğer bir ifade ile karıştırılma şiddeti arttıkça azalacaktır. Ajitasyon şiddetine bağlı olarak $\Delta X \rightarrow \delta$ limit değerine ulaşır. δ , katı yüzeye bitişik limit sınırlı katmanının etkin minimum kalınlığı olarak tanımlanır. δ değeri ortamın viskozitesi, difüzyon katsayısı ve sıvı fazda gözetlinin akış hızının fonksiyonudur.

Leaching reaksiyon hızının yüzey reaksiyonu tarafından sınırlandırılmasında elde edilen hız denklemlerine benzer olarak hız denklemleri, reaksiyonun limit sınırlı katman kalınlığındaki difüzyon kalınlığındaki difüzyon tarafından sınırlandırılması durumunda da elde edilebilir. Bu bağıntılarda hız denklemlerinde stokiometrik katsayı terimi α de bulunur. Stokiometrik faktör terimi; reaksiyon ile mineralden bir mol metal gözündürülmesi için, difüzyon ile taşınması gereken reaktiflerin mol sayısına ifade etmektedir. Buna göre genel reaksiyon hız ifadesi Denklem 3,26 ile tanımlanır.

$$- \frac{dn}{dt} = \frac{DA C}{\alpha \delta} \quad (3.26)$$

Leaching prosesinde kullanılan parçacıkların küresel olması durumunda Denklem 3,26, aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$- \frac{dn}{dt} = \frac{4 \pi r^2 DC}{\alpha \delta} \quad (3.27)$$

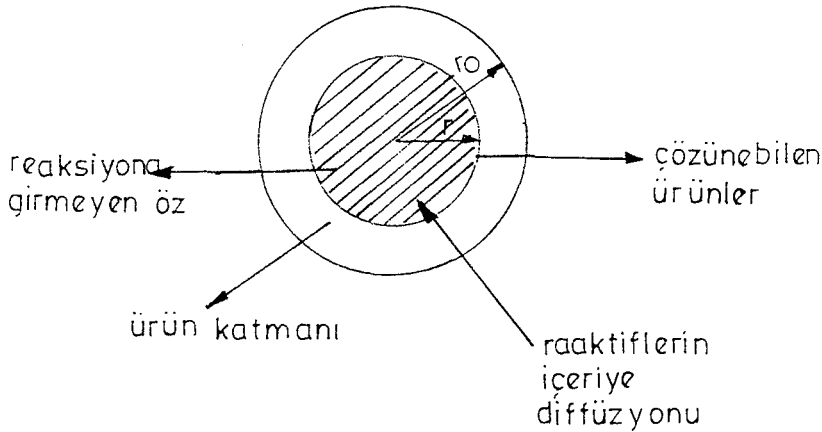
Denklem 3,14, 3,16 ve zamanla değişen değerleri dikkate alınarak düzenlenen bağıntı, $t=0$ için $\alpha=0$ ve $t=t$ için $\alpha=\alpha$ sınır değerleri arasında integre edilirse Denklem 3,28 elde edilir (Wadsworth and Miller, 1979).

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{VDC}{\alpha \delta r_0} \cdot t = \frac{k_1 C}{r_0} \cdot t \quad (3.28)$$

Denklemdaki $k_1 = k \cdot k_0$ $V = \frac{V \cdot D}{\sqrt{\delta}}$ olduğu görülmektedir. Denklem 3,28 ile 3,18'in aynı olması nedeni ile, küresel parçacıkların leaching prosesinde sınırlayıcı basamağın yüzey reaksiyonu mu veya sınır katman kalınlığındaki diffüzyon mu olduğu, sadece kinetik verilerden belirlemek mümkün değildir. Hangi olayın sınırlayıcı olduğunu belirlenmesi için gözlenen reaksiyon veya kütle transfer hızı üzerinde sıcaklığın etkisi araştırılmalıdır.

3.2.3. Ürün katman içindeki diffüzyonun sınırlayıcı olması

Doğal minerallerin leaching proseslerinde mineraldeki bazı bileşenler çözünerek sıvı faza geçerken, bazı bileşenler çözünmeden kalır. Çözünmeyen bileşen katı parçacıktan ayrılmıyor ise, orjinal mineralin dış yüzeyinde bir ürün katmanı olarak kalır. Leaching prosesi devam ettikçe ürün katman kalınlığı artar. Leaching prosesinin devam edebilmesi için, çözelti fazındaki reaktif bu ürün katmanını geçerek reaksiyona girmemiş yüzeye ulaşması, oluşan ürünün ise yine aynı tabakayı geçerek çözelti fazına ulaşması gerekir. Bazı doğal oksit veya sülfür minerallerinin leaching proseslerinde; reaksiyon hızı ürün katmanındaki diffüzyon ile sınırlandırılmaktadır. Şekil 3,2'de ürün katmanı oluşmuş bir parçacık şematik olarak görülmektedir (Smith,1981).



Şekil 3.2 Çözünmeyen ürün katmanı oluşmuş küresel katı parçacığın görünümü.

Ürün katmanındaki diffüzyon, X yerine r alınarak Denklem 3,22 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$J = -D \frac{dc}{dr} \quad (3.29)$$

r 'nin r_0 ile r arasındaki tüm değerlerinde yataşkın-hal şartları kabul edilerek integre edilip düzenlendiğinde Denklem 3,30 elde edilir.

$$J = -DC \frac{r}{r_0(r_0-r)} \quad (3.30)$$

Diffüzyon için verilen Denklem 3,23 ile Denklem 3,30 birleştirilip, stokiyometrik katsayı da dikkate alınarak yapılan düzenleme ile reaksiyon hızı için Denklem 3,31 elde edilir.

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi DCrr_0}{3(r_0-r)} \quad (3.31)$$

Denklem 3,14'ün türevi alınmış şekli ile Denklem 3,31 birleştirilerek düzenlenir ise aşağıdaki Denklem elde edilir.

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{VDCr_0}{3r(r_0-r)} \quad (3.32)$$

Parçacık üzerinde gözlenen bileşenin reaksiyona girme oranı (α) nın zamanla değişim değeri Denklem 3,32 ile birleştirilip, düzenlendiğinde Denklem 3,33 elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3VDC}{3r_0^2} \cdot \frac{(1-\alpha)^{1/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}} \quad (3.33)$$

$t=0$ için $\alpha=0$, $t=t$ için $\alpha=\alpha$ sınır değerleri arasında Denklem 3,33 integre edilip, yeniden düzenlenirse Denklem 3,34 elde edilir (Wadsworth and Miller, 1979).

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{2/3} = \frac{2VDC}{3r_0^2} \cdot t = k_{\text{öz}} t \quad (3.34)$$

Disk veya plaka şeklindeki parçacıklar için integre edilmiş

hız denklemi ise, Denklem 3,35 ile verilmektedir (Ross, 1967).

$$\left[1-(1-\alpha)^{1/2} \right]^2 = \frac{2k}{r_0^2} \cdot t \quad (3.35)$$

Denklem 3,18, 3,28 ve 3,34 gözelti ortamındaki reaktif derişiminin, sabit kaldığı kabul ederek elde edilmiştir. Leaching prosesi süresince sıvı fazdaki reaktif derişiminin değışmesi durumunda $C=C_0(1-\alpha b)$ alınarak, Denklem 3,17 ve Denklem 3,33 sırası ile aşağıdaki gibi düzenlenmelidir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3k_1}{r_0} (1-\alpha)^{2/3} C_0 (1-\alpha b \alpha) \quad (3.36)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3VDC_0}{2r_0^2} \cdot \frac{(1-\alpha)^{1/3} (1-\alpha b \alpha)}{1-(1-\alpha)^{1/3}} \quad (3.37)$$

Denklemlerdeki $b=n_0/V_s C_0$ ve n_0 mineraldeki gözünen bileşenin toplam mol sayısı, α ise mineraldeki gözünen bileşenin molü başına gerekli sıvı fazdaki reaktifin mol sayısıdır. Sıvı fazdaki reaktif gözünen bileşene göre stokiyometrik oranda alınması ($\alpha b=1$) durumunda $t=0$ için $\alpha=0$ ve $t=t$ için $\alpha=\alpha$ sınır değerleri arasında Denklem 3,36, 3,37 integre edilirse Denklem 3,38 ve 3,39 elde edilir (Wadsworth and Miller, 1979).

$$1-(1-\alpha)^{-2/3} = - \frac{2k_1}{r_0} C_0 \cdot t \quad (3.38)$$

$$\frac{1}{3} \ln(1-\alpha) - 1-(1-\alpha)^{-1/3} = \frac{VDC_0}{2r_0^2} \cdot t \quad (3.39)$$

3.2.4. Birden fazla basamak ile sınırlandırılmış reaksiyonlar

Leaching proseslerinde reaksiyon hızı, reaksiyonun gerçekleşmesinde katkısı olan birden fazla basamak ile sınırlandırılmış olabilir. Net reaksiyon hızı, ilgili basamak hızlarının bir bileşkesidir. Bu tür leaching proseslerinde sık karşılaşılan iki hal için hız denklemleri incelenecektir.

Reaksiyon hızının yüzey reaksiyonu ve sınır katmanındaki diffüzyon hızı ile birlikte sınırlandırılmış olması durumunda yüzey reaksiyon hızı, Denklem 3,40 ile tanımlanır.

$$-\frac{dn}{dt} = Ak_s C_s \quad (3.40)$$

Denklemdeki A, leaching ortamındaki katı parçacığın toplam yüzey alanı, k_s yüzey reaksiyon hızı, C_s sıvı fazdaki reaktifin katı yüzey üzerindeki yüzey derişimi, n ise katı fazdaki reaktifin toplam mol sayısını göstermektedir. Sıvı fazdaki reaktifin sıvı faz ve katı yüzeydeki derişimi farklıdır (Şekil 3,1).

Sabit ajitasyon şartlarında diffüzyon sınır katmanından reaktifin diffüzyonu için, Denklem 3,22'nin özel hali kullanılabilir.

$$J = -D \frac{C_b - C_s}{\Delta X} \quad (3.41)$$

Denklem 3,23 ile Denklem 3,41 birlikte kullanılarak, reaktifin kütle transfer hızı Denklem 3,42 ile verilir.

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{DA}{\Delta X} (C_b - C_s) \quad (3.42)$$

Denklem 3,40 ile Denklem 3,42'nin ortak çözümünden bulunacak yüzey derişimi (C_s), Denklem 3,40'da yerine konup, stokiyometrik katsayı da dikkate alınarak düzenlenir ise Denklem 3,43 elde edilir.

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{AC}{\frac{2\Delta X}{D} + \frac{1}{k_s}} = k_T AC \quad (3.43)$$

Sabit reaksiyon şartlarında α , ΔX , D ve k_s sabit olacağından, $k_T = 1/(\alpha\Delta X/D + 1/k_s)$ alınmıştır. k_T 'nin sıcaklığa bağımlılığı D ve k_s 'nin sıcaklığa bağımlılığına bağlıdır. Bu tür reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda diffüzyon kontrollü, düşük sıcaklıklarda yüzey reaksiyon kontrollü, orta sıcaklıklarda ise her iki olayın kontrolünde gerçekleşmektedir.

Leaching prosesinde katı parçacık üzerinde ürün katmanı oluşturu-

yor ve bu ürün katmanındaki diffüzyon ile yüzey reaksiyonunun sınır-
ladığı reaksiyonlar için hız ifadesi Denklem 3,44 ile verilmektedir.

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{\frac{AC}{b(n_o - n)}}{\frac{D}{\delta} + \frac{1}{k_s}} \quad (3.44)$$

Denklemdaki n_o ve n katı parçacıktaki reaktifin reaksiyon baş-
langıcı ve t anındaki mol sayıları olup b , n , n_o , δ ve çözünen taba-
ka kalınlığı ΔX arasında aşağıdaki bağıntı geçerlidir.

$$\delta \Delta X = b(n_o - n) \quad (3.45)$$

Çözelti fazındaki reaktif derişimi ve toplam yüzey alanının sa-
bit kalması halinde hız ifadesi Denklem 3,46 veya 3,47 şeklinde yazı-
labilir (Wadsworth and Miller, 1979).

$$\frac{\Delta n^2}{A_o C k_p} + \frac{\Delta n}{A_o C k_s} = t \quad (3.46)$$

$$\frac{t}{\Delta n} = \frac{\Delta n}{A_o C k_p} + \frac{1}{A_o C k_s} \quad (3.47)$$

Denklemlerdeki $\Delta n = n_o - n$, $k_p = 2D/\delta$ değerleri olarak alınmakta-
dır.

