

ASİDİK ORTAMDA
KAOLENDEKİ ALÜMİNYUMUN ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ
VE REAKSİYON KİNETİĞİ

Turan Kaya YAZICILAR /

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

Danışman: Doç. Dr. Halil ÇETİŞLİ

Ocak - 1991

Turan Kaya Yazıcılar'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Asidik Ortamda Kaolendeki Alüminyumun Çözündürülmesi ve Reaksiyon Kinetiği" başlıklı bu çalışma, jüriimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

29/1/1991

Üye:Doç. Dr. Tefvik Gedikbey

Üye:Doç. Dr. Oğuz İnel

Üye:Doç. Dr. Halil Çetişli

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 31. OCAK 1991
..... gün ve 266-6... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada; kaolen kilinden alüminyumun çözündürülmesi, asit türü ve derişimi, kaolen kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, ortamda potasyum florür bulunması ve KF/Al_2O_3 mol oranı parametreleri değiştirilerek incelenmiştir.

Denel bulguların değerlendirilmesi sonucunda kaolendeki alüminyumun etkin oran ve hızda çözündürülebilmesi için;

-Kaolenin $600^{\circ}C$ da 1 saat süre ile kalsine edilmesi

-Sülfürik asitin 2.0 M çözeltisinin kullanılması

-Reaksiyon sıcaklığının $95^{\circ}C$ olması

-Ortamda (KF/Al_2O_3 mol oranı=0,30) potasyum florür bulunması gerektiği ve verilen şartlarda 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda kaolendeki alüminyumun % 97 oranında çözündürüldüğü bulunmuştur.

Katı-sıvı çözündürme reaksiyonu; katı ürün tabakasında diffüzyon kontrollü bir reaksiyon olup yukarıda verilen şartlarda reaksiyon aktivasyon enerjisinin 6,5 kcal/mol olduğu; aynı şartlarda ortamda KF bulunmaması durumunda ise 10,5 kcal/mol olduğu belirlenmiştir.

SUMMARY

In this work, the parameters that affect the leaching of aluminium from kaolinite are investigated. These include acid type and concentration, calcination temperature and length, reaction temperature and length, absence and presence of KF and when the KF is present the mole ratio of $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

After evaluating the experimental findings, it was concluded that the optimum conditions for the leaching of aluminium from kaolinite are as follows;

-Calcination temperature is 600°C and its length is 1 hour

-2.0 M H_2SO_4 solution

-Reaction temperature is 95°C

- $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole ratio is 0,30

Under the above conditions and 2 hours reaction time, it was observed that 97 % of aluminium in kaolinite was leached out into bulk liquid.

The liquid-solid leaching reaction was found to be controlled by diffusion in solid product layer. Under the conditions given above, the activation energy of the reaction was 6.5 kcal/mole. However in the absence of KF in the medium, the activation energy was 10.5 kcal/mole.

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım sırasında desteklerini eksik etmeyen Doç. Dr. Tefvik Gedikbey ve diğer kimya mühendisliği Bölümü elemanlarına ve arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tez yazımında yardımcı olan arkadaşım Mustafa Has'a teşekkür ederim.

Bugüne kadarki tahsil hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen aileme teşekkür ederim.

Turan Kaya YAZICILAR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KİL MİNERALLERİ	3
2.1. Silikat Yapıya Göre Killler	3
2.1.1. Ada silikatları	4
2.1.2. Çiftli silikatlar	4
2.1.3. Halka silikatları	5
2.1.4. Zincir silikatları	5
2.1.5. Tabaka silikatları	7
2.1.6. Çerçeve silikatlar	7
2.2. Killeri Oluşturan Temel Yapı Taşları ...	8
2.3. Kaolin Gurubu Killerin Yapısı	10
2.4. Killerde Termal Bozunma	17
2.5. Killerin Özellikleri	21
2.6. Killerin Kullanım Alanları	22
2.6.1. Killerin katalizör olarak kulla- nılması	22
2.6.2. Seramik endüstrisi	25
2.6.3. Yapıştırıcı maddeler	26
2.6.4. Besicilik	27

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.6.5. Çimento endüstrisi	27
2.6.6. Gıda endüstrisi	28
2.6.7. Tekstil endüstrisi	29
2.6.8. Toprak ıslahı	29
2.6.9. Temizlik maddesi	30
2.6.10. Mürekkep	30
2.6.11. Deri endüstrisi	30
2.6.12. İlaç ve kozmetik endüstrisi	30
2.6.13. Boya endüstrisi	31
2.6.14. Kağıt endüstrisi	31
2.6.15. Plastik endüstrisi	32
2.7. Killerden Alümina Üretim Prosesleri	33
2.7.1. Asit prosesleri	34
2.7.2. Amonyum sülfat prosesi	37
2.7.3. Kireç ile sinterleştirme prosesi.	38
2.7.4. Kireç-soda ile sinterleme prosesi	41
2.7.5. Elektrotermal prosesler	43
2.8. Türkiye' de Kil ve Kaolin Yatakları	43
3. LEACHING	45
3.1. Leaching Reaksiyon Türleri	46
3.1.1. Su ile çözündürme	46
3.1.2. Oksit ve hidroksitlerin çözündü- rülmesi	47
3.1.3. Katyon değiştirerek çözündürme ..	48
3.1.4. Kompleks iyon oluşturarak çözündürme	49
3.1.5. Yükseltgeme ve indirgeme ile çö- zündürme	49

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2. Leaching Prosesleri Kinetiği	50
3.2.1. Yüzey reaksiyonun sınırlayıcı olması	51
3.2.2. Katı-sıvı arayüzeyindeki çözelti sınır katmanındaki diffüzyonun sınırlayıcı olması	53
3.2.3. Ürün katman içindeki diffüzyonun sınırlayıcı olması	56
3.2.4. Birden fazla basamak ile sınır- landırılmış reaksiyonlar	59
3.2.5. Leaching proseslerinde sıcaklığın etkisi	62
3.3. Leaching Teknikleri	63
3.3.1. Maden yatağında leaching	63
3.3.2. Yığın leaching	63
3.3.3. Süzme leaching	64
3.3.4. Karıştırmalı leaching	64
3.4. Leaching Çözücüleri	65
3.4.1. Asidik çözücüler	65
3.4.2. Bazik çözücüler	66
3.4.3. Su	66
3.4.4. Bakteriyel çözücüler	66
3.5. Leaching Prosesini Etkileyen Faktörler ..	67
3.5.1. Parçacık boyutu	67
3.5.2. Reaktif derişimi	68
3.5.3. Sıcaklık	68

