



**T.C.**  
**NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAYER PROSESİNE KİREÇ KULLANIMININ**  
**ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI VE ETİ**  
**ALÜMİNYUM TESİSLERİNDE**  
**UYGULAMALARI**

**Gökhan Kürşat DEMİR**

**YÜKSEK LİSANS**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ekim-2017**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Gökhan Kürşat DEMİR tarafından hazırlanan “Bayer Prosesine Kireç Kullanımının Etkisinin Araştırılması ve ETİ Alüminyum Tesislerinde Uygulamaları ” adlı tez çalışması 27/10/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Yrd. Doç. Dr. Memduh KARA

#### Danışman

Prof. Dr. Hüseyin ARIKAN

#### Üye

Yrd. Doç. Dr. Sema VURAL

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Prof. Dr. Ahmet COŞKUN  
FBE Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Gökhan Kürşat DEMİR

Tarih: 11.10.2017

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

## BAYER PROSESİNE KİREÇ KULLANIMININ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI VE ETİ ALÜMİNYUM TESİSLERİNDE UYGULAMALARI

**Gökhan Kürşat DEMİR**

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Hüseyin ARIKAN**

**2017, 195 Sayfa**

**Jüri**

**Prof. Dr. Hüseyin ARIKAN  
Yrd. Doç. Dr. Memduh KARA  
Yrd. Doç. Dr. Sema VURAL**

Alüminyum üretiminin temel hammaddesi olan alümina, asidik ve alkali prosesler olmak üzere iki metotla üretilebilmektedir. Asidik proseslerde yüksek ilk yatırım maliyeti, kompleks ve pahalı proses çözümleri gerekliliği nedeni ile dünyada halen alümina üretiminin tamamı alkali prosesler ile yapılmaktadır.

Hali hazırda dünya alümina üretiminin yaklaşık % 85'i yüksek saflıkta alümina elde edilen ve diğer metotlara kıyasla basit ve ekonomik bir teknoloji olan alkali Bayer Prosesi ile temin edilmektedir. Genel olarak alümina üretim süreci, boksit cevherinden kostik soda ile alüminanın ekstraksiyonu prensibine dayanmaktadır. Elde edilen sodyum alüminat çözeltisi önce dekompoze edilerek alüminyum hidroksit ürünü, ardından bu ürünün kalsinasyonu ile alümina elde edilir.

ETİ Alüminyum alümina rafinerisi belirli bir böhmitik boksit kalitesine göre dizayn edilmiştir. Yıllar geçtikçe, boksit kalitesi azalmış ve mevcut rezervlerde yapılan madencilik faaliyetlerinde dikkat çekici miktarda diyaspor ve götit içeriğine rastlanmıştır. Rafineride üretim maliyetini verimli bir şekilde muhafaza etmek ve yakın gelecekte ciddi darboğazlarla karşılaşmamak için gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir.

Düşük kaliteli boksitlerin ekonomik işlenebilirliğini sağlamak için kullanılan metotlardan bir tanesi, Bayer Prosesine uygun promotör ilavesidir. Kireç kullanımı, kimyasal ve mineralojik özellikleri değişen boksit kalitesine olumlu tepki verebilecek alternatif bir uygulamadır. Kireç, prosese özellikle alümina ekstraksiyon verimini artırmak, safsızlıklarla mücadele etmek ve kostik soda tüketimini azaltmak için ilave edilmektedir.

Kireç etkisi, birçok araştırmacı tarafından genellikle laboratuvar ölçeğinde ve spesifik bir amaca işaret etmek amacıyla ele alınmıştır. Bununla birlikte, kirecin böhmitik boksitler ve genel proses akışı üzerindeki etkileri ile ilgili çalışmalar sınırlıdır. Bu çalışmada, kirecin boksit beslemesinden alümina ürün kalitesine kadar olan süreçteki etkileri geniş bir bakış açısıyla incelenmiştir. Kirecin, böhmitik boksitlerin yanı sıra diyasporik boksitler üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Yol gösterici laboratuvar çalışmaları arkasından, kirecin farklı proses adımlarına uygulandığı kapsamlı bir saha çalışması gerçekleştirilmiştir. Kireç dozu değiştikçe, kırmızı çamur mineral kompozisyonundaki değişimler gözlenmiştir. Enerji ve ham madde tüketimleri de dahil olmak üzere genel etki, kireç dozajına ve besleme noktasına bağlı olarak tespit edilmiştir.

Kireç dozaj noktası ve miktarının istenen proses parametrelerine ulaşılmasında önemli bir rol oynadığı gözlenmiştir. Ürün kalitesinde önemli iyileşmeler gözlenirken, tüketimlerde kaydedilebilir tasarruflar elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Alümina ekstraksiyonu, Etkili kireç kullanımı, Kırmızı çamur mineralojisi, Kireçli Bayer Prosesi, Kostik soda kazanımı, Yüksek silikalı boksitler

## ABSTRACT

### MS THESIS

# INVESTIGATION OF LIME USAGE IMPACT ON BAYER PROCESS AND APPLICATION AT ETI ALUMINIUM PRODUCTION PLANT

**Gökhan Kürşat DEMİR**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
IN ENERGY SYSTEMS ENGINEERING**

**Advisor: Prof. Dr. Hüseyin ARIKAN**

**2017, 195 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Hüseyin ARIKAN  
Yrd. Doç. Dr. Memduh KARA  
Yrd. Doç. Dr. Sema VURAL**

Alumina which is the basic feedstock of aluminum production can be produced by two methods; either acidic or alkali processes. Due to the high initial investment cost, complex and costly process solutions required in acidic processes, the entire alumina production is still made with alkaline processes in the world.

Currently, about 85% of the world's alumina production is supplied by the alkaline Bayer process, which is a simple and economical technology that yields high purity alumina compared to other methods. Generally, alumina production process is based on alumina extraction from the bauxite ore with caustic soda. The resulting sodium aluminate solution is first decomposed to yield the aluminum hydroxide product followed by alumina by calcination of this product.

ETI Alüminyum alumina refinery was designed on a certain boehmitic bauxite quality basis. Over the years bauxite quality has decreased and remarkable diasporic and goethite contents have been encountered during mining activities on current reserves. Proper actions are needed to be taken to keep refinery cost efficient and not to face serious bottlenecks in near future.

A method used to provide economical processing of low-quality bauxites is the introduction of appropriate promoters to the Bayer process. Lime usage is an alternative application which can give positive response to variable bauxite quality either in chemical and mineralogical means. Lime is especially added to process in order to increase the efficiency of alumina extraction, compete against impurities and reduce the consumption of caustic soda.

Lime effect has been discussed by many researchers pointing the specific purpose and generally at laboratory scale. However the studies on boehmitic bauxite and overall effects on process are limited. In this study, lime impact has been investigated in a large view from bauxite feed to alumina product quality. Lime impact on boehmitic as well as diasporic bauxite has been investigated. An indicative laboratory study has been followed by an extensive plant trial which has been performed applying the lime to different process steps. Mineral composition of red mud has been monitored as lime dosage changes. Overall impact including energy and raw material consumptions has been determined depending on lime dosage and feed point.

It has been observed that lime dosing point and quantity play an important role on desired process parameters. While significant improvements have been observed at product quality, recordable savings have been obtained on consumptions.

**Keywords:** Alumina extraction, Caustic soda saving, High silica bauxite, Effective lime usage, Lime Bayer process, Red mud mineralogy

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince ilgili projelerde bulunmamı sağlayarak disiplinli bir araştırma ortamında tecrübe kazanmamı sağlayan ve bu süreç boyunca desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin ARIKAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca motive edici ve yol gösterici destekleri, verdikleri güven ile her zaman yanımda olan Sayın Dr. Sema Vural hocama çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansa başlamada bize büyük desteği olan ve çalışana olmaktan büyük onur duyduğum ETİ ALÜMİNYUM A.Ş' nin Yönetim Kurulu Üyesi Sayın Şaban CENGİZ'e Genel Müdürü Sayın Mehmet ARKAN'a, Genel Müdür Yardımcısı Sayın Osman Zeki ÖZYILDIRIM'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarına başladığım dönemlerde laboratuvar ortamında sağladığı katkılardan dolayı Meral BAYGÜL'e, iş yerinde beraber çalıştığım ve çalışmalarına saha desteği veren Seyit AVCU, Burak ÖZEN, Sedat ARSLAN, Bekir ÇELİKEL, Murat KAYACI, Kemal DİNÇ, Ömür AVCI, Yusuf Kenan YALIMKILINÇ, Mehmet Ali AY ve tüm mesai arkadaşlarıma da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu süreç içerisinde beni sonsuz sabır ve anlayış ile destekleyen, yüksek lisans eğitimimin boyunca karşılaştığım zorlukları aşmamı sağlayan, aldığım her kararda arkamda duran sevgili eşim Dilber DEMİR'e, ayrıca oğlum Zeynel Taha ve kızım Elif Hafsa'ya çok teşekkür ederim.

Gökhan Kürşat DEMİR  
KONYA-2017

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Genel Bakış .....	1
1.1.1. Alümina tanıtımı ve kullanım alanları .....	1
1.1.2. Alümina taşıyan mineraller.....	2
1.1.3. Dünya alümina üretimi .....	3
1.2. Alümina Üretim Metotları.....	4
1.2.1. Asidik alümina prosesi.....	4
1.2.2. Alkali alümina prosesi .....	6
1.2.3. Alümina proseslerinin tekno-ekonomik incelenmesi .....	9
1.3. Boksit ve Özellikleri .....	17
1.4. Bayer Prosesi .....	22
1.4.1. Bayer teknolojisinin karakteristikleri.....	22
1.4.2. Bayer teknolojisinin farklı uygulamaları .....	25
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>27</b>
2.1. Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O Üçlü Faz Sistemi.....	27
2.2. Boksitin Çözünürleştirme Kinetiği .....	32
2.3. Boksit Kompozisyonunun Çözünürleştirme ve Bayer Prosesine Etkileri .....	35
2.3.1. Eser miktarda çözünebilir safsızlıklar .....	35
2.3.1.1. Demir .....	36
2.3.1.2. Titanyum.....	44
2.3.1.3. Kalsiyum.....	48
2.3.2. Orta çözünürlükteki safsızlıklar.....	49
2.3.2.1. Silika .....	49
2.3.2.2. Fosfor .....	54
2.3.2.3. Vanadyum.....	54
2.3.2.4. Arsenik.....	55
2.3.2.5. Çinko.....	55
2.3.2.6. Galyum.....	55
2.3.2.7. Florür .....	55
2.3.3. Yüksek çözünürlükteki inorganik safsızlıklar .....	56
2.3.4. Organik safsızlıklar.....	58
2.3.4.1. Düşük molekül ağırlıklı organik safsızlıklar .....	59
2.3.4.2. Orta molekül ağırlıklı organik safsızlıklar.....	60
2.3.4.3. Yüksek molekül ağırlıklı organik safsızlıklar.....	60

2.3.4.4. Organik safsızlıkların kontrolü .....	60
<b>3. KİRECİN BAYER PROSESİNDE KULLANIMI .....</b>	<b>61</b>
3.1. Kirecin Boksit Çözünürlüğüne Etkisi .....	62
3.2. Kirecin Boksit ve Bayer Çözeltisi Safsızlıkları Üzerine Etkisi .....	67
3.2.1. Demir .....	67
3.2.2. Titanyum .....	69
3.2.3. Silika .....	72
3.2.3.1. Kalsiyum alüminyum silikat (CAS) .....	72
3.2.3.2. Desilikasyon prosesinde oluşabilecek diğer bileşikler .....	73
3.2.3.3. Kostik kayıplarının azaltılması .....	73
3.2.4. Fosfor .....	79
3.2.5. Sodyum karbonatın kostifikasyonu .....	79
3.2.6. Diğer safsızlıklar .....	82
3.3. Kirecin Çözelti Filtrasyonunda Filtre Yardımcı Kimyasalı Olarak Kullanımı .....	82
3.4. Kirecin Sodyum Alüminat Çözeltisinin Hidrolizinin Azaltılması Amacıyla Kullanımı .....	83
<b>4. ETİ ALÜMİNYUM A.Ş. BAYER PROSESİ VE TEZİN AMACI .....</b>	<b>84</b>
4.1. Türkiye Boksit Yatakları .....	84
4.2. Bayer Prosesi .....	87
4.3. Tezin Amacı .....	88
<b>5. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>94</b>
5.1. Materyal .....	94
5.2. Kullanılan Cihazlar .....	95
5.3. Analiz Metotları .....	96
5.3.1. Nem analizi .....	96
5.3.2. 270 mesh elek altına öğütme işlemi .....	96
5.3.3. Ateş zayıtı analizi .....	96
5.3.4. TAA analizi .....	97
5.3.5. XRF analizi .....	97
5.3.6. XRD analizi .....	97
5.3.7. Potansiyometrik titrasyon analizleri .....	98
5.3.8. Bayer çözeltisinde safsızlık analizleri .....	98
5.3.8.1. Demir (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) analizi .....	98
5.3.8.2. Silika (SiO <sub>2</sub> ) analizi .....	99
5.3.8.3. Organik madde analizi .....	99
5.3.8.4. Vanadyum (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) analizi .....	99
5.3.8.5. Flor (F <sup>-</sup> ) analizi .....	100
5.3.9. Yoğunluk analizi .....	100
5.3.10. Pulplerde sıvı/katı oranı ve katı gram analizi .....	101
5.3.11. Pulplerde katı fazın elek analizi .....	101
5.3.12. Alüminat çözeltisinde askıda katı madde (AKM) analizi .....	101
5.3.13. Aktif CaO analizi .....	101
5.3.14. Sönmemiş kalsine kireç reaktivite analizi .....	102
5.3.15. Kireç sütünde CaO analizi .....	103

<b>6. SONUÇLAR.....</b>	<b>104</b>
6.1. Laboratuvar Testleri .....	104
6.1.1. Çözünürleştirme Testleri.....	105
6.1.2. Çöktürme testleri.....	117
6.1.3. Safsızlık ve hidroliz testleri .....	120
6.2. Saha Testleri.....	122
6.2.1. Çözünürleştirme verileri .....	126
6.2.1.1. Kireç beslemesi ön testleri.....	126
6.2.1.2. Kireç besleme noktası ve dozaj seçiminin proses parametrelerine etkisi	132
6.2.2. Çöktürücü ve yıkayıcı verileri .....	149
6.2.2.1. Çöktürücü verileri.....	149
6.2.2.2. Son yıkayıcı verileri .....	152
6.2.3. Çözelti kostik modülü ve hidrolizi verileri .....	154
6.2.4. Safsızlık değişimleri .....	157
6.2.4.1. Çözelti safsızlıkları.....	157
6.2.4.2. Alümina ürün safsızlıkları .....	159
6.2.5. Ekonomik analiz .....	161
<b>7. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER .....</b>	<b>163</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>169</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>177</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1.</b> Dünya alümina üretimi, 1974-2015 (International Aluminium Institute(IAI) Alternative Source Statistical Report, 2016) .....	3
<b>Şekil 1.2.</b> Dünyadaki boksit depozitleri (Hydro, 2013).....	18
<b>Şekil 1.3.</b> Ülkelere göre boksit rezerv miktarları.....	20
<b>Şekil 1.4.</b> 2011 yılı bölgesel boksit üretimi .....	21
<b>Şekil 1.5.</b> 2011 yılı ülke bazında boksit üretimi .....	21
<b>Şekil 1.6.</b> Bayer Prosesi genel akım şeması .....	22
<b>Şekil 2.1.</b> Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü faz diyagramının 303 K sıcaklığındaki çözünürlük eğrileri.....	28
<b>Şekil 2.2.</b> Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O üçlü faz diyagramının 333, 368, 423 ve 623 K sıcaklığındaki çözünürlük eğrileri .....	29
<b>Şekil 2.3.</b> Bayer proses döngüsünün işleyiş biçimi .....	31
<b>Şekil 2.4.</b> Değişik mineralojik yapıdaki boksitlerin denge modülleri ile çözünürleştirme parametreleri arasındaki bağlantı (Gencer, 1984) .....	31
<b>Şekil 2.5.</b> Boksitlerin Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> verimi ile çözünürleştirme zamanı arasındaki bağlantı (Gencer, 1984) .....	32
<b>Şekil 2.6.</b> Götitin, kafes yapısında Al yerdeğiştirmesine göre DTA eğrileri, Al/(Al+Fe). (Schulze ve Schwertmann, 1984) .....	40
<b>Şekil 2.7.</b> Serbest soda konsantrasyonuna karşı reaksiyon hızının değişimi (Basu, 1983). .....	42
<b>Şekil 2.8.</b> Hematit aşılı ilavesinin götitin hematite hidrotermal dönüşümünde etkisi. Çözünürleştirme sıcaklığı = 250 °C, basınç = 42 bar, NaOH = 3.77 M, Al(OH) <sub>3</sub> = 2.65 M ve Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 0.24 M. (Murray ve ark., 2009).....	43
<b>Şekil 2.9.</b> Rutil, anataz ve sodyum titanat bileşiklerinin serbest kostik konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak çözünme davranışları.....	45
<b>Şekil 2.10.</b> Rutil, anataz ve sodyum titanat bileşiklerinin çözünürlüğünün şematik gösterimi .....	46
<b>Şekil 2.11.</b> Saf böhmit, böhmit + anataz ve böhmit + sodyum titanat kullanıldığı durumlarda böhmitin kostik içerisindeki çözünürlüğünün tespiti için çözeltilen A/C değerleri. ....	47
<b>Şekil 2.12.</b> Böhmit çözünürlüğü sırasında anataz ve sodyum titanat bileşiklerinin çözünürlüğü .....	47
<b>Şekil 2.13.</b> Çözünürleştirme sonrası atık böhmit partikülleri üzerindeki alüminyum ve titanyum dağılımlarını gösteren TEM resimleri (Ireland ve ark., 2014). ....	48
<b>Şekil 2.14.</b> Sodalit tipi DSP'nin klorür ve sülfat iyonlarıyla tam dolu görüntüsü.....	51
Kübik, a = b = c      Hekzagonal, a = b; c.....	52
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ .....	52
<b>Şekil 2.15.</b> Kübik ve hekzagonal hücre yapılarının şematik gösterimi .....	52
<b>Şekil 2.16.</b> Reaksiyon zamanına karşı safsızlıkların hidrat çöktürme verimine etkileri .....	57
<b>Şekil 2.17.</b> Farklı kostik konsantrasyonlarına karşı safsızlıkların hidrat çöktürme verimine etkileri .....	57
<b>Şekil 3.1.</b> TCA ve kaolin ilave edilen Bayer çözeltilinde 100 °C ve 250 °C'ye ısıtma sırasındaki reaksiyon ürünlerinin kompozisyonu .....	77
<b>Şekil 3.2.</b> CaO-Na <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O faz diyagramı .....	80
<b>Şekil 4.1.</b> Seydişehir ETİ Alüminyum Tesisleri.....	84
<b>Şekil 4.7.</b> Dünyadaki bazı alümina fabrikalarının üretim kapasiteleri (Leibenguth, 2013; Senyuta ve ark., 2012) .....	88
<b>Şekil 4.8.</b> Tüketim kalemlerinin alümina üretim maliyetine etkisinin kıyaslanması .....	89

<b>Şekil 4.9.</b> Dünyadaki bazı alümina fabrikalarının enerji tüketim değerleri (Leibenguth, 2013; Senyuta ve ark., 2012) .....	90
<b>Şekil 4.10.</b> Dünyadaki bazı alümina fabrikalarının sudkostik tüketim değerleri (Leibenguth, 2013; Senyuta ve ark., 2012).....	90
<b>Şekil 4.11.</b> Dünyadaki bazı alümina fabrikalarının boksit tüketim değerleri (Leibenguth, 2013; Senyuta ve ark., 2012) .....	91
<b>Şekil 5.1.</b> Tipik yaş sönme eğrisi.....	103
<b>Şekil 6.1.</b> Boksit-1 numunesinin farklı sıcaklıklarda, kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirme verimleri .....	106
<b>Şekil 6.2.</b> Boksit-1 numunesinin farklı sıcaklıklarda, kireçli ve kireçsiz ortamda Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> oranları değişimleri .....	107
<b>Şekil 6.3.</b> Boksit-1 numunesinin farklı sıcaklıklarda, kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirme verimleri ve otoklav modül değişimleri .....	108
<b>Şekil 6.4.</b> Boksit-3 numunesinin sentetik ve DDÇ çözeltilerinde, kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirme alümina verimi .....	110
<b>Şekil 6.5.</b> Boksit-3 numunesinin sentetik ve DDÇ çözeltilerinde, kireçli ve kireçsiz ortamda kırmızı çamur Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> oranı değişimleri .....	111
<b>Şekil 6.7.</b> Boksit-5 numunesinin sentetik ve DDÇ çözeltisinde kireçli ve kireç ortamdaki çözünürleştirme alümina verimi değişimleri .....	114
<b>Şekil 6.8.</b> Boksit-5 numunesinin sentetik ve DDÇ çözeltisinde, kireçli ve kireç ortamda kırmızı çamurdaki kostik miktarının değişimleri.....	115
<b>Şekil 6.9.</b> Boksit-5 numunesinin sentetik ve DDÇ çözeltisinde, kireçli ve kireç ortamda kırmızı çamurdaki götit miktarının değişimleri .....	116
<b>Şekil 6.10.</b> Boksit-1 numunesinden kireçli ve kireç ortamda elde edilen kırmızı çamurun çökme hızı.....	119
<b>Şekil 6.11.</b> Boksit-1 numunesinden kireçli ve kireç ortamda elde edilen kırmızı çamurun çöktürülmesi sonucu üst akımdaki askıda kalan katı madde miktarları .....	119
<b>Şekil 6.12.</b> Boksit-1 numunesinin kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen kırmızı çamurların un yardımıyla çöktürülmesi sonrası çözelti hidrolizinin değişimi.....	120
<b>Şekil 6.13.</b> Boksit-1 numunesinin kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen kırmızı çamurların un yardımıyla çöktürülmesi sonrası safsızlıklardaki değişim.....	122
<b>Şekil 6.14.</b> Kireç ilavesinin alümina verimine etkisi .....	127
<b>Şekil 6.15.</b> Kireç ilavesinin kırmızı çamur Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> oranına etkisi.....	128
<b>Şekil 6.16.</b> Kireç ilavesinin kırmızı çamur böhmit/diyaspor içeriğine etkisi .....	128
<b>Şekil 6.17.</b> Kireç ilavesinin kırmızı çamur kankrinit/sodalit/SAS içeriğine etkisi.....	129
<b>Şekil 6.18.</b> Kireç ilavesinin kırmızı çamur H/G oranına etkisi .....	130
<b>Şekil 6.19.</b> Kireç ilavesinin kırmızı çamur sodyum/kalsiyum titanat içeriğine etkisi..	131
<b>Şekil 6.20.</b> Kireç ilavesinin kırmızı çamur kalsit/portlandit/katoit içeriğine etkisi.....	131
<b>Şekil 6.21.</b> Kireç dozajına karşı alümina verimi ve kırmızı çamur Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> oranı değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme.....	133
<b>Şekil 6.22.</b> Beslenen kirecin dozajına karşılık kırmızı çamurdaki alüminyum bileşikleri değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme.....	135
<b>Şekil 6.23.</b> Beslenen kirecin dozajına karşılık kırmızı çamurdaki silisyum bileşikleri değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme.....	137

<b>Şekil 6.24.</b> Beslenen kirecin dozajına karşılık kırmızı çamurdaki sodyum bileşikleri değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme .....	140
<b>Şekil 6.25.</b> Beslenen kirecin dozajına karşılık kırmızı çamurdaki demir bileşikleri değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme .....	142
<b>Şekil 6.26.</b> Beslenen kirecin dozajına karşılık kırmızı çamurdaki H/G oranı değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme .....	143
<b>Şekil 6.27.</b> Beslenen kirecin dozajına karşılık kırmızı çamurdaki titanyum bileşikleri değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme .....	145
<b>Şekil 6.28.</b> Beslenen kirecin dozajına karşılık kırmızı çamurdaki kalsiyum bileşikleri değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme .....	147
<b>Şekil 6.29.</b> Kireç beslemesinin çöktürücü üst akım katısına etkisi .....	149
<b>Şekil 6.30.</b> Kireç beslemesinin çöktürücü alt akım katısına etkisi .....	150
<b>Şekil 6.31.</b> Kireç beslemesinin çöktürücü alt kırmızı çamur H/G oranına etkisi .....	151
<b>Şekil 6.32.</b> Kireç beslemesinin çöktürücü karıştırıcı amperine etkisi .....	152
<b>Şekil 6.33.</b> Kireç beslemesinin son yıkayıcı sıvı faz Na <sub>2</sub> O konsantrasyonuna etkisi...	153
<b>Şekil 6.33.</b> Kireç beslemesinin son yıkayıcı alt akım katı miktarına etkisi.....	154
<b>Şekil 6.34.</b> Kireç beslemesinin otoklav modülüne etkisi.....	155
<b>Şekil 6.35.</b> Kireç beslemesinin sodyum alüminat çözeltisi modülüne etkisi.....	156
<b>Şekil 6.36.</b> Kireç beslemesinin çözelti hidrolizine etkisi.....	156
<b>Şekil 6.32.</b> Kireç beslemesinin çözelti safsızlıklarına etkisi .....	158
<b>Şekil 6.33.</b> Kireç beslemesinin alümina ürün kalitesine etkisi .....	160
<b>Şekil 6.34.</b> Kireç beslemesinin kostik kazanımı ve boksit kaybına etkisi a) otoklav, b) ham pulp, c) değirmen girişi, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme .....	162

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Alümina taşıyan mineraller .....	2
Çizelge 1.2. Dünya bölgesel alümina üretimi, 2016 (IAI, 2016) .....	4
Çizelge 1.3. Alümina üretim prosesleri verim ve enerji tüketimi verileri (Leibenguth, 2013) .....	10
Çizelge 1.4. Alkali ve asidik alümina üretim prosesleri kıyaslaması (Senyuta ve ark., 2012) .....	10
Çizelge 1.5. Alkali metotlar ile alümina üretimi yapan fabrikaların teknik verileri.....	11
Çizelge 1.6. Farklı alkali proseslerle üretim yapan fabrikalar ve işletme verileri.....	12
Çizelge 1.7. A/S modülüne göre alümina üretim prosesi seçimi.....	13
Çizelge 1.8. Farklı A/S modülündeki boksitlerin alümina ve silika analizleri.....	14
Çizelge 1.9. Farklı A/S modüldeki boksitlerde tüketim verileri.....	15
Çizelge 1.10. Alkali alümina proseslerinin yaklaşık maliyetleri (Leibenguth, 2013)....	17
Çizelge 1.11. Boksit bileşenleri ve yüzdesel oranları.....	19
Çizelge 1.12. Dünyadaki boksit rezervi (Zhijian ve ark., 2010) .....	20
Çizelge 1.15. Bayer Prosesi karakteristik özellikleri.....	26
Çizelge 2.1. Bazı tipik boksitlerin mineralojik analizleri .....	36
Çizelge 2.2. g/L Organik madde (organik C cinsinden) başına g/L hidrat çöktürme verimi kaybı .....	59
Çizelge 3.1. Bazı boksit tipleri ve kimyasal özellikleri .....	62
Çizelge 3.2. Boksit tiplerinin (Çizelge 3.5) kireç ilavesi sonrası çözünürlük değerleri .	63
Çizelge 4.1. Türkiye boksitleri genel rezervleri .....	85
Çizelge 4.2. Seydişehir- Akseki boksitleri genel rezervleri .....	86
Çizelge 4.3. ETİ Alüminyum A.Ş. boksit rezervi .....	86
Çizelge 4.4. Rezervi düşük maden sahalarının boksit kimyasal (XRF) analizi, % (kuru bazda).....	92
Çizelge 4.5. Rezervi düşük maden sahalarının boksit mineralojik (XRD) analizi, % (kuru bazda) .....	92
Çizelge 4.6. Değirmenlik boksitinin kimyasal (XRF) analizi, % (kuru bazda).....	93
Çizelge 4.7. Değirmenlik boksitinin mineralojik (XRD) analizi, % (kuru bazda).....	93
Çizelge 5.1. Boksit kimyasal (XRF) analizi, % (kuru bazda) .....	94
Çizelge 5.2. Boksit mineralojik (XRD) analizi, % (kuru bazda).....	94
Çizelge 5.3. Sönmemiş kalsine kirecin kimyasal (XRF) analizi, %.....	94
Çizelge 5.4. Sönmemiş kireç aktif CaO ve reaktivite analizi .....	95
Çizelge 5.5. Çözünürleştirme çözeltisi kimyasal analizi, g/L .....	95
Çizelge 6.1. Boksit numuneleri XRF analizleri, % .....	104
Çizelge 6.2. Boksit numuneleri XRD analizleri, % .....	104
Çizelge 6.3. Boksit-1 numunesi çözünürleştirme sonrası sıvı faz Metrohm analizleri	105
Çizelge 6.4. Boksit-1 numunesi çözünürleştirme sonrası katı faz XRF analizleri .....	105
Çizelge 6.5. Boksit-1 numunesi çözünürleştirme performans verileri .....	106
Çizelge 6.6. Boksit-2 numunesi çözünürleştirme sonrası sıvı faz Metrohm analizleri	109
Çizelge 6.7. Boksit-2 numunesi çözünürleştirme sonrası katı faz XRF analizleri .....	109
Çizelge 6.8. Boksit-2 numunesi çözünürleştirme performans verileri .....	109
Çizelge 6.9. Boksit-3 numunesi çözünürleştirme sonrası sıvı faz Metrohm analizleri	110
Çizelge 6.10. Boksit-3 numunesi çözünürleştirme sonrası katı faz XRF analizleri .....	110
Çizelge 6.11. Boksit-3 numunesi çözünürleştirme performans verileri .....	110
Çizelge 6.12. Boksit-4 numunesi çözünürleştirme sonrası sıvı faz Metrohm analizleri .....	111

<b>Çizelge 6.13.</b> Boksit-4 numunesi çözünürleştirme performans verileri .....	112
<b>Çizelge 6.14.</b> Boksit-5 numunesi çözünürleştirme sonrası sıvı faz Metrohm analizleri .....	113
<b>Çizelge 6.15.</b> Boksit-5 numunesi çözünürleştirme sonrası katı faz XRF analizleri .....	113
<b>Çizelge 6.16.a.</b> Boksit-5 numunesi çözünürleştirme sonrası katı faz XRD analizleri-1 .....	113
<b>Çizelge 6.16.b.</b> Boksit-5 numunesi çözünürleştirme sonrası katı faz XRD analizleri-2 .....	114
<b>Çizelge 6.17.</b> Boksit-5 numunesi çözünürleştirme performans verileri .....	114
<b>Çizelge 6.18.</b> Boksit-1 numunesinin kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen kırmızı çamurların tane boyutu .....	117
<b>Çizelge 6.19.</b> Boksit-1 numunesinin kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen kırmızı çamurların farklı koagulant ve flokulant kullanımı durumunda çökme performansları .....	118
<b>Çizelge 6.20.</b> Kireç ilavesinin çözelti hidrolizine etkisi .....	120
<b>Çizelge 6.21.</b> Kireçli ve kireçsiz ortamda elde edilen kırmızı çamurun XRF analizi ..	121
<b>Çizelge 6.22.</b> Kireçli ve kireçsiz ortamda elde edilen kırmızı çamurdaki safsızlıkların değişimi.....	121
<b>Çizelge 6.23.</b> Boksit başına % 5 kireç beslenmesi durumunda tüketim katsayıları .....	161

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

Å	: Angstrom
A/C	: Alümina/Soda oranı
A/S	: Alümina/Silika oranı
α-alümina	: Alfa alümina
Al	: Alüminyum
Al(OH) <sub>3</sub>	: Alüminyum trihidroksit
Al(OH) <sub>4</sub>	: Alüminat
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Alüminyum oksit (alümina)
aq	: Sulu çözelti
As	: Arsenik
B	: Baz numarası
β	: Beta
°C	: Santigrat derece
C/S	: Kostik/Soda oranı
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	: Okzalik asit
Ca(OH) <sub>2</sub>	: Kalsiyum hidroksit
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	: Kalsiyum fosfat
CaCO <sub>3</sub>	: Kalsiyum karbonat
CaO	: Kalsiyum oksit
CaTiO <sub>3</sub>	: Kalsiyum titanat
Cl	: Klor
CO <sub>2</sub>	: Karbon dioksit
CO <sub>3</sub>	: Karbonat
Cr	: Krom
dk	: Dakika
Ea	: Aktivasyon enerjisi
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Hematit
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	: Manyetit
FeCO <sub>3</sub>	: Siderit
FeO(OH)	: Götüt
FeO.OH.2H <sub>2</sub> O	: Limonit

FeO.TiO <sub>2</sub>	: İlmenit
FeS <sub>2</sub>	: Pirit
γ	: Gamma (yoğunluk)
G/H	: Götit/Hematit oranı
Ga	: Galyum
Gj	: Gigajoule
H/G	: Hematit/Götit oranı
h	: saat
H	: Hidrojen (asidik)
H <sub>2</sub> O	: su (hidrat)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
HF	: Hidroflorik asit
Hg	: Civa
HNO <sub>3</sub>	: Nitrik asit
K	: Kelvin
k	: Hız sabiti
KMnO <sub>4</sub>	: Potasyum permanganat
kWh	: Kilowatt saat
M	: Molar
mesh	: Elek ölçü birimi
Mg	: Magnezyum
MgCO <sub>3</sub>	: Magnezyum karbonat
MgCO <sub>3</sub> .CaCO <sub>3</sub>	: Dolomit
MgO	: Magnezyum oksit
Mn	: Mangan
Mohs	: Sertlik birimi
MR	: Sodyum oksit/Alümina molar oranı
N	: Normal
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Sodyum karbonat
Na <sub>2</sub> O	: Sodyum oksit
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	: Sodyum fosfat
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	: Sodyum silikat
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sodyum sülfat

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	: Sodyum titanat
$\text{NaAl}(\text{OH})_4$	: Sodyum alüminat
$\text{NaAlO}_2$	: Sodyum alüminat
$\text{NaCl}$	: Sodyum klorür
$\text{NaOH}$	: Sodyum hidroksit (kostik)
$\text{NH}_4\text{F}$	: Amonyum florür
$\text{SiO}_2$	: Silisyum dioksit (silika)
$\text{SO}_4$	: Sülfat
t	: Ton
T	: Sıcaklık
$\text{TiO}_2$	: Titanyum dioksit



## Kısaltmalar

A.Z.	: Ateş zayıtı
AKM	: Askıda katı madde
Ar-Ge	: Araştırma geliştirme
A.Ş.	: Anonim şirketi
AT	: Atmosferik sıcaklık prosesi
Ca-CAN	: Kalsiyum kankrinit
CAN	: Kankrinit
CAS	: Kalsiyum alüminyum silikat
DDÇ	: Düzenlenmiş dönüş çözeltisi
DK	: Dolomitik kireç
DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
DSP	: Desilikasyon ürünü
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
HES	: Hidroelektrik santrali
HG	: Hidrogarnet
HS	: Hidroksisodalit
HT	: Yüksek sıcaklık prosesi
IAI	: International Aluminium Institute
Inc.	: Incorporation
K	: Kömüt külü prosesi
KK	: Kalsiyum Kireci
LPG	: Sıvılaştırılmış petrol gazı
LT	: Düşük sıcaklık prosesi
MTA	: Maden Tetkik Arama Enstitüsü
N	: Nefelin prosesi
Na-CAN	: Sodyum kankrinit
nd	: Belirtilmemiş
RMB	: Çin para birimi
S	: Sinter prosesi
SAS	: Sodyum alüminyum silika hidrat
S-DK	: Sönmüş dolomitik kireç

S-KK	: Sönmüş kalsiyum kireci
TAA	: Toplam alınabilir alümina
TCA	: Trikalsiyum alüminat
TOBB	: Türkiye Odalar borsalar birliği
TS	: Türk Standartları
UAZ	: Uralsky alümina fabrikası
USBM	: Amerika Birleşik Devletleri madencilik bürosu
VAMI	: Rusya alüminyum ve magnezyum enstitüsü
XRD	: X-ray difraktometresi
XRF	: X- ray fluorescence



# 1. GİRİŞ

## 1.1. Genel Bakış

### 1.1.1. Alümina tanıtımı ve kullanım alanları

Kimyasal olarak Al ile ifade edilen alüminyum elementi yer kabuğunda bulunan en zengin 3. elementtir. Yer kabuğundaki alüminyum içeriği kütleli olarak yaklaşık % 8 olmakla birlikte yaklaşık % 16 alüminaya (alüminyum oksit -  $Al_2O_3$ ) eşdeğerdir. Alümina terimi, çok çeşitli özellik ve uygulamalarıyla çok geniş bir ürün yelpazesini kapsamaktadır. Alüminalı minerallerin tıbbi ve kimyasal amaçlı kullanımı Yunan ve Roma uygarlıklarına kadar dayanmaktadır.

Alüminyumca zengin boksit madeninin 1821 yılında bulunuşu ile o dönemde tek ticari değeri olan temel alüminyum bileşiği alüminyum sülfatın (alum) üretimine olanak sağlanmıştır. Yüksek kalitede alum üretiminde kullanılan saf alüminyum hidroksitinin [ $Al(OH)_3$ ] endüstriyel üretimi 1875'de Le Chatelier'in Sinter Prosesini geliştirmesi ile hız kazanmıştır. 1886 yılında alüminyum metal üretimi için Hall-Heroult elektroliz hücrelerinin bulunması ile alüminyumun birincil hammaddesi olan alüminaya ihtiyaç belirgin bir şekilde artmıştır. Avusturyalı kimyacı Karl Joseph Bayer, 1886-1887 yıllarında kendi ismini taşıyan boksit rafinesi prosesi ile alümina üretimini geliştirmiştir.

Kimya sanayisi için uygun ve ucuz saf alüminyum hidroksit sağlamanın yanında, Bayer Prosesinin ana fonksiyonu alüminyum sanayisine metalürjik alümina üretimine imkan vermesidir. Bu sebeple günümüze kadar değişmeden gelmiş ve birçok uygulama alanı bulmuştur.

Alüminyum oksit ve hidroksitler birbirine zıt pek çok özelliği bünyelerinde barındırmaktadır. Örneğin Mohs sertlik derecesi 9 olan safırdan sertlik derecesi 1 olan magnezyum silikata kadar farklı sertliklere sahipken, yığın yoğunluğu da 3,200 g/L ile 80 g/L arasında değişkenlik göstermektedir. Benzer şekilde yüksek çözünmezlik ve inertlik özelliklerine sahipken, asit ve alkali ortamlarda kolay çözünme özelliklerine sahiptir. Bazı formları akışkandır ve kum gibi filtrelenebilirken, bazı formları ise viskoz, yoğun, filtrelenemez ve hatta tiksotropiktir. Kristaller çeşitli allotropik formlarda mikron mertebesinde herhangi bir boyutta olabildiği gibi amorf yapıda da olabilirler. Yüksek adsorplama kapasitesine sahip türlerinin yanında bu özelliği hiç olmayanlarda bulunmaktadır. Bazıları katalitik olarak aktif iken inaktif türleri de

bulunmaktadır. Yine de tüm bu çeşitleri uygun ısıya yeterli sürede bırakılınca en kararlı yapısı korunduma ( $\alpha$ -alümina) dönüşür (Frary, 1946).

Alümina sahip olduğu yüksek mekanik dayanımı ve erime sıcaklığı, elektrik - ısı direnci ve kimyasal dayanıklılık gibi özellikleri sayesinde birçok alanda uygulama imkanı bulmaktadır. Bu uygulamaların en çok bilinenleri refrakter, aşındırıcı, aşınmaya dayanıklı seramik parça, kimyasal prosesler için ekipman ve yüksek voltaj izolatörü uygulamalarıdır. Entegre elektronik devre substratları, polimer takviyesi ve metal bazlı kompozit alanlarında da etkin olarak kullanılmaktadır. Alüminyum, yüzeyde kendiliğinden oluşan oksitleri sayesinde korozyon önlemede, yapıştırıcı bağlayıcılığında, metal kaplama ve laminasyonunda önemli rol oynamaktadır (Gitzen, 1970).

Yapısal ve stokiyometrik olarak değişime uğramış geçiş alüminalleri, yüzey özellikleri sayesinde katalizör, adsorbent ve ayırma teknolojilerinde önemli bir yer almaktadır (Misra, 1986).

Korundum, zımpara taşı, safir ve yakut doğada aşağı yukarı saf halde bulunan alümina türleridirler ve eski uygarlıklardan beri aşındırıcı ve mücevher taşları olarak bilinirler. Belirtilen türlerin hepsi  $\alpha$ -alümina fazındadır (Misra, 1986).

### 1.1.2. Alümina taşıyan mineraller

Alümina taşıyan diğer mineraller ve kayaçlar genel olarak boksitik ve boksitik olmayan şeklinde ikiye ayrılır (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. Alümina taşıyan mineraller

Alümina taşıyan mineraller	Mineral isimleri
Boksitik mineraller	Gibsit, böhmit, diyaspor
Boksitik olmayan mineraller	Kaolin, feldpar, nefelin, leusit, hallousit, mika, mullisit, illit, alunit, mullit, davsonit, kıyanit gibi majör alümina mineralleri Yüksek alüminalı kil, alüminalı şistler, nefelin siyenit, anortosit, leusit, alüminyum fosfat kayaçları, saprolit, kömür külü, sillimanit gibi kayaçlar ve diğer kaynaklar

Boksitten alüminyum üreten birçok ülkede boksit rezervlerinin yanında trilyon tonları bulan alüminalı şistler, yüzlerce milyar ton alüminaca zengin kil ve buna ek olarak onlarca milyar ton sillimanit grubundaki mineraller bulunmaktadır.

Alüminaca zengin killer ve diğer boksitik olmayan kayaçlar % 30-35'lere varan yüksek miktarda alümina içerirken, nefelin ve alunit gibi madenlerde bu oran % 22-26

aralığına düşmektedir. % 60'lara varan alumina içeriği, boksitleri bahsedilen diğer minerallere karşı avantajlı kılmasına rağmen, gerek boksit kalitesinin giderek düşmesi ve gerekse de kömür külü ve sillimanit gibi minerallerin zenginleştirildiğinde alumina içeriğinin % 60'lara çıkarılabilmesi bu minerallerin yakın gelecekte alümina hammaddesi olacağıın işaretidir (Senyuta ve ark., 2012).

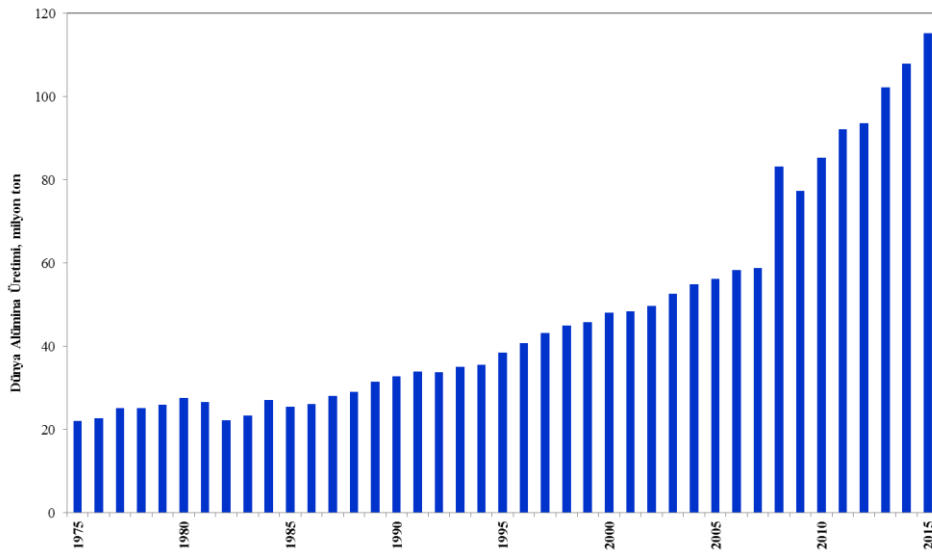
Bu minerallerden nefelin ve alunit uygulama alanı bulmuş ve halen alümina üretimi devam etmektedir. Kömür külünden alümina üretimi ise pilot test aşamasındadır.

19. yüzyılın sonu ile 20. yüzyılın başlarında çok geniş çalışma alanı bulmasına rağmen, tropikal zonda yüksek kaliteli gibsitik boksit rezervlerinin keşfi ile aktivite durdurulmuştur.

Diğer taraftan 1980'li yılların sonlarından itibaren ticari boksit kalitesi giderek düşmüştür ve geniş boksit rezervleri hızla tüketilmektedir. Politik, altyapısal ve lojistik problemler yeni boksit madenlerinin işletmeye alınmasında önemli engeller teşkil etmektedir. Dolayısı ile özellikle 2000'li yılların başları ile beraber gözler yeniden alternatif kaynaklara çevrilmiştir. Teknolojik gelişmelerden faydalanılarak yeni prosesler uyarlanmaya çalışılmaktadır.

### 1.1.3. Dünya alümina üretimi

Günümüzde alümina üretiminin yaklaşık % 94.4'ü alüminyum üretimi, geri kalan % 5.6'lık kısmı ise özel alümina uygulamaları için kullanılmaktadır.



Şekil 1.1. Dünya alümina üretimi, 1974-2015 (International Aluminium Institute(IAI) Alternative Source Statistical Report, 2016)

2015 yılında dünyada toplam alümina üretimi 115,247,000 tondur. Şekil 1.1’de, 1974-2007 yılları arası alümina üretimine Çin dahil edilmemiş, 2008’den itibaren dahil edilmiştir. Özellikle Çin’in 2000’li yıllardan sonra artan üretim trendi, genel alümina üretimine her yıl yaklaşık % 5’lik bir artış getirmiştir.

Aşağıdaki Çizelge 1.2’den görüleceği üzere dünya alümina üretiminde en büyük payı 51.2’lik oranıyla Çin almaktadır.

**Çizelge 1.2.** Dünya bölgesel alümina üretimi, 2016 (IAI, 2016)

Bölge	2015 Yılı Üretim, ton	Yüzde, %
Afrika	0	0
Kuzey Amerika	6,449,000	5.6
Güney Amerika	13,212,000	11.5
Doğu Asya	6,234,000	5.4
Batı Avrupa	5,920,000	5.1
Doğu ve Orta Avrupa	4,076,000	3.5
Avustralya	20,377,000	17.7
Çin	58,979,000	51.2
Toplam	115,247,000	100.0

## 1.2. Alümina Üretim Metotları

Alümina üretim metotları asidik ve alkali olmak üzere ikiye ayrılır. Dünyada yaygın olarak alkali prosesi kullanılmasına karşın ekonomik maden kaynaklarının azalmasıyla beraber asidik proseslere ilgi giderek artmaktadır.

### 1.2.1. Asidik alümina prosesi

Boksitik olmayan kayaçlardan alumina ekstraksiyonu için farklı metotlar kullanılmasına rağmen en yaygın olanı asidik proseslerdir. Bu konuda 20’den fazla ülkenin çalışması bulunmakla birlikte 1910-1930 yılları arasında Amerika, İngiltere, İtalya, Almanya, Rusya ve Japonya’da kil, leusit, alunit, kriyolit, alüminyum fosfat gibi kayaçlar kullanılarak 16 farklı proses araştırılmıştır (Senyuta ve ark., 2012).

Asit teknolojisinin, hammadde transport maliyetlerini belirgin derecede düşürmesi, saf demir ve silisyum oksitlerinin üretilmesine olanak sağlaması ve günümüzde çok değer kazanan nadir toprak elementlerinin ekstraksiyonunu kolaylaştırması, bu teknolojinin yeni ekonomik şartlarda daha da geliştirilmesi ve daha yaygın endüstriyel uygulamaları için iyi bir zamanlama sunmaktadır.

Asidik alümina proses teknolojisi kullanılan asit türüne göre değişmektedir. En fazla çalışma yapılan asidik prosesleri şu şekilde sıralayabiliriz:

1. Sülfürik asit metodu
2.  $H^+$  (sülfürik asit ve hidroklorik asit) metodu
3. Nitrik asit metodu
4. Florür metodu
5. Hidroklorik asit metodu

*Sülfürik asit metodu:* Sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ucuz ve etkin olduğu sürece boksitik olmayan madenler için bir avantaj sağlayabilir. Bu metot ağırlıklı olarak Amerika (USBM) ve Rusya (VAMI)'da çalışılmıştır. Bu metotla demirce kirletilmiş ham alümina elde edilir, dolayısı ile daha saf alümina eldesi için ürün Bayer Prosesinde tekrar bir rafinasyon işlemine tabi tutulması gerekir (Senyuta ve ark., 2012).

*$H^+$  metodu:* Pechiney Alüminyumun geliştirdiği metotta  $H_2SO_4$  ve HCl beraber kullanılmaktadır. Alcan ile Pechiney Alüminyum endüstriyel uygulanabilirliğini test edebilmek amacıyla 15 ton/günlük ortaklaşa pilot bir tesis kurmuşlardır. Ancak prosesin karmaşıklığı ve yüksek enerji gerektirmesi uygulama imkanı bulmasını engellemiştir (Senyuta ve ark., 2012).

*Nitrik asit ( $HNO_3$ ) metodu:* Hem direkt akış hem de ana reaktifin geri kazanım döngüsü amacıyla farklı şekilde uygulanabilir. Nefelin gibi alkali madenlerin bu proses ile işlenmesi ile nitrik gübreler elde edilebilir. Ancak bu yaklaşımın uygulanabilirliği kısıtlıdır ve verimli değildir. Nitrik asit prosesinin en büyük sorunu  $HNO_3$  rejenarasyonu için yüksek enerji ve demirin uzaklaştırılabilmesi için özel kimyasalların kullanılmasının gerekliliğidir (Senyuta ve ark., 2012).

*Florür metodu:* Florür teknolojisinin kullanımı ancak kimyasal proseslerde tüketimi olamayan ve geri dönüştürülebilir bir reaktif olarak kapalı devre üretim konseptlerinin geliştirilmesi ile mümkündür. Florür teknolojisinin verimliliği florun hangi formda kullanıldığına bağlıdır; saf flor (F), hidrojen florür (HF) ya da daha çevre dostu olan amonyum florür ( $NH_4F$ ) ve biflorür ( $NH_4HF_2$ ) kullanılan flor bileşikleridir. Reaksiyon sonrası elde edilen üründe demir, kalsiyum, magnezyum, potasyum ve sodyum gibi safsızlıklar bulunur. Ürünün saflaştırılması için karmaşık prosesler gereklidir ve aynı zamanda çevresel açıdan florun geri kazanımı yüksek enerji gerektirir (Rimkevich ve ark., 2013).

*Hidroklorik asit metodu:* son yıllarda şist, kil, linyit ve doğal ya da insan kullanımı sonrası ortaya çıkan minerallerin HCl prosesi ile işlenebilirliği üzerinde yoğun çalışmalar başlatılmıştır. Kanada'daki Orbite Aluminae Inc. firması hidroklorik asit teknolojisinde ileri düzeyde proses ve donanım çözümleri sunan yeni bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntemin avantajlarından bir tanesi madenin ön kalsinasyonuna ihtiyaç duymadan basınç ekstraksiyonu ile büyük enerji tasarrufu sağlamasıdır. Teknoloji öncelikle alüminyum taşıyan killer için geliştirilse de daha sonra boksit, kırmızı çamur ve kömür külü gibi alümina taşıyan diğer mineraller için de çalışmalar yapılmış ve Cap-Chat (Quebec)'de pilot bir tesiste denenmiştir. 2012 yılı sonunda firma, tesisi yüksek saflıkta alümina üretim tesisine çevirme kararı almış ve bu teknoloji ile 550,000 ton/yıl alümina üreten ticari bir tesis için çalışmaları başlatmıştır. Kurulacak fabrika için 2,436,000 ton alüminalı kil beslemesi amaçlanmıştır (Primeau ve ark., 2012).

### **1.2.2. Alkali alümina prosesi**

Alkali prosesleri de hammaddenin boksitik ve boksitik olmayan madenler olarak ikiye ayırabiliriz.

1. Boksitik alkali prosesler
  - a. Geleneksel Bayer Prosesi
  - b. Boksit soda külü sinter prosesi
  - c. Kostik soda-kireç sinterleme prosesi
  - d. Kuznetsov - Zhukovsky prosesi
  - e. Kireçli Bayer Prosesi
  - f. Modifiye Bayer Prosesi
  - g. Kombine prosesler
    - i. Seri kombine proses
    - ii. Paralel kombine proses
    - iii. Karma kombine proses
2. Boksitik olmayan alkali prosesler
  - a. Kompleks alunite prosesi
  - b. Kompleks nefelin prosesi
  - c. Kömür külü prosesi

*Geleneksel Bayer Prosesi:* Boksitin çözünürleştirilmesi ve alüminyum hidroksitin ürün olarak çöktürülmesi prensinine dayanır. Bayer Prosesi Avusturyalı bilimci K.J.Bayer tarafından 1889-1892 yılları arasında Rusya'nın St.Petersburg kentinde ortaya atılmıştır ve hala kullanılan en yaygın prosestir (Senyuta ve ark., 2012).

*Boksit soda külü sinter prosesi:* Boksitten alumina üretimi yapılan ilk prosestir ve Bayer Prosesinden onlarca yıl önce, 1854 yılında Luis Le Chatelier tarafından düşük silika içerikli kaliteli boksitler için geliştirilmiştir. Proses, boksitin soda külü ile sinterleştirilmesi sonrası, sinter ürünü olarak elde edilen katı sodyum alüminatın atmosferik şartlarda liç edilmesi ve elde edilen sodyum alüminat çözeltisinin karbonizasyon işlemine tabi tutulması ile alüminyum hidroksit eldesi prensibine dayanmaktadır. Bu prosesin ilk endüstriyel uygulaması Fransa'nın güneyindeki Salendre rafinerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu metot halen soda külünün kostik sodaya göre daha ekonomik olması sebebiyle Rusya'nın UAZ (Uralsky) alumina fabrikasında kullanılmaktadır. Fabrikanın yıllık alumina üretim kapasitesi 750,000 tondur (Senyuta ve ark., 2012).

*Kostik soda-kireç sinterleme prosesi:* 1880 yılında G.Muller tarafından silikası yüksek düşük kaliteli boksitler için geliştirilmiş ve suda çözünmeyen Mg/Ca silikatları oluşturabilmek amacıyla boksitle beraber dolomit/kalsit mineralleri ve soda külü ilavesi önerilmiştir. Daha sonra 1902 yılında Amerikalı Mark Packard, sinter prosesi için optimum karışımın  $CaO:SiO_2=2.0$ ;  $Na_2O:Al_2O_3=2.0$  oranlarını yakalayacak şekilde olması gerektiğini vurgulamıştır. Aynı oran hala uygulanabilirliğini korumaktadır. Daha sonra Rus VAMI kuruluşu tarafından kuru ve yaş sinter metotları geliştirilmiştir. Halen Rusya'nın Bogoslovsk alumina fabrikasında bu metot etkin olarak kullanılmakta ve yılda 1,100,000 ton alumina üretimi yapılmaktadır. Bu proses, sinter teknolojisinin kısıtlamaları nedeniyle, yüksek Al ve Si ile düşük Fe içerikleri olan düşük kaliteli boksitler olarak adlandırılan cevherlerde kullanılmaktadır (Zhijian ve ark., 2010).

*Kuznetsov - Zhukovsky prosesi:* 1915 yılında Rusya'da Alexander Kuznetsov ve Evgeny Zhukovsky tarafından ortaya atılmıştır ve boksitin indirgenme ergitme metoduyla işlenmesi prensibine dayanmaktadır. Bu metot özellikle yüksek demir içerikli boksitlerin işlenebilirliği için uygundur. Ukrayna'daki Dniepr alüminyum fabrikasında Tikhvin boksitlerinden alumina üretimi amaçlı kullanılmış olup daha sonra yüksek enerji tüketiminden dolayı yerini Bayer Prosesine bırakmıştır (Senyuta ve ark., 2012).

*Kireçli Bayer Prosesi:* Düşük kaliteli boksitlerin ekonomik işlenebilirliğini sağlamaktadır. Geleneksel Bayer metoduna kıyasla, boksit çözünürleştirme sırasında daha fazla kireç ile muamele edilerek kirecin sadece  $TiO_2$  ile reaksiyona girmekle kalmayıp aynı zamanda kısmen veya tamamen  $SiO_2$  ile reaksiyona girmesi sağlanmaktadır. Otoklavdaki reaksiyon mekanizması hariç tamamen Bayer Prosesi ile aynı proses akışına sahiptir (Zhijian ve ark., 2010).

*Modifiye Bayer Prosesi:* Genelde Bayer Prosesi ile işlenmesi ekonomik olmayan yüksek silikanın zenginleştirme metotlarıyla sistemden uzaklaştırılması prensibine dayanır. Silikanın yanında demir, kalsit gibi malzemeler de mineral proses metotları ile sistemden uzaklaştırılabilir. Genellikle minerallerin farklı fiziksel özelliklerinden faydalanılarak serbestleştirilmesi ve diğer minerallerden ayrılması sağlanır (Buntenbach ve ark., 2010).

*Seri kombine proses:* Bayer Prosesinden çıkan kırmızı çamurdan alümina ve alkaliyi geri kazanmak amacıyla kırmızı çamurun tekrar soda-kireç sinter prosesinde kullanıldığı bir prosestir. Bu proses 1. Dünya Savaşı öncesi  $Al_2O_3/SiO_2$  silika modülü 3 civarında olan boksitler için Vladimir Mazel tarafından geliştirilmiştir ve dünyada kullanılan ilk kombine prosestir. Şuan bu prosesin kullanıldığı tek yer 1964 yılında inşa edilen Kazakistan'daki Pavlodar rafinerisidir ve halen yılda 1,400,000 ton alümina üretimi yapılmaktadır (Zhijian ve ark., 2010).

*Paralel kombine proses:* Yüksek kalitede boksitin kullanıldığı Bayer Prosesi ile düşük kalitede boksitin kullanıldığı soda-kireç sinter prosesinin paralel olarak kullanıldığı bir prosestir. Soda-kireç sinter prosesi ile alkali kayıplarının tamamen telafi edilmesi amaçlanmıştır. Bu proses ile Rusya'da, Volgograd rafinerisinde 60.000 ton/yıl ve Ural rafinerisinde 750.000 ton/yıl alümina üretimi yapılmaktadır. (Zhijian ve ark., 2010).

*Karma kombine proses:* Bayer Prosesinden çıkan kırmızı çamurun belirli oranlarda boksit ile karıştırılarak soda-kireç sinter prosesinde kullanılması prensibine dayanır. Bu proses seri kombine proses referans alınarak Çin'deki yüksek silisli boksitlerin işlenmesine olanak sağlaması için 1962 yılında Çin tarafından geliştirilmiştir. Chinalco'nun Henan, Guizhou (1,100,000 ton/yıl), Shanxi (2,250,000 ton/yıl) ve Shandong (1,650,000 ton/yıl) fabrikalarında bu metot yıllardır uygulanmaktadır (Zhijian ve ark., 2010).

*Kompleks alünit prosesi:* 1948 yılında Georgy Labutin tarafından geliştirilmiş ve Rus VAMI kuruluşu tarafından 1953 yılında Azerbeycan'ın Ganja kentinde Kirovobad

alümina rafinerisinde hayata geçirilmiştir. Bu proses sayesinde alünit madeninden alümina üretiminin yanında potasyum sülfat ve sülfürik asit de ana ürün olarak elde edilmektedir. Aynı zamanda vanadyum pentaoksit ve galyum da kazanılmasına olanak sağlamaktadır (Senyuta ve ark., 2012).

*Kompleks nefelin prosesi:* Alkali alüminosilikatlı madenlerin işletilebilmesini sağlayamaktadır ve Fedor Stokov tarafından geliştirilmiştir. Kola Peninsula bölgesindeki apatit-nefelin madeninin zenginleştirilmesiyle elde edilen nefelin konsantrelerinin bazik prosesle işlenebilmesi için 1930'lu yılların ortalarında Volkhov alümina fabrikası modifiye edilmiştir. Şuanda bu metotla Rusya'nın Volkhov alümina fabrikasında yılda 400,000, Pikalevo'da 268,000 ve Achinsk'de 1,100,000 ton alümina üretimi yapılmaktadır. Prosesin avantajı, diğer proseslerdeki kırmızı çamur gibi farklı amaçlar için kullanılamaz bir atığın olmamasıdır. Nefelin prosesi atığı olan beyaz çamur çimento üretimi hammadde olarak kullanılmaktadır. Prosesten aynı zamanda sodyum karbonat ve potasyum tuzları da ürün olarak alınabilmektedir (Senyuta ve ark., 2012).

*Kömür külü prosesi:* Yüksek alümina içeriğine sahip kömür külünün kalsit ve soda külü ile beraber sinterlenmesi prensibine dayanır. Prosesin amacı alüminalı kömür külü ile sodayı reaksiyona sokarak sodyum alüminat ve kireç ile silikayı reaksiyona sokarak kalsiyum silikatlar oluşturmaktır. Alüminat ürününden  $Al_2O_3$  ve  $Na_2O$  geri kazanım oranları sırasıyla % 87 ve % 98'dir (Li, 2013).

### **1.2.3. Alümina proseslerinin tekno-ekonomik incelenmesi**

Dünyada halen alümina üretiminin tamamı alkali prosesler ile yapılmaktadır. Gerek alümina üretiminin ana hammadde olan boksitin kalitesinin düşmesi ve gerekse de alümina içeren farklı mineralleri ekonomiye kazandırmak adına asidik prosesler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Ancak asidik prosesler ekonomik ve çevresel açıdan kendi başlarına yeterli değildirler. Çok iyi kurgulanmış bir asit geri kazanım ünitesi ile beraber katma değeri yüksek yan ürünlerin üretilmesi ile uygulanabilir hale getirilmeye çalışılmaktadır.

Aşağıda alümina üretim proseslerinin enerji tüketimi ve alümina verimi kıyaslaması yapılmıştır.

**Çizelge 1.3.** Alümina üretim prosesleri verim ve enerji tüketimi verileri (Leibenguth, 2013)

Alümina Üretim Prosesleri	Maden/Mineral	Enerji Tüketimi GJ/t alümina	Alümina Verimi, %
Bayer Prosesi	Boksit	8-16	92-98
Sinter Prosesi	Boksit	26-37	73-94
Soda-Kireç Sinter Prosesi	Kömür Külü	35-40	85-87
Soda-Kireç Sinter Prosesi	Nefelin, Anortosit	40-58	93-94
Sülfürik Asit Prosesi	Kil, Kömür Külü	42-46	90-92
H <sup>+</sup> Prosesi	Kil, Kömür Külü	37-40	90-92
Nitrik Asit Prosesi	Kil, Leusit	48-50	80-86
Florür Prosesi	Kil, Kianit	50-60	96-98
Hidroklorik Asit Prosesi	Kil, Kömür Külü	34-37	94-95

Çizelge 1.3'ten görüleceği üzere asidik prosesler % 90'ın üzerinde alümina verimi sağlarken enerji giderleri standart Bayer Prosesine kıyasla 3 ila 8 kat fazladır. Asidik proseslerin alkali prosesler ile kıyası ancak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (A/S) oranı olarak tanımlanan silika modülünün düşük olduğu madenler için yapılabilir. Aşağıda Çizelge 1.4'de alkali ve asidik alümina üretim proseslerinin kıyaslaması verilmiştir.

**Çizelge1.4.** Alkali ve asidik alümina üretim prosesleri kıyaslaması (Senyuta ve ark., 2012)

Proses	Alkali	Asidik
Avantajlar	Soda-kireç sinter prosesi, düşük kaliteli madenlerin işlenebilirliği için ticari olarak kanıtlanmış tek prostestir. Nefelin, anortosit gibi bünyesinde alkali taşıyan madenlerden atıksız alümina üretilebilen, bunun yanında soda, potas, çimento, galyum gibi katma değeri yüksek yan ürünler üretilebilmesine olanak vermektedir.	Prosesin daha ilk aşamalarında silika kolayca uzaklaştırılabilir. Alümina üretiminin temel tüketim kalemlerinden kostik soda tüketimi yoktur. Boksit, kostik, alümina gibi maddeleri rafineri bölgesine taşımak yerine rafineri civarında bulunan yüksek silikalı bir maden hammadde olarak kullanılabilir, dolayısıyla nakliye masrafları azaltılabilir. Saf demir oksitler, magnezyum, silika, nadir toprak elementleri ve metalleri üretimi sayesinde hammadde kullanımındaki rekabet iyileştirilebilir.
Dezavantajlar	A/S oranı < 5-7 olan boksitler için direkt Bayer Prosesi kullanımı ekonomik değildir. Kil, boksit gibi alkali olmayan madenler için saf sinter prosesi kullanımı, yüksek enerji tüketimi ve ilk yatırım maliyeti nedeniyle ekonomik değildir. Alümina üretimi yanında yan ürünler üretilmesi için gereken kompleks ünitelerin kurulumu için gereken ilk yatırım maliyeti, Bayer Prosesine kıyasla çok büyük ekonomik yükler getirmektedir.	Henüz ticari bir üretimi mevcut değildir. Aside dayanıklı pahalı ekipmanlara gereksinim vardır. Kompleks ve pahalı proses çözümlerine ihtiyaç olduğu için asit geri kazanımının tamamının ekonomik olarak yapılabilmesi güçtür. Alüminadan demiri ayırmak alümina kalitesi açısından en büyük problemdir.

Dünyada alkali metotlar ile alümina üretimi yapan 46 adet fabrikanın bazı teknik verileri Çizelge 1.5'de verilmiştir. Tabloda sıralama enerji tüketimlerine göre yapılmıştır. Çizelge 1.6'da ise alkali prosesler arasında kıyaslama yapılmıştır.

**Çizelge 1.5.** Alkali metotlar ile alümina üretimi yapan fabrikaların teknik verileri

Rafineri	Proses	Ülke	Kapasite ton Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Enerji GJ/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Boksit t/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kostik kg/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Alunorte	LT	Brezilya	6.400.000	8,10	2,27	86
Maaden	HT	Suudi Arabistan	1.400.000	9,33	2,27	128
Stade	HT	Almanya	950.000	9,40	2,6	88
Distomon	HT	Yunanistan	1.100.000	9,63	2,2	115
Arvida	LT	Kanada	1.400.000	9,69	-	-
Aughinish	HT	İrlanda	1.900.000	9,84	-	-
Vedenta	LT	Hindistan	1.400.000	10,00	2,8	73
Pinjarra	LT	Avustralya	4.200.000	10,15	3,3	60
Wagerup	LT	Avustralya	2.500.000	10,16	3,5	57
Damanjodi	LT	Hindistan	1.600.000	10,38	-	-
San Ciprian	HT	İspanya	1.530.000	10,63	-	-
Belgaum	LT	Hindistan	485.000	10,70	2,55	85
Friguia	AT	Gine	755.000	10,90	3	80
Bauxilum	LT	Venezuela	2.000.000	10,94	2,5	51
Yarwun	HT	Avustralya	1.400.000	10,94	-	-
Renukoot	HT	Hindistan	700.000	11,17	2,68	106
Worsley	LT	Avustralya	3.450.000	11,25	3,5	70
Gove	LT	Avustralya	3.300.000	11,25	2,5	93
Nalco	AT	Hindistan	1.600.000	11,50	2,8	71
Point Comfort	HT	Amerika	2.305.000	11,56	2,35	75
Grammercy	HT	Amerika	1.215.000	11,56	2,31	69
Paranam	LT	Surinam	2.200.000	11,64	-	-
Clarendon	HT	Jamaika	1.400.000	11,95	-	-
Porto Vesme	HT	İtalya	1.100.000	11,96	-	-
Alumar	LT	Brezilya	1.600.000	12,19	2,38	79
Comalco	LT	Avustralya	1.400.000	12,20	2,96	90
Nikolayev	HT	Ukrayna	1.420.000	12,42	-	-
Kwinana	LT	Avustralya	2.150.000	12,42	3,5	68
Muri/Hindalco	LT	Hindistan	225.000	12,60	2,7	80
Sherwin	HT	Amerika	1.600.000	13,05	2,4	81
Alpart	HT	Jamaika	1.650.000	13,44	2,45	81
QAL	HT	Avustralya	3.900.000	13,75	2,2	80
Korba/Balco	HT	Hindistan	205.000	14,58	2,8	130
Chipping Xingfa	LT	Çin	2.300.000	14,69	-	-
ETI	HT	Türkiye	240.000	15,93	2,12	132
Chalco	HT	Çin	-	16,30	2,11	68
Ural	S	Rusya	750.000	26,60	2,65	98
Zhengzhou	S	Çin	2.500.000	28,28	2,13	90
Shandong	S	Çin	1.650.000	28,99	-	-
Pavlodar	S	Kazakistan	1.540.000	29,07	-	97
Zhongzhou	S	Çin	2.000.000	33,91	1,65	60
Bogoslovsk	S	Rusya	1.100.000	33,91	-	-
Shanxi	S	Çin	2.250.000	33,91	-	-
Guizhou	S	Çin	1.100.000	36,57	1,78	72
Inner Mongolia	K	Çin	200.000	37,50	-	105
Achinsk	N	Rusya	1.100.000	57,97	-	-

**Çizelge 1.6.** Farklı alkali proseslerle üretim yapan fabrikalar ve işletme verileri

Proses	Seri Kombine Proses	Paralel Kombine Proses	Karma Kombine Proses	Modifiye Bayer Prosesi	Kireçli Bayer Proses	Soda-Kireç Sinter Prosesi	Kompleks Nefelin Prosesi	Kömür Külü Prosesi	Bayer Prosesi		
Tipik rafineri	Pavlodar	Ural	-	Zhengzhou	-	-	Achinsk	İç Mongolya	-	-	-
Ülke	Kazakistan	Rusya	Çin	Çin	Çin	Çin	Rusya	Çin	Amerika	Çin	Avustralya
Kapasite, milyon ton alümina/yıl	1,400,000	750,000	120,000	2,490,000	-	-	1,100,000	200,000	-	-	-
Mineral/hammadde											
Cevher tipi	Diyaspor	Diyaspor	Diyaspor	Diyaspor	Diyaspor	Diyaspor	Nefelin	Kömür Külü	Gibsit & Böhmit	Diyaspor	Gibsit
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	41.9	51	64.6	64.6	64.6	63	26.5	45	45-50*	60*	30-31*
SiO <sub>2</sub> , %	11.7	4.7	11.29	11.29	11.29	13	40	35	0.7-1,5**	4.62**	1.4**
A/S	3.58	10.85	5.72	5.72	5.72	4.85	0.66	1.29	30-71	12.99	21-22
Tüketimler											
Cevher, t/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2.65	1.65	2.125	2.111	1.78	4	4	2.13	2.1	3.5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , kg/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114	35	80	0	90	95	0	0	0	0	0
NaOH, kg/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	72	0	90	0	0	0	105	80	95	60
Toplam soda (% 100 NaOH)	97.0	98.4	60.4	90.0	67.9	71.7	0	105.0	80.0	95.0	60.0
Kireçtaşı, kg/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	-	0.82	0.243	0.52	0.85	12	9.3	-	-	-
Toplam enerji, GJ/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29	26.6	32	16.1	16.3	36	56	35-40	12	13.6	11.7
Alümina verimi, %	93	94	-	73	74	89	94	87	96-98	92	95

\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toplam alınabilir alümina olarak ifade edilmektedir.