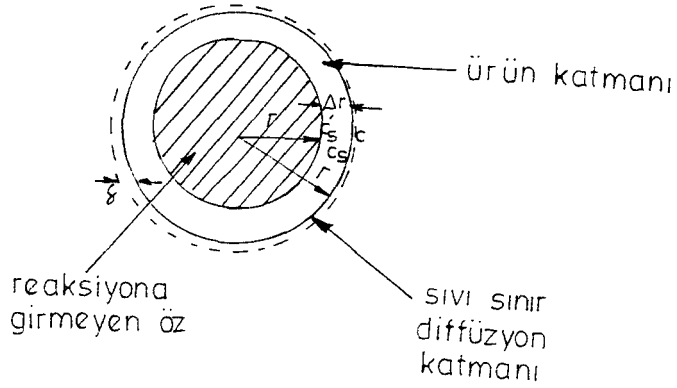
Reaksiyon hızının sıvı sınır katmanındaki diffüzyon, ürün kat-
manındaki diffüzyon ve yüzey reaksiyonu ile birlikte sınırlandırıl-
mış leaching reaksiyonları ile de karşılaşmak mümkündür. İlgili
olaylara ait hız ifadeleri aşağıdaki bağıntılar ile verilmektedir
(Wadsworth and Miller, 1979).

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi r_o^2 D_s (C - C_s)}{\delta} \quad \text{Sınır katmanında diffüzyon} \quad (3.48)$$

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi D' r r_o (C_s - C'_s)}{\delta (r_o - r)} \quad \text{Ürün katmanında diffüzyon} \quad (3.49)$$

$$-\frac{dn}{dt} = 4\pi r_o^2 C'_s k'_o \quad \text{Yüzey reaksiyonu} \quad (3.50)$$

Denklemlerde kullanılan bazı semboller ve reaksiyonun yürüyüşü Şekil 3,3'de gösterilmiştir (Wadsworth and Miller, 1979).



Şekil 3.3 Leaching prosesinde küresel parçacığın t anında görünümü.

Hız sınırlayan olayların yataşkın-hal şartlarında Denklem 3,48 3,49, 3,50 birleştirilip Denklem 3,14 ve 3,16 ile verilen tanım bağıntılarına da dikkate alınarak düzenlenen denklem, $t=0$ için $\alpha=0$ ve $t=t$ için $\alpha=\alpha$ sınır değerleri arasında integre edilirse Denklem 3,51 elde edilir.

$$\frac{\alpha \delta}{D_s} \propto + \frac{3\alpha r_0}{2D_s} \left[1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{2/3} \right] + \frac{1}{k'_0}$$

$$\left[1 - (1-\alpha)^{1/3} \right] = \frac{3\alpha r_0}{r_0} t \quad (3.51)$$

3.2.5. Leaching proseslerinde sıcaklığın etkisi

Leaching proseslerinde sıcaklığın etkisi, proses reaksiyonunda etkili olan olayların sıcaklığa bağımlılıkları ile sınırlandırılmıştır. Leaching proseslerinde etkili olan diffüzyonun ve yüzey reaksiyonu hızının sıcaklıkla değiştiği bilinen bir gerçektir. Olayların hız sabitleri, sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Arrhenius tarafından verilen bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.52)$$

Denklemden de görüldüğü gibi olayların hız sabitlerinin sıcaklıkla değişim hızı olayın aktivasyon enerjisine (E_a) bağlıdır. Olayın aktivasyon enerjisi büyüdükçe sıcaklığın etkisi daha da büyük olmaktadır. Leaching proseslerinde gözlenen olaylarda diffüzyonun aktivasyon enerjisi 5 kcal/mol değerinden küçük iken, yüzey reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 10-20 kcal/mol hatta daha büyük değerler alabilmektedir (Forward and Petters, 1981). Aktivasyon enerjileri dikkate alındığında; diffüzyon ile sınırlandırılmış leaching proses reaksiyonları sıcaklıktan daha az etkilendirken yüzey reaksiyonu ile sınırlandırılan proses reaksiyonlarının daha çok etkileneceği açıktır.

Önceki bölümlerde açıklandığı gibi, leaching prosesleri aynı anda birden fazla olay hızı ile sınırlandırılmış olabilir. Bu durumda sıcaklığın net reaksiyon hızı üzerindeki etkisi oldukça komplektir. Hızı sınırlayan olaylardan biri diğerlerinden soyutlanarak şartlar altında incelenerek, her bir olay üzerindeki sıcaklığın etkisi ayrı ayrı araştırulmalıdır.

3.3. Leaching Teknikleri

Leaching uygulanacak katı maddenin özellikleri ve ekonomik şartlar dikkate alınarak farklı leaching teknikleri geliştirilmiştir. Aşağıdaki bölümlerde yaygın kullanılan leaching teknikleri açıklanmıştır.

3.3.1. Maden yatağında leaching

Maden yatağında leaching, çözücünün maden yatağı üzerine ve içine gönderilmesi ile minerallerin çözündürülmesi işlemidir. Çözücü, maden yatağına yerleştirilen boru sistemi içinden sürekli verilir. Çıkan sıvı ise, ayrı boru sisteminden alınır. Bir başka uygulamada ise çözücü yatağa pompalanıp çıkan sıvı aynı boru sisteminden alınır. Bakır ve uranyum gibi mineraller bu yöntemle zenginleştirilirler (Pehlke, 1973; Treybal, 1981).

3.3.2. Yağın leaching

Su geçirmez tabakalar üzerinde, büyük yağınlar oluşturacak şe-

kilde konulan maden parçalarının çözündürülmesi işlemidir. Çözücü, çeşitli sistemlerle mineral yığının üzerine dağıtılır. Bu teknik; genelde mineral değerleri kırma ve öğütme maliyetlerini karşılayamayan düşük sınıf cevherlere uygulanır. Bu leaching tekniğinde %60'dan büyük olmayan bir verim kaydedilir. Bu verimin elde edilmesi için gereken leaching süresi, aylara ve yıllara kadar uzayabilir (Sohn, 1979; Treybal, 1981; Forwood and Warren, 1985).

3.3.3. Süzme leaching

Süzme leaching, $-3/4$ to $3/8$ inç aralığında orta boyuttaki katılarla beslenen teknelerde veya tanklarda kesikli leaching tekniğidir. Tankların yapısı katı ve çözücünün tabiatına ve işletme boyutuna bağlıdır. Tanklar eşit boyuttaki katılarla, katı yatak içinde sıvının kanallaşmasını engelleyecek kadar boşluk oranında doldurulmalıdır. Çözücü, katıyı daldıracak kadar miktarda, belirli bir süre içinde tanka pompalanır. Sonra sıvı, katıdan tankın altında bulunan süzgeçten süzülerek ayrılır. Bu işlem, bütün çözünen bileşen çözülmüncüye kadar tekrarlanabilir.

Bir başka uygulamada; tanka sürekli çözücü alınıp, çıkan gözeltinin bir kısmı tekrar prosese verilir veya verilmeyebilir. Böyle bir proses, birkaç kademeli prosese eşit olabilir. Süzme leaching, tank serileriyle zıt akım yöntemiyle de gerçekleştirilebilir. 100-200 saat işletme süresinde %95 verimle bakır oksit ve uranyum mineralleri zenginleştirilmektedir (Treybal, 1981; Forwood and Warren, 1985).

3.3.4. Karıştırmalı leaching

Karıştırmalı leaching; diğer leaching tekniklerine göre daha ince öğütülmüş, %75 katı içeren bulamacın bulunduğu karıştırmalı tanklarda yürütülen leaching tekniğidir. Leaching prosesi; atmosfer basıncındaki, atmosfer basıncının altındaki, atmosfer basıncının üzerindeki basınç ve orta ve yüksek sıcaklık şartları altında kesikli, paralel akım, zıt akım modellerinde gerçekleştirilir.

Kesikli leaching, özellikle az miktarda katı maddenin işletildiği durumlarda uygulanır. Sürekli paralel akım modelinde; leaching

süresince katı maddede çözünabilen bileşen derişimi ve çözeltideki çözücü derişimi azalacağından, reaksiyon hızı azalır. Zıt akım modelinde; birinci basamaktaki taze katı, ikinci basamaktan verilen çözelti ile kısmen gözündürölüp, sıvı ve katı ayrılır ve kısmen gözünmüş katı ikinci basamağa verilir. Sıvı, prosesde taze katı ile karışıp, çözünme sonucunda prosesten gözünen maddece derişimi artmış çözelti olarak alınırken; prosesin diğer ucundan katı, atık olarak alınır. Zıt akımlı leaching prosesinin kapital maliyeti, her bir basamak arasında katı-sıvı ayırma tesisini gerektirdiğinden paralel akımlı leaching prosesinden daha yüksektir.

Leaching kapları en basit şekilde, konik tabanlı uzun daire-sel tanklardır. Katı-gözücü sıvı bulamacı, konik tabandan giren hava veya buhar akımı ile karıştırılır. Atmosfer basıncının üzerindeki proseslerde, üstü kapalı tanklar kullanılır. Karıştırmalı leaching ile diğer leaching tekniklerine göre, kısa zamanda daha yüksek verim sağlanmakta; fakat yılda işlenen materyal başına yüksek kapital yatırımı gerektirmektedir (Treybal, 1981; Forward and Warren, 1985).

3.4. Leaching Gözücüleri

Kullanılan gözücü pahalı olmamalı, katı karışımından ayrılması istenen bileşeni kolay ve hızlı şekilde gözzebilmeli ve kolayca arıtılabilmelidir. Aşağıdaki bölümlerde, minerallerin leaching'in de yaygın olarak kullanılan gözücüleri açıklanmıştır (Smith, 1981; Treybal, 1981; Fletcher et al., 1985).

3.4.1. Asidik Gözücüler

Asidik gözücüleri, en yaygın kullanılan gözücüleri. Asit kullanımı çok miktarda asit tüketimi gerektirmeyen minerallerle sınırlıdır. Mineraller çeşitli tekniklerle doğrudan veya leaching öncesi kalsinasyon gibi ön işlemlerden sonra asitle gözündürölürler. Yaygın olarak kullanılan asidik gözücüleri; sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve hidroflorik asittir.

3.4.2. Bazik Gözücüler

Bazikler, belirli mineral veya mineral karışımından istenen veya

istenmeyen bileşenlerin etkin şekilde gözündürülmesini sağlarlar. Bazılar, genelde asitlere göre daha seçicidirler. Bazılar, özellikle çok miktarlarda asit tüketen mineraller için iyi gözücüdürler. Bu seçiciliklerine rağmen; bazılar daha düşük verimde gözündürmeler gerçekleştirilir. Uygun olarak kullanılan başlıca bazı gözücüler; sodyum hidroksit, sodyum karbonat, amonyum hidroksit, amonyum karbonat, potasyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve sodyum sulfittir.

3.4.3. Su

Su, mineral suda gözünebildiğinde veya mineral ön işlemlerle suda gözünebilen bir bileşime dönüştürüldüğünde uygun bir gözücüdür.

3.4.4. Bakteriyel gözücüler

Bazı cevherlerin leaching'inde "Thiobacillus Ferroxidans" diye bilinen organizmanın demirli ve kükürtlü bileşiklerini yükseltmesinden yararlanılır. Bu bakteri maden yığınlarında, maden ocaklarında veya yataklarında düşük sınıftaki cevherlerin leaching'ine yardım eder. Bu proses, diğer leaching proseslerine göre daha az emek ve kapital yatırımı gerektirdiğinden çekicidir; fakat diğerlerine göre daha fazla zaman alır.

3.5. Leaching Prosesini Etkileyen Faktörler

Katı maddeden uygun bir gözücü kullanımı ile genellikle %90-%95 verimle istenen bileşen elde edilir. Amaç; optimum proses değişkenleri ile minimum maliyette seçimli olarak maksimum leaching hızı elde etmektir. Leaching prosesini etkileyen faktörler; parçacık boyutu, reaktif derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı, bulamaç yoğunluğu, bulamaç viskozitesi gibi faktörlerdir (Treybal, 1981; Woodcock, 1985).

3.5.1. Parçacık boyutu

Parçacık boyutu, diğer faktörlere göre leaching hızı ve süresini daha çok etkileyen önemli bir faktördür. Parçacık boyutunun

değişmesine bağlı olarak leaching süreleri Çizelge 3,1'de verilmiştir. Genellikle ince öğütme, leaching ile elde edilen miktarı artırır. Elde edilen miktar, öğütme maliyetini karşılayamadığı noktada ekonomik öğütme sınırı kavramı ortaya çıkar (Şekil 3,4 a).

Çizelge 3.1. Leaching sürelerinin parçacık boyutu ile değişmesi

<u>Boyut</u>	<u>Proses</u>	<u>Leaching süresi</u>
-	Maden yatağında leaching	20 yıl
60 inç	Atık yatak leaching	10 yıl
6 inç	Yağın leaching	1 yıl
-3/4 inç	Süzme leaching	2-14 gün
65 mesh	Karıştırmalı leaching	2-24 saat
10 mikron	Karıştırmalı leaching	0,1 saat

Leaching prosesi, parçacık boyutunu belirleyebilir. Leaching için uygun boyutta parçacıklar bulunduran bulanacın, karıştırmalı leaching prosesinde işlem görmesi için daha ince öğütme gerekebilir. Çözünebilen bileşen, katı içinde çok veya daha az homojen şekilde dağıldığında; çözücü, kanallar vasıtasıyla katı içinden geçebilir ve öğütme işlemine gerek kalmayabilir. Çözünen madde, katı parçacık yüzeyi üzerinde tutunduğunda katı öğütülmeyp, sadece parçalanır. Flotasyonla zenginleştirilmiş cevherler ince öğütme gerektirmezler (Treybal, 1981; Woodcock, 1985).

