

ŞAPHANE ALÜNİT CEVHERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Sadettin Genç

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

Danışman : Doç.Dr. Tefik Gedikbey

Eylül—1989

Sadettin Genç'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Şaphane Alünit Cevherinin Değerlendirilmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.25/09/1989

Üye : Doc. Dr. Ercengiz Yıldırım

Üye : Doc. Dr. Tefik Gedikbey
T. Gedikbey

Üye : Y. Doc. Dr. Halil Çetisli

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28.9.1989...
gün ve .221/1.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem Kaya
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışma konumu belirleyen ve beni her bakımdan yönlendiren ve destekleyen Sayın Hocam Doç.Dr.Tevfik Gedikbey'e (Ana.Üni.Müh.Mim.Fakültesi),

Laboratuvar şartlarını sağlayan ve yardımlarını esirgemiyen Sayın Hocam Prof.Vahdettin Sevinç'e ve Metalurji Mühendisliği Bölümü öğretim elemanlarına (İ.T.Ü. Sakarya Müh.Fakültesi),

Yetişmemde emeği geçen, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemiyen başta Bölüm Başkanımız Sayın Hocam Doç.Dr. Mustafa Kara olmak üzere diğer öğretim üyesi hocalarıma,

Tez yazımını titizlikle sağlayan Sayın Ömer Çimen ve şekillerin çiziminde yardımcı olan ağabeyim Mak.Müh.A.Kadir Genç'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.5.2. Çimento üretiminde kullanımı	33
3.5.3. Koagülant olarak kullanımı	35
3.5.4. Refrakter yapımında kullanımı	36
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	38
4.1. Alünit Cevherinin Temini ve Çalışmalar İçin Hazırlanması	38
4.2. Alünit Cevherinin Kimyasal Analizi	39
4.2.1. Analiz yöntemi	39
4.2.2. Analiz sonuçları	40
4.3. Şaphane Bölgesi Alünitlerinin Termal Bozunması	40
4.4. Alünit-KCl Karışımının Termal Bozunması	41
4.4.1. Alünit-KCl karışımlarının termal bozundurulmasında optimum koşulların belirlenmesi	44
4.4.1.1. Alünit-KCl karışımının termal bozundurma reaksiyon süresinin belirlenmesi	44
4.4.1.2. Çözücü miktarının belirlenmesi	45
4.4.1.3. Çözme süresinin belirlenmesi	45
4.4.2. Termal bozunmaya uğramış Alünit ürünlerinin sudaki çözünürlükleri	46
4.4.3. Termal bozunmaya uğramış Alünit-KCl karışım ürünlerinin sudaki çözünürlükleri	48
4.5. Alünit-NaCl Karışımlarının Termal Bozunması	49
4.6. Alünit-KF Karışımlarının Termal Bozunması	52
5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	56
KAYNAKLAR DİZİNİ	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Alünit mineralinin suda ve sülfat asidinde çözünürlüğü	7
4.1. Şaphane bölgesi Alünitlerinin DTA eğrisi	42
4.2. Alünit-KCl karışımının DTA eğrisi	43
4.3. Şaphane Alünit cevherinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözünürlük eğrisi	47
4.4. Alünit-KCl karışımından Al_2O_3 ve K_2SO_4 kazanımına termal bozundurma sıcaklığının etkisi	49
4.5. Alünit-NaCl karışımının DTA eğrisi	50
4.6. Alünit-NaCl karışımında Al_2O_3 ve K_2SO_4 kazanımına termal bozundurma sıcaklığının etkisi	52
4.7. Alünit-KF karışımının DTA eğrisi	53
4.8. Alünit-KF karışımlarının termal bozundurma sıcaklığına bağlı olarak reaksiyon verimi eğrisi	55

1. GİRİŞ

$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ kimyasal formülüne sahip Alünit mineraline yeryüzünde saf halde rastlamak pek mümkün değildir. Değişik bölgelerdeki Alünit cevherleri %10-70 arasında SiO_2 veya SiO_2 +kil karışımı içerirler. Alünit cevherinin değerlendirilmesi esnasında, kuvars yapısında bulunan bu SiO_2 'in serbestlenme tane boyutu çok küçük (0,050 mm) olduğundan önemli güçlükler doğmaktadır (Gedikbey, 1985).

Alünit minerali saf halde renksiz olmasına rağmen doğada gri-beyaz, sarımtırak ve kırmızı renklerde bulunur (Betekhtin, Gedikbey'den, 1985).

Günümüzde yaygın kullanım alanlarına sahip olan alüminyumun üretiminin başlangıç maddesi olan alüminanın (Al_2O_3) büyük bir kısmı boksit tipi cevherden Bayer metodu ile üretilmektedir. Fakat dünyada yüksek tenörlü boksitin büyük yataklarının tükenebileceği tahmin edildiğinden, zamanla boksitten üretilen ürünlerin pahalı olabileceği göz nüne alınarak ve ayrıca boksit rezervine sahip olmayan ülkeler mevcut olduğundan başka alternatif kaynaklar aranmış ve bunun içinde araştırmalar Kaolinit, Alünit, Leucit, Nephelit ve Muscovit gibi alümina içeren diğer cevherlerin kullanımı üzerine yönlendirilmiştir.

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ formülü ile gösterilen Alünit minerali uzun yıllardan beri bilinen ve şap minerali gözü ile bakılan bir mineraldir. Sonraları Potasyum ve alüminyum içeriğinden dolayı, alümina ve potasyum kaynağı olarak değerlendirilebilmesi üzerine birçok araştırmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

Orijinal halde suda ve asit çözeltilerinde çözünmeyen Alünit, $500^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edildiğinde suda ve sülfürik asit çözeltilerinde çözünmektedir (Gülensoy, 1968).

Alünit hekzagonal sistemde, romboedrik olarak kristallenmektedir. Değişik bölgelerdeki Alünit mineralleri

fiziksel özellikleri bakımından birbirlerinden farklı olabilmektedir. Örneğin, Çin Alünitlerinin özgül ağırlığı 2,764 ve sertliği 2 mohs (Ting, 1952), Şaphane Alünitlerinin özgül ağırlığı 1,613, sertliği de 3,5-4 mohs (Gülensoy, 1968) tur.

Alünit minerali, hemen hemen mevcut bütün Alünit rezervlerinde hidrotermal çözeltilerin volkanik kayalar üzerine etki etmesiyle oluşmaktadır (Vinnichenko, 1958).

Alünit rezervleri A.B.D., Rusya, Çin, Kore, Japonya ve İtalya'da büyük miktarlarda toplanmış durumdadır. Ülkemizde de bu ülkelerdeki kadar olmasa da, 35-40 milyon tonluk bir görünür rezerv vardır (Tolun, 1950). Ülkemizde Alünit cevherine Giresun-Şebinkarahisar, Kütahya-Şaphane ve İzmir-Foça bölgelerinde rastlanmaktadır.

Alünit cevherinin değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda asidik, bazik ve diğer yöntemler üzerinde durulmuş ve bu yöntemlerin uygulanabilirliği üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda Alünit-ten alümina, K_2SO_4 üretimi gerçekleştirilmiş ve kalsine Alünitin gübre, çimento, refrakter üretiminde kullanılabilirliği tesbit edilmiştir.

Alünit cevherinden saf alümina üretiminde Bayer metodu gibi bir alkali metodun uygulanması, cevher bünyesindeki SO_3 'in alkali ile reaksiyona girmesi ve sonuçta fazla ekonomik bir değeri olmayan Na_2SO_4 'ın oluşması, bir taraftan fazla alkali sarfına, diğer taraftan SO_3 kaybına neden olduğu için bu husus, Alünit cevherlerinin değerlendirilmesinde Bayer metodunun pek ekonomik olamayacağını gösterir (Williams, 1979). Nitekim, günümüzde Alünit cevherinin kalsinasyonunu takip eden asidik çözündürme prosesleri uygulanmaktadır. Bu proseslerle potasyum gübresi olarak kullanılabilen K_2SO_4 ve suların temizlenmesinde, kağıt ve boya sanayiinde önemli kullanım alanları olan $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ üretilmektedir (Gedikbey ve Gözoğul, 1988).

Ülkemizde üç önemli bölgede toplanmış olan Alünit

cevherlerimizden sadece Şaphane bölgesindekilerden alüminyum sülfat üretiminde yararlanılmaktadır. Üretimde kullanılan teknoloji günümüz teknolojisinin hayli gerisinde olup, üretilen alüminyum sülfatın yarısı miktarında ele geçen K-şepinin pazarlanmasında önemli güçlükler arz etmektedir.

Cevher bünyesinde %50-60 oranında bulunan SiO_2 , üretim sonrası reaksiyona girmemiş cevherle (atığın yaklaşık %5'i kadar) birlikte atık olarak, fabrika kenarındaki akarsuya verilmektedir. Daha aşağıdaki tarım alanlarında sulamada kullanılan bu akarsuya büyük bir kısmı serbest SiO_2 olan bu atığın beslenmesi, bahçe sahipleriyle fabrika yönetimi arasında problemlere yol açmaktadır. Ayrıca, yüksek saflıkta (%90-95) ince boyuttaki SiO_2 'in bu şekilde atık olarak akarsuya beslenmesi de ekonomik bir kayıptır.

Bunun yanında, potasyum gübresi olarak potasyum klorür kullanımı klorür içeriği nedeniyle, özellikle tütün, şeker pancarı, patates ve turunçgiller gibi bitkiler için zararlı olabilmekte ve verimin azalmasına neden olmaktadır (Özbek, 1975). Bu nedenle, potasyum gübresi olarak potasyum sülfat kullanımı tercih edilmektedir. Ülkemizde de K_2SO_4 üretimi söz konusu değildir.

Yukarıda bahsedilen olumsuz etkenleri ortadan kaldırmak ve elimizdeki hammaddeleri en ekonomik bir şekilde değerlendirmek için uygun üretim prosesinin bulunması çalışmamızın amacı olarak belirlenmiştir. Bu maksatla, Alünit cevheri ile KCl uygun miktarlarda karıştırılıp, değişik sıcaklıklarda kalsine edilerek, ele geçen kalsine ürün sıcak su ile liç edilerek, cevher bünyesindeki bütün sülfat potasyum sülfat halinde çözeltilmeye çekilmeye, geriye kalan $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ karışımı süzülerek bu çözeltiden ayrılmaya çalışılmıştır. Böylece, bazı bitkiler için zararlı olan KCl gübresi, daha faydalı olan K_2SO_4 tuzuna dönüştürülürken, refrakter madde üretiminde ve seramik sanayiinde kullanılabilir olan $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ karışımı üretimi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, yukarıda anlatılan yöntem şaphane bölgesi Alnitlerine uygulanmış ve verime etki eden çeşitli parametrelerin optimum koşulları belirlenmiştir.

2. ALÜNİT CEVHERİ HAKKINDA TEORİK BİLGİLER

2.1. Alünitin Minorolojik Yapısı

Alünit minerali bileşim ve yapı itibarıyla, jarosit adı verilen bir seri mineral grubundan sadece bir tanesidir. Alünit jarosit mineral grubu $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ genel formülü ile gösterilmektedir. Bu formülde yer alan A, bir katyon olup, Alünit mineralinde bu katyon K veya Na gibi tek değerli bir elementtir. Plumbojarosit mineralinde ise bu katyon iki değerli (Pb) olmaktadır. Formüldeki B harfi de diğer katyonu göstermekte olup, bu katyon Alünit grubunda (Al), jarosit grubunda ise (Fe)'dir. Alünit ve Jarosit gruplarında formülde görülmekte olan $(XO_4)^{-2}$ anyonu $(SO_4)^{-2}$ dir. Fakat, formülde iki adet olan bu anyondan birinin yerine başka bir anyon da geçebilmektedir (Scott, 1987).

Alünit grubu izomorf mineraller serisi şöyledir (Sterling, 1937 : Gülensoy'dan, 1968):

Alünit	: $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Loewigite	: $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 1,5 H_2O$
Natroalünit	: $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jarosit	: $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Natrojarosit	: $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Plumbojarosit	: $PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$
Argentojarosit	: $AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Ammoniojarosit	: $NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$

Alünit tabiatta K veya Na ihtiva eden (Jarosit, Natrojarosit) bileşimler olarak, veya bu ikisinin izoform karışımı halinde bulunur. K ve Na Alünitlerinde, IR analizleri vasıtasıyla süllat grubunun Al ve Na (K) katyonlarıyla koordinasyon yaptığı anlaşılmıştır. Ayrıca K-Alünit kristal suyu ve yapı suyu içerirken, Na-Alünit sadece kristal suyu bulundurur (Pogreukailo and Shkodino, 1976 ;

Uklonskaya, 1972). K ve Na Alünitinin her ikisinde de $(OH)^-$ grupları ile $(SO_4)^{-2}$ grupları oksijen atomları vasıtasıyla birbirine bağlanmaktadır (Sterling, 1937).

2.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

Alünit, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ bileşiminde olup, doğada çoğu defa kil mineralleri ve SiO_2 ile beraber bulunur.

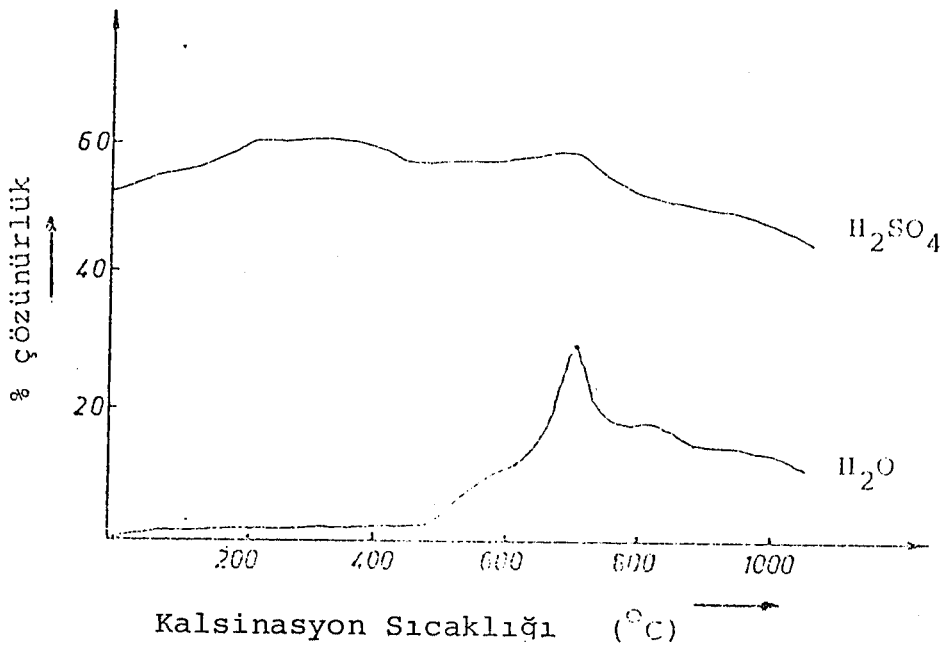
Doğal şap minerali olarak bilinen ve aslında renksiz olan Alünit doğada gri-beyaz, sarımsak ve kırmızı renklerde bulunur. Bu renkler Alünit içerisindeki safsızlıklardan ileri gelir (Betekhtin; Gedikbey'den 1985).

Değişik bölgelerdeki Alünit mineralleri fiziksel özellikleri bakımından birbirlerinden farklı olabilmektedir. Örneğin Çin Alünitlerinin özgül ağırlığı 2,764 ve sertliği 2 mohs (Ting, 1952), Şaphane Alünitlerinin özgül ağırlığı 1,613 ve sertliği de 3,5-4 mohs (Gülensoy, 1968)'tur.

İnce kristel yapıları Alünit çoğu defa, beyaz hidratlı mineraller ile kolayca karıştırılır. Erime olmaksızın hamlaçta kavrulur. Bu esnada sadece su uzaklaşır. Kobalt nitrat çözeltisi ile nemlendirildiğinde koyu mavi renk verir. Derişik sülfürik asitte güçlükle çözünür. Kalsine Alünit, suda çözüldüğünde şap çözeltisi verir.

2.2.1. Alünit cevherinin çözünürlüğü

Bünyelerinde $Al_2(SO_4)_3$ ve K_2SO_4 gibi suda çözünen iki komponent ihtiva ettikleri halde, Alünitler tabii halde iken suda hiç çözünmemektedirler. Halbuki, Alünit $500^{\circ}C$ 'nin üzerinde kalsine edildiğinde, yani cevherdeki $Al(OH)_3$ bozunmaya başladığında, cevherin sudaki çözünürlüğü belirgin bir şekilde artmaktadır. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi sudaki çözünürlük $700^{\circ}C$ 'de bir maksimum arz etmektedir (Gülensoy, 1968).