\*\* SiO<sub>2</sub> reaktif silika(kaolinit) olarak ifade edilmektedir.

Dünyada genelde Bayer Prosesine uygun olan % 45-52 arası  $Al_2O_3$  ve % 5'ten az  $SiO_2$  içeren gipsit ağırlıklı boksitler kullanılmaktadır. Sadece Avustralya' daki birkaç gipsitik boksit madeni % 32-35 arası  $Al_2O_3$  içerir. Özellikle Avrupa, Türkiye, Rusya ve Çin'de % 50-60 oranında  $Al_2O_3$  ve % 5-15 arası  $SiO_2$  içeren böhmitik ve diyasporik boksitler bulunmaktadır.

Dünya alümina üretiminin yaklaşık % 95'i boksitik madenlerden yapılmaktadır. Yine global alümina endüstrisinde düşük yatırım maliyeti, düşük enerji tüketimi ve düşük üretim maliyeti gibi avantajlarından dolayı % 85 oranında Bayer Prosesi kullanılmaktadır.

Alümina üretiminde A/S modülü, boksit kalitesini gösteren en önemli indekstir ve alümina üretim prosesi, organizasyonu ve üretim maliyeti bu modüle göre şekillenmektedir. A/S modülüne göre kullanılacak proses/prosesler Çizelge 1.7'de verilmiştir.

**Çizelge 1.7.** A/S modülüne göre alümina üretim prosesi seçimi

A/S Modülü	Maden/ Mineral	Proses
> 8	Boksit	Bayer Prosesi
5-8	Boksit	Bayer Prosesi, Modifiye Bayer Prosesi, Kireçli Bayer Prosesi, Kombine Prosesler
3-5	Boksit	Kombine Prosesler, Soda-Kireç Sinter Prosesi
0.5-3	Nefelin, Anortosit, Kömür Külü	Soda-Kireç Sinter Prosesi, Asidik Prosesler

Dünyadaki mevcut kaliteli boksit rezervleri hızla azalmakta ve A/S oranları düşmektedir. Örneğin Çin'de çoğunluğu diasporik olan yüksek silikalı boksitler kalmıştır. Çin'deki boksit rezervlerinin ortalama A/S oranı 5.46'dır ve Bayer Prosesi ile direkt işlenmesi çok ekonomik değildir. Bu nedenle zenginleştirme işlemini kapsayan modifiye Bayer ve Bayer Prosesi sırasında yoğun kireç kullanımını kapsayan kireçli bayer prosesleri geliştirilmiş ve başarılı bir şekilde ticari alümina üretimine alınmıştır. Şuan da her iki prosesi kullanarak yılda toplam 5.4 milyon ton alümina üretimi yapılmaktadır.

Yine yüksek silika ve düşük demir içeren boksit ya da nefelin cevherleri için genellikle soda-kireç sinter prosesi kullanılmaktadır. Bu proseste kullanılan boksitlerin A/S oranı 3 ila 5 aralığındadır. Hali hazırda Çin, Rusya ve Kazakistan'da kullanılan bu

teknoloji ile dünya alümina üretiminin yaklaşık % 5'i sağlanmaktadır. Ancak proses, yüksek enerji tüketimi gerektirdiği ve global enerji fiyatlarının da artması ile giderek geçerliliğini kaybetmektedir.

Kombine prosesler, aynı A/S modülü baz alındığında Bayer Prosesine göre daha az kireç tüketimi ve daha yüksek alümina verimine sahipken, Bayer Prosesinin yaklaşık iki katı enerji tüketmektedir. Sadece Çin, Rusya ve Kazakistan gibi birkaç ülkede kullanılmaktadır. Dünyada enerji fiyatlarının yükselmesi ile beraber kombine proseslerin ekonomik performansının iyileştirilmesi için sinter oranının düşürülmesi çalışmaları yapılmaktadır.

Baiyong ve Xinqin'in (2010) Çin'de yaptığı bir çalışmada farklı A/S oranına sahip diasporik boksitlerin farklı prosesler kullanıldığında ortaya çıkan üretim, tüketim ve üretim maliyeti verileri paylaşılmıştır. Çalışmada kullanılan boksitlerin alümina ve silika analizleri şöyledir:

**Çizelge 1.8.** Farklı A/S modülündeki boksitlerin alümina ve silika analizleri

A/S	4.5	5.0	6.5	8.0	10.0	12.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	62.00	63.50	65.00	67.00	68.50	70.00
SiO <sub>2</sub> (%)	13.78	12.70	10.00	8.38	6.85	5.83

Yapılan çalışmada Bayer Prosesi için A/S modülü 4.5 ile 12.0 aralığında, sinter ve kombine proses için ise 4.5 ile 8.0 arası seçilmiştir. Kombine proseste sinterlenen boksitin A/S oranı 4.5 ve sinterin 2.4 olarak kabul edilmiştir. Seri proseste ise A/S oranı 4.5 ile 10.0 arası alınmıştır. Çalışma sonucu alınan teknik veriler Çizelge 1.9'da verilmiştir.

**Çizelge 1.9.** Farklı A/S modüldeki boksitlerde tüketim verileri

Parametre	Birim	Proses	A/S					
			4.5	5.0	6.5	8.0	10.0	12.0
Boksit şarjı	t/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bayer	2.475	2.315	2.092	1.934	1.818	1.734
		Sinter	1.832	1.766	1.683	1.633	-	-
		Kombine	1.781	1.749	1.702	1.650	1.607	-
		Seri	1.779	1.725	1.665	1.602	1.556	-
Soda kullanımı	Kg Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bayer	271.11	235.78	172.28	137.06	109.23	91.49
		Sinter	97.92	82.57	59.44	57.76	-	-
		Kombine	72.49	68.42	58.58	51.26	44.09	-
		Seri	61.03	56.32	45.52	37.63	33.53	-
Sinter	t/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sinter	3.589	3.465	3.268	3.147	-	-
		Kombine	2.416	2.284	1.953	1.700	1.468	-
		Seri	1.878	1.686	1.387	1.163	0.987	-
Ham pulp debisi	m <sup>3</sup> /t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bayer	9.394	9.326	9.106	8.936	8.816	8.708
		Kombine	4.287	4.515	5.158	5.606	6.005	-
		Seri	7.399	7.457	7.647	7.709	7.801	-
Enerji tüketimi	Gj/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bayer	13.47	13.43	12.66	12.52	12.38	12.31
		Sinter	34.78	34.00	32.86	32.07	-	-
		Kombine	30.96	29.93	27.37	25.36	23.42	-
		Seri	26.38	25.05	22.69	20.87	19.71	-
İşletme maliyeti	RMB/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bayer	1651.9	1577.3	1437.3	1372.6	1334.4	1317.9
		Sinter	1858.8	1808.5	1747.4	1729.4	-	-
		Kombine	1784.3	1744.9	1658.6	1591.9	1535.1	-
		Seri	1634.6	1581.2	1495.7	1431.0	1406.9	-

*Boksit kullanımı:* Boksit şarjı, artan A/S oranı ile birlikte tüm proseslerde düşmektedir. A/S oranı aynı iken, boksit şarjı Bayer Prosesinde en yüksek, seri proseste en düşüktür. Dönüm noktası, kombine prosteki sinterlenmiş ürünün A/S oranı 4.5 olduğundan dolayı 5.75'tir. A/S < 5.75 iken sinter prosesindeki boksit şarjı kombine prosese göre daha yüksek ve A/S > 5.75 iken kombine prosesinin boksit şarjı daha yüksektir. A/S oranı arttıkça Bayer ve sinter proseslerinde boksit şarjı hızlı bir şekilde düşerken, kombine ve seri proseslerde düşüş daha yavaştır. Bayer Prosesi için kritik dönüm noktası A/S = 8'dir ve 8'den düşük değerlerde düşüş hızlı olurken, 8'den yüksek değerlerde düşüş yavaşlamaktadır.

*Soda tüketimi:* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> cinsinden verilen soda tüketimi, tüm proseslerde artan A/S ile düşmektedir. A/S oranı aynı iken, soda tüketimi Bayer Prosesinde en yüksek, seri proseste en düşüktür. A/S oranı arttıkça Bayer ve sinter proseslerinde kostik tüketimi hızlı bir şekilde düşerken, kombine ve seri proseslerde düşüş daha yavaştır. Bayer Prosesi için kritik dönüm noktası A/S = 8'dir ve 8'den düşük değerlerde düşüş hızlı olurken, 8'den yüksek değerlerde düşüş yavaşlamaktadır.

*Ham pulp ve sinter miktarları:* A/S oranı arttıkça Bayer Prosesinde ham pulp miktarı düşmekte ancak seri ve kombine proseslerde artmaktadır. Yine A/S oranı

arttıkça sinter, kombine ve seri proseslerin hepsinde sinter miktarı azalmaktadır. Seri ve kombine proseslerde, A/S oranı arttıkça proseslerin Bayer kısmında kapasite artarken sinter kısmında azalmaktadır ve seri proseste Bayer/Sinter kapasite oranı kombine prosesten daha fazladır.

*Enerji tüketimi:* Tüm proseslerde enerji tüketimi A/S oranının artışıyla azalmaktadır. Azalma Bayer ve sinter proseslerinde yavaş olurken, seri ve kombine proseslerde hızlıdır.  $A/S > 8$  iken Bayer Prosesinde çok fazla bir değişiklik olmaması, A/S oranının enerji tüketimi üzerindeki etkisinin zayıf olduğu anlamına gelir. A/S oranı aynı iken, enerji tüketimi en düşük Bayer Prosesinde, en yüksek ise sinter prosesindedir.

*Üretim maliyeti:* Tüm proseslerde A/S oranı arttıkça üretim maliyeti düşmektedir. Sinter ve kombine proseslerde üretim maliyeti, Bayer ve seri proseslere göre çok pahalıdır. Bayer Prosesi için dönüm noktası  $A/S = 8$ 'dir,  $A/S < 8$  iken modülün artmasıyla üretim maliyeti hızlıca düşerken,  $A/S > 8$  iken modülün artmasıyla üretim maliyeti daha yavaş düşmektedir. Bayer Prosesine en yakın teknik veriler seri prosesle elde edilmektedir. Bayer ve seri proses kıyaslandığında ise kesişme noktası  $A/S = 4.9$  dur.  $A/S > 4.9$  iken Bayer Prosesi,  $A/S < 4.9$  iken seri proses daha ekonomiktir.  $A/S = 4.9$  iken, seri proses Bayer Prosesi ile kıyaslandığında, boksit ve soda tüketimi olarak daha düşük iken enerji tüketimi yaklaşık iki kat fazladır.

Baiyong ve Xinqin (2010) göre teknolojik olarak genel değerlendirme yapıldığında; Bayer proses akışı daha kısadır, alümina verimi daha düşüktür ve elde edilen kırmızı çamuru stoklama güçtür. Seri proseste ise, proses daha uzundur, daha yüksek alümina verimi elde edilir ve kırmızı çamur stoklaması kolaydır. Ekonomik olarak genel değerlendirme yapıldığında ise; Bayer Prosesinde ilk yatırım daha düşük, verimlilik daha yüksek, amortisman ve işçilik giderleri daha düşüktür. Kırmızı çamurun stoklaması daha pahalıdır. İşletme maliyeti boksit, soda ve kireç gibi malzeme fiyatlarına çok bağlı olduğu için hassastır. Seri proseste ise, ilk yatırım maliyeti, amortisman ve işçilik giderleri yüksektir ve verimlilik ve kırmızı çamur stoklama maliyeti düşüktür. İşletme maliyeti enerji fiyatlarına bağlı olduğu için hassastır.

Dünyada en ucuz alümina üretilen proses Bayer Prosesidir. Çizelge 1.10'da 2013 yılı verilerine göre alümina üretim prosesleri, yıllık üretim miktarları, toplam üretimdeki payları ve yaklaşık üretim maliyetleri verilmiştir.

**Çizelge 1.10.** Alkali alümina proseslerinin yaklaşık maliyetleri (Leibenguth, 2013)

Proses	Alümina Üretimi ton/yıl	Üretim Dağılımı %	Üretim Maliyeti USD/ton Alümina
Bayer Prosesi	85.722.000	83,8	177-306
Modifiye ve Kireçli Bayer Prosesleri	4.488.000	4,4	255-335
Sinter ve Kombine Prosesler	9.552.000	9,3	276-472
Nefelin Prosesi	2.558.000	2,5	309-398
Kömür Külü	0	0,0	325-400
Toplam	102.320.000	100,0	

### 1.3. Boksit ve Özellikleri

Bayer Prosesinin temel hammaddesi ve alümina üretiminin ağırlıklı yapıldığı maden boksittir. Boksit, 1821 yılında Fransız jeolog Pierre Berthier tarafından Fransa'nın Les Baux kasabasında keşfedilmiştir. Boksit, karasal yüzeylerin basık topografik bölgelerinde biriken kil tortularının şiddetli lateritik bozunma ve ayrışmasıyla oluşan kayaçlardır. Komlossy'e (2010) göre boksit oluşum itibari ile üç ana isle sınıflandırılabilir.

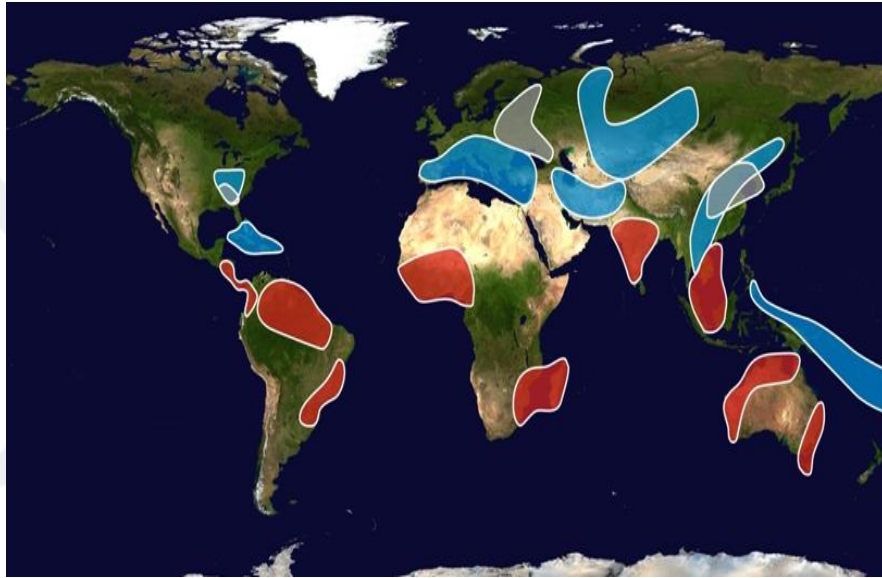
1. *Lateritik Boksitler:* Minimum % 50 alüminohidroksit içeren alüminosilikat kayaçlarının kimyasal bozunmasıyla oluşan boksitlerdir. Mevcut boksit rezervlerinin % 90'ı lateritiktir. Güney Amerika, Güney-Güney Batı Afrika, Suudi Arabistan, Hindistan, Endonezya ve Avustralya'daki boksitler lateritik tiptir.

2. *Karstik Boksitler:* Yine alüminosilikat içeren kil kayaçlarının karbonatlı fosil çöküntülerinin varlığında şiddetli kimyasal reaksiyonlarla bozunmasıyla oluşan boksitlerdir. Karbonatlı çökeltiler, derin lateritik bozunma ve demirli toprakların desilikasyonu ile boksitasyona uğrarlar ve boksitasyon şartlarında feldpar ve kaolin gibi minerallerin silikalı bileşikleri çözünerek geriye alüminyumca zengin mineral çökeltiler bırakırlar. Karstik boksitler, devonik (balıklar çağı)-karbon, paleozoyik devrin kayaç sistemlerinin oluştuğu permiren, Eosen çağı öncesi kretase ve miyoplösen gibi devirlerden kalan deniz canlılarına ait çökeltiler arasındaki jeolojik boşluklarda birikmiştir. Kuzey Amerika, Jamaika, Avrupa, Türkiye, Ota Asya, Rusya ve Çin'deki boksitler karstiktir. Dünya boksit rezervinin yaklaşık % 9'u karstiktir.

3. *Sedimenter Boksitler:* Kimyasal amaçlı kullanılan boksitler dahil tüm boksitlerin tortu halinde olması nedeniyle bu terim dünyanın her tarafında kabul

görmese de, sedimenter boksitler tamamen lateritik boksitlerin bir parçası olmakla birlikte uzun mesafeler boyunca sürüklenmiş alüminosilikat kayaçlarının zamanla mekanik aşınma ve erozyona uğraması ile yine bu kayaçların üzerinde bulunan boksit depozitleridir. Rusya'nın Tikvin ve Bolgorod bölgesi ve Doğu Asya'nın bir bölümünde bulunan sedimenter boksitler, dünya boksit rezervlerinin ancak % 1'ini oluşturmaktadır.

1978 yılında G.Bardossy ve daha sonraları 1990 yılında G.Bardossy ve G.J.Aleva, dünya boksit depozitleri, karstik ve lateritik olarak dünya haritası üzerinde aşağıdaki Şekil 1.2'de gruplandırmışlardır.



Şekil 1.2. Dünyadaki boksit depozitleri (Hydro, 2013)

- Lateritik Boksitler
- Karstik Boksitler
- Sedimenter Boksitler

Boksitin ana bileşeni alüminadır ve alümina, trihidrat şeklinde gibsit ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ), monohidrat şeklinde böhmit ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) ve yine monohidrat halinde en sert ve yoğun olan diaspor ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) gibi mineralojik fazlarda bulunabilir. Yakınındaki komşu kayaç ya da tarihsel bozunma reaksiyonları nedeniyle birçok safsızlık içerebilir. Bunların en yaygınları, genellikle hematit ( $Fe_2O_3$ ) ve götit [ $FeO(OH)$ ] mineralojik fazlarında bulunabilen demir oksit mineralleri, kaolin ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) ve kuvarz ( $SiO_2$ ) formlarında bulunabilen silika mineralleri ve anataz ( $TiO_2$ ) ve rutil ( $TiO_2$ ) fazlarında bulunabilen titanyum oksit mineralleridir. Bunların yanında depozit cinsine göre, Ca, P, V, Zn, Li, Ga, Cr, S, Mn, Mg, Hg, As, C

gibi elementlerin bileşikleri de bulunabilir. Çizelge 1.11’de boksitte bulunan temel kimyasal bileşikler ve tipik yüzde aralıkları verilmiştir.

**Çizelge 1.11.** Boksit bileşenleri ve yüzdesel oranları

Boksit bileşenleri	% Oranı
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30 - 65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 - 35
SiO <sub>2</sub>	0.2 - 20
TiO <sub>2</sub>	0.2 - 10
Ateş Zayıyatı (LOI)	10 - 35
Organik Karbon	0.01 – 0.5

Boksit içeriğindeki ateş zayıyatı, malzemenin 1000-1100 °C’ye ısıtıldığında kaybettiği kütle kaybıdır. Genellikle kütle kaybı kristaller arasındaki kimyasal su nedeniyle olduğu gibi, karbonat ya da sülfatlı yapıların bozunmasıyla da olabilir.

Boksit karakteristikleri rezerve göre değişkenlik göstermektedir. Örneğin, Jamaika’da gevşek ve topraksı bir doku yapısına sahipken, Batı Avustralya’nın Darling Range Bölgesi’nde ve Amazonlar’da taş görünümlü ancak yumuşak, Gine’de iri-masif, Avustralya’nın Weipa ve Gove boksitleri mercimek büyüklüğünde pizolitik ve Doğu Avrupa, Rusya ve Çin’de taş görünümlü ancak çok sert yapıda olabilirler (Hydro, 2013).

Aynı zamanda ağırlıklı olarak demir içeriğine bağlı olarak değişken renklerde karşımıza çıkabilirler. Örneğin, koyu kırmızı ya da kahverengi görünümlü ise hematit içeriğinin fazla olduğu, pembe, gri ya da beyaz renklerde ise demir içeriğinin düşük olduğu ve sarı görünümlü ise götit içeriğinin fazla olduğu anlaşılır.

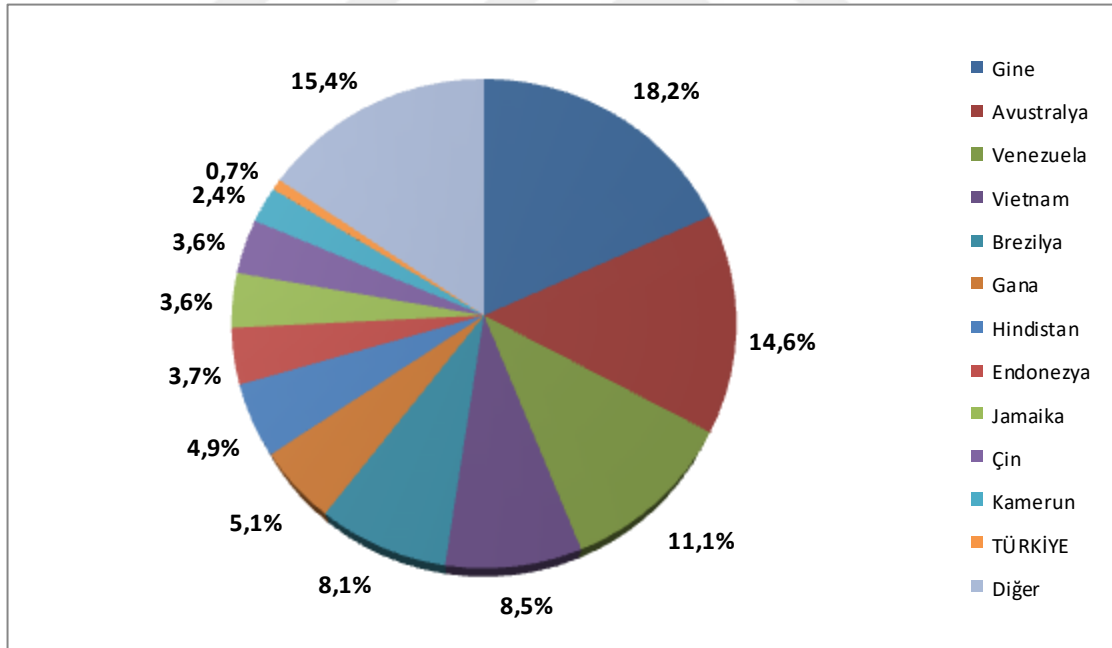
Boksit tek bir depozit halinde olsa bile farklı katmanlar oluşturmuş ve her bir katmanın kimyasal kompozisyonu, mineralojik kompozisyonu, içerdiği safsızlıklar, nem ve sertlik, yoğunluk, porozite ve yapışkanlık gibi fiziksel özellikleri farklılık gösterebilir. Alümina rafinerileri istikrarlı ve kalitesi önceden kestirilebilir boksitlerle çalışmak isterler. Değişkenlik, maden planlaması ve kalite kontrolünde güçlükler yaratır. Dolayısı ile boksit arama ve planlama faaliyetlerinde, inceleme, keşif, temsili numune alma ve haritalama çok önemlidir.

2010 yılı verilerine göre dünyada kanıtlanmış yaklaşık 13 milyar ton olmak üzere toplamda 56 milyar ton boksit rezervi olduğu düşünülmektedir. En zengin rezervlere sahip ülkeler sırasıyla, Gine, Avustralya, Venezuela, Vietnam ve Brezilyadır.

Çizelge 1.12’de ülkelere göre dünyadaki boksit rezervleri ve Şekil 1.3’de yüzdeler payları verilmiştir.

**Çizelge 1.12.** Dünyadaki boksit rezervi (Zhijian ve ark., 2010)

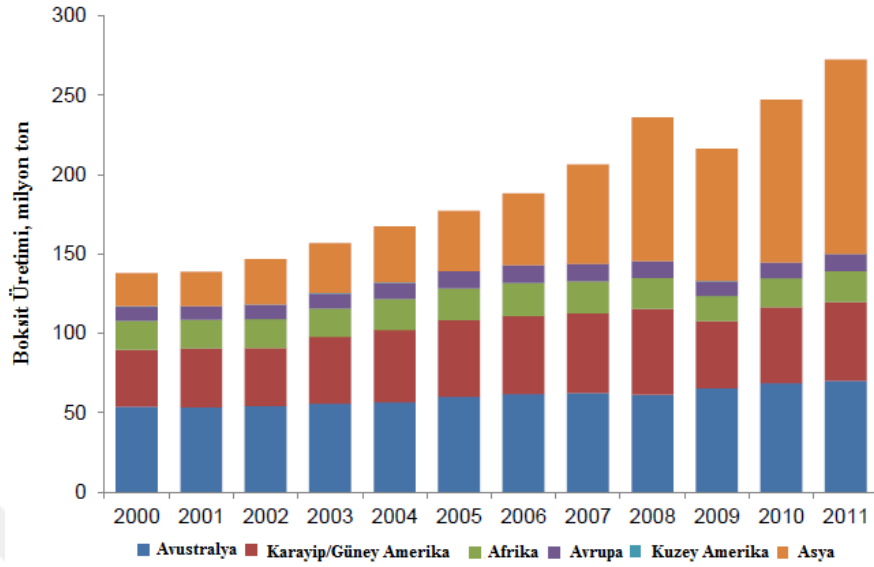
No	Ülkeler	Kanıtlanmış Rezerv milyon ton	Muhtemel Rezerv milyon ton	Ekonomik Olmayan Rezerv milyon ton	Toplam Rezerv milyon ton
1	Gine	2,600	6,500	1,000	10,100
2	Avustralya	3,530	4,550	---	8,080
3	Venezuela	350	800	5,000	6,150
4	Vietnam	300	3,000	1,400	4,700
5	Brezilya	500	3,500	500	4,500
6	Gana	400	400	2,000	2,800
7	Hindistan	2,140	280	300	2,720
8	Endonezya	760	1,000	300	2,060
9	Jamaika	1,500	500	---	2,000
10	Çin	150	1,250	600	2,000
11	Kamerun	680	350	300	1,330
12	Türkiye	57	373	---	430
13	Diğer	---	---	---	8,560
TOPLAM		12,962	22,493	11,400	55,415



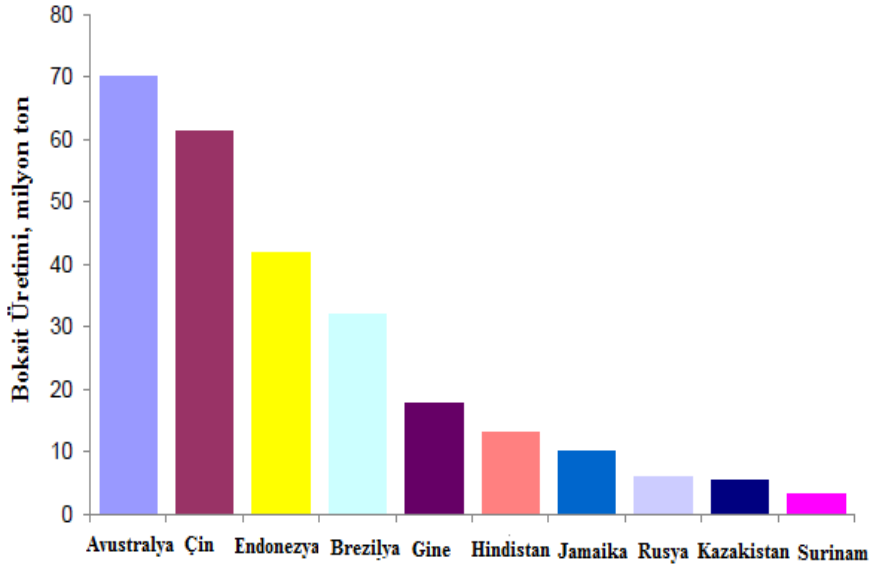
**Şekil 1.3.** Ülkelere göre boksit rezerv miktarları

2011 yılında dünyada yaklaşık 270 milyon ton boksit üretimi yapılmıştır. Bölgesel bakıldığında, Çin’in son 7 yılda alumina ve boksit üretimini çok hızlı yükseltmesi sebebiyle, en fazla boksit üreten bölge Asya olurken, ülke bazında

incelendiğinde 70 milyon tona yakın üretimi ile Avustralya ilk sıradadır. Şekil 1.4 ve Şekil 1.5’de bölge ve ülke bazında 2011 yılı için boksit üretimleri verilmiştir.



Şekil 1.4. 2011 yılı bölgesel boksit üretimi



Şekil 1.5. 2011 yılı ülke bazında boksit üretimi

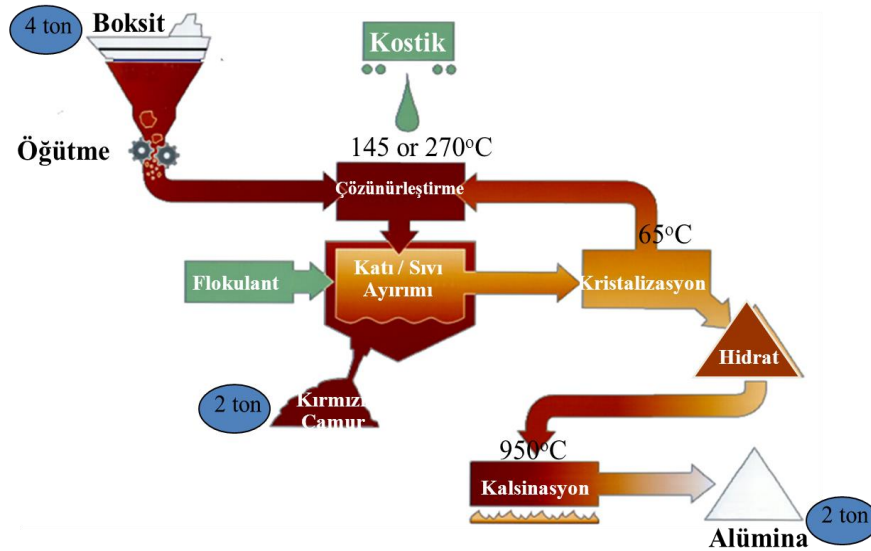
## 1.4. Bayer Prosesi

Hali hazırda dünya alümina üretiminin yaklaşık % 85'i yüksek saflıkta alümina elde edilen ve diğer metotlara göre basit ve ekonomik bir teknoloji olan Bayer Prosesi ile temin edilmektedir.

Faydalanma usulü olarak; boksitteki diğer yandaş metal oksitlerden alüminyum oksitin ayrılarak, alüminyum üretimi için kriyolit eriyiğinde elektroliz için uygun hale getirilmesidir.

### 1.4.1. Bayer teknolojisinin karakteristikleri

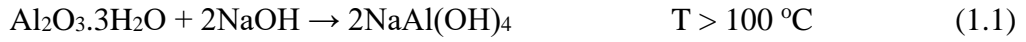
Bayer metodunun temel kuramı K.J.Bayer tarafından 1887 ve 1892 yıllarında geliştirilmiş ve iki ayrı patenle yayınlanmıştır. İlk patenle; sodyum alüminat çözeltilerinin, alüminyum hidroksit aşırı kristali veya karbonik asit yardımı ile dekompoze edilmesine işaret etmektedir. Yani kristalizasyon ve karbonizasyon usulü ile alüminyum hidroksit kristalleri eldesi anlatılmıştır (Sigmond ve ark., Çeviren: Gencer ve ark., 1979). İkinci patenle ise; boksitlerin  $Al_2O_3$  içeriğinin sodyum hidroksit çözeltilerinde liçe tabi tutularak çözünürleştirilmesi ve sodyum alüminat çözeltisi eldesi prensibini anlatmaktadır (Sigmond ve ark., Çeviren: Gencer ve ark., 1979). Şekil 1.6'da Bayer Prosesinin genel bir gösterim verilmektedir.



Şekil 1.6. Bayer Prosesi genel akım şeması

Bayer teknolojisinin endüstriyel uygulamaları, bugüne kadar yukarıda verilen iki kurama dayanır ve aşağıdaki reaksiyonlarla tarif edilir (Sigmond ve ark.,Çeviren: Gencer ve ark., 1979).

a. Gibsitik boksitler için çözünürleştirme reaksiyonu:



b. Böhmitik boksitler için çözünürleştirme reaksiyonu:



c. Diasporik boksitler için çözünürleştirme reaksiyonu:



Yukarıdaki reaksiyonlardaki çözünürleştirme sıcaklığı, verilen boksiti karakterize eden alümina minerallerinin çözünürlüğü ile ilgilidir. Genellikle gibsitik boksitler 140-145 °C'de çözünürleştirilirken, Gine'deki Friguia ve Hindistan'daki Nalco rafinerilerinde kullanılan gibsitik boksitler atmosferik şartlarda 100 °C üzerinde çözünürleştirilmekte, Avustralya'daki Worsley rafinerisinde ise 170 °C'de reaksiyon gerçekleştirilmektedir.

Böhmit çözünürleştirme sıcaklığı teorik olarak 200 °C'den büyük görülmekte uygulamada 230-250 °C arasındadır. Diasporik boksitler, boksit tipleri içinde en sert ve çözülebilmesi en zor boksitlerdir. Genellikle Doğu Avrupa, Rusya ve Çin'de bulunan bu tip boksitler için 270 °C'yi aşan reaksiyon sıcaklığı gereklidir. Uygulamalarda beslenen boksitin % 2 ila 6'sı arasında sönmemiş kalsine kireç (CaO) ya da sönmüş kireç [Ca(OH)<sub>2</sub>] ilavesi ile tam çözünürlüğü sağlanabilmekte ve boksit tipine göre reaksiyon sıcaklığında 240-250 °C'lere düşürülebilmektedir.

Götit mineralince zengin boksit cevherleri, götit kafesi içerisinde alümina mineralleri taşımakta ve liç sonrası elde edilen sodyum alüminatın kırmızı çamurdan ayrılması için gerekli çöktürme aşamasında problemlere yol açmaktadır. Kafes

içerisindeki alümina minerallerini çözünürleştirerek kazanmak ve götiti hematite çevirerek kırmızı çamurun çökme performansını artırmak amacıyla reaksiyon katalizör eşliğinde 220 °C üzerinde gerçekleştirilir. Katalizör olarak yüksek sıcaklıklarda CaO, düşük sıcaklıklarda ise CaO yanında anyonlar (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>) ve katyonlar (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) ile birlikte de kullanılabilir.

d. Götitin CaO katalizörlüğünde kostik ile reaksiyonu:



Bayer Prosesinde çözünürleştirme sonrası elde edilen sodyum alüminat çözeltisi, reaksiyon esnasında çözünmeyen ve kırmızı çamur olarak adlandırılan atıktan ayrıldıktan sonra 100 °C'nin altında aşu olarak alüminyum hidroksit kristalleri ilavesi ile kademeli soğutulularak dekompoze edilir ve taze alüminyum hidroksit kristalleri elde edilir.

e. Sodyum alüminatın dekompozisyon reaksiyonu:



Kristalizasyon reaksiyonu sonucu elde edilen kostik çözeltisi, boksitin çözünürleştirilmesinde kullanılmak üzere tekrar geriye beslenirken, alüminyum hidroksit kristalleri filtre edilir ve alümina eldesi için kalsinasyon fırınlarına beslenir. Kalsinasyon işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir.

f. Alüminyum hidroksitin kalsinasyon reaksiyonu:



Kalsinasyon işlemi sırasında fiziksel nemin yanında 3 mol kristal suda buharlaştırılarak alümina elde edilir.

Yukarıda verilen temel reaksiyonların yanında boksit minerallerinin kostik çözeltilisi ile istenmeyen reaksiyonları da gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlardan en önemlisi, boksitteki SiO<sub>2</sub> içeriğinin kostik çözeltilisi ile reaksiyona girerek sodalit ve kankrinit gibi sodyum alüminosilikat yapılarının oluşturmasıdır. Bu yapılar alkali çözeltilerde çözünmez ve kırmızı çamurla prosesi terk ederken kostik ve alümina kayıplarına yol açar.

Boksitin işlenebilirliğinin değerlendirilmesi için baz numarası ve silika modülü kullanılmaktadır. Daha çok Amerika'da kullanılan baz numarası ve Avrupa'da kullanılan silika modülü aşağıdaki gibi tanımlanır (Sigmond ve ark.,Çeviren: Gencer ve ark., 1979).

$$\text{Baz Numarası: } B = \% \text{ Al}_2\text{O}_3 - \% 2 \text{ SiO}_2 \quad (1.7)$$

$$\text{Silika Modülü: } \% \text{ Al}_2\text{O}_3 / \% \text{ SiO}_2 \quad (1.8)$$

Boksit içerisinde alümina üretimini etkileyecek kalsiyum ve magnezyum minerallerinin çok olması durumunda baz numarası aşağıdaki hali alır.

$$\text{Baz Numarası: } B = \% \text{ Al}_2\text{O}_3 - \% 2 \text{ SiO}_2 - \% \text{ CaO} - \% \text{ MgO} \quad (1.9)$$

Bayer Prosesinin ekonomik işletilebilmesi için silika modülünün (A/S) 8'in üstünde olması gerekir. Baz numarası olarak da alt limit 32-35'tir. Boksit ithal ediliyorsa baz numarası minimum 40 olmalıdır.

Dolayısı ile Bayer Prosesinde boksitin piyasa değeri ve bazı proses basamaklarını boksitin içerdiği reaktif silika miktarı belirlemektedir. Bunun yanında Avrupa Bayer Prosesinde sıcaklık daha yüksek olduğu için boksitteki TiO<sub>2</sub> içeriği de bir miktar çözünürleştiği ve sodyum titanat yapıları oluşturup kostik soda kayıplarına neden olduğu için TiO<sub>2</sub> içeriği de göz önüne alınması gerekmektedir.

#### **1.4.2. Bayer teknolojisinin farklı uygulamaları**

İşlenecek boksit tipine bağlı olarak Bayer Prosesinin iki değişik uygulaması bulunmaktadır. Trihidrat fazındaki gibsitik boksitlerin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği kolayca çözülebilir. Genellikle 140-145 °C sıcaklıkta ve düşük alkali konsantrasyonlarında(120-140 g/L

$\text{Na}_2\text{O}_k$ ) çözünürleştirilebilir. Böhmitik ve diasporik gibi monohidrat fazındaki boksitler ise genellikle 240-250 °C sıcaklık ve 180-250 g/L  $\text{Na}_2\text{O}_k$  alkali konsantrasyonlarında çözünürleştirilebilir. Bu iki teknoloji farklı kıtalarda geliştirildikleri için gibsitik boksitlerin çözünürleştirildiği birinci teknolojiye Amerikan, böhmit ve diyasporik boksitlerin çözünürleştirildiği ikinci teknolojiye ise Avrupa biçimi denmektedir. İki teknolojinin karakteristik özellikleri Çizelge 1.15’de özetlenmiştir.

**Çizelge 1.15.** Bayer Prosesi karakteristik özellikleri

Karakteristik Parametreler	Avrupa Bayer Şekli	Amerikan Bayer Şekli
<i>Boksit Özellikleri</i>		
Tip	Böhmit-Diaspor	Gibsit
Kızdırma kaybı, %	11.5-12.5	29-30
Toplam $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	53-60	33-52
$\text{SiO}_2$ , %	4-8	2-3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	17-26	7-9
$\text{TiO}_2$ , %	2.5-3.0	2.5-3.0
$\text{CaO}$ , %	0.2-0.4	0.1
Elde edilebilir $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	49-52	30-49
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Oranı	2.1-3.5	3.5-7.5
<i>Kırmızı Çamur Atığı Özellikleri</i>		
Kızdırma kaybı, %	8-10	10
Toplam $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	16-20	20-22
$\text{SiO}_2$ , %	8-15	10-12
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	35-50	36-40
$\text{TiO}_2$ , %	5.5-6.5	10-11
$\text{Na}_2\text{O}$ bağlı, %	5-10	4.0-5.5
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Oranı	0.2-0.5	0.5-0.6
<i>Teknik Proses Verileri</i>		
Çözünürleştirme sıcaklığı, °C	200-270	140-145
Çözünürleştirme basıncı, bar	30-60	4-5
Rekuperasyon sonu sıcaklığı, °C	135	110
Çözünürleştirme sonrası çözelti bileşimi		
$\text{Na}_2\text{O}_k$ , g/L	200-300	120-140
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , g/L	190-300	125-160
Kostik Modülü( $\text{Na}_2\text{O}_k/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranı)	1.40-1.75	1.25-1.40
Kostik Aktivitesi( $\text{Na}_2\text{O}_k/\text{Na}_2\text{O}_t$ ), %	90-93	70-85
Sodyum alüminat çözeltisi verimi, kg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{m}^3$	90-110	60-80
Spesifik kırmızı çamur miktarı, t/t $\text{Al}_2\text{O}_3$	1.0-1.4	0.35-0.45
Toplam $\text{Al}_2\text{O}_3$ çözünürleştirme verimi, %	84-89	91-93
Elde edilebilir $\text{Al}_2\text{O}_3$ e göre çözünürleştirme verimi, %	95-96	96-98

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O Üçlü Faz Sistemi

Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O üçlü faz sistemi, boksitten alümina üretimi için yaygın şekilde kullanılan hidrotermal Bayer Prosesinin temelini oluşturmaktadır. Bayer Prosesinde, boksit 415 K ila 560 K arasında 140 ile 350 g/L Na<sub>2</sub>O içeren kostik çözeltisinde çözünürleştirilir. Çözünürleştirme için gerekli sıcaklık ve sodyum oksit konsantrasyonu, boksitte en fazla bulunan alüminyum hidroksit minerali ve reaksiyonun gerçekleşeceği basınçlı kap tipine göre seçilir.

Prosesin ilk aşamasında boksitin kostik çözeltisi ile çözünürleştirilmesi ile Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar oranı 1.2 ile 1.7 arasında sodyum alüminat çözeltisi elde edilir. Çözünmüş alüminyum hidroksitin geri kazanımı için çözelti 130-150 g/L Na<sub>2</sub>O konsantrasyonuna seyreltilir ve çözünmeyen kırmızı çamur atığından ayrılır. Çözünmüş haldeki alüminyum hidroksitin kütsel olarak % 400 fazlası kadar olan ve sistemde sirküle eden alüminyum hidroksit (gibsit) aşısı çözeltiye ilave edilir ve elde edilen süspansiyon, karıştırmalı ortamda 315-335 K sıcaklığa kadar soğutulur. Gibsit kristalize olarak çözeltiden ayrılır ve çözeltinin molar oranı 2.5-4 arasına çıkar. 375 K üzerindeki sıcaklıklarda kristalizasyon ürünü böhmittir. Çözelti tekrar boksit çözünürleştirmede kullanılmak üzere hazırlanır. Böylece Bayer Proses döngüsü tamamlanmış olur (Wefers ve Misra, 1987).

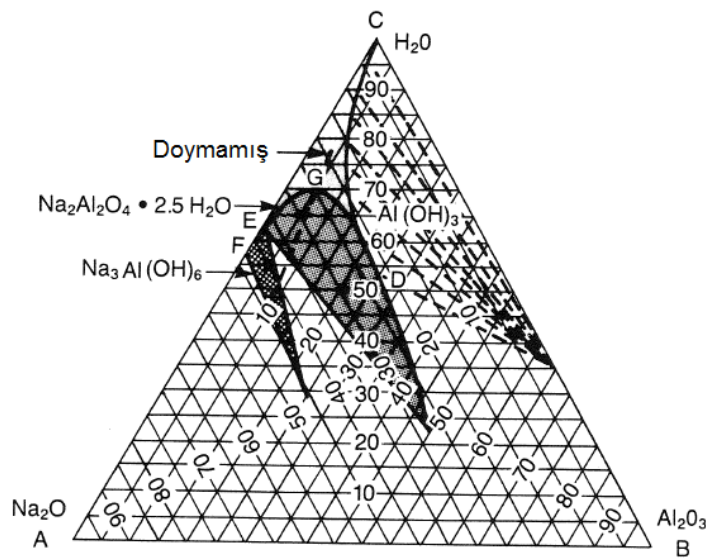
Alüminat çözeltilerinin dikkate değer iki özelliği vardır. Çözeltide gibsit kristalizasyonunun başlatılabilmesi için çözünürleştirme sonrası seyreltilmesi ve 315-335 K sıcaklığında ziyadesiyle süperdoygün olmasına rağmen yine de yoğun bir aşı ilavesi gerektirmesidir.

Düşük konsantrasyonlarda (çözelti molar oranınının 1 civarında), monomerik hidroksi-alüminat yapısı üstün gelmekte ve tetrahedral Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonu oluşmaktadır (Jahr ve Pernoll, 1965). Molar oranı 1.5 değerinin üzerine çıktığında tetrahedral yapı kondenzasyona uğrayarak [(OH)<sub>3</sub>, AlO, Al(OH)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> türleri ortaya çıkar. Moolenaar'a (1970) göre molar oranı 6'ya kadar çözeltide monomerik ve dimerik iyonları beraberce bulunur.

Wefers'e (1967) göre konsantre alüminat çözeltileri son derece viskozdur.  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  iyonunun polimerizasyonunun yanı sıra hidrate olmuş kompleks yapıların hidrojen bağları vasıtasıyla birleşmeleri çözeltinin viskozitesinin yükselmesine neden olmaktadır. Yüksek viskozitenin difüzyon hızını düşürdüğü ve çözeltideki geçiş kompleks bileşiklerin öncelikle hidrojen bağlarının açılması ve daha sonra dimerik ya da daha yüksek polimerik komplekslerin bozulması için yüksek aktivasyon enerjisi gerektirmesi gibi nedenlerden dolayı sodyum alüminat çözeltisi olağan olmayan kristalizasyon davranışı sergiler.

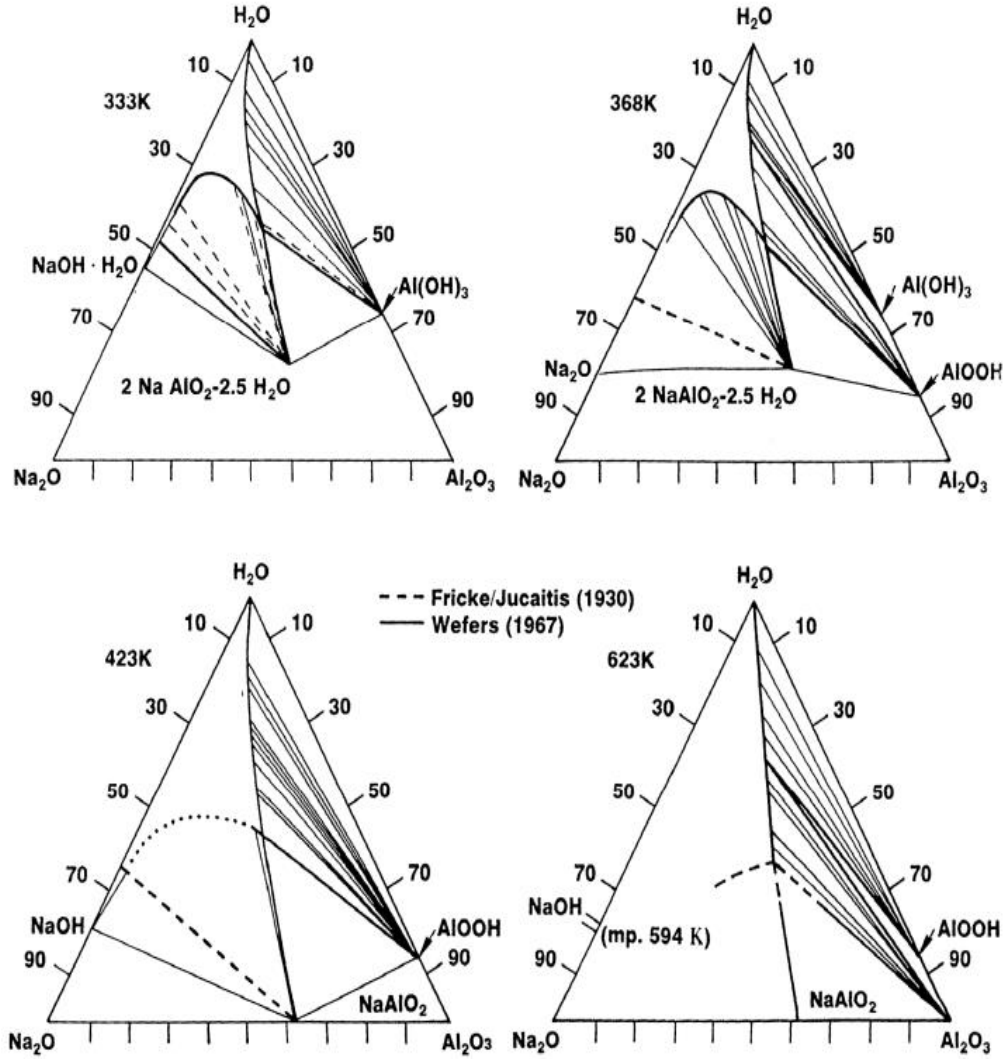
Glastonbury (1969), sodyum alüminat çözeltileri üzerinde yaptığı araştırmada, orta konsantrasyonlarda çözeltideki alüminat iyonları arasında kayda değer hidrojen bağlarının olduğu sonucuna varmıştır. Konsantrasyon % 25  $\text{Na}_2\text{O}$  değerini aştığında  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  iyonu  $\text{AlO}_2^-$  iyonuna dehidrate olmaktadır.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  üçlü faz sistemindeki sıvı-katı dengesi, bu dehidrasyonun sadece konsantrasyonun bir fonksiyonu olmadığı aynı zamanda sıcaklığa da önemli derecede bağlı olduğunu göstermektedir.

Fricke ve Jucaitis (1930) tarafından 303 K için verilen çözelti izoterminde, kütlece % 22  $\text{Na}_2\text{O}$  konsantrasyonuna kadar gibsit  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  çözelti ile dengedeki katı fazdır ve Şekil 2.1'de çözünürlük eğrisinin sağında, C ve D noktaları arasındadır. % 22 ile 37.5  $\text{Na}_2\text{O}$  konsantrasyonları arasında monosodyum alüminat hidrat ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) çözelti ile dengedeki katı fazdır ve çözünürlük eğrisinin solunda, D ve E noktaları arasında gösterilmiştir. % 37.5  $\text{Na}_2\text{O}$  konsantrasyonunun üzerindeki değerlerde trisodyum alüminat  $[\text{NaAl}(\text{OH})_6]$  kararlı katı fazdır.



Şekil 2.1.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  üçlü faz diyagramının 303 K sıcaklığındaki çözünürlük eğrileri

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  üçlü faz diyagramının 333, 368, 423 ve 623 K sıcaklığındaki izotermal bölümleri Şekil 2.2’de verilmiştir (Wefers, 1967; Fricke ve Jucaitis, 1930).



Şekil 2.2.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  üçlü faz diyagramının 333, 368, 423 ve 623 K sıcaklığındaki çözünürlük eğrileri

Farklı sıcaklıktaki faz diyagramlarında birçok katı fazın çözelti ile dengede olduğu görülmektedir. 333 K sıcaklığında,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve sodyum alüminyum hidroksi-hidrat ( $2\text{NaAlO}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ) katı fazlarının çözeltide beraber bulunmaktadır. Trihidroksit ve alüminat iyonlarının çözeltide dengede olduğu maksimum çözünürlük noktasında kütlece % 21  $\text{Na}_2\text{O}$  ve % 20  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konsantrasyonları ölçülmüştür. 343 ile 348 K arasında, % 22  $\text{Na}_2\text{O}$  ve % 23  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konsantrasyonlarında,  $\text{AlOOH}$  fazı çözelti

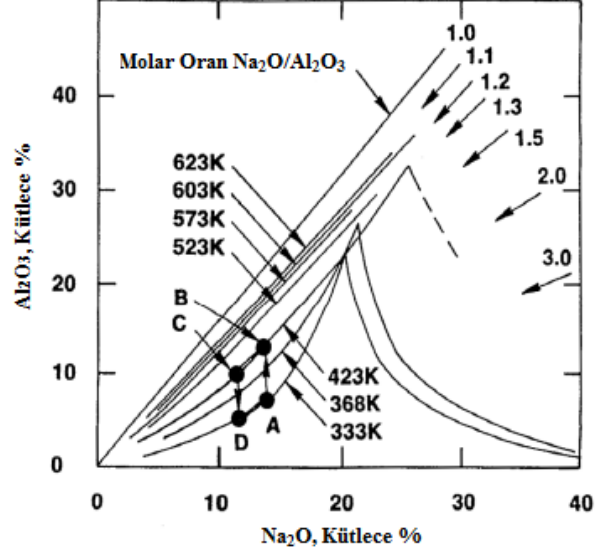
ile dengede olan 4.faz olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun nedeni çözeltideki alüminat iyonunun  $AlO_2^-$  iyonuna dehidrate olması olabilir.

368 K sıcaklığında, çözelti alanı genişlemiş, NaOH sıvısı NaOH.H<sub>2</sub>O katı fazın yerini almıştır. Al(OH)<sub>3</sub>, AlOOH ve 2NaAlO<sub>2</sub>.2.5H<sub>2</sub>O yapıları çözeltide beraberce bulunan katı fazlardır. 410 K üzerinde 2NaAlO<sub>2</sub>.2.5H<sub>2</sub>O yapısı dekompoze olarak  $\beta$ -NaAlO<sub>2</sub> sıvı fazına dönüşür ve AlOOH, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O ikili sisteminde tek katı faz olarak kalır.

Sıcaklık arttıkça çözelti alanı daha da genişler ve Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eksenine yaklaşır. Çözünürlük eğrisi sabit bir Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar oranına yaklaşarak düzelir. 595 K'nin hafif üzerindeki sıcaklıkta (NaOH'ın Na<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O ikili sistemdeki erime sıcaklığı), AlOOH, maksimum çözünürlük eşiğine gelir ve kararsız bir yapı olarak sıcaklığın da artmasıyla  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formunu alır. 633 K sıcaklığında % 0 Na<sub>2</sub>O değerinde artık diyaspör yerini tamamen korunduma bırakır.

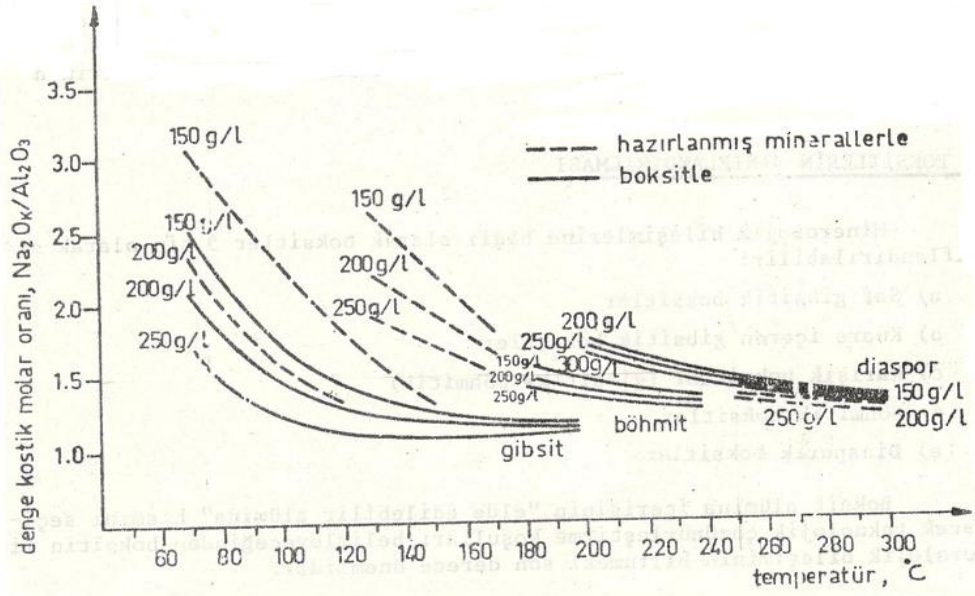
Yüksek Na<sub>2</sub>O konsantrasyonları suyun sistemdeki aktivitesini düşürerek dönüşüm sıcaklıklarının düşmesine neden olmaktadır.

Bayer Prosesindeki çözelti-kristalizasyon dengesi, çözeltinin seyreltilmesiyle tetiklenir. Şekil 2.3'de Bayer proses döngüsünün işleyiş biçimi gösterilmiştir. A noktasıyla gösterilen konsantrasyon ve molar oranındaki çözelti ile boksit, B noktasındaki sıcaklıkla doyumluğa ulaşmaya kadar çözünürleştirilir. Çözünürleştirme sonrası çözelti C konsantrasyonuna seyreltilir ve D sıcaklığına soğutulur. Çözelti C-D kadar süperdoymun hale gelmiştir. Aşılama ile hızlandırılan kristalizasyon ile alümina konsantrasyonunu D noktasına getirilir. Kristalizasyon sonrası çözelti buharlaştırılarak tekrar çözünürleştirme amacıyla A noktasına getirilir. Gibsit tanelerinin oluşumu, nükleasyon, aglomerasyon ve büyüme mekanizmalarını kapsar (Misra ve White, 1971). Kristal büyüme hızı çok yavaştır ve saatte birkaç mikrometre büyüme olur. Bu nedenle, makul bir süre içerisinde ekonomik olarak kabul edilebilir bir verim elde edebilmek için çok miktarda gibsit aşırı kristalleri kullanmak gerekmektedir.

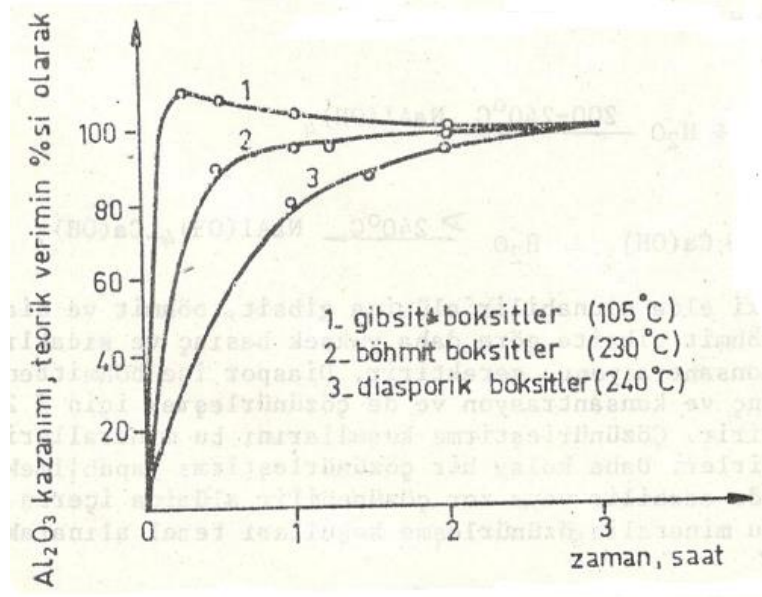


Şekil 2.3. Bayer proses döngüsünün işleyiş biçimi

Şekil 2.4'de gerek suni olarak hazırlanmış minerallerin (gibsit, böhmit ve diyaspor) gerek gibsitik, böhmitik ve diyasporik boksitlerin çözünürleştirme teknolojik parametreleri (çözünürleştirme sıcaklığı, çözünürleştirme çözeltisi konsantrasyonu ve nihai kostik molar oranı) verilmiştir. Şekil 2.5'de ise boksitlerin  $Al_2O_3$  verimi ile çözünürleştirme zamanı arasındaki bağlantı gösterilmiştir (Gencer, 1984).



Şekil 2.4. Değişik mineralojik yapıdaki boksitlerin denge modülleri ile çözünürleştirme parametreleri arasındaki bağlantı (Gencer, 1984)



Şekil 2.5. Boksitlerin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verimi ile çözünürleştirme zamanı arasındaki bağlantı (Gencer, 1984)

## 2.2. Boksitin Çözünürleştirme Kinetiği

Çözünürleştirme prosesinde, alüminyum hidroksitin çözünme hızı, boksitteki mineral yapısına bağlıdır. Trihidrat yapısındaki gipsitik boksitler, kostik çözeltilerinde 100-180 °C arasında çözünürken, monohidrat yapısındaki böhmitik boksit 130-250 °C ve diyasporik boksit ise 200-280 °C arasında çözünmektedir (Peric ve ark., 1990; Pereira ve ark., 2009). Alüminanın çözünme derecesinin zaman ve sıcaklığa bağlılığını tespit ederek spesifik boksit kompozisyonları için çözünürleştirme hızının kontrolü sağlanabilir. Bu amaçla Djuric ve ark. (2009) izotermal şartlar altında farklı mineralojiye sahip boksitler üzerinde kinetik araştırmalar yapmıştır. Deneysel izotermelerin linearizasyonu için Sharp ve ark.'nın (1966) indirgenmiş yarı zaman metodu kullanılmıştır. 300 g/L Na<sub>2</sub>O konsantrasyonunda kostik çözeltilisi ile gerçekleştirilen deneylerde, Arrhenius denklemi kullanılarak çözünürleştirme reaksiyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>), gipsit, gipsit+böhmit, böhmit, böhmit+diyaspor ve diyaspor içeren boksitler için sırasıyla 48, 63, 73, 105 ve 109 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aynı zamanda farklı mineral formdaki boksitlerin yoğunlukları göz önüne alınarak [gipsit (2.35 g/cm<sup>3</sup>) < böhmit (3.0 g/cm<sup>3</sup>) < diyaspor (3.40 g/cm<sup>3</sup>)], aktivasyon enerjisinin mineral yapının yoğunluğuna bağlılığını ortaya koyan empirik bir denklik elde edilmiştir.

$$E_a = -82,44 + 55,47 * \gamma \quad (2.1)$$

Denklikteki  $E_a$  aktivasyon enerjisini (kJ/mol),  $\gamma$  boksitin yoğunluğu (g/cm<sup>3</sup>) ifade etmektedir. Boksit kompozisyonu ve içerdiği alüminyum hidroksit formuna göre, verilen boksitin yoğunluğu ve yukarıdaki korelasyon kullanılarak da çözünürleştirilmesi için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir. Ancak, mineralojik ve kimyasal olarak heterojen malzemeleri içinde barındıran boksitlerin çözünürleştirilmesi, proses çözeltisinde alüminyum hidroksitin kompleks çözünme prosesi ve akabinde diğer boksit bileşenlerinin eş zamanlı çözünme ve dönüşümleri proseslerini kapsadığından, reaksiyon için gerekli enerji hesaplanan teorik değerden çok daha fazla çıkmaktadır.

Heterojen reaksiyonların spesifik özelliği, reaksiyonun sınır tabakası adı verilen faz ara yüzlerinin yüzeyinde başlamasıdır. Fazların kontakt yüzeylerinin boyutu ve durumu çok önemlidir. Ara yüzeylerde başlayan bu reaksiyon, fazın yüzey tabakası ve hacimsel kütlelerinde değişimlerle sonuçlanır. Bu değişim bileşenlerin, difüzyon hızı ve onu artıran etkenlere bağlı olarak faz içerisinde dengelenmesine sebep olur. Bu nedenle heterojen proseslerin reaksiyon hızı daha çok difüzyon hızıyla belirlenir. Fazların ara yüzeylerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonun hızı, çözeltinin katı yüzeyine difüzyon hızından belirgin derecede yüksektir. Boksit çözünürleştirme reaksiyonunda da difüzyon basamağı sınırlayıcıdır (Maltz ve ark., 1983).

Boksit çözünürleştirme prosesinde difüzyon şartları zamanla değişir. Bileşiminin yarıdan fazlası alümina mineralleri olan boksitin çözünürleşmesinin ilk basamağında reaksiyon hızı, kütle alışverişine neden olan dış difüzyon basamağı tarafından sınırlandırılır. Bu aşamada kostik çözeltisi ile tam kontakt sağlayacak geniş yüzey alanlarının açılmasıyla alümina minerallerinin çözünmesi sağlanır. Bielfildt ve Answald (1967) diyasporik Yunan boksitlerinin % 40'ının çözüldüğü anda yüzey alanının % 175 arttığını bildirmiştir. Maltz ve Bernstein (1966) ise, başlangıçta 4.3 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip diğer bir diyasporik boksitin çözünürleştirme sırasında 20 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına ulaştığı bildirilmiştir. Dolayısı ile çözünürleştirme prosesinin daha başında gerçekleşen yüksek dereceli reaksiyon hızı, proses başlangıcındaki toplam ve spesifik yüzey alanının belirgin derecede hızlı artışı ile ilişkilidir. Zaman ilerledikçe çözünürleştirme, alümina içeren ikincil minerallerin çözünmesi ile devam eder. İkincil çözünme adı verilen bu reaksiyon, diğer boksit bileşenlerinin çözelti ile etkileşimi ve alümosilikatlar,

titanatlar, hidrogarnetlar gibi ikincil reaksiyon ürünleri oluşturmaktadır. Bu reaksiyon nedeni ile yüzey alanı düşer ve çözelti ile alümina içeren minerallerin tam kontakt şartları değişmiş olur. Kontakt yüzey alanının düşmesi sadece alümina içeren minerallerin yüzeylerinde oluşan ikincil reaksiyon ürünlerinin oluşturduğu tabaka olmayıp aynı zamanda muhtemelen, alümina minerallerinin ana kısmının çözünerek geride orijinal boksit iskelet yapısının korunduğu gözenekli bir atık tabakasının oluşumudur. Bu koruyucu tabaka geriye kalan alümina içeren mineralleri sarar ve çözünürleştirme prosesini aksatır. Daha yüksek dereceli etkileşimlerle bu koruyucu tabakanın kalınlığı artar. Bu gözenekli tabakanın büyümesi ve porözitesinde meydana gelen değişim ileri çözünürleştirme için bir direnç oluşturur.

Maltz ve ark.'nın (1973) yaptığı çalışmada 10 mikrometre altına öğütülmüş monohidrat bir boksitin çözünürlük şartları incelenmiştir. 5-10 mikrometre arası fraksiyon kalın, 1 mikrometre altı fraksiyon ince olarak adlandırılmıştır. Çözünürleştirme prosesi başlatıldığında henüz sıcaklık 235 °C'nin altında ve 2 dakika geçmiş iken ince fraksiyon tamamen çözünmüş ve gözden kaybolmuştur. İri partiküllerin ilk çözünmesi çözelti içinde disperse olmadan gerçekleşmeye başlamıştır. Alümina içeren minerallerin hem açık yüzeylerinden hem de gözenekli ve kapiler yapıların içine difüzlenerak çözünme başlamıştır. İlk 30 dakika içinde bazı delikli yapılar görünmeye başlamış ve reaksiyon ilerledikçe bu delikler büyümüş ve sonunda bu büyük partiküller daha küçük partiküllere parçalanmıştır. Bunun yanında çözünürleştirme sonrası atıkta tüm reaksiyon boyunca boyutu değişmemiş birkaç mikron boyutunda bazı partiküller olduğu tespit edilmiştir. Bu partiküller incelendiğinde şekillerinin değiştiği ve yüzeyinin dikdörtgen biçiminde uzayan kristaller ile kaplandığı görülmüştür. Bu yapıların çözünürleştirme sırasında gerçekleşen ikincil etkileşim ürünleri olduğu söylenebilir. İnce partiküllerin çözünmesi, iri partiküllerdeki gözenekli yapıların genişlemesi ve büyümesi ile eş zamanlı yürümüştür. Bu şekilde elde edilen daha geniş yüzey alanı çözünürleştirme prosesinin ilk safhasında gerçekleşmiştir.

Boksit çözünürleştirme kinetiği birçok nedenden dolayı komplikedir. Demir mineralleri ve alüminyumla birlikte ilişkili diğer minerallerin etkisi ile karşılıklı izomorfik yer değiştirmenin sonucu olarak bir etki vardır. Boksit çözünürleştirmesi, cevherdeki sahip olduğu demir minerallerinin doğal mineralojik yapılarından öte, diğer

ikincil minerallerden önemli derecede etkilendiğinden daha zor bir prosestir. Proses kinetiği ve çözünürleştirme sonucuna en fazla etki eden mineraller titanyum ve silisyum içeren minerallerdir.

En fazla kabul gören görüş, bu minerallerin alüminat çözeltisi ile reaksiyona girerek oluşturdukları koruyucu filmin alüminyum hidroksitin yüzeyini sararak pasivasyon etkisi göstermesi ve çözünürleştirmeyi aksatmasıdır.

### **2.3. Boksit Kompozisyonunun Çözünürleştirme ve Bayer Prosesine Etkileri**

Bayer çözeltisindeki safsızlıkların ana kaynağı kullanılan boksitin kimyasal ve mineralojik kompozisyonu olup dört ayrı katogoride incelenebilir. Çözünürleştirme veriminden ürün kalitesine kadar prosesin birçok aşamasında olumsuz etki yapmaktadırlar.