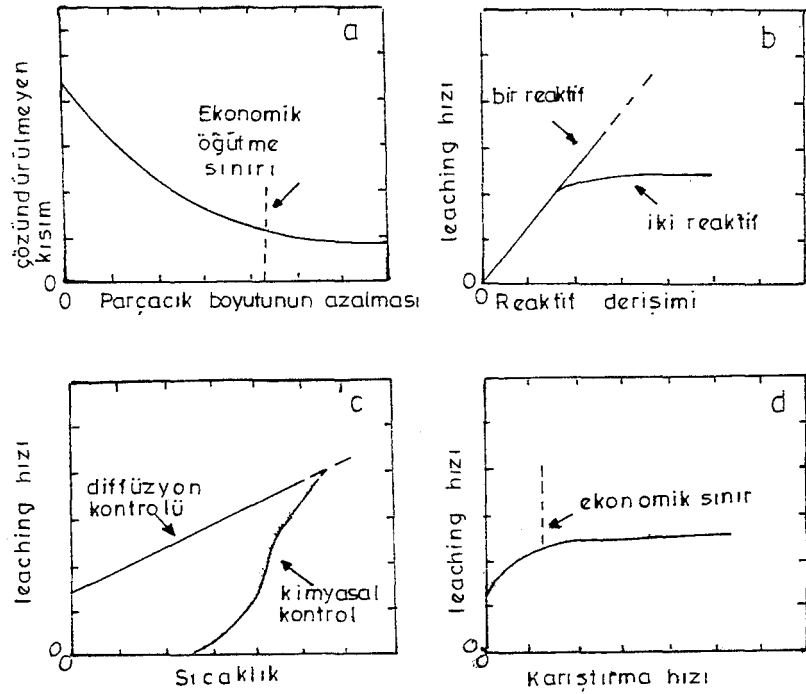
3.5.2. Reaktif derişimi

Reaktif derişimi, leaching prosesinde önemli faktörlerdendir. Reaktif maliyetleri, işletme maliyetlerinin önemli bir kısmını oluşturdüğundan, reaktif tüketimi azaltılmalıdır. Bu da, leaching maksimumlaştırılırken reaktif derişimin optimumlaştırılmasıyla gerçekleştirilir (Şekil 3,4 b) (Smith, 1981; Woodcock, 1985).

3.5.3. Sıcaklık

Genellikle yüksek sıcaklıklarda sıvıların viskozitesi küçük ve leaching hızını arttıran difüzyon katsayıları büyük olacağından-

dan leaching büyük ölçüde gerçekleştirilir. Diğer taraftan yüksek sıcaklık fazla miktarda istenmeyen maddelerin çözünmesine veya katanın tahrip olmasına neden olabilir. Diffüzyon kontrollü leaching reaksiyonlarında; sıcaklık artışı, reaksiyon hızına genellikle lineer veya lineere yakın oranda arttırır. Yüzey reaksiyon kontrollü leaching reaksiyonlarında; sıcaklık artışı, reaksiyon hızında üstel artış sağlar ve reaksiyon, diffüzyon kontrollü olur (Şekil 3,4c) (Treybal, 1971; Woodcock, 1985).



Şekil 3.4 Leaching hızı üzerine (a) parçacık boyutu, (b) reaktif derişimi, (c) sıcaklık, (d) karıştırma hızı etkisi.

3.5.4. Karıştırma hızı

Diffüzyon kontrollü reaksiyonlarda karıştırma hızındaki artış, leaching hızını bir limit değere arttırır. Karıştırma hızındaki artış, diffüzyon sınır katman kalınlığını azaltır. Karıştırmanın etkisi; genellikle bulamaçtaki parçacıklar-gözetli arasında-ki bağıl harekete, parçacığın gözenekleri içindeki diffüzyonun

parçacık yüzeyindeki çözelti hareketine önemli derecede bağlı olması nedenleriyle pek açık değildir. Karıştırma hızında difüzyon sınır katman kalınlığını ortadan kaldıracak kadar yapılan artış, leaching hızını arttırır. Bu noktada ekonomik karıştırma hız sınırı söz konusudur. Bundan sonra karıştırma hızındaki artış, leaching hızında artış sağlayamaz (Bkz. Şekil 3,4d) (Forward and Peters,, 1985; Woodcock, 1985).

3.5.5. Bulamaç yoğunluğu

Karıştırmalı leaching prosesinde bulamaç yoğunluğu; beslenen parçacık boyutu, katı madde türü, prosesin özellikleri gibi faktörlerle, çözeltideki çözücü sıvı miktarı, çözeltiye alınmak istenen çözünen bileşen miktarı gibi faktörler arasındaki ilişkiye bağlıdır (Woodcock, 1985).

3.5.6. Bulamaç viskozitesi

Bulamaç viskozitesi, bazı durumlarda önemli olan bir faktördür. Oksijen gibi gazların bulamaç içinde çözünmesi istendiği, katı maddenin büyük bir kısmının asidik veya bazik çözeltiye alınması istendiği durumlarda yüksek viskozite istenilmez (Woodcock, 1985).

3.6. Killerden Alüminyumun Leachingine

Killer su, asidik ve bazik çözücülerle çözündürülebilir. Leaching öncesi kil, tek başına veya sodyum sülfat, potasyum sülfat, sezyum sülfat, baryum sülfat, magnezyum sülfat, kalsiyum sülfat, sodyum klorür, potasyum klorür gibi tuzlarla kalsine edilir. Alüminyumun leaching verimi; sülfatların erime noktasının düşük olup olmamasına ve piro-sülfatlarının oluşma kapasitesine bağlı olarak değişir (Çizelge 3,2).

Ağırlıkça %30 sodyum sülfatlı ve sodyum sülfatsız 800°C'de kalsine edilen, alüminyum kaynağı olan killerden su ve 0,2N sülfürik asit ile alüminyum leaching'ine ait çalışmalar sonucunda şu sonuçlar ortaya çıkarılmıştır: Alüminyumun leaching verimi; sodyum sülfatlı kalsinasyon, çözücü olarak sülfürik asit kullanımı ve kildeki Si/Al oranının azalmasıyla artmaktadır (Khalafalla et al. 1979).

Montmorillonit ve nontronit minerallerinden alüminyumun hidro-klorik asitle leachingine ait çalışmalar sonucunda; reaksiyon hız ifadesinin birinci mertebeden olduğu, reaksiyon hız sabitinin asit derişimi ile arttığı ve aktivasyon enerjisinin 17-18 kcal/mol olduğu bulunmuştur (Osthaus, 1956). Ortoklorit minerallerinden hidro-klorik asit ile alüminyum leachingine ait reaksiyon hız ifadesinin, birinci mertebeden diffüzyon kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin 21 kcal/mol olduğu bulunmuştur (Ross, 1967). 540°C'de kalsine edilen kaolenden, hidrojen florürlü hidro-klorik asit ile alüminyum leachingine ait reaksiyonun aktivasyon enerjisi ise, 5,5 kcal/mol olarak bulunmuştur (Gajam and Raghavan, 1985). 600°C'de 60dk kalsine edilen alünitten, 1/1 sülfürik asit ile alüminyum leaching'ine ait bir çalışmada %98 verim elde edilmiştir (Gedikbey, 1985).

Çizelge 3.2. 1/1 mol oranında ilave edilen bileşiklerle birlikte kalsine edilen killerden, su ile alüminyum leaching'ine ait % Al verileri (Khalafalla et al., 1979)

<u>Bileşik</u>	<u>Erime noktası(°C)</u>	<u>%Al (Ağırlıkça)</u>
Na ₂ SO ₄	884	24
K ₂ SO ₄	1076	6
Cs ₂ SO ₄	1010	3
BaSO ₄	1580	3
MgSO ₄	1124	2
CaSO ₄	1450	1
Na ₂ CO ₃	851	24
NaCl	801	6

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Kullanılan Materyaller

Deneylerde kullanılan alümit cevheri, Dostel Alüminyum Sülfat A.Ş.'nin Şaphane'deki fabrikasının kalsinasyon fırını girişinden -20mm tane boyutunda alınmıştır. Cevher, geneli kırıcı ve bilyalı değirmenlerde öğütülmüş ve elek analizi yapılarak, -0,149mm (100 mesh) boyutlu stok alümit hazırlanmıştır. Yapılan tüm denel çalışmalarda hazırlanan stok alümit kullanılmıştır. Kullanılan alümitin kimyasal bileşimi %18.20 Al_2O_3 , %51.00 SiO_2 , %4.10 K_2O , %18.80 SO_3 , %6.20 H_2O , %1.70 diğer bileşenler olup, (Gedikbey, 1985) yaptığımız analiz ile stok alümit örneğimizin de %18.20 Al_2O_3 içerdiği doğrulanmıştır.

Denel çalışmalarda, çözündürme reaksiyonlarında kullanılan HCl H_2SO_4 gibi asitler; analiz çalışmalarda kullanılan reaktifler ve diğer kimyasal maddeler Merck ticari ürünüdürler.

4.2. Deney Yöntemi

Alümitteki alüminyumun çözündürülme reaksiyonlarında 150mlt hacimli, ceketli, ısıtıcılı cam reaktör kullanılmıştır. Reaktör, sabit sıcaklık banyosundan sirküle ettirilen ısı transfer yağı ile ısıtılmış, reaksiyon karışımı, magnetik karıştırıcı ile sürekli olarak sabit hızda karıştırılmıştır. Reaktörü ısıtan ısı transfer yağının ve reaktördeki reaksiyon karışımının sıcaklığı reaksiyon süresince kontrol edilmiş ve $+5^{\circ}C$ sapma ile sabit tutulmuştur.

Alümitteki alüminyumun çözündürülmesi reaksiyonlarında; stok alümitin $100^{\circ}C$ sıcaklığındaki etüvde 1 saat bekletilmesine takiben alınan yaklaşık 5g. alümit kullanılmıştır. Çözücü olarak da 120mlt asit gözeltisi kullanılmıştır. Alümit ve asit gözeltisi reaktöre konulup reaksiyon başlatılmış, reaksiyon başlangıcına takiben 1., 2., 3., 4. ve 5. saatlerde reaksiyon karışımından 1'er mlt örnek alınmıştır. Örnek alımlarında dereceli pipet kullanılmış, alınan örnekte katı alümitin bulunmamasına dikkat edilmiştir. Alınan örnek, 10mlt'ye seyreltilip, hemotoksylin indikatörü yanında ayarlı EDTA gözeltisi ile geri titrasyon yöntemiyle geri titre edilmiş, titrasyon

verilerinden KF için alüminyum miktarı hesaplanmıştır (Gülencay, 1984).

Alünitteki alüminyumun HCl ve H_2SO_4 çözeltilerinde çözündürülmesi reaksiyonları, aşağıda belirtilen şartlarda gerçekleştirilmiştir.

(I) Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, reaksiyon sıcaklığı sabit tutulup, alünitin farklı derişimli asit çözeltilerinde çözündürülmesi.

(II) Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı sabit tutulup, alünitin farklı $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranına sahip ortamda çözündürülmesi.

(III) Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı, reaksiyon sıcaklığı sabit tutulup, alünitin farklı derişimli asit çözeltilerinde çözündürülmesi.

(IV) Kalsinasyon süresi, $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı, asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı sabit tutulup, farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilen alünitin çözündürülmesi.

(V) Kalsinasyon sıcaklığı, $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı, asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı sabit tutulup, farklı kalsinasyon sürelerinde kalsine edilen alünitin çözündürülmesi.

(VI) Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı, asit derişimi sabit tutulup, alünitin farklı reaksiyon sıcaklıklarında çözündürülmesi.

(VII) Kalsinasyon süresi, $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı, asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı sabit tutulup, (Alünit+ KF) karışımının birlikte farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsinasyonundan sonra çözündürülmesi.

İlgili çözündürme reaksiyon şartları Çizelge 4,1'de toplu olarak verilmiştir.

4.3. Denel Bulgular

4.3.1. Alünitteki alüminyumun çözündürülmesi

Çizelge 4,1'de belirtilen alünitin hazırlanma şartları, çözün-

Gizelge 4.1. AlÜhitten alÜminyumun gözündürülmesinde incelenen değişkenler

HF/Al ₂ O ₃ (mol orana)		Asit deřiřimi(M)		Kalsinasyon T(°C)	Kalsinasyon t(đk)	Gzndrme T(°C)
		HCl	H ₂ SO ₄			
I	-	0,5	0,25	650	60	95±5
		1,5	0,75	650	60	
		3,0	1,5	650	60	
		3,0	1,5	800	15	
		6,0	3,0	650	60	
II	0,15	3,0	1,5	650	60	95±5
	0,30					
	0,45					
	0,60					
	0,90					
III	0,60	0,5	0,25	650	60	95±5
		1,5	0,75			
		3,0	1,5			
IV	0,60	3,0	1,5	100	60	95±5
				400		
				500		
				600		
				700		
				800		
				900		
V	0,60	3,0	1,5	800	15	95±5
					30	
					60	
VI	-	3,0	1,5	650	60	35±5
	0,60			800	15	55±5
	0,60					95±5
VII	0,60	3,0	1,5	400	60	95±5
				500	60	
				650	60	
				700	60	
				800	60	
				900	15	

dürülen ortam şartları ve diğer reaksiyon şartları değiştirilerek toplam 5. saat sonunda çözünen alüminyum oranları (α) belirlenmiştir. 5. saatte çözüldürülen alüminyum oranının incelenen değişkenler ile değişimi aşağıda ayrı ayrı verilmiştir.