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.5.4. Karıştırma hızı	69
3.5.5. Bulamaç yoğunluğu	70
3.5.6. Bulamaç vizkozitesi	70
4. DENEL BÖLÜM	71
4.1. Materyal ve Metod	71
4.1.1. Kullanılan Materyaller	71
4.1.2. Deney Yöntemi	71
4.2. Denel Bulgular	74
4.2.1. Kaolenin DTA grafiği ve kalsinasyon sıcaklığı ile ağırlık kaybı.	74
4.2.2. Kildeki alüminyumun çözünürlüğünün incelenen parametreler ile değişimi	74
4.2.2.1. Kalsinasyon sıcaklığı..	77
4.2.2.2. Kalsinasyon süresi.....	77
4.2.2.3. Asit derişimi	80
4.2.2.4. Potasyum florür etkisi	82
4.2.2.5. Reaksiyon sıcaklığı....	82
4.2.2.6. Tanecik boyutu	84
4.2.3. Kaolendeki alüminyumun çözündürülme kinetiği	87
4.2.4. Kinetik bulgular	90
4.2.4.1. Kalsinasyon sıcaklığı..	91
4.2.4.2. Kalsinasyon süresi	92
4.2.4.3. Asit derişimi	93
4.2.4.4. Potasyum florür etkisi.	95
4.2.4.5. Reaksiyon sıcaklığı ...	96
4.2.4.6. Tanecik boyutu	97

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.5. Gözlenen hız sabitinin ortam şart- ları ile değişimi	98
4.2.6. Gözlenen aktivasyon enerjisi	101
4.3. Denel Bulguların Tartışılması	102
4.3.1. Kalsinasyon ile kil yapısındaki değişmeler	102
4.3.2. Çözündürme verimi ve kinetik para- metreler	104
4.3.3. Gözlenen hız sabitinin ortam şart- ları ile değişimi ve aktivasyon enerjisi	108
4.4. Sonuçlar	110
KAYNAKLAR DİZİNİ	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Ayrık silisyum-oksijen grupları (a) Tek dört- yüzlü (b) Çift dörtyüzlü (c) Üç dörtyüzlüden oluşan halka	5
2.2. Silikatlarda görülen zincir yapılar (a) Tek zincir, piroksenler (b) Çift zincir, amfiboller.	6
2.3. (a) Dörtyüzlünün oluşturduğu silika levhası (b) Silika tabakası (killer)	8
2.4. (a) Tek düzgün sekiz yüzlü (b) Düzgün sekizyüzlü tabakası	10
2.5. (a) Tek silika dörtyüzlüsü (b) Silika tabakası..	10
2.6. Kaolin mineralinin birim katmanı	11
2.7. İdeal kaolin tabakasının, (a) a eksenini boyunca projeksiyonu (b) b eksenini boyunca projeksiyonu..	12
2.8. Kaolin dikit ve nakrit minerallerinin kristal yapıları (c eksenini)	13
2.9. Halloysitte su tabakasının yapısı	15
3.1. Katı-sıvı arayüzeyinde yatışgın hal diffüzyon sınır katmanı	54
3.2. Çözünmeyen ürün katmanı oluşmuş küresel katı parçacığın görünümü	57
3.3. Leaching prosesinde küresel parçacığın tanında görünümü	61
3.4. Leaching hızı üzerine (a) parçacık boyutu, (b) reaktif derişimi, (c) sıcaklık, (d) karış- tırma hızı etkisi	69
4.1. İncelenen kilin DTA grafiği	75
4.2. Kaolindeki ağırlık kaybının kalsinasyon sıcaklı- ğı ile değişimi	76

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.3. Kaolendeki ağırlık kaybının kalsinasyon süresi ile değişimi	76
4.4. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kaolendeki alüminyumun çözünürlüğünün reaksiyon süresi ile değişimi	78
4.5. Aynı reaksiyon süresi sonunda kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi	78
4.6. 600°C da farklı sürelerde kalsine edilen kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi	79
4.7. 650°C da farklı sürelerde kalsine edilen kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi	79
4.8. Farklı derişimli sülfürik asit çözeltilerinde kaolendeki alüminyumun çözünürlüğünün zaman ile değişimi	81
4.9. Farklı derişimli hidroklorik asit çözeltilerinde kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zamanla değişimi	81
4.10. Farklı oranlarda KF, (KF/Al ₂ O ₃ mol oranı) bulunan 2.0M sülfürik asit çözeltisinde kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi	83
4.11. Ortamdaki KF/Al ₂ O ₃ mol oranı 0.30 olan farklı derişimli HCl çözeltisinde kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi	83

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.12. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında 2.0M sülfürik asit çözeltisinde kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi	85
4.13. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında 2.0M sülfürik asit çözeltisinde KF ($KF/Al_2O_3 = 0.30$) varlığında kaolendeki alüminyumun çözünürlüğünün zaman ile değişimi	85
4.14. 2.0M sülfürik asit çözeltisinde farklı boyutlu kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi	86
4.15 0.30 KF/Al_2O_3 mol oranında KF bulunan 2.0M sülfürik asit çözeltisinde farklı boyutlu kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi	86
4.16. 600°C ta 1 saat kalsine edilen kaolenin 3.0M hidroklorik asit çözeltisinde çözündürülmesine ait t-Yi grafikleri Reaksiyon sıcaklığı 95°C..	89
4.17. 600°C ta 1 saat kalsine edilen kaolenin 2.0M sülfürik asit çözeltisinde çözündürülmesine ait t-Yi grafikleri Reaksiyon sıcaklığı: 87°C KF/Al_2O_3 mol oranı: 0.30	89
4.18. 600°C ta 1 saat kalsine edilen kaolenin 3.0M sülfürik asit çözeltisinde çözündürülmesine ait t-Yi grafikleri. Reaksiyon sıcaklığı: 95°C.....	90
4.19. Reaksiyon hız sabitinin kaolenin kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi	91
4.20. Reaksiyon hız sabitinin kalsinasyon süresi ile değişimi	92