1. Eser miktarda çözünebilen safsızlıklar
2. Orta çözünürlükteki safsızlıklar
3. Yüksek çözünürlükteki inorganik safsızlıklar
4. Organik safsızlıklar

#### **2.3.1. Eser miktarda çözünebilen safsızlıklar**

Demir, titanyum, kalsiyum, krom, manganez, magnezyum, niobium, civa, berilyum, zirkonyum ve nadir toprak elementleri bu katogoriye girer. Genellikle, kalsiyum hariç, bu safsızlıkların Bayer Prosesindeki tek kaynağı boksittir. Çok düşük çözünürlüklerinden dolayı kırmızı çamurla prosesi terk ederler. Demir ve titanyum hariç diğer elementlerin henüz Bayer Prosesinde bir probleme neden oldukları bilinmemektedir. Ancak, proses şartlarına bağlı olarak, çözünürleştirme sırasında çözeltiliye geçen çok küçük miktarları, kontrol filtrasyonu ile çözeltiden uzaklaştırılmazsa alüminyum hidroksit ürünü ile beraber çökerek kontaminasyona neden olurlar. Bu safsızlıklardan en önemlileri, demir, titanyum, ve kalsiyumdur.

### 2.3.1.1. Demir

Demir boksit içerisinde, ağırlıklı olarak hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ve götit ( $\text{FeO.OH}$ ) mineralleri halinde bulunur. Bunların yanında, limonit ( $\text{FeO.OH.2H}_2\text{O}$ ), manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), ilmenit ( $\text{FeO.TiO}_2$ ), nontronit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2.5\text{H}_2\text{O}$ ) ve pirit ( $\text{FeS}_2$ ) mineralleri halinde de bulunabilir.

$\alpha$ - $\text{FeO(OH)}$  formülasyonu ile gösterilen götit, toprak ve diğer düşük sıcaklık ortamlarında yaygın olarak bulunan bir mineraldir. Götüt, genellikle diğer demir minerallerinin hava ortamında bozunması ile oluşmaktadır ve hidrotermal depozitler içerisinde oluşan birincil demir mineralidir. Götüt ortorombik kristal kafesine sahiptir. Farklı şekil ve boyutta rastlansa da temel morfolojisi iğnemsî kristal yapıdadır (Pomies ve ark., 1999; Cornell ve Schwertmann, 2003; Wu, 2012). İğnemsî götüt kristalleri, onlu nanometreden birkaç mikrometre boyutuna kadar değişebilir.

$\text{Al}^{3+}$  iyonu sentetik ve doğal götütte  $\text{Fe}^{3+}$  iyonu ile yer değiştirebilir, çünkü diyaspor ( $\alpha$ - $\text{AlOOH}$ ) ve götüt ( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ) birbirine benzer ortorombik kristal kafeslerine sahiptir. Götüt yapısının alümina fazlarını barındırdığı bu yapıya alüminogötüt denir ve Al-götüt ( $\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ ) ile gösterilir (Hind ve ark., 1999).

Demir mineralleri Bayer Prosesinden çıkan kırmızı çamur atığının da majör katı bileşenleridir. Orijinal boksit içeriğindeki demir minerallerinin tipi ve birbirlerine oranı, kırmızı çamurun çökme karakteristikleri üzerinde önemli rol oynamaktadır (Li ve Rutherford, 1996; Li, 2001). Çizelge 2.1'de farklı demir minerallerini de içeren bazı boksit tiplerinin mineralojik analizi verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Bazı tipik boksitlerin mineralojik analizleri

Bileşik, %	Mineral	Weipa <sup>a</sup>	Gine Boke <sup>b</sup>	Darling Range <sup>c</sup>	Jamaika <sup>d</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Gibsit, $\text{Al(OH)}_3$	46,2	73,1	50,0	65,2
	Böhmit, $\text{AlOOH}$	19,0	2,5	0,5	2,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Götüt/Al-Götüt,	1,8	8,3	17,0	19,7
	$\text{FeOOH} / \text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$	10,7	7,8	12,0	5,0
	Hematit, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ H/G	5,9	0,9	0,7	0,3
$\text{SiO}_2$	Kaolin, $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$	16,0	2,3	0,6	3,0
	Kuvarz, $\text{SiO}_2$	Eser*	0*	11,0	Nd
$\text{TiO}_2$	Anataz, $\text{TiO}_2$	2,0*	1,8	1,6	2,7
	Rutil, $\text{TiO}_2$	0,7*	1,5	0	0,9

<sup>a</sup>McArthur ve Greensill (2006), <sup>b</sup>Suss ve ark. (2010), <sup>c</sup>Anand ve ark. (1991), <sup>d</sup>Kirwan ve ark. (2009)

\*Whittington (1996). Nd=belirtilmemiş.

Alümina endüstrisinde, götitin Bayer Prosesine olumsuz etkileri olduğundan boksitin hematitce zengin olması istenir. Boksitte götit/Al-götitin olması, özellikle kırmızı çamura geçtiği durumda çamurun çökme hızını yavaşlatır, alümina verimini düşürür, ekstra kostik soda kaybına neden olur ve alümina ürün kalitesini düşürür.

### **2.3.1.1.1. Kırmızı çamurun çökme hızını yavaşlatması**

Birçok çalışmanın sonucu göstermiştir ki, boksitteki demir oksit minerallerinin kırmızı çamur çökme hızı üzerinde çok belirgin etkileri vardır ve götit ve Al-götit minerallerinin varlığı, çökme hızındaki yavaşlamanın en temel nedenidir (Orban ve ark., 1973; Davis, 1973; Parekh ve Goldberger, 1976; Ostap, 1984; Grubbs ve ark., 1980; Li ve Rutherford, 1996). Bunlara uyumlu olarak Solymar ve ark. (1992), çözünürleştirme sıcaklığının artırılarak Al-götitin hematite dönüşümü teşvik edilerek daha hızlı çökme hızlarına ulaşabileceğini ileri sürmüştür.

Boksitin mineralojik, kimyasal ve fiziksel karakteristikleri, özellikle spesifik yüzey alanı ve spesifik gravitesi, kırmızı çamurun çökme davranışlarını belirgin şekilde etkilemektedir. Genellikle boksitte, daha geniş spesifik yüzey alanlarına sahip demir mineralleri, kırmızı çamurda daha düşük çökme hızı vermektedir. Orban ve ark. (1973), kırmızı çamur çökme hızının, çamurdaki partiküllerin yüzey alanı ile ilişkili olduğunu belirtmiştir. Geniş yüzey alanına sahip demir mineralleri düşük çökme hızı vermektedir. Örneğin, demir minerallerinin yüzey alanını ( $m^2/g$ ) şu şekilde sıralayabiliriz; Al-götit > götit > hematit. Buna göre çökme hızları da bu sıralamanın tersi gibidir.

Kırmızı çamurun çökmesini aynı zamanda bileşenlerinin spesifik gravitesi de etkilemektedir.  $4.9-5.26 g/cm^3$  gibi yüksek spesifik graviteye sahip hematit daha hızlı çökerken, sırasıyla  $3.3-4.3 g/cm^3$  ve  $3.2 g/cm^3$  spesifik graviteye sahip götit ve Al-götit daha yavaş çökmektedir. Li ve Rutherford (1996), Brezilya boksitleri üzerinde yaptıkları araştırmada mineralojik ve kimyasal kompozisyonun getirdiği spesifik gravitenin, kırmızı çamurun çökme davranışlarında çok önemli rol oynadığını göstermişlerdir. Vergheze (1988), % 18-25  $Fe_2O_3$  içeren Jamaika boksitinin ağırlıklı olarak götit içerdiğini ve  $50 \text{ \AA}$ 'e kadar küçük partikülleri çöktürmek için çok büyük ebatlarda çöktürme ve yıkama ekipmanlarına ihtiyaç duyulduğunu, aynı zamanda yüksek miktarda flokulant tüketimi gerektirdiğini bildirmiştir. Öte yandan Amazon ve

Sierra Leona boksitlerinin belirgin miktarda hematit minerali içerdiğini ve elde edilen çamurların seyreltme ünitesi sonrasında direkt filtrelenebilir olduğunu belirtmiştir.

#### **2.3.1.1.2. Alümina çözünürlük verimine etkisi**

Al-götit kavramı esasında diyaspor-götit katı karışımıdır (Wolska ve Schwertmann, 1993; Blanch ve ark., 2008). Al-götit yapısı içerisindeki alümina, düşük sıcaklıktaki (~150 °C) Bayer teknolojisinde çözünmemekte ve dolayısı ile alümina verimini düşürmektedir. Al-götit yapısındaki alüminayı kazanabilmek için yapılan çalışmalar, götit yapısının yüksek sıcaklık altında (~250 °C) hematit ya da magnetit yapısına dönüşümü sağlanmadıkça alüminanın ekstrakte edilemeyeceğini göstermiştir (Crombie ve ark., 1973; Garing ve ark., 1980; Murray ve ark., 2009). Suss ve Maltz (1992) tarafından yapılan araştırmalarda ise, götit kafesi içerisindeki Al yer değiştirmesinin % 18-20 mol'den yüksek olduğu durumlarda 105-120 °C arasında alüminanın bir kısmının çözündürülebildiği belirtilmiştir. Ancak bu bulguyla ilgili çok detay verilmemiştir. Her şeye rağmen, Al-götit içeren boksitlerin daha verimli çözündürülebilmeleri için yüksek reaksiyon sıcaklığı ve/veya katalizör etkisi yaparak götitin hematite dönüşümünü sağlayacak katkılar gereklidir. Genelde 250 °C reaksiyon sıcaklığı veya sisteme kireç ilavesi ile götitin kafes yapısı içerisine hapsedilmiş alüminanın kazanıldığı ve çıkan kırmızı çamurun daha iyi çökme karakteristiği gösterdiği bilinmektedir.

#### **2.3.1.1.3. Ekstra kostik soda ve alümina kayıpları**

Kırmızı çamur çöktürme ve yıkama ünitesinde, götit içeren kırmızı çamur, yüksek oranda şişme ve düşük sıkıştırılabilirlik özelliğinden dolayı, ekstra kostik ve alümina kayıplarına neden olur (Suss ve ark., 2010).

#### **2.3.1.1.4. Alümina ürününün kalitesinde düşüş**

İnce Al-götit, kırmızı çamur tikinerlerinde çökmeden hava kabarcıkları ile üst akımda yüzerek kontrol filtrelerinde büyük zorluklara neden olur ve hatta buradan da

geçerek alüminyum hidroksit ve alümina ürünlerinde safsızlıklar olarak ortaya çıkar (Suss ve ark.,2010). Bunun yanında, demir içeriği düşük boksit ve 200 °C'yi aşan çözünürleştirme sıcaklığı kullanımı da, kolloidal demir oluşumuna meyleden şartlardır. Çözeltilinin kırmızı çamur veya kum yatağı içerisinden geçirilmesi ile kolloidal demir miktarı azaltılabilir (Pearson, 1955). Kontrol filtrasyonu ile uzaklaştırılmayarak çözeltide kalan bu kolloidal demir, alüminyum hidroksit ile beraber çökerek ürünün kirlenmesine neden olur. Bu kirlilik % 0.035 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri ve hatta daha üzerine de çıkabilir (Verghese, 1988).

### 2.3.1.1.5. Negatif etkileri elimine edici stratejiler: dönüştürme

Alümina endüstrisinde, kırmızı çamurun stoklanması ve yönetimi en zorlu problemlerden bir tanesidir. Şimdiye kadar, pH'ı düşürmek için asit ile yıkama, çamurun çökme hızını artırmak için flogülasyon, santrifüj ya da elektro-kinetik tekniklerle susuzlandırma işlemi gibi bir çok yaygın teknik üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Ancak, bu metotların bazıları efektif sonuç vermezken bazıları da efektif sonuç alınmasına rağmen maliyetleri fazladır. Bu problem ile mücadele etmenin en efektif yollarından bir tanesi çözünürleştirme sırasında götit ya da Al-götit yapısının hematite dönüştürülmesidir.

Al-götitin Bayer Prosesi üzerine getirdiği negatif etkiyi tersine çevirerek, hematit dönüşümü sayesinde daha iyi bir performans sağlayabilmek için bu yapıların dönüşümünün sağlanması çok arzu edilen bir durumdur. Al-götitin hematite dönüşümü sağlanarak, sadece alümina içeriğinin ekstrakte edilebilmesi değil aynı zamanda çökme özellikleri Bayer Prosesi tarafından kabul edilen kırmızı çamur üretilebilmesi mümkündür (Crombie ve ark., 1973). Dahası bu sayede alümina ve kostik kayıpları da azaltılmış olur.

Götit ya da Al-götit yapılarının hematite dönüşümünü sağlayacak termal ve hidrotermal olmak üzere iki temel metot vardır (Murray ve ark., 2009).

*Termal dönüşüm:* Katı formdaki götit/Al-götit yapılarında faz dönüşümü normalde ısıtma ya da mekanik öğütme ile oluşur (Diamandescu ve ark., 1993; Wolska ve ark., 1994; González ve ark., 2000; Ruan ve ark., 2001). Ya ısıtma ya da kimyasal muamele sonucu artan sıcaklık götit/Al-götit yapısının dehidrasyonuna neden olur.

Dehidrasyon dönüşümü topotaktiktir, yani son kristal kafes yapısı orijinal yapıya benzemektedir (González ve ark., 2000). Götite ya da Al-götitin hematite dehidrasyonu aşağıdaki reaksiyonlarla tanımlanır (Cornell ve Schwertmann, 2000; Atasoy, 2005; Walter ve ark., 2001; Sudakar ve ark., 2004b):

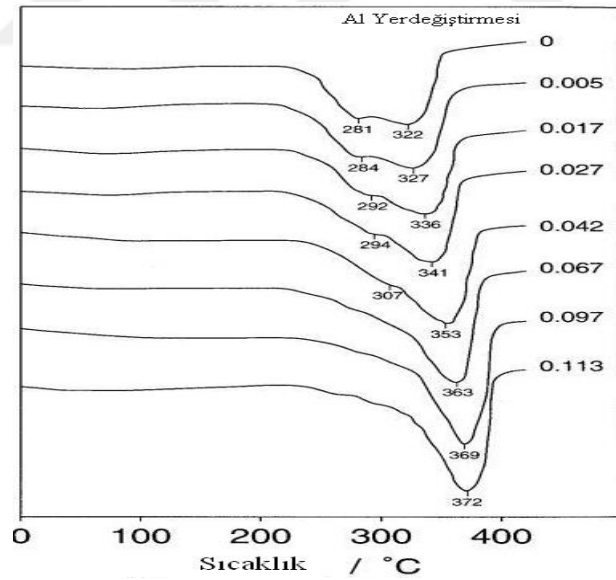
Götite dehidrasyonu:



Al-götite dehidrasyonu:



Schulze ve Schwertmann (1984), yaptıkları çalışmada, götite kafesi içerisinde Al ile Fe'nin % 14 mole kadar yer değiştirmesi ile dönüşümün sıcaklık aralığı da 280 °C'den 360 °C'lere çıktığı görülmüştür (Şekil 2.6).

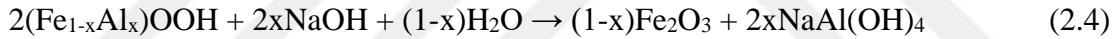


Şekil 2.6. Götite, kafes yapısında Al yer değiştirmesine göre DTA eğrileri, Al/(Al+Fe). (Schulze ve Schwertmann, 1984)

Termal dönüşüm prosesinde sıcaklık 800 °C'yi geçmediği müddetçe ısı ile muamele edilen götitten elde edilen hematitin morfolojisi ciddi anlamda modifiye

edilememektedir. Bu nedenle Bayer Prosesindeki götitin morfolojisinden kaynaklı çökme problemlerinin termal dönüşüm işlemi sonrası kolaylıkla çözünebileceği olasılık dışı görünmektedir. Buna ilaveten, termal dönüşüm demek, Bayer Prosesinden bağımsız gerçekleştirilecek operasyon için gerekli ekstra enerji ve ekipman demektir. 350 ila 800 °C arasında değişebilecek yüksek işletme sıcaklığı ciddi bir enerji tüketim prosesi olacaktır. Bu nedenle, götitin hematite dönüşümünün termal olarak yapılması, Bayer Prosesindeki götitle ilgili problemlere tam bir çözüm sağlamayacaktır, fakat boksit ve kırmızı çamurun ön işleminden geçirilmesi sağlanarak Bayer çözeltisinden demirin uzaklaştırılması sağlanabilir (Murray ve ark., 2009).

*Hidrotermal dönüşüm:* Götitin kostik soda ya da sodyum alüminat çözeltilerinde hematite hidrotermal dönüşümünün sağlanması, götitin Bayer Prosesindeki olumsuz etkilerini elimine edecek en efektif yol olduğuna inanılmaktadır. Daha önemlisi, bu hidrotermal dönüşümün Bayer çözünürleştirme basamağında reaksiyon ortamı için gerekli şartlar yakalandığından ötürü uygulanabilir olmasıdır. Bu avantajdan dolayı ekstra enerji tüketimine ve ekipmanlara ihtiyaç yoktur. Al-götitin hematite hidrotermal dönüşümü aşağıdaki reaksiyonla tanımlanır:



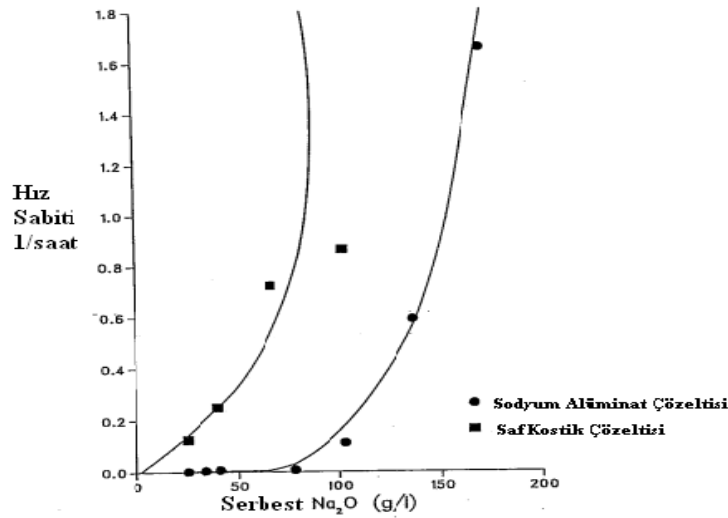
Reaksiyondan görüleceği üzere, Al-götit, çözünürleştirme sırasında kostik çözeltisi ile reaksiyona girerek hematit oluştururken aynı zamanda götit kafesi içerisinde hapsedilmiş alüminyum da açığa çıkarılmakta ve çözelti fazına alınmaktadır. Sonuç olarak, hem götitten kaynaklı çökme problemlerinin önüne geçilmekte hem de alüminyum kazanımı sağlanmaktadır.

DeneySEL bulgular, sıcaklığın hidrotermal dönüşümde belirgin rol oynadığını göstermektedir. Bayer Prosesinde çözünürleştirme sıcaklığı, bokstiteki alümina türüne bağlı olarak 145 ila 270 °C arasında değişmektedir. Gibsit, normalde nispeten daha düşük çözünürleştirme sıcaklığı (~150 °C) gerektirirken, böhmit daha yüksek sıcaklıkları tercih etmektedir (~250 °C). Diyasporun çözünürlüğü için ise daha yüksek sıcaklıklara (>250 °C) ihtiyaç vardır. Verilen bu geniş sıcaklık aralığına rağmen, götitin hematite dönüşümü beklenilmedik şekilde 190 °C sıcaklık altında gerçekleşmemektedir. Li (1998), yaptığı çalışmada, ne hematit, ne götit ve ne de Al-götitin düşük sıcaklıktaki

(135–143 °C) çözünürleştirme sırasında etkileşime girmediği sonucunu çıkarmıştır. Basu (1983) ise, hematitin, Bayer çözeltilinde 175 °C üzerindeki çözünürleştirme sıcaklığında oluşmaya başladığını belirtmiş ve benzer olarak Suss ve Maltz'da (1992) 190 °C'nin üzerinde dönüşüm başladığını bildirmişlerdir.

Li'nin (1998) yaptığı çalışmada kostik çözeltili içerisinde götitin hematite dönüşümünün sağlanması için 220 ila 250 °C arasında sıcaklık gerektiği vurgulanmıştır. Bu hidrotermal dönüşüm için değişik kaynaklarda az farklılıklar olmakla beraber 225 ila 275 °C arası sıcaklık zonu ideal gösterilmekte ve pratikte 230–250 °C'nin uygulanabilir olduğu tavsiye edilmektedir (Crombie ve ark., 1973; Garing ve ark., 1980; Brown ve Tremblay, 1974; Murray ve ark., 2009; Li, 2001).

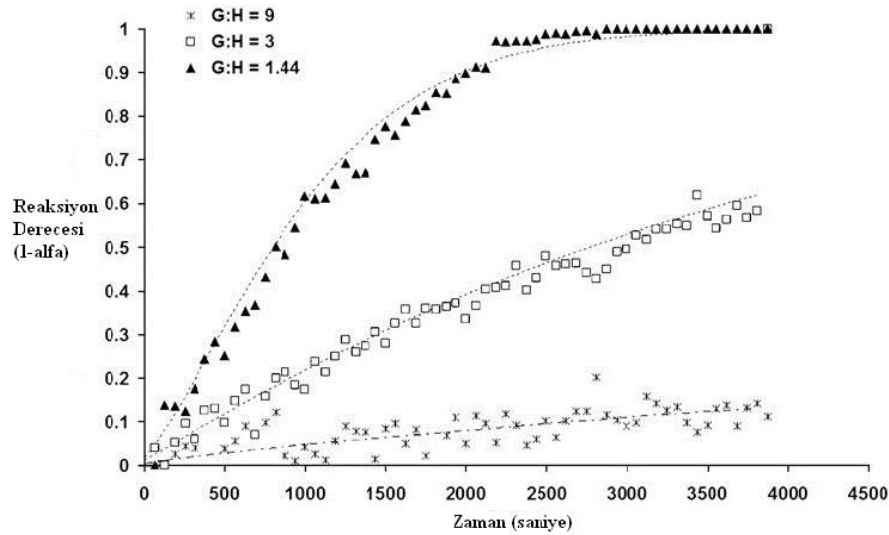
Kostik soda konsantrasyonu, götitin dönüşümü ve hematitin kristalizasyonu için eşitlik 2.4'de de açıkça görüldüğü üzere çok kuvvetli bir itici güçtür. Yüksek kostik konsantrasyonu, daha hızlı bir dönüşüm hızı vermektedir (Murray ve ark., 2009). Basu (1983), hem saf kostik hem de sodyum alüminat çözeltilerinde, serbest kostik konsantrasyonunun götitin hematite dönüşümü üzerindeki etkilerini incelemiştir (Şekil 2.7) ve dönüşüm hızının serbest kostik konsantrasyonu ile arttığını bulmuştur. Murray ve ark.'nın (2009) yaptığı çalışmada kostik soda konsantrasyonunun 2.83 M NaOH'dan 4.53 M çıkılması ile k, hız sabitinin  $5.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  değerinden  $1.63 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  değerine yükseldiği saptanmıştır.



Şekil 2.7. Serbest soda konsantrasyonuna karşı reaksiyon hızının değişimi (Basu, 1983).

Kostik çözeltilisindeki alüminanın varlığı hidrotermal dönüşüm hızını etkilemektedir. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi, Bayer çözeltilisindeki reaksiyon hızı, saf kostik çözeltilisindeki hızdan uzak ara yavaştır.

Hematit aşısı kullanmak, götitin hematite dönüşümünü etkileyen kritik faktörlerden birisidir (Crombie ve ark., 1973; Brown ve Tremblay, 1974; Murray ve ark., 2009). Şekil 2.8, aşısı etkisinin götit/hematit oranına (G/H) etkisini göstermektedir (Murray ve ark., 2009). Hematit aşısının yapılarak elde edilen 1.44 G/H oranı, diğer iki yüksek orana göre daha iyi bir dönüşüm olduğunu göstermektedir. Brown ve ark. (1974)’da % 2-5 hematit aşısının faydalı olduğu sonucunu çıkarmıştır. Aşısı olarak hematit eklenmesinin, reaksiyon sırasında çözülmüş demirin büyüyeceği mevcut yüzey alanını artırdığı ve tekrar kristallenme hızını iyileştirdiği için dönüşüm hızını artırdığı belirtilmiştir (Brown ve Tremblay, 1974; Crombie ve ark., 1973).



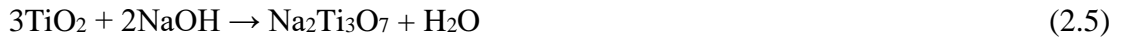
**Şekil 2.8.** Hematit aşısı ilavesinin götitin hematite hidrotermal dönüşümünde etkisi. Çözünürleştirme sıcaklığı = 250 °C, basınç = 42 bar, NaOH = 3.77 M, Al(OH)<sub>3</sub> = 2.65 M ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 0.24 M. (Murray ve ark., 2009).

Boksitte bulunan anataz (TiO<sub>2</sub>), inhibitör etkisi göstererek götitin hematite dönüşümünü olumsuz şekilde etkilemektedir. Anataz varlığında, 250 °C çözünürleştirme sıcaklığında hatta hematit aşısı ilavesi koşullarında dahi dönüşüm gözlenmemektedir (Murray ve ark., 2009). Anatazın bu olumsuz etkisinin 180 °C üzerindeki sıcaklıklarda rol oynadığına inanılmaktadır (Crocker ve ark., 2006; Crocker ve ark., 2009). Brown ve Tremblay (1974) çalışmalarında, anatazın 260 °C’de sodyum

alüminat çözeltilisinde götitin hematite dönüşümünü belirgin şekilde azalttığını belirtmişlerdir. Anataz ilavesi, götitin çözünürlük reaksiyonuna girişim yaparak, hematite dönüşümünü engellemektedir (Murray ve ark., 2009). Anatazın bu inhibitör etkisinin çözünürleştirme sırasında amorf ya da zayıf kristal formunda oluşan sodyum titanat yapısından kaynaklandığına inanılmaktadır (Malts, 1991; Croker ve ark., 2006; Xu ve ark., 2010). Farklı çözünürleştirme şartlarının bir sonucu olarak NaHTiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> gibi değişik formlarda sodyum titanat oluşmaktadır (Malts, 1991; Croker ve ark., 2006). Sodyum titanat, götit ve böhmit gibi minerallerin yüzeyinde koruyucu bir film oluşturarak ya da yüzeyine adsorplanarak, düşük alümina çözünürleştirme verimine veya götitin hematite dönüşümün zayıflamasına sebep olur.

### 2.3.1.2. Titanyum

Titanyum boksit içerisinde, rutil (TiO<sub>2</sub>), anataz (TiO<sub>2</sub>) ve ilmenit (FeO.TiO<sub>2</sub>) mineralleri halinde bulunabilir. Titanyum mineralleri düşük çözünürleştirme sıcaklıklarında reaksiyona girmezken, yüksek sıcaklık ve kostik konsantrasyonu gerektiren çözünürleştirme şartlarında özellikle anatazın bir kısmı sodyum hidroksit ile reaksiyona girerek sodyum titanat oluşturur.

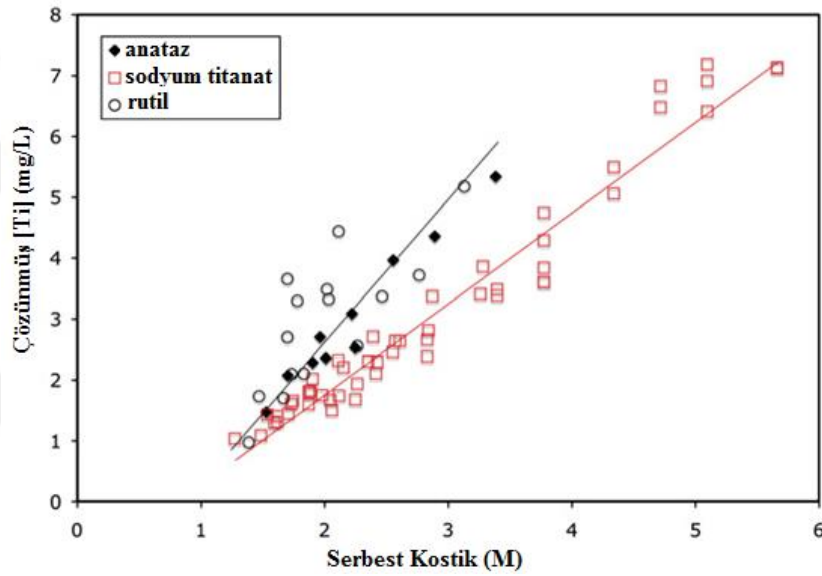


Bu reaksiyon kostik kayıplarına neden olduğu için proste istenmez. Titanyum safsızlığının büyük kısmı kırmızı çamurla birlikte prosesi terk eder. Ancak kırmızı çamur çöktürme prosesi sonrası çözeltide kalan miligram mertebesindeki titanyum partikülleri kontrol filtrasyonu sırasında çözelti tarafına kaçırılabilir ve böylece ürün kirliliğine sebep olur.

Titanyum içeren minerallerin böhmitin yüksek sıcaklıktaki ekstraksiyonunu yavaşlattığı bildirilmiştir (Authier-Martin ve ark., 2001; Malts ve ark., 1985; Prakash ve Horvath, 1979). Titanyum fazlarından anataz çözünürlük üzerinde belirgin etki yapmaktadır. Yüksek sıcaklıkta, titanyum NaOH ile reaksiyona girerek böhmit partiküllerinin üzerine kaplanan jelatinimsi bir film oluşturan sodyum titanat yapılarını oluşturmaktadır, bu yapıda çözünürlüğü olumsuz etkilemektedir (Loan ve ark.,

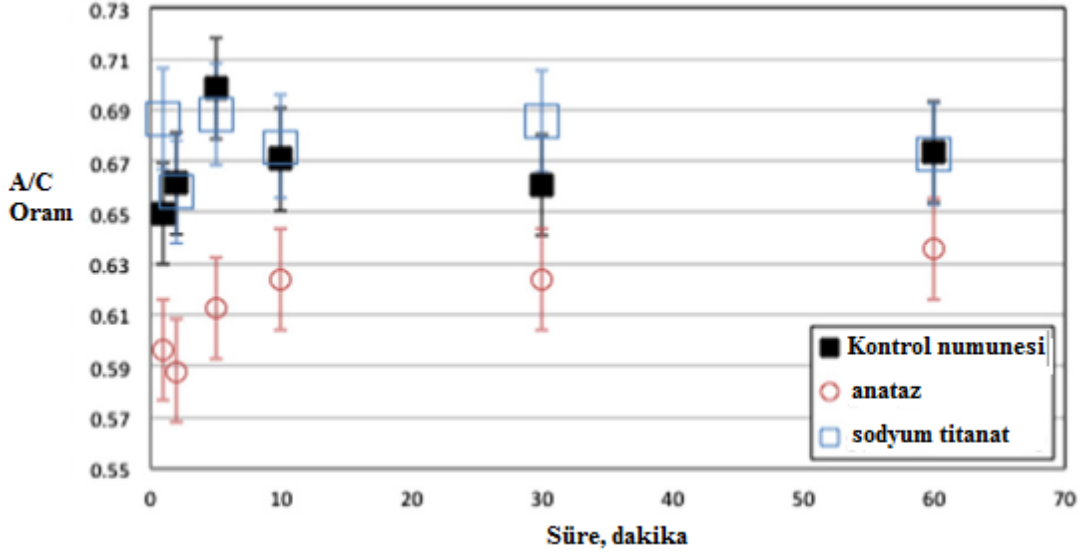
2005;Whittington, 1996). Whittington (1996), sodyum titanatın düşük sıcaklıktaki çözünürlük sırasında ekstraksiyona olumsuz bir etkisinin olmadığını ve anatazın ~180 °C'ye kadar kostikle reaksiyona girmediğini bu nedenle de gibsitin ekstraksiyonunu etkilemediğinin bildirmiştir. Ancak, Dudek ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada anatazın 90 °C sıcaklıkta dahi böhmit çözünürlüğü üzerine etkisinin olduğunu belirtmiştir.

Chester ve ark. (2009), anataz ve rutilin alüminat iyonlarının varlığında, 90 °C sıcaklıkta 24 saat sonunda aynı çözünürlük derecesine ulaşırken, sodyum titanatın çözünürlüğünün düşük kaldığını belirtmiştir. Bu mineralin çözünürlüğünün serbest kostik konsantrasyonuna bağlılığı Şekil 2.9 ve Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

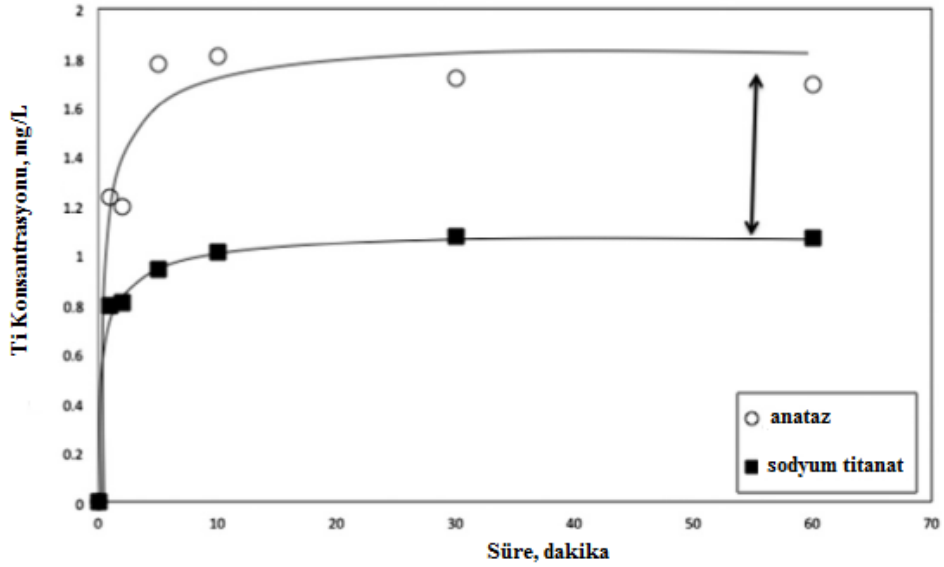


Şekil 2.9. Rutil, anataz ve sodyum titanat bileşiklerinin serbest kostik konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak çözünme davranışları





Şekil 2.11. Saf böhmit, böhmit + anataz ve böhmit + sodyum titanat kullanıldığı durumlarda böhmitin kostik içerisindeki çözünürlüğünün tespiti için çözeltilerden A/C değerleri.

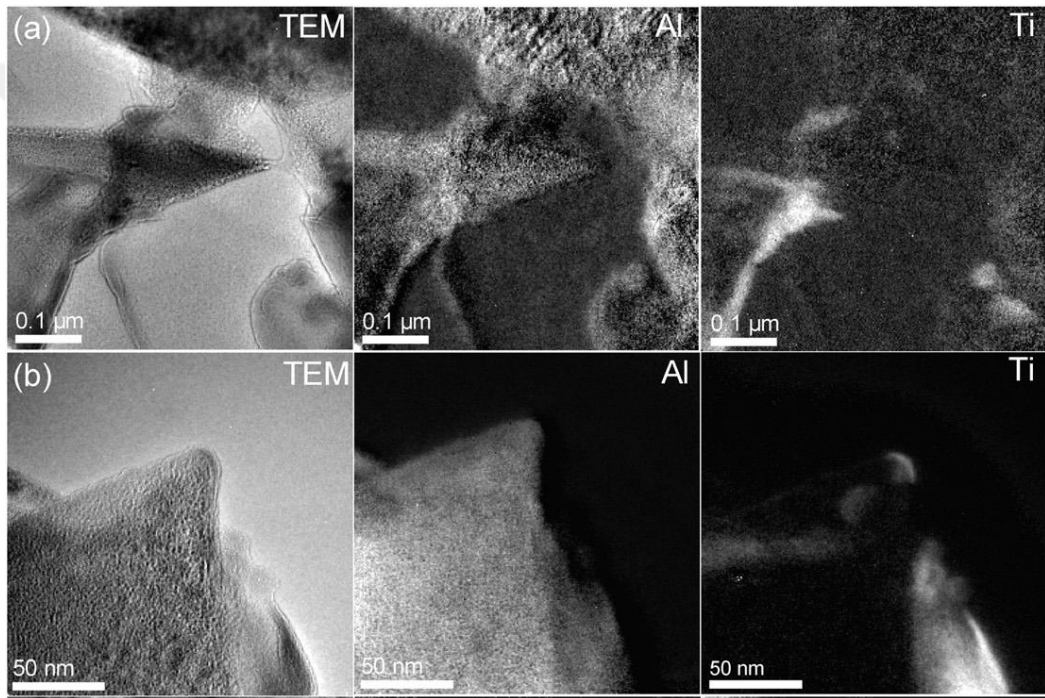


Şekil 2.12. Böhmit çözünürlüğü sırasında anataz ve sodyum titanat bileşiklerinin çözünürlüğü

Şekil 2.12'e göre sodyum titanatın çözünürlüğü anatazdan daha düşüktür. Anatazın böhmit çözünürlüğünü engellediği hipotezine göre, anataz çözelti içerisinde titanat olarak çözünmekte, akabinde böhmit yüzeyine sodyum titanat olarak tekrar çökerek, böhmitin çözelti ile temasını kesmekte dolayısı ile böhmitin daha fazla çözünmesini engellemektedir. Anatazın çözeltideki denge çözünürlüğü sodyum titanattan daha fazladır (Chester ve ark., 2009). Anatazın çözünmesi ile sıvı faza geçen titanat, sodyum titanatın denge çözünürlüğünün düşüklüğü nedeniyle aradaki fark

kadarı böhmit yüzeyine çökmektedir. Böhmitle beraber sisteme giren mineralin sodyum titanat olduğu durumda ise, sodyum titanat sadece denge çözünürlüğüne kadar çözünmekte ve böhmit yüzeyine herhangi bir çökme gerçekleşmemektedir.

Şekil 2.13’de böhmitin anataz varlığında 60 dakika çözünürlüğü sonrasında elde edilen katı fazdaki alüminyum ve titanyum dağılımını göstermektedir. Şekil 2.13’in a ve b resimlerinde titanyumun böhmit partikülleri kenarlarında kümeleştiğini görülmektedir (Ireland ve ark., 2014). Resimlerdeki bulgular sodyum titanat yapısının böhmit yüzeyini kapladığını doğrulamaktadır. Bu nedenle böhmitin çözünürlüğü 250 °C’de anataz, alüminyum ekstraksiyonunu sınırlandırmaktadır.

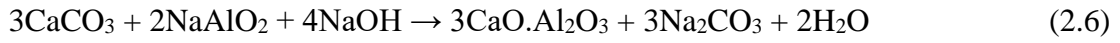


Şekil 2.13. Çözünürlüştürme sonrası atık böhmit partikülleri üzerindeki alüminyum ve titanyum dağılımlarını gösteren TEM resimleri (Ireland ve ark., 2014).

### 2.3.1.3. Kalsiyum

Kalsiyum, Bayer Prosesine boksitin yanında fosfor kontrolü ve kostifikasyon amaçlı ve kontrol filtresi ön kaplama malzemesi olarak girer. Kalsiyum boksit içerisinde, kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), apatit [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ ] ve dolomit ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ) mineralleri halinde bulunabilir. Genellikle kireçtaşı (kalsit) olarak bulunan kalsiyum, Bayer

çözeltisi ile reaksiyona girerek kalsiyum alüminat ve sodyum karbonat yapıları oluşturarak alümina ve kostik kayıplarına neden olur (Xu, 1991).



Bayer çözeltisinde kalsiyumun çözünürlüğü 15 g/L mertebesinde olup kostik konsantrasyonundan ve çözeltinin sodyum karbonat içeriğinden etkilenmektedir. Yüksek kostik konsantrasyonu çözünürlüğünü düşürmektedir. Çözeltideki kalsiyum seviyesinin yüksekliği ve kontrol filtrasyonunda kaplama olarak kullanılan katı kirecin çözelti tarafına kaçması ürün kirliliğine neden olur.

Çözeltideki kalsiyum, alüminat çözeltisini stabilize eder ve çözünürleştirme sonrası ve kırmızı çamur devresinde gipsit oluşumunu minimize eder (Rousseaux ve ark., 2006). Ancak dekompozisyon verimini (çözelti verimliliğini) düşürür. Aynı zamanda, alüminyum hidroksit çöktürme prosesinde ince tane oluşumunun azaltılmasında faydalı olduğu bilinmektedir.

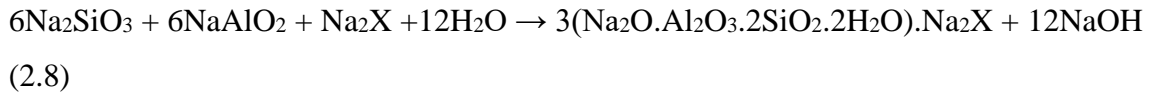
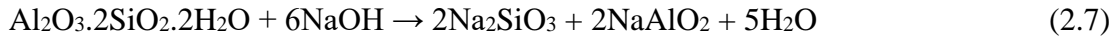
### **2.3.2. Orta çözünürlükteki safsızlıklar**

Silika, fosfor, vanadyum, arsenik ve çinko gibi bu safsızlıklar hem proseste problemlere neden olmakta hem de ürün kirliliği yapmaktadır. Florürde bu gruba dahil edilebilir. Bu safsızlıkların ana kaynağı boksit omakla beraber, bunların çözeltideki konsantrasyonlarının takip edilmesi gerekir.

#### **2.3.2.1. Silika**

Silika boksit içerisinde, kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve halloysit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) gibi kil mineralleri şeklinde ya da kuvarz ( $\text{SiO}_2$ ) ve tridimit ( $\text{SiO}_2$ ) halinde bulunabilir. Kil mineralleri Bayer çözeltisinde düşük sıcaklıklarda çoğunlukla çözünürken, kuvarz ve tridimit 180 °C'nin altındaki sıcaklıklarda reaksiyona girmemektedir (Wittington ve ark., 1998). Çözünmüş silika çözeltideki alümina ve soda ile reaksiyona girerek desilikasyon ürünleri (DSP) oluşturarak çökmektedir. Dolayısı ile silika hem kostik hem de alümina kaybına neden olan masraflı bir safsızlıktır.

Desilikasyon reaksiyonu iki aşamalı bir reaksiyondur, öncelikle kil minerali kostik ile reaksiyona girerek sodyum silikat ve sodyum alüminat oluşturmakta, ardından bu iki bileşik kostikli ortamda tekrar reaksiyona girerek çökelek halinde sodyum alümino silikat (DSP) türevleri oluşturur. İlk reaksiyon hızlı, ikinci reaksiyon ise yavaş olduğundan desilikasyon reaksiyonu için belirleyici basamak 2.8 reaksiyonudur.



Silikanın proste yarattığı problemler sadece kimyasal kayıplarla sınırlı değildir. Silikanın çözünmesi nispeten hızlı iken, DSP ürününün çökmesi yavaştır. Ulaşılan desilikasyon veriminin derecesi sıcaklık ve süreye bağlıdır ve genellikle denge seviyesine ulaşamaz. Sonuç olarak silika, alüminyum hidroksit çöktürme prosesi sırasında ve zayıf çözeltinin ısıtılması sırasında eşanjör boru yüzeylerinde çökmeye devam eder. Dolayısı ile, konsantrasyona bağlı olarak üründe kirliliğe ve eşanjör boru yüzeylerde kabuklaşmadan kaynaklı enerji ve kabuk temizleme giderlerine sebep olmaktadır (Barnes ve ark., 1999).

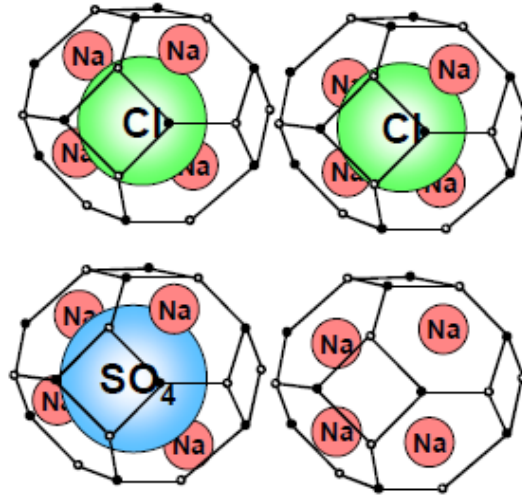
Düşük çözünürleştirme sıcaklığında (~150 °C) çalışılan fabrikalarda ağırlıklı olarak tek tip, hidroksisodalit (HS) formunda DSP oluşmaktadır. Ancak yüksek çözünürlük sıcaklığında (~250 °C) hidroksisodalitin yanında kankrinit yapıları oluşabilmektedir. Aşağıda rastlanan temel DSP fazları tanımlanmıştır.

### 2.3.2.1.1. Hidroksisodalit (HS)

Sodalitin temel gösterimi  $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot m\text{Na}_2\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  şeklinde olup,  $\text{X}=\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, 2\text{Cl}^-, 2\text{F}^-, 2\text{Al}(\text{OH})_4^-$  veya  $2\text{OH}^-$ ,  $0 \leq m \leq 1$  ve  $n \leq 8$ 'dir.

Sodalitin kristal yapısı,  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  tetrahedra yapılarının değişimli üç boyutlu ağ örgüsünden oluşmaktadır. Hidrotermal olarak üretilen zeolitler için Lowenstein kuralına göre (Catlow ve ark., 1996) kafes yapısındaki Al:Si oranı  $\leq 1$ 'dir. İdeal sodalit yapısı için ise bu oran X-Ray Difraktometresi (XRD) sonuçlarından (Hassan, 1983) 1 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda ideal sodalitte  $\text{X}=2\text{Cl}^-$ ,  $m=1$  ve  $n=0$ 'dir. Tam

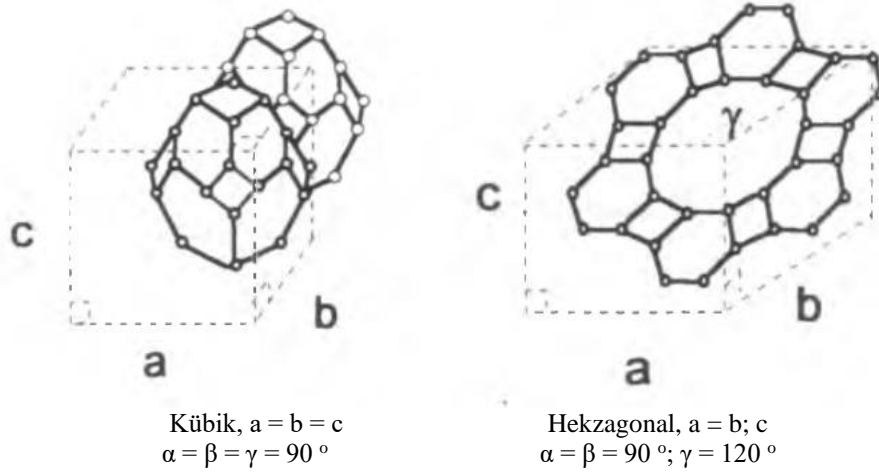
doluluk durumunda ( $m=1$ ), iyon yükü balansını sağlamak için her kafes için toplamda dört sodyum iyonu ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=4:6$ ) ve tek değerlikli anyona (örneğin  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ) gerek vardır. Ya da her ikinci kafes içinde bir adet çift değerlikli anyon (örneğin  $\text{X}=\text{SO}_4^{2-}$ ) gereklidir. Şekil 2.14’de DSP’nin tam doluluk hali verilmiştir. Kafes boyutları kafes yapısında hangi iyonun tutulacağı ve bağlanacağı seçimini sınırlamaktadır. X iyonunun  $\text{OH}^-$  olduğu durumda yapı, hidroksisodalit,  $\text{SO}_4^{2-}$  olduğunda ise nosalit adını almaktadır. X iyonu aynı zamanda  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  iyonları da olabilmektedir.



Şekil 2.14. Sodalit tipi DSP'nin klorür ve sülfat iyonlarıyla tam dolu görüntüsü

### 2.3.2.1.2. Kankrinit (CAN)

Kankrinit ve sodalit yapısal olarak birbirine benzemekle beraber her ikisinde sodalit kafes yapısına sahiptir. Ancak, farklı kristal sistemleri vardır, sodalit kübik hücre yapısına sahipken, kankrinit hekzagonal hücre yapısına sahiptir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Kübik ve hekzagonal hücre yapılarının şematik gösterimi

Kanal oluşumları ve sodalite göre bireysel yapısal kafeslerinin daha küçük olması nedeniyle, kafes yapısına katılan iyonların dağılımı farklılık göstermektedir. Kankrinit oluşumunu teşvik eden ve genellikle kafes yapısına bağlanan temel iyon karbonattır. Sodalitin aksine, alüminosilikat yapısı içerisinde kalsiyum, sodyum ile yer değiştirebilir. Farklı sodyum/kalsiyum oranı olan kankrinit türleri olmakla beraber bunların katı hal çözeltisi oluşturup oluşturmadıkları henüz bilinmemektedir. Sodyum kankrinit (Na-CAN) ile kalsiyum kankrinitin (Ca-CAN) ideal formülleri sırasıyla  $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0-2\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{NaOH}$  ve  $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0-2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{CaCO}_3$  şeklindedir.

Sodyum karbonat, sülfat, klorür ve florür, Bayer çözeltisinde alümina çözünürlüğünü etkileyecek, yoğunluk ve vizkozite artışına sebep olarak çözelti verimliliğini düşürecek yeterli konsantrasyonlara ulaşabilen çok sık rastlanan inorganik safsızlıklardır. Bu safsızlıkların her biri DSP kafes yapısına alınarak, Bayer çözeltisinden uzaklaştırılabilir. Örneğin sodyum sülfatın % 75'i bu şekilde elimine edilebilir. Özellikle çözeltideki sülfat, karbonat ve klorür gibi safsızlıklar DSP yapısını belirler. Riley ve ark.'nın (1999) gibsitik boksitler üzerinde yaptıkları deneyde, DSP yapısındaki toplam soda:silika mol oranının ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ) çözelti kompozisyonundan bağımsız olduğu görülmüştür. Ancak teorik olarak tüm DSP kafesinin tam  $\text{Na}_2\text{O}$  ile dolu olduğu durumda  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  oranı 0.666 olması gerekirken, çözünürlüştürme şartlarında 0.67 oranına karşı ön desilikasyon şartlarında 0.65 değeri bulunmuştur. Yine

deneyleer sırasında DSP'ye florür (F<sup>-</sup>) katılımı saptanamamıştır, aynı zamanda çözeltildeki florür konsantrasyonu değişimi DSP yapısında bir değişime neden olmamaktadır. Benzer olarak DSP'ye hidroksit (OH<sup>-</sup>) katılımı ölçülememiştir. DSP'ye karbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ve klorür (Cl<sup>-</sup>) katılımları, kendi konsantrasyon değişimlerinden çok çözeltildeki sülfat konsantrasyonu değişimlerinden çok etkilenmektedir. Ön desilikasyon şartlarında klorür katılımı çözünürleştirme şartlarındakine göre daha azdır. Karbonat katılımı ön desilikasyon şartlarında çözünürleştirme şartlarına kıyasla DSP oluşumundan bağımsızdır. Ön desilikasyon sırasında oluşan DSP'ler çözünürleştirme sırasında da yapısına koruyucu gözükmektedir. DSP'ye sülfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) katılımı dominedir. Ön desilikasyon ya da ön desilikasyon ardından çözünürleştirme şartlarında elde edilen DSP'ler, sadece çözünürleştirme işlemi sonucu elde edilen DSP'lere göre daha fazla klorür ve daha az sülfat katılımına maruz kalmaktadır. DSP'ye alüminat [Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>] katılımı çözünürleştirme şartlarında daha fazladır.

Genellikle, boksitin yüksek silika içermesi iyi bir desilikasyon verimi verir ve çözelti safsızlıklarının kontrolünde yardımcı olur ancak yüksek miktarlarda kostik tüketimine sebep olur. Düşük silikalı boksit kullanımında ise düşük kostik tüketimi gerçekleşmesine rağmen çözelti safsızlıkları proseste problem yaratabilir. Düşük silika içeren boksitler genellikle, ilave maliyet getiren bir ön desilikasyon ya da son desilikasyon ünitesi varlığında işlenebilirler.

Sodalit ve kankrinit gibi DSP ürünleri net kostik kayıplarına sebep olarak kırmızı çamurla beraber prosesi terk eder. Baksa ve ark., (1986) % 13-15 üzerinde kaolin içeren boksitlerden üretilen alüminanın üretim maliyetinin % 20'sini kostik tüketiminden kaynaklandığını bildirmişlerdir. Yüksek kaolin içerikli boksitlerin ekonomik olarak işlenebilmesi için birçok çalışma yapılmaktadır. Kaolin yaygın olarak kırma ve öğütme sonrası ince fraksiyonlara ayrılan boksitin yıkanması ile uzaklaştırılmaya çalışılmaktadır. Ancak, gerek ekstrakte edilebilir alümina içeriğinin ve gerekse de ayırma verimliliğinin düşük olması her zaman bu zenginleştirme metodunu uygulanabilir kılmamaktadır. Sumitomo firmasının geliştirdiği modifiye Bayer Prosesinin kullanımı ile kaolinin reaktivitesinin düşürülmesi olabileceği gibi, kostik içeriği düşürülmüş DSP ürünlerinin oluşmasını sağlamayı da içermektedir. Bayer Prosesi ile kombine yürütülen soda-kireç sinter prosesinde kırmızı çamur atığınınadaki

kostik ve alümina kayıplarının geri kazanılması sağlanmaktadır. Ancak bu kombine proses yüksek sinter sıcaklığı istediğinden enerji tüketimi çok fazladır.

### 2.3.2.2. Fosfor

Bayer Prosesine fosfor girişinin temel kaynağı boksittir ve boksit içerisinde apatit  $[Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)]$ , vavellit  $[Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O]$  ya da krandalit  $[CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O]$  halinde bulunabilir. Fosforun çoğu çözünürleştirme şartlarında çözünür ve izin verilirse çözeltide zamanla birikerek, ürün kirliliğine, kireçle ön kaplama yapılan kontrol filtrelerinde filtrasyon zorluğuna, alüminyum hidroksit çöktürme ve sınıflandırma devreleri ile soğukta çalışan buharlaştırıcıda sodyum florarseno-fosfato-vanadat  $[NaF \cdot 2Na_3(AsO_4, PO_4, VO_4) \cdot 19H_2O]$  şeklinde çöken kabuklara neden olur (Ostap, 1984)

Fosforun Bayer çözeltisindeki çözünürlüğü, sıcaklıkla artar ve çözeltideki sodyum florür konsantrasyonu artışı ile azalır.

### 2.3.2.3. Vanadyum

Vanadyum boksit içerisinde şubnelit  $[Fe_2(V_2O_8) \cdot 2H_2O]$  formunda bulunur ve çözünürleştirme sırasında kısmen çözünür. Vanadyumun da, fosfordaki gibi Bayer çözeltisindeki çözünürlüğü, sıcaklıkla artar ve çözeltideki sodyum florür konsantrasyonu artışı ile azalır.

Çoğu Bayer proseslerinde vanadyum kritik seviyeye ulaşmaz, çünkü sodyum florovanadat  $(2Na_3VO_4 \cdot NaF \cdot 19H_2O)$  formunda buharlaştırma bölümünde çöktürülerek alınır. Eğer çözeltide konsantrasyonu artarsa, prosesin soğuk bölgelerinde ve evaporatör borularında kabuklaşmaya neden olur. Genellikle ürüne verdiği kirlilik çok belirgin değildir zira vanadyum tuzları, hidrat yıkamak için kullanılan sıcak suda kolayca çözünür (Varghese, 1988).

#### **2.3.2.4. Arsenik**

Arsenik çoğu boksit için bir problem değildir, ancak varlığında çözeltilde vanadyum gibi davranması beklenir. Üründe bir kirlilik yaratmaz ancak kırmızı çamurda çevresel problemlere neden olabilir.

#### **2.3.2.5. Çinko**

Çinko, boksitte gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ) formunda bulunur ve çözünürleştirme sırasında bir kısmı çözünerek sodyum zinkat oluşturur. Çözeltiden uzaklaştırılmadığı takdirde aynı oranda tamamen hidratla beraber çöker. Çinko oranı yüksek boksit kullanan fabrikalar, kontrol filtrasyonu öncesinde sülfür içeren bileşikler ilave ederek, çinkoyu çözünmez çinko sülfür olarak çöktürürler. Bu işlemin zararı reaksiyona girmemiş sülfürlerin okside edilerek sülfata dönüşmesi ve çözeltildeki sülfat konsantrasyonunun zamanla artmasıdır.

#### **2.3.2.6. Galyum**

Boksitteki galyum çözünürleştirme sırasında asgari ölçüde çözünür ve Bayer çözeltilisindeki galyum dünyadaki galyum kaynakları arasında en zengin sayılanlar arasındadır. Çinkonun aksine galyum sadece kısmi olarak hidratla beraber çöker.

#### **2.3.2.7. Florür**

Florürler, boksit içerisinde çok düşük miktarda bulunur ve çözünürleştirme sırasında asgari ölçüde çözünür. Klorürün aksine, Bayer çözeltilisindeki çözünürlüğü sınırlıdır. Prosesin soğuk kısımlarında ve evaporatör borularında sodyum florür ya da vanadyumlu kompleks bileşik halinde çöker. Normalde florürde vanadyum gibi buharlaştırma bölümü çıkışında çözeltilinin soğutulması şeklinde sistemden ayrılabilir (Savkilioglu ve ark., 2013).

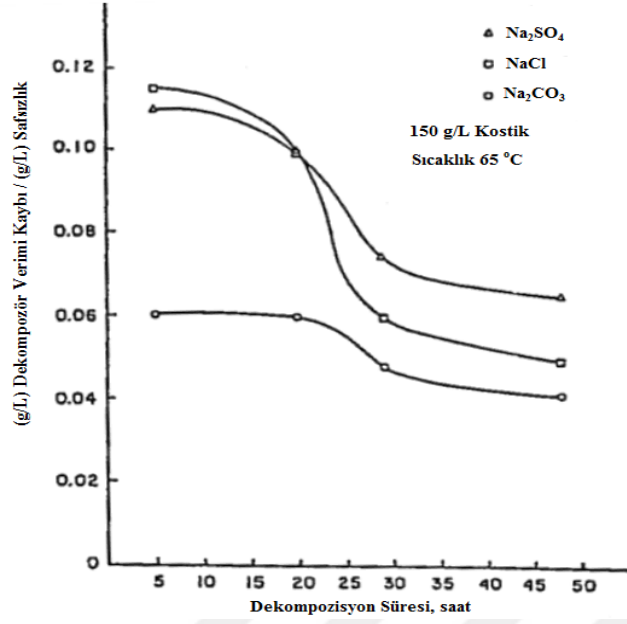
### 2.3.3. Yüksek çözünürlükteki inorganik safsızlıklar

Sodyum karbonat, sodyum klorür ve sodyum sülfat bu katogoride yer almaktadır. Çözünürleştirme sırasında boksitteki organik maddelerin bir kısmı parçalanarak CO<sub>2</sub> açığa çıkar ve kostik ile reaksiyona girerek sodyum karbonat oluşturur. Boksitteki karbonat içeren bileşiklerde kostikle reaksiyona girerek sodyum karbonat oluşturabilir. Benzer olarak boksitte başlıca pirit olmak üzere, kalsiyum, demir ve alüminyum sülfat gibi sülfür bileşikleri ekstrakte edilerek sodyum sülfata dönüşebilirler. Çinko kontrolü amaçlı prosese ilave edilen sülfid bileşikleride sülfatın bir diğer kaynağıdır. Klorür, başlıca kostikten olmak üzere klorlu apatit bileşikler içeren boksitlerden de gelebilir. Bu bileşiklerin konsantrasyonu çözeltide zamanla artarak, çözeltinin fiziksel özellikleri yanında çözünürleştirme ve hidrat çöktürme kinetiklerini etkilemektedir. Çözeltinin etkilenen temel özellikleri, kaynama noktası yükselmesi, spesifik gravite, viskozite ve spesifik ısılarıdır.

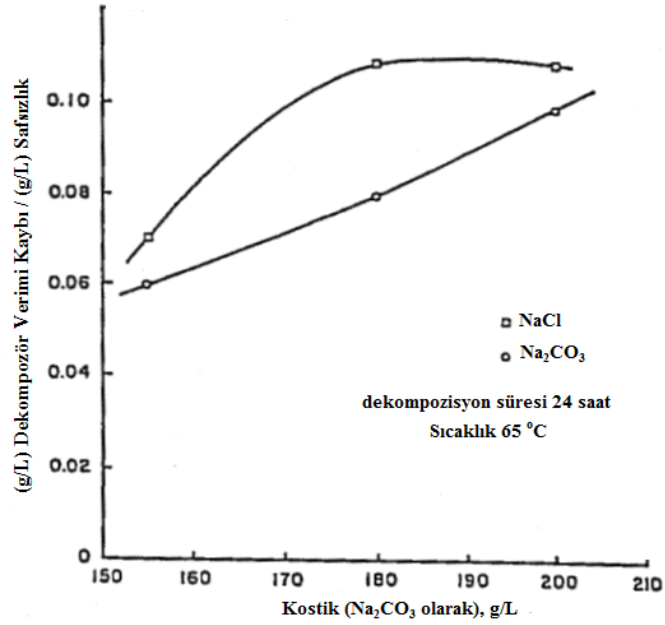
Kaynama noktası yükselmesi, ısı geri kazanım ve buharlaştırma sistemlerindeki verimliliği düşürür. Yüksek viskozite ve spesifik gravite, çözelti filtrasyonunun yanında çamur ve hidrat çöktürme davranışlarını etkilemektedir. Dahası, yüksek viskozite ve spesifik gravite, çözeltinin pompalanması için gereken enerjinin artmasına neden olur. Teas ve Kotte (1980), 10 g/L safsızlığın çözelti yoğunluğunu yaklaşık 0.01 yani % 1 değiştirdiğini bildirmiştir. Aynı değişim enerji tüketimi için de geçerlidir.

Bird ve ark.'na (1983) göre bu bileşikler, alümina çözünürlüğünü hem çözünürleştirme hem de hidrat çöktürme prosesinde artırmaktadırlar, ancak artış hidrat çöktürme prosesinde daha fazladır. Yani çözelti verimliliği dolayısı ile hidrat çöktürme verimi düşmektedir.

Bu bileşiklerin hidrat çöktürme prosesine etkileri Lectard ve Nicolas (1983) tarafından incelenmiş, reaksiyon süresi ve çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak alümina çözünürlüğüne etkileri sırasıyla Şekil 2.16 ve Şekil 2.17'de verilmiştir.



Şekil 2.16. Reaksiyon zamanına karşı safsızlıkların hidrat çöktürme verimine etkileri



Şekil 2.17. Farklı kostik konsantrasyonlarına karşı safsızlıkların hidrat çöktürme verimine etkileri

Safsızlıkların etkisi, ilk 24 saat daha belirgindir ve çözelti kostik konsantrasyonu arttıkça artma eğilimi göstermektedir.

Bu safsızlıkların çözeltide birikmesine izin vermek, işletme maliyetinde çok belirgin artışlara neden olabilir. Bu safsızlıkların kontrol altında tutulması

gerekmektedir. Karbonat ve sülfat kontrolü için kireç ilavesi dahil birkaç yöntem varken, klorür için en uygun yöntem saf kostikle sisteme girişinin sınırlandırılmasıdır.

#### 2.3.4. Organik safsızlıklar

Boksit, Bayer çözeltisindeki organik safsızlıkların temel kaynağıdır. Bunun yanında, prosese farklı amaçlarla verilen flokulant, köpük önleyici, kabuk önleyici ve nem düşürücü gibi kimyasallarda çözeltide organik madde artışına neden olur. Çözünürleştirme şartlarına bağlı olarak, boksitteki organik karbonun yaklaşık % 90'ı çözeltiliye geçer ve parçalanarak daha düşük molekül ağırlıklı karbonlu bileşiklere dönüşür. Boksit içerisinde ağırlıklı olarak bulunan humik organik maddesinin tamamına yakını daha ilk çözünürleştirme döngüsünde çözünerek bozunmaya uğrar. Örneğin bozunma ile oluşan okzalatin % 90'ı daha 1. saatte ortaya çıkar. 50 ile 100 arasında teşhis edilen organik bileşikler birkaç gramdan daha yüksek konsantrasyonlara kadar Bayer çözeltisinde bulunabilir.

Okzalat dışında, organik maddelerin Bayer çözeltisinde çözünürlükleri nispeten yüksektir ve çözünürlükleri yüksek olan inorganik safsızlıklar gibi çözeltinin fiziksel özelliklerini etkilerler. Ancak Bird ve ark.'nın (1983) araştırmalarına göre inorganik safsızlıkların aksine çözünürleştirme şartlarında alümina çözünürlüğünü artırmazlar.

Lever (1978), organik maddeleri üç grupta sınıflandırmıştır:

1. Düşük molekül ağırlıklı asit tuzları: Format, asetat, okzalat, saksinat ve glikolik ve gliserik gibi düşük miktarda hidroksi asit tuzları.
2. Orta molekül ağırlıklı asitler: Hidroksi alifatik asit, benzen, karboksilik asit ve fenolik asit gibi molekül ağırlığı 500 g/mol'den düşük olan asitler.
3. Molekül ağırlığı 500 g/mol'den yüksek olan humik madde.

Sato ve Kazama'a (1971) göre çözeltideki organikler hidrat çöktürme verimini düşürür ve en zararlı etkiyi yüksek molekül ağırlıklı humik asitler verir.

### 2.3.4.1. Düşük molekül ağırlıklı organik safsızlıklar

Düşük molekül ağırlıklı organik safsızlıklar içerisinde okzalit, Bayer çözeltisinde birçok probleme yol açar. Okzalit, birçok alümina fabrikasında çözeltide süperdoğun halde bulunmaktadır ve konsantrasyonu kritik bir seviyenin üzerine çıktığında, ince iğne şeklinde sodyum okzalit kristalleri halinde çöker. Bu kritik seviye, sıcaklık, kostik konsantrasyonu ve okzaliti çözeltide stabilize eden humik maddenin miktarına bağlıdır. Çözeltide süperdoğunluk derecesi, denge çözünürlüğünün 2-2.5 katına çıktığında çökmeye başlar (Gynra ve Lever, 1979).

Yamada ve ark.'na (1973) göre okzalit çökerken, beraberinde kendisini çözeltide stabilize eden humik maddenin bir kısmını da çöktürür. Çöken humik maddenin yapısı, iğne şeklindeki okzalit kristallerinin tane boyutunu belirler. Humik bileşikler ne kadar koyu renkli ise, çöken okzalit kristalleride o kadar ince olur. İnce okzalit kristalleri, hidrat kristalizasyon prosesinde çekirdek gibi davranarak oluşan hidrat kristallerini de incelme trendine sokar.

İnce okzalit kristalleri, ince hidrat aşırı tanelerinin arasına girerek aglomerasyonu engeller. Uzaklaştıramadığı takdirde hidratın kırılma olmasına ve hidrattaki soda içeriğinin artmasına neden olur.

Çizelge 2.2'de farklı kostik konsantrasyonlarında, çözeltideki düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin hidrat çöktürme verimini düşürme miktarları verilmiştir (Varghese, 1988). Çözeltinin başlangıç A/C oranı 0.601'dir ve reaksiyon 70 °C'den 55 °C'ye 23 saatte düşülecek gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 2.2.** g/L Organik madde (organik C cinsinden) başına g/L hidrat çöktürme verimi kaybı

Organik Bileşik	Kostik Konsantrasyonu, g/L (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> cinsinden)	
	180	214
Sodyum format	0.65	0.72
Sodyum asetat	0.33	0.46
Sodyum saksinat	0.20	0.33
Sodyum laktat	1.21	1.35
3,5 Dihidroksi benzoik asit	0.19	0.42
1,2,4 Benzen trikarboksilik asit	0.24	0.31
1,2,4,5 Benzen tetrakarboksilik asit	0.19	0.16
Benzen pentakarboksilik asit	0.33	0.25

#### **2.3.4.2. Orta molekül ağırlıklı organik safsızlıklar**

Hidrat çöktürme verimine olumsuz etkilerinden başka, proses ve ürün kalitesine herhangi bir etkileri yoktur. Bu grupta, 2,5 dihidroksi benzoik asit gibi hidroksil gruplar içeren maddeler potansiyel çözelti stabilizatörleridir.

#### **2.3.4.3. Yüksek molekül ağırlıklı organik safsızlıklar**

Organik safsızlıklar içerisinde okzalattan sonra, humik maddeler Bayer Prosesine en fazla zararı olan organik maddelerdir. Bayer çözeltisinin ve aynı zamanda hidratin renginden humik maddeler sorumludur. Çözeltideki okzalat ve alüminat konsantrasyonlarını stabilize eder.

Gynra ve Lever'e (1979) göre humik maddeler yüzey aktif özelliklerinden dolayı, Bayer çözeltisinin yüzey gerilimini düşürür ve hidrat çöktürme ve buharlaştırma bölümlerinde köpürmeye neden olur. Çözünürleştirme esnasında yeni ekstrakte edilmiş humik madde, hidratin yüzeyine adsorplanarak aşı hidratinin aktivitesini düşürür. Sonuç olarak hidrat çöktürme prosesi için çok zararlıdır ve yeterli miktarda olduğu takdirde, hidrat çöktürme verimini tamamen durdurabilir.

Pozitif olarak ise, organik maddeler kırmızı çamur ayırma prosesinde çözeltiyi stabilize ederek ayırımın kolaylaşmasını sağlar. Aynı zamanda düşük seviyelerde olduğunda, hidrat tane boyutu açısından faydalı olduğu düşünülmektedir.

#### **2.3.4.4. Organik safsızlıkların kontrolü**

Okzalatın kontrolü için literatürde geçen bazı metotlar; a) hidrat aşısını yıkama b) buharlaştırma sonrası soğutarak çöktürme c) çözeltinin stabilitesini bozarak çöktürme d) paket sprey kolonlardan geçirerek çöktürmedir.

Yüksek molekül ağırlıklı humik maddeler, derin buharlaştırma ya da çözeltiye uygun baryum bileşiklerinin eklenmesi ile çöktürülebilir (Gynra ve Lever 1979).