650°C'de 60 dk kalsine edilen alünitin KF'süz ortamda, (95±5) °C reaksiyon sıcaklığında çözünen alüminyum miktarlarının asit türü ve derişimi ile değişimi Çizelge 4,2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Asit türü ve derişiminin alünitten çözünen alüminyum miktarına (%) etkisi

HCl		H ₂ SO ₄	
Derişim (M)	%Al (Ağırlıkça)	Derişim (M)	%Al (Ağırlıkça)
0,5	63,12	0,25	63,18
1,5	70,62	0,75	70,71
3,0	72,74	1,5	73,65
6,0	72,28	3,0	73,44
3,0*	62,63	1,5*	65,24

* Alünit 800°C'de 15dk kalsine edilmiştir.

650°C'de 60 dk kalsine edilen alünitin 3 M HCl ve 1,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde, (95±5) °C reaksiyon sıcaklığında çözünen alüminyum miktarlarının KF/Al₂O₃ mol oranı ile değişimi Çizelge 4,3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. KF/Al₂O₃ mol oranının, alünitten çözünen alüminyum miktarına (%) etkisi

KF/Al ₂ O ₃ (mol oranı)	3M HCl	1,5M H ₂ SO ₄
-	72,74	73,65
0,15	76,63	77,58
0,30	76,73	77,66
0,45	77,14	78,21
0,60	80,82	81,42
0,90	79,00	80,08

650°C'da 60 dk kalsine edilen alünitin, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında çözünen alüminyum miktarları üzerinde asit derişimi ve potasyom florürün etkisi Çizelge 4,4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Asit derişiminin, KF'süz ve KF'li ($KF / Al_2O_3 = 0,60$) ortamda alünitten çözünen alüminyum miktarına (%) etkisi

HCl			H ₂ SO ₄		
Derişim (M)	-	KF/Al ₂ O ₃ =0,60 (Mol Oranı)	-	Derişim (M)	
0,5	63,12	72,42	72,46	63,18	0,25
1,5	70,62	75,76	76,15	70,71	0,75
3,0	72,74	80,82	81,42	73,65	1,5
6,0	72,28	-	-	73,44	3,0

Farklı sıcaklıklarda 60dk kalsine edilen alünitin (95±5)°C' reaksiyon sıcaklığı, 3M HCl ve 1,5M H₂SO₄'li ortamda çözüldürülmesinde gözeltiye geçen alüminyum miktarlarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi Çizelge 4,5'de verilmiştir. KF' ün çözünebilirlik üzerindeki etkisi ($KF/Al_2O_3 = 0,60$); (Alünit + KF) karışımı birlikte kalsine edilerek veya gözelti ortamında kullanılarak incelenmiştir.

Çizelge 4.5. Kalsinasyon sıcaklığının alünitten çözünen alüminyum miktarına (%) etkisi

Kalsinasyon T(°C)	3M HCl		1,5M H ₂ SO ₄	
	I	II	II	I
100	25,21	-	-	25,12
400	39,74	27,17	27,14	39,20
500	69,70	37,71	38,49	70,81
600	77,40	-	-	78,40
650	80,82	76,51	77,03	81,42
700	73,22	69,76	72,17	74,90
800	68,54	32,64	36,16	68,81
900	66,14	-	-	66,29

$KF/Al_2O_3 = 0,60$ mol oranında KF. gözelti ortamında (I)ve kalsinasyon ortamında (II) kullanılmıştır.

800°C'de kalsine edilen alüminin (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında, KF'li (KF/Al₂O₃=0,60) 3M HCl ve 1,5M H₂SO₄ çözeltilerinde çözünen alüminyum miktarlarının kalsinasyon süresi ile değişimi Çizelge 4,6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Kalsinasyon süresinin alüminitten çözünen alüminyum miktarına (%) etkisi

Kalsinasyon t(dk)	3M HCl	1,5M H ₂ SO ₄
15	78,58	79,98
30	77,21	77,73
60	68,54	68,81

650°C'de 60 dk kalsine edilen alüminin, KF'süz ve KF'li (KF/Al₂O₃=0,60) 3M HCl ve 1,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde ; 800°C'de 15 dk kalsine edilen alüminin, aynı derişimli asit çözeltilerinde KF'li (KF/Al₂O₃=0,60) ortamda farklı reaksiyon sıcaklıklarında çözünürlükleri incelenmiştir. Çözeltiye geçen alüminyum miktarlarının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi Çizelge 4,7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Reaksiyon sıcaklığının alüminitten çözünen alüminyum miktarına (%) etkisi

Kalsinasyon şart.		650°C, 60dk				800°C 15dk	
Ortam		KF'süz		KF/Al ₂ O ₃ =0,60(mol oranı)			
Reaksiyon T(°C)	3M HCl	1,5M H ₂ SO ₄	1,5M H ₂ SO ₄	3M HCl	3M HCl	1,5M H ₂ SO ₄	
35±5	53,22	53,72	63,12	60,40	41,14	42,34	
55±5	64,77	65,04	71,47	70,98	68,01	68,27	
95±5	72,74	73,65	81,42	80,82	78,58	79,98	

Farklı şartlarda hazırlanan alüminin (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında, KF'süz ve KF'li (KF/Al₂O₃=0,60) 3M HCl ve 1,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde çözünürlüğü incelenmiş, çözeltiye geçen alüminyum miktar-

ları Çizelge 4,8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Farklı şartlarda hazırlanan alünitten gözündürülen alüminyum miktarları (%)

Kalsinasyon şartları	650°C, 60dk		800°C, 15dk	
KF/Al ₂ O ₃ (mol oranı)	3M HCl	1,5M H ₂ SO ₄	1,5M H ₂ SO ₄	3M HCl
0,00	72,74	73,65	65,24	62,63
0,60	80,82	81,42	79,98	78,58
0,60 [*]	76,51	77,03	61,22	60,07
0,60 ^{**}	-	-	36,16	32,64

* (Alünit+KF) karışımı birlikte kalsine edilmiş; gözelti KF'süz

** (Alünit+KF) karışımı birlikte 60dk kalsine edilmiş; gözelti KF'süz.

4.3.2. Alünitteki alüminyumun gözünme reaksiyonu hız sabitleri

Çizelge 4,1'de verilen reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen gözünme reaksiyonları için reaksiyon başlangıcına takiben 1., 2., 3., 4. ve 5 saat sonunda alünitteki alüminyumun reaksiyona giren oranları (α) hesaplandı. Elde edilen verilerin Bölüm 3,2'de verilen ve doğal minerallerdeki metal bileşenin gözündürülmesi leaching proseslerine uygulanan hız ifadelerine uygunluğu araştırıldı. Bu amaç ile $t \rightarrow f(\alpha)$ değişim grafikleri çizildi. Hız sınırlayıcı basamağın hangi basamak olduğunun belirlenmesi için, küresel parçacık geometriye sahip minerallerin leaching prosesleri için verilen aşağıdaki bağıntılara göre $t \rightarrow f(\alpha)$ değişim grafikleri çizildi.

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{k_1 C}{r_0} t = k_{\text{göz.}} t \quad (3.18)$$

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{2/3} = \frac{2VDC}{3 r_0^2} t = k_{\text{göz.}} t \quad (3.34)$$

$$\frac{t}{\Delta n} = \frac{\Delta n}{A_o Ck_p} + \frac{1}{A_o Ck_s} \quad (3.47)$$

Çizilen grafiklerden elde edilen verilerin teorik bağıntılardan $1 - \frac{2}{3} \propto - (1-\alpha)^{2/3} = k_{göz.} t$ bağıntısına uygun doğrular verdiği gözlemlendi. Parçacıkların küresellikten sapma gösterebileceği düşünülerek disk ve plaka geometriye sahip minerallerin gözündürülmesinde reaksiyon hızı için verilen denklemlerden,

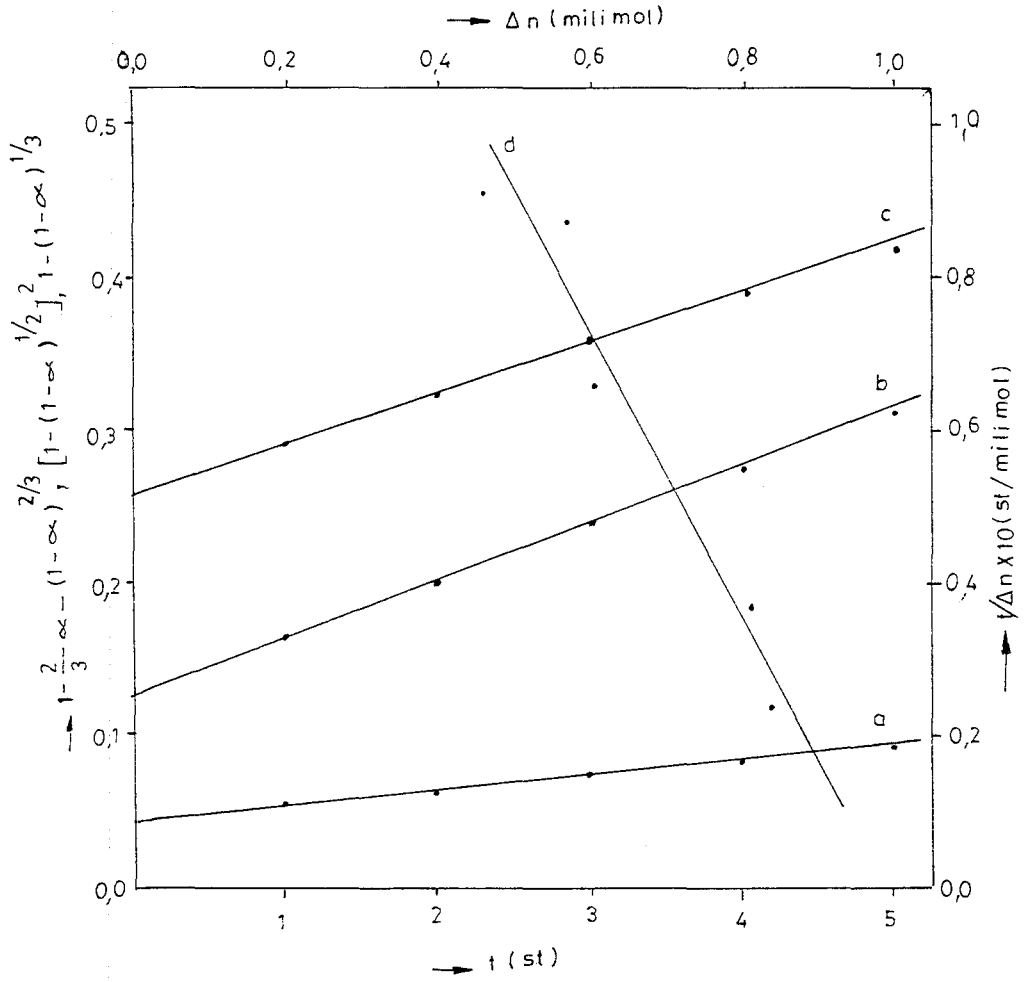
$$\left[1 - (1-\alpha)^{1/2} \right]^2 = \frac{2k}{r_o^2} t \quad (3.35)$$

denklemini gereği $t \rightarrow \left[1 - (1-\alpha)^{1/2} \right]^2$ grafikleri de çizildi (Şekil 4,1). Denel verilerin teorik bağıntıdan sapması nedeniyle, diğer reaksiyon şartlarında elde edilen denel veriler Denklem 3,34 kullanılarak çizilen $t \rightarrow f(\alpha)$ grafikleri Şekil 4,2, 4,3, 4,4 ve 4,5 de verilmiştir.