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.21. Hidroklorik asitli ortam için reaksiyon hız sabitlerinin asit derişimi ile değişimi	94
4.22. Sülfürik asitli ortam için reaksiyon hız sabitlerinin asit derişimi ile değişimi	94
4.23. KF bulunan ($KF/Al_2O_3=0.30$) hidroklorik asitli ortam için reaksiyon hız sabitlerinin asit derişimi ile değişimi	95
4.24. Sülfürik asitli ortam için reaksiyon hız sabitlerinin KF/Al_2O_3 mol oranı ile değişimi	96
4.25. Sülfürik asit ortam için reaksiyon hız sabitlerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi	97
4.26. Sülfürik asitli ortam için reaksiyon hız sabitlerinin kaolen partiküllerinin başlangıç yarıçapı ile değişimi	98
4.27. Sülfürik asitli ortam için $\ln c - \ln k$ grafiği ...	99
4.28. Hidroklorik asitli ortam için $\ln C - \ln k$ grafiği.	100
4.29. Sülfürik asitli ortam için $\ln r - \ln k$ grafiği ...	100
4.30. Sülfürik asitli ortam için $\ln(KF/Al_2O_3 \text{ mol oranı}) - \ln k$ grafiği	101
4.31. Sülfürik asitli ortam için $1/T - \ln k$ grafiği..	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. H. Strunz'un sınıflandırmasına göre silikatlar	4
2.2. Kaolin ve dikit birim hücre boyutları	14
2.3. Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimleri..	20
2.4. Doğal killerin yüksek sıcaklık termal bozunma ürünlerinin kararlı oldukları sıcaklık bölgeleri	20
2.5. Seramik temel hammaddeleri	26
2.6. Bazı çimento türlerinin bileşimleri	28
2.7. Sülfürik asitli ortamda kildeki alüminyumun çözünme oranının (%) kil türü, kalsinasyon ve çözündürme şartları ile değişimi	35
3.1. Leaching sürelerinin parçacık boyutu ile değişmesi	67
4.1. Kaolendeki alüminyumun çözündürülmesinde incelenen parametre ve reaksiyon şartları	72
4.2. Kaolendeki ağırlık kaybının kalsinasyon sıcaklığı ve süresi ile değişimi	74
4.3. Kaolendeki alüminyumun çözünürlüğünün kaolen kalsinasyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimi	77
4.4. İki farklı kalsinasyon sıcaklığında farklı sürelerde kalsine edilen kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zamanla değişimi	77
4.5. Aynı şartlarda hazırlanan kaolendeki alüminyumun sülfürik asit çözeltilerinde çözünürlüğünün zamanla değişimi	80
4.6. Aynı şartlarda hazırlanan kaolendeki alüminyumun hidroklorik asit çözeltilerinde (KF yokluğu ve varlığında) çözünürlüğünün zamanla değişimi	80

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.7. Farklı miktarlarda KF bulunan 2.0 M sülfürik asit çözeltisinde kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zamanla değişimi(KF/Al ₂ O ₃ mol oranı).	82
4.8. 2.0M H ₂ SO ₄ çözeltisinde KF yokluğu veya varlığında (KF/Al ₂ O ₃ mol oranı: 0.30) kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün reaksiyon sıcaklığı ve zaman ile değişimi	84
4.9. 2.0M sülfürik asit çözeltisinde KF yokluğu veya varlığında (KF/Al ₂ O ₃ mol oranı=0.30) kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün kaolen partikül boyutu ve zaman ile değişimi	84
4.10. Kinetik bulguların kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi	91
4.11. Kinetik bulguların kalsinasyon süresi ile değişimi	92
4.12. Kinetik bulguların sülfürik asit derişimi ile değişimi	93
4.13. KF yokluğu ve varlığında (KF/Al ₂ O ₃ mol oranı=0.30) kinetik bulguların HCl derişimi ile değişimi	93
4.14. Sülfürik asitli ortam için kinetik bulguların KF/Al ₂ O ₃ mol oranı ile değişimi	95
4.15. Sülfürik asitli ortam için kinetik bulguların reaksiyon sıcaklığı ile değişimi	96
4.16. Sülfürik asitli ortam için kinetik bulguların kaolen partikül boyutu(yarıçap) ile değişimi..	97
4.17. Gözlenen hız sabitinin ortam şartları ile değişimine ait sabitler ve aktivasyon enerjisi..	109

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
k'_o	Yüzey reaksiyon hız sabiti, lt/cm ² s
k_p	Parabolik hız sabiti, mol lt/cm s
k_s	Yüzey reaksiyon hız sabiti, lt/cm ² s
k_T	Toplam reaksiyon hız sabiti, lt/cm ² s
K	Denge sabiti
M	Molekül ağırlığı, g/mol
n_o	Katı parçacıktaki katı reaktifin reaksiyon başlangıcındaki mol sayısı, mol
n	Katı parçacıktaki katı reaktifin t anındaki mol sayısı, mol ; üstel sabit
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
pOH	Çözeltideki hidroksil iyonu molar derişiminin eksi logaritması
R	İdeal gaz sabiti, 1,987 cal/mol ^o K
r	Katı parçacığın t anındaki yarıçapı, cm
r_o	Katı parçacığın reaksiyon başlangıcındaki yarıçapı, cm
t	Zaman, s, st
T	Sıcaklık, ^o C, ^o K
V	Molar hacim, cm ³ /mol

Yunan Alfabeti

α	Reaksiyona giren miktarın kesri
ΔX	Sıvı sınır katman kalınlığı, cm
δ	Limit sıvı sınır katman kalınlığı, cm
ν	Stokiyometrik katsayı
ρ	Katı reaktifin yoğunluğu, g/cm ³

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
A°	Angström
A.Ş.	Anonim Şirketi
Be	Baume derecesi
Bkz.	Bakınız
cal	Kalori
çöz.	Çözelti
DTA	Differansiyel termik analiz
dk	Dakika
et al.	Ve diğerleri (yabancı kaynaklara ait)
g	Gram
göz.	Gözlenen
k	Katı
kcal	Kilokalori
M	Molarite
mlt	Mililitre
mm	Milimetre
mmol	Milimol
N	Normalite
st	Saat
vd.	Ve diğerleri
[]	Molarite

1. GİRİŞ

Alüminyum; atom numarası 13 olup periyodik tabloda 3. periyod ve III.A gurubunda yer alan ve yer kabuğunda %8 gibi en fazla bulunan bir metaldir.