Bayer çözeltisinin boksit ya da hidratla birlikte kalsinasyonu dışında, düşük ve orta molekül ağırlıklı organik maddelerin prosesten uzaklaştırılması için ekonomik bir yol yoktur.

### 3. KİRECİN BAYER PROSESİNDE KULLANIMI

Chin (1991), kirecin Bayer Prosesinde şu amaçlarda kullanılabilceğini belirtmiştir.

- a) Otoklavlarda kireç kullanımı ile,
  - Fosfor kontrolü
  - Çözünmüş sodyum karbonatın kostifikasyonu
  - Na-Al-hidrosilikat yapılarının yerine kısmen Ca-Al-hidrosilikat (hidrogarnet) yapılarının oluşumunun sağlanması
  - Na-titanat yapısı yerine Ca-titanat (perovskit) yapısının oluşumunun sağlanması
  - Götitin hematite dönüşümünün sağlanması
  - Diyasporun daha efektif ekstraksiyonunun sağlanması
  - Kırmızı çamurun çökme karakteristiklerinin iyileştirilmesi
- b) Kırmızı çamur çöktürme ve yıkama devresinde kireç kullanımı ile,
  - Proses çözeltisinde karbonat seviyesinin kontrolü
  - Sodyum alüminat çözeltisinin hidrolizinin azaltılması
- c) Filtre yardımcı kimyasalı ya da ön kaplama olarak kullanılması.

Kireç prosese boksitle beraber sönmemiş kalsine kireç halinde verilebildiği gibi, su veya sodyum alüminat çözeltisi ile söndürülmüş kireç sütü halinde de verilebilir. Boksitin kimyasal ve mineralojik kompozisyonu kireç kullanımında en temel etkidir. Kirecin prosesin hangi noktasında, hangi amaçla kullanılacağı ve kullanım miktarı her proses için detaylı olarak incelenmesi gerekmektedir. Örneğin, dünyada yaygın olarak kullanılan gibsitik boksitlerin reaktif silika içerikleri düşük olmasına rağmen empürite kontrolü ve kırmızın çamurun çöktürme karakteristiklerinin iyileştirilmesi amacıyla % 0.5-2 arasında kireç kullanımı önerilmektedir. Böhmistik boksitlerin silika içeriklerine bağlı olarak kısmi kostik tasarrufu, diyasporik boksitlerin çözünürleştirilmesine yardımcı olarak ve aynı zamanda götit içeriği yüksek boksitlerin işlenebilirliğinin artırılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

### 3.1. Kirecin Boksit Çözünürlüğüne Etkisi

Diyaspor sodyum alüminat çözeltisinde düşük denge çözünürlüğüne sahiptir (Paspaliaris ve Karalis, 1993). Bu nedenle diyasporik boksitlerden tatmin edici alümina ekstraksiyonunun sağlanması için yüksek sıcaklık (> 250 °C) ve yüksek kostik konsantrasyonu (> 200 g/L Na<sub>2</sub>O) gereklidir. Ancak boksit pulpuna CaO ilavesi ile, diyasporun çözünürlüğünü artırılabilir ve çözünürlük sıcaklığında düşüş sağlanabilir (Zambo ve Solymar, 1973; Solymar ve Zoldi, 1993; Mal'ts ve ark., 1985). Mal'ts ve ark. (1985), Ca(OH)<sub>2</sub>'nin diyaspor çözünürlüğü üzerindeki katalitik etkisinin ilk olarak kalsiyum alüminat oluşumunun bir sonucu olduğunu vurgulamışlardır.



Solymar ve ark. (2004), kirecin diyaspor çözünürlüğünü artırdığı gibi böhmite çözünürlüğünü hızlandırıp tam çözünürlük sağladığı ve aynı zamanda götitin hematite dönüşümünü kolaylaştırdığını bildirmiştir.

Pan ve ark.'nın (2012) gibsitik boksitler üzerinde yaptıkları testlerde, kirecin hem düşük (145 °C) hem yüksek (245 °C) sıcaklıktaki çözünürleştirme şartlarında alümina verimini hafif düşürdüğü tespit edilmiştir.

Son yıllarda alümina üretimindeki en önemli gelişmelerden bir tanesi çözelti verimliliğinin artırılması konusunda yoğun çalışmalar yapılmasıdır. Çizelge 3.1'de verilen boksitlerin kireç ilavesi sonucu elde edilen çözünürleştirme alümina verimleri ve otoklav sonrası kostik modülleri Çizelge 3.2'de verilmiştir (Solymar ve ark., 2004).

Çizelge 3.1. Bazı boksit tipleri ve kimyasal özellikleri

No	Ülke	Tip	A.Z	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	A/S
1	Macaristan <sup>a</sup>	böhmite	14.1	50.4	7.6	22.2	2.7	1.2	6.63
2	Bosna Hersek <sup>a</sup>	böhmite	11.5	51.8	5.9	25.0	2.7	0.5	8.78
3	Macaristan <sup>b</sup>	böhmite	nd	nd	0.7	nd	nd	nd	nd
4	Yunanistan-S&B <sup>c</sup>	diyasporik	12.2	59.2	2.2	22.0	3.0	0.5	26.91
5	Yunanistan <sup>c</sup>	diyasporik	13.1	56.0	4.6	21.0	2.6	1.5	12.17
6	Çin-Henan <sup>d</sup>	diyasporik	nd	64.4	9.4	1.7	3.4	nd	6.85
7	Avustralya-Weipa <sup>e</sup>	gibsitik	nd	53.0	4.8	14.1	2.7	0.1	11.04
8	Gine-Boke <sup>e</sup>	gibsitik	nd	60.4	1.1	4.8	3.5	0.1	54.91
9	Jamaika <sup>e</sup>	gibsitik	nd	46.9	2.1	20.6	2.7	0.9	22.33
10	Gine <sup>f</sup>	gibsitik	24.0	40.2	2.5	30.5	2.2	0.1	16.08

<sup>a</sup>Solymar ve ark. (2004); <sup>b</sup>Solymar ve Zoldi, (1993); <sup>c</sup>Solymar ve ark. (2002); <sup>d</sup>Hengqin ve ark. (2002); <sup>e</sup>Whittington (1996); <sup>f</sup>Pan ve ark. (2012), nd: belirtilmemiş, A.Z: ateş ziyatı

**Çizelge 3.2.** Boksit tiplerinin (Çizelge 3.5) kireç ilavesi sonrası çözünürlük değerleri

No	CaO ilavesi, %	Reaksiyon sıcaklığı, °C	Reaksiyon süresi, dk.	Çözünürleştirme çözeltisi		Alümina verimi, %	Otoklav modülü, MR
				Na <sub>2</sub> O, g/L	MR		
1	0	240	60	175.6	3.01	80.3	1.43
	0					79.0	1.35
	3					82.8	1.43
	3					80.9	1.35
	4					82.1	nd
	6					81.1	nd
	10					77.2	nd
2	5	240	30	230.0	3.05	85.5	1.47
3	1	240	15	117.0	sent.	97.5	nd
	3					97.2	nd
	5					97.0	nd
4	4	240	60	182.7	2.75	74.0	1.78
						63.5	1.68
		81.5				1.72	
		64.2				1.66	
		96.0				1.59	
		95.3				1.44	
		90.0				nd	
		95.0				nd	
		89.8				nd	
		260				60	182.7
260	60	182.7	2.75	95.0	nd		
8	240	60	182.7	2.75	89.8	nd	
5	4	260	60	210	nd	91.0	1.53
						90.0	1.39
						90.0	1.65
						84.0	1.46
						90.2	1.56
240	60	210	nd	82.5	1.42		
6	5	240	60	220	3.2	83.5	nd
		260				84.5	
		280				86.0	
		300				87.3	
		240				83.3	
		260				83.8	
		280				84.6	
		300				87.1	
		240				81.0	
		260				83.4	
		280				85.7	
		300				86.2	
		20				71.6	
30	71.4						
5	280	60	220	3.2	86.0	nd	
90	86.0						
120	85.3						
7	0	250	10	130	nd	92.0	nd
	3					92.0	
8	0	250	10	130	nd	92.0	nd
	3					92.0	
9	2	140	10	130	nd	88.0	nd
	0	240	10	130	nd	93.0	nd
	2	240	10	130	nd	93.0	nd
10	0	145	60	170	2.9	84.7	nd
	2					84.0	
	0	245	30	170	2.9	88.7	nd
	2					88.0	

sent: sentetik çözelti, nd: belirtilmemiş

Son yıllarda alümina üretimindeki en önemli gelişmelerden bir tanesi çözelti verimliliğinin artırılması konusunda yoğun çalışmalar yapılmasıdır. Çünkü, birim proses çözeltisinden elde edilecek alümina temel olarak üretim maliyetini belirlemektedir. Özellikle, dekompozörlere gönderilen çözeltinin kostik molar oranının (modül) düşük tutulmasına çalışılmaktadır. Temel amaç en düşük kostik modülünün eldesi ile eş zamanlı olarak yüksek çözünürlük verimi elde etmektir.

Solymar ve ark.'nın (2004) böhmitik Macar boksitleri üzerinde yaptıkları çalışmada kireç ilavesi ile otoklav çıkışı çözelti kostik modülünün düşürülebileceği tespit edilmiştir. Kireç beslendiğinde otoklav modülünün düşmesinin nedeni, sodyum alüminyum hidrosilikat ve sodyum titanat yapılarından kireç beslemesi sayesinde NaOH rejenarasyonunun sağlanması ve açığa çıkan bu serbest NaOH'un boksitteki alüminanın çözünmesinde rol alması, böylece aynı kostik modülü ve alümina çözünürleştirme veriminde, daha fazla boksit beslenmesine olanak sağlanmaktadır. Sonuç olarak kireç dozajının avantajı sadece çamurdaki  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranının düşmesini sağlamakla kalmayıp katı fazla dengedeki çözeltinin kostik molar oranını da artırmaktadır. Diğer bir ifade ile kostik modülü 3.01 olan çözünürleştirme çözeltisinin modülünün 3.10-3.15 gibi düşünülerek gerekli boksit miktarı beslenmelidir. Kireç beslendiğinde alümina verimi daha stabil olup, daha düşük otoklav kostik modülünde çalışıldığı şartlarda dahi kireçsiz testlere göre daha yüksek verim elde edilmektedir.

Birim boksit başına % 10'lara kadar farklı dozajlarda kireç beslemesi durumunda alümina çözünürleştirme verimi incelenmiştir. En yüksek çözünürleştirme veriminin elde edildiği % 3 CaO dozajında kireç kullanılmayan şartlara göre, düşük otoklav modülü ile çalışabilmenin mümkün kılınmasıdır. Her ne kadar 80 °C sıcaklıkta otoklava beslenen kireç sütü ısı kayıplarına neden olsa ve seyreltme ısı dengesinin sürekliliğini sağlamak amacıyla çok az miktarda düşük basınçlı buhar tüketimi artsa da toplam enerji balansında hala çok cazip sonuçlar elde edilir.

Otoklav modülünün çözünürleştirme verimi kaybı olmadan düşürülmesi bayer döngüsü açısından çok faydalı olup yüksek çözelti verimliliği elde edilmesini sağlar. Aksi takdirde, aynı değerleri yakalamak için gibsitik boksitin işlenmesi ya da sweetening prosesi ile yine gibsitin kullanılması gereklidir. 1.45 otoklav modülünden 1.35 hatta 1.30 değerlerine düşülmesi ile 150 g/L filtrat kostik konsantrasyonu ile çalışıldığı düşünülürse, 12-20 g/L ilave dekompozör verimi elde edilebilir.

Solymar ve ark.'nın (2004) böhmitik Bosna Hersek boksitleri üzerinde yaptıkları çalışmada ise % 5 oranında kireç ilavesi ile 30 dakikalık kısa bir reaksiyon süresi sonrasında dahi % 85'in üzerinde alümina verimi elde edilmiştir.

Solymar ve ark.'nın (2002) diasporik Yunan boksitleri üzerinde yaptıkları çalışmada 240-260 °C sıcaklıklar arası çözünürleştirme testine tabi tutularak kireç dozajı, kalma süresi ve otoklav modülü gibi çözünürleştirme parametreleri incelenmiştir. Gerekli kireç dozajı, çalışılan çözünürleştirme sıcaklığı, işlenen diasporik boksitin miktarı ve stabilitesi ile belirlenmektedir. Denemelerde tamamı 315 mikronun altına öğütülmüş 12.17 boksit silika modülüne sahip diasporik boksit, 260 °C'de, % 4 CaO ilavesi ile 210 g/L Na<sub>2</sub>O çözelti konsantrasyonu ile çözünürleştirildiğinde, otoklav çıkışında 1.40 MR'de yeterli alümina verimine (> % 90) ulaşılmaktadır. Çözünürleştirme ön desilikasyon uygulanmadan 1 saatlik reaksiyon süresi ile gerçekleştirilmiştir. 240 °C'ye düşüldüğünde gerekli minimum MR 1.50 değerine çıkmaktadır, aynı zamanda Na<sub>2</sub>O konsantrasyonunda 140 g/L'ye düşürüldüğü vakit gerekli MR 1.65 olmaktadır. Şunu da vurgulamak gerekir ki, bu durumda proses çözeltisi, yüksek miktarda sodyum karbonat ile kontaminedir ve C/S değeri çok düşük olup, 0.80'dir. Bu yüksek soda içeriği diasporun çözünmesi ve götit dönüşümünü belirgin derecede olumlu etkilemektedir.

250 mikronun altına öğütülmüş 26.91 boksit silika modülüne sahip Yunan S&B diasporik boksiti ile yapılan denemelerde ise geleneksel kireç-boksit beraber öğütülme prosesi uygulanmış ve % 4 kireç ilavesinde yeterli çözünürleştirme verimine (> % 95) ancak 260 °C'de ulaşılabilmiştir. 250 °C'de 1.65-1.75 otoklav modül aralığında % 65-80 alümina verimi elde edilirken 240 °C'de 1.68-1.80 modül aralığında ancak % 62-75 alümina verimi elde edilebilmiştir. 182.7 g/L Na<sub>2</sub>O konsantrasyonunda ve 2.75 kostik modülündeki çözünürleştirme çözeltisi ile 1 saatlik reaksiyon sonrasında 1.45 otoklav modülü (MR) yakalanmıştır. Aynı şatlara ulaşabilmek için, sıcaklık 250 °C'ye düşürüldüğünde kireç ilavesinin % 6'ya, 240 °C'ye düşürüldüğünde ise % 8'e çıkarılması gerekmektedir.

Hengqin ve ark.'nın (2002) silis modülü 7'nin altında olan diasporik Çin boksitleri üzerinde yaptıkları denemelerde, yüksek çözünürleştirme sıcaklığında kirecin yüksek dozajlarda beslenmesi sonucu prosesin ekonomik hale getirilebilirliği test edilmiştir. Sisteme % 16'nın üzerinde kireç ilavesi ile 280 °C sıcaklık ve 220 g/L Na<sub>2</sub>O

konsantrasyonunda 60 dakika içerisinde % 86.1 çözünürleştirme verimi elde edilmektedir. Aşırı kireç beslemesi ile elde edilen kırmızı çamurun bileşenlerinde de büyük değişimler gözlenmiştir. % 5 ila 20 arasında değişen oranlarda kireç ilavesinin 240-300 °C arası sıcaklık ve 1/3-2 saat reaksiyon süresi koşullarında etkileri incelenmiştir. 280 °C'nin altındaki sıcaklıkta artan kireç dozajı ile alümina verimi orantılı olarak düşmektedir. Yüksek alümina verimi ve aynı zamanda kırmızı çamurda düşük Na<sub>2</sub>O içeriğini yakalamak için sıcaklığın 280 °C'nin üzerinde tutulması ve kireç dozajının % 16'nın üzerine getirilmesi gerekmektedir. Yüksek kireç ilavesi, iri kalsiyum alüminat hidrat yapıları oluşturması nedeniyle alümina verimini düşürmektedir. Alümina verimi, çözünürleştirme süresinin 1 saat olduğu durumda pik değerine ulaşmaktadır ve artan sürelerde neredeyse sabit kalmaktadır.

Whittington (1996), Weipa, Boke ve Jamaika gibsitik boksitleri üzerinde yaptığı çalışmada % 2-3'lük kireç ilavesinin çözünürleştirme alümina verimini çok fazla etkilemediğini ancak götitin hematite dönüşümü ve kalsiyum titanat yapılarının oluşumunu teşvik ettiğini bildirmiştir.

Pan ve ark.'nın (2012) gibsitik Gine boksitleri üzerinde yaptıkları çalışmada kireç ilavesinin farklı sıcaklık koşullarında ön desilikasyon ve çözünürleştirme özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Testlerde 280 mikron boyutuna öğütülen Gine boksiti ve % 93.1 reaktif CaO içeren kireç kullanılmıştır. Kireç dozajı kütlece % 2 olarak kullanılmıştır. Kireçsiz ön desilikasyon verimi % 37.7 değerinde kalırken, kireç ilaveli deneyde % 44.5 verim elde edilmiştir. 145 °C'de gerçekleştirilen çözünürleştirme reaksiyonunda kireç ilaveli deneyde % 84, kireç ilavesiz deneyde % 84.7 alümina verimi elde edilirken, 245 °C'de kireç ilaveli deneyde % 88, kireç ilavesiz deneyde % 88.7 alümina verimi elde edilmiştir. % 2 dozajdaki kireç, alümina çözünürlük verimini hem düşük hem de yüksek sıcaklıkta hafifçe düşürmektedir, ancak düşüş çok belirgin değildir. 245 °C'deki çözünürleştirme verimi 145 °C'dekine göre daha yüksektir. Bunun nedeni alüminogötit yapısındaki alüminyumun yüksek sıcaklıkta kireç ilavesi ile çözünür hale gelmesidir.

Solymer ve ark., (2002) farklı çözünürleştirme tekniklerinin kireç beslemesi üzerindeki etkisini incelemiştir. Yunan diyasporik boksiti için kirecin boksitle beslendiği geleneksel metot ve hidrogarnet katkısı ilaveli boru çözünürleştirme teknolojisi kıyaslanmıştır. Kullanılan çözünürleştirme çözeltilisinin konsantrasyonu

160.5 g/L Na<sub>2</sub>O ve modülü 3.47 ve C/S oranı 0.856'dır. Boru çözünürleştirmede 250-280 °C reaksiyon sıcaklığı kullanılırken, geleneksel metotta 240 °C kullanılmıştır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> değeri geleneksel metotta 1.25 çıkarken, boru çözünürleştirmede 280 °C'de 1.06, 270 °C'de 1.15 ve 250 °C'de 1.152 çıkmıştır. % 5.0 CaO beslenen geleneksel metotta 30 dakika reaksiyon süresinde 1.50 otoklav modülü elde edilirken, % 2.0 CaO beslenen 280 °C boru çözünürleştirme reaksiyonunda, 15 dakikada 1.50 otoklav modülü yakalanmıştır. 270 °C boru çözünürleştirmede % 2.0 CaO beslendiğinde 30 dakikada 1.40 otoklav modülü yakalanırken, % 3.0 CaO beslendiği durumda 15 dakikada 1.45 otoklav modülü elde edilmiştir. 250 °C boru çözünürleştirmede % 3.0 CaO beslemesi ile 30 dakikada 1.50 otoklav modülü elde edilmiştir. yüksek sıcaklıkta oluşturulan hidrogarnet yapısı ile daha düşük kireç beslemesi ile çözünürleştirme reaksiyonu kısaltılabildiği gibi, yüksek alümina verimi daha düşük otoklav çıkış kostik modülü ile yakalanmıştır.

### **3.2. Kirecin Boksit ve Bayer Çözeltisi Safsızlıkları Üzerine Etkisi**

Kireç ve kalsiyum içeren katkıların Bayer Prosesinde geniş kapsamlı kullanımı şüphesiz faydalıdır. Nitekim, kirecin en temel faydalı fonksiyonu çok geniş kapsamlı olarak çalışılmıştır (Suss ve ark., 2010; Crombie ve ark., 1973; Croker ve ark., 2009; Garing ve ark., 1980; Malts, 1991; Whittington, 1996; Xu ve ark., 2010). Bahsedilen en önemli faydaları; alümina ekstraksiyonunu artırma, çözelti safsızlıklarını kontrol etme, sodyum alüminat çözeltisinde safsızlıkları gidermede yardımcı olması ve kırmızı çamurdaki soda kayıplarının azaltılmasıdır (Whittington, 1996).

#### **3.2.1. Demir**

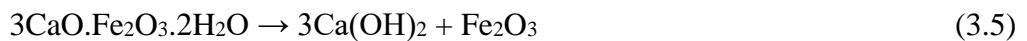
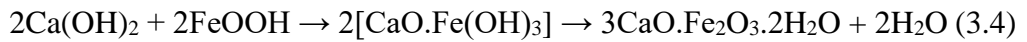
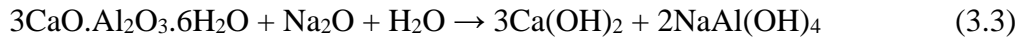
Boksitte götit/Al-götitin olması, özellikle kırmızı çamura geçtiği durumda çamurun çökme hızını yavaşlatır, alümina verimini düşürür, ekstra kostik soda kaybına neden olur ve alümina ürün kalitesini düşürür. CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> ve CaCO<sub>3</sub> gibi kireç ya da kalsiyum ihtiva eden katkılar, Bayer çözünürleştirme işlemi sırasında götitin ve alüminogötitin (Al-götit) hematite hidrotermal dönüşümünü iki bakımdan

iyileştirmektedir. Birincisi hidrotermal dönüşümü hızlandırırken diğeri sodyum titanatın negatif etkisini elimine etmesidir.

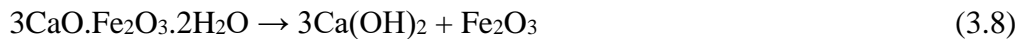
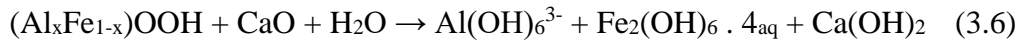
Whittington (1996), düşük çözünürlük sıcaklığında (140 °C) dahi, Jamaika boksitine % 2 CaO ilave edilmesi durumunda götitten hematite kısmi dönüşümler olduğunu bildirmiştir. Çözünürleştirme sıcaklığı arttıkça, dönüşüm belirgin derecede artmaktadır. 240 °C’de, kireç ilavesiz dönüşüm % 25’lerde iken kireç ilave edildiğinde % 70’lere çıkmıştır. Suss ve ark. (2010), 260 °C’de Debele boksitine % 3 oranında kalsiyum ihtiva eden katkı eklendiğinde Al-götit yapısından ~ % 50 alümina geri kazanımı sağlandığını tespit etmiştir. Genel olarak bu iyileştirmeye, Ca(OH)<sub>2</sub>’nin Bayer çözeltisi içerisinde götitin dönüşümü üzerinde katalitik etkisinin neden olduğuna inanılmaktadır (Whittington, 1996; Whittington ve Cardile, 1996; Suss ve ark., 2010).

Öncelikle, kalsiyum oksit, sodyum alüminat çözeltisi ile reaksiyona girerek tri-kalsiyum alüminat heksahidrat [3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (TCA)]olarak da bilinen kalsiyum hidro-alüminat yapısını almaktadır. Sıcaklık 200-240 °C’ye ulaştığında TCA yapısı bozularak Ca(OH)<sub>2</sub> oluşur (Whittington ve Cardile, 1996). Sonuç olarak, 3CaO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O ara ürünü oluşumuna neden olan Ca(OH)<sub>2</sub> yapısı, katalitik etki yaparak götitin dönüşümünü teşvik eder.

Götitin dönüşümü (Malts ve ark., 1985; Whittington, 1996):



Al-götitin dönüşümü (Suss ve ark., 2010):



Yukarıdaki reaksiyonlarda açığa çıkan  $\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$  yapısı kararsız ara üründür. Kireç ilavesi, kalsiyum titanat oluşturarak sodyum titanatın olumsuz etkisini elimine etmek için de en etkili yol olarak bilinmektedir.

Proses beslenen kirecin formu ve beslendiği noktada götitin hematite dönüşümü açısından son derece önemlidir. Solymar ve ark.'nın (2004) monohidrat boksitler üzerinde yaptıkları testlerde, götitin hematite dönüşümünde en etkili yöntemin, su ile söndürülerek hazırlanmış kireç pulpünün yüksek basınç altındaki otoklava beslenmesi olduğu tespit edilmiştir. Bu yöntem ile % 60 lara varan dönüşüm sağlanırken, çözünürleştirme çözeltisi ile söndürülerek hazırlanan kireç pulpü ile % 30, kirecin boksitle beraber beslendiği durumda ise sadece % 15 dönüşüm sağlanmıştır. Daha yüksek dönüşüm istenirse kireç dozajının % 3-4'ün üzerine çıkarılması gerekmektedir.

### 3.2.2. Titanyum

Titanyum mineralleri, Bayer Prosesinde kostik ile reaksiyona girerek sodyum titanat yapısı oluşturmakta ve bu nedenle kostik kayıplarına neden olmaktadır. Sodyum titanatın, aynı zamanda böhmitin yüksek sıcaklıktaki ekstraksiyonunu yavaşlattığı ve götitin hematite dönüşümünü engellediği bilinmektedir. Bayer çözeltisine ilave edilen kireç [ $\text{CaO}$  ya da  $\text{Ca(OH)}_2$ ] ile sodyum titanat oluşumu minimize edilerek onun yerine çözeltide çözümlüğü oldukça düşük olan ve kırmızı çamurla sistemden uzaklaştırılan perovskit ( $\text{CaTiO}_3$ ) oluşumu amaçlanmaktadır (Loan ve ark., 2005; Shultze-Rhonhof ve Winkhaus, 1972).

Kireç ilavesi ile oluşturulmak istenen en yaygın kalsiyum titanat yapısı  $\text{CaTiO}_3$ , perovskittir. Onun için perovskit yapısının oluşumunu teşvik eden faktörlerin incelenmesi kayda değerdir. Öncelikle, yüksek çözünürleştirme sıcaklığı perovskit oluşumu için kritik bir parametredir. Schultze-Rhonof ve Winkhaus (1972) ve aynı zamanda Schultze-Rhonof (1973), 175 °C üzerindeki sıcaklıklarda sodyum alüminat çözeltisinde ( $C \sim 150-200$  g/L,  $A \geq 80$  g/L)  $\text{CaTiO}_3$  oluşumunu incelemişlerdir. Artan sıcaklığın  $\text{CaTiO}_3$ 'ün stabilitesini artırdığı bulunmuştur. Garing ve ark. (1980), sıcaklığın çözünürleştirme zonunda 230 °C ile 250 °C arasında tutulması gerektiği konusunda patent almıştır. Crocker ve ark. (2009), kirecin [ $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  veya  $\text{CaCO}_3$  gibi] anatazla ( $\text{TiO}_2$ ) aşağıdaki reaksiyon rotasını çiziceğini varsaymıştır.

Kalsiyum ihtiva eden katkılarla TiO<sub>2</sub> arasındaki reaksiyon:



Ca(OH)<sub>2</sub>'nin perovskit oluşumundaki katalitik etkisi:



CaCO<sub>3</sub> ile TiO<sub>2</sub> arasındaki etkileşim:



Reaksiyonlardaki CaTiO<sub>3</sub> perovskit olup, hidrotermal dönüşümün sağlanması için oluşması arzu edilen bir bileşiktir. Kireç ya da kalsiyum bileşiklerinin proseste ilave edileceği noktalar CaTiO<sub>3</sub>'ün oluşumunda belirleyici bir etkidir. Düşük çözünürlük sıcaklığına sahip proseslerde boksit CaO ilavesi, hidrogarnet veya TCA yapıları oluşturarak, anataz ile reaksiyona girecek işe yarar CaO miktarını azaltabilir (Suss and Maltz, 1992). Dolayısı ile sodyum titanat yapısının oluşumu engellenemez ve bu durumda alümina ekstraksiyon verimi ve götit hematit dönüşüm oranı da düşer. Suss ve ark. (2010), çözünürleştirme öncesi boksit pulpüne kireç ilave etmek yerine, direkt çözünürleştirme zonuna kireç ilave edildiğinde Al-götit yapısından alümina geri kazanımının % 7.5'tan % 27.5'a çıktığını tespit etmiştir. Kireç 200–220 °C altında beslendiği zaman, CaO'nun bir kısmı çözeltildeki karbonat iyonları ile reaksiyona girerek kararlı bir yapıya sahip kalsit bileşiğinin oluşturmaktadır. Ancak çözünürleştirme zonuna direkt beslendiğinde CaO'nun bir kısmı TiO<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek hem alümina çözünürlüğünü artırıcı hem de götit hematit dönüşümünü sağlayacak perovskit yapısının oluşturucu etki göstermektedir. Garing ve ark. (1980) da benzer şekilde çözünürleştirme sıcaklığı en az 225 °C olmak şartı ile çözünürleştirme zonuna direkt kireç ilavesinin, hem götit hem de böhmit çözünürlüğünü iyileştirmesi konusunda patent almıştır.

Kırmızı çamurdaki titanyum içeren yapıların karakteristikleri kirecin prosese beslenme metoduna da bağlıdır. Titanyum fazlarından en kararlı yapı perovskittir ( $\text{CaTiO}_3$ ). Solymer ve ark.'na (2004) göre, kirecin boksit pulpüne CaO olarak beslendiği ya da çözünürleştirme çözeltisi ile söndürülerek hazırlanan kireç pulpünün direkt yüksek basınç altındaki otoklava beslendiği, her iki durumda sadece kısmi perovskit yapısı oluşmakta, geri kalan  $\text{TiO}_2$  ise  $\text{TiO}_2$  içeriği düşük Ca-titanatlar oluşturmaktadır. Bunun aksine su ile söndürülerek hazırlanan kireç pulpünün direkt otoklava beslendiği durumda sadece perovskit yapısı oluşmaktadır. Bu şartlarda oluşan perovskit reaksiyonu, sodyum alüminyum hidrosilikatların (HS), kalsiyum alüminyum silikat (CAS) yapısına dönüşüm reaksiyonundan bile daha önce gerçekleşir. CAS yapısı arta kalan CaO ile oluşabilir. Diğer iki besleme metodunda CAS oluşumu önceliklidir. Bu nedenden dolayıdır ki, her iki kireç pulpü hazırlama metodunun kullanılması ile elde edilen kırmızı çamurun  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranları yakın olmasına rağmen CAS yapısı kafesinde farklı miktarda  $\text{SiO}_2$  bağlanmaktadır.

Rutil, kalsiyum titanat ve sodyum titanat bileşiklerinin Bayer çözeltisindeki çözünürlükleri serbest soda konsantrasyonu ile orantılıdır. Chester ve ark.'na (2009) göre serbest kostik konsantrasyonu değişmedikçe, çözeltide gibsit çökmesi, bu bileşiklerin davranışını değiştirmez. Serbest kostik konsantrasyonu değişirse, sistem yeni konsantrasyonlara göre tekrar dengeye gelir. Sodyum titanat ve kalsiyum titanat bileşiklerinin çözünürlüğü, ister saf kostik çözeltisinde olsun ister alüminat iyonlarının olduğu çözeltide olsun değişmezken, anataz ve rutilin çözünürlükleri, alüminat iyonlarının varlığında hafif yükselmektedir.

### 3.2.3. Silika

Kil mineralleri Bayer çözültisinde düşük sıcaklıklarda çoğunlukla çözünürken, kuvarz ve tridimit 180 °C'nin altındaki sıcaklıklarda reaksiyona girmemektedir. Dolayısı ile silika hem kostik hem de alümina kaybına neden olan masraflı bir safsızlıktır. Düşük çözünürleştirme sıcaklığında (~150 °C) çalışılan fabrikalarda kireç kullanımı HS kompozisyonunu çok fazla etkilememekte ancak yüksek çözünürlük sıcaklığında (~250 °C) ve özellikle kireç kullanımı durumunda çeşitli DSP yapıları oluşabilmektedir. HS'nin aksine, CAN yapısı içerisinde kalsiyum, sodyum ile yer değiştirebilir. Farklı sodyum/kalsiyum oranı olan kankrinit türleri olmakla beraber bunların katı hal çözültisi oluşturup oluşturmadıkları henüz bilinmemektedir. Sodyum kankrinit (Na-CAN) ile kalsiyum kankrinitin (Ca-CAN) ideal formülleri sırasıyla  $3(\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.0-2\text{H}_2\text{O}).2\text{NaOH}$  ve  $3(\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.0-2\text{H}_2\text{O}).1.5\text{CaCO}_3$  şeklindedir.

HS ve CAN dışında, kireç ilavesi ile oluşabilecek diğer DSP yapıları kalsiyum alüminyum silikat (CAS) ve diğer kalsiyum bileşikleridir.



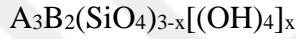
#### 3.2.3.1. Kalsiyum alüminyum silikat (CAS)

Hidrogarnet (HG) olarak adlandırılan CAS'ın genel formülü  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_n(\text{OH})_{12-4n}$ 'dir.  $4\text{H}^+$  için  $\text{Si}^{4+}$  iyonunun izomorfik yer değiştirmesi ile farklı katı hal çözültisi serileri elde edilir.  $n=0$  olan silika içermeyen yapıya hidrogrossular ya da tri-kalsiyum alüminat heksahidrat (TCA) adı verilirken, silikaca zengin ( $n=3$ ) olan yapıya grossular adı verilir.  $n=1$  ve  $n=2$  olan ara yapılara ise sırasıyla katoit (katoite) ve hibşit (hibschite) denir. Bayer proses şartları altında tipik olarak  $0 < n < 1$  elde edilir.  $n$

değeri yüksek HG eldesi, kirecin efektif kullanımı ve yapıdaki alümina içeriğinin azlığı açısından Bayer Prosesi için arzu edilen bir durumdur.

Ayrıca, ALUTERV-FKI tarafından yürütülen geniş kapsamlı çalışmada demir içerikli hidrogarnet yapısının, götitik ve diyasporik boksitlerin işlenebilmesi için en efektif katalizör olduğu bulunmuştur (Zoldi ve ark., 1987). Çalışmada  $\text{Ca(OH)}_2$ 'nin yüksek çözünürlük sıcaklığına ( $> 250$  °C, tercihen  $280$  °C) direkt ilavesi ile demir içerikli hidrogarnet yapısının teşvik edildiği belirtilmiştir. Diyaspor ve/veya götit, ve/veya disperse olmuş ince taneli hematit içeren boksitin Bayer teknolojisine göre çözünürlüştürme hızının artırılarak alümina veriminin yükseltildiği, götitin hematite dönüşümünün sağlandığı ve disperse olmuş hematit partiküllerinin yeniden kristalizasyonunun sağlanarak daha iri partiküller elde edildiği öne sürülmüştür.

HG yapısı aşağıdaki gibi formülize edilmiştir.



A:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ya da  $\text{Fe}^{2+}$

B:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ya da  $\text{Fe}^{3+}$

### 3.2.3.2. Desilikasyon prosesinde oluşabilecek diğer bileşikler

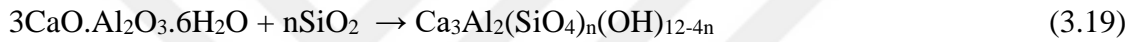
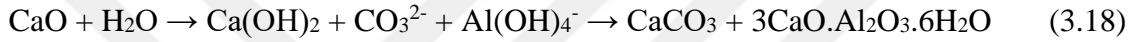
Kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) ve muhtemelen sönmüş kireç [ $\text{Ca(OH)}_2$ ] bileşikleri de silika içermemelerine rağmen, desilikasyon prosesi sırasında oluşabilecek bileşiklerdendir.  $\text{CaCO}_3$  bileşiği kalsit,  $\text{Ca(OH)}_2$  bileşiği de portlandit olarak adlandırılır. Dolayısı ile teknik olarak DSP bileşiklerinin, bir karışımdan ileri gelen kompozisyona sahip olduğu unutulmamalıdır.

### 3.2.3.3. Kostik kayıplarının azaltılması

Kireç kullanımı ile düşük  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranı içeren DSP ürünlerinin elde edilmesi istenir. HG ve Ca-CAN yapıları, HS ve Na-CAN yapılarına göre daha düşük  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranına sahiptir. Bu yapıların oluşumunun teşvik edilmesi ile kırmızı çamurdaki kostik kayıplarının azaltılması sağlanabilir. Ancak, HG'nin gerek alüminyum içeriğinin fazla oluşu gerekse de daha düşük kireç verimliliği vermesi nedeniyle kırmızı çamurda Ca-CAN oluşumunun daha efektif kostik tasarrufu sağlamaktadır. Yani; HG formülünde

n=1 alındığında 1.7 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g SiO<sub>2</sub> iken Ca-CAN yapısında 0.85 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g SiO<sub>2</sub> ve yine HG için 3.15 g CaO/g NaOH iken Ca-CAN yapısında 1.4 g CaO/g NaOH değerlerine ulaşılmaktadır. HG formülündeki n değerinin düşük çözünürlük sıcaklığında <0.5, yüksek çözünürlük sıcaklığında 0.5-0.8 ve demir hidrogarneti oluşumu durumunda ise 1.0-1.1 arasında olduğu bildirilmiştir (Solymar ve Zoldi, 1993).

CaO ilavesi ile HG oluşumunu, Arlyuk (1980) tarafından, 50-90 °C arası sıcaklıkta ve CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ortamında, CaO'nun hidratasyonu, oluşan Ca(OH)<sub>2</sub>'nin CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ve Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> ile reaksiyonu ile CaCO<sub>3</sub> ve kalsiyum hidroalüminatların oluşumu ve sonrasında SiO<sub>2</sub> nin bu alüminatlı yapıya girmesi şeklinde tanımlamıştır. Benzer mekanizma Noworyta (1981) tarafından da belirtilmiştir ancak çalışılan 9-16 g/L Na<sub>2</sub>O konsantrasyon aralığı, Bayer proses şartları dışında kalmaktadır.



Cosovic ve ark. (1978), 220 g/L Na<sub>2</sub>O çözünürleştirme çözeltisi ve 250 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda CaO dozajı arttıkça kırmızı çamurdaki Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> oranının düştüğünü bildirmiştir. Bu da kostiksiz HG oluşumunun arttığını göstermektedir.

Zoldi ve ark. (1987), çözünürleştirme sıcaklığının da kırmızı çamurdaki kostik içeriğini etkilediğini belirtmiştir. 240-340 °C arası yapılan testlerde sıcaklık arttıkça kostik içeriğinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu durumu sıcaklık arttıkça artan demir içerikli HG [3CaO.(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>.(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>(1-x)</sub>.nSiO<sub>2</sub>.(6-2n)H<sub>2</sub>O] oluşumu ile açıklamışlardır. Sıcaklık arttıkça kalsiyum hidroalüminat yapısına demir ve silikanın girişiminin arttığını iddia etmişlerdir. Ancak bu oluşumu doğrulayan bir veri bulunmamaktadır.

Solymar ve ark. (2002), Yunan diyasporik boksiti için kirecin boksitle beslediği geleneksel metodu ve hidrogarnet katkısı ilaveli boru çözünürleştirme teknolojisini kıyaslamıştır. Kullanılan çözünürleştirme çözeltisinin konsantrasyonu 160.5 g/L Na<sub>2</sub>O ve modülü 3.47 ve C/S oranı 0.856'dır. Boru çözünürleştirmede 250-280 °C reaksiyon sıcaklığı kullanılırken, geleneksel metotta 240 °C kullanılmıştır. Elde edilen alümina verimi paylaşılmamasına rağmen, çamurda en düşük Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> değerine 0.48 değeri ile geleneksel metotla ulaşılmıştır, diğerlerinde bu oran 0.60 mertebelerinde kalmıştır.

Bayer Prosesinde CaO ilave noktası da kırmızı çamur kostik içeriğini etkileyen parametrelerdendir. Solymar ve Zoldi'nin (1993) Çin diyaporik boksitleri üzerinde yaptığı araştırmada otoklava direkt Ca(OH)<sub>2</sub> olarak beslenen kirecin, boksit öğütme prosesine verilen CaO'ya göre kırmızı çamurda daha düşük Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> oranına ulaşıldığı belirtilmiştir. Otoklav reaksiyon sıcaklığı 245 °C, reaksiyon süresi 1 saat ve çözünürleştirme çözeltisi konsantrasyonu 280 g/L Na<sub>2</sub>O'dur. Featherstone ve ark. (1976) da, desilikasyon, otoklav ve sonrasında verilen kirecin etkinliğini karşılaştırmış ve en düşük kostik içeriğinin otoklava kireç verildiği durumda elde edildiğini raporlamışlardır. Ancak kırmızı çamurun detaylı mineralojik analizi verilmediğinden kireç verimliliği konusunda yetersizdir.

Solymar ve ark., (2004) farklı metotlarla hazırlanan kireç pulplarının, elde edilen otoklav modülü ve alümina çözünürleştirme verimi olarak çok farklılık göstermese de kırmızı çamurun mineralojisinde kayda değer farklar oluşturduğunu belirtmiştir. Su ile söndürülerek hazırlanan kireç pulpü beslenmesi sonucu elde edilen kırmızı çamurdaki kalsiyum alüminyum silikat (CAS) yapısında daha fazla SiO<sub>2</sub> bağlanmıştır. Bunun bir ölçüsü olarak CAS yapısında 1.5 mol SiO<sub>2</sub>/mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elde edilirken, çözünürleştirme çözeltisi ile söndürülerek hazırlanan kireç pulpü beslendiği durumda bu oran 1.0 olarak bulunmaktadır. Su ile söndürülerek hazırlanan kireç pulpünün direkt otoklava beslendiği durumda, sodalit yerine kankrinit oluşumu önceliklidir. Diğer besleme metotlarında sodalit daha ağır basmaktadır. Kankrinit yapısı sodalite oranla en kararlı fazdır. Ayrıca, birim boksit başına % 10'lara kadar farklı dozajlarda kireç beslemesi durumunda alümina çözünürleştirme verimi ve Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> oranı incelenmiştir. Su ile söndürülerek hazırlanan kireç pulpünün direkt otoklava besleme şartlarında % 3'lük CaO dozajıyla Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> oranı, kireç beslenmezken elde edilen 0.70 değerinden sadece 0.58 değerine düşürülebilmektedir. Daha yüksek dozajlarda bu oran artırılarak daha fazla kostik kazanımı sağlanmasına rağmen verim belirgin olarak düşmeye başlamaktadır. En yüksek çözünürleştirme veriminin elde edildiği % 3 CaO dozajında kireç kullanılmayan şartlara göre, ton kırmızı çamur başına 18 kg NaOH geri kazanılmaktadır. Boksit CaO eklendiği duruma göre ise 6 kg daha fazla kostik kazanılmaktadır.

Solymar ve ark. (1992), Macar boksitinden elde edilen kırmızı çamurda kostik içeriği en yüksek yapının Ca-CAN olduğunu belirtmiştir. Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> oranı olarak

verilen 0.51 değeri, HS yapısı için teorik değer olan 0.667'den çok düşük olması Ca-CAN oluşumunu doğrulamaktadır.

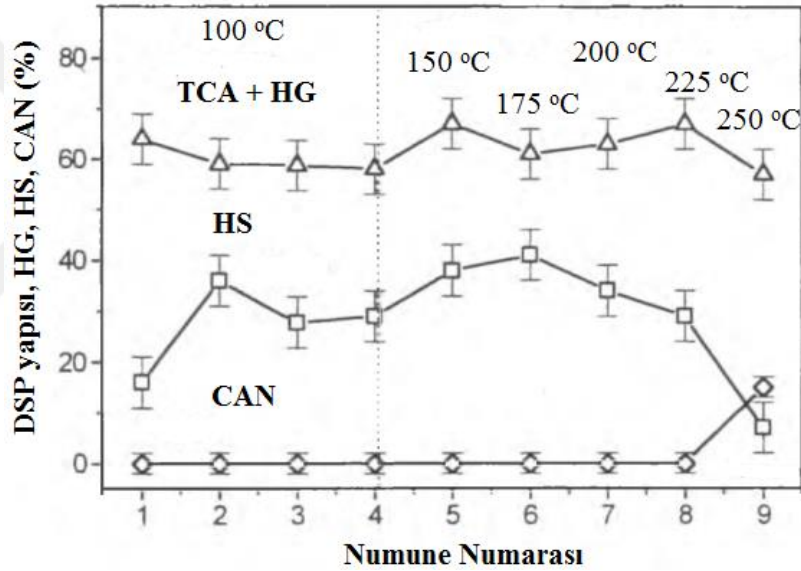
Zambo ve Solymar (1973), yüksek çözünürlük sıcaklığı, CaO ilavesi ve  $SO_4^{2-}$  varlığının CAN oluşumunu teşvik ettiğini belirtmiştir. Bir başka çalışmada Solymar ve ark. (1976), götirik boksitlerin 245 °C'de 30 dakikalık çözünürleştirme sırasında  $SO_4^{2-}$  konsantrasyonunun CAN oluşumu üzerine etkisini incelemiştir. Boksit % 3 CaO ilave edilerek 3.5 g/L  $Na_2SO_4$  konsantrasyonuna sahip çözelti ile çözünürleştirilmesi sonrası kırmızı çamurdaki en baskın DSP yapısının CAN olduğu görülmüştür. Aynı şartlarda  $Na_2SO_4$  konsantrasyonu 0.5 g/L'ye düşürüldüğünde en belirgin DSP fazı sodalit olmuştur ve  $Na_2SO_4$  konsantrasyonunun yüksek olduğu durumda elde edilen kırmızı çamur  $Na_2O/SiO_2$  oranı daha düşüktür.

Smith ve ark. (1998), farklı çözelti kompozisyonlarında 250 °C yüksek çözünürlük sıcaklığında ve kireç kullanıldığı durumdaki DSP yapılarını incelemiştir. DSP'deki soda katılımı çözelti kompozisyonundan bağımsız ancak artan kireç şarjı ile azalmaktadır. HS'de  $Na_2O/SiO_2$  oranı 0.666 iken, Ca-CAN'da 0.5'e düşmektedir. Florürün DSP yapısını etkilemediği teyit edilmiştir.

Ön desilikasyon şartlarında elde edilen DSP ağırlıklı olarak HS tipindedir ve kireç kullanımında düşük n değerli (düşük silikalı, yüksek alüminalı) CAS yapıları oluşmaktadır. Karbonat artışı desilikasyon prosesinde HS oluşumunu çok fazla etkilememektedir. Çözünürleştirme şartlarında elde edilen DSP ise, tersine CAN oluşumunu tetiklerken artan karbonat konsantrasyonunda HS ve CAS yapılarının yüzdesi hızla düşmektedir. Genelde, ön desilikasyon şartlarında elde edilen DSP'lerde safsızlık katılımı çözünürlük şartlarında elde edilene göre daha azdır. Çözeltide sülfat konsantrasyonunun düşük olduğu durumda, oluşan DSP'de karbonat dominanttır. Çözünürleştirme sonucu elde edilen DSP'ler HS, CAS ve CAN yapılarının karışımı halindedir. Bu üç fazın dağılımını çözeltideki karbonat konsantrasyonu ve kireç şarjı belirlemektedir. Yüksek karbonat varlığında ve kireç beslemesinde DSP'de CAN oluşumu ağırlık kazanmaktadır. DSP'de CAN oranı arttıkça çözeltideki son silika konsantrasyonunda düşmektedir, çünkü CAN HS'ye göre daha düşük silika çözünürlüğüne sahiptir. Bu çalışmada boksit başına her % 1 CaO ilavesi ile % 3.8 – 4.1 arasında soda kazanımı sağlanmıştır.

Whittington (1996), TCA ve kaolin eklediği sentetik Bayer çözeltisinde 100 °C’de 6 saat ön desilikasyon işlemi yapıp, 2 °C/dak ısıtma hızıyla 250 °C’ye ısıtarak belirli aralıklarla aldığı numunelerde TCA’nın değişimini ve DSP oluşumunu incelemiştir. 1-4 arası numune 100 °C’deki ön desilikasyon şartlarında, 5-9 arası numune ise 100 °C’den 250 °C’ye ısıtma sırasında alınan numunelerdir. Ön desilikasyon sırasında  $n \approx 0.09$  olan HG oluşmuştur. Ortamda HS de vardır ve kaolin reaksiyona girdikçe sabit bir konsantrasyona ulaşmaktadır (Şekil 3.1).

Karışım 250 °C’ye ısıtıldıkça HG’nin  $n$  değeri de 0.09’dan 0.59 değerine çıkmaktadır. HG konsantrasyonunun HS konsantrasyonu ile beraber 250 °C’de hafif düşmesi Ca-CAN oluşumunun kanıtıdır ve bu durum, orijinalde HG yapısında olan bazı kalsiyum iyonlarının CAN yapısına katılım yaptığını göstermektedir.



Şekil 3.1. TCA ve kaolin ilave edilen Bayer çözeltisinde 100 °C ve 250 °C’ye ısıtma sırasındaki reaksiyon ürünlerinin kompozisyonu

Görüldüğü gibi sadece 150 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda silika HG yapısına katılım yapmaya başlamaktadır. Yine HS ve az miktarda HG yüksek sıcaklıkta Ca-CAN dönüşmeye başlamaktadır.

Daha düşük TCA şarjında ve silika kaynağı olarak boksitin kullanıldığı farklı bir deneyde desilikasyon şartları aynı kalmak koşulu ile daha hızlı bir ısıtma rejimi uygulanmıştır. Bu defa ön desilikasyon sırasında  $n \approx 0.13$  olan HG, 250 °C’de 0.71 değerine çıkmıştır. Çözünürleştirme sıcaklığında HG yapısına belirgin silika katılımı

olmuştur. Önceki deneyin aksine, çözünürleştirme sıcaklığında minimum CAN varlığı göze çarpmıştır. Buda  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranının düşmesini sağlayan yapının daha çok HG olduğunu göstermektedir.

Whittington ve Fallows (1997), gibsitik boksitler üzerinde yaptığı çalışmada desilikasyon ve çözünürleştirme şartlarında ısıtma hızının DSP mineralojisine etkisini araştırmışlardır. Boksitten farklı metotlarla elde edilen saf kaolinin, hazırlanan farklı sentetik Bayer çözeltileri ile kireç varlığında yaptığı desilikasyon reaksiyonu sonucu oluşan DSP formları incelenmiştir. Düşük desilikasyon süresi (2 saat, 100 °C) ve ısıtma hızlarında (1.6 °C/dk) termodinamik dengeye ulaşılmış ve Ca-CAN yapısının ağırlıklı DSP bileşiği olduğu görülmüştür. 30 °C/dk gibi hızlı ısıtma sürelerinde ise ağırlıklı olarak HS, HG ve  $\text{CaCO}_3$  yapıları öne çıkmaktadır.

Çözünmemiş gibsit içeren oda sıcaklığındaki sodyum hidroksit çözeltisine CaO eklendiğinde, öncelikle  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oluşur ve bu yapı kaolin ile belirli oranda reaksiyona girerek orta derecede silika içeren ( $n=0.56$ ) HG yapısını oluşturur. Oysa, CaO 90 °C'deki sodyum alüminat çözeltisine eklendiğinde hemen  $n=0$  olan trikalsiyum alüminat heksahidrat (TCA) yapısı oluşur. Bu yapının reaktivitesi düşük olduğundan 100 °C'de 2 saatlik reaksiyon sonrası  $n$  değeri ancak 0.23 değerine ulaşır.

10 dakika 250 °C'de çözünürleştirme sonucu elde edilen DSP içindeki Ca-CAN yüzdesi, bekletilmeksizin soğutulularak elde edilen DSP'den daha fazladır. Düşük desilikasyon süresi ardından 1.6 °C/dakikalık düşük ısıtma süresi DSP mineralojisinin termodinamik dengeye gelebilmesi için 10 dakikalık çözünürleştirme süresinin yeterli olmadığını göstermiştir. Düşük ısıtma hızıyla > % 70 Ca-CAN ve  $n>0.60$  olan HG yapısı elde edilebilirken, 30 °C/dakikalık hızlı ısıtma ardından 10 dakikalık çözünürleştirme sonucu  $n=0.71$  olan HG elde edilirken Ca-CAN oluşumu < % 20'dir. Dolayısı ile daha uzun süreli çözünürleştirme yapılması gereklidir.

Hengqin ve ark., (2002) Çin'in kanıtlanmış boksit rezervinin % 70'den fazlasını kapsayan silika modülü 7'nin altında olan diyasporik boksitin yüksek soda tüketiminden dolayı alışılmış Bayer Prosesi ile işlenmesinin ekonomik olmaması nedeniyle yüksek dozajlarda kireç beslemesinin prosese etkisi üzerinde çalışmalar yapmıştır. Yüksek alümina verimi ve aynı zamanda kırmızı çamurda düşük  $\text{Na}_2\text{O}$  içeriğini yakalamak için sıcaklığın 280 °C'nin üzerinde tutulması ve kireç dozajının % 16'nın üzerine getirilmesi gerekmektedir. Kireç ilavesi % 28 ve daha üzerinde olduğunda kırmızı çamurdaki  $\text{Na}_2\text{O}$

içeriği minimum değerine ulaşmakta ve orada sabit kalmaktadır. Buradan kalsiyum aluminat hidrat ve ayrıca kalsiyum aluminosilikat hidrat yapılarının kireç ilavesinin yeterince yükseğe çıkartılır çıkartılmaz kolayca ve çabucak oluştuğunu göstermektedir.

#### 3.2.4. Fosfor

Krandalit  $[CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5.H_2O]$  çözünürlüğü, özellikle Jamaika boksiti kullanan rafineriler için Bayer çözeltisi fosfor kirlenmesinin ana kaynağı olarak gösterilmektedir (Sabiston, 1975). Kireç, çözünmeyen karbonat apatiti bileşiği oluşumunu sağlayarak çözeltideki fosfor konsantrasyonunun kontrolü için kullanılmaktadır. Ortalama her 1 ton fosfor 1.2 ton CaO tüketmektedir (Verghese, 1988). Cosovic ve ark. (1978), 245 °C sıcaklık ve 220 g/L Na<sub>2</sub>O konsantrasyonda böhmitik boksit çözünürleştiren alümina rafinerisinde, artan CaO şarjı ile çözelti fosfor konsantrasyonunun düşürüldüğünü bildirmiştir. Ancak, Medvedev ve Maltz (1971) tarafından artan kireç şarjının 250-285 °C aralığında çalışan ısı değiştiricilerde hidroksiapatit stokiometrisine benzeyen bileşikler oluşturarak kabuklaşmaya neden olduğunu bildirilmiştir.

Kireç ilave noktası da fosfor kontrolünde son derece önemlidir. Desilikasyon prosesine kireç sütü olarak ilave edilen kirecin, kuru CaO olarak boksite ve Ca(OH)<sub>2</sub> olarak direkt otoklava besleme yöntemlerine göre daha iyi fosfor kontrolü sağladığı bildirilmiştir (Porter, 1951).



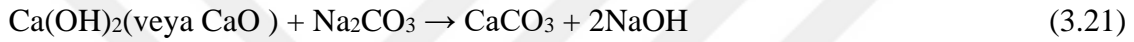
#### 3.2.5. Sodyum karbonatın kostifikasyonu

Prosesle boksitle beraber giren kireçtaşı çözeltide sodyum karbonat konsantrasyonunun artmasına ve dolayısı ile çözünürleştirme veriminin düşmesine neden olur. Sigmond ve ark. (1979) Macar boksitlerindeki kalsitin % 70'i ve dolomitin %92'sinin 210 °C'de parçalandığını bildirmiştir. Sodyum karbonat oluşumunun yanında kalsiyum/magnezyum alüminatlı ve titanatlı fazlar oluşmaktadır. Sodyum karbonat

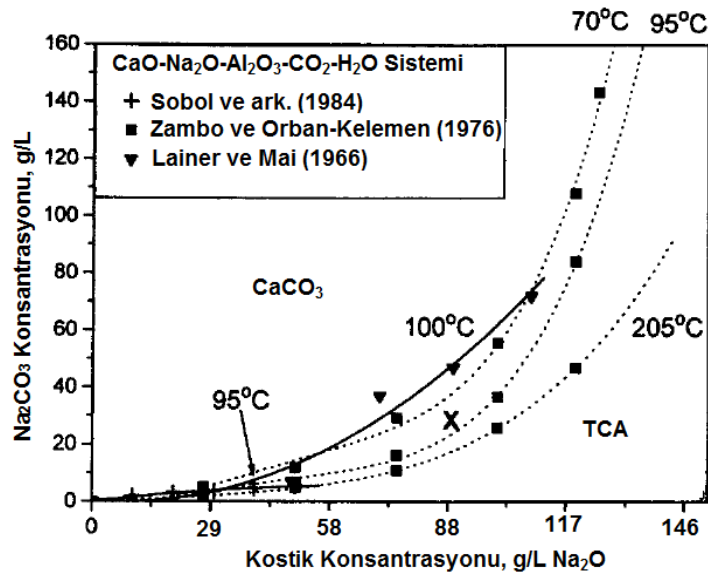
kontrolü için yine sönmüş ya da sönmemiş kireç kullanılarak kostifikasyon işlemi gerçekleştirilir.

Seimiya, (1963) DSP bileşiklerinin sulu ortamda  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile kostifikasyon modeli üzerinde çalışma yapmıştır.  $\text{Cl}^-$  sodalitinin  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile 12 saat  $100^\circ\text{C}$ 'de muamelesi sonucu soda geri kazanımı çok zayıf iken  $\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{OH}^-$  sodalitleri ve CAN bileşiğinin aynı şartlarda reaksiyonu sonucu % 89'dan % 115'e kadar kostifikasyon verimi elde edilerek HG bileşiği oluşmaktadır. Bir başka ifade ile 2.4-3.1 g CaO/g NaOH gereklidir (kostifikasyon veriminin % 100 ün üzerinde olması  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  veya  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ün CaO ile kostifikasyonunu göstermektedir).

Bayer çözeltileri içerisindeki  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  safsızlığı, CaO veya  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ilavesi ile  $\text{CaCO}_3$  dönüşümü sağlanarak aşağıda verilen reaksiyon usulünce uzaklaştırılabilir.



Karbonat safsızlığı ve kireç ilavesinin alüminat çözeltilerindeki davranışlarını gösteren faz diyagramı Şekil 3.2'deki gibidir (Whittington, 1996).



Şekil 3.2. CaO-Na<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O faz diyagramı

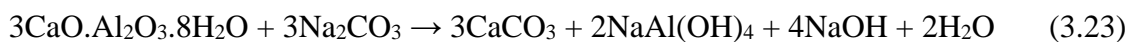
Chaplin (1971) ve Solymar ve ark. (1983) kostik konsantrasyonunun düşmesi ya da sıcaklığın yükselmesinin  $\text{CaCO}_3$  oluşumunu termodinamik olarak teşvik ettiğinin

deneysel olarak ispatlamışlardır. Chaplin (1971) ve Xu (1991) ayrıca, uzun reaksiyon süresi ve karıştırma hızının artışı ile kostifikasyon veriminin artırılabilceğini bildirmişlerdir.

Libby (1983), düşük yüzey alanına sahip CaO'nun yüksek yüzey alanına sahip olana göre daha iyi kostifikasyon verimi sağladığını iddia etmiştir. Kalsiyum alüminat hidrat bileşiklerinin oluşumunun artması kostifikasyon verimini düşürmemektedir, çünkü düşük ve yüksek yüzey alanına sahip CaO genellikle birbirine yakın alümina kayıplarına neden olmaktadır.

Bayer çözeltilinde kostifikasyon reaksiyonunun çözünürleştiricide gerçekleştirilmesi için bazı araştırmalar yapılmıştır. Bu proses, CaO, soda külü ve boksitin çözünürleştirme öncesinde Bayer çözeltiline eklenmesi prensibine dayanır (Chaplin, 1971). Ancak, gerek Bayer çözeltilinin yüksek kostik konsantrasyonuna sahip olması gerekse çözünürleştirme esnasında kalsiyum alüminat ve kalsiyum titanat oluşumlarının daha hızlı gerçekleşmesi nedeniyle kostifikasyon verimi düşmektedir. Alternatif kostifikasyon prosesi için kırmızı çamur yıkayıcılarının üst akımı (3-25 g/L Na<sub>2</sub>O) kullanıldığında yüksek kostifikasyon verimi elde etmek mümkündür. Solymar ve ark. (1983) 1 g CaO/g NaOH, Paspaliaris ve Karalis (1993) ise 0.7 g CaO/g NaOH kireç tüketimi vermiştir.

Kompleks kostifikasyon olarak adlandırılan proseste ise, çözelti ile beraber kırmızı çamur da reaksiyona sokulmaktadır. Sıcak ve katı yüzdesi artırılmış kırmızı çamur pulpüne Ca(OH)<sub>2</sub> ilave edilerek, çözelti ve kırmızı çamurdaki DSP yapısı kostifikasyon işlemine tabi tutulur. DSP yapısının kalsiyum alüminyum hidrosilikat ve kalsiyum alüminat hidrat yapılarına dönüşümü sağlanır, daha sonra Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilavesi ile tekrar CaCO<sub>3</sub> formuna döndürülür (Solymar ve ark., 1983; Baksa ve ark., 1984). Bu proses Macaristan'daki Ajka alümina rafinerisinde ticarileştirilmiş ve kırmızı çamurun direkt rejenarasyonuna göre daha verimli olduğu bildirilmiştir (Solymar ve ark., 1983; Baksa ve ark., 1984). Kostifikasyon reaksiyonu ile 0.9-1.6 g CaO/g NaOH elde edilirken, rejenarasyon prosesinde ancak 3-4 g CaO/g NaOH değerine ulaşılabildiği raporlanmıştır. Gerçekleştiği belirtilen reaksiyon aşağıda verilmiştir.



### 3.2.6. Diğer safsızlıklar

Çözeltideki florür konsantrasyonu, prosese kireç şarjı ile kısmen çözünmez kalsiyum florür oluşturma yoluyla kontrol edilebilir. Vanadyum, kireç ile reaksiyona girerek çözünmez bir tuz oluşturmasa da, çözünürlüğü çözeltideki sodyum florür konsantrasyonu artışı ile azaldığından dolaylı olarak prosese kireç beslenmesinden etkilenmektedir.

Çözeltideki sülfat kontrolü için de kireç ilavesi gereklidir. Kireç ile reaksiyona girdiğinde çözünmez tuz oluşturur.

Kireç ilavesi ile bazı organik maddelerin kısmi adsorpsiyonu ya da kemisorpsiyonu sayesinde prostesten uzaklaştırılmaları sağlanır.



Yukarıdaki reaksiyonlar 96-102 °C arası sıcaklıkta gerçekleştiğinde, çöktürülen safsızlıklar yüksek derecede kristal yapıdadır.

### 3.3. Kirecin Çözelti Filtrasyonunda Filtre Yardımcı Kimyasalı Olarak Kullanımı

Sodyum alüminat çözeltisinin filtrasyonu çözeltideki safsızlıkların dekompozisyon öncesi azaltılması ve dolayısı ile daha saf alüminyum hidroksit oluşumu için gereklidir. Filtre yardımcı kimyasalı (TCA) bu safsızlıkların uzaklaştırılmasında yardımcı olur ve filtre kekinin direncini azaltarak filtrasyon hızını artırır (Chin, 1991).

Morton, (1990) TCA'nın filtrenin çalışma süresini artırarak çözeltideki kalsiyum içeriğinin azalmasını sağladığını belirtmiştir. Chin (1991), çözeltideki çözünür demiri düşürdüğünü, Verghese (1988) ise ön kaplama olarak kullanıldığında fosfor kontrolüne yardımcı olduğunu bildirmiştir. Aynı zamanda çözünmüş silika ile de reaksiyona girerek çözeltideki silika konsantrasyonunu düşürmektedir. Silika ile reaksiyonu sonucu

oluşan HG yapısı TCA yapısına benzediğinden filtrasyon performansında bir düşüş gözlenmez.

Filtre kekinin zamanla geçirgenliğini kaybetmesi sonucu filtrasyon hızı düşer ve kekin değişmesi gerekir. TCA, Bayer Prosesinde geri kazanım için kostifikasyon (Baksa ve ark., 1992) ya da desilikasyon (Morton, 1990) prosesine gönderilebilir.

TCA, CaO'nun zayıf çözelti (Baksa ve ark., 1992), Ca(OH)<sub>2</sub> pulpunun tikiner üst akım çözeltisi (Suarez ve ark., 1990) ya da CaO'nun sodyum alüminat çözeltisi (Morton, 1990) ile reaksiyonu sonucu elde edilebilir. Ca(OH)<sub>2</sub> pulpu tek başına filtre yardımcı kimyasalı olarak kullanılsa da CaO ve zayıf çözeltiden elde edilen TCA'ya göre aynı filtrasyon performansının yakalanması için daha fazla kireç tüketimine ihtiyaç duyar.

### **3.4. Kirecin Sodyum Alüminat Çözeltisinin Hidrolizinin Azaltılması Amacıyla Kullanımı**

Bayer Prosesinde kırmızı çamur çöktürme prosesinden önce eklenen kireç, süperdoygün sodyum alüminat çözeltisinin stabilitesini artırarak hidrolize uğramasını yavaşlatmaktadır. Kireç sütü ilavesi ile seyrelmenin ve kalsiyum alüminatlı bileşiklerin oluşmasının etkisi ile başlangıçta çözeltinin kostik modülü bir miktar yükselir ancak zamana bağlı olarak artan alümina kaybına neden olacak hidroliz reaksiyonunun etkisini azaltır.

Rousseaux ve ark. (2006), Gardanne alümina rafinerisinde yaptıkları saha denemesinde 1-2 g CaO/L alüminat çözeltisi dozajında kireç beslemesi ile çözelti kostik modülünde 0.08-0.23 arası bir iyileşme sağlandığını bildirmiştir. Kireç dozajı 2 g/L üstüne çıkarıldığında iyileşmenin sabit kaldığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda kirecin un ile kullanıldığında çöktürücü üst akım bulanıklık ve çamur sıkışma değerlerini iyileştirdiği bu nedenle un tüketiminde azaltmaya gidilebileceği belirtilmiştir.

#### 4. ETİ ALÜMİNYUM A.Ş. BAYER PROSESİ VE TEZİN AMACI

Konya ili Seydişehir ilçesinin kuzeyinde kurulmuş olan ETİ Alüminyum A.Ş. (Şekil 4.1) maden işletmeleri, alümina, alüminyum, dökümhane ve haddehane fabrikalarından oluşmaktadır, Türkiye'nin tek ham alüminyum üreticisi olan ETİ Alüminyum A.Ş. cevherden haddehaneye kadar üretim yapabilen ender entegre tesislerinden biridir. 1969 yılında inşasına başlanılan tesis 1973 yılında alümina fabrikasının devreye alınması ile üretime başlamış ve 1974 yılında ilk alüminyum üretimi gerçekleştirilmiştir. 2005 yılına kadar Etibank Genel Müdürlüğü'ne bağlı olan tesis özelleştirme kapsamında Cengiz Holding tarafından satın alınmıştır. Tesiste yapılan yeni yatırımlarla birlikte, yılda 550,000 ton boksit işlemek suretiyle, 400,000 ton alüminyum hidroksit, 250,000 ton kalsine alümina ve 80,000 ton birincil alüminyum üretimi yapılmaktadır.



Şekil 4.1. Seydişehir ETİ Alüminyum Tesisleri

##### 4.1. Türkiye Boksit Yatakları

Türkiye toplam boksit rezervinin % 95'i Toros dağlarında bulunmakta ve batıdan doğuya doğru uzanmaktadır (Alp, 1990).

1938 yılında MTA Enstitüsü tarafından başlatılan boksit aramaları aralıklarla 1975 yılına kadar sürdürülmüştür. Bu çalışmalar sonucu; Seydişehir Bölgesi, Mortaş,

Doğankuzu ve Aacıyolu mevkiilerinde toplam 24.5 milyon ton böhmitik tip boksit rezervi tespit edilmiştir. Seydişehir bölgesi boksitlerinin böhmitik tip ve yeterli rezervde olması bu bölgede alüminyum sanayiinin kurulmasını ekonomik kılmıştır. 1969 yılında Seydişehir Entegre Alüminyum Tesisleri'nin kurulmaya başlamasıyla MTA ve Seydişehir Aramalar Grubu'nun Seydişehir-Akseki bölgesinde ortaklaşa yaptığı detaylı çalışma ile 19 milyon ton rezerv artışı sağlanarak toplam görünür rezerv 43.5 milyon tona çıkarılmıştır. Zonguldak-Kokaksu'da da yaklaşık 9 milyon ton olmak üzere Türkiye'de toplam 52 milyon ton böhmitik tip boksit bulunmaktadır (Tepebaşı, 1984).

Payas-Islahiye, Yalvaç-Şarkikaraağaç bölgelerinde yer alan toplam 331 milyon ton demirli boksit ile Bolcardağı, Tufanbeyli-Saimbeyli, Muğla-Milas ve Alanya bölgelerinde yer alan toplam 47 milyon ton diasporik boksitle beraber Türkiye'de 430 milyon ton boksit potansiyeli vardır (Tepebaşı, 1984).

Tümen'in (2003) yılında yaptığı tasnifte ise 45 milyon tonu böhmitik olmakla beraber Türkiye'de toplam 420 milyon ton boksit olduğu bildirilmiştir (Çizelge 4.1).

**Çizelge 4.1.** Türkiye boksitleri genel rezervleri

BÖLGELER	Rezerv (x1000 ton)				Boksit Tipi
	Gör.	Muh.+Müm	Toplam	İşlet. Rezerv	
Seydişehir - Akseki	35,251	1,253	36,504	31,000	Böhmitik
Zonguldak - Kokaksu	5,900	3,400	9,300	7,500	Böhmitik
Yalvaç - Şarkikaraağaç	-	115,600	115,600	-	Demirli- Diasporik
Payas - Islahiye	-	215,500	215,500	-	Demirli- Diasporik
Tufanbeyli - Saimbeyli	5,500	6,000	11,500	10,800	Diasporik
Muğla - Milas - Yatağan	9,400	11,200	20,600	17,500	Diasporik
Bolcardağı	-	3,900	3,900	-	Diasporik
Alanya	1,300	7,700	9,000	-	Diasporik
<b>TOPLAM</b>	<b>57,351</b>	<b>364,553</b>	<b>421,904</b>	<b>68,800</b>	

1973 yılında faaliyete başlayan Seydişehir Entegre Alüminyum Tesislerinin boksit hammadde ihtiyacı Seydişehir-Akseki yöresinde yer alan ve Çizelge 4.2'de gösterilen 7 adet maden işletme ruhsatlı sahalardaki böhmitik tip boksitlerden karşılanmaktadır (Tümen, 2003).