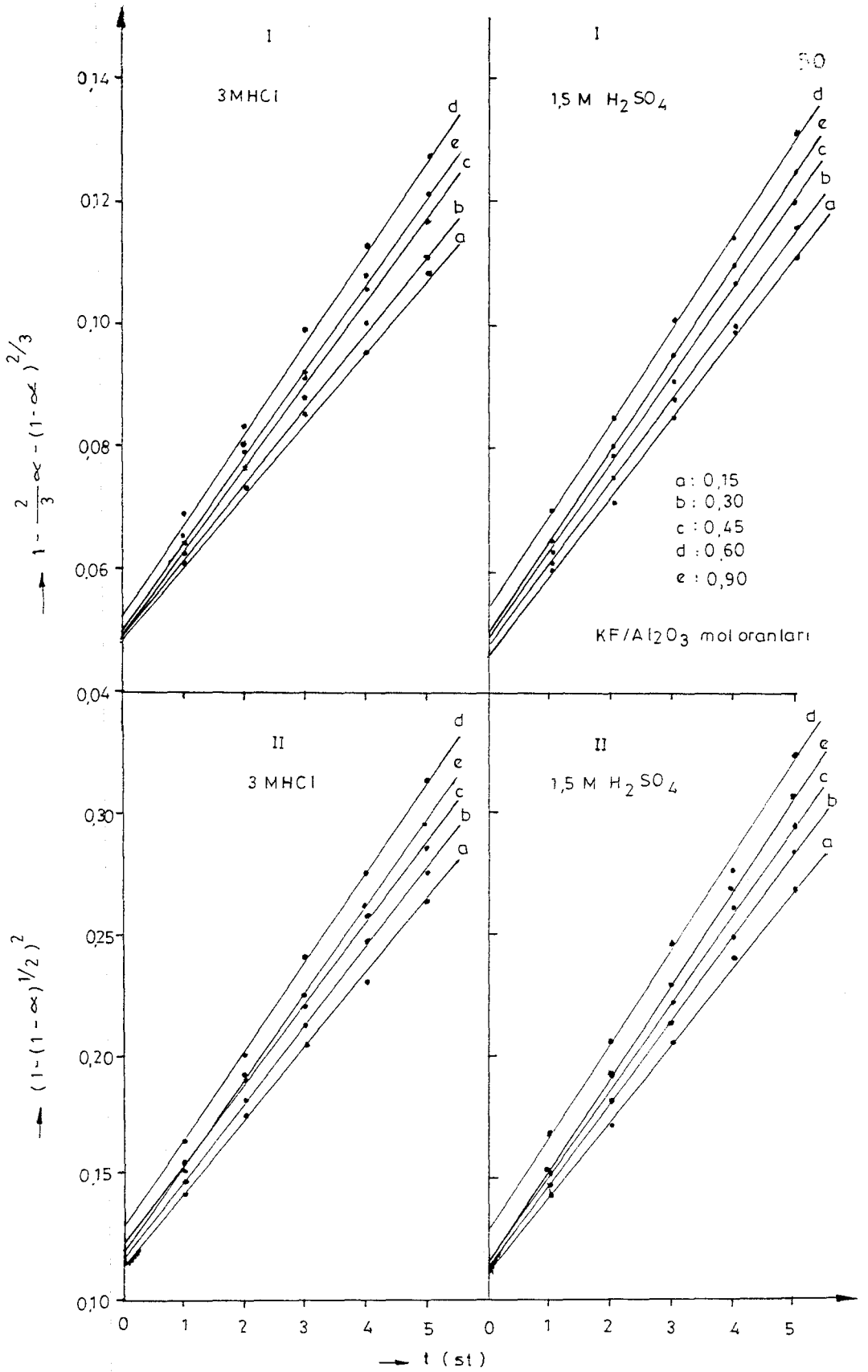
Denel verilerin teorik bağıntılardan Denklem 3,34 ile verilen hız denklemlerine daha uyumlu olması nedeniyle reaksiyonların gözlenen hız sabitleri, bu bağıntıya göre en küçük kareler yöntemi ile hesaplandı (Pekin, 1978). Gözlenen hız sabitlerinin incelenen leaching proses şartları ile değişen değerleri Çizelge 4,9 , 4,10 , 4,11 ve 4,12'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. 650°C sıcaklıkta 60dk kalsine edilen alüminin HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde, (95±5) °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyon hız sabitlerinin ortamdaki KF miktarı ile değişimi (kx10³st⁻¹)

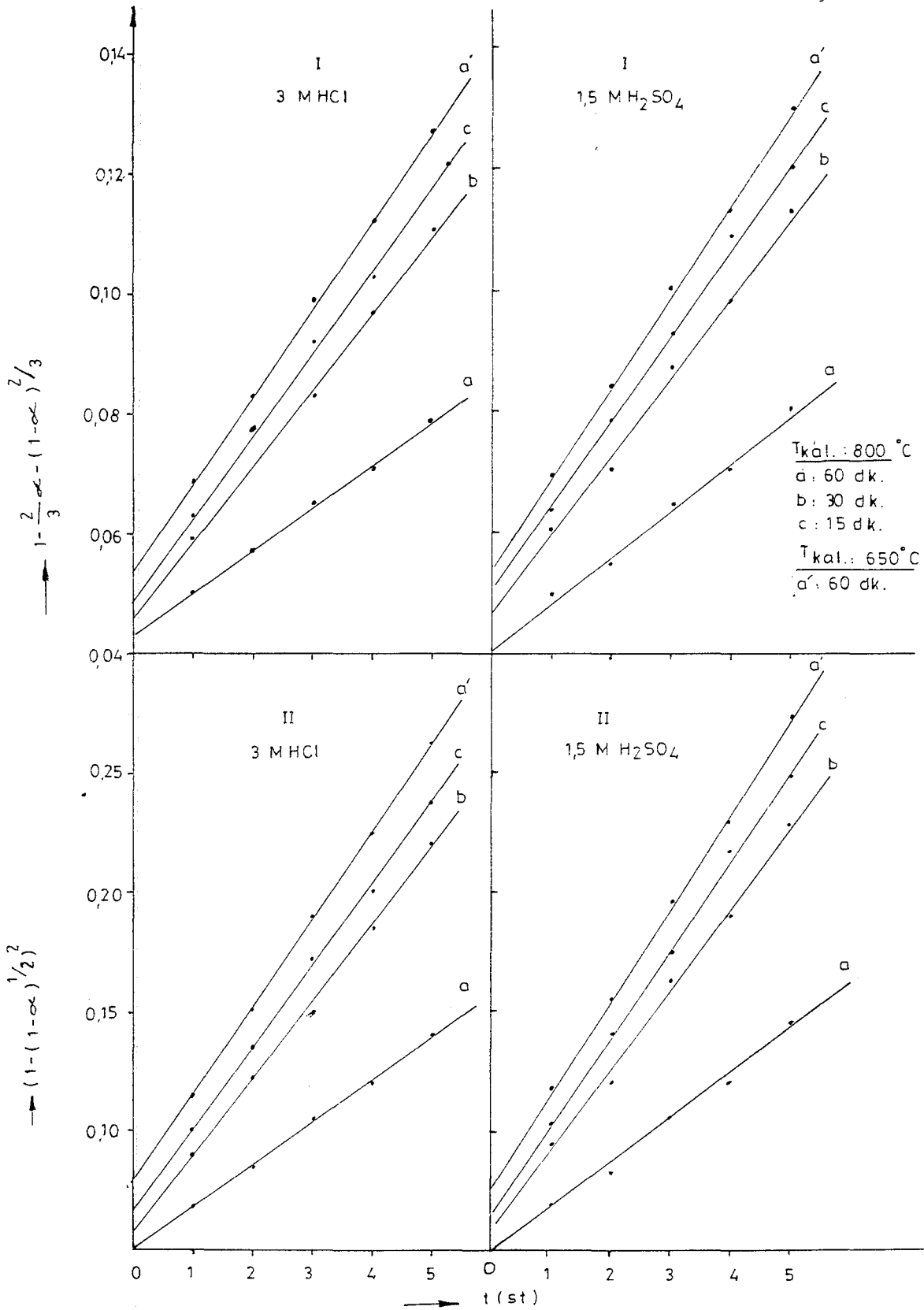
KF/Al ₂ O ₃ (mol oranı)	3MHCl	1,5MH ₂ SO ₄
-	9,784	10,109
0,15	11,762	12,772
0,30	12,680	13,642
0,45	13,218	14,273
0,60	14,586	15,178
0,90	13,958	14,928



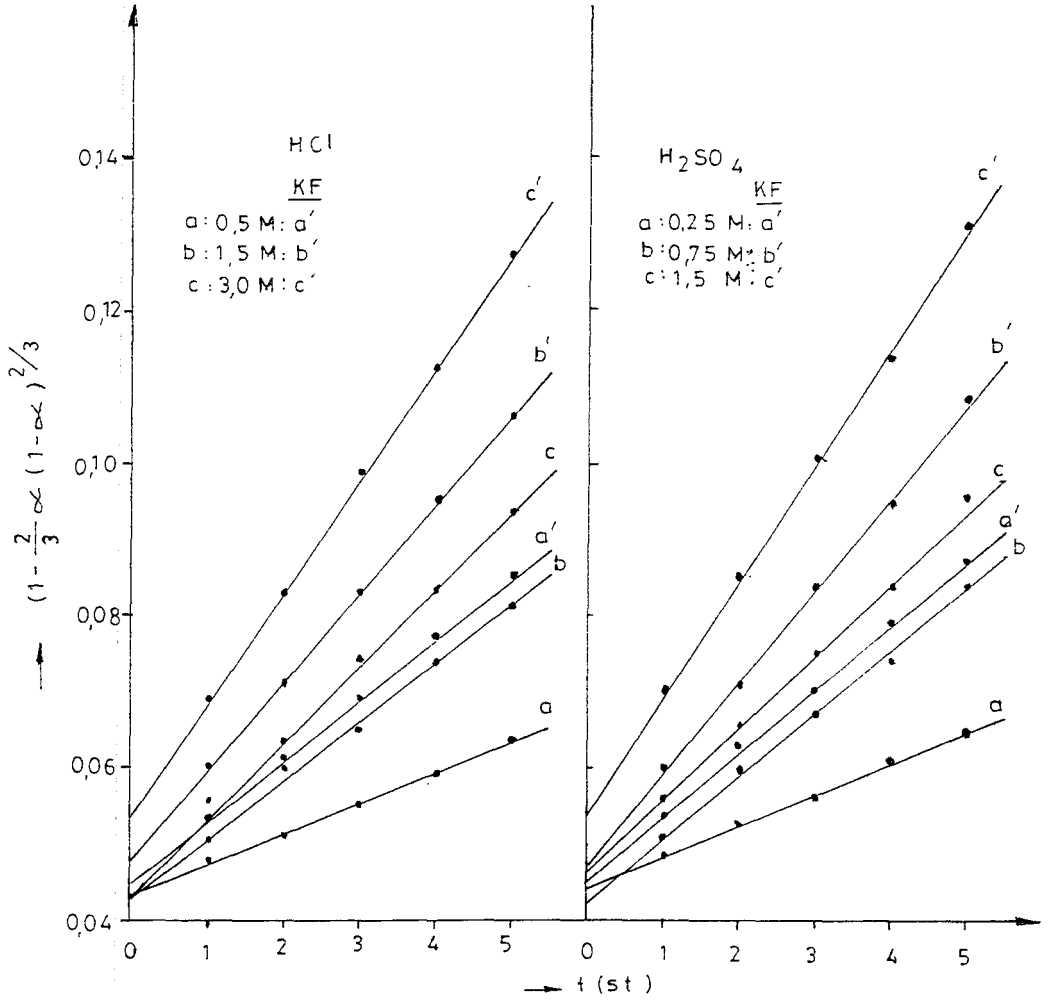
Şekil 4.1 Gazlı bir parçacık geometrisi ve hız sınırlayan basamağın farklı olması durumunda önerilen teorik bağıntılar kullanılarak çizilen zamana karşı $f(\alpha)$ değişim grafikleri. (a) Denklem 3,34, (b) Denklem 3,35, (c) Denklem 3,13, (d) Denklem 3,47.