Şekil 2.1. Alünit mineralinin suda ve sülfat asidinde çözünürlüğü.

700°C'yi geçen sıcaklıklardaki kalsinasyonlarda, cevherdeki $Al_2(SO_4)_3$ bozunmaya uğrayacağından, sudaki çözünürlük neticesinde ele geçen ürün azalacaktır ve nihayet 900°C'de tatbik edilen kalsinasyondan sonra yapılan sulu bir ekstraksiyonla çözeltilmeye sadece K_2SO_4 geçebilecektir. 950°C'yi geçen kalsinasyonlar neticesinde sulu ekstraksiyonlardan bir netice alınması beklenemez.

2.2.2. Alünit cevherinin termik bozunması

$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ formülü ile ifade edilen Alünit cevherinden K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$ ve Al_2O_3 gibi komponentlerin elde edilebilmesi için cevher genellikle, bir ön ısıtma ile kalsine edilmektedir. Kalsinasyon işleminden sonra suda çözünebilen komponentler çözünür hale gelmektedir.

Değişik bölgelerin Alünit cevherlerine uygulanan kalsinasyon farklı neticeler verebilmektedir. Bunun nedeni de,

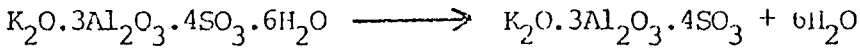
Alünitlerin bileşimlerinde farklılık ve özellikle SiO₂ miktarının değişik olmasından kaynaklanmaktadır.

Bayliss ve arkadaşları tarafından Chandler Alünitinin termal bozulması incelenmiş ve DTA eğrisi çıkarılmıştır (Bayliss, et al, 1955).

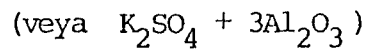
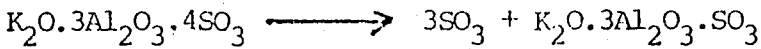
Chandler Alünitinin DTA eğrisinde 520°C'de bir dehidratasyon piki mevcuttur. SO₃'ün kaybı 650°C'de başlar ve 710°C'de maksimuma ulaşır. DTA eğrisinde dehidratasyon ve SO₃'ün kaybından dolayı iki endotermik pik mevcuttur. Bunun yanında DTA eğrisinde SO₃ kaybından hemen önce küçük bir pik mevcuttur. Bu ekzotermik pikin γ-alüminanın kristalizasyonundan olduğu ileri sürülmektedir.

Bayliss ve arkadaşlarının Chandler Alünitleri üzerine yapmış oldukları çalışmalar sonucuna göre Alünitin termal bozulması başlıca iki kademe olur (Bayliss, et al, 1955).

Birincisi, 511°C'de 1 atm'e ulaşan basınçta bozunma ile yapı suyunun kaybıdır ve şu şekilde gösterilir.



İkinci kademe 700°C dolayında SO₃ kaybıyla başlar ve bozulma aşağıda verilen reaksiyona uygundur.



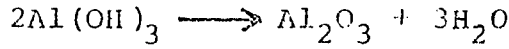
Saf bir doğal Alünit ile yapılan çalışmada, 500-700°C'de su kaybı sonucunda ele geçen ürünlerde dehidrate potasyum şapı ve 800°C'de SO₃'ün kaybı sonucunda, kalan artıktaki α-alümina ve potasyum sülfat tesbit edilmiştir. Oldukça yüksek sıcaklıklarda ısıtmayla (1400°C) potasyum alümina (K₂O.10Al₂O₃) olarak yeni bir katı faz meydana gelmektedir. Bu yeni fazı vermesi için alümina ve potasyum sülfat

arasında bir reaksiyon meydana geldiği belirtilmektedir (Fink, et al ; Bayliss, et al'den, 1955).

Maddenin yüksek kalsinasyonu esnasında sülfat ürününün %40 dolayında azalması nedeniyle kalsinasyon sıcaklığı önemlidir. Ayrıca önemli olan diğer bir nokta, kalsinasyonda oluşan alüminanın asitlerdeki ve bazlardaki çözünürlüğünün önemli derecede kalsinasyon sıcaklığına bağlı olduğu Bayliss ve arkadaşları tarafından tesbit edilmiştir.

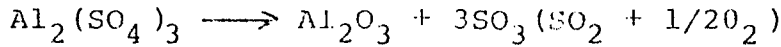
Hüseyin Gülensoy'un Şaphane Alünitleri üzerine yapmış olduğu termik çalışmalar neticesinde, Alünit cevheri numunesinin kademeli olarak üç bozunmaya uğradığı belirlenmiştir (Gülensoy, 1970).

1. 550-600°C'de, cevher bünyesindeki alüminyum hidroksit dehidratasyona uğrayarak,



reaksiyonuna göre Al_2O_3 'e dönüşmektedir.

2. 700-900°C'ler arasında,



reaksiyonuna göre, cevherdeki alüminyum sülfat bozunmaktadır.

3. 1000°C'nin üzerindeki kalsinasyonlarda, takriben 1100°C'de cevherdeki K_2SO_4 'ün bozunmaya uğradığı tesbit edilmiştir.

2.3. Jeolojik Oluşumu

Alünit minerali, hemen hemen mevcut bütün Alünit rezervlerinde, hidrotermal çözeltilerin volkanik kayalar üzerine etki etmesiyle oluşmaktadır. Aslında, volkanik kayalar içinden yukarı yer katmanlarına çıkan postmagmatik çözelti ve gazlar bu volkanik kayalar ile şiddetli reaksiyona girerek, sekonder kuvarsitler denilen ve içinde

Alünitin de yer aldığı bir seri mineralin meydana gelmesine sebep olurlar (Vinnichenko, 1958 ; Kalinichenko'dan, 1968).

Alünit mineraline dönüşen başlıca kayalar şunlardır: Dasit, Andezit, Riyolit, Feldspat, Alpit, Ortoklas, Liparitler, Trakit ve Porfirler. Postmagmatik çözeltilerde yüksek konsantrasyonlarda SO_2 ve H_2S bulunur. Bu çözeltilerin yüzeye çıkması ile SO_2 ve H_2S yüzey suları ile temas eder ve H_2SO_4 'e yükseltgenir. Meydana gelen asit çözeltileri volkanik kayalardaki Al ve alkali elementleri çözeltiliye alır. Daha sonra bu elementler sekonder kuvarsitlerin oluşumunu sağlarlar. Alünit oluşumu için optimum pH 3,1 - 5,4'tür. T.M. Ballantyne'ye göre, gazlarla dengeye gelmiş olan termal sular yüzeye çıktıkça soğur ve CO_2 kaybıyla pH'ları artar. Yukarı çıkan bu çözeltiler önce Muskovit, Kuvars, Klorit ve Kalsit'in oluşumunu sağlarlar. Çözeltilerde bulunan indirgenmiş S, Fe ihtiva eden minerallerle reaksiyona girer ve Pirit ile Markosit çökeler. Yüzeyde hidrotermal çözeltilerdeki H_2S , SO_4^{-2} 'a yükseltgenir. Böylece H^+ ve sülfat içeren bu sular çatlaklardan yukarı çıkarken volkanik kayaları başkalaşıma uğratar ve Alünit, Kaolinit, Montmorillonit gibi mineraller meydana gelir (Gülensoy ve Şengil, 1989).

Volkanik kayalardaki Ca, Mg, Na ve K hidrotermal etkisiyle sülfatlar şeklinde çözeltiliye geçip kayalardan tamamen uzaklaşırsa, neticede serbest kalan silis Opal şeklinde çökeler. Buna karşı Na ve K çözeltili ile tamamen uzaklaşmazsa Opalleşme yerine Alünitleşme meydana gelir. Hidrotermal başkalaşma 700 m derinliğine kadar inebilir. Alünit minerali bazı mevkilerde, Hornblend-Dasit içinde boşlukları doldurarak veya esas kayacın yerine geçerek oluşur.

Alünit, epitermal bir teşekkülle yüksek silisli alümina silikatların yerini alan fakat Ca, Fe, Mg ihtiva etmeyen tipik bir mineraldir.

Volkanik kayalardan Bazaltlar ve Diyabazlar diğer volkanik kayalr gibi kolayca Alünit başkalaşımına uğramazlar. Ultrabazik kayalrın ise bu değişime hiç uğramadığı anlaşılmıştır. Başkalaşıma uğrayan volkanik kayalardan Andezitlerde K_2O/Na_2O oranı $(0,2-2)/1$; Porfiritleerde $(0,4-2,7)/1$ ve Dasitlerde $(0,7-4)/1$ dir. K-Alünitler potasyum bakımından zengin Porfirit, Trakit ve Riyolitlerden türetilmektedir. Yani, K-Alünit genellikle silisi fazla olan kayalardan oluşmaktadır. Buna karşılık silisli kayalarda Na- Alünite daha az rastlanır. şist kristallerinde ise hişbir Alünit türüne rastlanmamaktadır.

Geolojik ve morfolojik özelliklerine göre Alünit kayalrını 3 tipe ayırılır.

1. Volkanik strüktürlerin solfatara sanalarında oluşan Alünit kayalrını,
2. Volkanik strüktürlerden belli bir mesafede yerelleşmiş Alünit kütleleri,
3. Sekonder kuvarsitler içine kemer şeklinde girişimler yapan Alünit oluşumları (Rusinov, 1967).

Alünit, bazı krater göllerinin koyu gri dip çamurlarında da oluşmaktadır. Bazı yerlerde Alünit, Kuvars ve Spekularit ile birlikte silisli şistler içinde oluşurken, bazı yerlerde de tersiyer kil taşı yataklarında meydana gelir.

2.4. Dünya Ülkelerinde Alünit Rezervleri

Dünyada önemli Alünit cevheri rezervlerine sahip olan ülkeler SSCB, Çin, Kore, Japonya, İtalya, ABD, Avustralya, ve Türkiye'dir. Bu ülkelerdeki Alünit rezervleri aşağıda açıklanmıştır.

S.S.C.B.

Yeryüzünde bilinen en zengin ve işletmeye alınmış

olması bakımından en dikkat çekici rezervler bu ülkede toplanmıştır. SSCB'deki rezervlerin en önemlileri Zaglik, Özbekistan, Kazakistan, Aktash, Chatkal, Kurama sıradağları ve Ermenistan bölgelerindedir.

Sadece Kazakistan bölgesindeki Alünit rezervi 200 milyon ton'dan fazladır.

ÇİN

Çin, özellikle Chekiang bölgesinde olmak üzere oldukça büyük Alünit yataklarına sahiptir. Chekiang ve Plak-yong' da cevher rezervi toplamı 237 milyon ton olarak tahmin edilmekte ve bu cevher %75 Alünit içermektedir. Bu bölgedeki Alünit miktarı Çin'deki rezervlerin toplamının %97,6'sını teşkil etmektedir.

KORE

Daha ziyade potas gübresi üretiminde uygun bileşimde bulunan bu ülke cevherleri, milyonlarca ton ile ifade edilecek zenginliktedir.

JAPONYA

Geniş bir sahaya yayılan dikkat çekici cevher yatakları mevcuttur. Bunlardan bazıları işletmeye alınmıştır.

İTALYA

Bu ülkedeki Tolfa Alünitleri tarih boyunca yatak ve işletme açısından dikkat çekmektedir.

A.B.D.

A.B.D. başta Utah bölgesi olmak üzere zengin ve karakteristik Alünit cevheri rezervlerine sahiptir.

AVUSTRALYA

Bu kıtadaki cevher rezervleri, genellikle göllerde

oluşmakta ve bunlardan bazıları potas gübresi üretimini için kullanılmaktadır.

2.5. Ülkemizde Alünit Rezervleri

Türkiye'nin kayda değer rezervleri başlıca üç bölgede toplanmıştır. Bunlar; Giresun-Şebinkarahisar, Kütahya-Şaphane ve İzmir-Foça bölgeleridir.

2.5.1. Giresun-Şebinkarahisar Alünit yatakları

Bu bölge yatakları, ilçenin 5 km kadar kuzeyinde, 100-120 km²'lik bir alanı kapsamaktadır. Bu bölgede en önemli rezerv Gedehor sahasında mevcuttur. Ayrıca Sarıkaya, Harmankaya, Seyderesi ve Andon adı verilen bölgelerde de Alünit yataklarına rastlanmıştır.

M.T.A. Enstitüsü tarafından yapılan çalışmalar sonucunda bu bölgedeki toplam rezervin 15-20 milyon ton civarında olduğu tesbit edilmiştir (Gülensoy, 1969).

Bölgede jeolojik yönden Riyolit ve Dasit türünden volkanik kayalar bulunmaktadır. Bölgedeki volkanik kayalar ileri aşamada alterasyon uğramış, Alünitleşme ile birlikte silisleşme ve infiltrasyon halinde limonitleşme de oluşmuştur. Alünit oluşumları, ya kabuk halinde yüzeysel veya kontakt zonlarında mercer olarak görülmektedir.

2.5.2. Kütahya-Şaphane Bölgesi Alünitleri

Şaphane kazasının 1-2 km kadar kuzey-batısında bulunan Alünit yatakları 15-20 km²'lik bir alana yayılmıştır.

Bölge volkanik kayaların sonradan iki defa silişleşmeye uğradığını göstermektedir. Silişleşmeyi sağlayan sülfürik asitli sular, aynı zamanda Alünit cevherinin oluşmasına neden olmuştur. Böylece, bir taraftan 3-10 cm kalınlığında saf, balmumu renginde sarı romboedrik Alünit

gilonları olduğu gibi, ayrıca alkali feldspat içeren masif ve kirli gri renkte Alünitli bölgeler de oluşmuştur.

2.5.3. İzmir-Foça Bölgesi Alünit yatakları

Foça Alünit yatakları İzmir'in kuzeybatısında, İzmir'e 45-50 km mesafede, Yeni Foça limanının 2,5 km kuzeydoğusunda, Şaphane Dağı doğu ve kuzeydoğu yamacında 350-400 metre rakımları arasında yer almaktadır.

Foça bölgesi de volkanik taşlardan ibarettir. Bunlar arasında özellikle Andezit, Trakit, Liparit ve onların türlerinden oluşan formasyonlar görülmektedir. Bu kayalar arasında özellikle Liparitlerde pirit empregnasyonu içeren zonlar görülmektedir. Liparit türleri pirit içerdiğinde, suların etkisi ile pirit dekompoze olmuş ve demir sülfat oluşmuştur. Bunun oksidasyonu sonucunda da, demir oksiti ile serbest sülfat asidi oluşmuştur. Sülfat asidinin buradaki kayaların feldspatlarına etki yapması üzerine de Alünit oluşmuştur (Gülensoy, 1971 ; Kimya Sektör araştırması, 1980).

Bu bölgenin Alünit rezervlerinin kesin tesbiti yapılmamakla birlikte 5 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir.

Çizelge 2.1. ve Çizelge 2.2.'de sırasıyla, ülkemizdeki Alünit yataklarının rezervleri ve değişik ülkelerdeki Alünit rezervlerinin bileşimleri tablolar halinde verilmiştir.

Çizelge 2.1. Türkiye Alümit yatakları rezervleri (Kimya Sektör Araştırması, 1980).

YERİ	ALAN (OCAK)	GÖRÜNÜR	MUHTEMEL MÜMKÜN	POTANSİYEL
İZMİR	<u>Şaphane Dağı</u>			
	Batı Ocakları	4.050.000	-	-
	Kuzey-kuzeydoğu Ocakları (1)	1.350.000	-	-
	Kuzey-kuzeydoğu Ocakları (2)	-	-	1.000.000
	Kızıl Dağı	-	-	5.000.000
		5.400.000		6.000.000
KÜTAHYA (Şaphane)	<u>Derin Mağara</u>			
	1. Bölge	473.573	400.000	-
	2. Bölge	3.657.813	2.550.000	-
	3. Bölge	72.064	50.000	
	Kanlı Mağara	-	-	1.000.000
Karaca Kaya	-	-	2.000.000	
		4.023.450	3.000.000	3.000.000-
GİRESUN (Şebinkarahisar)	<u>Gedohar</u>			
	1. Mostra	1.847.000	1.768.000	8.000.000
	2. Mostra	248.000	-	
	3. Mostra	116.500	-	
	4. Mostra	202.800	-	
	<u>Andon</u>			
	Eskiköy			
	Göreze			
	Harmankaya			
	Sarıkaya	-	-	30.000.000
		2.415.000	1.768.000	38.000.000
TÜRKİYE TOPLAMI		12.019.250	4.768.000	47.000.000

Çizelge 2.2. Dünyadaki muhtelif Alümit yataklarının bileşimleri (Gülensoy ve Şengil, 1989)

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

1. Chatkal ve Kurama (USSR)
2. Ermenistan (USSR)
3. Beregov (USSR)
4. Armon Nehri (USSR)
5. Begon (USSR)
6. Khairdarkon (USSR)
7. Pingyang (Çin)
8. Pegam (Kore)
9. Okmai San (Kore)
10. Tolga (İtalya)
11. Nyirad (Macaristan)
12. Sovalusk (Çekoslovakya)
13. Aspen Dağı (ABD)
14. Behia Camarones (Arjantin)
15. Gedehor (Türkiye)
16. Şaphane (Türkiye)

3. ALÜNÜT CEVHERİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLER VE KULLANIM ALANLARI

Alünitten elde edilen ürünleri şu şekilde sıralamak mümkündür.