**Çizelge 4.2.** Seydişehir- Akseki boksitleri genel rezervleri

İşletme ruhsatı	Yatak adı	Rezerv (x1000 ton)			İşlet. rezerv	Tenörleri (%)	
		Gör.	Muh.+Müm	Toplam		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
İR.3994	Mortaş	4,222	-	4,222	3,300	56.98	8.89
	Doğankuzu (GB)	6,835	-	6,835	6,000	57.81	7.13
	Doğankuzu (KB)	4,088	-	4,088	3,700	58.26	6.30
	Doğankuzu (GDB)	143	-	143	100	57.07	5.04
İR.907	Yarpuz (Kaklıktaş)	518	-	518	200	57.20	5.40
İR.913	Yarpuz (Erikligedik)	280	-	280	200	55.15	5.15
İR.4077	Kızıлтаş (Değirmenlik)	11,700	1,233	12,933	10,900	57.31	6.64
İR.2397	Çatmakaya (Arvana)	833	-	833	700	58.55	5.21
İR.2701	Morçukur	6,336	-	6,336	5,500	52.91	11.24
İR.1615	Gümüştamla (Gömene)	296	20	316	200	52.34	10.80
TOPLAM		35,251	1,253	36,504	31,000		

2005 yılında özelleştirme kapsamında maden işletme ruhsatları da Cengiz Holding bünyesine geçmiş ve boksit üretim faaliyetleri devam ettirilmiştir. 2012 yılında Kaklıktaş, 2013 yılında Erikligedik, 2014 yılında Gömene ve 2015 yılında Arvana boksit sahalarında dekapaj ve boksit üretim çalışmaları yapılmıştır. Dekapaj ve üretim faaliyeti halen Mortaş, Doğankuzu ve Morçukur açık ocaklarında sürdürülmektedir. 2016 yılı itibari ile işletme ruhsatı devam eden maden ocakları ve rezervleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** ETİ Alüminyum A.Ş. boksit rezervi

İşletme ruhsatı	Ocak adı	Boksit rezervi, ton			Boksit analizi			
		Ekonomik	Ekonomik olmayan	Toplam	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	SiO <sub>2</sub> , %	A/S	
İR.3994	Mortaş	1,806,461	0	1,806,461	57.61	9.54	6.04	
	GB	1,812,563	510,090	2,322,653	56.06	9.30	6.03	
	Doğankuzu	KB	4,087,610	0	4,087,610	58.26	6.30	9.25
		GDB	0	142,742	142,742	57.07	5.04	11.32
	AY	262,772	37,549	300,321	57.20	5.40	10.59	
İR.4077	Değirmenlik	GB	5,000,862	5,070,236	10,071,098	58.29	6.99	8.34
		KB	0	1,629,000	1,629,000	51.24	4.47	11.46
İR.2701	Morçukur	3,481,829	2,705,057	6,186,886	52.85	11.28	4.69	
TOPLAM/ORTALAMA		16,452,097	10,094,674	26,546,771	56.32	8.08	6.97	

GB: Güney blok, KB: Kuzey blok, GDB: Güneydoğu blok, AY: Ağaçyolu

## 4.2. Bayer Prosesi

Bayer Prosesinin ana üretim maddesi alümina [ $Al_2O_3$ ] ve dekompozisyon işlemi sonucu oluşan alüminyum hidroksittir [ $Al(OH)_3$ ].

Alümina, boksit işletmesinden (madenden) gelen boksit cevherinden Bayer Metodu kullanılarak elde edilmektedir. Çekiçli kırıcıda 25 mm'nin altına kırılan boksit cevheri, yaş öğütülmek üzere değirmenlere beslenir. Yeterli inceliğe öğütülmüş boksit; otoklavlarda, ısı ve basınç altında sudkostik-NaOH ile reaksiyona sokularak, sodyum alüminat çözeltisi elde edilir.

Elde edilen bu çözelti yabancı maddelerden ayrılıp arıtıldıktan sonra dekompozörlerde dekompoze edilir. Dekompozisyon sonucunda oluşan alüminyum hidroksit-hidrat kalsine edilerek alümina haline getirilir.

Alümina fabrikası, hammadde hazırlama, otoklavlar ve kırmızı çamur, dekompozisyon ve hidrat, buharlaştırma, kalsinasyon ve kurutma bölümlerinden oluşmaktadır.

*Hammadde Hazırlama Bölümü:* Boksit cevherinin silis modülü yaklaşık 7-8 olacak şekilde Bayer Prosesi'nde işlenebilecek duruma getirilmesini sağlar. Çekiçli kırıcıda 25 mm'nin altına kırılan boksit cevheri, yaş öğütülmek üzere değirmenlere beslenir. Boksit değirmende buharlaştırma bölümünden gelen kuvvetli çözelti ve sistemdeki kayıpları karşılayacak miktarda dışarıdan ilave edilen taze kostik ile birlikte öğütülür.

*Otoklavlar ve Kırmızı Çamur Bölümü:* Öğütülmüş boksitin NaOH çözeltisi ile otoklavlarda ısı ve basınç altında kimyasal reaksiyona girmesi ile  $Al_2O_3$ 'ün sıvı fazda eldesi gerçekleşir. Kırmızı Çamur kısmında, çözünmeyen bileşiklerin (kırmızı çamur) çöktürülmesi ile temiz Sodyum Alüminat [ $NaAlO_2$ ] çözeltisi elde edilir ve kırmızı çamur yıkanıp çamur barajına gönderilir.

*Dekompozisyon ve Hidrat Bölümü:* Sodyum alüminat çözeltisi dekompozörlerde hidroliz edilerek hidrat adı verilen alüminyum hidroksit kristalleri elde edilir. Hidrat yıkanıp filtre edildikten sonra kurutulur. Kristalizasyon sonrası elde edilen zayıf çözelti ise buharlaştırma bölümüne gönderilir.

*Buharlaştırma Bölümü:* Zayıf çözeltinin buharlaştırılarak kostik konsantrasyonunun artırılması ile kuvvetli çözelti elde edilir. Proseste safsızlık

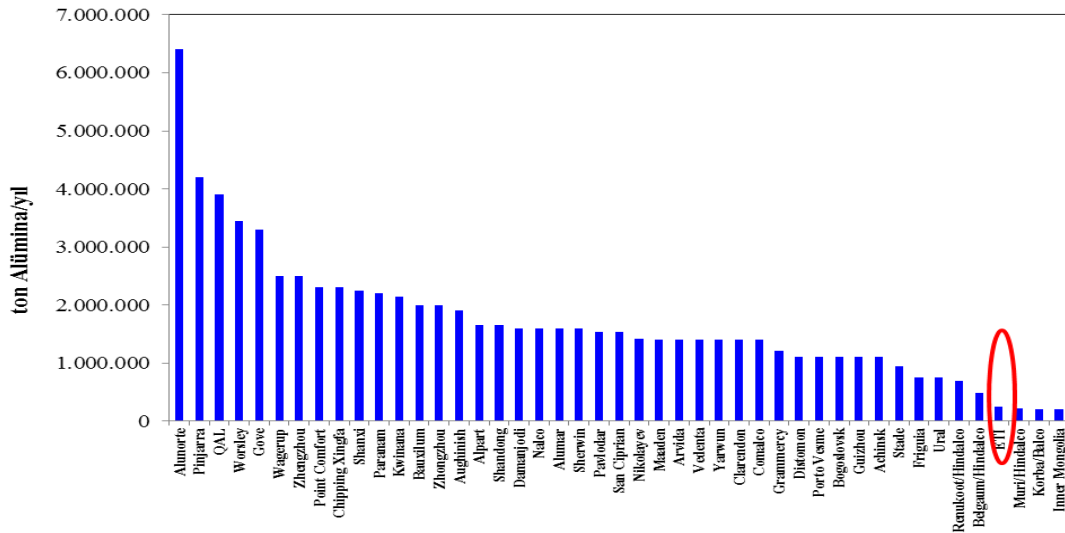
dengeşinin takibi ile gerektiği durumda çözeltili içindeki safsızlıkların çöktürülerek prosesten uzaklaştırılması sağlanır. Kuvvetli çözeltili boksitin yaş öğütmesinde kullanılmak üzere tekrar hammadde hazırlama bölümüne gönderilir.

*Kalsinasyon Bölümü:* Dekompozisyon ve hidrat bölümünden alınan hidrat, kalsinasyon fırınlarda kalsine edilerek, bünyesindeki fiziksel ve kimyasal su uçurulur. Kalsinasyon sonucu elde edilen kalsine alümina, döner soğutuculardan geçirilerek sıcaklığı düşürülüp pnömatik pompalarla alümina silolarına gönderilir.

*Kurutma Öğütme Bölümü:* Dekompozisyon ve hidrat bölümünden alınan nemli hidrat akışkan yataklı kurutucuda kurutulur, bünyesindeki fiziksel su uçurulur. Kurutma sonucu elde edilen kuru hidrat, ya satış için torbalama silolarına aktarılır ya da tane boyutu inceltilmek üzere öğütücü besleme silosuna gönderilir.

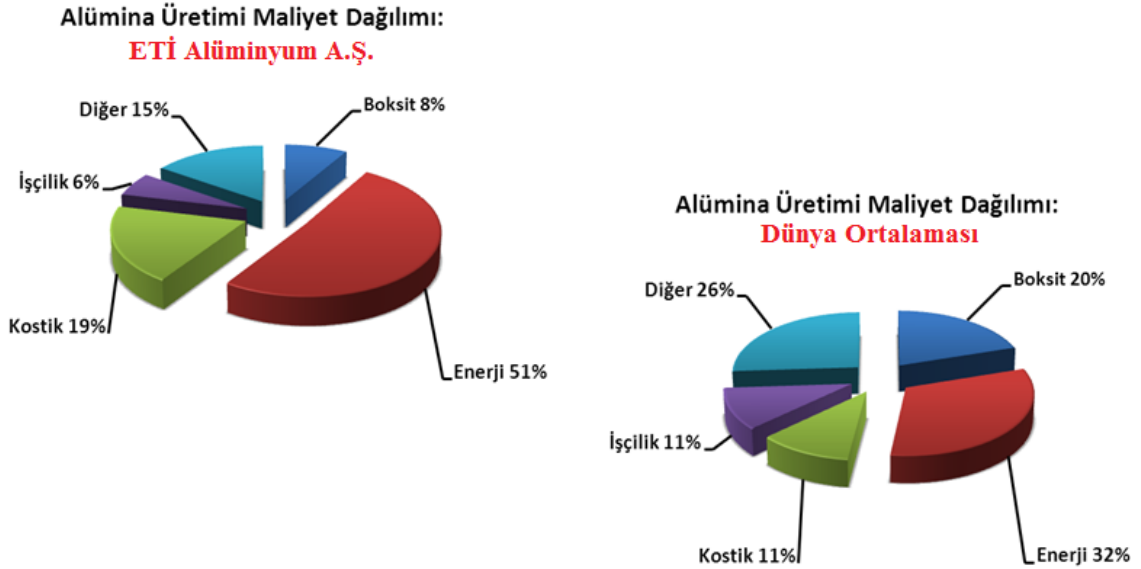
### 4.3. Tezin Amacı

ETİ Alüminyum A.Ş. bünyesindeki alümina fabrikası 1973 yılında Rus teknolojisi ile kurulmuştur. Kurulu kapasitesi 340,000 ton alüminyum hidroksit eşdeğeri 200,000 ton/yıl kalsine alüminadır. 2005 yılında özelleştirme sonrası yapılan iyileştirmeler ile kapasite 250,000 ton/yıla çıkarılmıştır, ancak buna rağmen dünyada Bayer yöntemiyle boksitten alümina üreten tesisler içerisinde kapasitesi en düşük fabrikalar arasındadır. Şekil 4.7’de dünyada faaliyet gösteren 45 ayrı alümina fabrikasının yıllık üretim kapasiteleri verilmiştir.



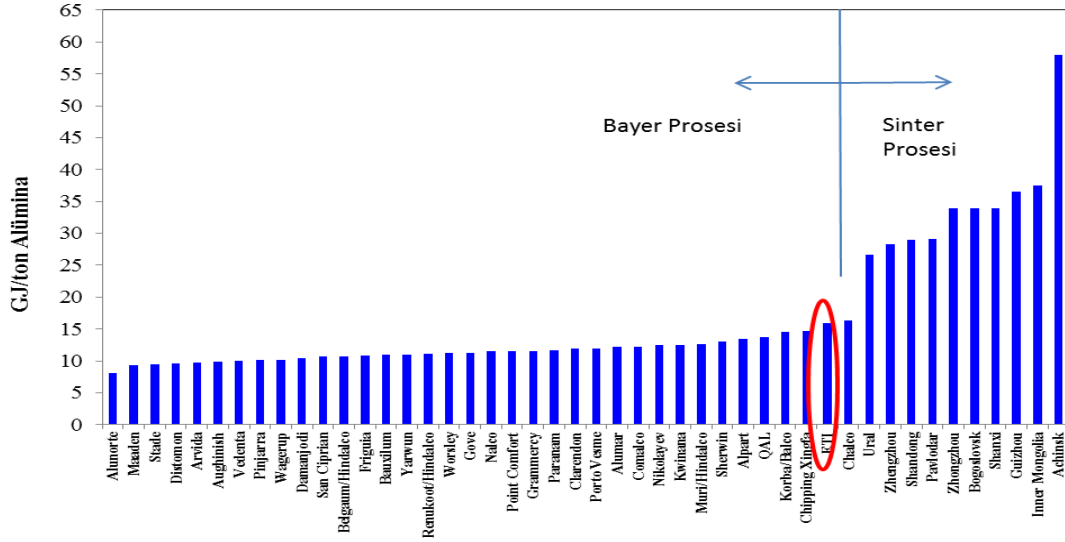
Şekil 4.7. Dünyadaki bazı alümina fabrikalarının üretim kapasiteleri (Leibenguth, 2013; Senyuta ve ark., 2012)

Alümina fabrikalarının en büyük gider kalemi enerjidir ve diğer giderlerin etkisi boksit tipine göre değişmektedir. Şekil 4.8’de ETİ Alüminyum A.Ş.’deki tüketim parametrelerinin alümina üretimine etkisi dünya ortalaması ile kıyaslanmıştır.



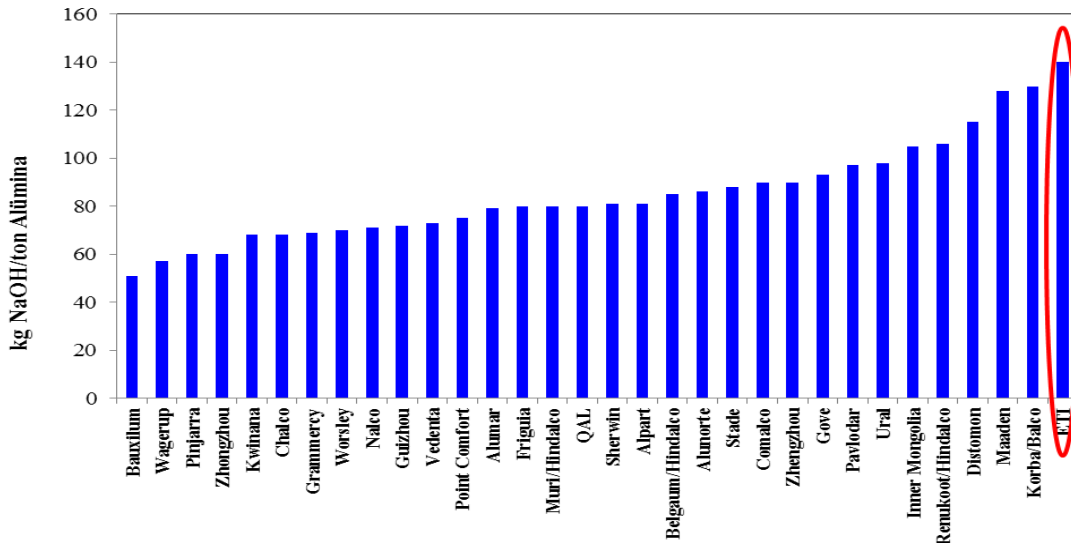
Şekil 4.8. Tüketim kalemlerinin alümina üretim maliyetine etkisinin kıyaslanması

ETİ Alüminyum A.Ş. alümina fabrikasında enerjinin mevcut kalsine alüminadaki maliyete etkisi % 51 civarındadır. 1 ton alümina üretimi için yaklaşık 16 Gigajoule enerji harcanmaktadır. Bir başka ifade ile boksit çözünürleştirme(otoklav) ve buharlaştırma bölümlerinde buhar, kalsinasyon ünitesinde doğalgaz ve genel elektrik tüketimleri toplandığında yaklaşık 4.5 MW/ton alümina enerji tüketilmektedir. Gerek boksit kalitesinin daha iyi olması ve gerekse de daha gelişmiş teknolojilerin kullanımı neticesinde Şekil 4.9’da görüldüğü gibi dünyadaki diğer fabrikalarda enerji tüketimi ETİ Alüminyum A.Ş. tesislerindeki değerin yarısına kadar düşebilmektedir. Sinter prosesi kullanan 10 adet alümina fabrikası hariç, Bayer Prosesi ile alümina üreten 36 fabrikanın enerji tüketim ortalaması ton alümina başına 11.6 Gigajoule civarındadır.



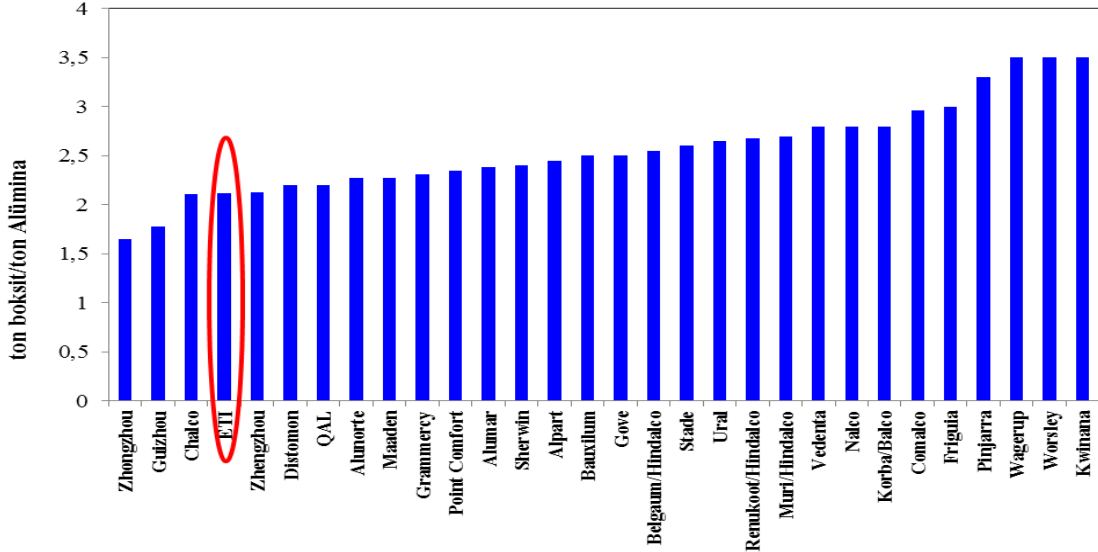
Şekil 4.9. Dünyadaki bazı alümina fabrikalarının enerji tüketim değerleri (Leibenguth, 2013; Senyuta ve ark., 2012)

Diğer önemli bir tüketim kalemi ise sudkostiktir ve maliyetteki % 19'luk pay ile ikinci sırayı almaktadır. Boksit cevherinden alüminanın sıvı-katı ekstraksiyonu işleminde çözücü sıvı olarak kullanılan sudkostiğin % 94'ü geri kazanılırken % 6'lık kısmı çoğunluğu atıkla olmak üzere ürünle ya da fiziksel sebeplerle kaybedilmektedir. Ton alümina başına sudkostik tüketimi 140 kg mertebesinde. Sudkostik tüketiminde dünya ortalaması 80-85 kg/ton alüminadır. Şekil 4.10'da 32 farklı fabrikanın kostik tüketimleri kıyaslanmıştır.



Şekil 4.10. Dünyadaki bazı alümina fabrikalarının sudkostik tüketim değerleri (Leibenguth, 2013; Senyuta ve ark., 2012)

Üçüncü büyük tüketim kalemi boksittir ve alümina üretim maliyetine etkisi % 8'dir. Dünya ortalamasına göre düşük olmasının temel nedeni boksit sahalarının ETİ Alüminyum A.Ş.'nin bünyesinde olması ve işletmeciliğini kendisinin yapmasıdır. 2.12 ton boksit /ton alümina tüketim katsayısı ile dünya ortalamasının (2.57) altındadır. Boksitin alümina tenörü dünya ortalamasının üzerindedir. Şekil 4.11'de 30 farklı fabrikanın boksit tüketimleri kıyaslanmıştır.



Şekil 4.11. Dünyadaki bazı alümina fabrikalarının boksit tüketim değerleri (Leibenguth, 2013; Senyuta ve ark., 2012)

ETİ Alüminyum A.Ş. mevcut teknolojisi ile ancak % 83'lük bir alümina üretim randımanı elde ederken, dünyadaki benzer tesislerde bu oran % 90'ın üzerindedir. Üretim verimliliğinin düşük olmasının temel nedeni boksit kalitesinin düşük oluşudur. Boksit alümina tenörü yüksek olmasına rağmen A/S (boksit silis modülü) oranının düşük oluşu üretim maliyetini olumsuz etkilemektedir.

Günümüzde boksit A/S oranı 10'un altında olan Bayer Prosesi ekonomik görülmemektedir. ETİ Alüminyum A.Ş.'nin elindeki 3 adet işletme ruhsatlı maden ocağında toplamda 26.5 milyon ton görünür rezerv bulunmasına rağmen ortalama A/S oranı 6.97'dir. Üretim maliyetinde rekabet edebilmek amacıyla 7.70 A/S oranında çalışılmasına rağmen halen enerji ve kostik tüketimi açısından dünyanın çok gerisinde kalmaktadır. Bunun yanında ülkemizdeki enerji ve hammadde fiyatlarının yüksek olması işletme maliyetlerini çok olumsuz etkilemektedir.

2012 ila 2016 yılları arasında Kaklıktaş, Erikligedik, Gömene ve Arvana boksit sahalarında dekapaj ve boksit üretim çalışmaları yapılmıştır. Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’de yapılan üretim faaliyetlerinde elde edilen ortalama boksit kaliteleri verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Rezervi düşük maden sahalarının boksit kimyasal (XRF) analizi, % (kuru bazda)

Maden sahası	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	SiO <sub>2</sub> , %	A/S
Gömene	52.34	10.80	<b>4.85</b>
Erikligedik	54.85	10.74	<b>5.11</b>
Kaklıktaş	58.59	2.55	22.98
Arvana	61.17	5.34	11.46

**Çizelge 4.5.** Rezervi düşük maden sahalarının boksit mineralojik (XRD) analizi, % (kuru bazda)

Mineralojik faz	Gömene	Erikligedik	Kaklıktaş	Arvana
Böhmit, AlO(OH)	54.84	53.24	61.71	55.88
Diyaspor, AlO(OH)	0.73	0.67	<b>6.64</b>	<b>13.59</b>
Gibsit, Al(OH) <sub>3</sub>	0.33	0.95	0.41	0.45
Kaolin, Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	<b>17.74</b>	<b>19.25</b>	2.47	4.83
Tridimit, SiO <sub>2</sub>	3.10	0.91	1.28	1.66
Kuvars, SiO <sub>2</sub>	0.53	0.47	0.28	1.12
Hematit, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.80	16.14	16.42	14.49
Götüt, FeO(OH)	0.80	<b>2.95</b>	<b>1.29</b>	<b>3.17</b>
Rutil, TiO <sub>2</sub>	0.49	0.39	0.46	0.59
Anataz, TiO <sub>2</sub>	2.06	2.23	2.24	2.21
Kalsit, CaCO <sub>3</sub>	0.88	0.62	2.45	3.73
Amorf	3.72	2.17	4.35	1.28
Hematit/Götüt	18.60	<b>5.47</b>	<b>12.73</b>	<b>4.57</b>

\*Numune sayıları eşit olmadığından XRD ile XRF sonuçları ile tam uyum sağlamayabilir.

Boksit analizlerinden görüleceği üzere Gömene ve Erikligedik boksitleri yüksek miktarda kaolinit içermekte olup düşük A/S oranına sahiptir. Kaklıktaş ve Arvana boksitlerinde ise silika içeriği düşük olmasına rağmen böhmit yanında kayda değer miktarda diyaspor olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan yüksek A/S oranına sahip boksitlerin götüt içeriğinde de artış olduğu gözlenmiştir. Bu tespitler sonrası diyaspor içeren sahalardan gelen boksit, alümina müdürlüğünde farklı bir alanda stoklanmıştır.

Yüksek A/S oranına sahip sahalarda diyasporun görülmesi sonucu yaklaşık 13 milyon ton rezerve sahip Değirmenlik ocağında çalışma başlatılmıştır. Alınan boksit numunelerinin XRF ve XRD sonuçları Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’de verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Değirmenlik boksitinin kimyasal (XRF) analizi, % (kuru bazda)

Numune	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	SiO <sub>2</sub> , %	A/S
1	64.45	1.67	38.59
2	62.15	2.67	23.28
3	63.57	2.31	27.52
4	56.68	10.17	5.57
5	64.42	2.34	27.53
6	62.80	2.69	23.35
7	60.52	4.32	14.01
Ortalama	62.08	3.74	17.00

**Çizelge 4.7.** Değirmenlik boksitinin mineralojik (XRD) analizi, % (kuru bazda)

Mineralojik faz	1	2	3	4	5	6	7	Ortalama
Böhmit, AlO(OH)	74.73	70.73	63.12	58.81	65.49	3.89	68.13	57.84
Diyaspor, AlO(OH)	0.61	1.17	<b>10.80</b>	0.34	<b>8.83</b>	<b>68.59</b>	1.29	<b>13.09</b>
Gibsit, Al(OH) <sub>3</sub>	0.08	0.15	0.07	0.41	0.23	0.68	0.29	0.27
Kaolin, Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	0.93	2.38	1.76	15.52	2.78	1.90	3.36	4.09
Tridimit, SiO <sub>2</sub>	0.93	1.01	0.87	2.31	0.35	1.67	1.49	1.23
Kuvars, SiO <sub>2</sub>	0.31	0.55	0.62	0.65	0.70	0.14	1.27	0.60
Hematit, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.20	17.52	15.96	15.05	16.67	6.23	17.28	14.84
Götit, FeO(OH)	0.12	0.34	0.18	<b>1.69</b>	0.19	<b>10.29</b>	0.80	<b>1.94</b>
Rutil, TiO <sub>2</sub>	0.56	0.66	0.55	0.52	0.59	0.44	0.72	0.58
Anataz, TiO <sub>2</sub>	2.34	2.13	2.31	2.12	2.27	2.42	1.99	2.23
Kalsit, CaCO <sub>3</sub>	0.77	0.71	1.02	0.63	0.59	0.59	0.64	0.71
Amorf	3.43	2.65	2.75	1.96	1.32	3.17	2.75	2.58
Hematit/Götit	126.67	51.53	88.67	<b>8.91</b>	87.74	<b>0.61</b>	21.6	<b>7.65</b>

Bu tez çalışmasında ETİ Alüminyum A.Ş. proses şartları dikkate alınarak, kireç ilavesinin promotör etkisinden faydalanıp boksit çözünürlüğü, kostik tüketimi ve ürün kalitesi gibi parametrelerdeki değişim incelenmiştir.

## 5. MATERYAL VE YÖNTEM

### 5.1. Materyal

Çalışmalar ETİ Alüminyum A.Ş. laboratuvarı ve alümina fabrikası işletme sahasında gerçekleştirilmiştir. Hammadde hazırlama bölümünün işletme için hazırladığı standart depodan alınan boksit numuneleri ile çalışmalar yapılmıştır. Çizelge 5.1 ve 5.2’de alümina prosesinde kullanılan boksitin tipik kimyasal ve mineralojik analizleri verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Boksit kimyasal (XRF) analizi, % (kuru bazda)

A.Z	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Modül	TAA
12.58	7.46	16.96	57.47	2.77	0.56	0.06	0.044	0.017	0.139	0.005	7.70	50.8

Çizelgede A.Z adı ile verilen ateş zayıyatı, boksitin 1000 °C’ye ısıtıldığındaki kütle kaybı farkını, modül, boksitteki % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/% SiO<sub>2</sub> kütle oranının, TAA adı ile verilen toplam alınabilir alümina ise, boksitin laboratuvar ortamında, saf kostik çözeltisi içerisinde yüksek basınç ve sıcaklık altında çözünürleştirildiğinde çözelti fazına alınabilecek maksimum alümina yüzdesini belirtmektedir.

**Çizelge 5.2.** Boksit mineralojik (XRD) analizi, % (kuru bazda)

Böhmit, AlO(OH)	60.64	Götite, FeO(OH)	0.58
Diyaspor, AlO(OH)	1.07	Rutil, TiO <sub>2</sub>	0.99
Gibsite, Al(OH) <sub>3</sub>	0.79	Anataz, TiO <sub>2</sub>	1.78
Kaolin, Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	11.37	Kalsit, CaCO <sub>3</sub>	1.00
Tridimit, SiO <sub>2</sub>	0.77	Amorf	3.15
Kuars, SiO <sub>2</sub>	1.41	Hematit/Götite	28.34
Hematit, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.44		

A tedarikçisinden sağlanan ve promoter olarak kullanılan sönmemiş kalsine kirecin tipik bir kimyasal analizi Çizelge 5.3’de verilmiştir.

**Çizelge 5.3.** Sönmemiş kalsine kirecin kimyasal (XRF) analizi, %

A.Z	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
3.68	95.30	0.50	0.30	0.05	0.08	0.05	0.02	0.02

Sönmemiş kirecin kalitesi, aktif CaO yüzdesi analizi ve reaktivite testi ile belirlenir. Aktif CaO oranı yaş kimyasal metotla yapılan şeker analizi ile bulunurken, reaktivite testi ise, belirli boyuta öğütülmüş kirecin su ile reaksiyon sonucu oluşan sıcaklık yükselmesinin reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak ölçülmesi ile tespit edilir. Çizelge 5.4’de yukarıda XRF analizi verilen sönmemiş kirecin aktif CaO ve reaktivite analizi verilmiştir.

**Çizelge 5.4.** Sönmemiş kireç aktif CaO ve reaktivite analizi

Aktif CaO, %	Reaktivite (T <sub>60</sub> ), sn
89.95	38.0

Alümina prosesinde çözünürleştirme çözeltisi olarak kullanılan ve boksitle beraber beslenen kostik çözeltisinin analizi Çizelge 5.5’de verilmiştir.

**Çizelge 5.5.** Çözünürleştirme çözeltisi kimyasal analizi, g/L

Yoğunluk	Na <sub>2</sub> O <sub>k</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F <sup>-</sup>	Org.M.	M <sub>k</sub>
1415	274.8	150.3	25.1	1.600	0.026	0.704	1.716	1.041	3.01

Çizelgede verilen M<sub>k</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>k</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konsantrasyonlarının molar oranıdır.

## 5.2. Kullanılan Cihazlar

Boksit, kırmızı çamur, alüminyum hidroksit ve sönmemiş kalsine kireç gibi katı malzemelerin kimyasal ve mineralojik karakterizasyon testleri için X-Ray Floresans ve X-Ray Diffraction ekipmanları kullanılmıştır. Elementel ya da oksitler halinde % miktarları tayin etmek için Thermo ARL Advan’x X-Ray Floresans (XRF) ve mineralojik ve kristal yapısının tespiti ile elementlerin oluşturduğu bileşiklerini tayin etmek için 1.5406 Å dalga boyunda Cu K $\alpha$  radyasyonunda Siemens D 5000 X-Ray Diffraction (XRD) cihazlarından faydalanılmıştır. XRF ve XRD cihazlarına Herzog HTP 40 pres ve Claisse-M4 Fusion eritiş metotları kullanılarak numune hazırlanmıştır.

Boksit, kırmızı çamur, alüminyum hidroksit ve kalsine kireç gibi katı malzemelerin nem testleri için Precissa XM 66 nem ölçer, Precisa XB 220A hassas terazi, Memmert etüv kullanılmıştır.

Sönmemiş kalsine kirecin reaktivite testi için Dewar kabı kullanılmıştır.

Pulp katı miktarını ve elek analizini tayin etmek için vakum filtre, Precisa XB 220A hassas terazi, Memmert etüv ve Retsch yaş elek cihazları kullanılmıştır.

Desilikasyon testlerinde devir ayarlamalı IKA RW-16 mekanik karıştırıcı ve BM-402 su banyosu sistemi kullanılmıştır.

Bayer çözeltilerinin karakterizasyon testleri için Metrohm 809 Titrondo otomatik titrasyon, Hach Lange DR2800 spektrofotometre, WTW Turb 550 bulanıklık ölçüm ve Buchi R210 döner buharlaştırıcı ekipmanları kullanılmıştır.

Boksit çözünürleştirme testlerinde Parr Multiple reaktör sistemi kullanılmıştır.

### **5.3. Analiz Metotları**

#### **5.3.1. Nem analizi**

Yaklaşık 100 g kadar numune analitik terazide tartılarak sabit tartıma gelinceye kadar  $110 \pm 5$  °C'lik etüvde tutuldu ve desikatörde soğutulan numuneden 2.tartım alınarak kütle kaybı hesaplandı.

#### **5.3.2. 270 mesh elek altına öğütme işlemi**

Etüvde 110 °C'de yaklaşık 2 saat kurutulan numune önce çeneli kırıcıda kırıldı daha sonra diskli öğütücüde 270 mesh altına gelinceye kadar öğütüldü.

#### **5.3.3. Ateş zayıatı analizi**

270 mesh elek altına öğütülmüş ve kurutulmuş olan numune analitik terazide 1 g kadar tartıldı ve sabit tartıma getirilmiş platin kroze içerisinde 1100 °C'deki muffel fırınında sabit tartıma gelinceye kadar bekletildi. Desikatörde soğutulan numuneden 2.tartım alınarak kütle kaybı hesaplandı.

#### 5.3.4. TAA analizi

Analizi yapılacak boksit numunesi sabit tartıma gelinceye kadar etüvde nemi alındı. 50 ml standart  $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{NaOH}$  çözeltisi 75 ml'lik parr reaksiyon kabına boşaltıldı ve 6 gram boksit numunesi ilave edildi. Karışım  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 500 rpm karıştırma hızında 2 saat reaksiyona tabi tutuldu. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, siyah bant süzgeç kâğıdından süzüldü ve sıvı fazda  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  miktarları Metrohm otomatik titrasyon cihazında tayin edildi. Katı kırmızı çamur yıkandı, kurutuldu ve eritiş cihazı kullanılarak XRF cihazında analiz için hazırlandı. XRF analizi sonrası aşağıdaki formül kullanılarak TAA hesaplandı.

$$\% \text{ Alınabilir } \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Boksit } \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Çamur } \text{Al}_2\text{O}_3 * \text{Boksit } \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Çamur } \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (5.1)$$

#### 5.3.5. XRF analizi

270 mesh elek altına öğütülüp kurutulan yaklaşık 8 g numune Herzog cihazında pres yapıldıktan sonra Thermo ARL Advan'x XRF cihazı haznesine yerleştirildi. Daha önce standart numune ile kalibrasyonu yapılan programa göre kantitatif analiz yapıldı.

#### 5.3.6. XRD analizi

270 mesh elek altına öğütülüp kurutulan yaklaşık 8 g numune Herzog cihazında pres yapıldıktan sonra Siemens D 5000 XRD cihazı magazinine yerleştirildi. Daha önce standart numune ile kalibrasyonu yapılan programa göre kalitatif analiz yapıldı. Numunenin faz yapısını incelemek için manuel olarak bilinen kart numaraları yazıldı ve arama yaptırıldı. Analiz yapılan numunenin ne olduğunun bilinmediği durumlarda EDX dedektörünü kullanarak otomatik arama yaptırıldı ve ekranda intensity çizgileri görünen faz bileşiklerinin piklere çakışıp çakışmadığı ve  $2\theta$  açılarına göre uygunluğu kontrol edildi. Bütün pikler bulununcaya kadar işlem devam ettirildi. XRF analizleri yardımıyla XRD pikleri yorumlandı ve yarı kantitatif sonuçlar verildi.

### 5.3.7. Potansiyometrik titrasyon analizleri

İlk titrasyon yaklaşık 12.5 pH değerinde başlatıldı ve 10.5 oluncaya kadar devam ettirildi. İlk titrasyondan serbest kostik konsantrasyonu ölçümü alındı. Daha sonra numuneye bağlı kostiği açığa çıkarmak amacıyla kompleks yapıcı sodyum glukonat ilave edildi. İkinci titrasyonda tekrar 10.5 değerinin son bulunduğu noktada alüminat iyonu konsantrasyonu ölçümü yapıldı. İlk titrasyon ile ikinci titrasyon toplamından kostik alkalitesi bulundu. İkinci titrasyon 8.3 pH değerinin son bulunduğu noktaya kadar devam ettirildi ve karbonat konsantrasyonu bulundu. Her iki titrasyon toplamı ile soda alkalitesi bulundu. Analiz öncesi pH elektrodunu kontrol edildi, herhangi bir hasar, kabuk oluşumu olup olmadığına bakıldı, içindeki elektrot seviyesini kontrol edildi, azalmışsa Metrohm 3 M KCl çözeltisinden ilave edildi. Cihaz kullanılmadan önce tampon çözeltileri (pH: 4, 7 ve 9) ile pH kalibrasyonu yapıldı. Glukonat çözeltisinin pH değeri okutularak kontrol edildi. Eğer 8.3'ten yüksekse 0.5 N HCl, düşük ise 0.5 N NaOH ilave edilerek çözelti pH'ı 8.3'e getirildi. Cihazın su şişesi deiyonize su, asit şişesi 0.5 N HCl ve glukonat şişesi 400 g/L sodyum glukonat ile tamamlandı. Cihaz pompası ve hortumları (içindeki hava kabarcıkları olmayacak) kontrol edildi. Daha önceden hazırlanmış standart numune okutularak doğrulama yapıldı. Prosesten gelen sodyum alüminat çözeltisi oda sıcaklığına getirildikten sonra konsantrasyonuna göre uygun oranlarda seyreltildi ve analizi yapıldı. Analiz sonucu 0.5 N HCl sarf miktarlarına göre, kostik, sodyum karbonat ve alümina konsantrasyonları hesaplandı. Çözelti kostik modülü olarak verilen  $M_k$  ise kostik konsantrasyonunun alümina konsantrasyonuna mol oranı olarak hesaplandı.

### 5.3.8. Bayer çözeltisinde safsızlık analizleri

#### 5.3.8.1. Demir ( $Fe_2O_3$ ) analizi

Oda sıcaklığına kadar soğutulan numuneden 10 ml'lik pipetle 150 ml'lik behere alındı. Üzerine 20 ml 1/1'lik  $H_2SO_4$ 'ü karıştırarak ilave edildi. Numuneyi ısıtılarak çözünürleştirmenin tam olmasını sağlandı. Kalıcı gül pembe rengini sağlayıncaya kadar % 2'lik  $KMnO_4$  damlatıldı. % 10'luk hidroksilamin hidroklorürden 3 ml ilave edilerek

ısıtıldı, bu arada gül rengi kayboldu. Numuneyi soğutularak üzerine 30 ml % 20'lik sülfosalisilik asit ilave edildi ve amonyak kokusu hissedilinceye veya pH 9 oluncaya kadar amonyak ilavesi yapıldı. Numune tekrar soğutuldu ve 100 ml'lik balon jøjeye aktarılarak ölçüm sınırına kadar saf su ilave edildi. Önce şahit numuneyi sonra analiz numunesini DR 2800 spektrofotometrede demir programında okutuldu ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri hesaplandı.

#### **5.3.8.2. Silika (SiO<sub>2</sub>) analizi**

Oda sıcaklığına kadar soğutulan numuneden plastik 100 ml'lik balon jøjeye pipetle 5 ml çözelti alındı. Balon jöje ölçüm sınırına kadar saf su ile tamamlandı. Bu çözülden 100 ml'lik cam balon jøjeye pipetle 5 ml alındı ve üzerine 8 ml 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edildi. Toplam hacim 40 ml olacak şekilde numune saf su ile seyreltildi. % 10'lik hidroksilamin hidroklorürden 5 ml ilave edildi ve 10 dakika beklendi. % 5'lik amonyum molibdattan 6 ml ilave edildi ve 15 dakika beklendi. 8N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ten 25 ml ilave edildi, karıştırıldı ve 2-3 dakika beklendi. % 1'lik askorbik asitten 10 ml karıştırarak ilave edildi. Balon jøjeyi ölçüm sınırına kadar saf su ile tamamlandı ve çalkalanarak 20 Dakika beklendi. Önce şahit sonra asıl numune DR 2800 spektrofotometrede silis programında 810 nm dalga boyunda okunarak silika konsantrasyonu hesaplandı.

#### **5.3.8.3. Organik madde analizi**

Oda sıcaklığına kadar soğutulan numuneden 250 ml'lik erlene pipetle 10 ml çözelti alındı ve üzerine 100 ml saf su ilave edildi. 1/1'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ten 30 ml ilave edildikten sonra 80 °C 'ye kadar ısıtıldı. 0.1N KMnO<sub>4</sub> ile kalıcı gül rengine (gül rengi en az 2 dakika kalmalı) kadar titre edildi. Şahit numune ile aynı işlemler tekrarlanır ve organik madde konsantrasyonu hesabı yapıldı.

#### **5.3.8.4. Vanadyum (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) analizi**

Oda sıcaklığına kadar soğutulan numuneden 250 ml'lik erlene pipetle 10 ml çözelti alındı ve üzerine 100 ml seviyesine kadar saf su ilave edildi. 30 ml 1/1'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

ilave edildikten sonra ısıtılarak çözünme sağlandı ve numune tekrar soğutuldu. Kalıcı gül rengi oluşuncaya kadar % 2'lik  $\text{KMnO}_4$  damlatıldı ve %1'lik okzalik asit ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) damlatarak pembe rengi giderildi. 5-6 damla  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{NHC}_6\text{H}_5]$  fenilantranil asidi damlatıldı, iyice karıştırıldı ve 3 dakika beklendi. Renk değişmez ve yeşil-sarımsı olarak kalırsa vanadyum yoktur demektir, işleme son verildi. Şayet vişne rengine dönerse 0.025 N mohr tuzu ile yeşil sarımsı renge kadar titre edildi. Vanadyum konsantrasyonu hesaplandı.

#### **5.3.8.5. Flor ( $\text{F}^-$ ) analizi**

Oda sıcaklığına kadar soğutulan numuneden 5-10 ml alınarak destilasyon balonuna alındı. Damla tutucunun üzerindeki 100 ml lik balona 50 ml 24 N sülfürik asit konuldu. 2000 ml lik buhar üreticisi balona 1000 ml kadar saf su konuldu. 600 ml lik behere 100 ml saf su alındı, soğutucunun çıkış kısmına konarak destilatın burada toplanması sağlandı. Soğutucunun soğutma suyu açıldı, 24 N süflilik asit damla damla verilirken, buhar üreticisinin elektrikli ısıtıcısı çalıştırıldı. Destilasyon balonunun sıcaklığı 150 °C'de tutuldu. Destilat 400 ml olunca alındı. Destilata 0.5 ml soydum alizarin sülfanat eklendi. 20 g/L'lik sodyum hidroksit renk pembe oluncaya kadar eklendi (pH 6.6 ile 6.8 arasındadır). 0.06 N hidroklorik asit ile renk sarıya döndürüldü (pH 4.9 ile 5.2 arasındadır). 3 ml litre sodyum alizarin sülfanat eklendi ve pH 2.7'lik tampon çözelti ile numune pH'ı 3.40'a ayarlandı. 1 ml 0.5'lik metil mavisi eklendi. Normalitesi belli toryum nitrat ile titre edildi, renk mor menekşe rengi olunca titrasyon bitirildi ve florür konsantrasyonu hesaplandı.

#### **5.3.9. Yoğunluk analizi**

Oda sıcaklığına kadar soğutulan numunenin cinsine göre (köpüklü pulp, köpüksüz pulp, sıvı) mezür seçildi ve mezür analitik terazide tartıldı. Numuneyi metal çubuk ile kabında iyice karıştırıldı ve mezür ölçü çizgisine kadar numune ile dolduruldu. Mezür tekrar aynı terazide tartıldı ve iki tartım arasındaki farktan yoğunluk değeri hesaplandı.

### **5.3.10. Pulplerde sıvı/katı oranı ve katı gram analizi**

Numune kabında oda sıcaklığına getirilen pulp homojen olarak karıştırıldı ve darası alınmış ölçekli kaba alındı. İlk tartımı yapıldıktan sonra standart filtre kağıdı yerleştirilmiş olan buhner hunisinden vakum aparatı yardımıyla süzüldü. Sıcak suyla iyice yıkanan numune 110 °C’de etüvde 2 saat süre ile kurutuldu ve tartıldı. İki tartım miktarları kullanılarak kütleli sıvı/katı oranı ve katı gram değerleri hesaplandı.

### **5.3.11. Pulplerde katı fazın elek analizi**

Oda sıcaklığına kadar soğutulan 50 ml’lik numune, 100-150 ml’lik behere alınır ve üst üste takılmış katlı eleğe döküldü (üst elek 100, alt elek 270 mesh olmalıdır). Retsch marka yaş elek cihazı kullanarak eleme işlemini yapıldı. Eleme tam bittikten sonra piset vasıtası ile elek üzerindeki tanecikler porselen kapsüle alındı ve her bir fraksiyon 110 °C sıcaklıkta 2 saat kurutuldu ve tartıldı. Kuru bazda fraksiyonların kütleli yüzdeleri hesaplandı.

### **5.3.12. Alüminat çözeltilinde askıda katı madde (AKM) analizi**

Prosesten gelen numune soğutulmadan 100 ml’lik mezüre alındı. Daha önceden etüvde sabit tartıma getirilmiş süzgeç kağıdı (Pall 1.2 mikron) hassas terazide  $\pm 0.0001$  hassasiyet ile tartıldı. Süzgeç kağıdı mıknaatıslı pall filtrenin üzerine yerleştirildi ve pall süzme hunisinin temizliğini kontrol ederek filtrenin üzerine yerleştirildi. 100 ml numune süzme hunisine dökülerek vakum aparatıyla süzüldü. Mezür saf su ile dolduruldu ve süzgeç kağıdı yıkandı. Süzgeç kağıdı 110 °C’de etüvde 1 saat süreyle bekletildi ve ikinci tartım alındı. İki tartım arasındaki farktan numunenin askıda katı madde içeriği hesaplandı.

### **5.3.13. Aktif CaO analizi**

Sönmemiş kalsine kireç numunesi porselen havanda öğütüldü ve öğütülmüş malzemedden 1 gram bir behere alındı. Tam çözünmenin sağlanabilmesi için 10 gram toz

şeker, numune üzerine ilave edildi ve karıştırıldı. Karışım bir miktar su ile manyetik karıştırıcıda 15-20 dakika çözüldü. Çözelti siyah bant süzgeç kağıdından süzüldü ve 250 ml'lik balon jøjeye alınarak saf su ile tamamlandı. Balon jøjeden 100 ml çözelti çekildi ve üzerine 1-2 damla fenol ftaleyn damlatıldı. 0.5 N hidroklorik asit ile titre edildi. Asit ilavesi yavaş yavaş ve dikkatli bir şekilde yapıldı. Pembe rengin kaybolduğu, çözelti renginin sabitlendiği andaki titrant sarfiyatı kaydedilerek aktif CaO miktarı hesaplandı.

#### 5.3.14. Sönmemiş kalsine kireç reaktivite analizi

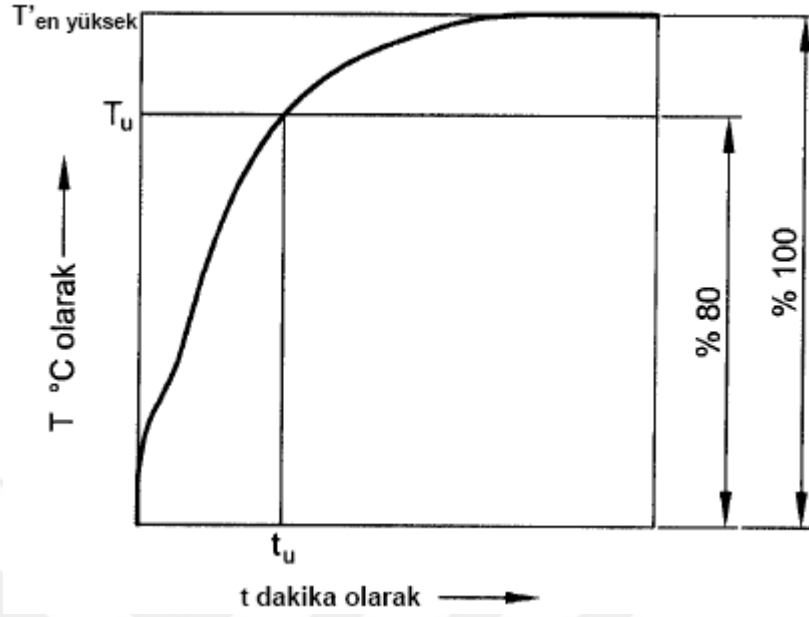
Sıkıca kapatılmış bir kapta saklanan sönmemiş kalsine kireç numunesinden 150 ± 0.5 g tartıldı. Numunenin rutubet alması yaş sönme eğrisinin şeklini etkiler. Dewar kabı, 600 g 20 °C sıcaklıktaki (T<sub>0</sub>) saf su ile dolduruldu. Termometre ve karıştırıcı pervaneler yerine takıldı ve karıştırıcı hızı 300 ± 50 rpm'e ayarlandı. Karıştırıcı çalışırken yine 20 °C sıcaklıkta olması gereken sönmemiş kireç besleme kabı vasıyasıyla tek seferde su içerisine boşaltıldı ve reaksiyon süresi başlatıldı. Her 1 dakika ya da reaktivitesi yüksek kireçlerde daha düşük süre aralıklarında reaksiyon sıcaklığı ölçüldü. Deney süresince karıştırmanın iyi olduğundan emin olunmalıdır. Aşırı koyulaşan kireçlerde reaksiyon sıcaklığı 60 °C'ye ulaştığında karıştırıcı hızının artırılması gerekebilir. En yüksek sıcaklığa (T'<sub>en yüksek</sub>) ulaşıldığında kirecin sönme reaksiyonunun % 100 tamamlandığı kabul edildi. T<sub>0</sub> ile T'<sub>en yüksek</sub> arasında ölçülen değerler reaksiyon süresine karşı grafiğe geçirilerek yaş sönme eğrisi oluşturuldu. Reaksiyonun % 80'inin tamamlandığı andaki sıcaklık T<sub>u</sub> olarak belirlendi ve kirecin reaktivitesi olarak hesaplandı.

$$T_u = (0.8 \times T'_{en\ yüksek}) + (0.2 \times T_0) \quad (5.2)$$

Kireç numunesinin inceliği ve T<sub>en yüksek</sub> değerleri de kaydedildi. Deney esnasında belirlenen en yüksek sıcaklık aşağıdaki eşitlik kullanılarak su eş değerine göre düzeltildi ve gerçek T<sub>en yüksek</sub> hesaplanmış oldu.

$$T_{en\ yüksek} = (1.1 \times T'_{en\ yüksek}) - 2 \quad (5.3)$$

Bu eşitlik sadece su eş değeri 200-300 J/K arasında olan Dewar cihazı için geçerlidir. Şekil 5.1’de tipik bir yaş sönme eğrisi verilmiştir.



Şekil 5.1. Tipik yaş sönme eğrisi

### 5.3.15. Kireç sütünde CaO analizi

Oda sıcaklığına kadar soğutulan kireç sütü numunesi iyice karıştırıldı ve 300 ml'lik erlene mezür yardımı ile 5 ml alındı. Üzerine 100 ml saf su eklendi. Erlenin içindeki numune koyu pembe rengi alna kadar 3-4 damla fenolftalein indikatörü damlatıldı. Daha sonra 0.5 N HCl ile titre edildi. Pembe renk beyaz renge döndüğü ilk andaki sarfiyatı kaydedildi ve CaO miktarı hesaplandı.

## 6. SONUÇLAR

Yapılan literatür taraması ardından çalışmalara laboratuvar testleri ardından da saha uygulamaları ile devam edilmiştir. Laboratuvar testlerinde farklı kimyasal ve mineralojik analizlere sahip boksit cevherleri ile çalışarak kirecin boksit çözünürlüğüne ve reaksiyon sonrası oluşan kırmızı çamur çökme karakteristiklerine etkisi incelenmiştir.

Saha uygulamalarında ise kireç farklı form ve dozajlarda prosesin belirlenen noktalarına beslenerek komple proses parametresine etkisi dinamik olarak tespit edilmiştir.

### 6.1. Laboratuvar Testleri

Kireç ilavesinin ETİ Alüminyum A.Ş. Bayer Prosesine etkisini görebilmek için öncelikle laboratuvar çaplı çözünürlüştürme ve çöktürme testleri yapıldı. Testlerde kullanılan boksitlerin kimyasal ve mineralojik analizleri Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Boksit numuneleri XRF analizleri, %

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Modül
Boksit-1	57.14	7.61	17.84	2.59	0.41	7.51
Boksit-2	58.47	7.05	18.06	2.61	0.59	8.29
Boksit-3	58.61	6.96	17.52	2.61	0.71	8.42
Boksit-4	58.88	6.43	17.62	2.77	0.48	9.16
Boksit-5	59.65	4.06	18.25	2.80	0.32	14.69

Çizelge 6.2. Boksit numuneleri XRD analizleri, %

Mineralojik faz	Boksit-1	Boksit-2	Boksit-3	Boksit-4	Boksit-5
Böhmit, AlO(OH)	60.57	62.14	61.46	64.34	13.97
Diyaspor, AlO(OH)	1.21	0.78	3.91	0.42	54.31
Gibsit, Al(OH) <sub>3</sub>	0.43	0.35	0.50	0.14	0.92
Kaolin, Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	10.83	12.03	6.87	9.45	2.53
Tridimit, SiO <sub>2</sub>	2.33	1.19	2.82	1.88	2.23
Kuars, SiO <sub>2</sub>	0.13	0.27	0.95	0.15	0.66
Hematit, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.62	17.08	15.01	16.55	6.89
Götite, FeO(OH)	0.82	1.09	2.80	1.19	12.63
Rutil, TiO <sub>2</sub>	0.50	0.53	0.55	0.48	0.94
Anataz, TiO <sub>2</sub>	2.05	2.08	2.06	2.29	1.86
Kalsit, CaCO <sub>3</sub>	1.15	1.05	1.27	0.86	0.57
Amorf	3.36	1.41	1.81	2.24	2.47
Hematit/Götite	20.27	15.67	5.37	13.93	0.55

Boksit-1 ila Boksit-4 arası numuneler düşük oranda diyaspor ve gibsit içeren böhmistik tip boksitlerdir. Boksit-3 numunesi diğerlerine göre bir miktar daha yüksek diyaspor ve götit içermektedir. Boksit silika modülleri 7.51 ile 9.16 arasında değişmekte olup artan modül ile boksit kalitesi artmaktadır. Boksit-5 numunesi diyaspor ağırlıklı olmak üzere kayda değer oranda böhmit içermektedir. Götit oranı yüksek olup çok düşük Hematit/Götit (H/G) oranına sahiptir. Boksit silika modülü 14.7 olup iyi kalite bir boksittir.

Laboratuvar testlerinde farklı mineraloji ve silika modülündeki boksitler ile çalışılmış ve kirecin farklı boksit kaliteleri üzerindeki etkinliği incelenmiştir.

### 6.1.1. Çözünürleştirme Testleri

Boksit-1 numunesi prosten alınan düzenlenmiş dönüş çözeltisi (DDÇ) ile kireçli ve kireçsiz ortamda farklı sıcaklıklarda 1 litrelik parr bomb cihazında reaksiyon gerçekleştirildi. Kalsine kireç boksit ağırlığının % 2 oranında toz olarak boksitle beraber reaksiyon kabına ilave edildi. Reaksiyon sonrası elde edilen katı faz analizleri Çizelge 6.3, sıvı faz analizleri Çizelge 6.4 ve katı faz analizleri kullanılarak hesaplanan alümina çözünürleştirme verimi Çizelge 6.5’de verilmiştir. DDÇ çözeltisi;  $Al_2O_3 = 112.2$  g/L,  $Na_2O_k = 252.4$  g/L,  $C/S = 0.948$ ,  $M_k = 3.70$ , Kireç;  $CaO = \% 92.0$ , Reaksiyon süresi = 2 saat

**Çizelge 6.3.** Boksit-1 numunesi çözünürleştirme sonrası sıvı faz Metrohm analizleri

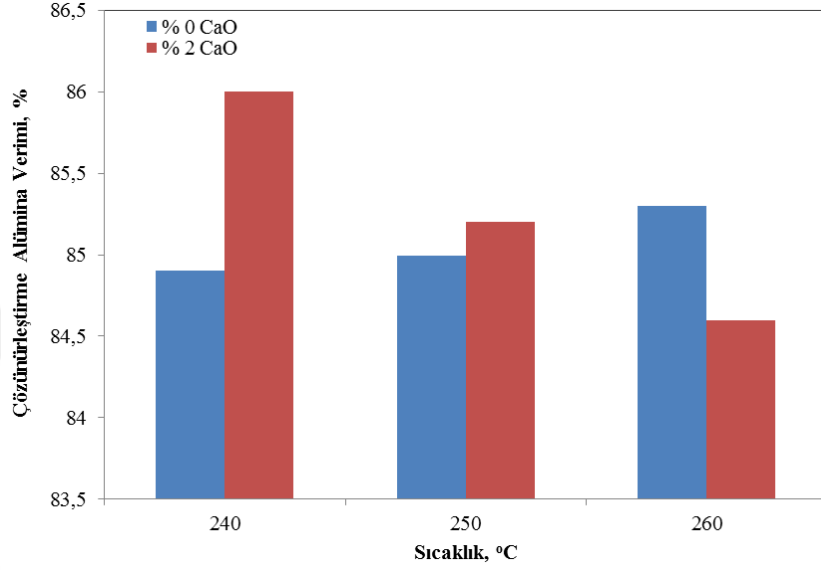
Sıcaklık, °C	CaO ilavesi, %	Otoklav çıkış sıvı faz			
		$Al_2O_3$ , g/L	$Na_2O_k$ , g/L	C/S	$M_k$
240	0	260.1	216.3	0.929	1.37
	2	270.8	228.5	0.933	1.39
250	0	258.0	219.8	0.913	1.40
	2	254.4	214.3	0.922	1.39
260	0	259.3	227.1	0.918	1.44
	2	258.8	212.1	0.915	1.35

**Çizelge 6.4.** Boksit-1 numunesi çözünürleştirme sonrası katı faz XRF analizleri

Sıcaklık, °C	CaO ilavesi, %	Otoklav çıkış katı faz, %					
		$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	CaO	$TiO_2$
240	0	18.76	38.73	14.50	8.58	1.03	5.78
	2	16.43	36.72	13.11	6.79	4.95	5.08
250	0	18.52	38.53	14.95	9.16	0.98	5.68
	2	16.86	35.54	13.72	7.73	4.49	4.74
260	0	18.40	38.87	14.69	9.04	1.08	5.78
	2	17.77	35.92	12.56	7.95	4.41	4.77

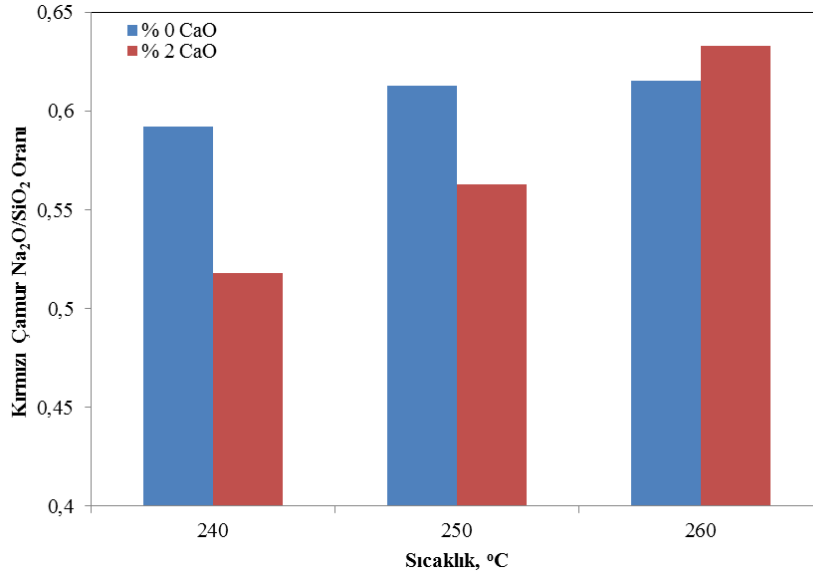
**Çizelge 6.5.** Boksit-1 numunesi çözünürleştirme performans verileri

Sıcaklık, °C	CaO ilavesi, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Verimi, %	Otoklav çıkış katı faz	
			Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
240	0	84.9	0.592	0.484
	2	86.0	0.518	0.447
250	0	85.0	0.613	0.490
	2	85.2	0.563	0.474
260	0	85.3	0.615	0.473
	2	84.6	0.633	0.495



**Şekil 6.1.** Boksit-1 numunesinin farklı sıcaklıklarda, kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirme verimleri

Şekil 6.1'den görüleceği üzere sıcaklık arttıkça boksit-1 numunesinin kireçsiz ortamda çözünürlüğü artarken, kireçli ortamda düşmektedir. En yüksek alümina verimi 240 °C'de kireçli ortamda elde edilmesine karşın sıcaklık artışı kirecin olumlu etkisini azaltmakta ve nihayet 260 °C'de kireç ilave edilmediği duruma göre daha düşük bir verim elde edilmesine sebep olmaktadır. 20 °C'lik sıcaklık artışı ile alümina verimi yaklaşık % 0.5 artmasına karşılık % 2'lik kireç ilavesi ile verim % 1'in üzerinde artış sağlamıştır.

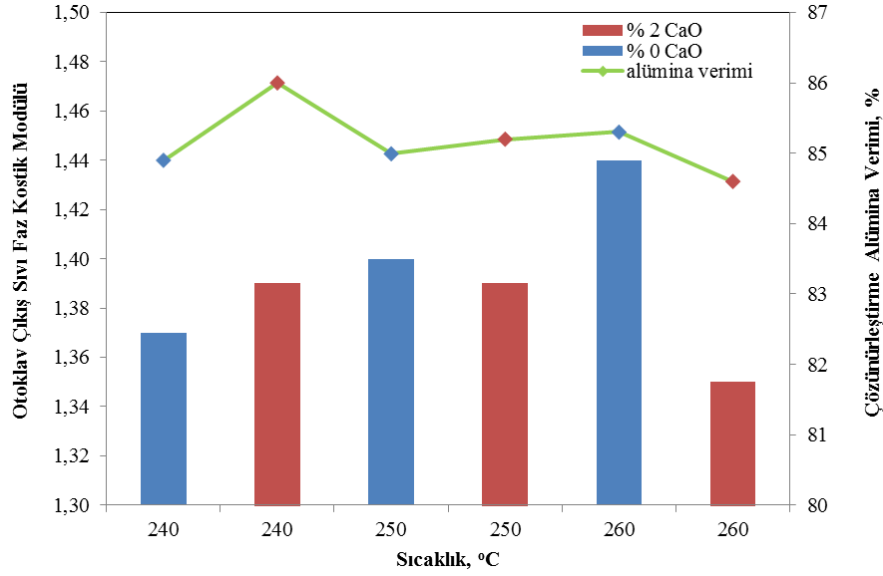


**Şekil 6.2.** Boksit-1 numunesinin farklı sıcaklıklarda, kireçli ve kireçsiz ortamda  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranları değişimleri

Sıcaklık arttıkça kırmızı çamurdaki  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranı hem kireçli hem kireçsiz ortamda artmaktadır (Şekil 6.2). Sıcaklık, reaksiyon hızını artırarak çözeltinin boksit üzerindeki difüzyonunu hızlandırmaktadır. Dolayısı ile boksit hızla parçalanmakta ve ortaya çıkan yeni yüzeylerde kostik çözeltisi alüminanın yanında daha fazla serbestleşen silika ile de reaksiyona girerek daha fazla kostik kaybına sebep olmaktadır. Kireç düşük sıcaklıklarda boksitteki silika ile reaksiyona girerek kısmen silikanın kostik bağlamasını engellemekte ve dolaylı olarak alümina çözünürlüğünü artırmaktadır. Sıcaklık arttıkça daha kararlı bir yapı alan sodyum alüminyum silikat bileşiği ile reaksiyonu sınırlı kalmakta ve ortamdaki kireç fazlası çözünen alümina ile reaksiyona girerek kalsiyum alüminat türevi bileşikler halinde çökmektedir. Bu nedenle alümina verimi düşmektedir.

En yüksek alümina verimi ve kırmızı çamurda en düşük  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranı 240 °C sıcaklıkta kireç ilavesi ile elde edilmiştir. 250 °C sıcaklıkta da kireç ilavesi nispeten olumlu sonuç verirken, 260 °C’de olumsuz bir etki göstermiştir.

Sıcaklık yükseldikçe, reaksiyon hızının artması sonucu ortaya çıkan kırmızı çamur tane boyutu daha da küçülecek ve yüzey alanı büyüyecektir.



Şekil 6.3. Boksit-1 numunesinin farklı sıcaklıklarda, kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürlüştürme verimleri ve otoklav modül değişimleri

Şekil 6.3'e göre, sıcaklık arttıkça kireçsiz ortamda kostik modülü artarken, kireçli ortamda düşmektedir. Normal şartlar altında alümina verimi arttıkça yani kostikli ortamda daha fazla alümina çözüldükçe, reaksiyon sonrası sıvı fazdaki kostik modülünün düşmesi beklenir. Ancak beklenenin aksine özellikle kireçsiz ortamda alümina verimi arttıkça kostik modülü de artmaktadır. Bu durum  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  üçlü faz diyagramında sıcaklık artışıyla çözelti alanının genişlemesi ve aynı zamanda alümina çözünürlüğünün artmasıyla açıklanabilir. Yani sıcaklık artışı ile kostiğin aktivitesi artmakta aynı zamanda böhmitin yanında diyasporunda çözülmeye başladığı söylenebilir. Kireç ilavesi ile beraber silika ve titanyum mineralleri kısmen kalsiyumla reaksiyona girdiğinden açığa çıkan kostik nedeni ile kostik modülü bir miktar artmaktadır. Ayrıca kirecin katalizör etkisi sayesinde alümina çözünürlüğü arttığından alümina verimi de artmaktadır. Ancak sıcaklık artışı ile kostik daha aktif hale geldiğinden kalsiyumun silika ve titanyum mineralleri ile reaksiyona girme etkinliğini düşürmektedir. Ortamdaki kireç fazlası alüminat çözeltisi ile reaksiyona girerek alümina veriminin düşmesine neden olmaktadır. Çözünürlüştürme reaksiyonunda yüksek alümina veriminin yanında kristalizasyon prosesinin girdisi olacak reaksiyon çözeltisinin süperdoygün yani düşük otoklav modülüne sahip olması istenir. Dolayısı ile en uygun şartlar 240 °C'de kireç ilavesi ile sağlanmıştır.

Boksit-2 numunesi sentetik olarak hazırlanan kostik çözeltisinde kirecin etkinliğini görebilmek amacıyla 75 ml'lik parr bomb cihazında reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonrası elde edilen sıvı faz analizleri Çizelge 6.6, katı faz analizleri Çizelge 6.7 ve katı faz analizleri kullanılarak hesaplanan alümina çözünürleştirme verimi Çizelge 6.8'de verilmiştir. Sentetik çözelti;  $\text{Na}_2\text{O}_k = 127.9 \text{ g/L}$ ,  $\text{SiO}_2 = 0.48 \text{ g/L}$ , Kireç;  $\text{CaO} = \% 93.0$ , Sıcaklık =  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , Reaksiyon süresi = 2 saat

**Çizelge 6.6.** Boksit-2 numunesi çözünürleştirme sonrası sıvı faz Metrohm analizleri

CaO ilavesi, %	Otoklav çıkış sıvı faz			
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , g/L	$\text{Na}_2\text{O}_k$ , g/L	C/S	$M_k$
0	63.1	114.2	0.961	2.98
2	62.7	112.6	0.959	2.95

**Çizelge 6.7.** Boksit-2 numunesi çözünürleştirme sonrası katı faz XRF analizleri

CaO ilavesi, %	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Otoklav çıkış katı faz, %			
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	CaO
0	16.50	41.92	17.64	11.07	1.19
2	15.91	40.69	17.33	9.65	4.20

**Çizelge 6.8.** Boksit-2 numunesi çözünürleştirme performans verileri

CaO ilavesi, %	$\text{Al}_2\text{O}_3$ Verimi, %	Otoklav çıkış katı faz	
		$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$
0	87.8	0.628	0.394
2	88.3	0.557	0.391

Sentetik çözelti kullanıldığı için verim değerleri yüksek çıkmıştır. Sentetik çözelti ile çalışılmasına rağmen kireç ilavesi ile daha yüksek alümina verimi elde edilirken aynı zamanda daha düşük  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranı yakalanmıştır.