Hafif, iletken ve sağlam oluşu sebebi ile gerek saf ve gerekse alaşımları halinde geniş kullanım alanları bulmaktadır. Oksijene karşı aktif olmasına rağmen atmosferik korozyona karşı dayanıklıdır. Alüminyum metal yüzeyinde oluşan ince oksit tabaka (Al_2O_3) atmosferik korozyona karşı koruyucu rol oynamaktadır. Bu nedenle atmosfere açık alanlarda kullanılacak metalik alüminyum yüzeyi elektrolitik oksidasyon ile oksitlenerek ince, düzenli oksit tabaka ile kaplanmaktadır.

Birçok metalden daha mükemmel iletkenliğe ve haddelenme özelliğine sahip alüminyumun bakır, magnezyum, çinko, silisyum, krom, mangan gibi metallerde oluşturulan alaşımları kullanım alanlarını artırmaktadır. Hafif ve dayanıklı olması sebebiyle magnezyum ile oluşturulan alaşımları uçak, otomobil gibi endüstriyel alanlarda tercih edilmektedir.

Saf ve alaşımları halinde alüminyum yapı,konstrüksiyon, ulaştırma, ambalaj, paketlenme, elektrik, dayanıklı tüketim malları, makina, donatım gibi endüstrilerde kullanılmaktadır (Sarıkaya ve Erdik, 1985; Sanigök, 1987).

Metalik alüminyum; erimiş kriyolit ($3NaF.AlF_3$) banyosunda çözündürülen saf alüminanın (Al_2O_3) elektrolitik indirgenmesi ile üretilmektedir. Saf alümina ise en yaygın bir biçimde boksitten (% 55 alümina içeren cevher) Bayer Yöntemi ile üretilmektedir. Boksit cevherinin tükenebileceği ve bazı ülkelerde bulunmaması sebebiyle alümina üreti-

mi için alümit, kaolen gibi alüminyum oranı yüksek doğal cevherlerin kullanılabilirliği üzerinde yaygın çalışmalar yapılmış ve yapılmaktadır (Yamazaki 1926, Shin and Kim 1979, Gedikbey 1985, Gajam and Raghavan 1985, Murat and Driouche 1988, Özdemir 1990).

Bu çalışmanın amacı; kaolen türü killerden alümina üretiminde ilk basamak olan kildeki alüminyumun çözelti fazına alınmasıdır. Bunun yanısıra,

-Kaolendeki alüminyumun çözündürülmesinde etkin olan parametrelerin,

-En yüksek çözünme verimi ve en hızlı çözündürme için optimum şartların,

-Çözündürme reaksiyonu mekanizma ve kinetik parametrelerinin belirlenmesi amaçlarını gerçekleştirmek üzere çalışmalar planlanmış ve gerçekleştirilmiştir.

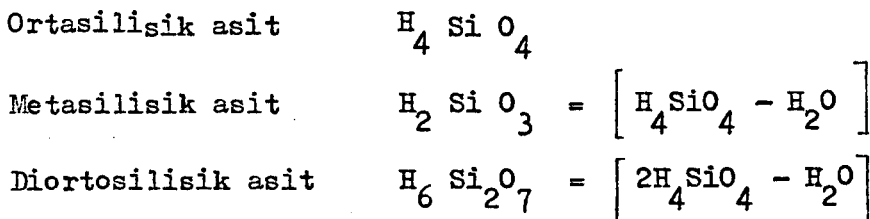
2. KİL MİNERALLERİ

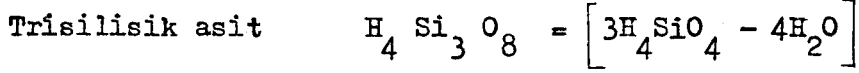
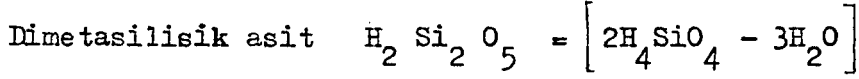
2.1. Silikat Yapıya Göre Killer

Silikat mineralleri doğada bulunan minerallerin üçte birini, yer kabuğu bileşiminin ise yüzde doksanını oluşturmaktadırlar. Silikatlar; Ni, Zn, Be, Zr, Li, Co, Rb, U vb. gibi önemli metalleri taşıyıcı mineraller veya ekonomik değeri olan cevher yataklarının yan ürünleri, feldispat ve kil mineralleri gibi metalik olmayan mineralleri kapsayan geniş bir gruptur (Kumbasar, 1977).

Silikatların esas elementi Silisyum olup periyodik cetvelde 3. periyod IV A grubunda yer alan atom numarası 14 olan bir elementtir. Silisyum Oksijenden sonra en bol bulunan elementtir. Doğada serbest halde bulunmaz; demirli gök taşlarında rastlanan moissanit(SiC)hariç genellikle oksijen ile bileşikleri halinde bulunmaktadır. En basit oksiti olan Silisyumdioksit, SiO_2 , CO_2 molekülüne benzer isede yapı olarak tamamen farklıdır. SiO_2 'de Si-O bağları, CO_2 'deki C-O bağları gibi çift bağ değil tek bağ olup daima tetrahedron (dört yüzlü) yapıda bulunur. Her silisyum atomunun dört oksijen ile çevrelendiği SiO_4^{-4} yapıda Si-O bağı %40 iyonik karakterde olup silikatların temelini oluşturur (Erdik ve Sarıkaya, 1985).

Silikatlar bileşimlerindeki değişme ve karmaşıklık nedeniyle X-ışını ile kristal yapılarının aydınlatılmasına kadar kuramsal silisik asitlere göre adlandırılmıştır. Kuramsal silisik asitler aşağıda verilmiş olup, doğada bulunan silikatların bu silisik asitlerin tuzu olarak kabul edilmiş ise de karmaşık yapıllı minerallerin adlandırılmasında yeterli olamamıştır.