1. Şap ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$)
2. Alüminyum Sülfat ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)
3. Potasyum Sülfat (K_2SO_4)
4. Alümina (Al_2O_3)
5. Kalsine Alünit

3.1. Şap

Şapların genel formülü $A'(SO_4).B''(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ olarak belirlenmiştir. A' yerine bazik elementlerden potasyum, sodyum ve amonyum, B'' yerine de alüminyum, krom veya demirden oluşan şaplar en çok üretilen şapları oluşturmaktadır.

En çok bilinen şaplardan biri de potas şapıdır ve bunun kimyasal formülü de, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ olarak ifade edilir.

Başlıca doğal şap mineralleri Alünit, Alünojen, Potas Şapı (Kalinit), Çermijit ve Mendozittir. Doğal şap mineralleri ile ilgili bilgi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

K_2SO_4 ve $Al_2(SO_4)_3$ içeriği ve doğal halde sudan etkilenmemeleri nedeniyle Alünit en önemli şap mineralidir.

Şap üretimi için gerekli maddeler, geçmişte başta Alünit olmak üzere diğer şap mineralleriydi. Sonradan, Sülfat asidinin kullanılması ile şap yapımına geçilmesi üzerine, gerek hammadde gerekse yardımcı madde olarak az demirli Boksitler ile killerden Lössit ve benzeri minerallerden ve alümina ile alüminyum hidroksitten faydalanılmaya başlanmıştır. Şap yerine yalnız alüminyum sülfatın kullanılması olanağının yaratılması ile Boksit ve alüminadan başlayan üretim yönetimi öne geçmiş görünmektedir.

Çizelge 3.1. Doğal Şap mineralleri
(Kimya Sektör Araştır., 1980)

Mineral Adı	Bileşimi	Suda Çözünme
Alüminit (Webserit)	$Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$	Çözünür
Alünojen	$Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 16H_2O$	Çözünür
Potas Şapı (Kalinit)	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Çözünür
Mendozit (Na. Şap Minerali)	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Çözünür
Çermijit (NH_4 'lü Şap)	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Çözünür
Alünit	$KAl_3(SO_4)_2 \cdot (OH)_6$	Çözünmez

3.1.1. Alünit mineralinden şap üretim yöntemleri

15. asırda Tolfa'da, orta büyüklükte kırılan mineral parçaları hafif kızıl dereceye kadar ısıtılıp, beyaz dumanlar çıkmaya başlayınca ısıtmaya son veriliyor ve ısıtılan cevher açık havada bir kaç ay kendi halinde bırakılıyordu. Bu zaman zarfında havanın rutubetiyle iyice ıslanan taşlar, daha sonra su ile kaynatılıp süzülürlerdi. Ele geçen berek süzütünün kristallenmesinden de şap üretiliyordu ki, bu bilinen en eski Alünitten şap üretim yöntemidir. Bu yöntemle elde edilen şap "Roma Şapı" olarak isimlendiriliyordu.

Günümüzde uygulanan Alünit mineralinden şap üretim yöntemi; kalsine edilen Alünit öğütüldükten sonra reaktörlerde sülfat asidi ile reaksiyona sokulur ve elde edilen çözelti, sıcak halde filtre preslerden süzülür. Ele geçen sıcak çözeltinin hava tüneline 35-40 °C'ye soğutulmasıyla şap kristallendirilir (Şençel ve Gülensoy, 1984).

Ülkemizde de Alünit minerallerinden şap üretimi yapılmaktadır. Uygulanan prosese göre; ham cevher kırıldıktan sonra 680-720 °C'de tablalı bir fırında kalsine edilmekte

ve daha sonra 80°C'ye soğutulmaktadır. Bu aşamada bilyalı değirmenlerde öğütülen cevher seyreltik sülfat asidiyle (%2,5'lük) 80-90 °C'de reaksiyona sokulmakta, bu suretle ele geçen çözelti hava akımı yardımıyla soğutulmakta ve potas şapı kristallendirilmektedir. Geri kalan çözelti yoğunlaştırılarak alüminyum sülfat elde edilmektedir (Gedikbey, 1985).

Eski çağlarda kumaş ve yün boyama fabrikalarında, boyayı kumaşa ve yüne tesbit edici madde ve bazı ilaçların hammaddesi olarak kullanılan şapın günümüzde yaygınlaşan diğer tüketim alanları deri, boya, özel kumaş, gıda sanayi - leri, kibrit, sabit kalem, mürekkepler, ozalit ve benzeri kağıtların, sert alçının yapımıdır.

3.2. Alüminyum Sülfat

Alüminyum sülfat, genellikle $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ formül yapısında olmakla birlikte, kristellendirilmiş olduğu çözeltilinin alüminyum derişimine bağlı olarak, kristal suyu 14 molle 18 mol arasında değişir.

Alüminyum sülfat üretiminde kullanılan hammaddeler çok değişiktir. Bu hammaddelerin başlıcaları; demiri az Boksitler ve alünitler, Lösit türü mineraller, demirsiz kil ve kaolenler ile piritli ve Alünitli şistlerdir.

Alüminyum sülfat üretiminde en çok uygulanan ve en gelişmiş yöntem boksitlerden alüminyum sülfat üretim yöntemidir ve bu yöntem "Dor Yöntemi" olarak isimlendirilir. Bu yöntemde kullanılan boksit %55'ten fazla miktarda Al_2O_3 ve %8'den daha az olacak şekilde SiO_2 ve çok az miktarlarda demir içermektedir (Williams, 1979).

Düşük kaliteli Boksit cevherlerinden "Bayer Prosesi" ile Alümina üretimi ve bundan da $Al_2(SO_4)_3$ üretimi II. Dünya Savaşı sırasında gerçekleştirilmiştir.

Alüminyum sülfat üretiminde diğer bir kaynak, alümina üretiminde bir ara ürün olan alüminyum hidroksittir.

Alüminyum sülfat suların tasfiyesinde, kağıtçılıkta, boyacılıkta önemli uygulama alanları bulmaktadır. Atık su tasfiyesinde önemli bir pıhtılaştırıcı (kagülant) olan alüminyum sülfatın, atık sudaki biyokimyasal oksijen ihtiyacını %85, bulanıklığı %63 ve suyun rengini %70 oranında giderdiği bilinmektedir. Ayrıca alüminyum sülfat konsantrasyonunun arttırılmasıyla renk ve bulanıklık giderme de artmaktadır (Gülensoy ve Şengil, 1987).

Suların tasfiyesinde kullanılan alüminyum sülfat, gerçekte kullanılması gereken miktarın çok altındadır. Sadece suların tasfiyesinde bile yeterli alüminyum sülfatın kullanılması halinde, hali hazır yurt içi üretimi bu ihtiyacı karşılamakta çok uzaktır. Bu nedenle alüminyum sülfat üretimi önemli bir konudur.

3.2.1. Alünitten alüminyum sülfat üretimi

Alüminyum sülfat üretiminde kullanılan hammaddelerden biri de Alünittir. Alünit minerali belirli bir sıcaklıkta kalsine edildikten sonra, belli bir sıcaklıktaki H_2SO_4 çözeltisi ile muamele edilir. Bu suretle K ve Al elementleri, sülfatları şeklinde çözünür duruma getirilmiş olur. Ayrıca Alünit mineralinden ara ürün olarak alümina hidrat veya alümina üretilerek buradan alüminyum sülfat üretimine geçilebilir.

Ülkemizde de Alünit mineralinden çap üretiminin yanında alüminyum sülfat üretimi de gerçekleştirilmektedir ve bu üretim Bölüm 3.1.1'de kısaca açıklanmıştır.

Alünitten alümina hidrat ($Al(OH)_3$) ve alüminyum sülfat üretim yöntemleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Kalsine Alünit seyreltik H_2SO_4 ile muamele edilerek çözüldürme yapılmakta ve çözeltiye gaz veya çözelti halindeki NH_3 ilavesiyle $Al(OH)_3$ çöktürülmektedir. Bundan da $Al_2(SO_4)_3$ üretimine geçilmektedir.

550 °C'de kavrulmuş Alünit su ile karıştırılıp 65 °C'de SO₂ ile reaksiyona sokulmakta ve Alünitin %90'ından fazlası çözümlenmektedir. Elde edilen berrak çözelti 110 °C'ye ısıtıldığında önce 5Al₂O₃.3SO₂.15H₂O yapısında bir çökelti vermesine rağmen, bu tuz daha sonra bünyesine şapı da almaktadır. Alüminyum ve potasyumu tam olarak ayırmak için çözeltilere Al₂(SO₄)₃ 'e eşdeğer miktarda (NH₄)₂SO₃ veya CaCO₃ eklenip 110 °C'ye ısıtılmakta ve bu yolla saf ve kolay filtre edilebilir 5Al₂O₃.3SO₂.15H₂O çökeleği oluşturulmaktadır. Çözeltiden K₂SO₄ ve (NH₄)₂SO₄ karışımı üretilirken, çökelti H₂SO₄ 'de çözüldüğünde ise saf Al₂(SO₄)₃ üretilmektedir.

Bu üretim yöntemlerinde, cevher genellikle belli bir sıcaklıkta kalsine edilmesinden sonra, belli bir sıcaklıktaki H₂SO₄ çözeltisi ile muamele edilir. Bu suretle K ve Al elementleri, sülfatları şeklinde çözümlenür duruma getirilmiş olur.

H₂SO₄ muamelesinden sonra silisli bir çamur ayrılmaktadır. Silisin çabuk çökmesi için genellikle bazı flokülanlar kullanılır. Silisin çöktürülerek ayrılmasından sonra K-Şapı kristallenendirilerek alınır. Şapın kristallenendirilmesinden sonra geriye kalan çözelti yoğunlaştırılarak Al₂(SO₄)₃ üretilir (Gülensoy ve Şengil, 1989).

Kalsinasyon işleminin bir başka şekilde %15'lik H₂SO₄ ile cevher karışımını bir saat müddetle 103 °C'de bir otoklavda tutmak suretiyle veya 500-620 °C'de akışkan yataklı bir fırında da gerçekleştirilebileceği belirtilmektedir. Daha sonra NaOH ilavesiyle Na-alüminat ve bundan da bilahere çöktürerek Al(OH)₃ elde edilebildiği bildirilmektedir (Vlasova and Khazano, 1971).

3.3. Potasyum Sülfat

A.B.D.'de 1910-1920 yılları arasında Alünit minerali potas kaynağı olarak geniş çapta incelenmiştir. Daha

sonraki yıllarda daha kolay işlenebilir potas tuzlarının bulunuşu bu kaynağı unutturmuştur.

Türkiye için bu mineral potas kaynağı olarak önemlidir. Zira halen ülkemizde kolay işlenebilir bir potas kaynağı bulunamadığından tüm potasyum tuzları ithal yoluyla karşılanmaktadır.

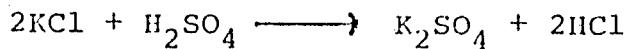
Diğer taraftan, Krüger ve Wimmer isimli araştırmacıların kaydettiğine göre, bir hektarlık araziden 40 ton pancar + yaprak elde edebilmek için lazım gelen 160 kg azot ve 180 kg fosfat gübresinin yanı sıra, 60 kg 'da potas gübresine ihtiyaç bulunmaktadır (Gülensoy, 1971).

Türkiye'de geniş çaplı şeker pancarı ekimi söz konusudur ve bu bitkinin ihtiyacına göre gereken potas miktarı oldukça fazladır. Fakat topraklarımızın potasça zengin olması nedeniyle bu ihtiyaç azalmaktadır ama zamanla artış göstereceği muhakkaktır.

Potasyum sülfat önceleri kalinitten elde edilmekteydi. Bugün ise bu amaçla daha çok Langbaynit kullanılmaktadır. Bu üretimde Langbaynit öğütülerek toz haline getirilir ve suda çözülerek üzerine konsantre potasyum klorür ilave edilir.



Potasyum sülfat ayrıca potasyum klorürün sülfürik asitle muamelesiyle de elde edilmekte ve söz konusu reaksiyon aşağıdaki şekilde cereyan etmektedir.



3.3.1. Alünitten Potas Gübresi Üretim Yöntemleri

Türkiye için Alünit minerali önemli bir potas kaynağıdır. Alünit mineralinin içerisindeki K_2O miktarı teorik

olarak %11,4'tür. Bununla beraber mineral içine dağılmış olarak bulunan %50 konsantrasyonlara varan silisin varlığından dolayı K_2O oranı oldukça düşmektedir.

Alünit mineralinde potas gübresi üretimi üzerine bir çok çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda potas gübresi ve karışık gübreler üretimi gerçekleştirilmiştir.

Davit Cains, Avustralya'daki Campion gölünün yataklarındaki Alünit cevherinden önce öğütme ve sonra $850^{\circ}C$ 'de kalsinasyon ve bu kalsine kütlelenin doymamış sıcak potasyum tuzu çözeltisi ile ekstraksiyonuyla %60 K_2SO_4 içeren bir gübre elde etmiştir (Cairns, 1948 ; Gülensoy'dan, 1971).

Çin'de yapılan çalışmalar neticesinde, kızdırılmış Alünitin NH_4OH ile ekstrakte edilmesinden karışık bir $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ gübresinin elde edilebileceği gösterilmiştir.

Nagai ve Harada'nın çalışmasında, %7-11 K_2O ihtiva eden Alünit cevherlerinden $CaCO_3$ ile $900^{\circ}C$ 'de kalsinasyonla elde edilen ürünün su ile ekstraksiyonuyla K_2SO_4 çekildikten sonra, süzüntü NH_3 ile doyurulmaktadır. Bu şekilde %8,6-9,7 K_2O ve %18-22 azot ihtiva eden bir gübre elde edilmektedir (Nagai and Harada, 1953 ; Gülensoy'dan, 1971).

SSCB'de Alünit KCl karışımının nispeten daha düşük sıcaklıklarda yapılan kalsinasyondan, kolaylıkla K_2SO_4 -KCl karışık gübresi elde edilebilmektedir.

Alünitlerden asit borik eritişiyile K_2SO_4 eldesi gerçekleştirilmiştir.

Hüseyin Gülensoy tarafından Türk Alünitlerinin $950^{\circ}C$ 'de kalsinasyonu sonucunda su ile ekstraksiyonla K_2SO_4 elde edilmiştir.

Bir başka çalışmada; Alünit cevheri $500-650^{\circ}C$ 'de 6 saat süreyle kalsine edildikten sonra %5-12'lik NH_3 çözeltisi ile yaklaşık $100^{\circ}C$ 'de 2 saat muamele edilir. Böylece SO_3 'ün %94'ten fazlası ekstrakte edilmiş ve K_2SO_4 ile $(NH_4)_2SO_4$ elde edilmiş olur (Bakhteev, et al , 1972).

Cevher, NaCl ve KCl mevcudiyetinde 590°C civarında kalsine edilir ve sıcak su ile muamele edilerek K_2SO_4 çözeltiye alınır. Daha sonra çözeltiden K_2SO_4 kristallendirilerek kazanılır.

Ülkemizde $\%2,6-4,2$ K_2O içerikli 37 milyon tondan fazla Alünit minerali mevcuttur ve bu mineralden K_2SO_4 eldesi gerçekleştirilerek ülkemizin potas gübresi ihtiyacınının bir kısmı karşılanabilir.

3.4. Alümina

Alüminyum üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılan alümina genellikle boksit türü minerallerden elde edilmektedir. Günümüzde alüminanın $\%90$ 'ından fazlası boksit tipi cevherden üretilmektedir. Üretilen Alüminanın büyük çoğunluğu metalik alüminyum eldesinde kullanılmaktadır. Bir ton alüminyum üretmek için yaklaşık iki ton alümina gereklidir.