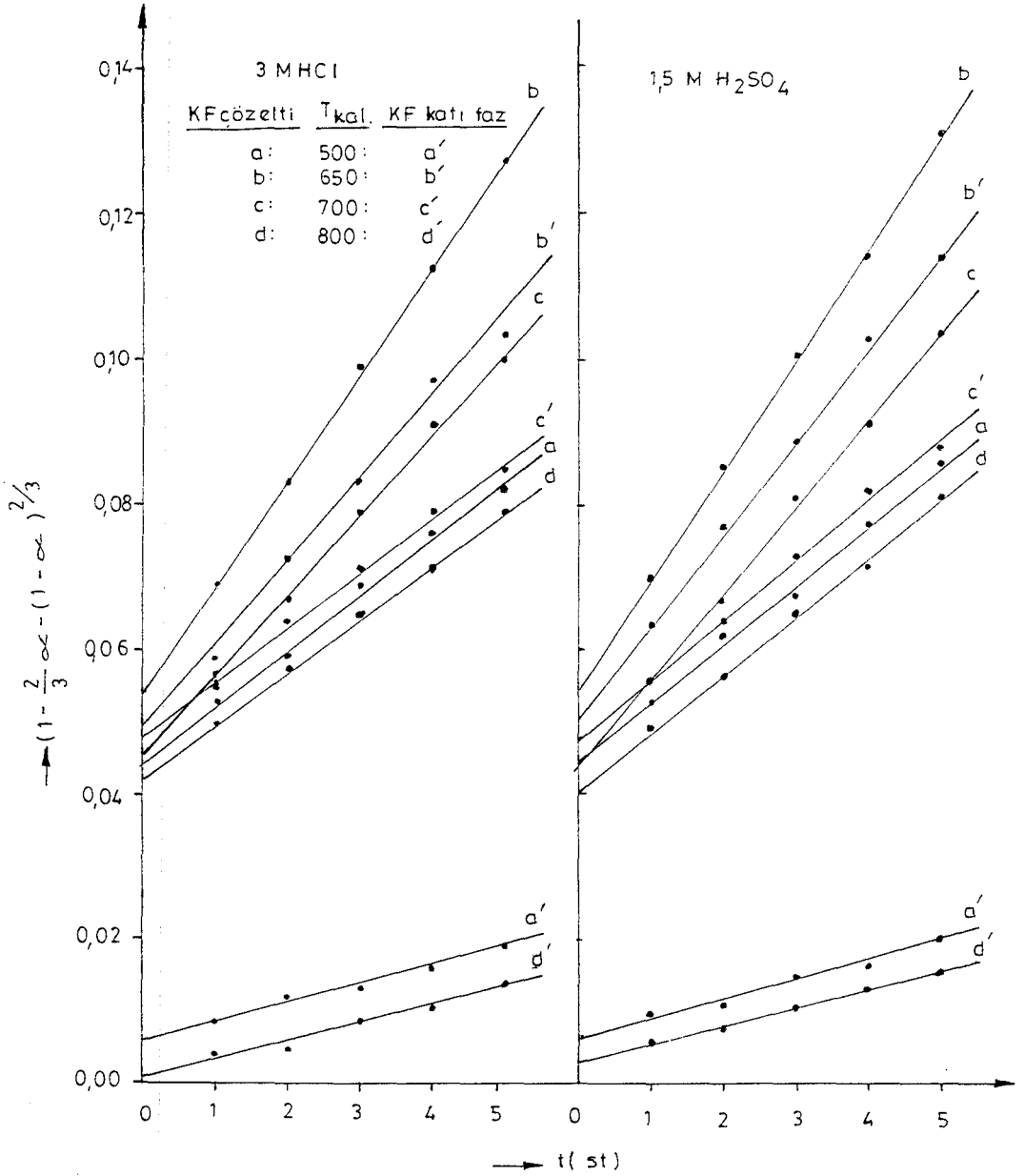
Şekil 4.2 650°C sıcaklıkta 60dk kalsine edilen alüminin HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında, ortadaki farklı KF miktarlarında gerçekleştirilen leaching reaksiyonlarına ait $t \rightarrow f(\infty)$ grafikleri. (I) Denklem 3,34 ve (II) Denklem 3,35 kullanılmıştır.



Şekil 4.3 $800^\circ C$ sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilen alüminin KF'li ($KF/Al_2O_3 = 0,60$) HCl ve H_2SO_4 çözeltilerinde, $(95 \pm 5)^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyonlarına ait $t \rightarrow f(\infty)$ grafikleri.



Şekil 4.4 650°C sıcaklıkta 60 dk kalsine edilen alünitin KF 'süz ve KF 'lü ($KF/Al_2O_3=0,60$) farklı derişimli HCl ve H_2SO_4 çözeltilerinde, $(95\pm5)^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyonlarına ait $t \rightarrow f(\alpha)$ grafikleri.



Şekil 4.5 Farklı sıcaklıklarda 60 dk kalsine edilen alümit ve (Alümit+KF) karışımının sırasıyla KF'li ve KF'süz HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyonlarına ait $t \rightarrow f(\infty)$ grafikleri.

Çizelge 4.10. 800°C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilen alüminin KF'li (KF/Al₂O₃=0,60) HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde, (95±5)°C sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyon hız sabitlerinin alüminin kalsinasyon süresi ile değişimi (kx10³ st⁻¹)

Kalsinasyon t(dk)	3MHCl	1,5MH ₂ SO ₄
15	13,884	14,553
30	12,776	13,517
60	7,270	7,821
60*	14,586	15,178

* Alümit 650°C'de kalsine edilmiştir.

Çizelge 4.11. 650°C sıcaklıkta 60dk kalsine edilen alüminin KF'süz ve KF'li (KF/Al₂O₃=0,60) HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyon hız sabitlerini asit çözeltilerinin derişimleri ile değişimi (kx10³ st⁻¹)

Derişim (M)	HCl	KF/Al ₂ O ₃ =0,60 (mol oranı)		H ₂ SO ₄	Derişim (M)
0,5	4,062	8,136	8,430	4,098	0,25
1,5	7,595	11,566	12,145	8,039	0,75
3,0	9,784	14,586	15,178	10,109	1,5
6,0	9,099	-	-	9,255	3,0

Çizelge 4.12. Farklı sıcaklıklarda 60dk kalsine edilen alümit ve (Alümit+KF) karışımının KF'süz ve KF'li HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde, (95±5)°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen leaching reaksiyon hız sabitlerinin kalsinasyon sıcaklığı değişimi (kx10³ st⁻¹)

Kalsinasyon T(°C)	3MHCl		1,5MH ₂ SO ₄	
	I	II	II	I
100	1,623	-	-	1,629
400	2,543	1,747	1,760	2,558
600	7,366	2,570	2,600	8,104
800	13,565	-	-	14,861

Çizelge 4.12. (devam)

Kalsinasyon T(°C)	3MHCl		1,5MH ₂ SO ₄	
	I	II	II	I
650	14,586	11,196	11,272	15,178
700	11,269	7,299	8,294	11,940
800	7,270	2,535	2,483	7,821
900	4,257	-	-	4,299

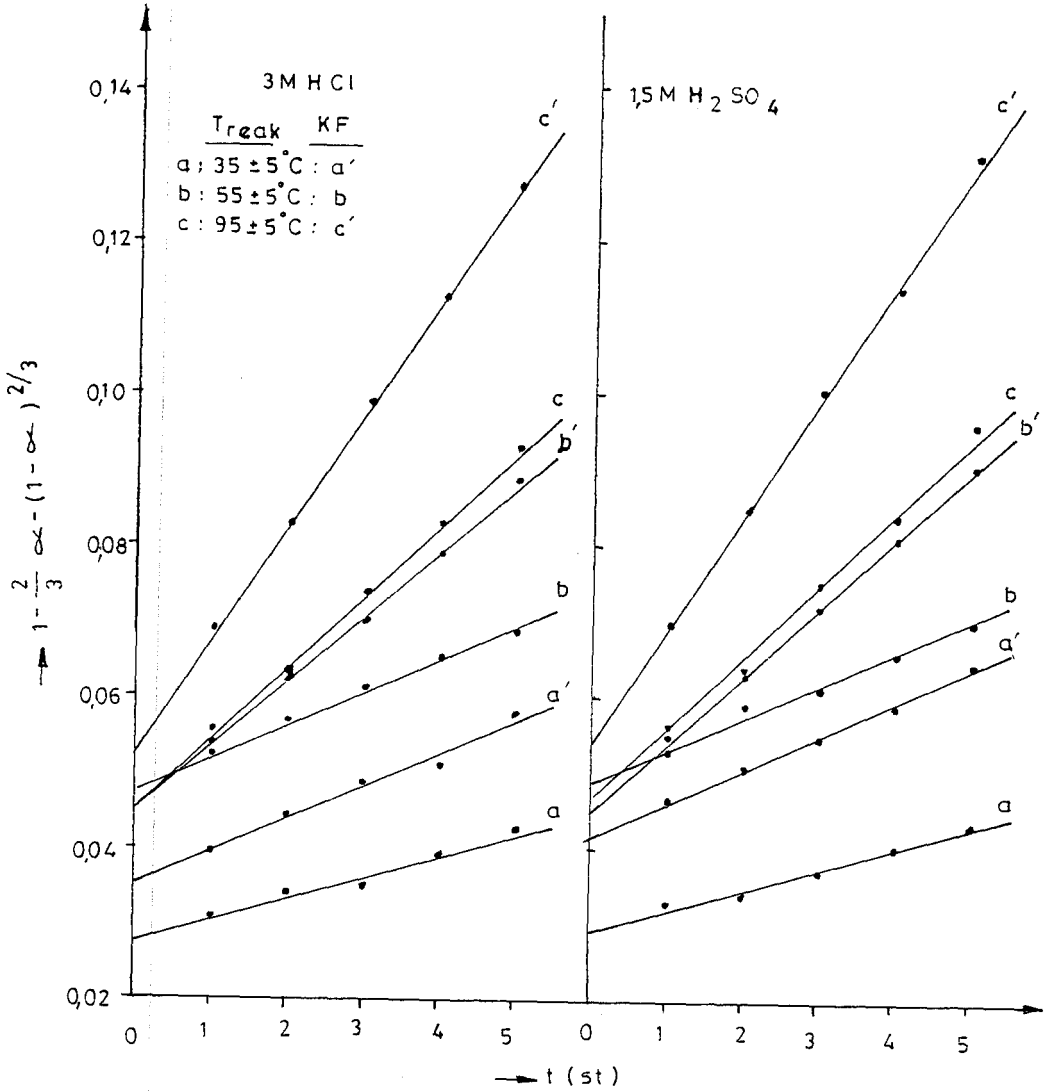
KF/Al₂O₃=0,60 mol oranında KF, gözelti ortamında (I) ve kalsinasyon ortamında (II) kullanılmıştır.

4.3.3. Leaching prosesinin gözlenen aktivasyon enerjisi

Leaching prosesi reaksiyon mekanizmasını aydınlatmak için, leaching prosesi reaksiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Bu amaç ile 650°C sıcaklıkta 60dk ve 800°C sıcaklıkta 15 dk kalsine edilen alüminin 3MHCl ve 1,5MH₂SO₄ gözelttilerinde potasyum florürsüz ve potasyum florürlü ortamda leaching reaksiyonları 35°C, 55°C ve 95±5 °C reaksiyon sıcaklıklarında tekrarlandı. Verilen şartlarda elde edilen denel veriler kullanılarak çizilen $t \propto 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{2/3}$ değişim grafikleri Şekil 4,6 da, bu reaksiyonlara ait hesaplanan gözlenen hız sabit değerleri Çizelge 4,13'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Leaching reaksiyon hız sabitlerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (kx10³ st⁻¹)

Kalsinasyon şart.		650°C, 60dk				800°C 15dk	
Ortam		KF'süz		KF/Al ₂ O ₃ =0,60 (mol oranı)			
Reaksiyon T(°C)	3M HCl	1,5M H ₂ SO ₄	1,5M H ₂ SO ₄	3M HCl	3M HCl	1,5M H ₂ SO ₄	
35±5	2,730	2,733	4,450	4,333	2,648	2,746	
55±5	4,180	4,125	8,919	8,406	7,214	7,759	
95±5	9,784	10,109	15,178	14,586	13,884	14,553	



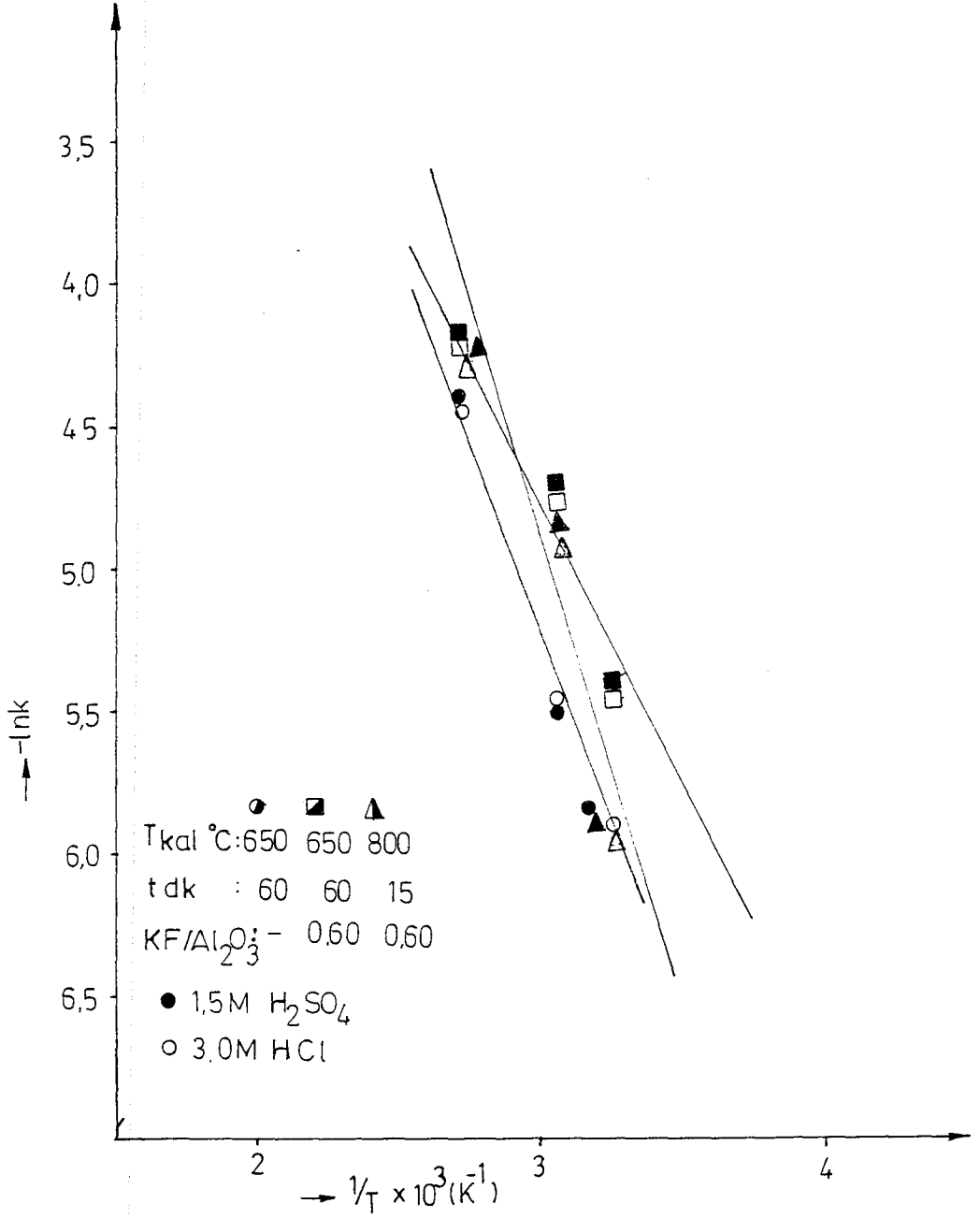
Şekil 4.6 650°C sıcaklıkta 60dk kalsine edilen alünitin KF'süz ve KF'li ($KF/Al_2O_3=0,60$) HCl ve H₂SO₄ gözelttilerinde, farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen leaching reaksiyonlarına ait $t \rightarrow f(\alpha)$ grafikleri.