Boksit-3 numunesi sentetik olarak hazırlanan kostik çözeltisi ve prosten alınan DDÇ çözeltisi ile farklı kireç dozajlarında 75 ml'lik parr bomb cihazında reaksiyon gerçekleştirildi ve kıyaslama yapıldı. Reaksiyon sonrası elde edilen sıvı faz analizleri Çizelge 6.9, katı faz analizleri Çizelge 6.10 ve katı faz analizleri kullanılarak hesaplanan alümina çözünürleştirme verimi Çizelge 6.11'de verilmiştir. Sentetik çözelti;  $\text{Na}_2\text{O}_k = 127.9 \text{ g/L}$ ,  $\text{SiO}_2 = 0.48 \text{ g/L}$ , DDÇ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 111.0 \text{ g/L}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_k = 245.6 \text{ g/L}$ ,  $\text{C/S} = 0.957$ ,  $M_k = 3.64$  Kireç;  $\text{CaO} = \% 93.0$ , Sıcaklık =  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , Reaksiyon süresi = 2 saat

**Çizelge 6.9.** Boksit-3 numunesi çözünürleştirme sonrası sıvı faz Metrohm analizleri

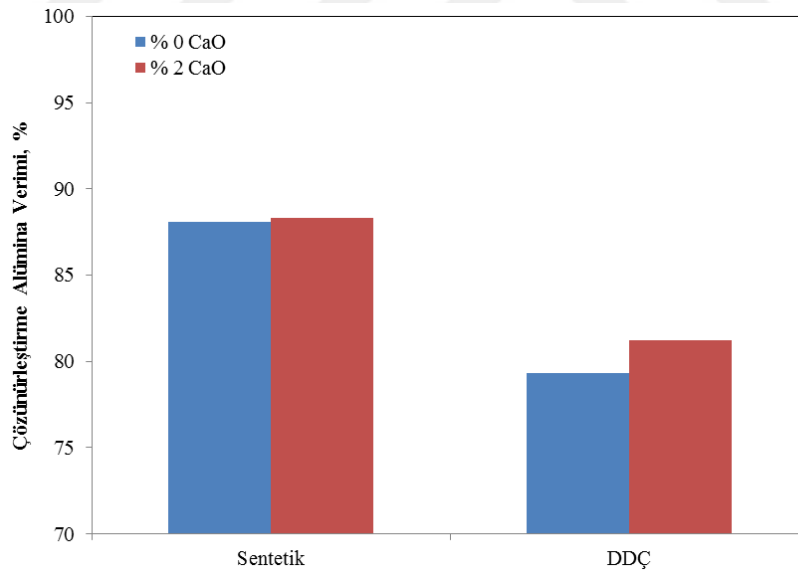
CaO ilavesi, %	Çözelti	Otoklav çıkış sıvı faz			
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g/L	Na <sub>2</sub> O <sub>k</sub> , g/L	C/S	M <sub>k</sub>
0	Sentetik	64.3	115.4	0.950	2.95
0	DDÇ	249.5	216.2	0.934	1.43
2	Sentetik	64.0	115.0	0.954	2.96
2	DDÇ	261.8	223.0	0.936	1.40

**Çizelge 6.10.** Boksit-3 numunesi çözünürleştirme sonrası katı faz XRF analizleri

CaO ilavesi, %	Çözelti	Otoklav çıkış katı faz, %				
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
0	Sentetik	16.72	41.83	17.68	10.9	1.29
0	DDÇ	26.30	37.97	12.25	7.85	1.11
2	Sentetik	15.43	39.56	16.90	9.24	4.80
2	DDÇ	23.33	37.02	12.52	7.47	4.40

**Çizelge 6.11.** Boksit-3 numunesi çözünürleştirme performans verileri

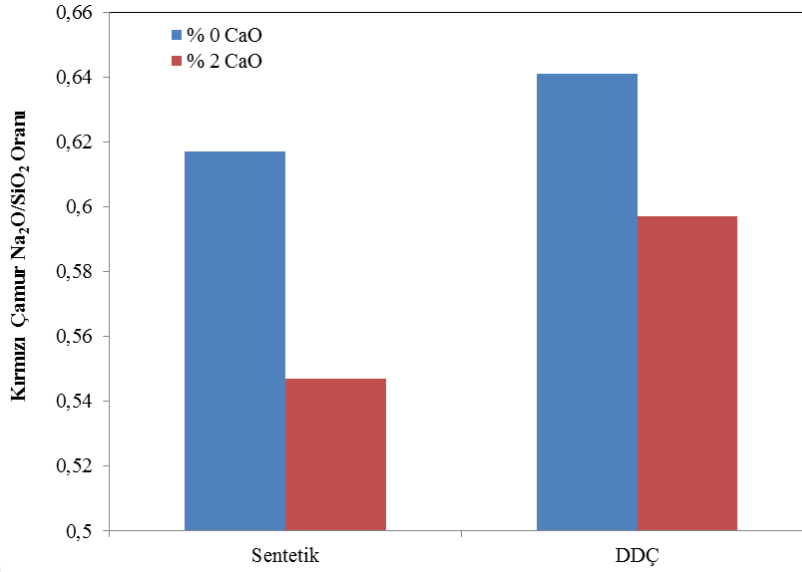
CaO ilavesi, %	Çözelti	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Verimi, %	Otoklav çıkış katı faz	
			Na <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0	Sentetik	88.1	0.617	0.400
0	DDÇ	79.3	0.641	0.693
2	Sentetik	88.3	0.547	0.390
2	DDÇ	81.2	0.597	0.630



**Şekil 6.4.** Boksit-3 numunesinin sentetik ve DDÇ çözeltilerinde, kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirme alümina verimi

Şekil 6.4 verilerine göre, sentetik çözelti kullanıldığında DDÇ çözeltisine göre daha yüksek alümina verimi elde edilmektedir. Kireç ilavesi ile bu durum korunurken, kireçsiz ortama göre daha iyi sonuçlar alınmıştır. Sentetik çözelti ile çalışıldığında kireç

ilavesi hafif bir verim artışı sağlamasına karşın DDÇ çözeltisi ile çalışıldığında bu fark belirginleşmektedir.



**Şekil 6.5.** Boksit-3 numunesinin sentetik ve DDÇ çözeltilerinde, kireçli ve kirecsiz ortamda kırmızı çamur Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> oranı değişimleri

Şekil 6.5 verilerine göre, sentetik çözelti kullanıldığında DDÇ çözeltisine göre daha düşük Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> oranı elde edilmektedir. Kireç ilavesi ile bu durum korunurken, kirecsiz ortama göre daha iyi sonuçlar alınmıştır. Sentetik çözeltide kirecin etkinliği daha çok hissedildiği için DDÇ çözeltisine göre daha düşük Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> oranına ulaşılmıştır.

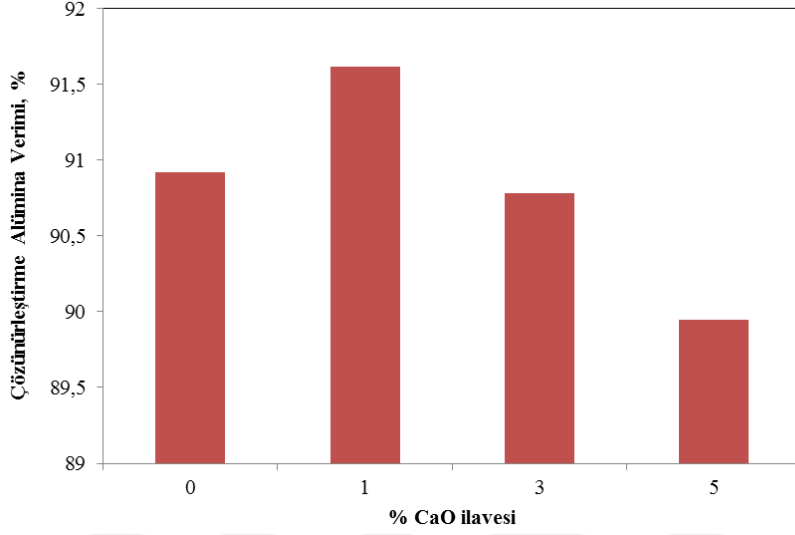
Boksit-4 numunesi sentetik olarak hazırlanan kostik çözeltisi ile farklı kireç dozajlarında 75 ml'lik parr bomb cihazında reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonrası elde edilen sıvı faz analizleri Çizelge 6.12 ve katı faz analizleri kullanılarak hesaplanan alümina çözünürleştirme verimi Çizelge 6.13'de verilmiştir. Sentetik çözelti; Na<sub>2</sub>O<sub>k</sub> = 127.9 g/L, SiO<sub>2</sub> = 0.48 g/L, Kireç; CaO = % 93.0, Sıcaklık = 250 °C, Reaksiyon süresi = 2 saat

**Çizelge 6.12.** Boksit-4 numunesi çözünürleştirme sonrası sıvı faz Metrohm analizleri

CaO ilavesi, %	Otoklav çıkış sıvı faz			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g/L	Na <sub>2</sub> O <sub>k</sub> , g/L	C/S	M <sub>k</sub>
0	65.3	119.0	0.970	3.00
1	65.8	118.3	0.970	2.96
3	65.2	120.7	0.977	3.04
5	64.6	119.7	0.967	3.05

**Çizelge 6.13.** Boksit-4 numunesi çözünürleştirme performans verileri

CaO ilavesi, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Verimi, %
0	90.92
1	91.62
3	90.78
5	89.95



**Şekil 6.6.** Boksit-4 numunesinin sentetik çözeltide farklı kireç dozajlarında çözünürleştirme alümina verimi değişimi

Şekil 6.6 incelendiğinde, kaliteli böhmitik boksitler için % 1-2 arasında CaO ilavesinin optimum nokta olduğu söylenebilir. Bu oranlarda kireç beslemesi ile alümina verimi % 0.5 ila 2 arasında artırılabilir. % 3'ü aşan kireç dozajlarında alümina verimi düşmeye başlamıştır.

Boksit-5 numunesi sentetik olarak hazırlanan kostik çözeltisi ve prosesten alınan DDÇ çözeltisi ile farklı kireç dozajlarında 75 ml'lik parr bomb cihazında reaksiyon gerçekleştirildi ve kıyaslama yapıldı. Reaksiyon sonrası elde edilen sıvı faz analizleri Çizelge 6.14, katı faz XRF analizleri Çizelge 6.15, katı faz XRD analizleri Çizelge 6.16.a-b ve katı faz analizleri kullanılarak hesaplanan alümina çözünürleştirme verimi Çizelge 6.17'de verilmiştir. Sentetik çözelti; Na<sub>2</sub>O<sub>k</sub> = 127.9 g/L, SiO<sub>2</sub> = 0.48 g/L, Kireç; CaO = % 92.0, Sıcaklık = 250 °C, Reaksiyon süresi = 2 saat

**Çizelge 6.14.** Boksit-5 numunesi çözünürleştirme sonrası sıvı faz Metrohm analizleri

CaO ilavesi, %	Sentetik/DDÇ çözeltisi			Hedef	Otoklav çıkış sıvı faz			
	Na <sub>2</sub> O <sub>k</sub> , g/L	C/S	M <sub>k</sub>	Otoklav M <sub>k</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g/L	Na <sub>2</sub> O <sub>k</sub> , g/L	C/S	M <sub>k</sub>
0	Sentetik			-	69.2	121.3	0.965	2.88
0	200	0.937	3.30	1.50	252.7	234.1	0.937	1.52
				1.50	186.9	190.5	0.932	1.68
0	260	0.948	3.24	1.50	209.2	188.9	0.947	1.49
				2.00	206.3	240.8	0.938	1.92
5	200	0.937	3.30	2.50	171.2	249.4	0.942	2.40
				1.50	210.1	192.5	0.930	1.51
5	260	0.948	3.24	1.50	303.1	259.7	0.938	1.41

**Çizelge 6.15.** Boksit-5 numunesi çözünürleştirme sonrası katı faz XRF analizleri

CaO ilavesi, %	DDÇ Na <sub>2</sub> O <sub>k</sub> , g/L	Hedef	Otoklav çıkış katı faz, %					
		Otoklav M <sub>k</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	
0	Sentetik		-	10.35	50.02	11.16	6.70	0.15
0	200	1.50	22.10	45.67	8.44	5.12	0.32	
		1.50	32.78	36.98	8.34	6.07	1.03	
0	260	1.50	22.42	46.37	7.89	4.47	0.17	
		2.00	16.26	48.14	8.72	5.31	0.43	
5	200	2.50	15.81	50.33	8.26	4.98	0.38	
		1.50	10.79	36.73	7.70	2.22	13.57	
5	260	1.50	8.73	38.09	3.73	0.40	14.87	

**Çizelge 6.16.a.** Boksit-5 numunesi çözünürleştirme sonrası katı faz XRD analizleri-1

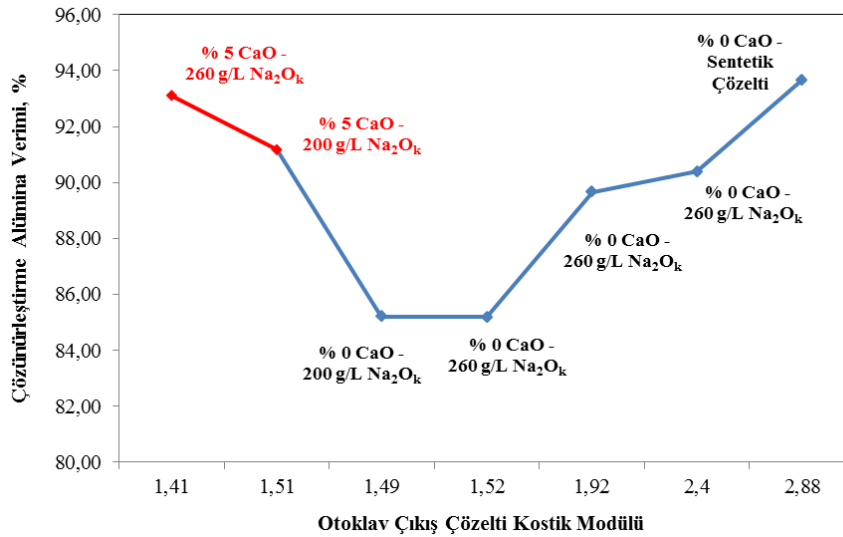
CaO ilavesi, %	Otoklav çıkış katı faz, %								
	Böhmit	Diyaspor	Gibsit	Sodyum Titanat	Tridimit	Kankrinit	Sodalit	Hematit	Götüt
0	0.52	1.05	0.52	0.15	1.05	2.86	3.57	22.37	34.85
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.46	25.66	0.91	0.69	0.52	7.47	0.55	17.92	21.21
0	0.64	16.48	1.04	0.82	0.69	4.85	0.94	20.55	28.73
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0.27	0.34	0.14	0.57	0.75	2.13	1.10	36.56	0.18
5	0.32	0.43	0.16	1.07	0.26	0.16	0.30	37.75	0.38

**Çizelge 6.16.b.** Boksit-5 numunesi çözünürleştirme sonrası katı faz XRD analizleri-2

CaO ilavesi, %	Otoklav çıkış katı faz, %								
	Rutil	Anataz	Kalsit	Sodyum Alüminyum Silikat Hidrat	Katoit	Perovskit	Portlandit	Amorf	H/G
0	0.06	0.19	0.09	25.23	0.91	0.12	0.09	6.37	0.6
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.77	1.88	1.20	17.62	0.74	1.11	0.14	1.16	0.8
0	2.49	2.74	0.14	14.46	0.36	0.26	0.07	4.75	0.7
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	3.36	0.43	2.20	13.02	15.69	0.86	1.22	21.17	203
5	0.35	2.66	3.01	8.38	14.81	1.10	1.07	27.76	99

**Çizelge 6.17.** Boksit-5 numunesi çözünürleştirme performans verileri

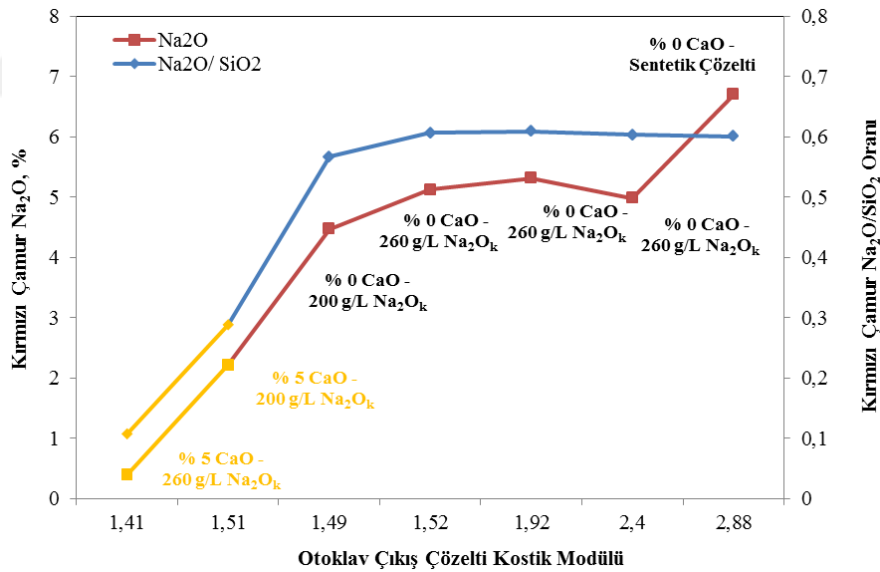
CaO ilavesi, %	DDÇ Na <sub>2</sub> O <sub>k</sub> , g/L	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Verimi, %	Otoklav çıkış katı faz	
			Na <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0	Sentetik	93.67	0.60	0.21
0	200	85.19	0.61	0.48
		72.88	0.73	0.89
0	260	85.21	0.57	0.48
		89.67	0.61	0.34
5	200	90.39	0.60	0.31
		91.01	0.29	0.29
5	260	92.99	0.11	0.23



**Şekil 6.7.** Boksit-5 numunesinin sentetik ve DDÇ çözeltisinde kireçli ve kireç ortamdaki çözünürleştirme alümina verimi değişimleri

Diyasporik boksitlerin çözünürleştirilmesi için daha yüksek kostik konsantrasyonu ve sıcaklık gereklidir. ETİ Alüminyum çözünürleştirme prosesi 250 °C'de 200-260 g/L kostik konsantrasyonunda gerçekleştirilmektedir. Bu şartlarda yapılan testlerde düşük alümina verimi elde edilmiştir (Şekil 6.7). Otoklav kostik modülü artırıldıkça alümina verimi de orantılı olarak artmıştır. Düşük otoklav modülü süperdoygunluğu artırılmış sodyum alüminat çözeltisi anlamına gelmekte olup kristalizasyon veriminin dolayısı ile birim zamanda üretilecek ürün miktarının artması demektir. Böylece üretim maliyetleri aşağıya çekilebilir. Aynı zamanda düşük otoklav modülü elde edilecek ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından da son derece önemlidir. Onun için alümina fabrikalarında yüksek otoklav modülü ile çalışılmak istenmez.

Aynı çözünürleştirme şartlarında boksite % 5 CaO ilave edildiğinde verim kaybı kompanse edilmektedir. Bunun yanında kireç ilavesi düşük otoklav modülünde çalışma imkanı vermektedir. 260 g/L DDÇ çözeltisi ile çalışıldığında sentetik çözelti ile elde edilen verime çok yakın değerler elde edilmiştir.



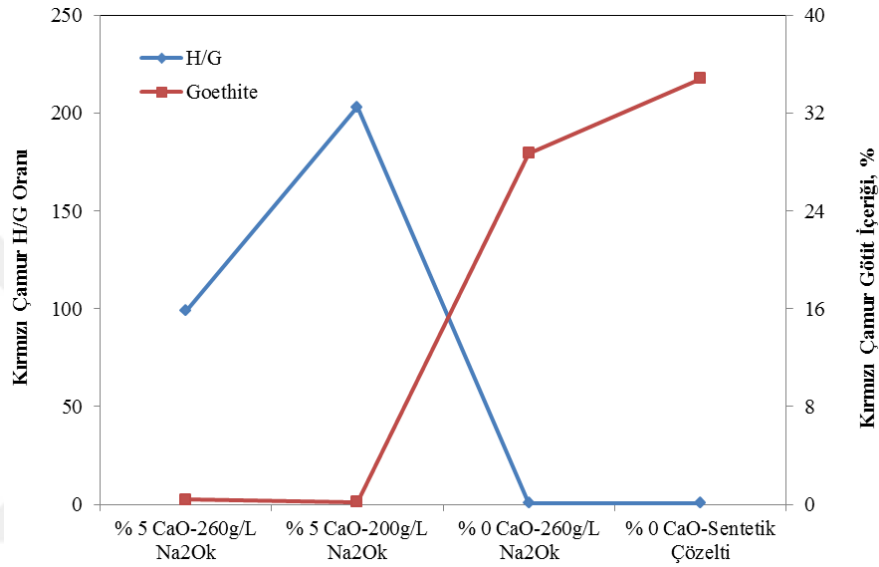
Şekil 6.8. Boksit-5 numunesinin sentetik ve DDÇ çözeltisinde, kireçli ve kireç ortamda kırmızı çamurdaki kostik miktarının değişimleri

Böhmitik boksitlerde olduğu gibi diyasporik boksitlerde de kireç ilavesi ile kırmızı çamurdaki kostik yüzdesi düşürülebilmektedir. Kireçsiz ortamda 0.6 civarında

olan  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranı, kireç ilavesi ile 200 g/L DDÇ konsantrasyonunda 0.3, 260 g/L DDÇ konsantrasyonunda ise 0.1 değerine düşürülmüştür (Şekil 6.8).

DDÇ kostik konsantrasyonu artışı kireçsiz ortamda silikanın kostik bağlama oranını artırırken, kireçli ortamda düşürmüştür.

Kireçsiz ortamda, artan otoklav kostik modülü ile kırmızı çamurdaki kostik yüzdesi artarken,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranı çok fazla değişmemiştir. Kireçli ortamda ise, kostik yüzdesi  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranı ile paralel artmıştır.



Şekil 6.9. Boksit-5 numunesinin sentetik ve DDÇ çözeltisinde, kireçli ve kireç ortamında kırmızı çamurdaki götit miktarının değişimleri

Boksit-5 numunesi diyasporik tipte olmasının yanında yüksek miktarda götit minerali içermektedir. Bir demir minerali olan götit kırmızı çamurun çökme karakteristiklerini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle çözünürleştirme öncesi termal ya da çözünürleştirme sırasında hidrotermal yollarla hematite dönüştürülmesi gerekir. Normal şartlarda tek başına hidrotermal dönüşüm için 300 °C üzerinde reaksiyon sıcaklığına ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak kireç katalizörlüğünde daha düşük sıcaklıklarda dönüşüm sağlanabilmektedir. Şekil 6.9'da görüleceği üzere % 5 kireç ilavesi ile neredeyse % 100 dönüşüm sağlanmış ve kırmızı çamurda götit oranı % 1'in altına düşürülmüştür. Dolayısı ile yakalanan yüksek hematit/götit oranı ile çöktürmede karşılaşılabilecek olumsuzlukların önüne geçilmiştir.

### 6.1.2. Çöktürme testleri

Çöktürme testlerinde amaç, kireç ilave edilmiş ve edilmemiş numunelerden çözünürleştirilme sonrası elde edilen pulplar önce aynı kostik konsantrasyonuna seyreltilip daha sonra aynı şart ve dozajlarda koagulant ve sentetik flokulant ilavesi ile sodyum alüminat çözeltisinden kırmızı çamurun ayrılma performansının kıyaslamalı olarak ölçülmesidir.

Boksit-1 numunesinin çözünürleştirme sonrası elde edilen kırmızı çamur numuneleri çözeltisinden süzülüp, saf su ile yıkanmış ve kurutulduktan sonra tane boyutu analizi yapıldı. Her bir numune için tane boyut analizleri Çizelge 6.18'de verilmiştir.

**Çizelge 6.18.** Boksit-1 numunesinin kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen kırmızı çamurların tane boyutu

Sıcaklık, °C	CaO ilavesi, %	Otoklav çıkış katı faz (kırmızı çamur) tane boyut dağılımı, %					
		D50, µm	+149 µm	-149 +74 µm	-74 +44 µm	-44 +20 µm	- 20 µm
240	0	2.74	0.01	2.23	1.85	2.27	93.64
	2	4.02	0.48	3.96	4.27	8.78	82.51
250	0	2.67	0	0	0.02	2.98	97.00
	2	3.26	0.12	1.67	1.50	4.79	91.92
260	0	2.22	0	0	0.20	1.10	98.70
	2	3.01	0	0.61	1.61	6.52	91.26

Çözünürleştirme sonrası elde edilen kırmızı çamur partikülleri çok ince ve yüzey alanı çok yüksektir (25-35 m<sup>2</sup>/g). Bu şartlarda kırmızı çamurun çöktürülerek sodyum alüminat çözeltisinden ayrılması oldukça güçtür. Stokes kanununa göre çökme hızı malzemenin çapının karesi ile doğru orantılıdır. Bu nedenle çöktürme yardımcı kimyasalı olarak koagulant ve sentetik flokulantlar kullanılmaktadır. Bu kimyasallar ile kırmızı çamur partikülleri fiziksel olarak bir birine bağlanıp daha iri hale getirilerek çökmesi sağlanır. Çökmenin sağlıklı olabilmesi için kullanılan flokulantın performansına da bağlı olmak kaydıyla geniş yüzey alanına sahip büyük hacimli tikiner adlı çöktürücüler kullanılır.

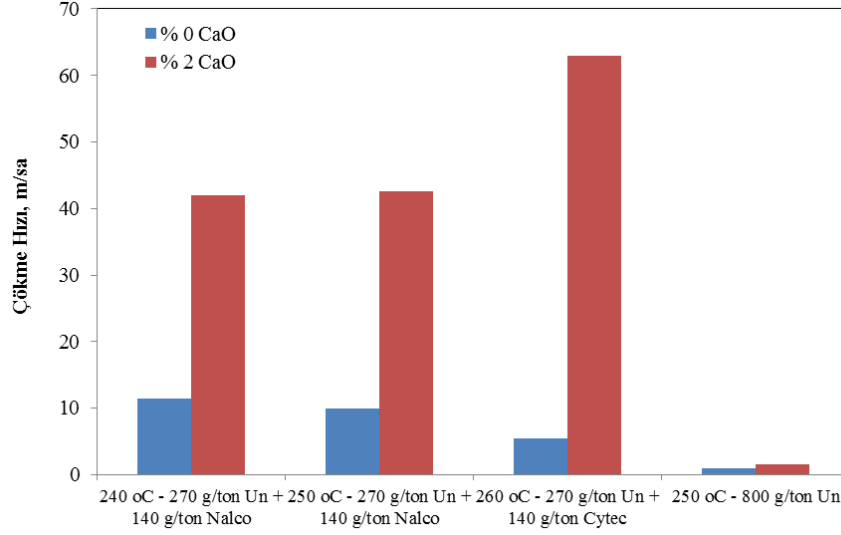
Kırmızı çamurun çökme karakteristikleri temel olarak boksitin yapısına bağlı olmakla beraber çözünürleştirme şartları son derece önemlidir. Çizelgeden görüleceği üzere sıcaklık arttıkça kırmızı çamur partikülleri incelmektedir. Kireç ilavesi ile ortalama tane boyutu % 22 ila 47 arasında irileştirilmektedir. Aynı zamanda 20 mikron

üstü fraksiyonda belirgin artış sağlanmaktadır. Sıcaklık arttıkça kireç ilaveli durumda da taneler incelse kireç ilavesiz duruma göre taneler daha iridir. Dolayısı ile kireç ilave edildiğinde çamurun çökme hızı daha yüksek olacaktır.

Boksit-1 numunesinin DDC çözeltisi ile kireçli ve kireçsiz ortamda farklı sıcaklıklarda çözünürleştirilmesinin ardından reaksiyon sonrası elde edilen her bir pulp 140 g/L  $\text{Na}_2\text{O}_k$  konsantrasyonuna seyreltilerek çöktürme testlerine tabi tutuldu. Çöktürme testleri öncesinde, 500 ml'lik mezürlere alınan seyreltilmiş numuneler 95 °C'ye ısıtılan su banyosunda 1 saat bekletilerek standart hale getirildi. Testlerde çöktürme yardımcı kimyasalı olarak proseste hali hazırda kullanılan buğday unu koagulantı ve poliakrilat esaslı anyonik sentetik flokulantlar kullanıldı. Cytec ve Nalco firmalarından sağlanan flokulantlar % 10 NaOH ihtiva eden deionize su ile manyetik karıştırıcılı beherde önce % 1 daha sonra tekrar seyreltilerek % 0.1'lik konsantrasyonda hazırlandı. Buğday unu koagulantı da yine % 10 NaOH içeren deionize su ile önce % 1.5 daha sonra seyreltilerek % 0.2'lik olacak şekilde hazırlandı. Numunelere önce ton kuru çamur başına 270 g un olacak şekilde un çözeltisinden ilave edildi ve kuvvetlice karıştırıldı. Ton kuru kırmızı çamur başına 140 g flokulant dozajlayacak şekilde dereceli enjektöre alınan flokulant çözeltisi iki aşamalı olarak numunelere ilave edildi. İlk dozaj ardından 10 saniye orta seviyede bir karıştırma yapılmış, ikinci dozaj sonrası ise 5 saniye çok yumuşak karıştırma yapıldı. Çöktürme testinde, 500 ml'lik mezürün 400 ile 300 ml arasında çamurun çökme hızı, 20 dakika sonra temiz çözelti oluşan mezürün üst kısmından numune alarak bulanıklık ve askıda katı madde, 1 saat sonra ise çamurun mezürdeki sıkışma seviyesi ölçüldü. Test sonuçları Çizelge 6.19'da verilmiştir.

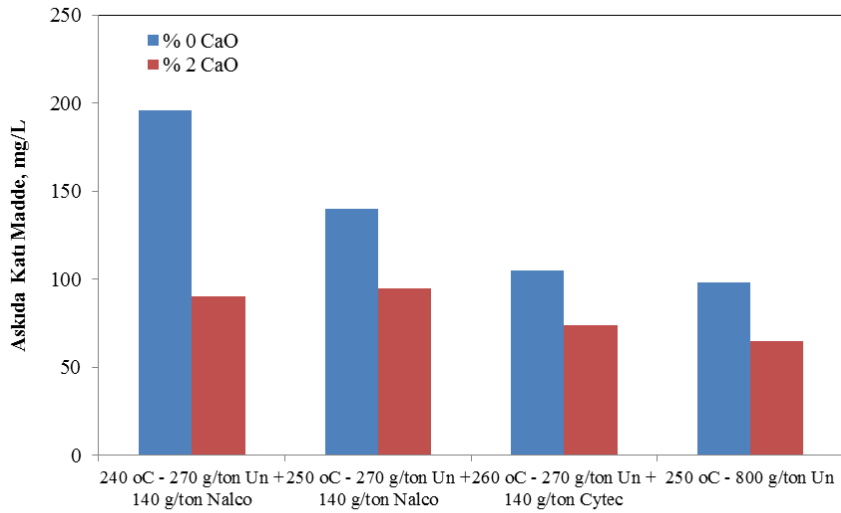
**Çizelge 6.19.** Boksit-1 numunesinin kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen kırmızı çamurların farklı koagulant ve flokulant kullanımı durumunda çökme performansları

Sıcaklık, °C	CaO ilavesi, %	Koagulant/ Flokulant	Çökme Hızı, m/sa	Bulanıklık, NTU	A.K.M., mg/L	Sıkışma, ml
240	0	270 g/ton Un + 140 g/ton Nalco	11.5	89	196	160
	2		42.0	197	90	115
250	0	9779	9.9	77	140	169
	2		42.6	219	95	118
260	0	270 g/ton Un + 140 g/ton Cytec	5.4	182	105	162
	2		1227	63.0	215	74
250	0	800 g/ton Un	1.0	51	98	190
	2		1.5	103	65	165



**Şekil 6.10.** Boksit-1 numunesinden kireçli ve kireç ortamda elde edilen kırmızı çamurun çökme hızı

Şekil 6.10'da görüldüğü gibi kireç kullanıldığı durumda elde edilen kırmızı çamurla yapılan testlerde çok daha yüksek çökme hızları gözlenmiştir. Çözünürleştirme sıcaklığının etkisi kireçsiz ortamda belirgin şekilde görülürken, kireç ilave edildiğinde olumsuzlukla karşılaşılmanmıştır. En düşük çökme hızı, tek başına koagulant olarak un kullanıldığında, en yüksek çökme hızı ise un ile birlikte Cytec 1227 flokulantı kullanıldığında elde edilmiştir.



**Şekil 6.11.** Boksit-1 numunesinden kireçli ve kireç ortamda elde edilen kırmızı çamurun çöktürülmesi sonucu üst akımdaki askıda kalan katı madde miktarları

Çökme hızında olduğu gibi kireç kullanıldığı durumlarda, etkin çöktürme sağlandığından bulanıklık ve askıda kalan katı madde miktarları da düşük çıkmıştır (Şekil 6.11). En temiz üst akım koagulant olarak un kullanıldığında elde edilmiştir.

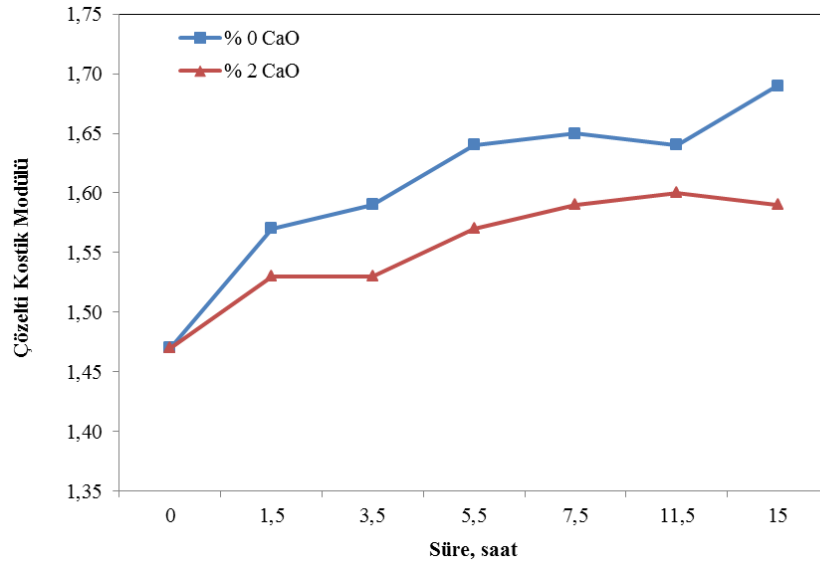
Yine kireç ilavesi ile elde edilen çamurlarla daha yoğun sıkışma, yani yüksek katı oranı yakalanabilmektedir. Aynı zamanda flokulant kullanımının da una göre çamur kıvamında çok etkin olduğu Çizelge 6.19’da görülmektedir.

### 6.1.3. Safsızlık ve hidroliz testleri

800 g/ton un kullanılarak gerçekleştirilen çöktürme sonrası pulplar 15 saat 95 °C’deki su banyosunda bekletilerek sıvı fazdan belirli saatlerde alınan numunelerde kostik modülü ölçüldü. Kireç ilavesinin çöktürme sürecinde zamanla çözelti hidrolizine olan etkisi incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.20’de verilmiştir.

Çizelge 6.20. Kireç ilavesinin çözelti hidrolizine etkisi

CaO ilavesi, %	Bekletme süresi, saat						
	0	1.5	3.5	5.5	7.5	11.5	15
0	1.47	1.57	1.59	1.64	1.65	1.64	1.69
2	1.47	1.53	1.53	1.57	1.59	1.60	1.59



Şekil 6.12. Boksit-1 numunesinin kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen kırmızı çamurların un yardımıyla çöktürülmesi sonrası çözelti hidrolizinin değişimi

Şekil 6.12'den görüleceği üzere kireçsiz ortamda çözündürülen boksit sonrası elde edilen pulp çöktürme işleminden sonra 15 saat bekletildiğinde çözeltilinin kostik modülü 1.69'a çıkarken kireç kullanıldığı durumda 1.60 değerinde sabitlenmiştir. Kireç kullanıldığı durumda kırmızı çamur mineralojisi değiştiğinden çökme performansının iyileşmesinin yanında sıvı fazda çözülmüş olan alümina hidrolizi azalarak kayıplarının önüne geçilmiştir.

15 saat su banyosunda bekletilen sıvı fazlar süzüldü, katı fazlar yıkanıp kurutulduktan sonra XRF analizleri yapılarak safsızlık değerleri kıyaslandı. Yapılan testlerin sonuçları Çizelge 6.21'de verilmiştir.

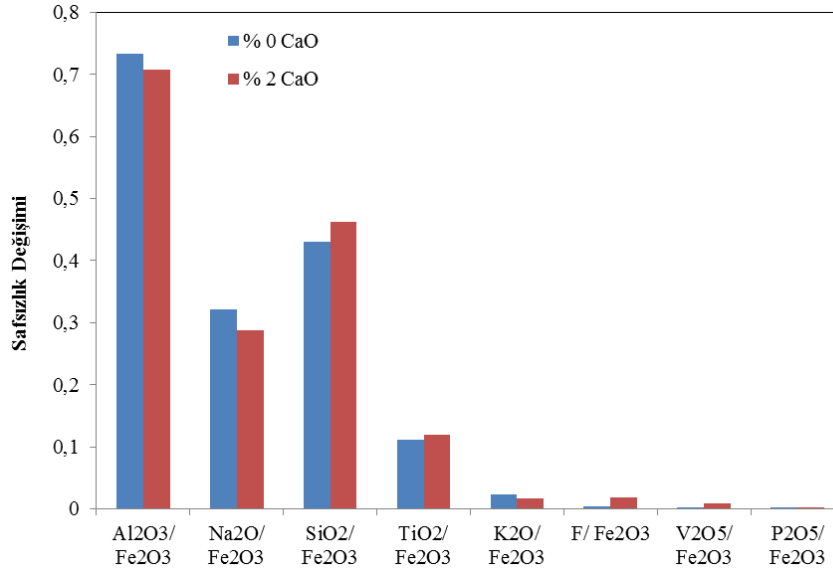
**Çizelge 6.21.** Kireçli ve kireçsiz ortamda elde edilen kırmızı çamurun XRF analizi

CaO ilavesi, %	Ateş Zayiati, %	Katı faz XRF analizi, %									
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	F	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0	7.9	25.3	1.7	34.5	11.1	14.8	3.8	0.80	0.12	0.06	0.02
2	10.4	22.8	4.8	32.3	9.3	14.9	3.9	0.56	0.60	0.29	0.09

Çözünürleştirme veriminde olduğu gibi safsızlıklardaki değişim de demire oranları ile değerlendirilmiştir (Çizelge 6.22). Boksit içeriğindeki demir miktarının değişmeden prosten çıktığı düşünülerek kütle balansları demir üzerinden yapılmaktadır. Ürünle beraber prosesi terk eden demir miktarı eser miktarda olduğu için göz ardı edilmektedir.

**Çizelge 6.22.** Kireçli ve kireçsiz ortamda elde edilen kırmızı çamurdaki safsızlıkların değişimi

CaO ilavesi, %	Katı faz safsızlık oranları							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0	0.733	0.321	0.431	0.111	0.023	0.0034	0.0017	0.0006
2	0.707	0.288	0.462	0.120	0.017	0.0187	0.0089	0.0028



**Şekil 6.13.** Boksit-1 numunesinin kireçli ve kireçsiz ortamda çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen kırmızı çamurların un yardımıyla çöktürülmesi sonrası safsızlıklardaki değişim

Şekil 6.13'te görüleceği üzere, kireç ilavesi ile kırmızı çamurda silisyum, titanyum, flor, vanadyum ve fosforlu bileşikler artarken, alüminyum, sodyum ve potasyum bileşikleri azalmaktadır. Çamurda safsızlıkların artması, çöktürme sonrası alınan çözelti fazının fiziksel ve kimyasal olarak daha temiz olması anlamına gelmektedir. Çamurda alüminyum ve sodyum bileşiklerinin azalması demek proseste alümina ve kostik kayıplarının azalması demektir ki bu istenilen bir durumdur. Sodyum ve potasyum elementleri periyodik tabloda 1A grubunda bulduklarından birçok durumda beraber hareket ederler. Çözelti fazına geçen potasyumun büyük bölümü kristalizasyon sonrası elde edilen ürünün yıkanması aşamasında çözüldüğünden üründe herhangi bir kirliliğe yol açmamaktadır.

## 6.2. Saha Testleri

Laboratuvar ortamında yapılan testlerde kireç ilavesinin boksitin çözünürleştirmesine, kostik kayıplarının azaltılmasına, kırmızı çamur çökme prosesine ve çözelti safsızlıklarının giderilmesine çok faydalı etkiler yaptığı tespit edildi. Laboratuvar verilerinin ışığında planlanan saha testlerinde prosesin farklı noktalarına kireç beslemesi yapılarak Bayer Prosesine etkileri gözlemlendi. Seçilen proses noktaları ve beslenen kireç formu şu şekildedir.

a) *Çözünürleştirme kapları (otoklav)*: Otoklava kireç beslemesi testi 04.04.2014-08.05.2014 tarihleri arasında gerçekleştirildi. Toplam 4 adet olan otoklav bataryasından 1.batarya test için seçildi. Testler sırasında alümina fabrikası üretim kapasitesi % 66 olduğu için 2 otoklav bataryası çalışmakta idi. 10 adet otoklavdan oluşan 1.bataryanın 1.otoklavına (1/1 otoklav) kireç beslemesi için boru hattı yapıldı. Buharlaştırma bölümünde 100-120 g/L CaO konsantrasyonda hazırlanan kireç sütü 4.hampulp tankına alındı. 1/1 otoklav çalışma sıcaklığı 210-215 °C ve basıncı 40 bar olup atmosferik hampulp tankındaki kireç sütü sıcaklığı 85-90 °C'dir. 1 nolu pistonlu pompa ile 3.hampulp tankından emilen boksit pulpü 1/1 otoklava beslenirken, 3 nolu pistonlu pompa ile 4.hampulp tankındaki kireç sütü de yeni yapılan boru hattı yardımı ile 1/1 otoklava ısıtılmadan direkt beslendi. 1/1 otoklava farklı noktalardan giren boksit pulpü ve kireç sütü otoklav içerisinde karışarak yaklaşık 2 saatlik reaksiyon sonucunda son otoklav olan 10.otoklavdan basıncın düşürülmesi amacıyla seperatörlere aktarıldı. Kireç beslemesi deneme süresi içerisinde kesintisiz devam ettirildi ve belirli periyotlarda kireç dozajı değiştirilerek etkisi gözlenmeye çalışıldı. Kireç dozajı beslenen kireç sütünün debisi ile kontrol edildi. Otoklavlardaki normal reaksiyon sıcaklığı 250 °C olup, deneme sürecinde sıcaklığın etkisini gözlemek amacıyla 240 °C'ye kadar düşürüldü. Test sırasında kireç beslenen ve beslenmeyen otoklav bataryası çıkışlarından eş zamanlı numuneler alınarak katı ve sıvı fazda analizler yapıldı. Bataryalardan elde edilen çözünürleştirme verimleri, kırmızı çamur kimyasal ve mineralojik analizleri kıyaslandı.

b) *1. Hampulp tankı*: Kireç besleme testi 09.05.2014-21.05.2014 tarihleri arasında gerçekleştirildi. Hampulp tanklarında, boksit içeriğindeki silikanın otoklav ön ısıtıcılarında kabuk yapmasını aynı zamanda alümina ürününde silika kirliliğine yol açmasını önlemek amacıyla desilikasyon işlemi yapılmaktadır. Desilikasyon sırasında silikanın kostik ile reaksiyona girmesi sağlanarak sodyum alüminyum silikat türevleri şeklinde çökmesi sağlanır ki bu bileşik otoklav şartlarında bozunmaz ve kırmızı çamur ile sistemden uzaklaştırılır. 4 adet hampulp tankında, boksit pulpü 105 °C'de 5-6 saat tutularak desilikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. Test süresince buharlaştırma bölümünde 100-120 g/L CaO konsantrasyonda ve 85-90 °C'de hazırlanan kireç sütü kesintisiz olarak 1.hampulp tankına beslendi. Hampulp tankında boksit pulpü ile karışarak gerçekleştirilen desilikasyon işlemi sonrası pistonlu pompa ile otoklavlara beslendi. Kireç sütü debisinin takibi ile kireç dozajı ayarlanmıştır ve belirli periyotlarda

kireç dozajı değiştirilerek etkisi gözlenmeye çalışıldı. Kireç beslemesi otoklav öncesi boksit pulpüne yapıldığı için, tüm otoklav bataryalarında reaksiyon kireç varlığı altında gerçekleştirildi. Dolayısı ile otoklav çıkışından alınan numunelerin analizleri, test öncesi (kireçsiz dönem) verilerle kıyaslandı. 1.Hampulp tankına verilen kirecin çözünürleştirme verimi, kırmızı çamur kimyasal ve mineralojik özelliklerine olan etkisi araştırıldı.

c) *Değirmen girişi:* Kireç besleme testi 22.05.2014-07.06.2014 tarihleri arasında gerçekleştirildi. Toplam 3 adet olan değirmen bataryasından 3.batarya test için seçildi. Testler sırasında alümina fabrikası üretim kapasitesi % 66 olduğu için 2 değirmen bataryası çalışmakta idi. Kapalı devre 2 kademeli yaş öğütme yapılan hammadde hazırlama bölümünde 3.değirmen bataryası ilk kademe bilyalı değirmen boğazına kireç beslemesi için boru hattı yapıldı. Buharlaştırma bölümünde 100-120 g/L CaO konsantrasyon ve 85-90 °C'de hazırlanan kireç sütü kesintisiz olarak bu boru hattı yardımı ile sisteme beslendi. 1.kademe değirmen içerisinde boksit pulpü ile karışan kireç sütü, boksit pulpü ile kapalı devre öğütme işlemi sonrasında boksitin istenen yaklaşık 53 mikron tane boyutuna öğütülmesi ile hampulp tanklarına sevk edildi. Hampulp tanklarında desilikasyon işlemi sonrası kireçli boksit pulpü pistonlu pompa yardımı ile çalışan tüm otoklav bataryalarına beslendi. Kireç sütü debisinin takibi ile kireç dozajı ayarlandı ve belirli periyotlarda kireç dozajı değiştirilerek etkisi gözlenmeye çalışıldı. Kireç beslemesi otoklav öncesinde yapıldığı için, tüm otoklav bataryalarında reaksiyon kireç varlığı altında gerçekleştirildi. Dolayısı ile otoklav çıkışından alınan numunelerin analizleri kireçsiz dönem veriler ile kıyaslandı. Değirmen girişine verilen kirecin çözünürleştirme verimi, kırmızı çamur kimyasal ve mineralojik özelliklerine olan etkisi araştırıldı.

d) *Boksit depo:* Kireç besleme testi 03.07.2014-18.07.2014 tarihleri arasında gerçekleştirildi. İstenilen silika modülüne göre boksit stok sahasından alınan boksit cevheri çekiçli kırıcılarda kırılarak herbiri yaklaşık 9,000 ton kapasiteli 2 adet kapalı boksit deposuna alınmaktadır. Boksit deposunun birinden prosese besleme yapılırken diğeri üretim için hazırlanmaktadır. Kırılıp harmanlanarak üretime hazır hale getirilen bir boksit deposunun belirli bir kısmına yaklaşık 1,200 ton katı (kafa) kalsine sönmemiş kireç stoklandı. Depo kullanılmaya başladıktan sonra katı kireç boksitle karıştırılarak prosese beslendi. Boksit-kireç karışımı değirmenlerde yaş öğütülüp hampulp tanklarına,

oradanda pistonlu pompa ile otoklav bataryalarına beslendi. Belirli periyotlarda kireç tonajı değiştirilerek etkisi gözlenmeye çalışıldı. Kireç beslemesi otoklav öncesinde yapıldığı için, tüm otoklav bataryalarında reaksiyon kireç varlığı altında gerçekleştirildi. Dolayısı ile otoklav çıkışından alınan numunelerin analizleri kirecsiz dönem veriler ile kıyaslandı. Boksit depodan verilen kirecin çözünürleştirme verimi, kırmızı çamur kimyasal ve mineralojik özelliklerine olan etkisi araştırıldı.

Testlerde kirecin en verimli kullanıldığı proses noktası ve optimum kireç dozajı tespit edilmeye çalışıldı. Bu amaçla 4 farklı proses noktasında yapılan testlerden elde edilen veriler kıyaslandı. Verilerin değerlendirilmesinde aşağıdaki parametreler dikkate alınmıştır:

1. *Çözünürleştirme verileri:* Otoklav sonrası alınan pulp katı ve sıvı fazlara ayrılarak sıvı fazda otoklav kostik modülü, katı fazda (kırmızı çamur) XRF ve XRD analizleri yapılmıştır. XRF analizlerinden faydalanılarak kostik kazanımının göstergesi olarak  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  kütleli oranı hesaplandı. XRD analizi vasıtasıyla kırmızı çamur mineralojisindeki değişimler gözlemlendi. Kireç ilavesinin kırmızı çamurdaki alüminyum, silisyum, sodyum, demir, titanyum ve kalsiyum mineralojik fazlarına etkisi incelendi. Kırmızı çamur analizlerine karşılık gelen boksit analizleri kullanılarak çözünürleştirme alümina verimi hesaplandı.
2. *Çöktürücü ve yıkayıcı verileri:* Çöktürücü üst ve alt akım katı miktarı ile alt akım çamuru XRF analizleri yapılarak H/G oranı takip edildi. Aynı zamanda çöktürücü amperi takibi ile tahrik ünitesi kontrol edildi. Son yıkayıcı alt akım katı miktarı ve sıvı faz kostik konsantrasyonları analizi yapıldı.
3. *Safsızlık değişimleri:* Saf alüminyum hidroksit ve sonrasında alümina eldesi için sodyum alüminat çözeltisinin kristalizasyon öncesi fiziksel ve kimyasal olarak temiz olması gerekmektedir. Prosese kireç ilavesinin çözelti safsızlıklarında ve nihayet ürün safsızlıklarında gösterdiği etkiyi tespit etmek amacıyla sodyum alüminat çözeltisinde,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , F, organik madde, alümina ürünün de ise XRF analizleri yapıldı.
4. *Ekonomik analiz:* Kirecin etkin kullanımının tespiti için herbir kireç besleme noktası ve miktarı belirlendi. Kirecin kostik, boksit ve enerji tüketimleri üzerindeki etkisi incelendi.

### 6.2.1. Çözünürleştirme verileri

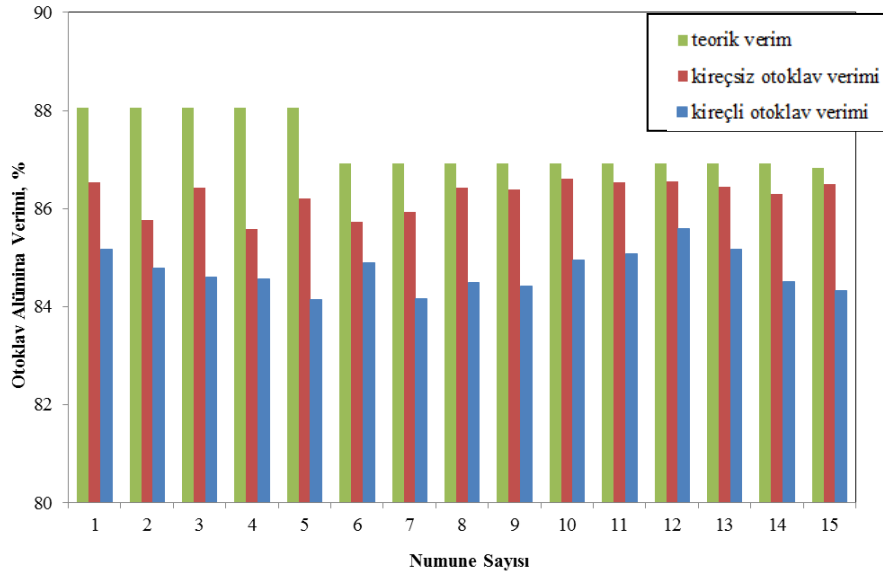
Kirecin prosese etkisini görebilmek için öncelikle birbirine paralel çalışan otoklav bataryasından birine kireç sütü beslendi ve diğerinin şartları sabit tutularak bataryalar arasındaki farklar gözlemlendi. Alınan pozitif sonuçlar neticesinde testlere devam edildi ve kireç beslemesi için optimum proses noktası ve kireç dozajı bulunmaya çalışıldı.

Kireç proses şartlarına bağlı olarak kireç sütü ya da katı kireç olarak ilave edildi. İlave edilen kireç tonajı, prosese beslenen birim boksit tonajına göre takip edilmiş ve % kireç/ton boksit olarak gösterildi. Kireç ilavesinin ve değişen kireç dozajının otoklavlardaki çözünürleştirme reaksiyonuna etkisi incelendi.

Otoklav sonrası alınan pulp katı ve sıvı fazlara ayrılarak sıvı fazda otoklav kostik modülü, katı fazda (kırmızı çamur) XRF ve XRD analizleri yapıldı. XRF analizlerinden faydalanılarak kostik kazanımının göstergesi olarak  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  kütleli oranı hesaplandı. XRD analizi vasıtasıyla kırmızı çamur mineralojisindeki değişimler gözlemlendi. Kireç ilavesinin kırmızı çamurdaki alüminyum, silisyum, sodyum, demir, titanyum ve kalsiyum mineralojik fazlarına etkisi incelendi. Kırmızı çamur analizlerine karşılık gelen boksit analizleri kullanılarak çözünürleştirme alümina verimi hesaplandı.

#### 6.2.1.1. Kireç beslemesi ön testleri

Kireç beslemesi etkisinin görülebilmesi için ilk testler otoklavlarda başlatıldı. Kireç beslenen ve beslenmeyen otoklav bataryalarından ayrı ayrı numuneler alınarak günlük analiz edildi. Bataryanın çözünürleştirme alümina verimi, kırmızı çamur  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranı ve kırmızı çamur bileşiklerinin mineralojisi kıyaslandı.



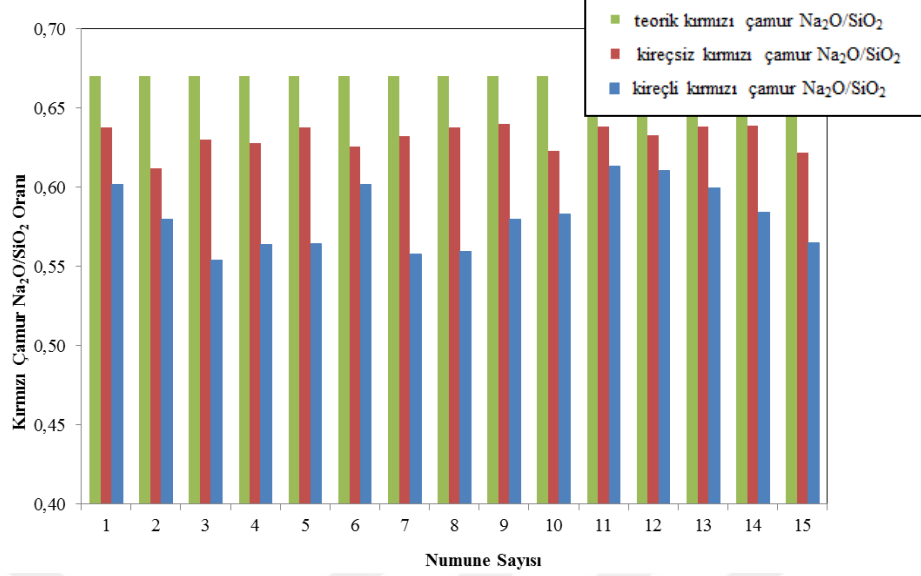
Şekil 6.14. Kireç ilavesinin alümina verimine etkisi

Deneme süresi boyunca sisteme beslenen boksit numuneleri laboratuvar ortamında da çözünürlük testlerine tabi tutuldu ve elde edilen verim değerleri yukarıdaki şekilde teorik verim olarak verilmiştir.

Şekil 6.14'ten görüleceği üzere teorik verim ile kireçsiz otoklav verimi arasında % 0.5-2 arasında fark vardır. Bunun nedeni, laboratuvar ortamında ideal şartlar ve yüksek otoklav kostik modülü ile çalışıldığı için boksit içeriğindeki gibsit ve böhmitin yanında diyasporunda çözünebilir hale gelmesidir. Ancak prosesin verimli ve ekonomik çalışabilmesi için düşük kostik modülü gereklidir ve düşük modülde diyasporun çözünürlüğü azalmaktadır. Aynı zamanda proses parametrelerinin salınımı ve otoklavların fiziksel yapısı nedeni ile de bir miktar verim kaybı yaşanmaktadır.

Kireç ilave edilen otoklavdan elde edilen verim, kireç ilave edilmeyene göre % 1-3 oranında daha düşüktür. Kireç miktarı arttıkça verim kaybı da artmaktadır. Bunun nedeni kırmızı çamurun mineralojisi incelenerek aşağıda daha ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

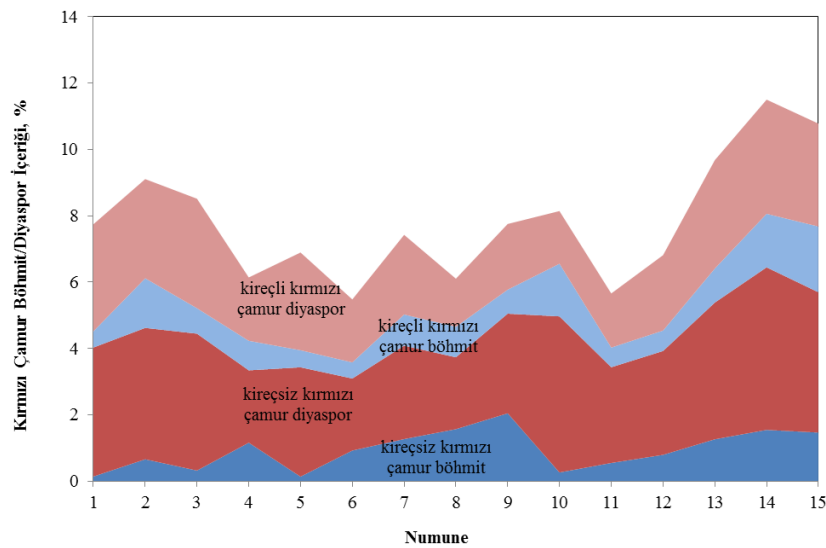
Alümina üretiminin temel tüketim kalemlerinden bir tanesi kostiktir. Kostik ile boksitteki alüminanın çözünürlüğü sağlanıp alümina sıvı faza alınırken yine boksit içerisindeki silika da bir miktar kostik bağlayarak kırmızı çamur ile sistemden atılır. Silikanın kostik ile reaksiyonu kırmızı çamurdaki  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  kütleli oranı ile takip edilir.



Şekil 6.15. Kireç ilavesinin kırmızı çamur Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> oranına etkisi

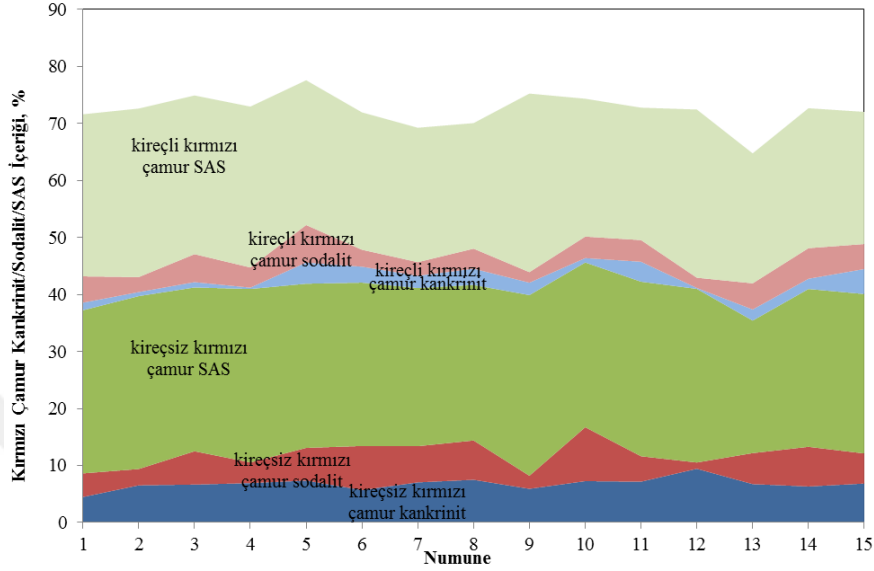
Teorik olarak sodyum alüminyum hidrosilikat yapısının sodalit formunda ve her kafes için toplamda dört sodyum iyonu (Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>=4:6=0.670) olduğu düşünülmüştür. Şekil 6.15 incelendiğinde, kireç verilmeyen otoklav çıkışında Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> oranı 0.600-0.650 bandında salınırken, kireç ilavesiyle belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Kireç dozajı arttıkça oran 0.550 bandına yaklaşmıştır. Kireç ilavesi ile % 10-15 arasında kostik tasarrufu sağlandığı görülmüştür.

Kireç beslemesi sırasında kırmızı çamur mineralojisinde de önemli değişimler gözlenmiştir.



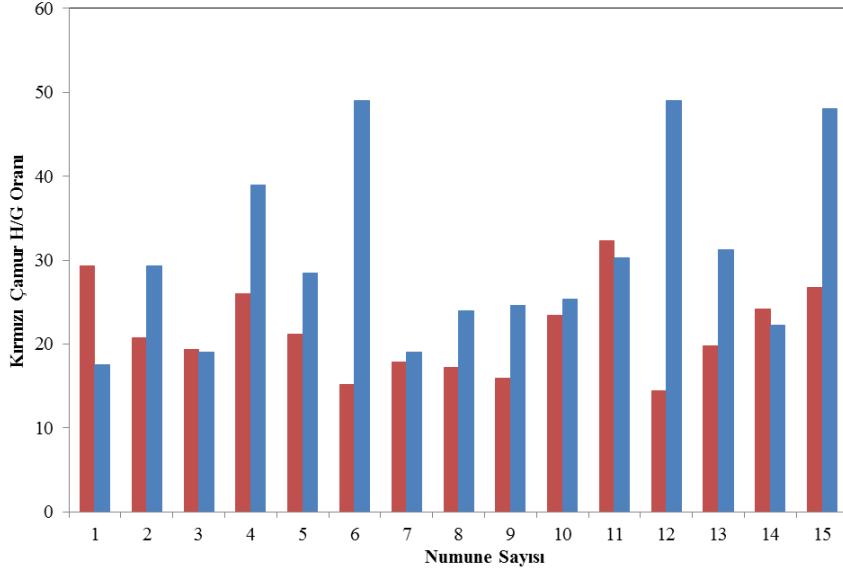
Şekil 6.16. Kireç ilavesinin kırmızı çamur böhmüt/diyaspor içeriğine etkisi

Şekil 6.16'da kireç ilavesi ile kırmızı çamurdaki böhmit+diyaspor miktarı belirgin şekilde düşmektedir. Kirecin böhmit çözünürlüğüne katkısı sınırlı kalırken, diyaspora belirgin derecede etki yapmaktadır. Testlerde kireç beslemesi % 7-9 aralığına çıkarıldığında kireç ilavesinin çözünürlüğe olumlu katkısı daha açık görünmektedir.



Şekil 6.17. Kireç ilavesinin kırmızı çamur kankrinit/sodalit/SAS içeriğine etkisi

Boksitteki silika içeriği kostik tüketiminin temel kaynağıdır. Sisteme kireç ilavesi ile silikanın kostik yerine kısmen kalsiyumla bileşik yapması amaçlanmıştır. Şekil 6.17 üzerinde kireç verilen ve verilmeyen otoklav numuneleri kıyaslandığında, kirecin en fazla kankrinit yapısındaki silika bileşiğine etkisi olduğu görülmektedir. Artan kireç dozajı ile birlikte kankrinit yarı yarıya hatta yüksek dozajlarda üçte iki oranında düşmektedir. Sodalit yapısında kayda değer bir değişiklik gözlenmezken % 6'nın üzerindeki kireç beslemelerinde SAS yapısında % 20'ye yakın düşüş gözlenmektedir.

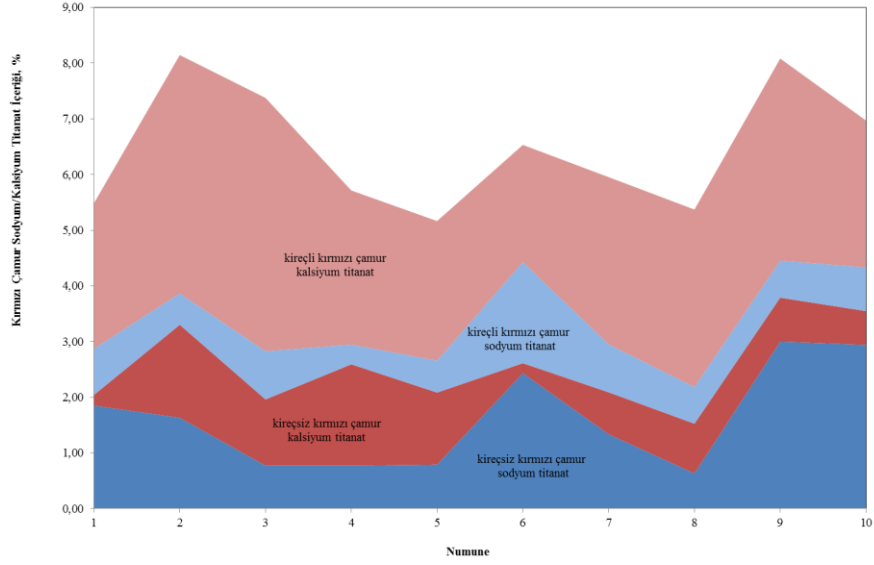


**Şekil 6.18.** Kireç ilavesinin kırmızı çamur H/G oranına etkisi

Kirecin götitin hematite dönüşümü için katalizör etkisi yapıldığı bilinmektedir. Bu dönüşüm kırmızı çamurdaki H/G (Hematit/Götit) kütleli oranının değişimi ile takip edilmektedir. H/G oranının artması kırmızı çamurun çöktürme karakteristiklerini iyileştirmektedir.

Kireç verilen otoklavlardan çıkan kırmızı çamurun H/G oranı düşük kireç dozajlarında daha stabildir (Şekil 6.18) ve bu durum çöktürme prosesinde işletme kolaylığı sağlayacaktır. Hızlı değişen çamur özellikleri çöktürme prosesinde problemleri beraberinde getirecek ve stabil olmayan bu proseste kostik ve alümina kayıpları artacağı gibi flokulant tüketimleri de artacaktır. Aynı zamanda proses üretim akışını sınırlayacaktır.

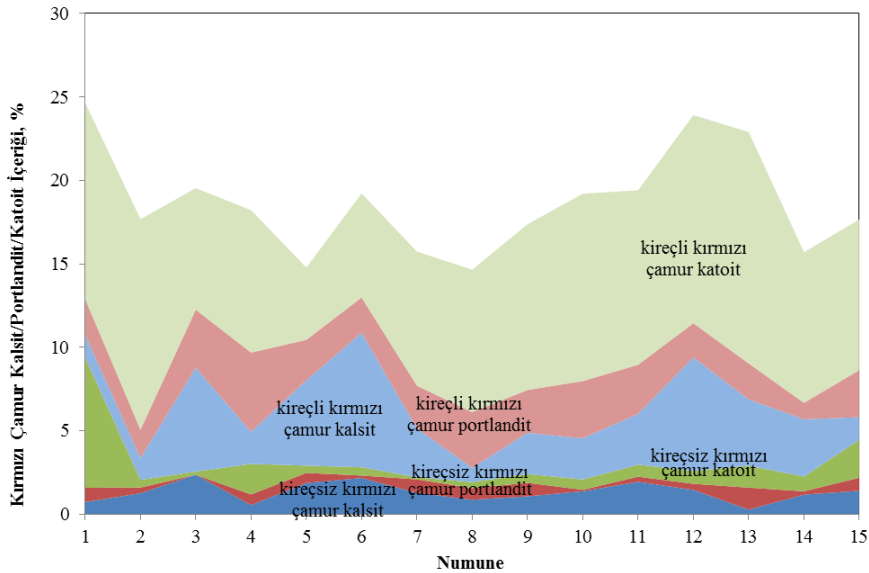
Kireç dozajı artırıldığında H/G oranı da paralel artmaktadır ki çöktürme kalitesi kayda değer oranda iyileşecektir.



Şekil 6.19. Kireç ilavesinin kırmızı çamur sodyum/kalsiyum titanat içeriğine etkisi

Boksitteki titanyum bileşiklerinin kostikli ortamda sodyum titanat oluşturarak hem kostik kaybına yol açtığı hem de böhmitin çözünürlüğünü düşürdüğü bilinmektedir. Sodyum titanat yapısının oluşumunu engelleyerek yerine kalsiyum titanat bileşimini teşvik etmek amacıyla kireç verilmektedir.

Şekil 6.19’da kireç eklendiğinde genel olarak sodyum titanat yapısının azaldığı ve kalsiyum titanat yapısının arttığı görülmektedir.