Alümina içeren mineraller Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Boksit Al_2O_3 bakımından zengindir ve bileşimi ikili hidratınkine yaklaşıktır. Fakat böyle bir mineralin mevcudiyeti tesbit edilemediğinden bunun diaspor ve Böhmit gibi monohidratların ve Gibsitt gibi trihidratların bir karışımı olduğu neticesine varılmıştır.

Doğal, kristal halinde alümina içeren Korendon elmas-tan sonra en sert mineraldir ve sertlik derecesi 9 mohs dolayındadır. Doğada kendiliğinden oluşan saf alümina olan korendon renksizdir.

Alüminanın ticari şekli $\%0,5$ oranında safsızlık içeren beyaz, toz halinde bir maddedir. Suda çözülmeyen alüminyum oksit, asitlerde alüminyum tuzlarını, bazlarda alüminatları oluşturarak çözünür.

Çizelge 3.2. Alümina üretiminde kullanılan mineraller

Sıra No	Mineralin Adı	Kimyasal Formülü
1	Korendon	Al_2O_3
2	Böhmit	$Al_2O_3 \cdot H_2O$
3	Diaspor	$\beta-Al_2O_3 \cdot H_2O$
4	Gibsitt	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
5	Bayerit	$\beta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
6	Zımparataşı	$Fe_3O_4 \cdot Fe_2O_3 \cdot nAl_2O_3$
7	Feldspat	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
8	Kaolin	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
9	Kriyolit	Na_3AlF_6
10	Alünit	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
11	Spinel	$MgO \cdot Al_2O_3$
12	Garnet	$CaAl_2 \cdot (SiO_4)_3$
13	Turkuaz	$Al_2(OH)_3PO_4 \cdot H_2O$
14	Alünogenit	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
15	Alüminit	$Al_2(OH)_4SO_4 \cdot 7H_2O$
16	Kalinit	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
17	Mendozit	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Alüminyum oksitinin iki kristal türü vardır. Alfa ve Gama alüminyum oksitler. Alüminyum hidroksitinin 700-800°C'ye kadar olan kalsinasyon yoluyla $\gamma-Al_2O_3$ elde edilir. $\gamma-Al_2O_3$ reaksiyona karşı isteklidir.

Normalde alüminyum hidroksitinin 1000°C'nin üzerindeki kalsinasyonu ile $\alpha-Al_2O_3$ elde edilir ve bu tür kimyasal reaksiyonlara karşı, $\gamma-Al_2O_3$ 'e göre inerttir. Gama alüminyumun Alfaya dönüşümü 850°C'den itibaren başlar (Kirk Othmer).

%52,9 alüminyum, %47,1 oksijen içeren alüminanın fiziksel özellikleri şu şekilde sıralanabilir (20°C'de) ;

Erime Noktası	: 2015 - 2050 °C
Teorik Yoğunluğu	: 3,97 g./cm ³
Sertliği	: 9 mohs
Ergime Isısı	: 5100 - 6000 cal/g.-mol
Termal İletkenlik	: 0,007 cal/cm.°C.s

Doğal Alümina olan Korendon aşındırma amaçlı olarak kullanılmaktadır.

Ticari olarak Boksitten üretilen Alüminanın %90'ı ise alüminyum metali üretiminde kullanılmaktadır. Geri kalan kısmı ise aşındırıcılar, seramikler, refrakterler, pigmentler, katalizör taşıyıcılarda kullanılmaktadır.

Boksitten ve diğer alümina içeren cevherlerden alümina üretim yöntemlerini başlıca beş grupta toplamak mümkündür. (Bor ve Addemir, 1985):

a) Bazik Metodlar

1. Bayer metodu
2. Spekaniye metodu
3. Kombine metodu

b) Asidik Metotlar

1. Sülfürik asit prosesi
2. Amonyum bisülfat prosesi
3. Nitrik asit prosesi

c) Elektrotermik Metotlar

1. Sarpck prosesi
2. Haglund prosesi
3. Hall prosesi

d) İndirgeme Prosesleri

1. Pederson prosesi

2. Baryum prosesi

e) Kavurma Metodları

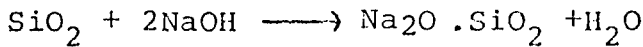
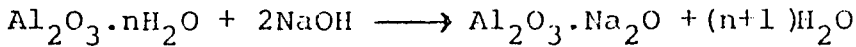
1. Kireç-soda prosesi
2. Sodyum sulfat-soda prosesi

Günümüzde yaygın olarak kullanılan üretim bazik metodlardan Bayer metodudur.

Bayer Metodu

Alüminanın günümüzde %90'dan fazlası boksit tipi cevherlerden Bayer metodu ile üretilmektedir.

Bu proseste, alüminyum oksihidratları ihtiva eden cevher otoklavlarda belli bir süre yüksek sıcaklık ve basınçta NaOH ile reaksiyona girerek alüminyum oksihidratlarının Na alüminatlar halinde çözeltiye geçmesi sağlanmaktadır. Katı fazda NaOH çözeltisinden etkilenmeyen demir oksitler ile SiO₂ bulunmaktadır. Cevherdeki silisin bir kısmı NaOH ile reaksiyona girebilmektedir. Bu nedenle boksit cevherlerinde SiO₂'nin düşük olması gerekmektedir ve uygulamada SiO₂ içeriğinin en fazla %7 değerinde olması istenmektedir.



Otoklavdan elde edilen sodyum alüminatlı çözeltiden kırmızı çamur ve diğer safsızlıkların ayrılması için, karışım dinlendirilir ve sonra süzülür. Çözelti tanklara alınır, soğutulur ve sodyum alüminatın hidrolizi sonucunda Al(OH)₃ çöktürülür. Hidroliz sonucu alüminyum hidroksitin çökmesi için çözeltiye dışarıdan alümina hidrat aşısı yapılır. Buharlaştırma işleminden sonra Alümintrihidrat kristallendirilerek ayrılır.

Boksitten alümina üretiminde yaygın şekilde kullanılan Bayer Prosesinden elde edilen ticari ürünler şunlardır;

- a) Alümina hidrat (Alüminyum Hidroksit)
- b) Aktif alümina
- c) Kalsine alümina
- d) Tabular alümina
- e) Erimiş alümina

a) Alümina Hidrat

Bayer prosesinden elde edilen ve kullanılabilen ilk üründür. Sülfürik asi ile çok saf alüminyum sülfat üretimi yapılır ve bu ürün yüksek kaliteli kağıtlarda reçinenin tespitinde, vernik, boya maddesi ve mürekkep sanayiinde kullanılmaktadır.

b) Aktif Alümina

Aktif Alümina, alümina hidratın kalsinesi ve içine takriben %6 bünye suyu bırakılmasıyla üretilir. Alümina hidrat yüksek sıcaklıklarda kalsine edilerek aktifleştirilir.

Aktif alümina gözenekli bir yapıya sahiptir, bu nedenle gazların, sıvıların kurutulmasında kullanılır. Kurutma esnasında alüminanın kuru ağırlığının %15'i kadar nemin uzaklaştırılması sağlanır.

c) Kalsine Alümina

Kalsine alümina %96 Al_2O_3 ve %4 adsorbe su, Na, Fe oksitleri içerir. Soda içeriği değiştirilerek çeşitli tiplerde kalsine alümina üretimi gerçekleştirilebilir.

Kalsine Alüminanın 4 büyük kullanım alanı vardır.

Bunlar;

1. Erimiş alümina üretimi
2. Yüksek alüminalı seramik üretimi

3. Refrakterler

4. Yalnız başına veya katkı maddesi olarak, patlatma tozu olarak.

d) Tabular Alümina

Alüminanın erime noktasının hemen altındaki sıcaklıklardaki kalsinasyonu ile koronden'a dönüşen alüminadır.

Bu alümina elektrik izolatörleri ve refrakter seramikleri üretiminde kullanılırken granül veya toz haline getirilir. Plastiklerde dolgu maddesi olarak kullanılır. Ayrıca reaktör ve katalizör yataklarında da kullanılmaktadır.

e) Erimiş Alümina

Kalsine boksit'in elektrik fırınında eritilmesinden elde edilmektedir.

En çok kullanım alanı abrasif sanayiidir. Silisyum karbür ile erimiş alümina bugün kullanılmakta olan en önemli abrasiflerdir.

Alümina, oksit tipi seramiklerde çok yaygın kullanılır. Çünkü alümina oldukça ekonomik ve mekanik özellikleri çoğu oksitlerden daha iyidir. Alümina seramikler daha sert ve dayanıklı oksitlerdir ve hava, su buharı, ve SO₂ atmosferinden etkilenmezler. Kimyasal olarak geniş değişimlere dirençleri fazladır, ayrıca elektriksel mukavemeti de yüksektir. Bununla beraber, 2050°C dolayında erime noktasıyla erimeye karşı direnci nispeten düşüktür.

Yüksek sertlikli alüminalar roket uygulamalarında, kimya sanayiinde ve elektrik izolatörlerinde geniş kullanım alanına sahiptir. Pompa dalicılarında, kanal astarlamada, kalıplarda ve millerin yatak kısımlarında aşınmaya direnç göstermeye uygun seramikler olarak da kullanılabilir.

Kalsine alümina küçük porozite ve çekme payı ile yüksek temperatürlerde belirli bir elektriksel dirence ve sertliğe sahiptirler. Bunlar cam yapımında refrakter seramiklerde kullanılırlar.

3.4.1. Alünitten alümina üretimi

Yeterli boksit rezervlerine sahip olmayan bazı ülkelerde, alümina üretiminde Alünit cevheri de kullanılmaktadır. Bu maksatla kullanılacak cevherin Alünit yüzdesi yeterli olmalıdır. Aksi halde, flotasyonla zengileştirme yapılır.

Alünit cevherinden alümina üretiminde, cevher 600-650 °C'de kalsine edildikten sonra asidik çözüdüürmelerle önce alüminyum tuzu ve bunun kalsinasyonu da alümina elde edilir. Kalsine cevherin bazik çözüdüürülmesiyle ele geçen alüminat çözeltilisinden Bayer prosesinde olduğu gibi alümina elde edilir.

Ayrıca, Alünit + KCl veya Alünit + Klorür tuzları karışımının 600-700 °C'lerdeki kalsinasyonundan sonra, asidik çözüdüürmeyle önce alüminyum tuzu ve bu tuzun kalsinasyonu da alümina elde edilir. Verilen bu metodların dışında; indirgen atmosferde indirgeme, alkali metal sülfürleriyle eritiş gibi bazı metodlarla da, Alünit cevherinden alümina üretimi yapılabilmektedir.

Metalik alüminyum eldesinde kullanılabilen alümina üretimi için, Alünit cevherinin tenör durumu üretime uygun bir değerde olmalıdır. Aksi taktirde flotasyonla zenginleştirme cihetine gidilmelidir.

Alünit mineralinden Al_2O_3 ve diğer maddelerin üretimi için kullanılan üretim şekilleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Gülensoy ve Şengil, 1989):

1. Asidik çözüdüürleştirme
2. Bazik çözüdüürleştirme
3. İndirgen atmosferde dekompozisyon
4. Alkali metal sülfürleri ile eritiş
5. Kömür ile eritiş
6. NaCl ve KCl ile kalsinasyon
7. Muhtelif metodlar

3.5. Kalsine Alünit

Kalsine edilmiş Alünit cevherinden gübre, çimento, seramik sanayiinde ve koagülant olarak faydalanılır.

3.5.1. Gübre olarak kullanım

Ticari gübrelerin üçüncü grubuna giren potasyumlu gübreler, isimlerinden de anlaşılacağı gibi, bünyelerinde bitki besin maddelerinden potasyumu içerirler. Bu gübrelerdeki potasyum tarım kadar endüstri için de önemli bir elementtir.

Bitkiler yaşamları ve büyümeleri için bazı gıda maddelerine muhtaçtır ve bunları tabiatıyla topraktan temin ederler. Bu hususta yapılan deneyler, bitkilerin en çok azotlu, fosforlu, potasyumlu ve magnezyumlu maddelerden faydalandığını göstermiştir. Gerçekten çeşitli tarım ürünlerinin, hektar başına ihtiyaç gösterdikleri ortalama azot, P_2O_5 , K_2O ve MgO miktarları kg cinsinden Çizelge 3'3'de verilmiştir.(

Çizelge 3.3. Çeşitli bitkilerin gübre ihtiyaçları(Terem,1977).

Ürünler	Azot	P_2O_5	K_2O	MgO
Tahıllar	50	21	41	6-10
Fasulye, Mercimek	71	19	33	-
Patates, Yer elması	105	39	117	12-15
Pancar	103	47	213	60
Çimen	146	391	34	15-20

İşletmeye elverişli bir toprağın faydalanabilen tabakalarının hektar başına ortalama 4.000 kg azot, 4.000 kg P_2O_5 ve 8.000 kg K_2O içerdiği dikkate alınırsa, yoğun bir tarımsal faaliyetin topraktaki bu besleyici unsurları kısa zamanda kolayca tüketeyeceği kolayca anlaşılır. Dolayısıyla

bu faaliyetlerin aynı yoğunlukta devamı için, kaybolan elementlerin sürekli olarak yenilenmesi lazımdır. Bu tükenen unsurların kaybını giderecek azotlu, potasyumlu ve fosforlu maddelere gübre adı verilir. Amonyaklı ve potasyumlu gübreler, ancak alkali reaksiyonlu topraklarda tam bir surette netice verir, yani birçok tarımsal işletmelerde bu tip gübrelerin tesiri kireç ilavesi ile sağlanır.

Potasyumlu gübrelerin kullanımlarında ilk olarak bu gübrelerin verilecekleri toprakların potasyum isteklerinin bilinmesi gerekir. Öte yandan toprağın potasyum ihtiyacı yanında mevcut şartlarda yetiştirilecek bitkilerin potasyum isteklerinin bilinmesi de, yine potasyumlu gübrelerle başarılı bir gübrelemenin uygulanması bakımından zorunludur.

Kullanılacak potasyumlu gübre çeşidinin doğru olarak seçilmesi de gübrelemede dikkate alınması gerekli olan önemli bir faktördür.

Kumlu topraklar genellikle potasyumca fakir minerallerden meydana gelirler. Bu nedenle bu topraklar üzerinde yetiştirilecek bitkilerden fazla ürün almak için, öncelikle bunların potasyum ihtiyaçları karşılanması gerekir.

Bitkilere göre ise, genellikle kök bitkileri yetiştirildikleri toprağın tipine göre değişmekle beraber, azotlu gübrelerden daha çok fosforlu ve potasyumlu gübrelere ihtiyaç gösterirler. Şeker pancarı, patates, tütün, domates, pamuk ve ayçiçeği gibi bitkilerin potasyum ihtiyaçları fazladır, tahılların potasyum ihtiyaçları ise azdır.

Ülkemizde de potasyumlu gübrelere ihtiyaç duyan bitkilerin üretimi oldukça yaygındır ve bu nedenle bu ihtiyacı karşılamak için potasyumlu gübreler ithal edilmektedir.

Potasyum gübre açığımızı kapatabilmek için, elimizde bulunan Alünit cevherlerinden yararlanılması, hem bu sahadaki açığı kısmen kapatır, hem de Alünitlerimizin daha ekonomik bir şekilde değerlendirilmesine imkan verir.

Alünit cevherinden potasyumlu gübre üretiminde iki

şekilde yararlanılmaktadır.

1) Yüksek sıcaklıkta kalsine edilen cevher, sıcak su özütlemesiyle çözündürülerek, yapısındaki potasyum sülfat çözeltiye alınır. Bu çözeltiden potasyum sülfat kristallendirilir (Gülensoy, 1971).

2) Alünit cevheri, stokiometrik oranda potasyum klorür ile karıştırılıp, 600-700 °C'de kalsine edilir, ele geçen kalsine ürünün sıcak su özütlenmesiyle, cevher yapısındaki bütün sülfat potasyum sülfat halinde çözeltiye çekilir. Bu çözeltiden potasyum sülfat kristallendirilir. Bu uygulamanın iki türlü yararı vardır. Birincisi, cevher yapısındaki potasyumu kazanmak, ikincisi, bazı bitkiler için zararlı olabilen klorür iyonu içeren potasyum klorür gübresi, zararsız potasyum sülfat gübresine dönüştürülmüş olur (Williams, 1979).

Ayrıca, Alünit cevheri öğütüldükten ve kalsine edildikten sonra direkt olarak veya azot ihtiva eden asitlerle muamele edildikten sonra toprağa verilebilir (Bognar, 1941).