Silikatlar ; $[\text{SiO}_4]^{-4}$ dörtyüzlülerin çeşitli şekillerde birleşmeleri ile oluşan mineraller olup sınıflandırılmaları kristal yapılarına göre yapılmaktadır. H. Strunz'un farklı silikat yapılarını Yunanca isimlerle tanımladığı sınıflandırma çizelge 2,1'de verilmiştir (Kumbasar, 1977).

Çizelge 2.1. H. Strunz'un sınıflandırmasına göre silikatlar

Sınıf	SiO_4 dörtyüzlü düzeni
Nezosilikatlar	Ayrık dörtyüzlü
Sorosilikatlar	Dörtyüzlü çifti
Siklosilikatlar	Dörtyüzlü halkaları
İnosilikatlar	Dörtyüzlü zincirleri
Fillosilikatlar	Dörtyüzlü tabakaları
Tektosilikatlar	Dörtyüzlü çerçeveleri

Silikatlar, Silisyum-Oksijen dörtyüzlüsünün oluşturduğu yapı şekillerine göre de altı sınıfa ayrılmaktadır (Kumbasar, 1977).

2.1.1. Ada silikatları

SiO_4 dörtyüzlüleri birbirleri ile bağlantılı olmayıp, direk metal katyonları ile bağlanmıştır. Her oksijen yükünün yarısı silisyum, diğer yarısı ise metal katyonu tarafından dengelenmiştir. Dörtyüzlünün görünümü Şekil 2,1 'de görülmekte olup bu silikatlara ortosilikatlar veya nezosilikatlar denir. Zirkon (ZrSiO_4), Forsterit ($\text{Mg}_2 \text{SiO}_4$) örnek olarak verilebilir.

2.1.2. Çiftli silikatlar

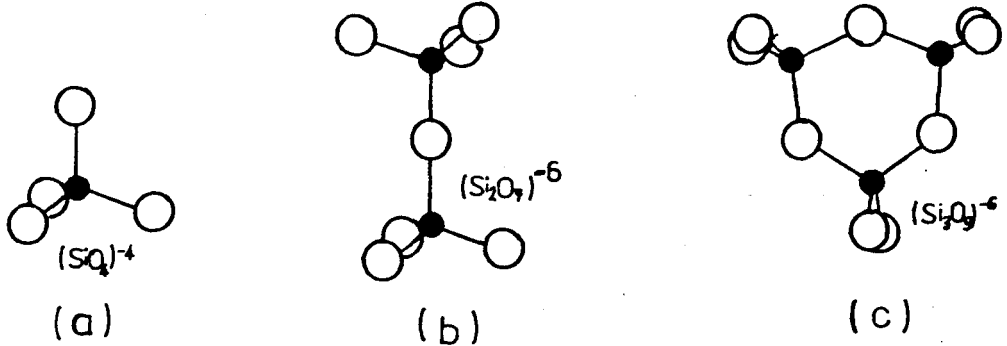
Bu silikatlarda; iki SiO_4 dörtyüzlüsü bir oksijeni paylaşarak

birleşmiş olup $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{-6}$ bileşiminde bir topluluk oluştururlar. (Şekil 2, 1, b). Paylaşılan oksijen asal olup diğer oksijenlerin yükü metal katyonları ile dengelenmiştir. Diortosilikat veya soro-silikat olarak da adlandırılabilen bu silikatlara hemimorfit $[\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ örnek olarak verilebilir.

2.1.3. Halka silikatları

Herbir SiO_4 dörtyüzlüsü ikişer oksijenini paylaşarak kapalı halka oluştururlar. Halkadaki dörtyüzlü sayısı üç, dört, altı veya oniki gibi değişken olabilmektedir (Şekil 2,1,c). Bu silikatları siklosilikatlar olarak da adlandırmak mümkündür. Benitoit

$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$, milarit $\text{KCa}_2\text{AlBe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ bu silikatlardan olup halkaları sırası ile üç ve oniki dörtyüzlüden meydana gelmiştir.

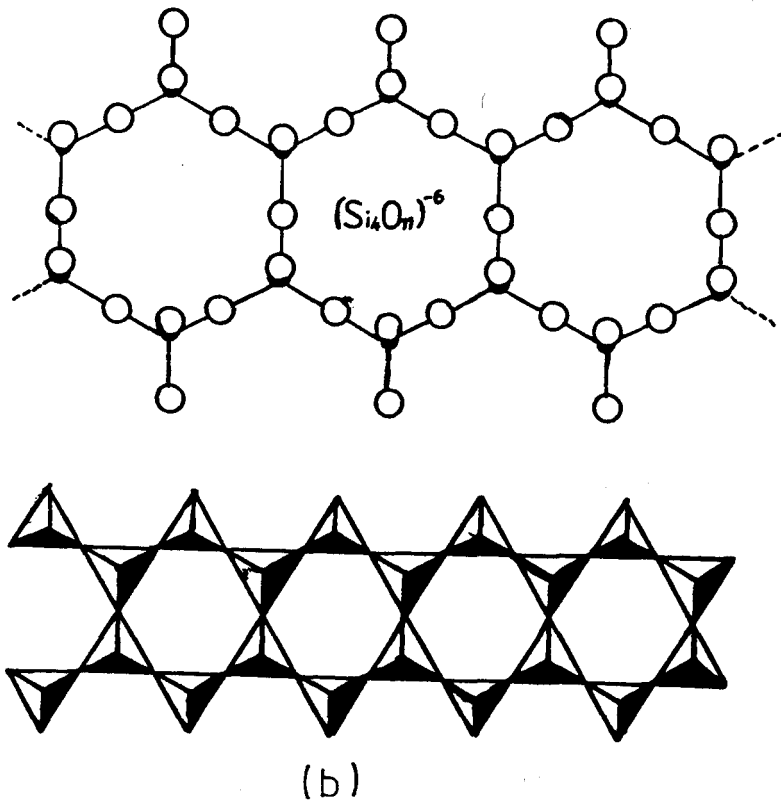
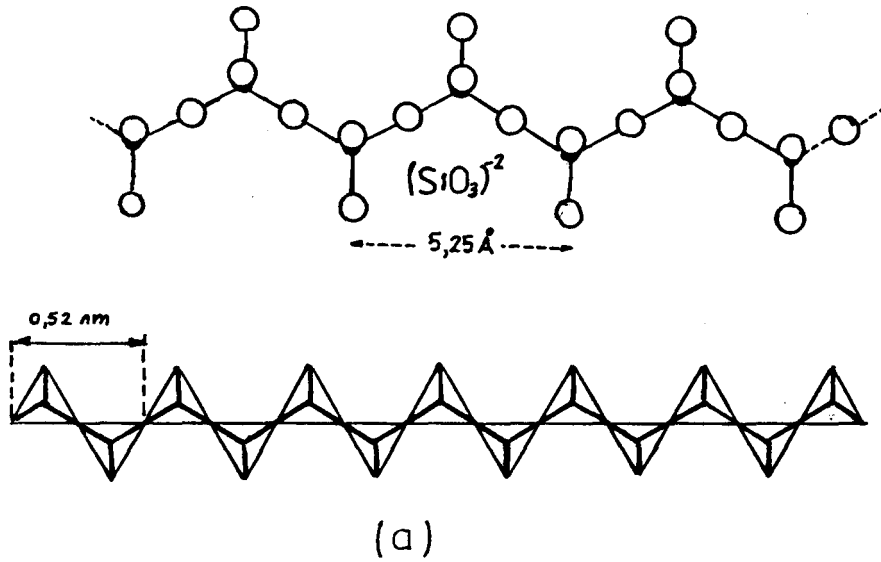