$k_{göz} = Ae^{-E_a/RT}$ Arrhenius bağıntısı dikkate alınarak gözlenen hız sabitlerinin ($\ln k_{göz}$) mutlak sıcaklığın ($1/T$) tersi ile değişim grafiği çizildi (Şekil 4,7). Denel bulguların teorik bağıntıya uygun olduğu görülmüş ve en küçük kareler yöntemi ile leaching süreci aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon ener-

jilerinin leaching proses şartları ile değişen değerleri Çizelge 4,14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Alümitteki alüminyumun leaching reaksiyonuna ait hesaplanan gözlenen aktivasyon enerjileri (E_a kcal/mol)

Kalsinasyon şart.		650°C, 60 dk.		800°C, 15dk			
Ortam		KF'süz		KF/Al ₂ O ₃ = 0,60 (mol oranı)			
3MHCl		4,81		4,43		5,99	
1,5MH ₂ SO ₄		4,90		4,46		6,01	

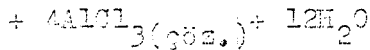
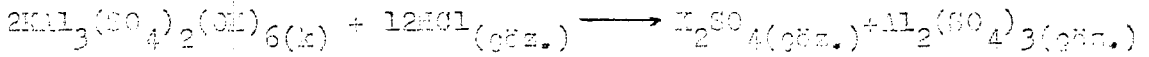
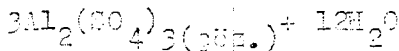
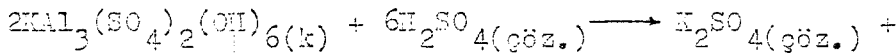


Şekil 4.7 Gözlenen hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimi.

5. DENEYEL BULGULARIN TARTIŞILMASI

5.1. Alüminitteki Alüminyumun Çözündürülmesi

Bu çalışmada alüminit cevherindeki alüminyumun asidik leaching proses tekniği ile çözündürülmesi doğal cevherin hazırlanma ve leaching ortam şartları değiştirilerek incelenmiştir. Kullanılan cevherdeki doğal gap, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ve safsızlık olarak SiO_2 'den oluştuğu kimyasal bileşiminden anlaşılmaktadır. Asitli ortamda gözlenebilen bileşenler doğal cevherin kütlesinin %50'sini oluşturmaktadır. Leaching prosesinde kullanılan H_2SO_4 ve HCl asit çözeltilerinde alüminitin çözünme reaksiyonları olarak aşağıdaki denklemler yazılabilir.



Leaching prosesinde kullanılan örnekteki (~5g) doğal gapın (~6mmol) verilen reaksiyon denklemlerine göre tamamen çözeltilmesine için teorik olarak 18mmol H_2SO_4 veya 36mmol HCl asit gerekmektedir. Çalışmalarımızda kullanılan asit çözeltili hacmi sabit tutulmuş, derişimini değiştirilerek ortamdaki asit miktarı değiştirilmiştir. Çizelge 4,2'de görüldüğü gibi her iki asit türü için; ortamdaki asit miktarı arttıkça çözünme oranı artmış, 1,5M H_2SO_4 ve 3,0 M HCl asit çözeltileri için maksimum çözünme oranına ulaşıldıktan sonra daha derişik ortamlarda çözünme oranı azalmıştır. Bulgular kullanılan asit miktarının (mol) teorik miktarın 10 katı olmasında en iyi çözünme verimine ulaşılabileceğini göstermiştir.

Çizelge 4,3'de verilen tüm neticeler, alüminitteki alüminyumun çözündürülmesinde iki asitten birinin diğerine göre daha avantajlı ol-

madığını göstermektedir. Doğal cevherden üretilmek istenen muhtemel ürünler dikkate alınarak asit seçimi yapılabilir.

Leaching prosesinde çözelti ortamında potasyum florür varlığı-
nın etkisi araştırılmıştır. Çizelge 4,3'de görüldüğü gibi çözelti
ortamında KF miktarı arttıkça alüminyumun çözünme oranı artmış,
 KF/Al_2O_3 mol oranının 0,60 olmasında maksimum değere ulaşılmıştır.
Daha yüksek oranlarda KF varlığının çözünme oranını azalttığı bulun-
muştur. Neticeler, KF'ün her iki asit çözeltisinde de aynı etkiye
sahip olduğunu göstermektedir (Çizelge 4,4). Çözelti ortamında et-
kin miktarda ($KF/Al_2O_3=0,60$) potasyum florürün bulunmasında potas-
yum florür bulunmamasına göre çözünme oranının %8 civarında artışı-
na neden olduğu bulunmuştur (Çizelge 4,8).

Doğal cevherdeki alüminyumun çözünme oranının cevherin kalsinas-
yon sıcaklığı ile değıştiğı ve 650°C sıcaklıkta hazırlanan örnekteki
alüminyumun en yüksek oranda (%81) çözündüğü bulunmuştur (Çizelge
4,5). 650°C'den daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edi-
len örneklerdeki alüminyumun daha az oranda çözünmesi, cevherde sı-
caklığa bağılı gerçekleşen katı faz reaksiyonları ile bağlantılıdır.
Doğal cevherdeki yapı suyu uzaklaşmasının 600°C sıcaklıkta tamamlan-
dığı, γ -alüminanın α -alüminaya dönüşmesi ve alüminyum sülfatın alü-
mina ve kükürttrioksite parçalanmasının 700°C üzerindeki sıcaklıklar-
da gerçekleştiğı hatırlanırsa (Bayliss et al., 1948; Bayliss and
Koch, 1955; Gülensoy, 1968; Gülensoy ve Şengil, 1989) en iyi çözün-
me verimi için, örneklerin bu iki sıcaklık arasındaki sıcaklıklarda
kalsinasyonunu gerektirmektedir. Çin alünitindeki alüminyumun çözün-
dürülmesinde, 650°C'de 60dk veya 700°C'de 15dk kalsine edilen örne-
lerde ve Şaphane alünitinden alüminyum sülfat üretiminde ise 600°C
de 60 dk veya 700°C'de 15 dk kalsine edilen örneklerde maksimum ve-
rim elde edilmiştir (Ting, 1952; Gedikbey, 1985).

Etkin kalsinasyon sıcaklığından daha düşük veya daha yüksek sı-
caklıklarda kalsine edilen alünitteki alüminyumun gözündürülmesinde
potasyum florürün çözelti ortamında daha etkin olduğu Çizelge 4,5'
de görülmektedir. Etkin kalsinasyon sıcaklığında (650°C) hazırla-
nan örnekteki alüminyumun çözünme oranı, KF' ün katı fazda bulunma-
sı halinde %4 ve çözelti fazında bulunmasında ise %8 arttığı bulun-

muştur (Çizelge 4,8).

Leaching prosesi ortam sıcaklığının alünitteki alüminyumun çözünme oranı üzerindeki etkisi Arrhenius denkleminde beklenildiği gibi olduğu bulunmuştur (Çizelge 4,7).

5.2. Leaching Proses Kinetiği

Alünitteki alüminyumun gözündürülmesine ait reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla, Bölüm 3,2'de verilen teorik bilgiler kullanılarak denel veriler değerlendirilmiştir. Çalışmalarımızda kullanılan alünitin küresel parçacıklardan oluştuğu kabul edilerek heterojen reaksiyonu sınırlayan olay araştırılmıştır. Şekil 4,1'de görüldüğü gibi denel verilerin, ürün katmanındaki diffüzyonun sınırlayıcı olması durumunda önerilen teorik hız denklemlerine daha fazla uyum sağladığı bulunmuştur. Denel verilerin disk veya plaka geometrili parçacıklar için önerilen hız denklemi ile uyumlu olmaması (Şekil 4,1) başta yaptığımız kabulün (parçacıkların küresel geometriye sahip olması) doğruluğunu göstermiştir.

Şekil 4,2; 4,3; 4,4 ve 4,5'de görüldüğü gibi; alünitin hazırlanma şartları ve reaksiyon ortam şartlarının değişmesinde de reaksiyon mekanizmasının değişmediği ve çözünme reaksiyonunun ürün katmanındaki diffüzyon ile sınırlandırıldığı doğrulanmıştır.

İlgili grafiklerde elde edilen doğruların koordinat merkezinden geçmemesi ve farklı değerlerde ordinatı kesmeleri kullanılan alünit parçacıklarının aynı boyutlu olmamasından kaynaklanmaktadır. 100 mesh altı olarak alınan örnek içinde çok küçük yarıçaplı parçacıklarda ürün katman kalınlığının çok küçük olması, bu parçacıklarda alüminyumun kısa zamanda çözünmesine neden olmaktadır. Bu sonuç; yüzey reaksiyonunun, ürün katmanındaki diffüzyon hızından daha hızlı olduğunu da göstermektedir.

Denklem 3,34'e göre; reaksiyona ait gözlenen hız sabiti, $k_{göz.} = 2VDC / \sqrt{r_0^2}$ olup, $k_{göz.}$, D, C ve r_0 'ın fonksiyonudur. Tüm deneylerde aynı örnek kullanıldığı hatırlanırsa r_0 'ın değişken değil sabit olacağı açıktır. Asit derişimi hariç diğer ortam şartları ve alünit hazırlanma şartlarının aynı olması durumunda diffüzyon katsayısı da sabit olacaktır. Bu durumda $k_{göz.} = k'C^n$ teorik bağıntısı

yazılabilir. İki farklı başlangıç asit derişimi için hesaplanan $k_{göz.}$ değerleri (Çizelge 4,11) kullanılarak, $n = \ln(k_2/k_1) / \ln(C_2/C_1)$ bağıntısından n değeri hesaplanmıştır. Çizelge 4,15'te görüldüğü gibi KF'li ortamda her iki asit türü için, sabit bir n değeri elde edilmiştir. KF'süz ortamda ise, n değişken değerler almaktadır.

Çizelge 4.15. $k_{göz.} = k \cdot C^n$ denkleminde göre KF'li (n_2) ve KF'süz (n_1) ortam için hesaplanan n değerleri

HCl			H ₂ SO ₄		
C(M)	n_1	n_2	n_2	n_1	C(M)
0,5	-	-	-	-	0,25
1,5	0,57	0,32	0,33	0,61	0,75
3,0	0,49	0,32	0,33	0,50	1,50
6,0	0,33	-	-	0,33	3,00

Çizelge 4,11 ve 4,15'de verilen bulgular, leaching çözücü ortamında bulunan KF'nün diffüzyonu arttırıcı yönde etki gösterdiğini göstermektedir. Asit derişiminin hız sabiti üzerindeki etkisinin KF'süz ortamda değişken olmasına karşın, KF'li ortamda sabit olduğu bulunmuştur.

KF'nün gözlenen hız sabiti üzerindeki etkisi Çizelge 4,9'da verilmiştir. KF/Al₂O₃ mol oranı artacak şekilde gözelti ortamında KF'nün artması ile $k_{göz.}$ düzenli artmış ve 0,60 değeri için en büyük değere ulaştığı bulunmuştur. En etkin diffüzyonun KF/Al₂O₃=0,60 olmasında gerçekleştiği görülmektedir. Etkin oranda KF varlığı alümit ürün katman tabakasındaki gözenekliliği arttırarak reaktif ve ürünlerin diffüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Aşırı miktarda KF varlığında ise, ürün katmanında yıkılmalara neden olarak diffüzyonu güçleştirmektedir.

Çizelge 4,10 ve 4,12'de verilen bulgular göstermiştir ki, alüminin hazırlanmasında en etkin kalsinasyon şartları 650°C'de 60dk süreli kalsinasyondur. KF'nün gözelti fazı yerine kalsinasyondan önce alümit ile karıştırılarak kullanılması durumunda, daha az etkin

olduğu bulunmuştur.