700°C üzerinde kalsine edilen Alünit cevheri sulu sülfat asidi ile muamele edildikten sonra fosfat kayası ilavesi ile uygun bir gübre karışımı elde edilebilir (Keihichi and Tetsunosuke, 1949).

3.5.2. Çimento üretiminde kullanımı

Alünit mineralinin çimento üretiminde kullanılabilmesi üzerine birçok çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

Alünit cevherinin çimento sanayiinde kullanılışı şöyle gruplandırılabilir (Gülensoy ve Şengil, 1988):

1. Direkt bağlayıcı özelliği
2. Çimento üretiminde kullanılması
3. Üretilmiş çimentoya katılması

Alünite CaO , CaCO_3 veya Ca(OH)_2 katıldıktan sonra, karışım 900°C 'de kalsine edilir ve su ileve edilip NH_3 ve CO_2 gazı gönderilirse, süzüntüden (K-NH_4) gübresi, kalıntıdan da $1300-1400^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon ile alümina çimentosu elde edilebilmektedir.

Alünit cevherinin çimento üretiminde kullanılması çalışmalarında alünit ile hazırlanan çimentolar şöyle sıralanabilir.

1- Alünit-Kireç Taşı Çimentoları

Bu çimentolar, Alünit cevherinin kireç taşı ile öğütülüp, 1100°C 'de kızdırılmasından elde edilir. Bunların priz müddetleri normal portland çimentosundan daha kısa olmaktadır.

Sinterlenmiş böyle bir Alünit çimentosu bileşimi ise,

% 12,3	SiO_2	% 17,2	SO_3
% 16,7	Al_2O_3	% 2	Fe_2O_3
% 45,8	CaO	% 1,3	Alkaliler
		% 4,5	Kızdırma kaybı

şeklinde bulunmuştur. Bu çimentolarda hızlı sertleşme 5 dakikada başlar. 10-15 dakika sonra sona erer.

2- Alünit - Dolomit Çimentoları

Değişik oranlarda Alünit - Dolomit karışımlarının $900-1100^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu sonucunda, karışma oranına bağlı olarak değişik çimentolar elde edilir. Bu çimentolar hızlı sertleşme ve yüksek mukavemet özelliklerine sahiptirler.

Bu çimentolarda, krom-magnezit agrega kullanılarak yapılan betonlar 1700°C 'den daha yukarı sıcaklıklarda kullanılabilir.

3- Alünit - Jibs Çimentoları

% 10 kalsine edilmiş Alünit cevheri ile % 90 anhidrit-ten yapılan çimentolarda, Alünit hızlandırıcı rol oynar. Bu çimentolardan iyi sonuç alabilmek için anhidrit 750°C'de, Alünit 820°C'de kalsine edilmelidir.

Portland çimentosuna Alünitin ilavesi ile özelliklerinde olumlu değişmeler olduğu araştırmacılar tarafından tesbit edilmiştir. Alünit katılmış portland çimentosunun priz ve sertleşme süresi kısalmır.

600-700 °C civarında kalsine edilmiş Alünit cevheri, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ şeklinde suda çözünebilir duruma geçer. Bilindiği gibi bu bileşimdeki sülfat tuzu katkıları çimentonun sertleşmesini hızlandırır. Kalsine Alünit bu komponentleri ihtiva ettiğinden, çimentoya %1,5 oranında katılırsa kısa sürede sertleşen çimento elde edilir.

3.5.3. Kaogülant olarak kullanımı

Gerek Alünitten elde edilen alüminyum sülfat ve gerekse kalsine Alünit ürünleri, özellikle atık sularda, pıhtılaştırıcı olarak kullanılmaktadır.

Ayhan Şengil tarafından yapılan çalışmada, Alünit mineralinin, kalsine edildikten sonra sülfat esidi ile reaksiyona sokulduğunda ele geçen ürünün pıhtılaştırıcı bir madde olarak kullanılabileceğini tesbit etmiştir (Şengil, 1983).

Gerek kalsine Alünit ve gerekse silisli süspansiyonun alüminyum sülfat ile benzer özelliklere sahip pıhtılaştırıcılar olduğu belirlenmiştir. Kalsine Alünitin alüminyum sülfata göre özgül direnç değerleri daha az olan yumaklar verdiği gözlenmiştir. Bu sonuca göre, kalsine Alünitin alüminyum sülfattan daha etkin bir pıhtılaştırıcı olduğu söylenebilirse de, bünyesindeki $Al_2(SO_4)_3$ 'ün tamamının kullanılmaması nedeniyle ekonomik açıdan kalsine Alünitin

pratik bir değerinin olmadığı anlaşılmaktadır (Şengil vd., 1987).

3.5.4. Refrakter yapımında kullanımı

Alünit minerali iğerdiği Al_2O_3 nedeniyle seramik sanayiinde de kullanılabilir. Alünit minerali iğerdiği Al_2O_3 nedeniyle seramik sanayiinde de kullanılabilir.

Refrakter tuğlalarda Al_2O_3 'ün % 46'dan yüksek olması çeşitli üstünlükler sağlamaktadır.

Maksimum % 20 Alünit ihtiva eden kil karışımlarından refrakter maddeler üretilebilmektedir. Alünit ihtiva eden refrakter maddelerin özelliklerinin olumlu yönde geliştiği gözlenmiştir.

Alünit cevheri $900^{\circ}C$ 'de kalsine edilir ve çözünebilir sülfatlar uzaklaştırılır. Çözünmeyen kısım bir saat süreyle $1600^{\circ}C$ 'de ısıtılır. Cevher $900^{\circ}C$ 'de ısıtılınca SO_2-SO_3 karışımı tamamen uzaklaştırılmış olur. $1600^{\circ}C$ 'de ısıtma sonucunda da genellikle mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) oluşur. SiO_2 'si daha az olan kalıntılardan ise $\alpha-Al_2O_3$ meydana gelmektedir.

Alünit cevheri $900^{\circ}C$ 'ye ısıtılırsa ve bu sıcaklıktan $1320-1380^{\circ}C$ 'ye 30 dakikada çıkarılırsa, $K_2O \cdot 12Al_2O_3$ ile $\alpha-Al_2O_3$ yapısı meydana gelmektedir. Bu şekilde kalsine edilen Alünit genişleme özelliği kazanır. Yoğunluğu $0,40-0,60 \text{ g./cm}^3$ olan bu ürün $60,75 \text{ kg/cm}^2$ gibi yüksek bir mekanik mukavemete sahiptir. Bu ürün yüksek sıcaklığa da dayanıklı olduğundan refrakter malzeme olarak da kullanılır (Abduganiev et al., 1969 ; Gülensoy ve Şengil'den, 1988).

Kalsinasyon, yaş öğütme ve su ile yıkama işleminde sonra Alünit cevherine % 3 Fe_2O_3 ve %1-1,5 MnO_2 ilave edilirse mullit, $1350-1400^{\circ}C$ 'de teşekkül eder. TiO_2 ilave edildiği taktirde, mullit teşekkül sıcaklığı artar. CaF_2 ilavesinde ise mullit $1350^{\circ}C$ 'de meydana gelir.

Kalsine Alünit cevherinin seramik sanayiinde ve özellikle refrakter madde yapımında kullanımını üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır.ve bu çalışmaları literatürlerde bulmak mümkündür.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Şaphane bölgesi Alünitlerinin KCl, NaCl ve KF tuzları ile karışımlarının 500, 550, 600, , 850, 900°C'lerdeki termal bozundurma reaksiyonları incelenmiş ve karışımların bu değişik sıcaklardaki termal bozunma ürünleri ve verimleri araştırılmıştır.

Karışımların hazırlanmasında, 5,00'er gram Alünit numunesi tartılmış ve herbir çalışma için ayrı ayrı 2,00 g KCl, 1,50 g NaCl ve 2,00 g KF ilave edilerek porselen bir kapsül içinde muntazam bir şekilde karıştırılmasına dikkat edilmiştir.

Karışımların termal bozunma ürünleri, sıcakta (90-100°C) suda çözülerek, oluşan K_2SO_4 suya çekilmiş ve geride katı halde $Al_2O_3 + SiO_2$ karışımı kazanılmıştır. Böylece, Alünit yapısındaki sülfat iyonlarının, potasyum sülfat halinde yapıdan uzaklaştırılmasında termal bozundurma sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.

Çözündürme sonucu elde edilen karışım mavi band süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntü ve yıkama suları 250 ml'ye tamamlanmıştır. Bu numunelerden alınan fraksiyonlarda SO_3 ve Al_2O_3 tayinleri yapılmıştır. Filtre kağıdında kazanılan katı karışım 110°C'de kurutularak HCl'de çözülmüş ve bu suretle elde edilen süzüntü özeltisinde de Al_2O_3 ve SO_3 tayinleri yapılmıştır.

4.1. Alünit Cevherinin Temini ve Çalışmalar İçin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan Alünit cevheri, DOSTEL Alüminyum Sülfat A.Ş.'nin Şaphane'deki fabrikasının kalsinasyon fırını girişinden alınmıştır. Fırın girişi -20.000 mm boyutundaki cevher, sırasıyla çeneli kırıcı ve bilyalı

değirmenlerde -0,149 mm (100 mesh) tane boyutuna düşürülmüştür. Çalışmalarda -0,149 mm tane boyutundaki cevher kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan -0,149 mm tane boyutundaki Alünit cevherinin elek analizi çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Şaphane Bölgesi -0,149 mm tane boyutundaki Alünit cevherinin elek analizi.

Tane Boyutu (mm)	Elek Üstü %	Kümülatif Elek Üstü %	Kümülatif Elek Altı %
+0,125	11,27	11,27	100,00
-0,125+0,088	15,48	26,75	88,72
-0,088+0,074	4,72	31,47	73,25
-0,074+0,053	8,28	39,75	68,53
-0,053	60,25	100,00	60,25

4.2. Alünit Cevherinin Kimyasal Analizi

-0,149 mm tane boyutuna öğütülmüş olan cevherden alınan 1,000 g 'lık tartımlar, karbonat eretişiyle çözünürleştirilerek, sulu çözeltide klasik yöntemlerle Al_2O_3 , SiO_2 , SO_3 , K_2O tayinleri yapılmıştır.

4.2.1. Analiz yöntemi

-0,149 mm tane boyutundaki cevherden alınan kantitatif üç tartım, su buharı çıkışına imkan veren, çalışma sıcaklığında sabit tartıma getirilmiş olan kapaklı üç porselen krozede, $600^{\circ}C$ 'de sabit tartıma ulaşınca kadar (5 saat süreyle) ısıtılmıştır. Numuneler bir desikatörde soğutulup tartılarak meydana gelen ağırlık azalması yapı suyu olarak tesbit edilmiştir.

Karbonat eritişiyle çözünür hale getirilen analiz

numunesi çözeltileri, bir balonjojede 250 ml'ye tamamlanıp, bu ana çözeltiden alınan fraksiyonlarda gravimetrik yöntemle SO_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 tayinleri, alev fotometresi ile de K_2O tayini yapılmıştır.

4.2.2. Analiz sonuçları

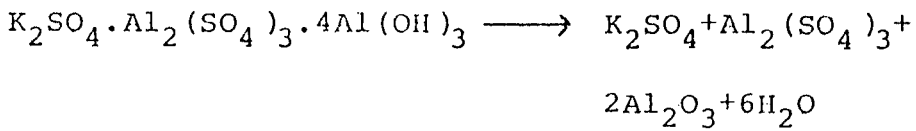
Her bir komponent için, en az üç numuneyle gerçekleştirilen bir seri analizlerin sonucu olarak belirlenen cevher bileşimi aşağıda verilmiştir.

Bileşen	%
H_2O	8,20
SiO_2	44,00
SO_3	20,00
Al_2O_3	23,00
K_2O	4,00
Fe_2O_3	0,80

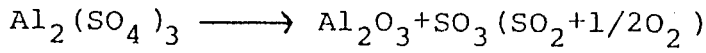
4.3. Şaphane Bölgesi Alünitlerinin Termal Bozunması

Şaphane bölgesi Alünitleriyle $1250^{\circ}C$ 'ye kadar yapılan termal bozunma çalışmalarında 470-620, 730-850 ve 1100-1200 $^{\circ}C$ 'ler arasında üç önemli bozunmanın olduğu, klasik ağırlık azalmaları ve DTA çalışmalarıyla tesbit edilmiştir. Bu bozunmalara ait reaksiyonlar sırasıyla şöyledir:

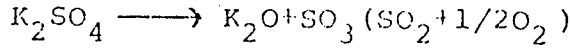
470-620 $^{\circ}C$ 'de yapı suyunun dehidratasyonu,



730-850 °C'de $Al_2(SO_4)_3$ bozunması,



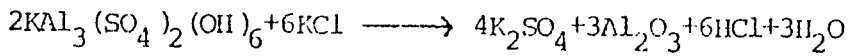
ve nihayet, 1100-1200 °C'de K_2SO_4 bozunması



Şekil 4.1'de bu bozunmalara ait endotermik pikler Şaphane Alünitinin DTA eğrisinde açıkça görülmektedir. 470-620 °C'ler arasındaki birinci endotermik pik yapı suyunun dehidratasyonuna, 730-850 °C'ler arasındaki ikinci endotermik pik alüminyum sülfat bozunmasına ve 1100-1200 °C'ler arasındaki üçüncü endotermik pik de potasyum sülfatın bozunmasına ait piklerdir.

4.4. Alünit-KCl Karışımının Termal Bozunması

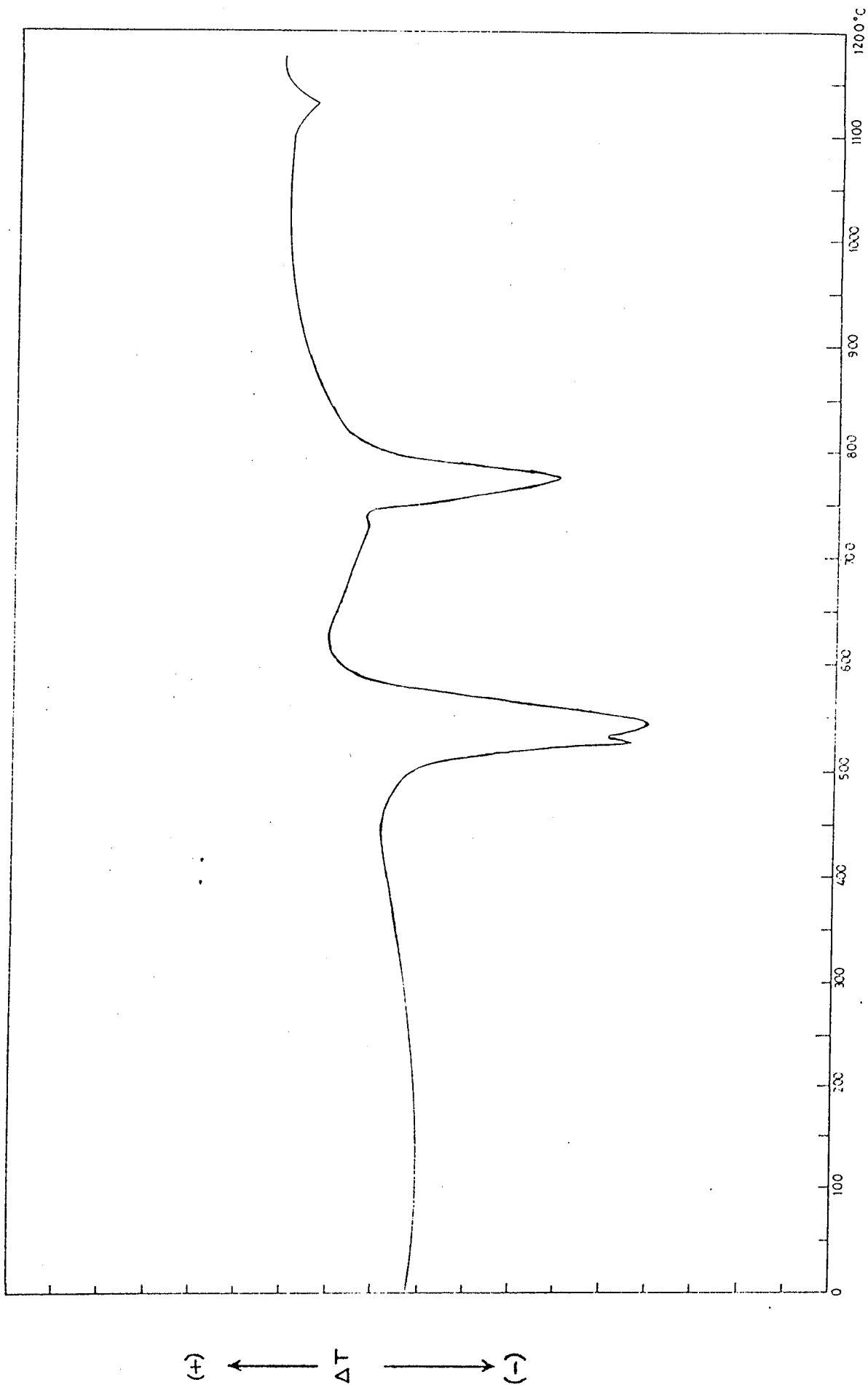
Termal bozundurma çalışmalarında, %30 KCl içeren Alünit-KCl karışımları,