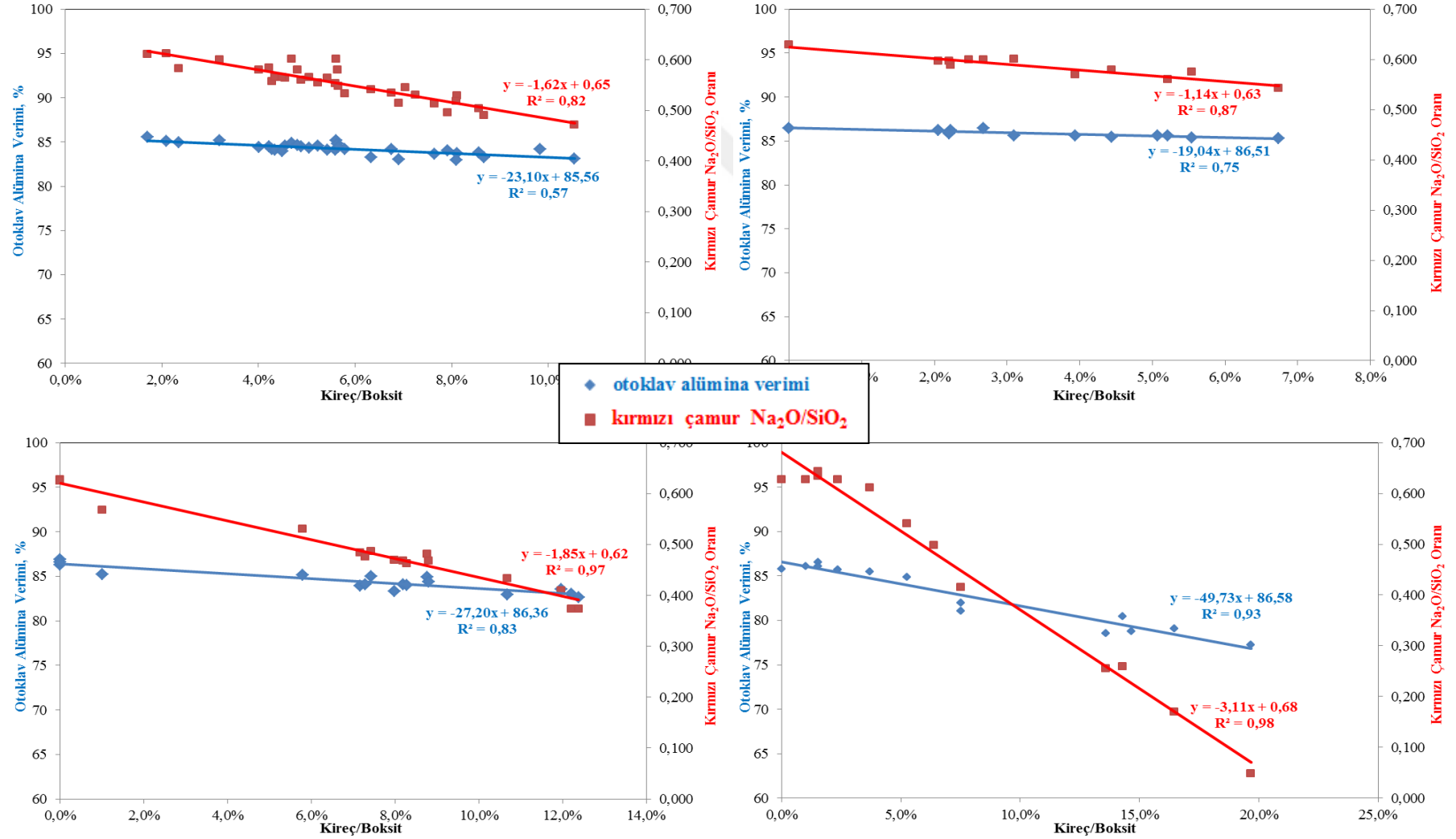
Şekil 6.20. Kireç ilavesinin kırmızı çamur kalsit/portlandit/katoit içeriğine etkisi

Şekil 6.20’de görüldüğü gibi kireç ilavesi ile kırmızı çamurdaki kalsiyumlu bileşiklerin yüzdesi artmıştır. Kalsit artışı, otoklavda kostifikasyon reaksiyonu sonucu sodyum karbonatın kalsiyum karbonat olarak bağlandığını işaret etmektedir. Bu sayede proses çözeltisinden karbonat iyonlarının uzaklaştırılması sağlanmış olur. Portlandit artışı reaksiyona girmemiş kireç olduğunu göstermektedir. Katoit artışı ise bir kısım silikanın hidrogarnet yapısı ile bağlandığı anlamına gelmektedir. Ancak bu durumda alümina kaybının artacağı unutulmamalıdır.

#### **6.2.1.2. Kireç besleme noktası ve dozaj seçiminin proses parametrelerine etkisi**

Otoklavlarda yapılan ön testlerin başarılı olması sonrası kireç beslemesi için optimum proses noktası ve dozaj seçimi için denemelere devam edildi. Bu amaçla otoklava direkt beslemenin yanında hampulp tankı, değirmen girişi ve boksit depo girişinden kireç beslemesi yapıldı. Kireç beslemesi için seçilen her bir proses noktasında, kireç dozajı kademeli olarak artırıldı.

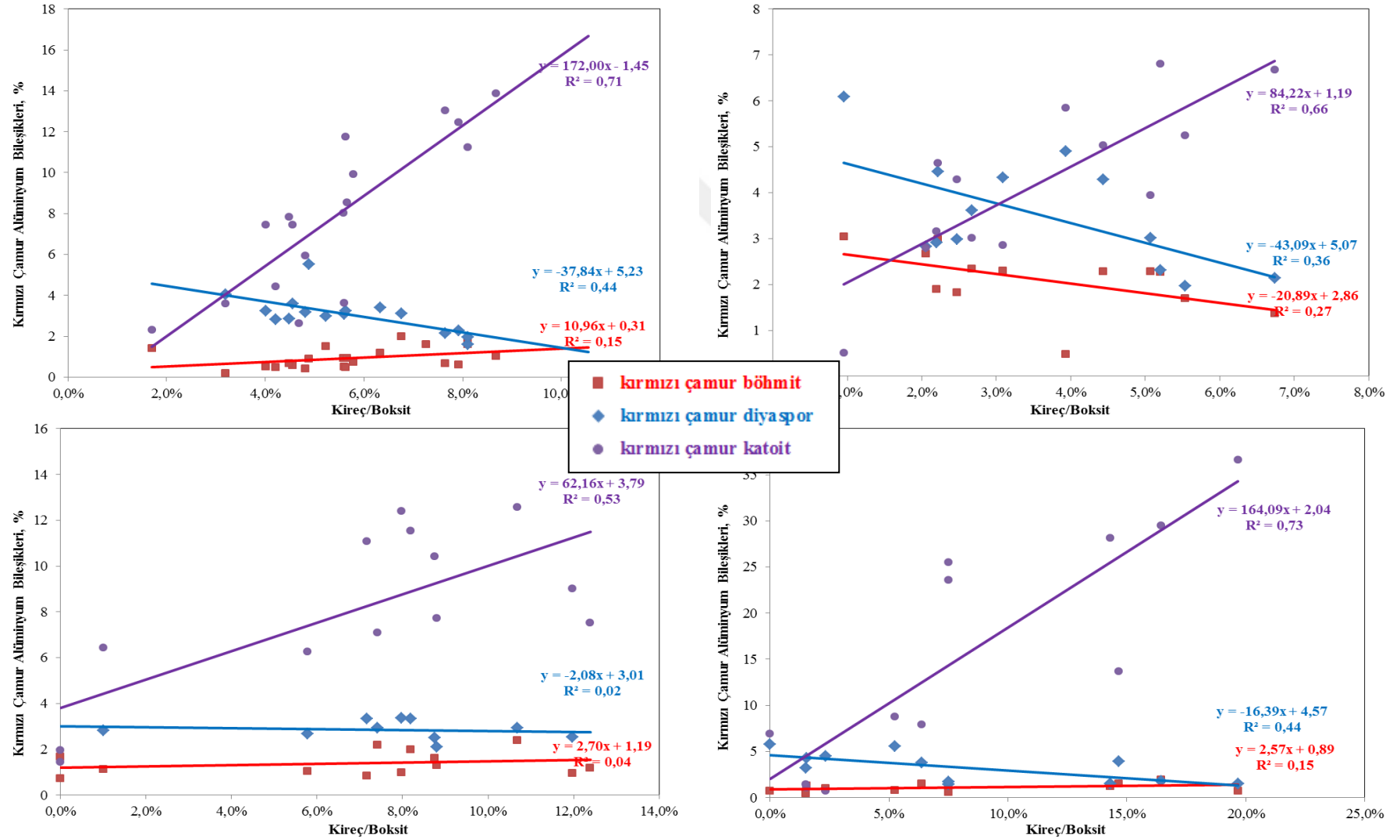
Kireç etkinliğini tespit etmek için çözünürleştirme alümina verimi, kırmızı çamur XRF ve XRD analizleri takip edildi. Her bir proses noktası için beslenen kireç dozajına karşılık bu parametrelerin değişimi izlenmiş ve aralarında istatistiksel bir ilişki olup olmadığı irdelendi.



**Şekil 6.21.** Kireç dozajına karşı alümina verimi ve kırmızı çamur Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> oranı değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme

Tüm kireç besleme noktalarında kireç dozajı arttıkça alümina verimi düşmektedir. Bu düşüş yüksek kireç kullanımında % 10'lara kadar çıkmaktadır. Aynı şekilde kırmızı çamurdaki silikaya bağlı kostik miktarda artan kireç dozajı ile hızlı bir düşüş görülmektedir (Şekil 6.21). Yine yüksek kireç kullanımında % 80-90 aralığında kostik kazancına ulaşılmıştır. Kireç besleme noktası otoklavdan boksit depoya doğru geriye gittikçe hem alümina verimi hem de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  oranı verilerinin kireç dozajı ile olan ilişkisinin doğruluğu artmıştır.

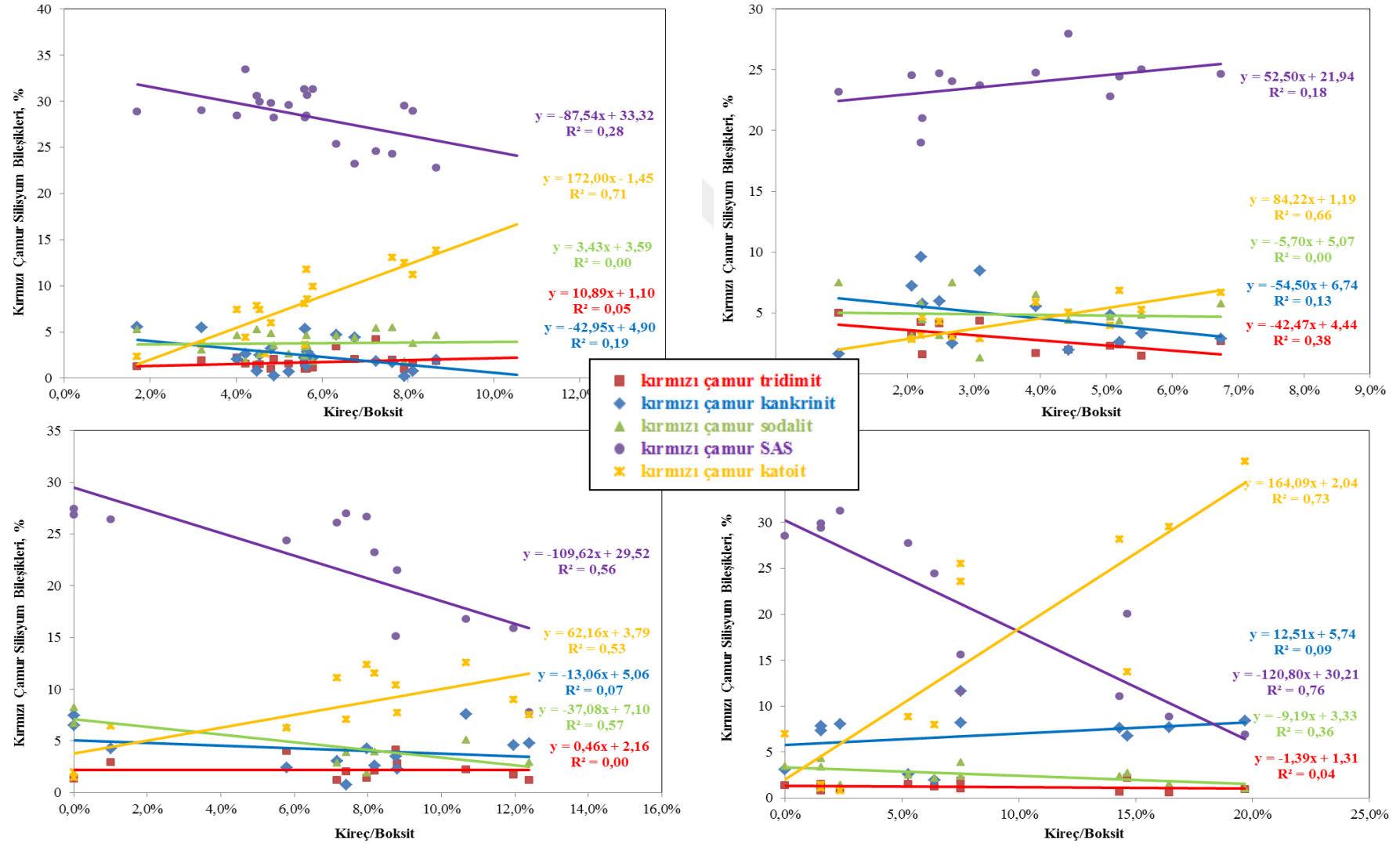
Elde edilen veriler ışığında en düşük alümina verim kaybı ham pulpa kireç beslenmesinde görülürken, en yüksek kostik kazancı kirecin boksit depodan beslendiği durumda sağlanmıştır. Örneğin otoklav, hampulp, değirmen girişi ve boksit depoya % 8 oranında kireç beslemesi yapıldığında sırasıyla % 1.85, % 1.52, % 2.18 ve % 3.98 alümina verim kaybı yaşanırken, yine aynı sırayla % 19.9, % 14.5, % 23.9 ve % 36.6 kostik kazancı sağlanmıştır.



Tüm besleme noktalarında en belirgin etki katoit  $[Ca_{2.93}Al_{1.97}(Si_{0.64}O_{2.56})(OH)_{9.44}]$  bileşiğinin değişiminde görülmüştür (Şekil 6.22). Katoit, n değerinin 0.64 olduğu  $Ca_3Al_2(SiO_4)_n(OH)_{12-4n}$  formunda bir hidrogarnet (HG) bileşiğidir. Bu bileşikte Ca:Si molar oranını 4.58 iken, Al:Ca molar oranı da 0.67'dir yani 1 mol silisyum elementinin bağlanabilmesi için 4.58 mol kalsiyum elementine gerek vardır ve bu arada 4.58 mol kalsiyum 3.07 mol alüminyum elementini bağlamaktadır. Silisyumu sodyum yerine kalsiyum ile bağlayıp kostik tasarrufu sağlanırken alüminyum yani alümina kaybı da yaşanmaktadır.

En fazla katoit oluşumu kirecin boksit depodan beslendiği durumda görülmektedir ki, alümina verim kaybının yüksekliğinin bir sebebidir. Böhmite çözünürlüğü, kireç dozajı ile çok uyumlu bir korelasyon göstermese de, % 6'dan düşük dozajlarda çok hafif iyileşme görünürken, dozaj artırıldığında olumsuz etkilendiği görülmektedir.

Katoit oluşumun iyi olduğu otoklav, hampulp ve boksit depo kireç beslemelerinde diyaspor çözünürlüğünün arttığı ve kırmızı çamurdaki diyaspor oranının düştüğü söylenebilir. Katoit oluşumunun bu katalitik etkisi özellikle kireç dozajının % 5'in üzerinde olduğu durumda daha belirgin hale gelmektedir.



Şekil 6.23. Beslenen kirecin dozajına karşılık karmızı çamurdaki silisyum bileşikleri değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme

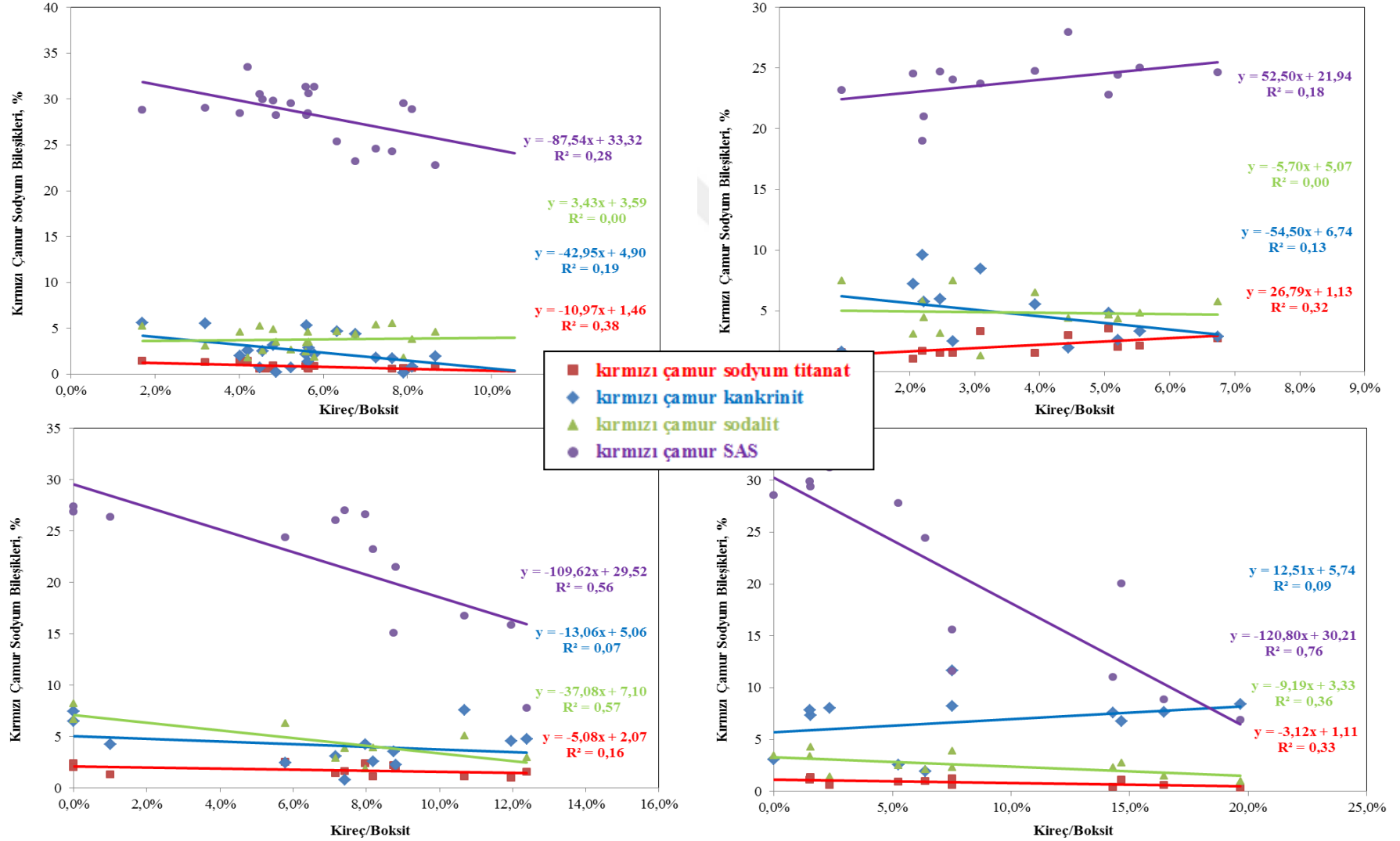
Kırmızı çamurda gözlenen silisyum bileşikleri desilikasyon ürünleri olarak adlandırılır. Katoit, sodyum alüminyum silika hidrat (SAS), sodalit ve kankrinit ETİ Alüminyum alümina prosesinde tespit edilen temel desilikasyon ürünleridir. Proseste en fazla gözlenen desilikasyon ürünü olan SAS bileşiği,  $3(\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2).m\text{Na}_2\text{X}.n\text{H}_2\text{O}$  formundaki  $m=0$  ve  $n=4$  olan bir hidroksi sodalit (HS) türüdür. Sodalit yine aynı formda bir HS türü olup  $\text{X}=2\text{Cl}^-$ ,  $m=1$  ve  $n=0$  olduğu ideal yapıdadır. Kankrinit ise,  $3(\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.a\text{H}_2\text{O}).2\text{NaOH}$  formunda olup  $a=0$ 'dır. Sodalit ve SAS, ağırlıklı olarak boksit beslemesi ile başlayan desilikasyon reaksiyonu ile hemen oluşmaya başlarken, en kararlı desilikasyon ürünü olarak kabul edilen kankrinit daha çok otoklav reaksiyonu sonrası ortaya çıkmaktadır. Proses çözeltilisinin safsızlık değerleri düşük olduğu için klorür iyonu konsantrasyonuna bağlı sodalit oluşumu sınırlı kalmaktadır. Aynı zamanda sülfat, florür, karbonat gibi diğer safsızlık iyonlarının da silisyum bileşiği oluşumuna etkisi görülmemiştir. Proses çözeltilisinde rastlanan en yüksek safsızlık konsantrasyonu karbonat iyonu olmasına rağmen silisyum yerine daha çok kalsiyum ile reaksiyona girerek kırmızı çamurda kalsiyum karbonat (kalsit) bileşiği olarak ortaya çıkmaktadır.

Kireç beslemesi ile en belirgin değişim katoit ve SAS bileşiklerinde gözlenmiştir (Şekil 6.23). Katoit oluşumu kireç beslemesinin yapıldığı her proses noktasında kayda değer biçimde artmaktadır. Desilikasyon reaksiyonu boksit beslemesi ile başladığından, otoklav ve hampulp tankına verilen kireç sodalit ve SAS gibi silisyum bileşiklerini çok fazla etkilememiş görünmektedir. Ancak kireç, değirmen ve boksit depodan beslendiğinde bu bileşiklerin miktarlarında ciddi düşüşler gözlenmektedir. Bunun nedeni desilikasyon reaksiyonunun kireç varlığında gerçekleşmesi sonucu, sodyum yerine kısmen kalsiyumlu desilikasyon ürünlerinin oluşumunun artmasıdır. Dolayısı ile bu lokasyonlarda kostik kazanımı da artmaktadır. Kankrinit ise tam tersine, özellikle otoklava kireç beslendiği durumda düşmektedir ve değirmen ve depodan kireç beslemelerinde sabit kalmaktadır.

Tridimit boksitte de bulunan bir silisyum minerali olup kaolinin aksine kostik çözeltilisi ile özellikle yüksek otoklav sıcaklığında kısmi olarak reaksiyona girmektedir. Reaksiyona girmeyen kısmı ise kırmızı çamurda yine tridimit yapısıyla karşımıza çıkmaktadır. Kirecin varlığı genelde tridimit miktarında bir değişikliğe neden olmamıştır. Ancak beklenenin aksine, hampulp tanklarına yapılan kireç beslemesi

sırasında artan kireç dozajıyla tridimit miktarında düşüş gözlenmiştir. Bir başka ifade ile kireç ilavesi tridimit çözünürlüğünü artırmıştır. Artan SAS miktarı da bunu doğrular niteliktedir. Tridimit kaynaklı silisyum hampulp tankı şartlarında kostik çözeltisi ile reaksiyona girerek sodyum alüminyum silika hidrat yapısının artmasına sebep olmuştur. İlave kostik kayıplarına neden olduğu için kireç beslemesi yapılan 4 proses noktası içerisinde kirecin etkinliğinin en az olduğu lokasyon hampulp tanklarıdır.



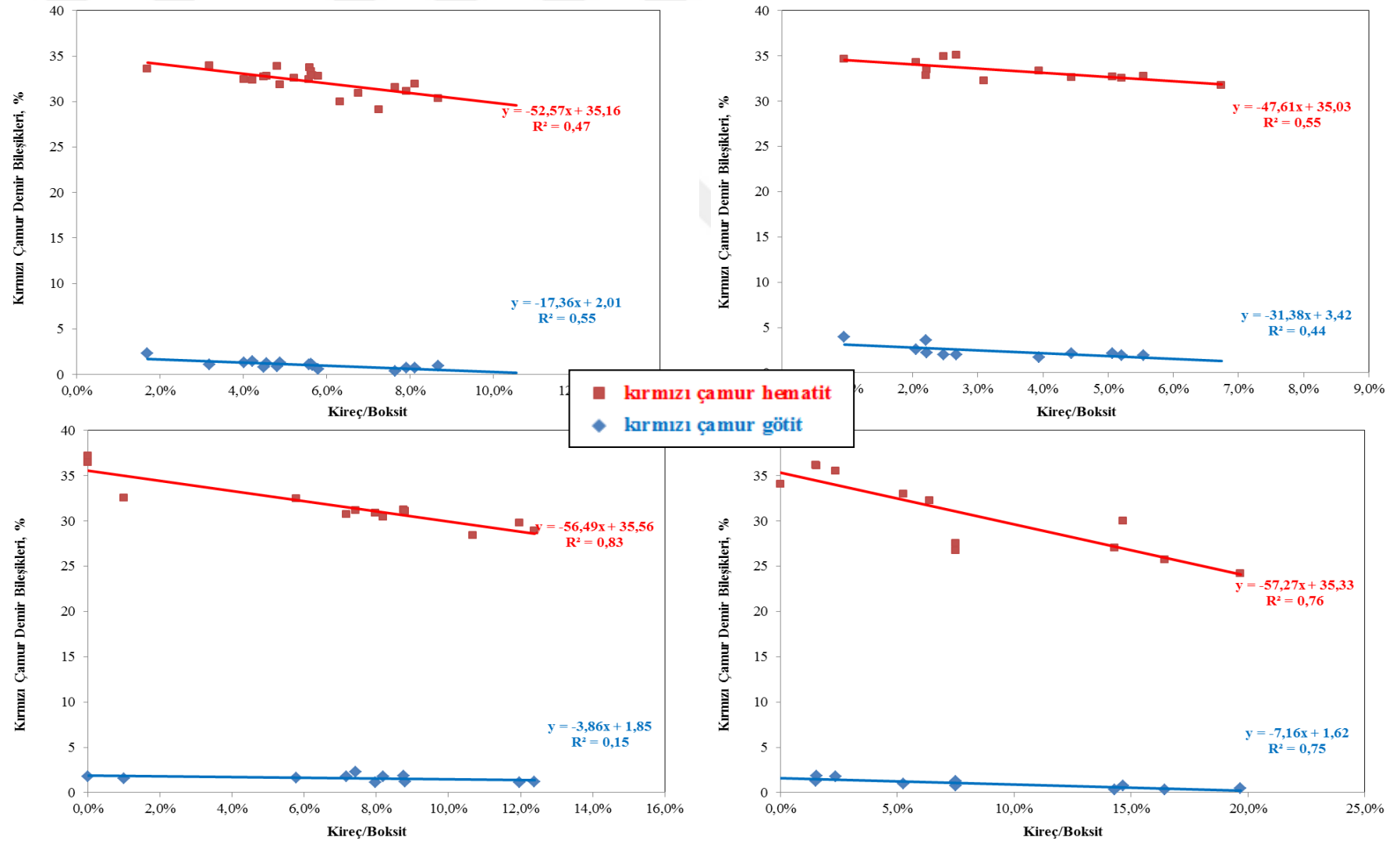


Şekil 6.24. Beslenen kirecin dozajına karşılık karmızı çamurdaki sodyum bileşikleri değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme

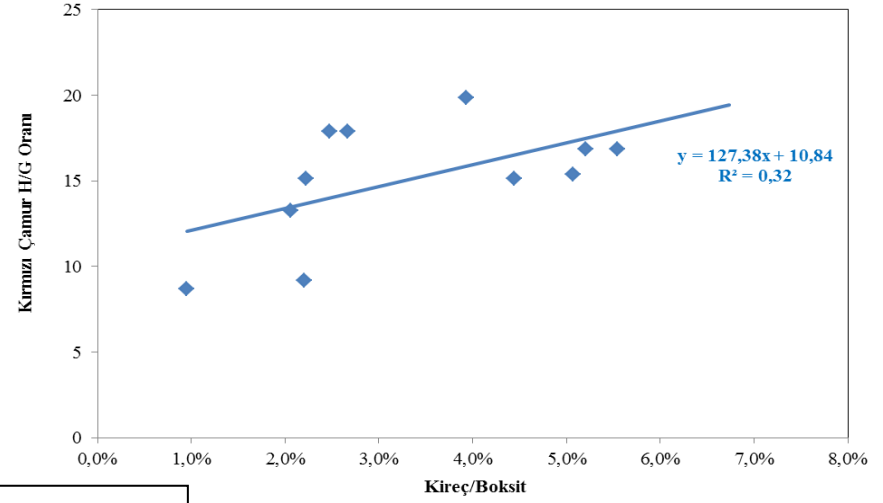
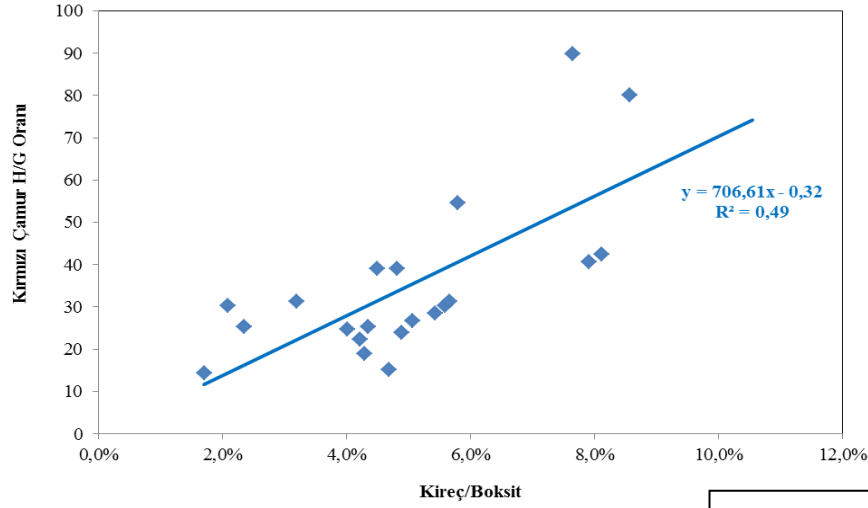
Kırmızı çamur içeriğinde sodyum bileşiklerinin olması istenen bir durum değildir ve miktarı kostik kayıplarının en büyük göstergesidir. Alümina prosesinde kostik kayıpları, ağırlıklı olarak boksit içeriğindeki silisyum kaynaklı olup titanyum da bir miktar kayba neden olmaktadır. Silisyum kaynaklı kostik kayıplarına desilikasyon ürünleri neden olmaktadır.

Kireç ilavesi en fazla SAS bileşiği miktarının değişimine neden olmuştur (Şekil 6.24). Desilikasyon reaksiyonu öncesi yapılan kireç şarjı ciddi kostik tasarrufu sağlamaktadır. Hampulp tankına direkt olarak beslenen kireç tridimitin çözünürlüğünü artırdığı için ekstra kostik kaybına neden olmaktadır.

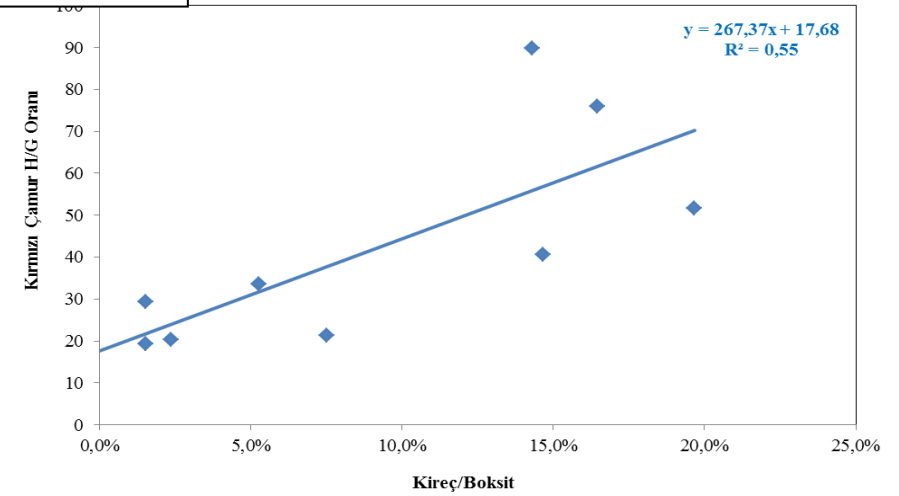
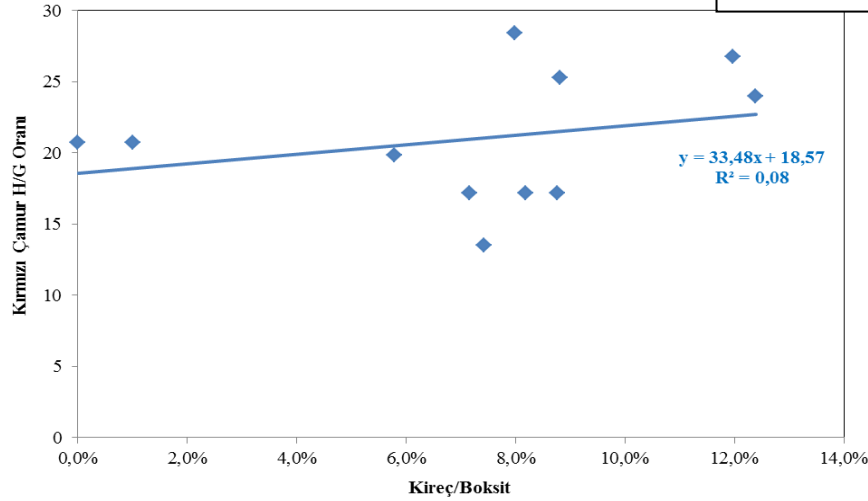
Kostik kaybının yanında böhmit çözünürlüğünü olumsuz etkilediği bilinen sodyum titanat miktarını düşürmek için en uygun yöntem otoklava kireç besleme görünmektedir. Boksit depodan kireç besleme dozajını % 10'un üzerine çıkardığımızda da benzer sonuç alınmıştır. Hampulp tankına direkt kireç beslemesinde yine beklenenin aksine sodyum titanat miktarında artış görülmektedir. Bu noktadan beslenen kirecin boksit içeriğindeki anatazin çözünürlüğünü artırdığı tespit edilmiştir. Bu durum yine ekstra kostik kaybına neden olmaktadır.



Şekil 6.25. Beslenen kirecin dozajına karşılık kırmızı çamurdaki demir bileşikleri değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme



◆ kırmızı çamur H/G oranı

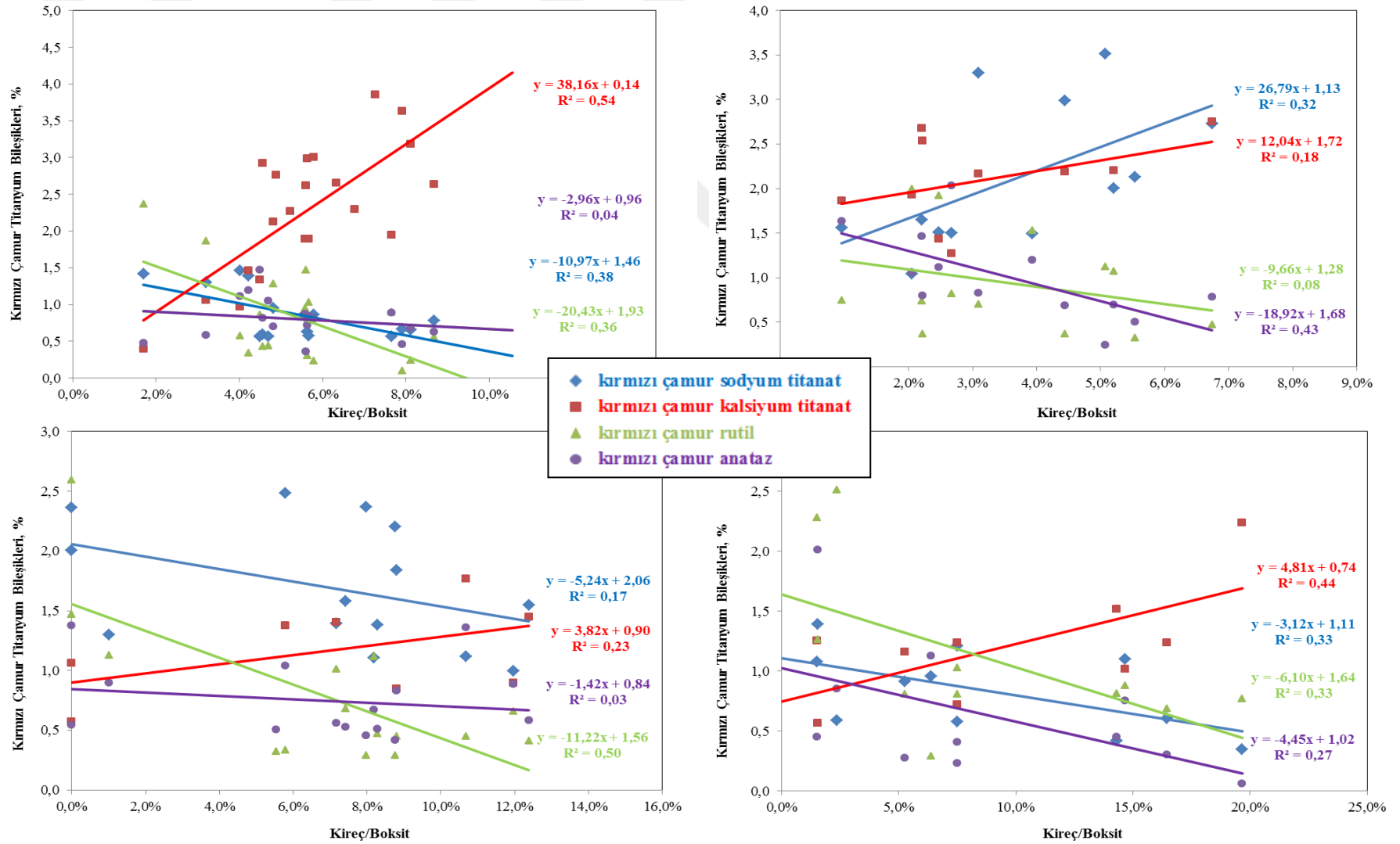


Şekil 6.26. Beslenen kirecin dozajına karşılık kırmızı çamurdaki H/G oranı değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme

Hematit kırmızı çamurda en fazla bulunan fazdır. Götüt miktarı az olsa da kırmızın çamur çökme karakteristiğini belirleyen en önemli parametrelerden birisidir. Kırmızı çamurun prosten problemsiz uzaklaştırılabilmesi için hematit/götüt (H/G) kütleli oranının 10'dan büyük olması istenmektedir.

Kireç ilavesi ile otoklav reaksiyonu sırasında götütin hematite dönüşümünün sağlanması mümkündür. Kireç ilavesi ile titanyum bileşiklerinin kalsiyum ile reaksiyona girmesi sağlanarak kalsiyum titanat eldesi ve bu bileşiğin bahsedilen dönüşümde katalitik etki yapması sağlanır.

Kireç dozajı arttıkça kalsiyum kaynaklı bileşikler artacağından kırmızı çamur miktarı da artmaktadır. Dolayısı ile kireç ilave edildiğinde kırmızı çamur içeriğindeki diğer fazların yüzdesinin düşmesi beklenir. Bu bağlamda kireç dozajı arttıkça, tüm besleme noktalarında hematit yüzdesi belirgin şekilde düşmektedir (Şekil 6.25). Hematitteki düşmeler yakın olmasına rağmen götüt yüzdesindeki düşüş değiştiği için H/G oranları da değişmektedir. İstenen durum, en düşük götüt içeriği ile en yüksek H/G oranına ulaşmaktır. Kireç besleme noktaları kıyaslanacak olursa, % 8 kireç dozajında, otoklav, hampulp, değirmen ve depoda sırasıyla % 30.95, % 31.22, % 31.04, % 30.75 hematit değerleri elde edilirken, % 0.62, % 0.91, % 1.54, % 1.05 götüt değerleri elde edilmiştir. Yine aynı sırayla H/G oranlarına bakacak olursak, 56.2, 21.0, 21.2 ve 39.1 değerleri elde edilmiştir (Şekil 6.26). Görüldüğü gibi en düşük götüt içeriği ve en yüksek H/G oranına otoklav kireç beslemede ulaşılmıştır. Boksit depodan yapılan kireç besleme dozajını % 10'un üzerine çıkardığımızda da tatmin edici H/G oranı elde edilmiştir. Kırmızı çamur kalsiyum titanat içerikleri incelendiğinde de bu iki lokasyonda en yüksek değerler elde edildiği görülmektedir.

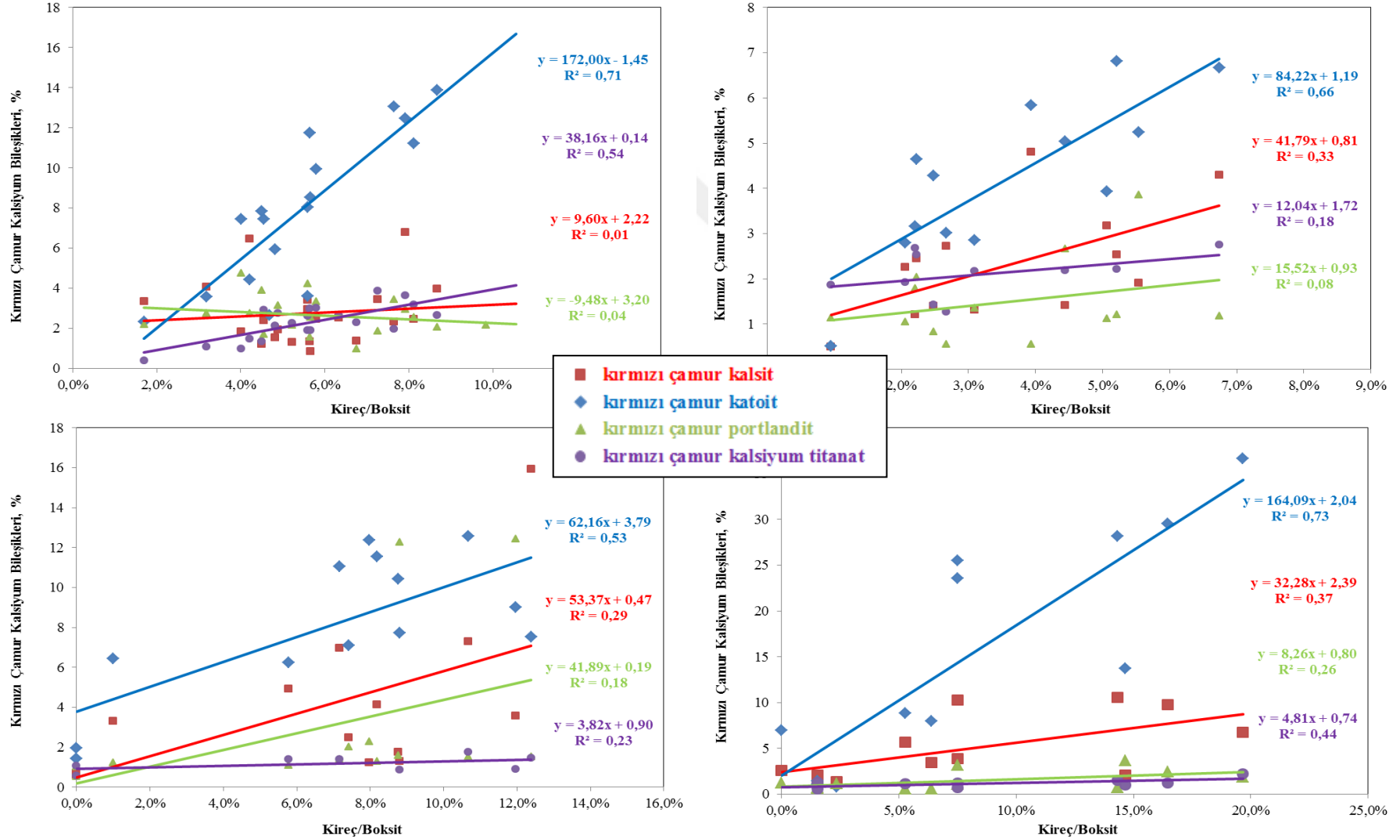


Rutil ve anataz boksitten gelen titanyum mineralleri olup kostik çözültisindeki çözünürlükleri sınırlıdır. Kostik ile reaksiyona girdiklerinde kısmen sodyum titanat ve kireç varlığında kalsiyum titanat (perovskit) yapısını alırlar. Sodyum titanat yapısı kostik kaybına sebep olma yanında böhmit çözünürlüğünü olumsuz etkilemektedir.

Bayer Prosesine kireç ilave edilerek sodyum titanat yerine kalsiyum titanat yapısı elde edilmeye çalışılmaktadır ki bu sayede sodyum titanatın negatif etkilerinin bertarafı yanında götitin hematite dönüşümünde kalsiyum titanat yapısının katalitik etkisinden faydalanılır.

En düşük sodyum titanat ve en yüksek kalsiyum titanat değerleri otoklava kireç beslendiği durumda yakalanmıştır (Şekil 6.27). Boksit depodan % 10'un üzerinde kireç şarjı yapıldığında da iyi sonuçlar alınmıştır. Değirmen beslemedeki sonuçlar çok tatmin edici değildir. Hampulp tanklarına direkt kireç beslemede ise sürpriz şekilde sodyum ve kalsiyum titanat bileşiklerinin her ikisinde arttığı görülmüştür. Hampulp tankına kireç ilavesi anataz çözünürlüğünü teşvik ederek sodyum titanat oluşumunu hızlandırmıştır.

Hampulp kireç beslemesi hariç, diğer besleme noktalarında kireç dozajı arttıkça rutilin çözünürlüğü artmış anatazın çözünürlüğü çok fazla değişmemiştir. Özellikle kireç dozajı % 8'in üzerine çıkarıldığında rutilin çözünürlüğünde belirgin artış tespit edilmiştir. Anatazın çözünürlüğünün ise geniş dozaj bandında sabit kaldığı ancak özellikle boksit depodan % 15'in üzerinde kireç şarjı yapıldığında keskin bir değişim göstererek arttığı gözlenmiştir. Hampulp kireç beslemede ise, rutilin çözünürlüğü sabit kalırken, anatazınki artmıştır.



**Şekil 6.28.** Beslenen kirecin dozajına karşılık kırmızı çamurdaki kalsiyum bileşikleri değişimleri a) otoklav kireç besleme, b) ham pulp kireç besleme, c) değirmen girişi kireç besleme, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme

Kullanılan kireç gerek boksit mineralleri gerekse de proses çözültisi ile reaksiyona girerek başlıca katoit, kalsiyum titanat, kalsit ve portlandit bileşiklerini oluşturmuştur.

Katoit, sodyum yerine kalsiyumun alüminyum ve silisyumla yaptığı bileşik olup proseste sağlanan kostik kazancının bir göstergesidir. SAS yapısında Na:Si mol oranı 1, sodalit ve kankrinitte 1.33 iken, proseste kireç ilavesi ile oluşan katoitte Ca:Si mol oranı 4.58'dir. Yani SAS bileşiğindeki 1 mol sodyumu yer değiştirmek için 4.58 mol, sodalit ve kankrinitte ise 3.44 mol kalsiyuma gerek vardır. Yine benzer şekilde SAS, sodalit ve kankrinit bileşiklerinde 1 mol Si, 1 mol Al bağlarken, katoitte 3.08 mol Al bağlamaktadır. Dolayısı ile kostik kazanımı sağlanırken bir miktar alümina kaybı da yaşanmaktadır. Kireç beslemesinin ekonomik olabilmesi için optimum oranların bulunması şarttır.

Kalsit oluşumu, proses çözültisinden karbonat iyonu safsızlığının bertarafından sorumludur. Portlandit kirecin  $\text{Ca(OH)}_2$  formu olup etkin kullanılmadığının bir göstergesidir. Kalsiyum titanat ise hem sodyum titanat oluşumunu minimize ederek onun negatif etkilerini bertaraf ettiği hem de götitin hematite dönüşümünde katalitik etki sağladığı için oluşumu istenen bir bileşiktir.

Denenen 4 farklı proses noktasında da katoit en fazla oluşan kalsiyum bileşiğidir (Şekil 6.28). Ancak en efektif olduğu bölge boksit depo ve otoklavdan kireç beslemesidir. Kireç besleme noktaları kıyaslanacak olursa, % 8 kireç dozajında, otoklav, hampulp, değirmen ve depoda sırasıyla % 12.31, % 7.93, % 8.76 ve % 15.17 katoit değerleri elde edilmiştir.

Otoklav hariç diğer 3 besleme noktasında kireç dozajı arttıkça kalsit oluşumu armaktadır. En fazla kalsit oluşumu boksit depodan kireç beslendiğinde elde edilmiştir. Daha sonra sırayla değirmen ve hampulp besleme gelmektedir.

Portlandit oluşumu otoklav ve hampulp besleme de sabit sayılırken, özellikle değirmen beslemede kireç dozajı artışına bağlı artış göstermektedir.

En fazla kalsiyum titanat oluşumu otoklav kireç beslemede görülmüştür. Boksit depoda da kireç dozajı % 10'un üzerine çıkıldığında benzer sonuçlar alınmıştır.

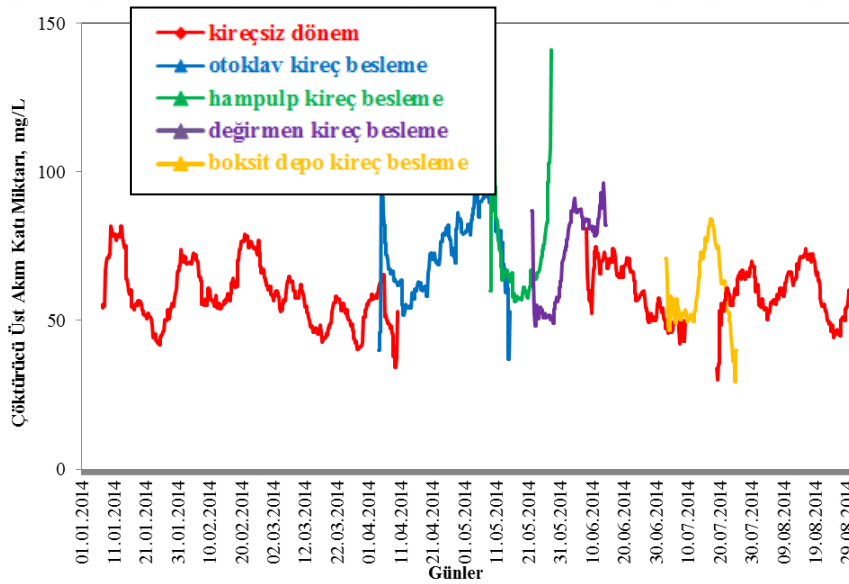
## 6.2.2. Çöktürücü ve yıkayıcı verileri

Otoklav reaksiyonu sonucu çözünmeyen bakiye kırmızı çamur atığı olarak adlandırılmaktadır. Kırmızı çamurun çöktürücü tikinerlerinde efektif olarak çöktürülerek sodyum alüminat çözeltisinden ayrılması gerekmektedir. Bu işlemi hızlandırmak amacıyla proseste çöktürücü yardımcı kimyasalı olarak koagulant ve flokulant kullanılmaktadır. Otoklav ve otoklav öncesi kireç ilavesi ile kırmızı çamur mineralojisindeki değişiminin çökme ve yıkama karakteristiklerine etkisi incelenmiştir.

### 6.2.2.1. Çöktürücü verileri

Çöktürücü üst akım (taşkan) berraklığını ölçmek amacıyla alınan numunelerde askıda katı madde tayini yapıldı. Benzer şekilde susuzlaştırılan alt akımda katı miktarı analizi yapıldı. Kırmızı çamur çökme özelliğini son derece etkileyen H/G oranı takibi yapıldı.

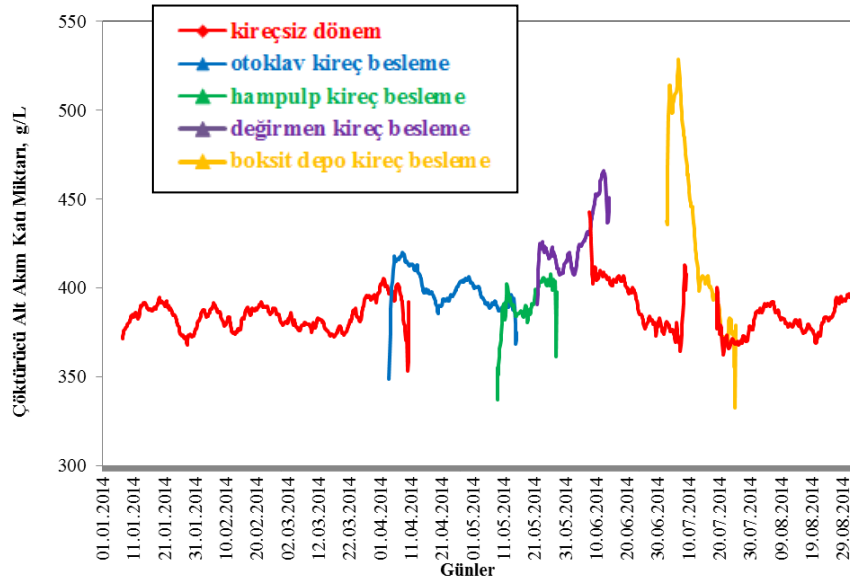
Çöktürücünün işletme koşullarının kontrolü ise karıştırıcı motorunun amperi ile takip edildi.



Şekil 6.29. Kireç beslemesinin çöktürücü üst akım katısına etkisi

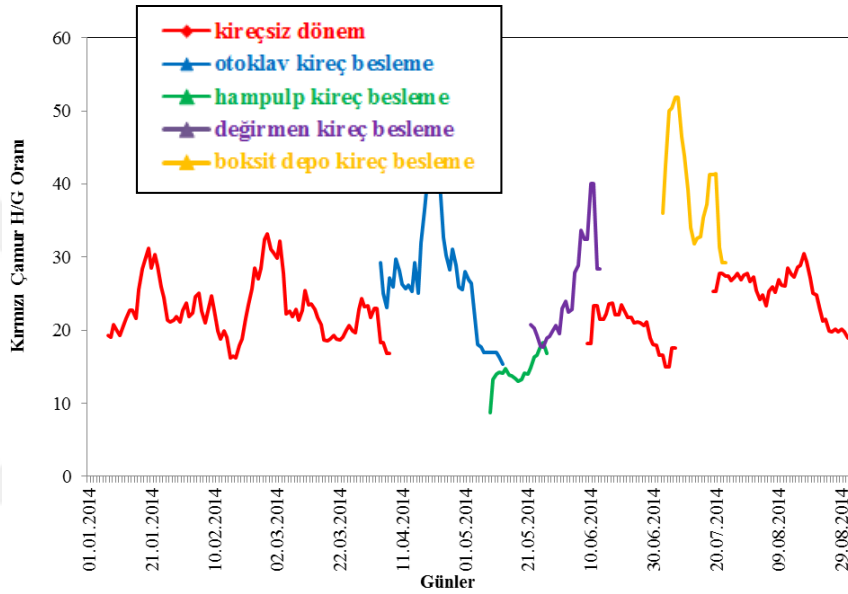
Bayar Prosesinde kırmızı çamurun sodyum alüminat çözeltisinden hızlı ve efektif bir şekilde ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan çöktürücü

tikinerlerinin üst akım çözeltisinde, mümkün olduğunca düşük katı madde miktarı olması istenir. Böylece çözeltinin beslendiği kontrol filtrelerinin yükü azaltılmış ve işletme süresi uzatılmış olur. Sağlıklı çalışan kontrol filtrelerinde süzülen sodyum alüminat çözeltisi daha berrak ve saf olacağı için üretilecek alüminyum hidroksit ürününün saflığıda yüksek olacaktır. Şekil 6.29'da görüleceği üzere kireç besleme dönemlerinde çöktürücü üst akım katısı hafif yükselmiştir. Genel olarak değerler 100 mg/L değerinin altında kaldığından tolere edilebilmiştir ve kontrol filtrelerinin işletmesinde herhangi bir olumsuzluğa neden olmamıştır. Çöktürücüde takip edilen diğer parametreler ile beraber değerlendirme yapıldığında, bu artışın kırmızı çamurun çökme hızındaki artıştan kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü kirecin kırmızı çamur mineralojisini değiştirdiği, özellikle demir minerallerinin çözünürleştirme reaksiyonu sırasında yeniden kristallenmelerini sağlayarak daha iri bir yapı aldığı laboratuvar testleri sırasında tespit edilmiştir. Irileşen kırmızı çamur partikülleri daha hızlı çöktüğünden çözelti hafif bulanık bir hal almaktadır. Çökme hızının yüksek olması kapasite artışı sağlayacağı gibi, çöktürme ve yıkama devresinde hidroliz kayıplarının azaltılması açısından da faydalıdır. Koagulant ve flokulant dozajlarında yapılacak ayarlamalar ile çözelti bulanıklığı giderilebilir. Bu sayede özellikle flokulant kullanımında yapılacak dozaj düşümü ile flokulant tüketimi de düşürülmüş olacaktır.



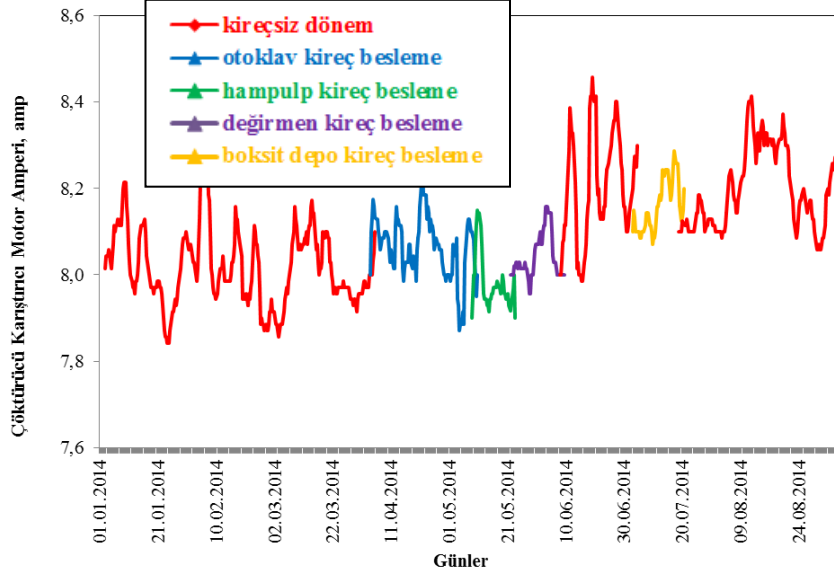
Şekil 6.30. Kireç beslemesinin çöktürücü alt akım katısına etkisi

Kırmızı çamur çöktürme prosesinin önemli diğer bir parametresi de alt akım katıdır. Çözelti kayıplarının minimum tutulması için alt akımda mümkün olduğunca yüksek katı miktarı ile çalışılmak istenir. Kullanılan koagulant ve flokulantlar ile bu oran artırılmaya çalışılsa da çöktürücünün geometrisi ve özellikle kırmızı çamurun mineralojisi ve reolojisi en belirleyici etkidir. Şekil 6.30'da görüleceği üzere, kireçsiz dönemde 400 g/L (yaklaşık % 25 katı w/w) değerinin altında çalışılmasına rağmen, kireçli dönemde 500 g/L (> % 30 katı w/w) değerlerine kadar çıkmıştır. Dolayısı ile kostik çözeltisi kayıplarında kayda değer şekilde iyileşme sağlanmıştır.



Şekil 6.31. Kireç beslemesinin çöktürücü altı kırmızı çamur H/G oranına etkisi

Kırmızı çamurdaki götit içeriği çökme performansını etkileyen en önemli parametrelerdendir. Kırmızı çamurda hematit/götit (H/G) oranının yüksek olması özellikle de 15'in altına düşmemesi istenir. 15 ila 25 arasında olan H/G oranı kireç beslemesi ile beraber 30'un üzerine çıkmıştır. Sadece hampulp tankına kireç beslemesi sırasında istenilen verim alınamamıştır. Ancak diğer besleme noktalarında kirecin etkisi belirgin şekilde görünmektedir (Şekil 6.31). Kireç çözünürleştirme reaksiyonu sırasında götitin hematite dönüşümünü teşvik ederek bu H/G oranının artmasını sağlamıştır.

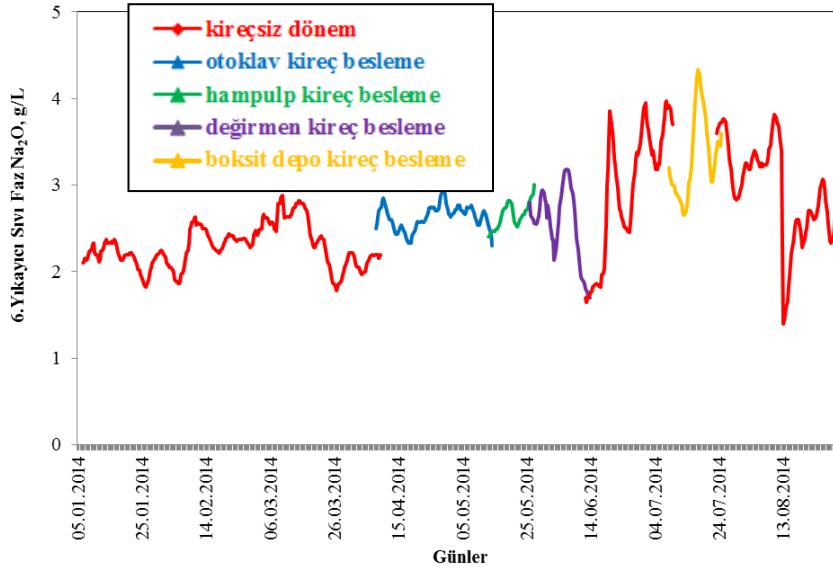


**Şekil 6.32.** Kireç beslemesinin çöktürücü karıştırıcı amperine etkisi

Çöktürücü karıştırıcısı, çöken kırmızı çamuru merkeze taşıyarak çöktürücünden dışarı alınmasını sağlar. Motor ve redüktörde oluşabilecek elektriksel-mekanik arızalar dışında çöktürücü amperi, çamur reolojisinin değişmesi, yoğunlaşması veya kabuk oluşumu nedeniyle yükselebilir. Yükselen amper çöktürücünün tahrik grubunu zorlayarak çöktürücünün devreden çıkmasına neden olabilir. Dolayısı ile çöktürücüde kırmızı çamurun kontrolü son derece önemlidir. Çöktürücü alt akımında yüksek katı miktarı ile çalışılmak istenirken çöktürücünün vereceği reaksiyon ampermetre ile takip edilmesi gerekmektedir. Kireçsiz dönemde amper 8.0-8.4 arasında değişirken, kireçli dönemde çöktürücü alt akımında % 30 katının üzerine çıkılmasına rağmen amperdeki trend değişmemiştir (Şekil 6.32). Kireç kırmızı çamurun reolojisini değiştirerek, yüksek katı miktarında dahi kırmızı çamurun akıcılığını korumaktadır.

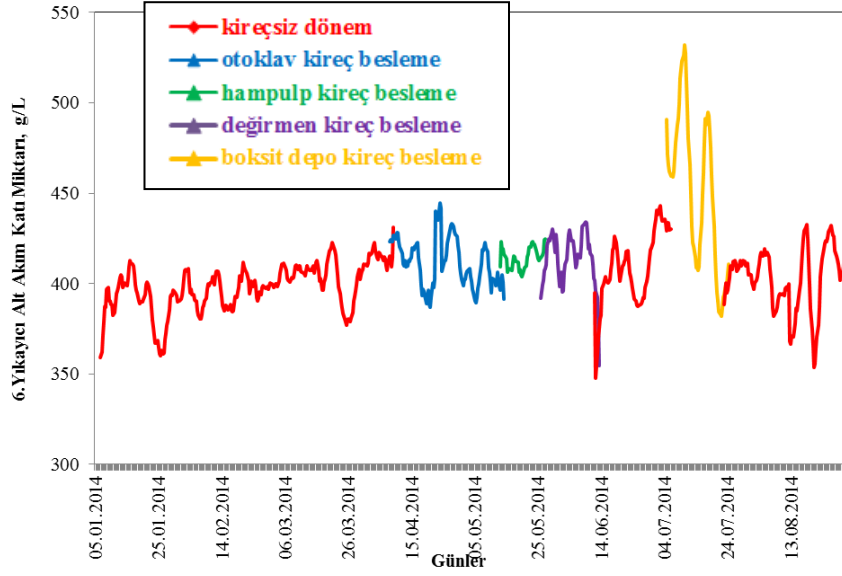
#### 6.2.2.2. Son yıkayıcı verileri

Çöktürücü tikineri alt akımından alınan kırmızı çamur pulpu ters akım prensibine göre sıcak suyla 6 kademe yıkılarak son yıkayıcı altından kırmızı çamur atık barajına gönderilir. Son yıkayıcı tikineri alt akım katı miktarı ve sıvı faz kostik içeriğindeki değişim de test süresince takip edildi.



Şekil 6.33. Kireç beslemesinin son yıkayıcı sıvı faz  $\text{Na}_2\text{O}$  konsantrasyonuna etkisi

Son yıkayıcı tikinerinden alınan kırmızı çamur pulpü atık olarak kırmızı çamur barajına gönderildiğinden dolayı sıvı fazdaki kostik konsantrasyonunun düşük olması istenir. Kırmızı çamur yıkama suyunun miktarı, kalitesi ve komple yıkama devresinin işletme koşulları son yıkayıcıdaki kostik konsantrasyonunu etkileyen ana parametrelerdir. Şekil 6.33’de verilen trend incelendiğinde kireç beslenen dönemde kostik konsantrasyonunun çok hafif arttığı görülmektedir. Ancak sisteme kesintisiz kirecin beslendiği nisan-haziran dönemi incelendiğinde kostik konsantrasyonunun daha stabil olduğu gözlenmiştir. Kireç beslemesinin çöktürücü ve yıkayıcılarda daha kararlı bir işletme sağladığı söylenebilir. Bu dönemdeki yaklaşık 0.5 g/L’lik kostik konsantrasyonu artışı kırmızı çamur yıkama suyu miktarındaki düşüş ile açıklanabilir. Ocak-nisan döneminde ton kırmızı çamur başına 5.53 ton yıkama suyu kullanılırken, nisan-haziran döneminde bu değer 5.31 değerine düşmüştür. Bu düşüşün temel nedeni de bu dönemde kireç beslemesinin ortalama 100 g/L CaO konsantrasyonlu kireç sütü şeklinde yapılmasıdır. Kireç sütü su oranının yüksekliği prosesteki su dengesini bozmakta, prosese kırmızı çamur yıkama suyu olarak verilmesi gereken suyun bir kısmının kireç sütü ile otoklav öncesinde prosese verilmesine neden olmaktadır. Kireç sütü ile sisteme giren su çözünürleştirme çözeltisi kostik konsantrasyonunu düşürmekte ve dolayısı ile otoklav sonrası seyreltme işlemi için kırmızı çamur devresinden gelen su miktarını azaltmaktadır.



Şekil 6.33. Kireç beslemesinin son yıkayıcı alt akım katı miktarına etkisi

Proseste kostik çözeltisi kaybının minimum olabilmesi için kırmızı çamur atık barajına gönderilen kırmızı çamur pulp katı oranının yüksek olması istenir. Şekil 6.33’de görüleceği üzere kireçsiz dönemde ortalama 400 g/L ( % 31.5 katı w/w) ile çalışılırken, kireçli dönemde 500 g/L (% 37.5 katı w/w) değerinin üzerine çıkmıştır. Üstelik bu dönemde yıkayıcı amperinde herhangi bir artış da gözlenmemiştir.

### 6.2.3. Çözelti kostik modülü ve hidrolizi verileri

Alümina prosesinde çözelti kostik modülü MR ile gösterilir ve çözeltideki  $\text{Na}_2\text{O}$  konsantrasyonunun  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konsantrasyonuna molar orandır ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 * 1.645$ ). Bir başka ifade ile MR, kostik çözeltisinin ne kadar alümina taşıdığıнын göstergesidir. MR oranı otoklav öncesinde düzenlenmiş dönüş çözeltisi modülü, otoklav çıkışında otoklav modülü, dekompozisyon öncesinde sodyum alüminat çözelti modülü ve dekompozisyon sonrasında ise zayıf çözelti modülü olarak tanımlanır.

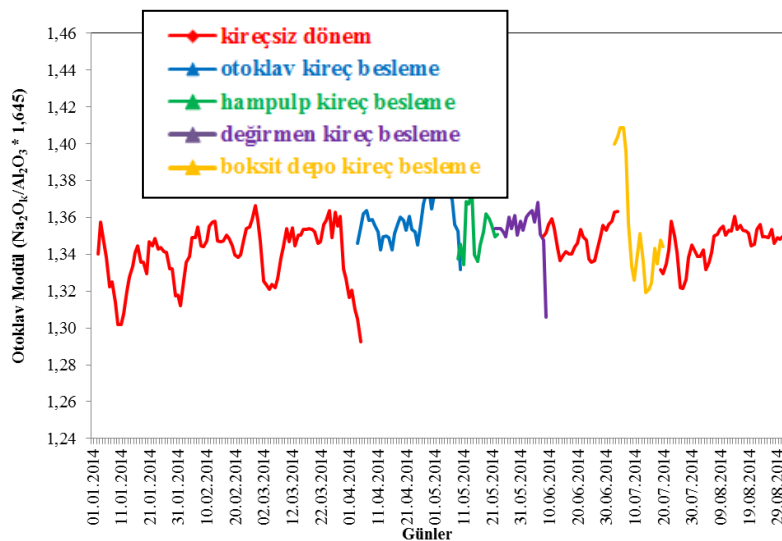
Çözünürleştirme reaksiyonu sırasında çözeltideki alümina konsantrasyonunun artması istenir ki bu durumda otoklava giren düzenlenmiş dönüş çözeltisi modülü otoklav sonrasında düşer. Boksitin mineralojik yapısı ve özellikle içeriğindeki alümina minerallerinin yapısı (gibsit, böhmit, diyaspor) MR oranının düşüşünü sınırlandırır. Çözünürleştirme sıcaklığı ve düzenlenmiş dönüş çözeltisi kostik konsantrasyonuna bağlı olarak her boksitin kendisine özgü çözünürlük dengesi vardır. Dengenin

gerektirdiği boksit beslemesinin üzerindeki ilaveler istenmeyen boksit kayıpları ile sonuçlanır. ETİ Alüminyum böhmitik boksitleri için mevcut otoklav şartlarında ulaşılabilecek minimum MR 1.30-1.34 arasıdır. Minimum değere yaklaştıkça boksit kayıpları artarak çözünürlük verimini düşürecek için optimum çalışma aralığı  $1.34 \pm 0.02$  olarak belirlenmiştir. Düzenlenmiş dönüş ve otoklav çıkışı çözeltilerdeki modül değişimi kullanılarak çözünürlüştürme sırasında boksitten ne kadar alümina ekstrakte edildiği bulunabilir.