Şekil 2.1. Ayrık Silisyum-oksijen grupları
 (a) Tek dörtyüzlü (b) Çift dörtyüzlü
 (c) Üç dörtyüzlüden oluşan halka

2.1.4. Zincir silikatları

Bu silikatlarda SiO_4 dörtyüzlüleri birer oksijenlerini ortaklaşa kullanarak sonsuz bir dizi oluştururlar. Dizilerde tekrarlanan birim; iki, üç, dört, beş, altı, yedi, dokuz, hatta oniki dörtyüzlüden oluşabilmektedir. Tek zincirli yapıda olan piroksende tekrarlanan birim iki dörtyüzlüdür. $n[\text{SiO}_3]^{2-}$ genel formülü ile gösterilen

tek zincir yapıda $n = \infty$ olup polimerleşmeyi ifade etmektedir.
(Şekil 2,2,a).



Şekil 2.2. Silikatlarda görülen zincir yapılar
(a) Tek zincir, piroksenler
(b) Çift zincir, amfiboller

Zincir silikatlarda zincir sayısı bir ile beş arasında değişebilir ise de tek ve çift zincirli silikatlar daha yaygın bulunmaktadır. Amfiboller, iki piroksen zincirindeki belirli oksijenlerin ortak kullanımı ile oluşmuş çift zincirli silikatlardandır (Şekil 2,2,-b). Amfibollerdeki dörtyüzlülerin oluşturduğu birim $n \left[\text{Si}_4 \text{O}_{11} \right]^{-6}$ genel formülü ile verilebilir.

İnosilikat veya metasilikat olarak da adlandırılabilen zincir yapılı silikatlar lifsel görünümüne sahiptirler.

2.1.5. Tabaka silikatları

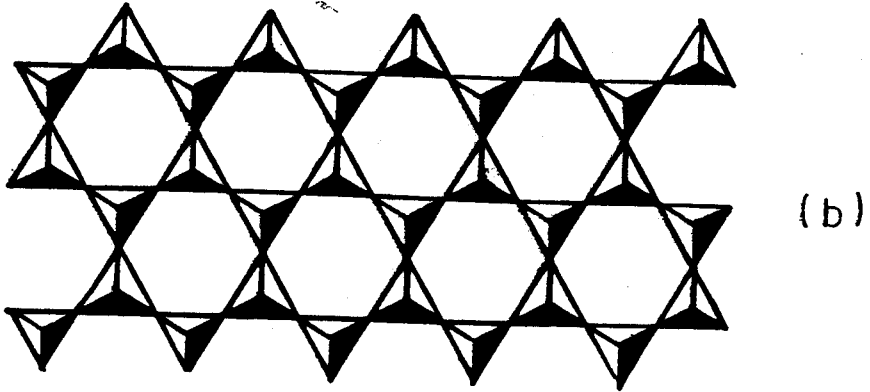
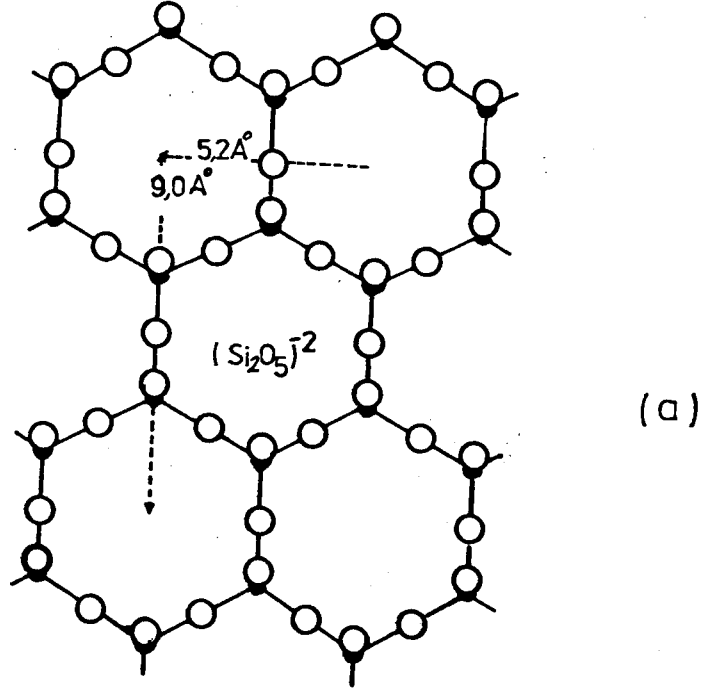
Bu silikat gurubunda, her SiO_4 dörtyüzlüsü üç oksijenini komşu dörtyüzlülerle paylaşarak iki boyutta sonsuz altıgen şekilli bir ağ oluştururlar. Dörtyüzlüdeki üç oksijen paylaşıldığı için asal, dördüncüsü ise serbest olup aktif merkezi oluşturur. Tabakanın bileşim ve yükü $n^2 \left(\text{S}_2\text{O}_5 \right)^{-2}$ şeklinde gösterilebilir. n^2 ($n=\infty$) iki doğrultuda polimerleşmeyi ifade etmektedir. Tabakalar aktif oksijen veya metal katyonları ile birbirine bağlanırlar (Şekil 2,3).