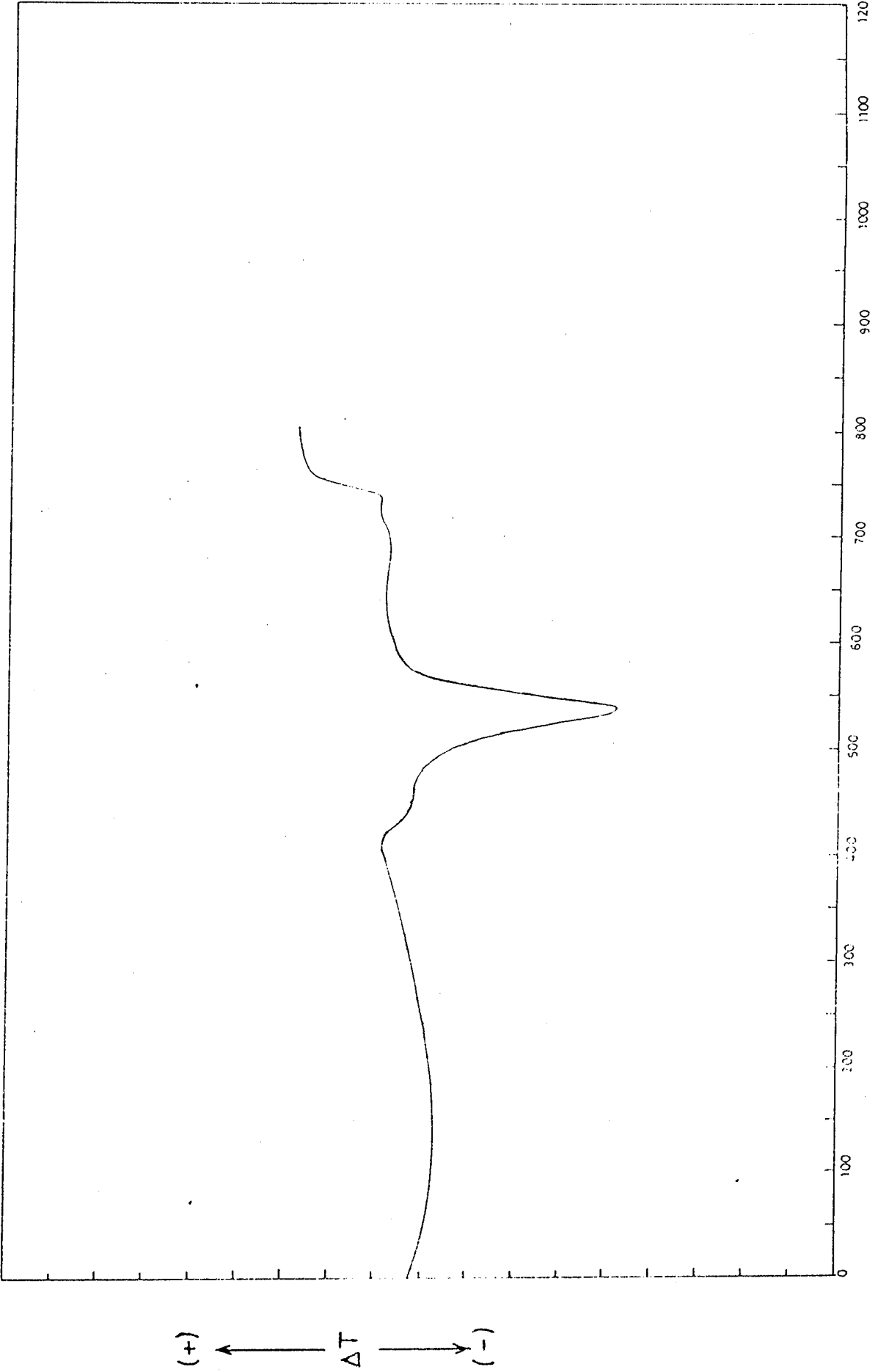
reaksiyonu gereğince 500 °C'indeki üzerindeki sıcaklıklardan termal bozundurmaya uğratılmıştır. Bozundurma sıcaklığına bağlı olarak, değişik reaksiyon verimlerinde HCl ve H₂O gaz fazında uzaklaşırken, cevher yapısındaki sülfat potasyum sülfat haline geçmektedir.

Nitekim 730-850 °C'ler arasında, cevher yapısında bulunan alüminyum sulfatın bozunmasına ait endotermik pik, söz konusu sıcaklıklar arasında tamamen ortadan kalkmaktadır (Şekil 4.2).

Alünit-KCl karışımlarında 500-900 °C'ler arasındaki termal bozundurma reaksiyonlarında, Alünit yapısındaki



Şekil 4.1 Şaphane bölgesi Alünitlerinin DTA eğrisi.



Şekil 4.2 Alünit-KCl karışımının DTA eğrisi.

bütün sülfatın, potasyum sulfat haline geçtiği, termal bozundurma ürünlerinin suda çözündürülmesi ile ele geçen çözeltilerdeki sülfat miktarlarının tayinleriyle de doğrulanmıştır (Çizelge 4.6).

4.4.1. Alünit KCl karışımlarının termal bozundurulmasında optimum koşulların belirlenmesi

Alünit-KCl karışımları termal bozundurulma ürünlerinin, optimum çalışma koşullarına belirlemek maksadıyla reaksiyon süresi, çözme süresi ve çözücü miktarının belirlenmesi için bir seri çalışmalar yapılmıştır.

4.4.1.1. Alünit-KCl karışımının termal bozundurma reaksiyon süresinin belirlenmesi

Alünit-KCl karışımları bir porselen kapsülde, -0,149 mm tane boyutunda homojen bir şekilde karıştırılıp, her bir karışım fırın çalışma sıcaklığına ulaştıktan sonra 30,45,60, 75 ve 90 dakika sürelerle bir elektrikli fırında tutulmuş, bu suretle elde edilen ürünlerde verim tesbiti çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Reaksiyon verimine termal bozundurma-süresinin etkisi

Süre (dk)	650°C'de Çözeltiye geçen		700°C'de Çözeltiye geçen		900°C'de Çözeltiye geçen	
	% SO ₃	% Al ₂ O ₃	% SO ₃	% Al ₂ O ₃	% SO ₃	% Al ₂ O ₃
30	72,3	3,8	79,3	4,6	81,9	2,48
45	75,3	3,8	81,7	4,6	82,2	1,4
60	74,3	1,0	90,0	4,0	83,0	0
75	80,5	1,6	90,0	2,4		
90	85,0	1,6	92,8	2,2		

4.4.1.2. Çözücü miktarının belirlenmesi

Alünit-KCl karışımlarının termal bozundurma ürünleri, ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcıda, çözelti kaynama sıcaklığında (90-100 °C) bir geri soğutucu altında, 50 ve 100 ml suda çözülerek, yüksek verimli çözmede etkili çözücü miktarı belirlenmiştir. Elde edilen çözeltinin aşırı seyreltik olacağı ve ısıtma, süzme işlemlerinde doğuracağı mali güçlükler göz önüne alınarak, daha büyük çözücü hacimlerinde çalışılmamıştır.

Çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Termal bozundurma ürünleri için uygun çözücü hacmi

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	50 ml Çözücü		100 ml Çözücü	
	Çözeltiye Geçen % SO ₃	Çözeltiye Geçen % Al ₂ O ₃	Çözeltiye Geçen % SO ₃	Çözeltiye Geçen % Al ₂ O ₃
600	61,5	2,7	76,0	5,26
650	75,0	3,8	81,9	5,8
700	81,0	3,1	87,5	4,2
750	80,6	2,7	81,8	3,5
800	83,6	2,7	82,7	2,9
850	84,3	2,6	83,0	2,8

4.4.1.3. Çözme süresinin belirlenmesi

Alünit-KCl karışımlarının termal bozundurma ürünlerinin sıcak suda çözündürmelerinde, yüksek verimle çözündürmeyi sağlayabilmek için en uygun çözme süresi belirlenmiştir.

Bu maksatla, 600°C'de 60 dakika süreyle termal bozundurmaya uğratılmış karışımlar, ısıtıcılı bir manyetik

kariştiricida, geri soğutucu altında, çözelti kaynama noktasında (90-100 °C) 30, 60 ve 90 dakika sürelerle özölmüşür.

alışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar izelge 4.4. de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Termal bozundurma ürünleri için uygun çözme süresi

özme Süresi (dak)	özeltiye Geçen % SO ₃	özeltiye Geçen % Al ₂ O ₃
30	85,7	3,8
60	86,0	3,5
90	85,6	3,5

4.4.2. Termal bozunmaya uğramış Alünit ürünlerinin sudaki çözünürlükleri

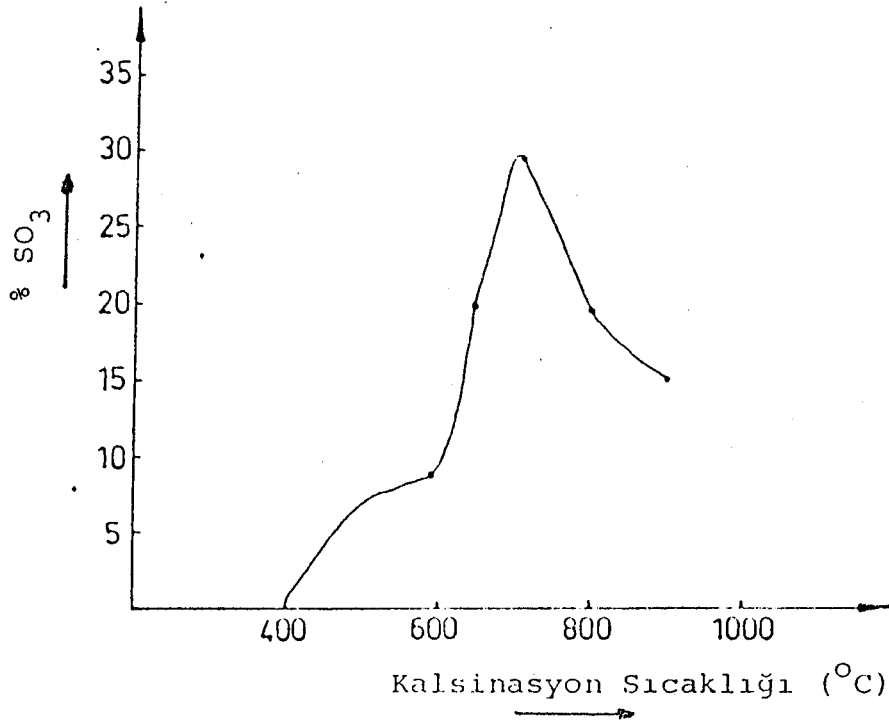
Alünit-KCl karişımının termal bozunması sonucunda ele geçen ürünlerin sıcak suya vermiş oldukları sülfat miktarlarıyla, aynı sıcaklıklarda kalsine edilmiş Alünit ürünlerinin sıcak suya vermiş oldukları sülfat miktarlarının bir karşılaştırılmasını yapabilmek için 400, 500, 600, 650, 700, 800 ve 900 °C'lerde kalsine edilmiş olan Alünit ürünlerinin sıcak sudaki çözünürlükleri, çözeltiye vermiş oldukları sülfat miktarları takip edilerek belirlenmiştir. Bu maksatla, Alünit-KCl karişımlarına ait termal bozundurma ürünlerinin özündürölmüş olduğu şartlarda (özücü olarak 100 ml su, çözme sıcaklığı 90-100 °C ve çözme süresi 1 saat) kalsine Alünit ürünleri özündürölmüş ve süzöntülerde sülfat tayinleri yapılmıştır.

400°C'de kalsine edilmiş Alünit cevheri bile, belirtilen şartlarda hiç çözünmediği için, daha düşük sıcaklıklarda çözünürlük belirleme çalışmaları yapılmamıştır. 400°C

ve daha yukarı sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin çözünlükleri Çizelge 4.5 ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Şaphane Alümit cevherinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözünlüğü.

Cevher Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Çözeltiliye Geçen % SO ₃
400	-
500	5,60
600	7,16
650	19,86
700	29,99
800	19,26
900	15,42



Şekil 4.3. Şaphane Alümit cevherinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözünlük eğrisi.

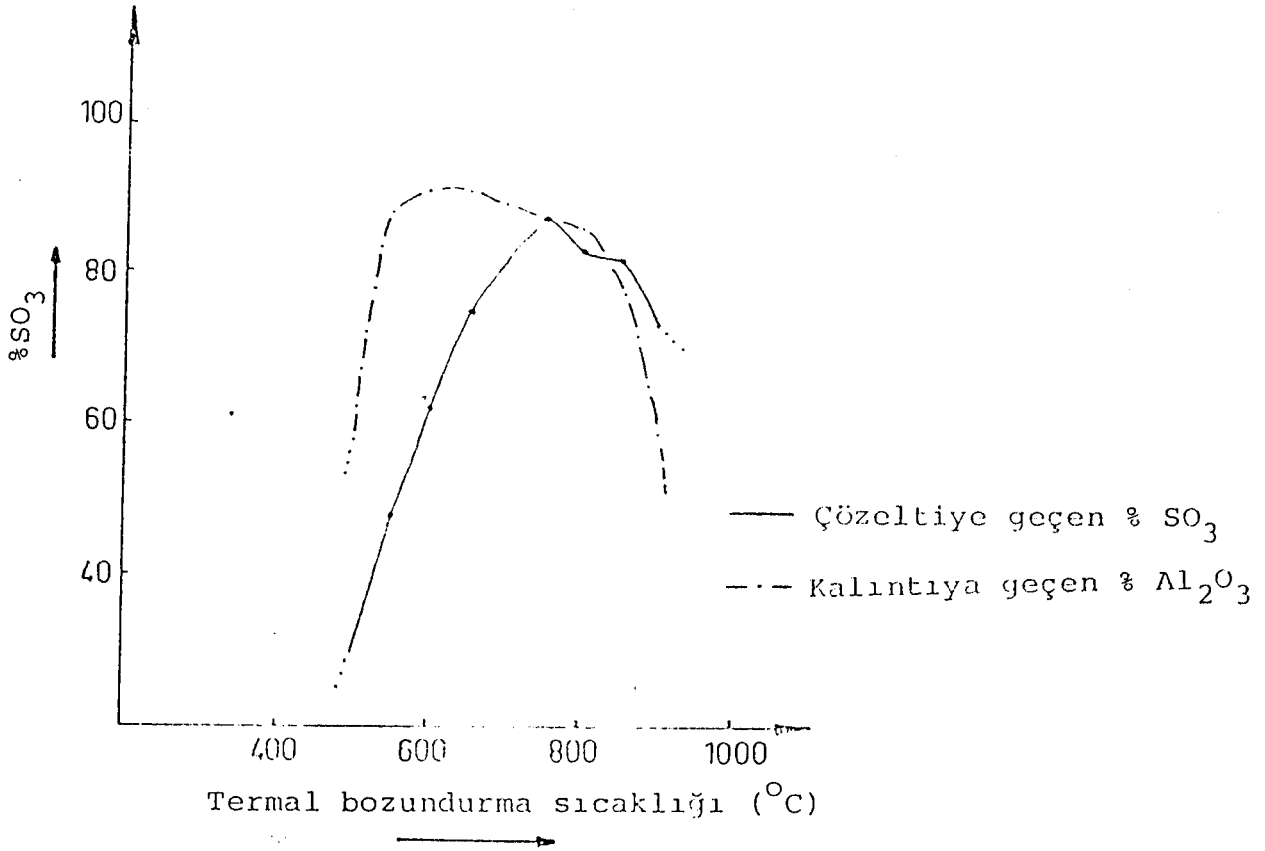
4.4.3. Termal bozunmaya uğramış Alünit-KCl karışım ürünle- nin sudaki çözünürlükleri

%30 KCl içerecek şekilde hazırlanan Alünit-KCl karışım-
ları, termal bozundurma sıcaklığında bir saat süreyle bozun-
durmaya uğratılmıştır. Bozundurma ürünleri 100 ml suda,
bir geri soğutucu altında, sıcakta (90-100 °C) bir ısıtıcı-
lı karıştırıcıda sabit hızda karıştırılarak, 60'ar dakika-
lık sürelerle çözülmüş ve ele geçen karışımın mavi band
sözgeç kağıdından süzülmesiyle elde edilen çözeltilerde ve ka-
tı karışımında sülfat ve alüminyum tayinleri yapılmıştır.