5.3. Gözlenen Aktivasyon Enerjisi

Alümitteki alüminyumun leaching prosesi için belirlenen en etkin şartlarda (kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, asit derişimi ve KF miktarı), alümitteki alüminyumun çözünürlüğünün reaksiyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiş, elde edilen neticeler Çizelge 4,13 ve Şekil 4,6'da verilmiştir. Çizelge 4,13'de verilen değerlerin teorik Arrhenius bağıntısına uyumluluğunu araştırmak için çizilen grafik Şekil 4,7'de görülmektedir. Verilerin teorik Arrhenius bağıntısına uyumlu olduğu görülmüş ve farklı ortam şartları için hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4,14'de verilmiştir.

Gerek KF'lü ve gerekse KF'süz ortam için hesaplanan aktivasyon enerjileri, her iki asit türü için de hemen hemen aynı değerde olup, 5 kcal/mol değerinden daha küçüktür. Aktivasyon enerjilerinin 5 kcal/mol değerinden daha küçük olması, çözünme reaksiyonunun diffüzyon kontrollü gerçekleştiğini doğrulamıştır (Forward and Peters, 1985). KF'lü ortam için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin KF'süz ortam için hesaplanan değerlerden 400 cal kadar daha düşük olması, KF'nin diffüzyonu kolaylaştırıcı olarak rol oynadığını göstermiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Yaptığımız çalışmalardan elde ettiğimiz sonuçları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

Alümitteki alüminyumun çözündürülmesine ait heterojen reaksiyon ürün katmanındaki difüzyon ile sınırlanmıştır.

Difüzyon kontrollü leaching reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 1,5M H_2SO_4 için 4,90 kcal/mol ve 3,0 M HCl için 4,81 kcal/mol'dür. Ortamda KF bulunması durumunda ise aktivasyon enerjileri sırası ile 4,46 kcal/mol ve 4,43 kcal/mol hesaplanmıştır.

Çözelti ortamında KF varlığı reaksiyon aktivasyon enerjisini düşürerek, alüminyum çözünme verimini arttırmaktadır. Potasyum florürün etkisi, KF/ Al_2O_3 mol oranı 0,60 olmasından maksimum değere ulaşmaktadır.

Leaching prosesinde çözündürme verimi için kullanılan iki asitten biri diğerine göre daha yararlı olmadığı bulunmuştur. Üretilecek ürüne göre asit türü tercih edilebilir.

Çözelti ortamındaki asit miktarı (mol), teorik asit miktarının (mol) 10 katı oluncaya kadar alüminyumun çözünme verimi sürekli artmıştır.

En iyi çözündürme verimi için alümitin 650°C'de 60dk süreyle kalsine edilmesi gerektiği bulunmuştur.

Leaching prosesinde ortam sıcaklığının 90°C'den düşük olmaması gerektiği tesbit edilmiştir.

6.2. Öneriler

Alümit cevherinin leaching reaksiyonu üzerinde tanecik boyutunun etkisi araştırılmalı, optimum tanecik boyut aralığı belirlenmelidir.

Ürün katman tabakasındaki difüzyon katsayı araştırılmalıdır.

Ürün katman tabakasındaki difüzyonu arttırıcı olarak KF yerine KCl, NaCl gibi tuzların etkisi araştırılmalıdır.

Leaching prosesinde çözeltideki asit derişimini sabit tutarak katı miktarı/çözelti hacmi arasındaki ilişki araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alpay, E., 1984, Kütle aktarımı, E.Ü.Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir, 3,189 s.
- Apaydın, N. ve Erseçen, N.,1981, Türkiye'nin bilinen maden ve mineral kaynakları, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları, Ankara, 185, 67 s.
- Aydoğan, O., Ersoy, H. ve Kocatepe, M., 1980, Türkiye alüminyum envanteri, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları, Ankara, 181, 95 s.
- Bayliss, N.S., Cowley, J.M., Farrant, J.L. and Miles, G.L., 1948, The thermal decomposition of synthetic and natural alunite: an investigation by x-ray diffraction, electron diffraction, and electron microscope methods, Australian. J. Sci. Research., 343-350.
- Bayliss, N.S. and Koch, D.F.A., 1955, Thermal decomposition of alunite, Australian Chem. Inst. J.D. Proc, 6, 293-305.
- Bird, R.B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E.N., 1960, Transport phenomena, John Wiley Sons, Inc., New york, 769 p.
- Bozkurt, R., 1985, Mineral tanıma el kitabı, Eskişehir, 145 s.
- Cairns, D., 1948, Western Australia's potash lakes, Fertilizer, Feeding Stuffs, Farm Supplies J.34, 671, 673-674.
- Coşkun, Ü., 1978, Alunit cevherinden alüminyum sülfat, alüminyum potasyum sülfat üretim prosesi, Dostel Alüminyum Sanayi A.Ş., 12 s.
- Erdik, E. ve Sarıkaya, Y., 1984, Temel Üniversite kimyası, Hacettepe-Taş Kitapçılık Ltd. Şti., Ankara, 1,455 s.
- Fink, W.L., Van Horn, K.R. and Pazour, H.A., 1931, Thermal decomposition of alunite, Ind. Eng. Chem., 23, 1248-1250.
- Fletcher, A.W., Finkelstein, N.P. and Derry, R., 1985, Leaching systems, SME mineral processing handbook, N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, 2,13,17-23.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Forward, F.A. and Peters, E., 1985, Leaching principles, SME mineral processing handbook, N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, 2,13,6-12.
- Forward, F.A. and Warren, I.H., 1985, Leaching technology, SME mineral processing handbook, N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, 2,13,12-17.
- Gajam, S.Y. and Raghavan, S., 1985, A kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay in the presence of fluoride ions, Hydrometallurgy, 15, 143-158.
- Gedikbey, T., 1985, Alümit mineralinden alüminyum sülfat üretimi için optimum koşulların belirlenmesi, A.Ü.Müh.Mim.Fak. Der., 2,1,119-127.
- Geng, S., 1989, Şaphane alümit cevherinin değerlendirilmesi, Yüksek lisans tezi, A.Ü.,Müh.Mim.Fak., Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 59 s., (yayınlanmamış).
- Greer, J.S., Madaus, J.H. and Mausteller, J.W., 1982, Potassium compounds, Encyclopedia of chemical technology, H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger, C.T. Seaborg (Eds.), A Wiley Interscience Publication, New York, 13, 920-948.
- Gülensoy, H., 1968, Türk alümitlerinin termogravimetrik ve mikrokalorimetrik metodlarla etüdü ve piroliz ürünlerinin suda ve sülfat asidindeki çözünürlüklerinin tesbiti, MTA Enst. Mec., 71, 93-123.
- Gülensoy, H., 1971, Türkiye alümit cevherlerinin değerlendirme çalışmalarını, Proje, Tübitak, MAG-122/A, 71 s.
- Gülensoy, H., 1984, Kompleksometrinin esasları ve kompleksometrik titrasyonlar, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 259 s.
- Gülensoy, H. ve Şengil, A., 1989, Alümit cevheri, oluşumu ve bulunuşu hakkında, Kimya ve Sanayi Dergisi, 31,157-158, 116-131.
- Gülensoy, H., Şengil, A. ve Tabardar, T., 1989, Alümit cevherlerinin değerlendirilmesi hakkında, Makale, 12 s., (yayınlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Khalafalla, S.E., Evans, J.W., Mao, C.H., Sohn, H.Y., Türkdoğan, E. T., Cutler, I.E. and Pitt, C.H., 1979, Pyrometallurgical processes, Rate processes of extractive metallurgy, H.Y. Sohn and H.E. Wadsworth (Eds.), Plenum Press, New York, 245-464.
- Minya Sektör Araştırmacı, 1980, Çap ve alüminyum sülfat, Türkiye Sanayi Mühürleme Dairesi, A.Ş. Araştırma Mühürleme, 24, 85 s.
- Knizek, J.G. and Potter, H., 1947, Alunite and clays, Trans. Brit. Ceram. Soc., 46, 22-46.
- Hoster, J., Knickerbocker, R.G., Fox, A.L. and Perry, P.R., 1939, Gewinnung von H_2SO_4 und aluminium aus alunite durch schmelzen mit bor saure, US. Dep. Interior, Bur. Mines, Rep. Invest. 3438, 2-15.
- Lee, C.T., Mamgoong, Y. and Yoo, Y.H., 1988, Extraction of aluminum and potassium components from alunite by sulfating with ammonium sulfate, Kwahak Konghok, 26,3,295-303.
- Lidey, P.E. and Gambill, W.B., 1973, Physical and chemical data, Chemical engineers' handbook, Perry, R.H. and Chilton, C.H. (Eds.), Mc Graw-Hill, Inc., 3, 1-250.
- Liu, F.Y., 1937, Gewinnung von K-alium und ammonium sülfat aus alunite, J. Chem. Eng. China, 4, 37-40.
- L. Valdivieso, A., H. Urbina, R., Aleksandro R., G.G. and Juan C., D.G., 1986, Concentration of the mineral alunite by selective flocculation, Geominar., 143, 30-2, 35-6, 38-40, 42-5.
- Marstilller, C.M., 1978, Aluminum oxide, Encyclopedia of Chemical Technology, H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger, G.T. Seaborg (Eds.), A Wiley-Interscience Publication, New-York, 2, 218-244.
- Kete, Z. ve Kayınova, A.H., 1984, Tufalin alüminyum sülfat Üretiminde değerlendirilmesi, Yıldız Üniversitesi Dergisi, 2, 10-14.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Nagai, S. and Harada, T., 1933, Preparation of potassium ammonia fertilizer and alumina cement, J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., 56, 573-576.
- Norton, F.R., 1974, Elements of ceramics, Addison-Wesley Publishing Company, ABD, 311 p.
- Ogburn, S.C. and Stere, H.B., 1932, Thermal decomposition of alunite, Ind. Eng. Chem., 24, 288-290.
- Osthaus, B., 1956, Kinetics studies on montmorillonites and nontronite by the acid-dissolution technique, Clays and Clay Minerals, 4, 301-321.
- Pehlke, R.D., 1973, Unit processes of extractive metalurgy, American Elsevier Publishing Company, Inc., New York, 389 p.
- Pickett, D.E., 1965, Feed preparation, SME mineral processing handbook, H.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Inc., New York, 2, 13, 3-6.
- Ross, G.J., 1967, Kinetics of acid dissolution of an orthochlorite mineral, Canadian Journal of Chemistry, 45, 3031-3034.
- Satterfield, C.N., 1980, Heterogeneous catalysis in practice, McGraw-Hill Book Company, New York, 407 p.
- Shin, B. and Kim, M., 1979, Studies for utilization of alunite, Hwahak Konghak, 17, 3, 179-186.
- Singer, F. and Singer, S.S., 1963, Industrial ceramics, Chapman and Hall Ltd., London, 1455 p.
- Smith, J.M., 1981, Chemical engineering kinetics, McGraw-Hill International Book Company, 3, 676 p.
- Smith, M., 1981, Kimya mühendisliği Unit operasyonları (Çev. E. Gülbaran), İstanbul, 3, 353 s.
- Sohn, H.Y. 1979, Fundamantel of the kinetics of heterogeneous reaction systems in extractive metallurgy, Rate processes of extractive metallurgy, H.Y. Sohn and H.E. Wadsworth (Eds.), Plenum Press, New York, 1-51.

YERLEŞİMİ (devam ediyor)

- Yengil, İ. A. ve Gülensoy, H., 1984, Geyhane alümit cevherinden alüminyum sülfat üretimi için bir tesis üzerinde incelemeler, Doğa Bilim Dergisi, 7, 2, 158-163.
- Yengil, İ., Gülensoy, H. ve Göknil, M., 1987, Alümit cevherinin su tasvigesinde pühtılaştırma ve yonuklaştırma olarak kullanılması, M.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 4, 139-152.
- Ting, C. W., 1952, Extraction of alumina and potash from Chinese alunite by the H-alunite process, Research Bulletin, 8, 38 p.
- Treybal, R. W., 1981, Mass-transfer operations, Mc Graw-Hill International Book Company, 3, 767 p.
- V.Vlack, L.H., 1984, Physical ceramics, Addison-Wesley Publishing Company, ABD, 342 p.
- Wadsworth, H.W. and Miller, J.D., 1979, Hydrometallurgical processes, Rate processes of extractive metallurgy, H.Y. Sohn and H.W. Wadsworth (Eds.), Plenum Press, New York, 133-244.
- Wang, R., Bradley, W.F. and Steinfink, H., 1964, The crystal structure of alunite, Acta Cryst., 18, 249-252.
- Woodcock, J.T., 1985 Leaching process variables, SME mineral processing handbook, W.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, 2, 13, 23-26.
- Yamazaki, J., 1926, Study of the production of pure aluminum in the aluminum industry from insoluble, aluminous materials such as clay or alunite, 2. Soc. Chem. Ind., Japan, 29, 154-160.
- Pekin, B., 1978, Fizikokimya deneyleri, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir, 1, 159 s.