Tabakalar tek veya çift dörtyüzlü tabakalardan oluşabilir ise de tek tabakalı silikatlara daha fazla rastlanılmaktadır. Tabakalı silikatlar fillosilikat veya dimetasilikatlar olarak da adlandırılmaktadır. Killer tabakalı silikatlar grubundandır.

2.1.6. Çerçeve silikatlar

Bu silikatlar gurubunda ise SiO_4 dörtyüzlülerindeki bütün oksijenler diğer komşu dörtyüzlüler ile paylaşılmış olup üç boyutlu bir çerçeve oluşmuştur. Her oksijen iki silisyum atomuna bağlandığı için gurubun yükü sıfırdır ve aktif merkez yoktur. $n\text{SiO}_2$ kuars örnek olarak verilebilir. Bazı çerçeve silikatlarda dörtyüzlü merkezindeki Si^{+4} yerine aynı koordinasyonla Al^{+3} geçmiş olabilir.

Bu durumda genel formül $[Si_{n-x}Al_xO_{2n}]^{-x}$ olup dörtyüzlü merkezdeki alüminyum sayısına bağlı olarak negatif yüke sahip olmaktadır. Negatif yük alkali ve toprak alkali metal kanyonları ile dengelenir.



Şekil 2.3. a. Dörtyüzlünün oluşturduğu silika levhası
b. Silika tabakası (killer)

2.2. Killeri Oluşturan Temel Yapı Taşları

Feldispatlı volkanik kayaların kimyasal ve mekanik değişimleri ile oluşan killer hidratlaşmış alüminyum silikatlardır. Alüminyum yerine kısmen veya tamamıyla magnezyum demir ve benzeri metal

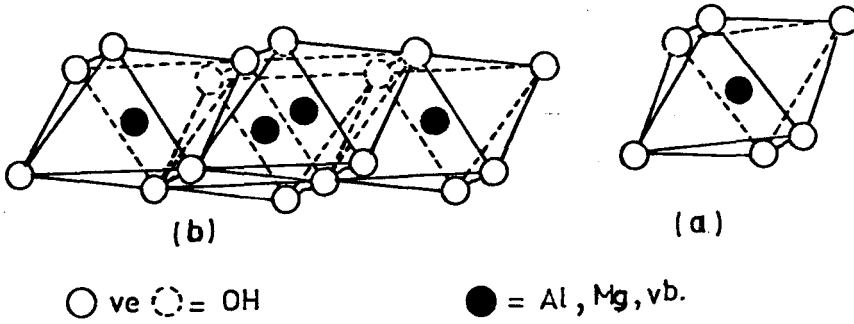
iyonlarının geçmesiyle farklı kimyasal bileşimler ve renklerde killer oluşmuştur.

Kil yapılarının aydınlatılması Pauling (1930) tarafından başlatılmış olup bugüne kadar çalışmacılar farklı killeri kullanarak birçok çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Killerin mikron boyutunda küçük kristallere sahip olması kimyasal bileşimlerinin değişken olması temel zorluklardandır. Karşılaşılan bir kil türünün aydınlatılabilmesi için ilk yapılan işlem kilin hücre boyutlarının, kimyasal bileşimin yoğunluğunun, birim hücredeki atom tür ve sayılarının belirlenmesidir.

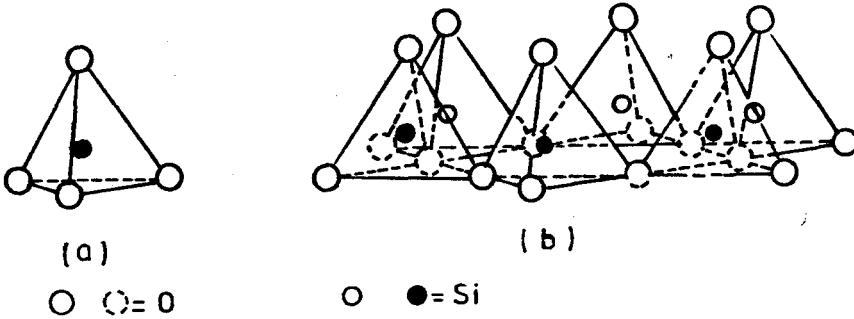
Yaygın olarak rastlanan kil minerallerinin yapısı iki farklı temel yapı taşından oluşmaktadır (Erdik ve Sarıkaya, 1985; Grim, 1962). Bu temel yapı taşlarından birincisi düzgün sekizyüzlü (oktahedron) geometrik şekle sahip olup, sekizyüzlü merkezinde genellikle Al, Fe veya Mg atomlarından biri köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonu bulunur. Merkezdeki atom köşelerdeki iyonlardan eşit uzaklıktadır. Merkezde alüminyumun bulunduğu düzgün sekizyüzlü yapı taşları köşelerinden birbirlerine bağlanarak gibsit veya alümina $[Al_2(OH)_6]$ adı verilen düzgün sekizyüzlüler tabakasını oluştururlar. (Şekil 2,4). Gibsitte oktahedral merkezlerin 2/3 'ü alüminyum tarafından doldurulmuştur. Merkezde magnezyumun bulunduğu düzgün sekizyüzlü yapı taşları köşelerinden birbirlerine bağlanarak $Mg(OH)_6$ formülü ile gösterilen brucit yapıyı oluştururlar. Brucitte oktahedral merkezlerin tamamı Mg tarafından doldurulmuştur. Düzgün sekizyüzlü tabakada oksijen-oksijen arası $0,26^{nm}$, hidroksil hidroksil arası $0,30^{nm}$, köşe atomlarının merkez atoma uzaklığı ise $0,61^{nm}$ olup kil minerallerindeki sekizyüzlü tabaka kalınlığı $0,505^{nm}$ dir.