Bu suretle, termal bozundurma sıcaklığına bağlı olarak
cevher yapısındaki SO_3 ve Al_2O_3 'ün yüzde ne kadarının çözel-
tilde geçtiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge
4.6 ve Şekil 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Alünit-KCl karışımından Al_2O_3 ve K_2SO_4 kazanı-
mına termal bozundurma sıcaklığının etkisi.

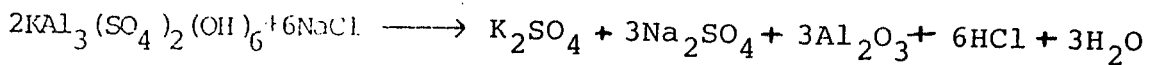
Sıcaklık (°C)	Çözeltilde Geçen		Kalıntıya Geçen	
	% SO_3	% Al_2O_3	% SO_3	% Al_2O_3
500	29,3	3,3	32,7	57,86
550	47,7	2,9	47,7	87,50
600	61,5	2,9	34,1	90,8
650	75,0	3,8	22,0	90,6
700	81,0	3,1	6,6	87,5
750	87,5	3,2	6,5	87,0
800	83,0	2,7	10,0	85,8
850	81,7	2,7	9,98	76,5
900	72,6	0,8	10,2	60,1



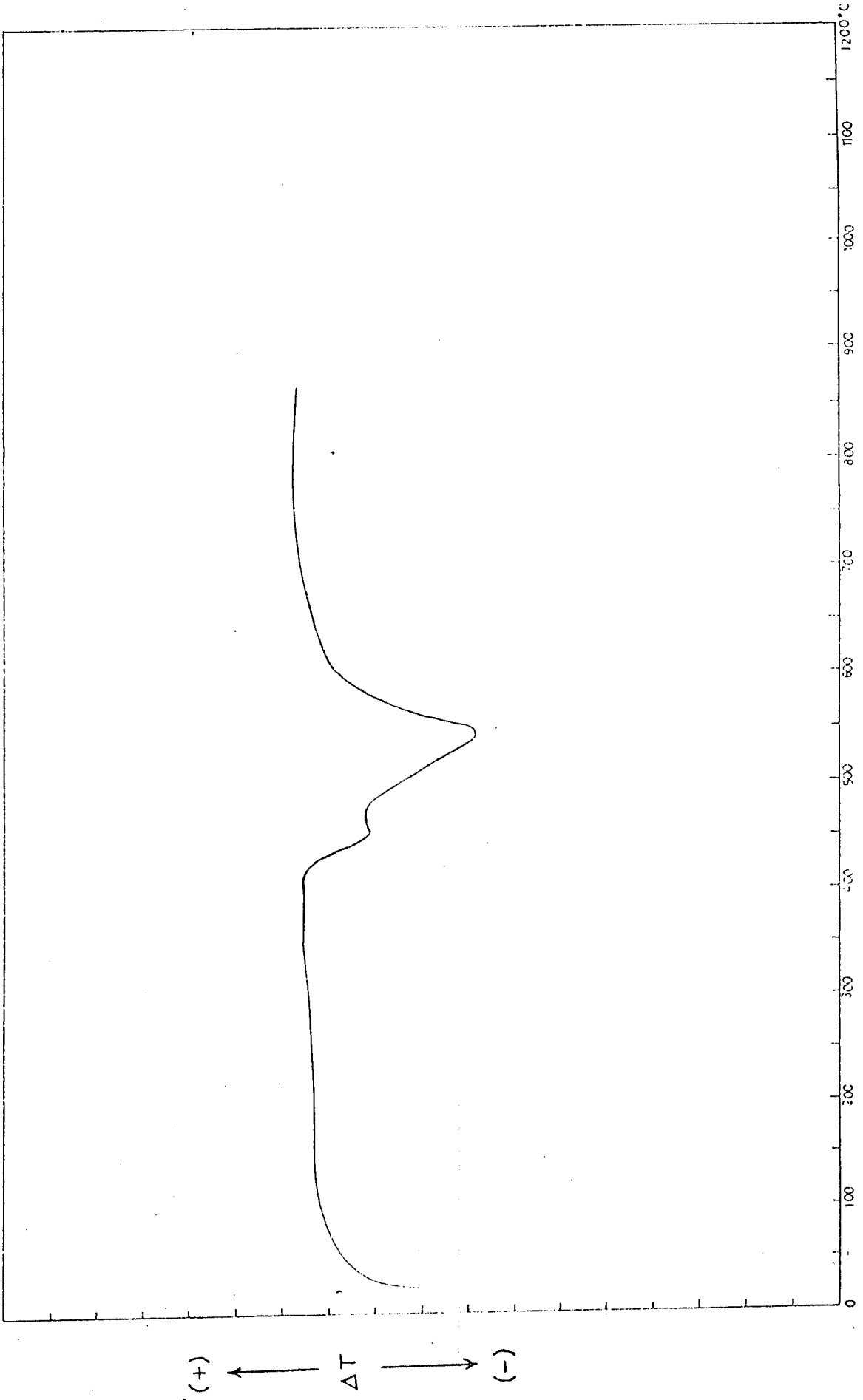
Şekil 4.4. Alünit-KCl karışımından Al₂O₃ ve K₂SO₄ kazanımına termal bozundurma sıcaklığının etkisi.

4.5. Alünit-NaCl Karışımlarının Termal Bozunması

Alünit-NaCl karışımlarının termal bozundurma çalışmalarında % 25 NaCl içerecek şekilde hazırlanan karışımlar,



reaksiyonu gereğince 500, 600, 700, 800 ve 900 °C'lerde termal bozundurmaya uğratılmıştır. Bozundurma sıcaklığına bağlı olarak, değişik reaksiyon verimlerinde HCl ve H₂O



Şekil 4.5 Alunit-NaCl karışımının DTA eğrisi.

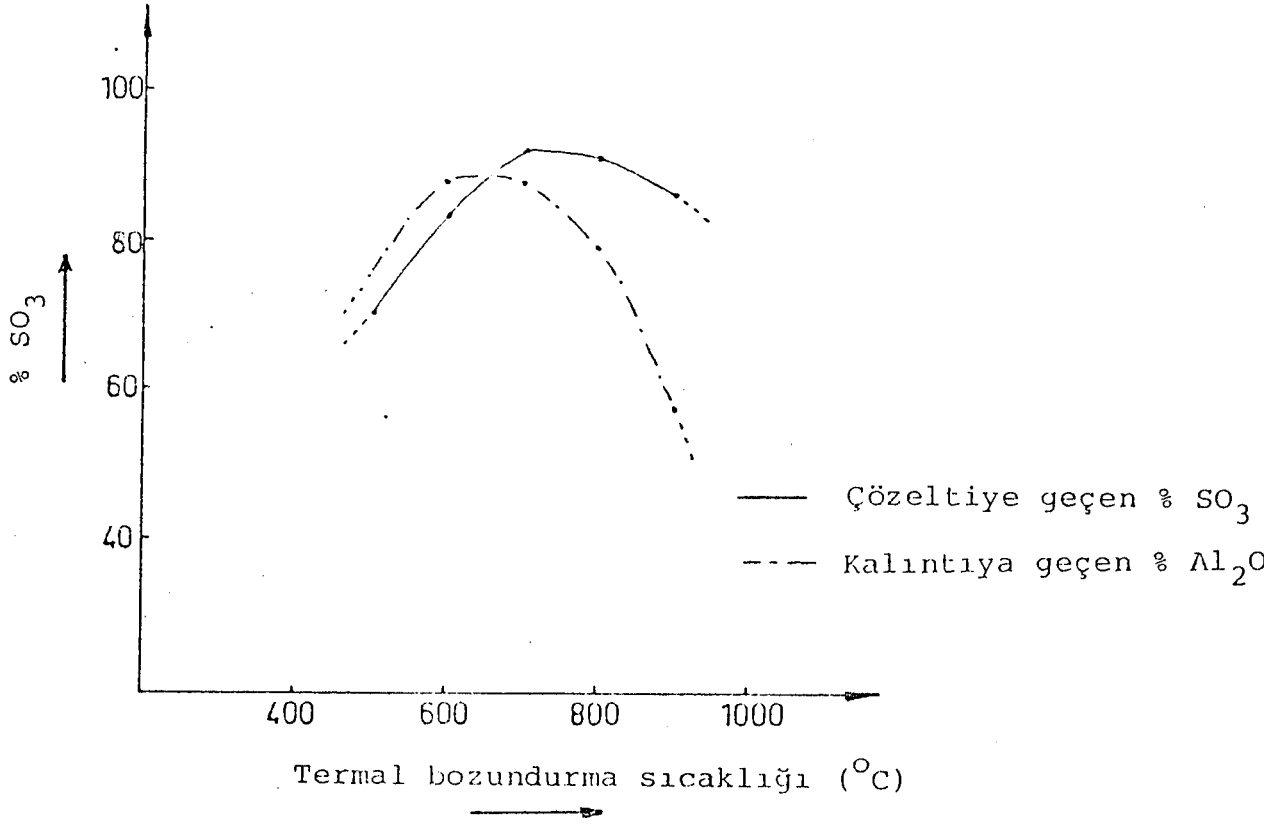
gaz fazında uzaklaşırken, cevher yapısındaki sülfat, potasyum ve sodyum sülfat haline geçmektedir.

Nitekim, 730-850 °C'ler arasında, cevher yapısında bulunan alüminyum sülfatın bozunmasına ait endotermik pik, Alünit-NaCl karışımına ait DTA eğrisinde, belirtilen sıcaklıklar arasında tamamen ortadan kalkmaktadır (Şekil 4.5).

Alünit-NaCl karışımlarında, 500-900 °C'ler arasındaki termal bozundurma reaksiyonlarında Alünit yapısındaki bütün sülfatın, potasyum ve sodyum sülfat haline geçtiği, termal bozundurma ürünlerinin suda çözündürülmesiyle ele geçen çözeltilerdeki sülfat miktarlarının tayinleriyle de doğrulanmıştır (Çizelge 4.7 ve Şekil 4.6).

Çizelge 4.7. Alünit-NaCl karışımından Al_2O_3 ve K_2SO_4 kazanımına termal bozundurma sıcaklığının etkisi.

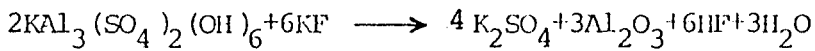
Sıcaklık (°C)	Çözeltiliye Geçen		Kalıntıya Geçen	
	% SO_3	% Al_2O_3	% SO_3	% Al_2O_3
500	73,5	3,80	14,20	87,5
600	82,8	3,24	10,82	88,0
700	92,0	0,38	6,2	87,2
800	91,7	0,38	5,6	78,9
900	85,6	0,63	7,9	56,8



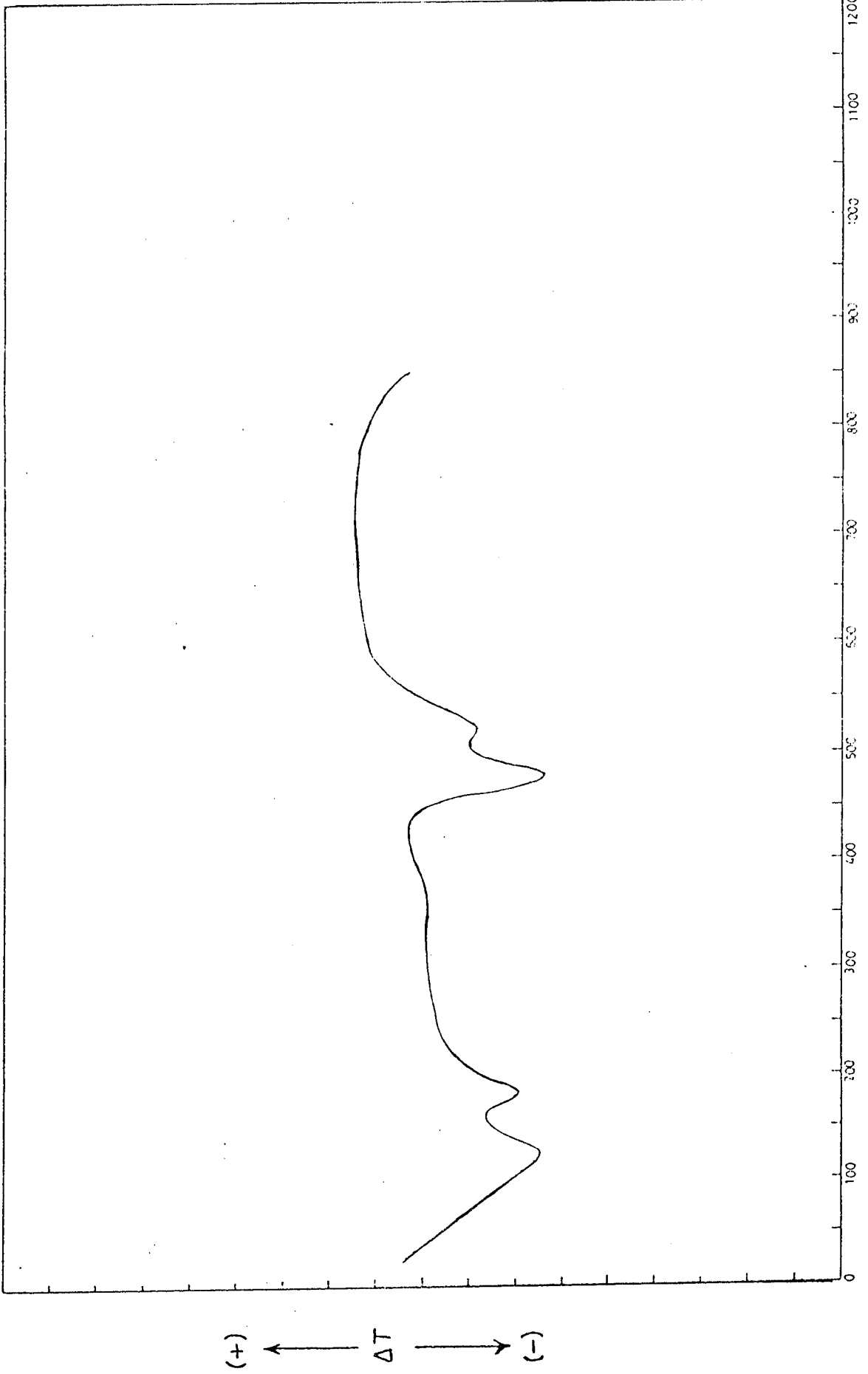
Şekil 4.6. Alünit-NaCl karışımından Al₂O₃ ve K₂SO₄ kazanımına termal bozundurma sıcaklığının etkisi.

4.6. Alünit-KF Karışımlarının Termal Bozunması

Alünit-KF karışımlarının termal bozunmasına reaksiyon sıcaklığının etkisini belirlemek için, %30 KF içeren karışımlar hazırlanarak,



reaksiyonu gereğince 500, 600, 650, 700, 800 ve 900 °C'lerde termal bozundurulmaya uğrattılmıştır (Öztürk vd., 1989).