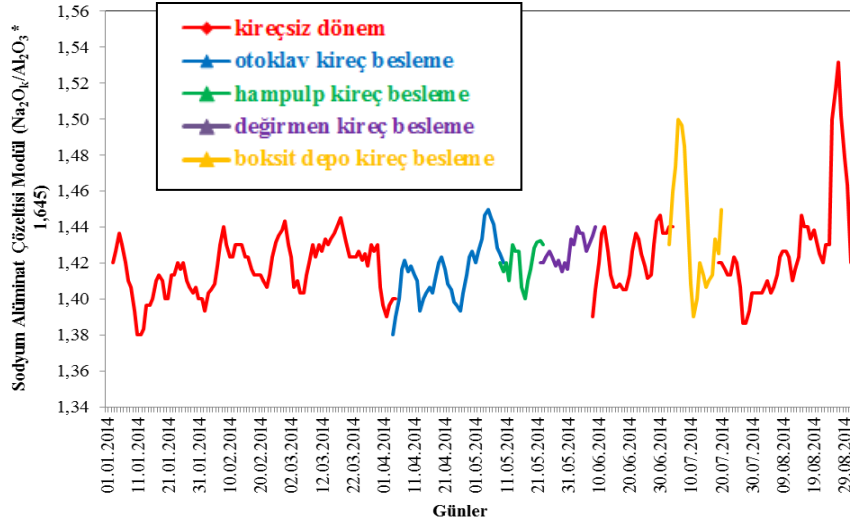
Dekompozisyon prosesi sırasında sodyum alüminat çözeltisinin bozunma reaksiyonu ile çözeltilerdeki alümina, alüminyum hidroksit halinde çöktürülerek çözelti fazından ayrılır. Dekompozisyon sonrası çözelti zayıf çözelti adını alır ve zayıf çözelti modülü ile takip edilir. Sodyum alüminat ve zayıf çözelti modülleri arasındaki fark kullanılarak dekompozisyon sırasında ne kadar alümina üretildiği hesaplanabilir.

Otoklav prosesi sonrası çözelti seyreltme, çöktürme ve filtrasyon aşamalarından geçerek dekompozisyon prosesine gidecek olan sodyum alüminat çözeltisi elde edilir. Bu aşamalar sırasında çözelti alüminaca doygundur, dolayısı ile bozunmaya (hidroliz) uğrayarak bu aşamalarda alümina kayıplarına neden olabilir. Alümina kayıpları, kırmızı çamur ve boksit analizleri kullanılarak hesaplanan otoklav ve son yıkayıcı verimleri arasındaki farktan takip edilebilir.

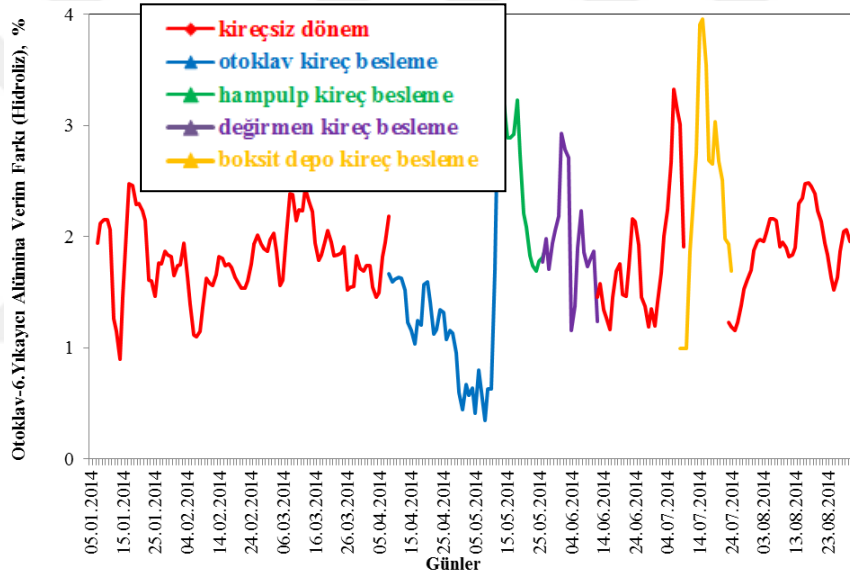
Prosesle kireç beslemesi ile otoklav modülü, sodyum alüminat çözeltisi modülü ve çözelti hidrolizinden kaynaklanan alümina kayıplarındaki değişimler takip edildi (Şekil 6.34, Şekil 6.35, Şekil 6.36).



Şekil 6.34. Kireç beslemesinin otoklav modülüne etkisi



Şekil 6.35. Kireç beslemesinin sodyum alüminat çözeltisi modülüne etkisi



Şekil 6.36. Kireç beslemesinin çözelti hidrolizine etkisi

Kireç beslemesi ile beraber otoklav modülünde değişimlere neden olabilecek parametreleri şu şekilde özetleyebiliriz:

- Kireç ilavesi, böhmitik boksitin denge çözünürlüğünü değiştirmiş olabilir.
- Kireç, boksit içerisindeki diyaspor ve böhmitin çözünürlüğünü artırarak çözeltide alümina konsantrasyonunun artışına neden olup otoklav modülünün düşmesini sağlayabilir.
- Böhmit ve diyaspor çözünürlüklerinin artışı ile alüminaca daha doygun hale gelen çözelti, reaksiyon sonrası flaş tanklardan geçerken değişime uğramış

ve çözelti içerisindeki alüminanın bir kısmı tekrar böhmite dönüşmüş olabilir, bu nedenle otoklav modülü yükselebilir.

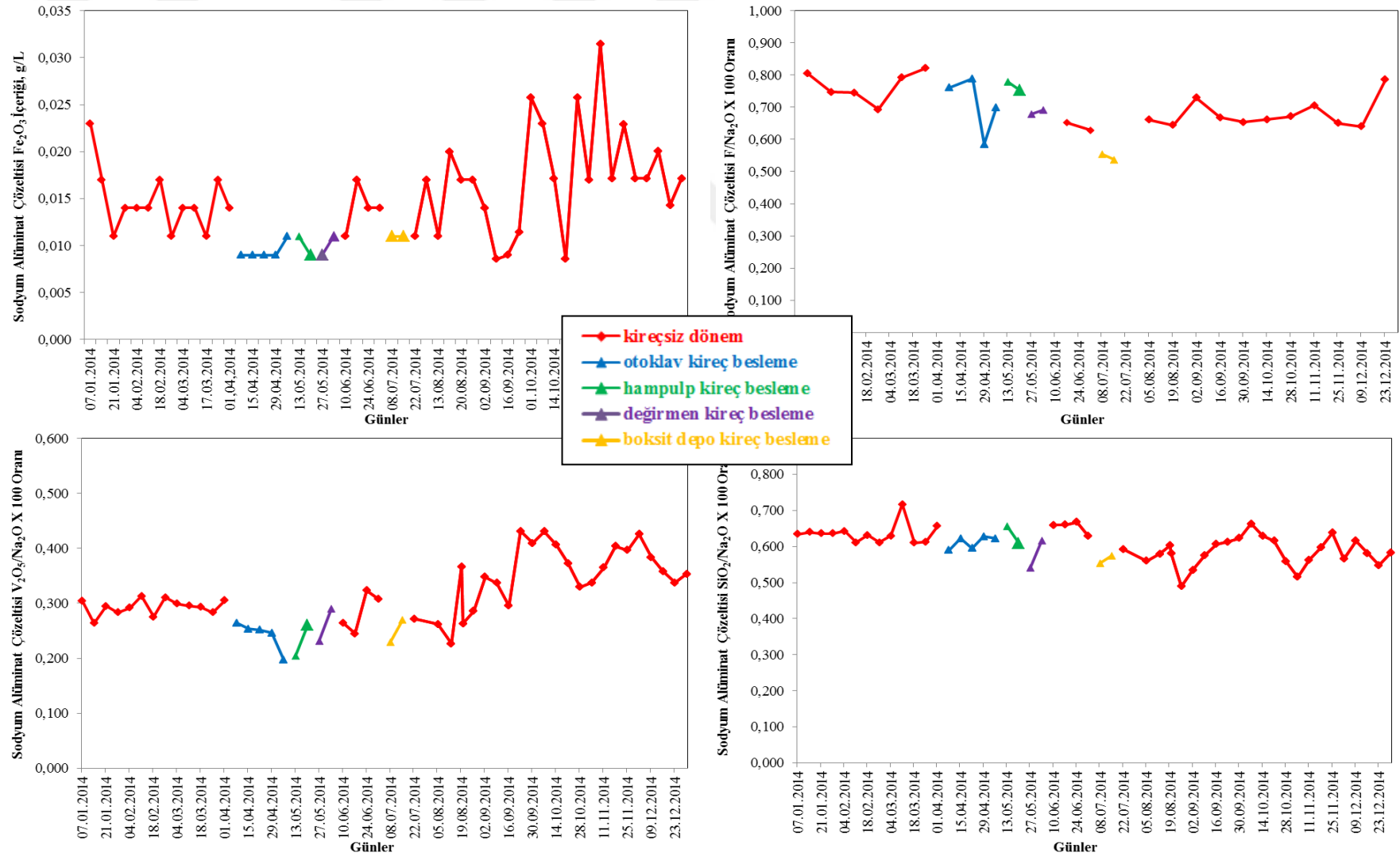
- Boksitteki silika bileşiklerinin kireç ile reaksiyona girmesi sonucu özellikle kankrinit ve sodyum alüminyum silikat yapılarının oluşumu azalmış yerini kalsiyumlu bileşikler almıştır. Bu değişim nedeniyle ortaya çıkan serbest kostik otoklav modülünün artmasına neden olabilir.
- Çözelti fazına alınan alüminanın bir kısmı, kalsiyum alüminyum silikatlı hidrogarnet yapıları oluşturmaları nedeniyle tekrar çökerek çözelti fazından ayrıldıkları için çözelti modülünün yükselmesine neden olabilir.
- Kireç, özellikle kireç sütü olarak verildiği durumda düzenlenmiş dönüş çözeltisi kostik konsantrasyonunu seyreltmektedir. Düşen kostik konsantrasyonu nedeni ile alümina çözünürlük dengesi değişmektedir.

#### **6.2.4. Safsızlık değişimleri**

Saf alüminyum hidroksit ve sonrasında alümina eldesi için sodyum alüminat çözeltisinin kristalizasyon öncesi fiziksel ve kimyasal olarak temiz olması gerekmektedir. Prosese kireç ilavesinin çözelti safsızlıklarında ve nihai ürün safsızlıklarında gösterdiği etkiyi tespit etmek amacıyla sodyum alüminat çözeltisinde,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $V_2O_5$ , F, organik madde, alümina ürünün de ise XRF analizleri yapıldı.

##### **6.2.4.1. Çözelti safsızlıkları**

Sodyum alüminat çözeltisindeki kostik konsantrasyonunu ihmal etmek amacıyla safsızlıkların derişimleri kostik konsantrasyonuna oranlandı. Şekil 6.32 incelendiğinde kireç beslendiği dönemlerde özellikle demir ve flor konsantrasyonlarında belirgin düşüş sağlandığı görülmektedir. Vanadyum konsantrasyonu kireçli dönemlerde düşük ve stabil seyrederken kireç beslemesi kesildikten sonra yükselişe geçmiştir. Kireç beslemesinin silika konsantrasyonuna etkisi net olarak belirlenmemektedir.

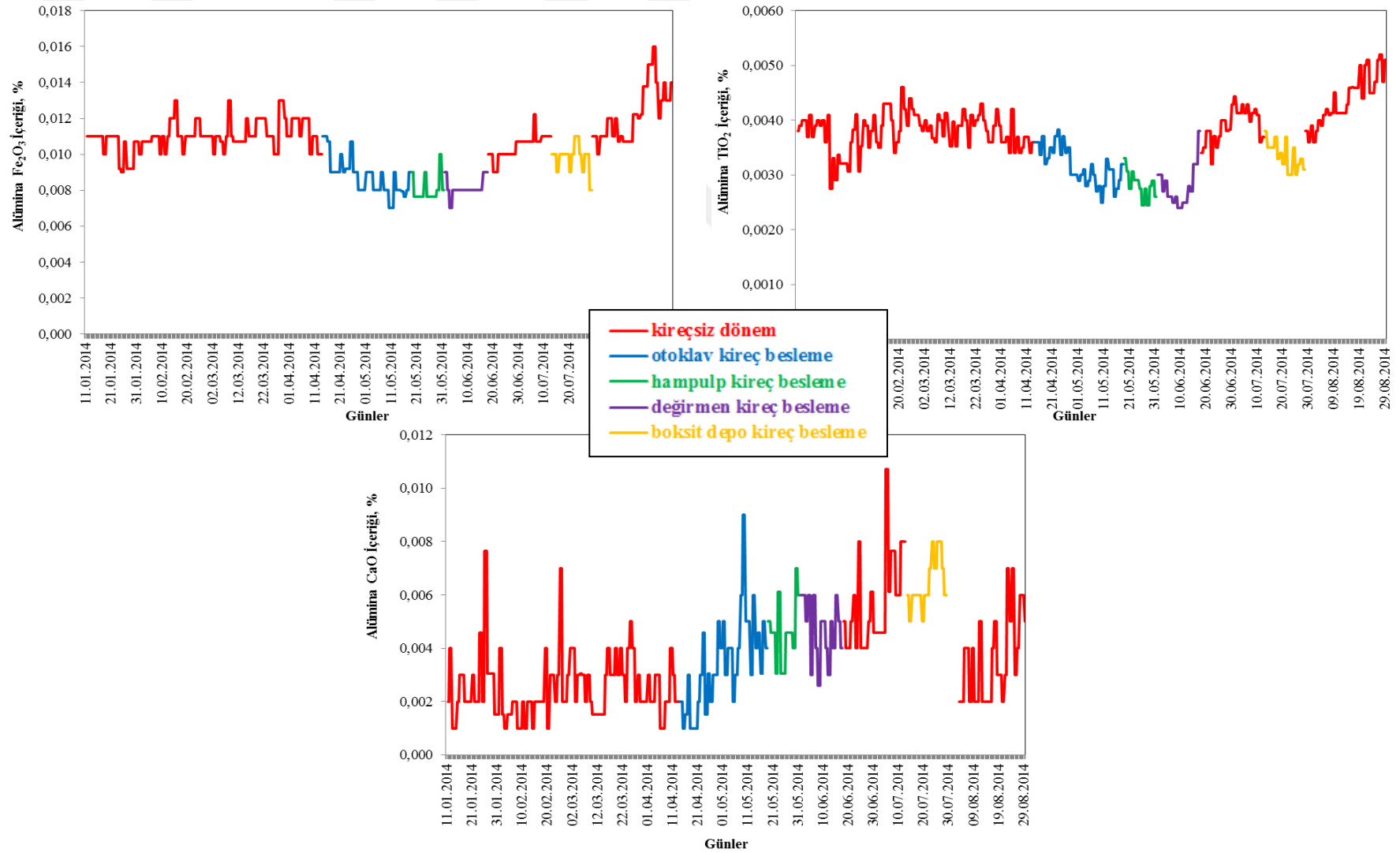


Şekil 6.32. Kireç beslemesinin çözelti safsızlıklarına etkisi

#### 6.2.4.2. Alümina ürün safsızlıkları

Alümina ürününe yapılan XRF analizlerinde göze çarpan en büyük değişim  $Fe_2O_3$  ve  $TiO_2$  yüzdelerinde gözlemlendi. Şekil 6.33'te görüleceği üzere kireç beslemesi ile beraber  $Fe_2O_3$  ve  $TiO_2$  içeriklerinde bariz düşüşler sağlandı. Kireç beslemesi ile beraber oluşan kırmızı çamurun çökme karakteristikleri olumlu olarak etkilendiğinden daha temiz sodyum alüminat çözeltisi elde edildi ve dolayısı ile ürün saflığı artırıldı. CaO içeriğinde kireç beslendiği dönemde hafif yükseliş gözlemlendi.





Şekil 6.33. Kireç beslemesinin alümina ürün kalitesine etkisi

### 6.2.5. Ekonomik analiz

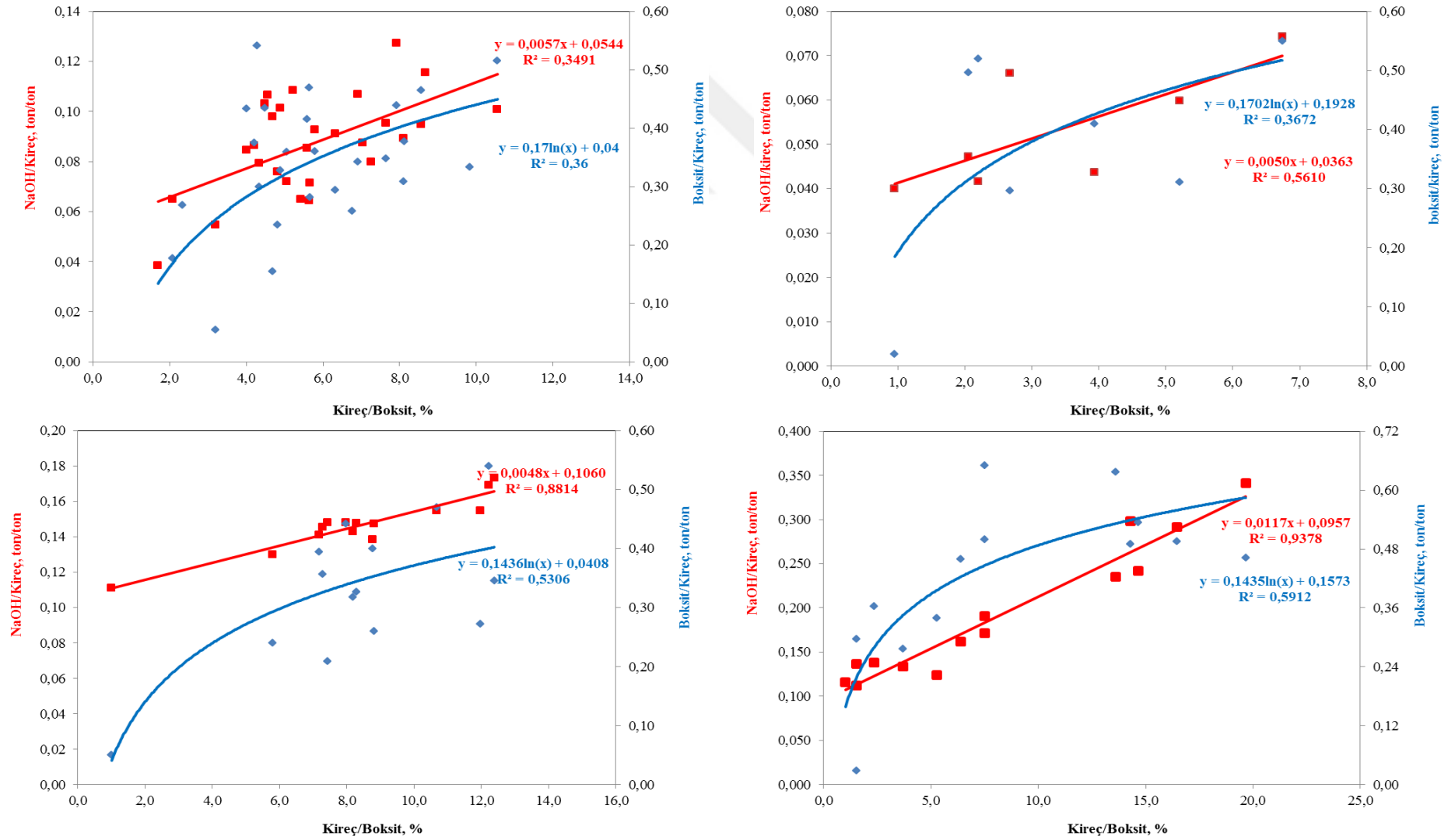
Kireç beslemesi alümina prosesine çok olumlu katkılar sağlamakla birlikte etkin kullanımını sayesinde ekonomik kazanımlara dönüştürülmesi gereklidir. Şekil 6.34'de görüleceği üzere her bir kireç beslemesi noktasında kostik kazanımı sağlanmaktadır. Ancak otoklav beslemesinden geriye depo beslemesine doğru gidildikçe kireç besleme miktarıyla kostik kazanımı arasındaki ilişkinin arttığı görülmektedir. Kostik tasarrufu açısından en verimli noktanın depo beslemesi olduğu söylenebilir. Örneğin, boksit başına % 8 kireç beslemesi yapıldığı kabul edildiğinde, otoklav, hampulp, değirmen ve depo beslemelerinde beslenen ton kireç başına sırasıyla 100, 76, 144, 189 kg kostik kazanımı sağlandığı görülebilir. % 8-12 arası makul bir besleme neticesinde 1 ton kostik kazanımı için 4-5 ton kireç gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Kireç beslemesi ile kostik tasarrufu sağlanırken bir miktar boksit kaybı yaşandığı da unutulmamalıdır. Boksit kaybı ile kireç beslemesi arasındaki en yüksek korelasyon depo beslemede elde edilmiştir. Ancak en düşük boksit kaybı değirmen beslemede yakalanmıştır. Örneğin, boksit başına % 8 kireç beslemesi durumunda, otoklav, hampulp, değirmen ve depo beslemelerinde beslenen ton kireç başına sırasıyla 394, 547, 339, 456 kg boksit kaybedildiği görülebilir. % 8-12 arası makul bir besleme neticesinde % 3-4 boksit kaybı yaşanmaktadır. Kireç sütü ile sisteme su girişi olduğundan kostik konsantrasyonunu seyreltmekte, dolayısı ile boksitin çözünürlüğünü olumsuz yönde etkilediğinden boksit kayıpları oluşmaktadır.

Kirecin otoklav, hampulp ve değirmen arkasına kireç sütü olarak beslendiği durumda kostik kazanımı avantajının aksine katı kirece oranla daha fazla hacim teşkil etmesinden dolayı otoklavda birim boksit pulpü başına verilen buhar miktarını ve yine kireç sütü ile sisteme su girişinden dolayı buharlaştırma bölümü buhar tüketimini artırttığı tespit edilmiştir. Çizelge 6.23'de 7.0 A/S boksit modülünde çalışan sisteme % 5 oranında kirecin katı ya da sıvı olarak verilmesi durumunda kostik, boksit ve buhar tüketim katsayılarında beklenen değerler verilmiştir.

**Çizelge 6.23.** Boksit başına % 5 kireç beslenmesi durumunda tüketim katsayıları

	Boksit, ton/ton hidrat	Buhar, ton/ ton hidrat	Kireç, ton/ton hidrat	Kostik, kg/ton hidrat
Kireç sütü	1.395	1.94	0.07	107.5
Katı kireç	1.395	1.86	0.07	106.6
Kireçsiz	1.360	1.89	-	121.5



Şekil 6.34. Kireç beslemesinin kostik kazanımı ve boksit kaybına etkisi a) otoklav, b) ham pulp, c) değirmen girişi, d) boksit depodan boksit ile beraber kireç besleme

## 7. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Yapılan literatür araştırmasında, prosese kireç ilavesi ile silika ve/veya diaspor oranı yüksek boksitlerin daha düşük üretim maliyetlerinde işlenebileceği, proses çözeltisi stabilizasyonunun iyileştirilebileceği ve sistemdeki empüritelere kontrolü ile daha kaliteli ürün elde edilebileceği sonuçlarına ulaşılmıştır.

Bu amaçla başlatılan laboratuvar testlerinde 5 farklı boksit numunesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Boksitin mineralojik yapısı ve istenen kostik tasarrufuna göre kireç dozajı değişmektedir. % 2'den daha az diyaspor içeren böhmitik tip boksitlerde, otoklav reaksiyon şartları aynı kalmak kaydı ile, boksit başına % 2 kireç beslenerek % 1'e kadar alümina çözünme verimi artışı ve % 10 civarında kostik tasarrufu sağlanabilmektedir. Bu tip boksitlerde kireç dozajı artırıldıkça kostik tasarrufu artarken alümina verimi düşmektedir. Boksitin diyaspor oranı arttıkça kireç beslemesi artırılmalı, yüksek diyaspor içeriğinde, alümina veriminin artırılması için % 5'in üzerine çıkılmalıdır. Bu sayede aynı reaksiyon şartlarında alümina verimini % 10'un üzerinde artırmak mümkündür. Aynı zamanda boksitteki götit içeriğinin prosese olumsuz etkileri minimize edilerek yaklaşık % 100'e yakın hematit dönüşümü sağlanmaktadır.

Kireç beslemesinin kırmızı çamur çökme karakteristiklerine ve çözelti safsızlıklarının giderilmesine de çok olumlu etki yaptığı gözlenmiştir. Öğütülmüş boksitin otoklav şartlarında yüksek basınç ve sıcaklık altında kostik ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan kırmızı çamur atığı yüksek yüzey alanı ve çok ince tane boyutuna sahip olup çöktürülmesi oldukça güç bir malzemedir. Kireç ilavesi ile özellikle demirli minerallerin yapısı değiştirilerek ortalama tane boyutu % 22 ila 47 arasında irileştirilmekte ve çökme hızı en az 4 kat artırılmaktadır. Ayrıca, çöktürülen çamurun alt akım yoğunluğu % 15-25 arasında artırılabilir.

Kireç kullanıldığı durumda otoklav sonrası sıvı fazda çözünmüş olan alüminanın çöktürme süreci boyunca hidrolizi % 5'in üzerinde azaltılabilmektedir. Aynı zamanda kireç ilavesi ile kırmızı çamurda silisyum, titanyum, flor, vanadyum ve fosforlu bileşikler artarken, alüminyum, sodyum ve potasyum bileşikler azalmaktadır. Çamurda safsızlıkların artması, çöktürme sonrası alınan çözelti fazının fiziksel ve kimyasal olarak daha temiz olması anlamına gelmektedir.

Laboratuvar testlerinde olumlu sonuçlar alınması neticesinde yapılan saha çalışmalarında ise kalsine kireç, belirlenen farklı noktalardan farklı formlarda ve değişen dozajlarda beslenerek komple sistemdeki etkisi izlenmiştir. Aynı zamanda

kirecin kırmızı çamur mineralojisine etkisi irdelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında, kireç için en efektif besleme yeri, formu ve dozaj miktarı belirlenmeye çalışılmıştır.

Kireç, prosese farklı tarihlerde otoklav, 1.hampulp tankı girişi ve değirmen girişine 100-120 g/L CaO konsantrasyonunda kireç sütü olarak, boksit depodan ise 0-50 mm tane ebadına sahip katı halde beslenmiştir. Herbir proses noktasında farklı dozajlarda ilaveler yaparak etkinliği takip edilmiştir.

Tüm kireç besleme noktalarında kireç dozajı arttıkça alümina verimi düşmektedir. Bu düşüş yüksek kireç kullanımında % 10'lara kadar çıkmaktadır. Benzer şekilde kırmızı çamurdaki silikaya bağlı kostik miktarında artan kireç dozajı ile hızlı bir düşüş görülmektedir. Yüksek kireç kullanımında % 80-90 aralığında kostik kazancına ulaşılmaktadır. Kireç besleme noktası otoklavdan boksit depoya doğru geriye gittikçe hem alümina verimi hem de Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> oranı verilerinin kireç dozajı ile olan ilişkisinin doğruluğu artmaktadır. Elde edilen veriler ışığında en düşük alümina verim kaybı ham pulpa kireç beslenmesinde görülürken, en yüksek kostik kazancı kirecin boksit depodan beslendiği durumda sağlanmıştır.

Tüm besleme noktalarında en belirgin etki katoit bileşiğinin değişiminde görülmüştür. En fazla katoit oluşumu kirecin boksit depodan beslendiği durumda görülmektedir. Böhmite çözünürlük hızı, kireç dozajının % 3'ten düşük olduğu otoklav beslemesinde artırılarak reaksiyon süresinin kısaltılabileceği görülmüştür. Kireç dozajı artırıldığında çözünürlüğün olumsuz etkilendiği görülmektedir. Diyapor çözünürlüğü, özellikle kireç dozajının % 5'in üzerinde olduğu otoklav beslemelerinde belirgin halde artmaktadır.

Kireç beslemesi ile en belirgin değişim proseste en fazla gözlenen desilikasyon ürünü olan SAS bileşiğinde gözlenmiştir. Değirmen ve boksit depodan besleme yapıldığında SAS ve sodalit miktarlarında ciddi düşüşler gözlenmektedir. Bunun nedeni desilikasyon reaksiyonunun kireç varlığında gerçekleşmesi sonucu, sodyum yerine kısmen kalsiyumlu desilikasyon ürünlerinin oluşumunun artmasıdır. Dolayısı ile bu lokasyonlarda kostik kazanımı da artmaktadır. Kankrinit ise tam tersine, özellikle otoklava kireç beslendiği durumda düşmektedir ve değirmen ve depodan kireç beslemelerinde sabit kalmaktadır. Kirecin varlığı genelde tridimit miktarında bir değişikliğe neden olmamıştır. Ancak beklenenin aksine, hampulp tanklarına yapılan kireç beslemesi sırasında artan kireç dozajıyla tridimit miktarında düşüş gözlenmiştir. Bir başka ifade ile kireç ilavesi tridimit çözünürlüğünü artırmıştır.

En düşük götit içeriği ve en yüksek H/G oranına otoklav kireç beslemede ulaşılmıştır. Çamurdaki götit içeriği % 3'ün üzerine çıktığında ciddi alümina verim kaybına neden olduğu tespit edilmiştir. Boksit depodan yapılan kireç besleme dozajını % 10'un üzerine çıkardığımızda da tatmin edici H/G oranı elde edilmiştir. Ancak bu durumda alümina kaybı da artmaktadır.

Bayar Prosesine kireç ilave edilerek sodyum titanat yerine kalsiyum titanat yapısı elde edilmeye çalışılmaktadır ki bu sayede sodyum titanatın negatif etkilerinin bertarafı yanında götitin hematite dönüşümünde kalsiyum titanat yapısının katalitik etkisinden faydalanılır. En düşük sodyum titanat ve en yüksek kalsiyum titanat değerleri otoklava kireç beslendiği durumda yakalanmıştır. Boksit depodan % 10'un üzerinde kireç şarjı yapıldığında da iyi sonuçlar alınmıştır. Hampulp kireç beslemesi hariç, diğer besleme noktalarında kireç dozajı arttıkça rutilin çözünürlüğü artmış anatazin çözünürlüğü çok fazla değişmemiştir. Özellikle kireç dozajı % 8'in üzerine çıkarıldığında rutilin çözünürlüğünde belirgin artış tespit edilmiştir. Anatazin çözünürlüğünün ise geniş dozaj bandında sabit kaldığı ancak özellikle boksit depodan % 15'in üzerinde kireç şarjı yapıldığında keskin bir değişim göstererek arttığı gözlenmiştir. Hampulp kireç beslemede ise, rutilin çözünürlüğü sabit kalırken, anatazinki artmıştır.

Proses çözültisinden karbonat iyonu safsızlığının bertarafından sorumlu olan kalsit oluşumu, otoklav hariç diğer 3 besleme noktasında kireç dozajı arttıkça armaktadır. En fazla kalsit oluşumu boksit depodan kireç beslendiğinde elde edilmiştir. Kirecin etkin kullanılmadığının bir göstergesi olan portlandit oluşumu, otoklav ve hampulp besleme de sabit sayılırken, özellikle değirmen beslemede kireç dozajı artışına bağlı artış göstermektedir.

Proseste kullandığımız boksit cevherinin silika içeriği kireç beslemesi ile doğrudan ilişkilidir. Özellikle reaktif silisin derişik kostikli ortamda 90 °C'den sonra kostikle reaksiyona girmeye başlamasıyla oluşturduğu kararlı kompleks yapılardan ötürü prosesin ilerleyen adımlarında beslenen kireç beklenen etkinliğini gösterememektedir. Dolayısıyla kostik ile boksitin ilk bulunduğu ortama kireç beslemesi yapılabilir ise, cevherdeki silikanın kalsiyum (Ca<sup>2+</sup>) ile etkileşime girmesi sonucunda kostiğe bağlanan silika miktarında önemli ölçüde düşüş sağlanabilir. Bu çerçevede kostik kazanımı için en etkin besleme noktası boksit depodur. Ancak boksitin diyaspor ve götit içeriğine bağlı olarak otoklav beslemesi de göz önünde tutulmalıdır.

Kireç sütü ile sisteme su girişi olması, boksit çözünürlüğü, üretim miktarı ve buhar tüketimini olumsuz etkilediğinden dolayı en verimli kireç besleme formunun katı şekilde olması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır.

Temel olarak kullanılan boksitin kalitesi ve kostik fiyatı baz alınarak ekonomik kireç dozajı belirlenmelidir. Yapılan denemeler sırasındaki şartlar değerlendirilerek kireç dozajının % 5 - % 8 aralığında olabileceği görülmüştür.

Yapılan tez çalışması ile, boksitle beraber proses girişine beslenen kalsine kirecin ürün kalitesinden kapasiteye, kaynak verimliliğinden üretim randımanına, farklı özellikteki cevherlerin ekonomik işlenebilirliğinden kırmızı çamur adı verilen teknolojik atığın kimyasal ve mineralojik kompozisyonunun değişimiyle çevresel etkilerinin azaltılması ve kullanım alanının açılmasına kadar bir çok alanda pozitif katkılar sağladığı tespit edilmiştir.

Çalışmalar sonucunda kalsine kireç kullanımının aşağıdaki faydaları sağladığı görülmüştür:

- Boksitin otoklavlardaki çözünürleştirme süreci kısaltılarak % 32,5 kapasite artışına imkân vermektedir.
- Çözelti içerisindeki silika, demir, vanadyum, florür gibi safsızlıkların giderilmesinde % 5 ila 15 katkı sağlamaktadır.
- Çözeltideki safsızlıkların giderilmesi ile beraber kalsine alümina ürün kalitesinde ve saflığında da önemli artış sağlanmış, özellikle alüminyum kalitesini direkt etkileyen silika, demir oksit ve titanyum dioksit gibi safsızlıklarda % 10 ila 15 azalma sağlanmıştır.
- Sudkostik geri kazanımı % 96,5 a çıkarılmış ve kayıp oranında % 31,5 düşüş sağlanmıştır. Sudkostik/kalsine kireç fiyat endeksine bağlı olarak geri kazanım oranının daha da artma imkanı vardır.
- Çözelti verimliliğinde % 0,5 artış sağlamıştır.
- Otoklav çözünürleştirme buhar tüketiminde % 5,7 azalma görülürken bunun genel enerji tüketimine etkisi % 1,5-2 düşüş olarak yansımıştır. Kapasite artışı ve otoklavlardaki kimyasal reaksiyona olumlu katkısı nedeniyle kalsine kirecin sürekli beslendiği halde bu oranın % 5 lere çıkabileceği öngörülmektedir.
- Atık olan kırmızı çamur formasyonunun değişmesi nedeniyle çamurdaki kostik oranında minimum % 29 düşüş sağlanmıştır. Kalsine kirecin sürekli

beslendiği ve optimum şartlar yakalandığında bu düşüşün % 40'ları bulması beklenmektedir.

- Mevcut alümina üretim prosesinde çözünürlüğü çok düşük olan diyasporik boksitlerin çözünürlük veriminde % 30 lara varan artış sağlarken, yine kırmızı çamur atığının sistemden uzaklaştırılmasının çok zor olduğu götitik boksitleri, çamur formasyonunun değişimi sağlanarak mevcut proseste işlenebilir hale getirmektedir.

Bunların yanında çözelti stabilizasyonunun sağlanması ile sistemdeki hat ve ısıtıcı eşanjörlerinde oluşan kabuklarla mücadelede rahatlama, çözünürlüştürme reaksiyonu sonucu oluşan atığın(kırmızı çamur) reolojisinde meydana gelen olumlu değişimler sonucunda çöktürme ve yıkama proseslerinde büyük iyileşmeler sağlanmıştır.

Deneme sonuçlarından görüleceği üzere en önemli kazanım, dikkate değer miktarda kapasite artışına olanak sağlanırken üretilen alümina kalitesi ve saflığına da direkt etki eden safsızlıkların uzaklaştırılması olmuştur. Aynı zamanda üretim verimliliği artırılmış özellikle sudkostik ve enerji gibi temel girdilerde çok önemli tasarruflar gerçekleştirilmiştir. Kırmızı çamur atığının yönetilebilirliğine çok önemli katkılar sağlanarak çevresel etkilerinin azaltılması ve kullanım alanlarının aralanmasına olanak verilmiştir. Bölgedeki farklı kimyasal ve mineralojik yapıdaki boksit cevherleri işlenebilir kılınarak endüstriye kazandırılıp fabrikanın rezervlere bağlı görünür ömrü uzatılabilecektir.

ETİ Alüminyum proses şartlarında böhmitik tip boksitlere % 3'ün üzerinde kireç dozajı yapıldığında alümina verimi düşmektedir. Ancak artan kireç beslemesi ile istenen kostik düşüşünün sağlanabildiği tespit edilmiştir. Kostik ile boksit tüketim ve birim fiyatları takip edilerek optimizasyon yapılmalıdır.

Alümina verim kaybının azaltılabilmesi ve kirecin daha etkin kullanılabilmesi için proseste aşağıdaki değişimlere gidilebilir:

- Kireç prosese iki noktadan eş zamanlı beslenebilir. Kostik kazanımı için değirmen öncesinde boksitle beraber katı formda ve özellikle diyaspor çözünürlüğünün artırılabilmesi için otoklava kireç sütü olarak besleme yapılabilir. Böylece katoit yapısı oluşumundan kaynaklı alümina kaybı, diyaspor çözünürlüğü ile tolere edilebilir. Aynı zamanda götit ve

alüminogötit yapısının hematite dönüşümü sağlanarak ekstra alümina kazancı da sağlanabilir.

- Taze kostik beslemesi otoklav öncesi ham pulp tankında yapılarak DDÇ çözeltilisinin serbest kostik miktarı azaltılabilir. Böylece boksitteki silika içeriğinin kostik ile reaksiyonu yavaşlatılarak silikanın kireç ile reaksiyona girmesi teşvik edilebilir.
- DDÇ çözeltilisinin sıcaklığı düşürülerek desilikasyon reaksiyonu hızı yavaşlatılıp kirecin daha etkin reaksiyona girmesi sağlanabilir.
- Kirecin daha az çözelti içerikli bir başka ifadeyle daha yüksek katı içeren boksit pulpü ile reaksiyona girmesi sağlanarak hem desilikasyon verimi hem de kirecin etkinliği iyileştirilebilir.
- Dekompozisyon verimi yani alüminyum hidroksit üretim verimi artırılarak DDÇ çözeltilisinin alümina konsantrasyonu düşürülebilir. Böylece desilikasyon reaksiyonu hızı düşürülürken, kirecin etkileşeceği alümina miktarı azaltılmış olur.
- Otoklav reaksiyon sıcaklığı artırılarak kireç varlığında diyasporun çözünürlüğü artırılabilir. Aynı zamanda silikasız kalsiyum alüminat türevleri olarak oluşan bileşikler otoklav şartlarında tekrar parçalanarak alümina geri kazanımı sağlanabilir. Diğer taraftan açığa çıkacak kalsiyum, kankrinit yapısı ile reaksiyona girerek ekstra kostik kazancı sağlayabilir.

## KAYNAKLAR

- Alp, A. (1990), “Zonguldak boksitlerinin alümina üretiminde değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 13-16.
- Anand, R. R., Gilkes, R. J., Roach, G. I. D., 1991, Geochemical and mineralogical characteristics of bauxites, Darling Range, Western Australia, *Applied Geochemistry*, 6, 233-248.
- Anıl, M. ve Kılıç, Ö., 2000, İnşaat ve sanayi hammaddesi olarak kireç ve önemi, *Ç.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 15 (1-2), 201-216.
- Anıl, M., Kılıç, Ö. ve Güvenç, S., 2001, İnşaat ve sanayi hammaddesi olarak kireç, *TMMOB Maden Mühendisleri Odası Adana Bölge Şubesi Bülteni*, 2, 4-9.
- Arın, Sercan. (2011), “Modifiye edilmiş klasik Eberhart tipi fırınlarda kireç üretiminin incelenmesi: Yılkale’de örnek uygulama”, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 1-21.
- Arlyuk, B.I., 1980, Kinetics of the reaction of lime with an aluminate solution in alumina manufacturing technology. *Deposited Doc., VINITI*, 4540 (80), 23.
- Atasoy, A., 2005, An investigation on characterization and thermal analysis of the Aughinish red mud, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81, 375-361.
- Authier-Martin, M., Forte, G., Ostap, S., See, J., 2001, The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina, *Journal of Mineralogy*, 53, 36-40.
- Baiyong, Z., Xinqin, L., 2010, Study on influence of diaspor A/S ratio in different alumina production process, *18<sup>th</sup> International Committee for Study of Bauxite, Alumina&Aluminium- ICSOBA 2010, Zhengzhou-China*, 274-281
- Baksa, G., Boros, J., Horvath, G., Ihasz, B., Pais, Z., Rainiss, M., Sitkei, F., Solymar, K., Toth, B., Vallo, F., Voro, I., Orban-Kelemen, M., Zoldi, J., (1984), “Process for the reduction of the sodium hydroxide losses of the Bayer-type alumina production”, *US Pat. 4486393*, Magyar Aluminiumipari Troszt, 10.
- Baksa, G., Vallo, F., Sitkei, F., Ajka, H., Zoldi, J., Solymar, K., 1986, Complex causticisation: an effective means for the reduction of NaOH losses in an alumina plant, *Light Metals (1986)*, 75-80.
- Baksa, G., Szalay, G. and Vallo, F., 1992, Development of alumina and silica based products in Hungary, *Light Metals (1992)*, 17-24.
- Barnes, M. C., Addai-Mensah, J., Gerson, A. R., Smart, R., 1999, The solubility of silica in synthetic spent Bayer liquors seeded with sodalite and cancrinite, *Journal of Colloids and Surfaces A*, 157, 101-116.
- Basu, P., 1983, Reaction of iron minerals in sodium aluminate solutions, *Light Metals (1983)*, New York, The Metallurgical Society of AIME.
- Bielfildt, K., Answald W., 1967, *Aluminium (BRD)*, 6 (43), 335-360.
- Bird, R.D., Vance, H.R., Fuhrman, C., 1983, The effect of four common Bayer liquor impurities on alumina solubility, *Light Metals (1983)*, The Metallurgical Society of AIME, 65-82.
- Blanch, A. J., Quinton, J. S., Lenahan, C. E., Pring, A., 2008, The crystal chemistry of Al-bearing goethites: an infrared spectroscopic study, *Mineralogical Magazine*, 72, 1043-1056.
- Brown, N., Tremblay, R. J., 1974, Some studies of the mineral transformations during high temperature digestion of Jamaican bauxite, *Light Metals (1974)*, 3, 825 - 844.

- Buntenbach, S., Baumann, T., Donhauser, F., 2010, Beneficiation of bauxite – upgrading of recoverable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *18<sup>th</sup> International Committee for Study of Bauxite, Alumina&Aluminium- ICSOBA 2010*, Zhengzhou-China, 117-124.
- Catlow, C. R. A., George, A. R., Freeman, C. M., 1996, Ab initio and molecular-mechanics studies of aluminosilicate fragments and the origin of Lowenstein's rule, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1311-1312.
- Chaplin, N. T., 1971, Reaction of lime in sodium aluminate liquors. *Light Metals (1971)*, 47-61.
- Chester, R., Jones, F., Loan, M., Oliveira, A., Richmond, W.R., 2009, The dissolution behaviour of titanium oxide phases in synthetic Bayer liquors at 90 °C, *Hydrometallurgy*, 96, 215–222.
- Chin, L. A. D., 1991, Chemical additives in Bayer process, *Light Metals (1991)*, 155-158.
- Cornell, R. M., Schwertmann, U., 2000, The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, *Weinheim: Wiley-VCH*.
- Cornell, R. M., Schwertmann, U., 2003, The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, *Weinheim: Wiley-VCH*.
- Cosovic, B., Vracar, R., Drakic, M., Dragovic, V., 1978, Effects of lime on the leaching index of bauxite containing boehmite, 4<sup>th</sup> International Congress of ICSOBA, Athens-Greece, 44-56.
- Crocker, D., Loan, M., Hodnett, B. K., 2006, Sodium titanate formation in high temperature Bayer digestion, *17<sup>th</sup> International Symposium of ICSOBA, "Aluminium: From Raw Materials to Applications"*, Montreal-Canada, 154-165.
- Crocker, D., Loan, M., Hodnett, B. K., 2009, Kinetics and mechanisms of the hydrothermal crystallization of calcium titanate species, *Crystal Growth and Design*, 9, 2207-2213.
- Crombie, T., Davis, M., Laurie, J. E. (1973), "Method of digesting bauxite via the Bayer process with the addition of reducing agents", *United States patent application 346736*.
- Çiçek, T., 1999, Kireç ve kullanımı, 3. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir.
- Davis, C. E., 1973, The mineralogy of Jamaican bauxites, *The Journal of Geological Society of Jamaica Proceedings of Bauxite Symposium II*, Jamaica, 40.
- Diamandescu, L., Mihaila-Tarabasanu, D., Feder, M., 1993, On the solid phase transformation goethite --> hematite, *Materials Letters*, 17, 309-311.
- Djuric, I., Mihajlovic, I., Zivkovic, Z., Filipovic, R., 2010, Modeling the compensation effect for different bauxite types leaching in NaOH solution, *Chemical Engineering Communications*, 197, 1485–1499.
- Devlet Planlama Teşkilatı, 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Alçı-Kireç-Kum-Çakıl-Mıçır-Boya Toprakları-Tuğla Kiremit Çalışma Grubu Raporu, *DPT: 2615-ÖİK: 626, Ankara*.
- Duda, W. H., 1985, Cement Data Book, 3rd Edition, *Bauverlag GmbH*, Wiesbaden (BRD).
- Dudek, K., Jones, F., Radomirovic, T., Smith, P., 2009, The effect of anatase, rutile and sodium titanate on the dissolution of boehmite and gibbsite at 90 °C, *International Journal of Mineral Processing*, 93 (2), 135-140.
- Featherstone, R. H., Fischer, J. P., Garing, M. L., Wright, J. R. (1976), "Extraction of alumina from bauxite ores", *US Pat. 3966874*, Reynolds Metal Co., 8.
- Frary, F.C., 1946, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 38-129.
- Fricke, R., Jucaitis, P., Z., 1930, *Anorg. Chem.*, 191, 129-149.
- Glastonbury, J. R., 1969, *Chem. Ind. (London)*, 121-125.

- Garing, M. L., Wright, J. R., Featherston, R. H., Fischer, J. P. (1980), "Lime feeding for Bayer process", *C01F 7/06 ed. United States of America*.
- Gencer, E., 1984, Bayer metodu ile alümina üretiminde boksit kalitesinin tüketim indislerine etkisi, *II.Ulusal Alüminyum Sanayi Kongresi*, Seydişehir-Türkiye, 41-66.
- Gitzen W.H., 1970, Alumina as a Ceramic Material. *The American Chemical Society*
- Gonzalez, G., Sagarzazu, A., Villalba, R., 2000, Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD. *Materials Research Bulletin*, 35, 2295-2308.
- Grubbs, D. K., Libby, S. C., Rodenburg, J. K., Wefers, K. A., 1980, The geology, mineralogy and clarification properties of red and yellow Jamaican bauxites, *Journal of the Geological Society of Jamaica Proceeding of Bauxite Symposium IV*, Jamaica, 176-186.
- Gnyra, B., Lever, G., 1979, Review of Bayer organic-oxalate control processes, *Light Metals (1979)*, The Metallurgical Society of AIME, 151-161.
- Harato, T., Ishida, T., Kato, H. and Inami, M., 1996, The development of a new Bayer process that reduces the desilication loss of soda by 50% compared to the conventional process. 4<sup>th</sup> International Alumina Quality Workshop-AQW 1996, Darwin-Australia, 311-320.
- Hassan, I. (1983), "The crystal structure and crystal chemistry of the cancrinite and sodalite groups of minerals", PhD Thesis, *McMaster University*, Canada.
- Hengqin, Z., Hongjie, H., Mei, J., Jie, L., Qingyu, L., Yexiang, L., 2002, Digestion of diasporic bauxite with mass ratio  $Al_2O_3/SiO_2$  no greater than 7 by Bayer process with an excessive addition of lime, *Light Metals (2002)*, 22-26.
- Hind, A. R., Bhargava, S. K., Grocott, S. C. ,1999, The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146, 359-374.
- Hydro, 2013, An introduction to lateritic bauxite-from exploration through exploitation, 31<sup>st</sup> International Conference and Exhibition ICSOBA-2013, Krasnoyarsk-Russia.
- Ireland, M., Wang, X., Radomirovic, T., Smith, P., Jones, F., 2014, Investigating the impact of anatase on the dissolution of boehmite, *Hydrometallurgy*, 147-148, 246-254.
- Jahr, K. F., Pernoll, I. Z., 1965, *Electrochem.*, 69, 221-231.
- Imhof, A., 2000, Calcination of limestone in a solar reactor, *ZKG (Cement-Lime-Gypsum International Journal)*, 53 (9), 504-509.
- IPC Guidance Note, 1996, Cement manufacture, lime manufacture and associated processes, *IPC S2 3.01*.
- Kılıç, Ö. (2005), "Klasik Eberhart tipi kireç fırınları ile paralel akışlı Maerz fırınlarındaki kalsinasyon parameterlerinin karşılaştırılması ve Çukurova Bölgesi kireçtaşları üzerine uygulamalar", *Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Adana.
- Kirwan, L. J., Deeney, F. A., Croke, G. M., Hodnett, K., 2009, Characterisation of various Jamaican bauxite ores by quantitative Rietveld X-ray powder diffraction and <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy, *International Journal of Mineral Processing*, 91, 14-18.
- Komlossy, G., 2010, Review on global bauxites: resources, origins and types, *18<sup>th</sup> International Committee for Study of Bauxite, Alumina&Aluminium- ICSOBA 2010*, Zhengzhou-China, Zhengzhou, China, 1-16.

- Lainer, A. I., Mai C., 1966, Desilicating capacity of lime in view of data obtained from the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , *Tsvetn. Metal.*, 39 (9) (English edition), 60-66 .
- Lectard, A., Nicolas, F., 1983, Influence of mineral and organic impurities on the hydrate precipitation yield in the Bayer process, *Light Metals (1983)*, The Metallurgical Society of AIME, 123-142.
- Leibenguth, L. W., 2013, Development of current status of and the challenges facing alumina production, *31<sup>st</sup> International Conference and Exhibition ICSOBA-2013*, Krasnoyarsk-Russia.
- Lever, G., 1978, Identification of organics in Bayer liquor, *Light Metals (1978)*, The Metallurgical Society of AIME, 71-83.
- Li, L. Y., Rutherford, G. K., 1996, Effect of bauxite properties on the settling of red mud, *International Journal of Mineral Processing*, 48, 169-182.
- Li, L. Y., 1998, Properties of red mud tailings produced under varying Bayer process conditions, *Journal of Environmental Engineering*, 124, 254-264.
- Li, L. Y., 2001, A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings, *Waste Management*, 21, 525-534.
- Li, X., Yu, S., Liu, N., Chen, Y., Qi, T., Zhou, Q., Liu, G., Peng, Z., 2014, Dissolution behavior of sodiumtitanate in sodiumaluminate solutions at elevated temperatures, *Hydrometallurgy*, 147-148, 73-78.
- Li, W., 2013, Refining alumina from fly ash, *31<sup>st</sup> International Conference and Exhibition ICSOBA-2013*, Krasnoyarsk-Russia, 408-410.
- Libby, S.C., 1983, The effects of lime/limestone characteristics in causticization, *Light Metals (1983)*, 275-293.
- Loan, M., Loughlin, B., Haines, J., Croker, D., Fennell, M., Hodnett, B. K., 2005, In situ time-resolved synchrotron diffraction studies of high temperature Bayer digestions, *7<sup>th</sup> International Alumina Quality Workshop-AQW-2005*, Perth Australia, 117-122.
- Lokman L., 2000, Kireç, *KÜB Yayınları*.
- Maltz, N.S., Bernstein V.A., 1966, O prinuditel'nom peremeshivanii v avtoklavakh pri vystchelachivanii glinozema iz diaspornogo boksita, *Tsvetnye Metally*, 3, 48-52.
- Maltz, N.S., Verbov, L.F., Uspensky, M.D., 1973, *Trudy WAMI*, 85, 33-40.
- Maltz, N.S., Sizyakov V.M., Shmorgunenkov, N.S., 1983, Digestion kinetics of monohydrate bauxite, *Light Metals (1983)*, The Metallurgical Society of AIME, 99-107.
- Malts, N. S., Poddymov, V. P., Rudashevskii, L. S., Kiselev, V. E., 1985, The intensifying action of lime upon the kinetics of bauxite leaching, *Tsvet. Metal.*, 5 (English edition), 38-40 .
- Malts, N. S., Efficiency of lime use in Bayer alumina production, *Light Metals (1991)*, 257-262.
- McArthur, L., Greensill, C. ,2006, Mineralogical analysis of Weipa bauxite using NIR spectroscopy, *17<sup>th</sup> National Congress 2006*, Australian Institute of Physics, Brisbane.
- Medvedev, V. V., Malts, I. S., 1971, The role of lime when heating bauxite slurries. *Tsvet. Metal.*, 44 (5), (English edition), 43-46 .
- Misra, C., White, E. T., 1971, *Journal of Crystal Growth*, 8, 172-178.
- Misra, C., 1986, Industrial alumina chemicals, *American Chemical Society*, Washington DC.
- Moolenaar R. J., Evans, J. C., Mckeever, L. D., 1970, *Journal of Phys. Chem.*, 74, 3629-3636

- Morton, R. A., 1990, The control of CaO and TiO<sub>2</sub> in metallurgical grade alumina, *2<sup>nd</sup> International Alumina Quality Workshop-AQW 1990*, Perth, 380-392.
- Murray, J., Kirwan, L., Loan, M., Hodnett, B. K., 2009, In-situ synchrotron diffraction study of the hydrothermal transformation of goethite to hematite in sodium aluminate solutions, *Hydrometallurgy*, 95, 239-246.
- Noworyta, A., 1981, Mathematical model of the desilicization of aluminate solutions, *Hydrometallurgy*, 7, 107-115.
- Oates, J. A. H., 1998, Lime and limestone chemistry and technology, production and uses, *Wiley-VCH Verlag GmbH*, Germany, 169.
- Orban, F., Pinter, T., Sigmond, G., Siklosi, P., Solymar, K., Toth, P., Zambo, J., 1973, Processing of bauxites containing goethite, *Hung Teljes*, 6, 758.
- Ostap, S., 1984, Effect of bauxite mineralogy on its processing characteristics, *Proceedings of 1984 Bauxite Symposium*, Los Angeles, Society of Mining Engineers of AIME, 651-671.
- Pan, X., Yu, H., Wang, B., Zhang, S., Tu, G., Bi, S., 2012, Effect of lime addition on the pre-desilication and digestion properties of a gibbsitic bauxite” *Light Metals (2012)*, 39-43.
- Parekh, B. K., Goldberger, W. M., 1976, An assessment of technology for possible of Bayer process muds, *Environmental Protection Technology Series*.
- Paspaliaris, I., Karalis, A., 1993, The effect of various additives on diasporic bauxite leaching by the Bayer process. *Light Metals (1993)*, 35-39.
- Pearson, T.G., 1955, The chemical background of the aluminium industry, *R. Inst. Chemistry Lectures, Monogr. Rep.*, 3, 29-30
- Pereira, J. A. M., Schwaab, M., Dell’Oro, E., Pinto, J. C., Monteiro, J. L. F., Henriques, C. A., 2009, The kinetics of gibbsite dissolution in NaOH, *Hydrometallurgy*, 96, 6–13.
- Peric, J., Krstulovic, R., Feric, T., and Vucak, M., 1990, Digestion kinetics in boehmite contained in bauxite, *J. Serb. Chem. Soc.*, 55 (1), 235-240.
- Pomies, M. P., Menu, M., Vignaud, C., 1999, TEM observations of goethite dehydration: application to archaeological samples, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 1605-1614.
- Porter, J. L. (1951), “Process for the control of phosphorus in alumina production”, *US Pat. 2557891*, Kaiser Aluminium and Chemical Corporation, 12.
- Prakash, S., Horvath, Z., Behaviour of titanium minerals in the titanium rich Indian bauxite during its digestion by Bayer's process, *Techn. Univ. Heavy Industry, Ser. B Metal.*, 34, 43-63.
- Primeau, D., Gilbert, M. M., 2012, The Orbite process: an integrated acid-based technology for extracting alumina from clay and alternative feedstock, *19<sup>th</sup> International Symposium ICSOBA-2012*, Belem-Brasil.
- Riley, G. Smith, P. Binet, D. and Penniford, R., 1999. Impurity balances and impurity inclusions in DSP, *5<sup>th</sup> Alumina Quality Workshop-AQW 1999*, Bunbury, 404-414.
- Rimkevich, V.S., Pushkin, A.A., Girenko I.V., Eranskaya T.Y., 2013, Prospects of use of fluoride method for complex processing of kynaite concentrates, *31<sup>st</sup> International Conference and Exhibition ICSOBA-2013*, Krasnoyarsk-Russia, 450-454.
- Rousseaux, J. M., 2006, Milk of lime use in red side settling of Bayer alumina plants, *17<sup>th</sup> International Symposium of ICSOBA-2006*, Montreal-Canada, 194-204.
- Ruan, H. D., Frost, R. L., Klopogge, J. T., 2001, The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57, 2575-2586.

- Sabiston, G. H., 1975, Mineralogical applications in characterizing raw materials and intermediate products of the aluminium industry, *J. Geol. Soc. Jamaica*, 44-56.
- Savkilioglu, E., Carton, C., Ertugral, S., Baygul M., Dinc K., Avcu, S., 2013, The control of fluoride concentration in ETI Aluminium Bayer refinery liquor, *Light Metals (2013)*, 183-186.
- Schultze-Rhonof, E., Winkhaus, G., 1972, On the chemistry of bauxite extraction I; studies in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  at  $100^\circ\text{C}$  and atmospheric pressure, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 390, 97-103.
- Schultze-Rhonof, E., 1973, On the chemistry of bauxite extraction II; studies in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  between 100 and  $275^\circ\text{C}$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 396, 303-307.
- Schulze, D. G., Schwertmann, U. 1984, The influence of aluminium on iron oxides. X. properties of Al-substituted goethites, *Clay Minerals*, 19, 521-539.
- Sato, C., Kazama, S., 1973, Behaviour of organic matter in aluminate solution, *Light Metals (1973)*, The Metallurgical Society of AIME, 63-74.
- Seimiya, S., 1963, Some properties of sodalite in red mud, *Int. Symp. Extractive Metallurgy of Aluminium*, 1, 115-133.
- Senyuta, A., Panov A., Suss A., Layner Y., 2012, Comparison of Acidic and Alkaline Technologies for Producing Alumina from Low Grade Ores, *19<sup>th</sup> International Symposium ICSOBA-2012*, Belem-Brasil.
- Sharp, J. H., Brindley, G. W., and Narahari, B. N., 1966, Numerical data for some commonly used solid state reaction equations, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 379-382.
- Sigmond, G., Solymar, K., Toth, P., Çevirenler: Gencer, E., Nemli, H. F., 1979, Boksitten alümina üretiminin kimyasal temeli ve teknolojisi, *United Nations Industrial Development Organization*, Seydişehir 1981, 10-39.
- Smith, P. G., Penniford, R. M., Whittington, B. I., Fletcher, B. L., 1998, Measurement of inorganic impurity inclusions into desilication product: final report, *CSIRO Minerals Report DMR-705*, Australia, 107.
- Sobol, M. I., Sizyakov, V. M., Malts, N. S. and Volkov, V. V., 1984, Causticization in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  System, *Zh. Prikl. Khim.*, 57 (10), (English edition), 2013-2016.
- Solymar, K., Zambo, J., Orban-Kelemen, M., Bujdoso, E., Feher, I., Ozvald, Z., Voros, I., Ferenczi, T., Toth, P., Lazar, F., Pinter, T., Sigmond, G., Siklosi, P., Wentzely, K., Lengyel, L., Matyasi, J. (1976) Method for processing bauxites, *US Pat. 3944648*, Almasfuzitói Timfoldgyar, 8.
- Solymar, K., Orban, M., Zoldi, J., Baksa, G., 1983, Methods for reducing NaOH losses in the Hungarian alumina plants, *Tray. Com. Int. Etude Bauxites, Alumine Alum*, 13 (18), 377-390.
- Solymar, K., Sajó, I., Steiner, J., Zoldi, J., 1992, Characteristics and separability of red mud, *Light Metals (1992)*, 209-223.
- Solymar, K., Zoldi, J., 1993, Lime in the Bayer process: present state and future trends, *Light Metals (1993)*, 185-194.
- Solymar, K., Ferenczi, T., Papanastassiou, D., 2002, Digestion alternatives of the Greek diasporic bauxite, *Light Metals (2002)*.
- Solymar, K., Ferenczi, T., Papanastassiou, D., 2004, Digestion of monohydrate bauxite with lime feeding at high temperature, *15<sup>th</sup> International Symposium of ICSOBA-2004*, St. Petersburg-Russia, 135-141
- Suarez, C. E., Sulpizi, E., Peleato, F., Sarullo, A., 1990, Application of the philosophy of expert systems to red mud thickeners overflow quality monitoring, *Light Metals (1990)*, 79-84.

- Sudakar, C., Subbanna, G. N., Kutty, T. R. N., 2004, Effect of cationic substituets on particle morphology of goethite and the magnetic properties of maghemite derived from substituted goethite, *Journal of Materials Science*, 39, 4271-4286.
- Suss, A. G., Maltz, N. S., 1992, Aluminium and chromium containing goethite: composition, properties, behaviour in soda aluminate liquors in presence of silicon, titanium and calcium compounds, *Light Metals (1992)*, 1343-1347.
- Suss, A., Fedyaev, A., Kuznetzova, N., Damaskin, A., Kuvyrkina, A., Panov, A., Paromova, I., Lukyanov, I., 2010, Technology solutions to increase alumina recovery from aluminogoethitic bauxites, *Light Metals (2010)*.
- Teas, E. B., Kotte, J. J., 1980, The effect of impurities on process efficiency and methods for impurity control and removal, *Journal of Geological of Jamaica No IV*, 23-26.
- Türk Standardları Enstitüsü, 1993, TS 30: Kireçler-söndürülmemiş-yapılarda kullanılan, *TSE, Ankara*.
- Tepebaşı, E., 1984, Türkiye boksit rezervleri, arama çalışmaları ve ülke ekonomisi açısından geleceği, *II.Ulusal Alüminyum Sanayi Kongresi*, Seydişehir-Türkiye, 41-66.
- Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği, Türkiye Çimento ve Çimento Ürünleri Meclisi Sektör Raporu, *TOBB 2014/239, Ankara*.
- Tümen, T., 2003, Dünya ve Türkiye’de birincil alüminyum üretiminde hammadde rezervleri, *II. Alüminyum Sempozyumu ve Sergisi*, Seydişehir-Türkiye, 127-129.
- Walter, D., Buxhaum, G., Laqua, W., 2001, The mechanism of the transformation from goethite to hematite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63, 733-748.
- Verghese, K. I., 1988, The impact of impurities on the Bayer process, *Aluminium Verlag, Austria*, 42-46.
- Wefers, K., 1967, *Erzmetall.*, 20, 71-75.
- Wefers, K., Misra, C., Oxides and hydroxides of aluminum, *Alcoa Technical Paper No 19 Revised*, Alcoa Laboratories, 1987, 43-45.
- Whittington, B. I., 1996, Quantification and characterisation of hydrogarnet and cancrinite present in desilication product (DSP) by powder X-Ray Diffraction, 4<sup>th</sup> International Alumina Quality Workshop-AQW1996, Darwin-Australia, 413-422.
- Whittington, B. I., 1996, The chemistry of CaO and Ca(OH)<sub>2</sub> relating to the Bayer process, *Hydrometallurgy*, 43, 13-35.
- Whittington, B. I., Cardile, C. M., 1996, The chemistry of tricalcium aluminate hexahydrate relating to the Bayer industry, *International Journal of Mineral Processing*, 48, 21-38.
- Whittington, B. I., Fallows, T., 1997, Formation of lime-containing desilication product (DSP) in the Bayer process: factors influencing the laboratory modelling of DSP formation, *Hydrometallurgy*, 45, 289-303.
- Whittington, B. I., Fletcher, B. L., Talbot, C., 1998, The effect of reaction condition on the composition of desilication produce (DSP) formed under simulated Bayer conditions, *Hydrometallurgy*, 49, 1-22.
- Wolska, E., Schwertmann, U., 1993, The mechanism of solid solution formation between goethite and diaspor, *Solid State Ionics*, 213-223.
- Wolska, E., Szajda, W., Piszora, P., 1994, Mechanism of Al for Fe substitution during the  $\alpha$ -(Fe, Al)OOH to  $\gamma$ -(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation, *Solid State Ionics*, 70/71, 537-541.

- Wu, F. (2012), "Aluminous goethite in the Bayer Process and its impact on alumina recovery and settling", *Curtin University Faculty of Science and Engineering*, Ph.D. Thesis, Perth, Australia.
- Xu, B. (1991), Lime chemistry in the Bayer process, Ph.D. Thesis, *School of Math. and Phys. Sciences*, Murdoch University, WA
- Xu, B., Smith, P., Wingate, C. & Silva, L. D., 2010, The effect of anatase and lime on the transformation of sodalite to cancrinite in Bayer digestion at 250 °C, *Light Metals (2010)*, 81-86.
- Yamada, K., Hashimoto, T., Nakano, K., 1973, Behavior of organic substances in the Bayer process, *Light Metals (1973)*, The Metallurgical Society of AIME, 745-753.
- Zambo, J., Solymar, K., 1973, Prospects of phase transformations in the Bayer process, *3<sup>rd</sup> Int. Congr. on Study of Bauxites, Alumina and Alum-ICSOBA 1973*, Nice-France, 491-502.
- Zambo, J., Orban-Kelemen, M., 1976, CaO and MgO compound formation in processing calcite-dolomite bearing bauxites by the Bayer method, *Acta Techn. Acad. Sci. Hung.*, 82, 333-352.
- Zhijian, L., Cuishuang, M., Chaojian, M., 2010, Global development and situation of bauxite exploitation and alumina production, *18<sup>th</sup> International Committee for Study of Bauxite, Alumina&Aluminium-ICSOBA 2010*, Zhengzhou-China, 211-221.
- Zoldi, J., Solymar, K., Zambo, J. and Jonas, K., 1987, Iron hydrogamets in the Bayer process. *Light Metals (1987)*, 105-111.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Gökhan Kürşat DEMİR  
**Uyruğu** : T.C  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Aksaray - 01.09.1978  
**Telefon** : 0543 857 3488  
**Faks** : 0332 582 3927  
**e-mail** : [gokhan.demir@etialuminyum.com](mailto:gokhan.demir@etialuminyum.com)

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Hazım Kulak Anadolu Lisesi, Aksaray	1996
Üniversite	: Ankara Üniversitesi, Ankara	2000
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği	2014-...
Doktora	:	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2002-2005	Aktentaş Saray Tuz Fabrikası	Kalite Kontrol Mühendisi
2005-....	ETİ Alüminyum A.Ş	Alümina Müdürü

### UZMANLIK ALANI

Kırma, Eleme, Öğütme, Elleçleme, Ekstraksiyon, Kristalizasyon, Evaporasyon, Kalsinasyon, Isı Aktarımı, Katı-Sıvı Ayırımı, Çöktürme, Filtrasyon, Proses Geliştirme ve İyileştirme, Maliyet Analizi, Üretim Planlama, Proje Yönetimi, Arge Çalışmaları

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

### YAYINLAR

Yigit, A., Celikel, B., Ertugrul S., Demir, G. K., Baygul, M., Suarez E.C., 2010, Color Quality Improvement of Hyrate at ETI, Icsoba-2010(The International Committee for Study of Bauxite, Alumina&Aluminium), Zhengzhou- China.

Arslan, S., Demir, G. K., Celikel, B., Baygul, M., Suarez E.C., 2012, ETI Aluminum Red Mud Characterization and Processing, TMS-2012(The Minerals, Metals &Materials Society), Florida- USA.

Celikel, B., Demir, G. K., Kayacı, M. , Baygul, M., Suarez E.C., 2012, Precipitation Area Upgrade at ETI Aluminum, TMS-2012(The Minerals, Metals &Materials Society), Florida- USA.

Uysal, O., Demir, G. K., Guldogan, Y., Baygul, M., Suvacı E., 2012, Characteristics of Bayer Process Plant Scales in a Plant Using Boehmitic Bauxite, AQW-2012(9th International Alumina Quality Workshop), Perth- Australia.

Akpınar, I.H., Sahin Y., Guldogan, Y., Uysal, O., Baygul, M., Demir, G. K., 2012, Acid Cleaning of Titanium Based Scales on Preheaters in the Bayer Process, TMS-2012(The Minerals, Metals &Materials Society), Florida- USA.

Avcu, S., Demir, G. K., Marti, M.E., Ozgoren, M., 2015, Investigation of Energy Efficiency Improvements in Alumina Refinery of Seydişehir ETI Aluminium Plant, Icsoba-2015(The International Committee for Study of Bauxite, Alumina&Aluminium), Dubai.

Arslan, S., Demir, G. K., Celikel, B., Baygul, M., Avcu, S., Ucbeyiay, H., 2015, ETI Red Mud Characteristics and Evaluation of Dewatering Performance, BR-2015(Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference), Leuven- Belgium.

Demir, G. K., Arikan H.,Vural S., Avcu, S., Arslan S. (2016). “Lime Usage Alternatives and Impacts on Boehmitic Bauxites”. ISCOBA 2016 (The International Committee for Study of Bauxite, Alumina&Aluminium), Quebec, Canada, 185-197.