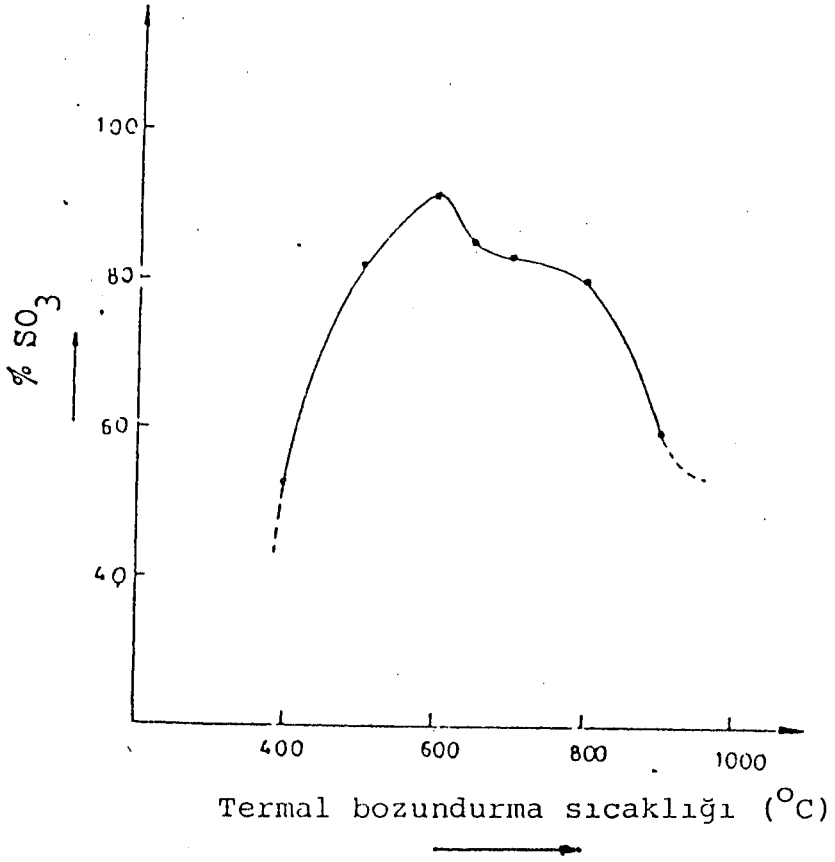
Şekil 4.7 Alunit-KF karışımının DTA eğrisi.

Bozundurma sıcaklığına bağlı olarak, değişik reaksiyon verimlerinde HF ve H₂O gaz fazında uzaklaşırken, cevher yapısındaki sülfat, potasyum sülfat haline geçmektedir. Nitekim, 730-850 °C'ler arasında, cevher yapısında bulunan alüminyum sülfatın bozunmasına ait endotermik pik, Alünit-KF karışımına ait DTA eğrisinde belirtilen sıcaklıklar arasında tamamen ortadan kalkmaktadır (Şekil 4.7). Karışıma ait DTA eğrisinde 50-250 °C'ler arasındaki endotermik pik ise muhtemelen HF oluşumuna aittir.

Alünit-KF karışımlarında, 500-900 °C'ler arasındaki termal bozundurma reaksiyonlarında, Alünit yapısındaki bütün sülfatın, potasyum sülfat haline geçtiği termal bozundurma ürünlerinin suda çözündürülmesiyle elde edilen çözeltilerdeki sülfat miktarının tayinleriyle de doğrulanmıştır. Bu çalışmalarla ilgili sonuçlar Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Alünit-KF karışımlarında termal bozundurma sıcaklığına bağlı olarak reaksiyon verimleri (Öztürk vd., 1989).

Termal Bozundurma Sıcaklığı (°C)	Çözeltiye Geçen % SO ₃
400	52,50
500	82,00
600	91,00
650	85,00
700	83,50
800	80,00
900	59,90



Şekil 4.8. Alünit+KF karışımlarının termal bozundurma sıcaklığına bağlı olarak reaksiyon verim eğrisi.

5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Orijinal Alünit cevheri suda ve asidik çözeltilerde çözünmediği halde, 500°C'nin üzerinde termal bozundurulmaya uğratılmış Alünit, suda kısmi, asit çözeltilerinde tamama yakın bir oranda çözünmektedir.

Tek başına Alünit cevherinden termal bozundurma ve bunu takiben asidik veya bazik çözüdüürmeyle alüminyum oksit veya alüminyum tuzlarının üretiminde, cevherin 900°C'de kalsinasyonu ve daha sonra sırasıyla çözüdüürme, filtrasyon, alüminyum tuzunun kalsinasyonu gibi bir seri işlemlerin gerçekleştirilmesi gerekir. Doğal olarak bu uygulamada, cevher yapısındaki SO₃'ün büyük bir kısmı kalsinasyon esnasında gaz halinde cevherden uzaklaşmaktadır. Yine, kalsine ürünlerin NaOH ile bazik çözüdüürülmesinde, kalsinasyon sonunda cevher bünyesinde kalan SO₃, daha fazla baz sarfına yol açarak fazla ticari önemi olmayan Na₂SO₄ tuzuna dönüşür.

Oysa, denel bölümde verilen çalışma sonuçlarından görüleceği üzere, Şaphane Bölgesi Alünitleri ile potasyum klorür, sodyum klorür ve potasyum florür karışımlarından, 500-800 °C'ler arasında potasyum sülfat ve alüminyum oksit-silisyum dioksit karışımı üretmek mümkün olabilecektir. Tek başına Alünit cevherinden, ancak 900°C'ye çıkıldığında alüminyum oksit üretmek mümkünken, Alünit-tuz karışımlarında 600-700 °C'lerde maksimum verimle alüminyum oksit üretimi yapılabilecektir.

Orijinal Alünit cevherinin 750-900 °C'ler arasındaki kalsinasyonunda, alüminyum sülfat SO₃ kaybıyla bozularak Al₂O₃'e dönüşmektedir. Bu bozunmaya ait endotermik pik Şekil 4.1'de görülebilir. Özellikle Al₂(SO₄)₃ bozunmasına ait bu pikin, Alünit-tuz karışımlarına ait DTA eğrilerinde 750-900 °C'ler arasında kaybolduğunu görüyoruz. Bunun nedeni, cevher yapısındaki bütün sülfatın, 600°C'nin üzerinde potasyum veya sodyum sülfatlara dönüşmesi ve bu sülfatların bozunmasınının 1000°C'nin üzerinde olmasındandır.

Bu nedenle, karışımların termal bozundurulmasında, belirtilen sıcaklıklar arasında, anılan endotermik pik ortadan kalkmaktadır. Nitekim bu sonucu, karışımların termal bozundurulması sonucu ele geçen ürünlerin suda çözündürülmesinde, cevher yapısından suya geçen sülfat miktarları da doğrulamaktadır.

Her üç tuz ile Alünit karışımlarında, 500°C 'de bozundurma reaksiyonunun başladığını, bu sıcaklıkta ele geçen ürünlerin sıcak suya % 50 civarında sülfat iyonu vermesiyle anlamak mümkündür. Zira, tek başına Alünit cevherinin, bu sıcaklıktaki kalsine ürününün, sıcak suya vermiş olduğu sülfat iyonu % 6 civarındadır. Bozundurma reaksiyonlarının verimi $600-700^{\circ}\text{C}$ 'lerde maksimum değerleri olan %85-91'e ulaşmaktadır. 800°C 'de reaksiyon verimlerinde kısmi azalma başlamakta ve 900°C 'de bu azalma hissedilir bir orana ulaşmaktadır. 800°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, reaksiyon verimindeki bu azalma karışımlarda alkali metal sülfatı oluşumunun yanı sıra, sıcaklıkla orantılı olarak, kısmi alüminyum sülfat bozunmasıyla açıklanabilir.

Alünit-tuz karışımlarının termal bozundurma ürünlerinin suda çözündürülmesiyle elde edilen katı karışımda, 800°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, Al_2O_3 yüzdesinin hızla azalması gerçek sonucu göstermemektedir. Zira, bu sıcaklığın üzerinde oluşan Al_2O_3 'ün bir kısmı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüştüğünden asidik çözündürmede, çözeltilmeye geçen Al_2O_3 miktarında azalmaya neden olmaktadır. Gerçekte ister Alünit-tuz bozundurma reaksiyonu, isterse tek başına Alünitin bozunma reaksiyonu gerçekleşsin, 800°C 'nin üzerinde cevher yapısındaki bütün alüminyum sülfat alüminyum okside dönüşecektir. 700°C 'nin altında tamamen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oluşurken, 800°C 'nin üzerinde kısmen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oluştuğundan asidik çözeltideki Al_2O_3 yüzdesinde azalma olmaktadır.

Alünit-tuz karışımlarının termal bozundurulma reaksiyon verimleri; KCl için $700-750^{\circ}\text{C}$ 'de %87, NaCl için 700°C 'de %92 ve KF için 600°C 'de %91 değerine ulaşmaktadır. Bu sıcaklıklarda ele geçen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ karışımları, seramik

ve refrakter madde üretiminde kullanılabilecek bir malzemedir.

Özellikle KCl kullanımı halinde, cevher bünyesindeki SO_3 'ün %90'a yakın bir kısmı K_2SO_4 halinde kazanılmaktadır. Böylece, ülkemizin potasyumlu gübre açığınının bir kısmı bu yöntemle elde edilen K_2SO_4 'la karşılanabilir. K_2SO_4 tuzu, özellikle tütün, şeker pancarı, patates ve turunçgiller için KCl tuzuna göre, kalitenin yükselmesi ve verimin artması için daha uygundur. Bu nedenle, adı geçen bitkilerin potasyumlu gübrelerle gübrenenmesinde %2,5'dan daha fazla klorür iyonu bulunmayan potasyum sülfatın kullanılması gerekir. İşte, gübre olarak kullanılan KCl tuzunun bir kısmının, belirtmiş olduğumuz üretim prosesinde kullanımıyla, bir taraftan bazı bitkiler için faydalı olan K_2SO_4 üretimi yapılırken, Alünit cevherinden, $900^{\circ}C$ 'ye göre daha düşük sıcaklıklarda Al_2O_3 üretimini gerçekleştirmek mümkün olabilmektedir.

Sonuç olarak, Şaphane bölgesi Alünitlerinden özellikle KCl kullanımıyla, $700^{\circ}C$ civarında %87 verimle K_2SO_4 ve $Al_2O_3-SiO_2$ karışımı üretmek mümkündür. KF kullanılması halinde maksimum verime $600^{\circ}C$ 'de ulaşılmaktadır.

Öneriler :

Kısıtlı olanaklar içinde sadece Şaphane bölgesi Alünitleriyle yürütülen bu çalışmanın, Giresun-Şebinkarahisar ve İzmir-Foça bölgeleri Alünitleriyle de tekrarlanarak, özellikle ülkemiz Alünitlerinin en ekonomik bir yöntemle değerlendirilmesine yetkililerin dikkati çekilmelidir.

Ayrıca, Bursa-M.Kemalpaşa bölgesinde bulunan Kaolenli Alünitler için de çalışma tekrarlanarak, belirtilen cevherin seramik ara maddesi olarak kazınımı sağlanmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Bakhteev, A.I., Savchenko, A.I., Skryabneva, L.M., Garasimova, O.D., 1972, "Removing iron impurities from alkali-aluminate solutions", (USSR), 468, 888, Appl. 1, 824, 738.
- Bayliss, N.S., Cowley, J.M., and Miles, G.L., 1948, "The thermal decomposition of synthetic and natural Alunite", Department of Chemistry, University of Western Australia, Australian J.Sci. Research 1A, 343-350.
- Bayliss, N.S., Koch, F.A., 1955, "Thermal decomposition of Alunite", Department of Chemistry, University of Western Australia, Australian, J. Appl. Sci.6, 298-305.
- Bognar, A., 1941, "Reclamation of alkali scils by means of alunite"., Hunp 128, 569, Dec. 15.
- Bor, F. Y., Addemir, O., 1985, "Etibank Seydişehir alüminyum tesisleri", Proje, İ.T.Ü., İstanbul.
- Gedikbey, T., 1985, "Alünit mineralinden Alüminyum sülfat üretimi için optimum koşulların belirlenmesi", Anadolu-Üniversitesi Müh. Fak. Dergisi Cilt II, Sayı I, 119-127.
- Gedikbey, T., Gözoğul, R., 1988, "Şaphane Alünit cevherinden Alüminyum sülfat üretiminde tane boyutunun kalsinasyon üzerindeki etkisi", And. Üni. Müh. Mim. Fak. Dergisi, Cilt IV, s.1, 47-58.
- Grincharov, I., Bojhinova, 1982, "Study of the decomposition of Alunite", God. Vıssh. Khim. Technol. Inst., Sofia, Vol, 27 (1), 1986-191 pp.
- Grincharov, I., Bojhinova, D., Pelovski, Y., 1982, "Production of Aluminum oxid and fertilizier decomposition with KOH of Alunites", God. Vıssh. Khim. Technol. Inst. Sofia, Vol.
- Gülensoy, H., 1968, " Türk Alünitlerinin Termogravimetrik", Maden Tetkik Araştırma Enstitüsü Dergisi No.71, 128 s.
- Gülensoy, H., 1971, " Türkiye Alünit cevherlerini değerlendirme çalışmaları", proje, Tübitak, MAG-122/A, 70 s.
- Gülensoy, H., Şengil, İ.A., Göknıl, H., 1987, " Alünit cevherinin su tasfiyesinde pıhtılaştırıcı ve yumuşaklaştırıcı olarak kullanılması ", M.Ü. Fen Bilimleri Dergisi sayı 4, 139-152.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gülensoy, H., Şengil, İ.A., 1988, "Alünit cevherinin Çimento sanayiinde kullanılması", Türkiye Çimento Mutahsil-leri Birliği Çimento Bülteni, Cilt 25. Sayı 258, 21-39.
- Gülensoy, H., Şengil, İ.A., 1989, "Alünit cevheri oluşumu ve bulunuşu hakkında", Kimya ve Sanayi, Cilt:32, Sayı: 157-158, s.116-132.
- Haff, R.C., 1943, "Process for treating Alunite ores and the like", U.S. Patent, 2, 398, 425 (Cl.23-141) Appl. 27 April, 6 pp.
- Kalinichenko, L.S., 1968, "Mineral facies of secondary quartzites and physical chemical features of their formation", Tr. Inst. Geol. Nauk., Akad. Nauk. Kaz. (USSR), 25, 126-36.
- Keihichi, K., and Tetsunosuke, Y., 1949, "Potash and phosphoric acid fertilizier", Japan, 180,045, Aug.24.
- Kirk-Othmer, Vol, 2, p.223.
- Kimya Sektör Araştırmaları, 1980, "Şap ve Alüminyum Sülfat", Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, 86 s.
- Özbek, N., 1975, "Toprak verimliliği ve gübreler", Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 548, Ders kitabı: 180, 147.
- Öztürk, S., Çelebi, Z., Gödren, H., 1989, "Alünit-potasyum florür karışımının termal bozundurulma ürünleri", Bitirme ödevi, And. Üniv. Müh. Mim. Fak. Kimya Müh.Böl., Eskişehir.
- Poprukailo, N.N., Shkadino, T.B., 1976, "Infared spectroscopie and thermogravimetrik study of Alunites", Khim-Metall. Inst., Vinitı, (USSR), 1440-76, 12 pp.
- Rusinov, V.L., 1967, "Alunitization in some Areas of young volkanism", Rol Rudoprazov, 258-6 p.
- Scot, K.M., 1987, "Solid solution in, and classification of, gossan-Derived members of the Alunite-Jarosite family", Northwest, Queensland, Australia, CSIRO, Am. Mineral, 72(1-2), 173-87.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Singewald, A., Braun, O., 1975, "Potassium sulfates from alunite and chloride containing potassium fertilizer salts using the heat from the cleavage of hydrogen chloride gas", Ger. Offen., 2,507,277, (Cl.CO1D5/06) Appl. 1975, 7 pp.
- Somorgunenko, N.S., Vlasov, V.V., 1981, "Processing Alunite with the use of, Trav. Com. Int. Etude, Bauxites, Alumina, Alum, Vol. 16, 65-69 pp.
- Sterling, B.H., 1937, "The crystal structure of Alunite and the jarosites", Am. Mineral. 22, 773-84.
- Şengil, İ.A., " Su tasfiyesinde Alünit ile pıhtılaştırma üzerine bir araştırma", Çevre 83, II. Ulusal Çevre Mühendisliği Sempozyumu, ÇT 19-21, 1983.
- Terem, H.N., 1977, " Anorganik sınıai kimya ", İ.Ü. Yayınları, Sayı 2319, 372-401.
- Tolun, R., 1950, "Alünitlerimizden istifade imkanları ve Şebinkarahisar civarına ait numunelerle yapılan tecrübeler", MTA Mecm. 40, 23-30.
- Vinnichenko, N.T., 1958, "Thermal characteristics of Alunites of aktash", Trudy Sredneaziat Univ., No. 102, 19-26.
- Vlasova, G.M., Khazanov, E.I., 1971, "Phase transformations and reaction kinetics of Alunite with sulfuric acid", Tr. Vses. Nauch-Issled. Proekt. Inst. (USSR), No.77, 110-15.
- Williams, J.F., 1979, " Process for the beneficiation of mineral Alunite ", English Pat. 1 547420.