Killerin yapısında ikinci temel yapı taşı düzgün dörtyüzlülerdir (Tetrahedron). Düzgün dörtyüzlü merkezinde silisyum, köşele -

rinde ise oksijen veya hidroksil iyonu bulunur. Düzgün dörtyüzlü yapıtaşları da köşelerinden birbirleri ile bağlanarak $[Si_4O_6(OH)_4]$ formülü ile gösterilen altıgen yapıda silika tabakasını oluştururlar (Şekil 2,5). Tabakada dörtyüzlü tabanları aynı düzlem üzerinde tepeleri ise buna paralel başka bir düzlem üzerindedir. Silika tabakasında oksijen-oksijen arası 0,255 nm, köşe iyonlarının merkez atoma uzaklığı 0,055 nm, ardarda gelen üç oksijen arasındaki açı ise 120° olup kil minerallerindeki silika tabakasının kalınlığı 0,493 nm dir.



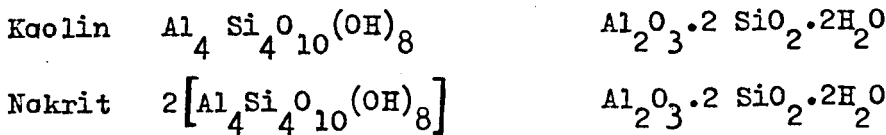
Şekil 2.4: a. Tek düzgün sekizyüzlü
b. Düzgün sekizyüzlü tabakası

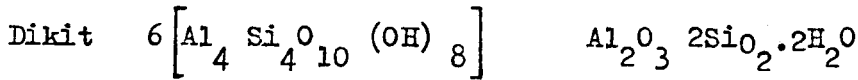


Şekil 2.5. a. Tek silika dörtyüzlüsü
b. Silika tabakası

2.3. Kaolin Gurubu Killerin Yapısı

Kaolin gurubu killer tabakalı silikatlardan olup aşağıdaki mineralleri kapsamaktadır.

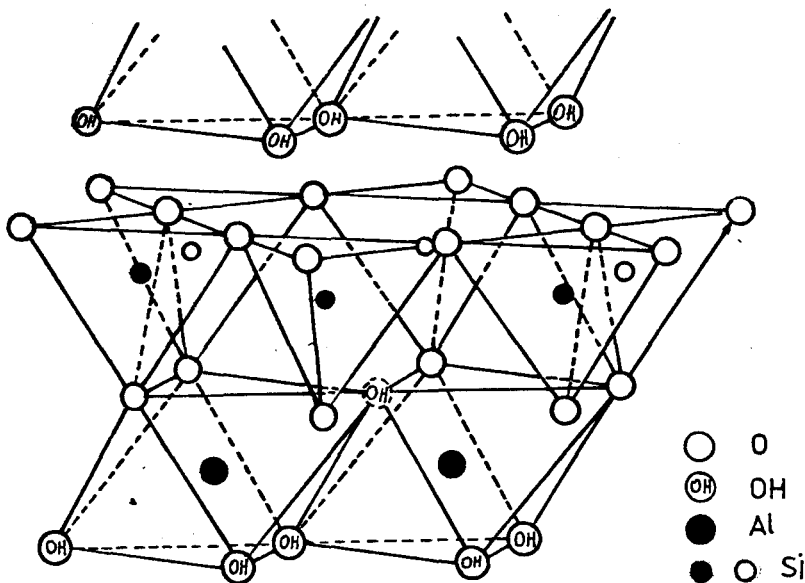




Birim hücre formüllerinde görüldüğü gibi $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ oranı 1 : 2 : 2 düzeninde olup oksit bileşimi %46,54 SiO_2 , %39,50 Al_2O_3 ve %13,96 H_2O 'dur.

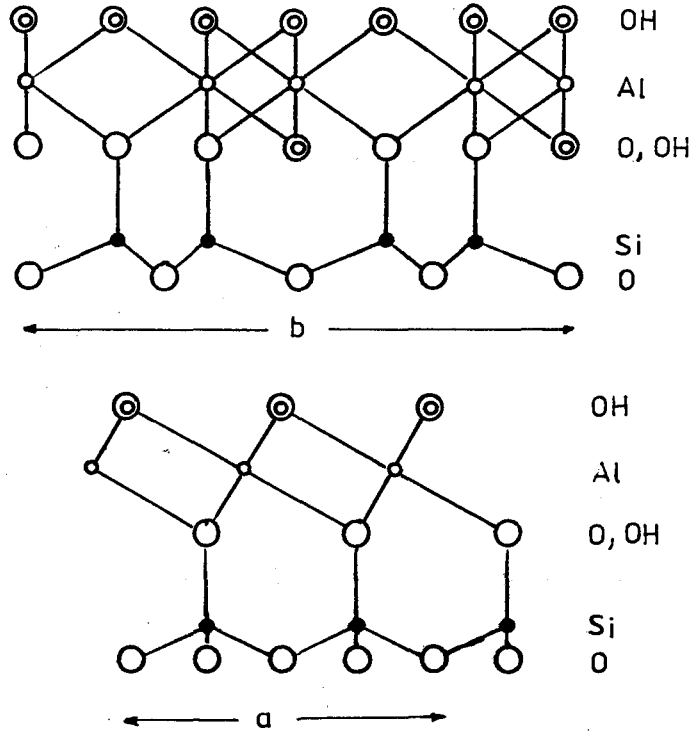
Koolin gurubu mineraller üzerindeki çalışmalar Pauling (1930) tarafından başlatılmış, Gruner (1932) tarafından geliştirilmiş, Brindley ve Robinson (1946) tarafından son şekli verilmiştir. Newnham (1956) kristal boyutları üzerinde bazı düzeltmeler yapmıştır (Brindley, 1972).

Koolin gurubu minerallerde silika dörtyüzlü tabakası (T) ve alümina sekizyüzlü tabakası (O), TO düzeninde dizilmişlerdir. Sekizyüzlü tabakası ile dörtyüzlü uçları birleşerek birim TO tabakasını oluştururlar. Birim TO tabakasındaki atomların 2/3'ü paylaşılmış olup paylaşılmayan oksijenler hidroksil iyonu olarak yapıda bulunurlar. İkinci TO tabakasındaki dörtyüzlü uçları (OH) aynı yönde ve birinci TO tabakası merkezine doğru yönelmiş durumda olup iki birim TO arasında güçlü hidrojen bağlarının oluşmasına neden olurlar (Şekil 2,6).



Şekil 2.6. Koolin mineralinin birim katmanı

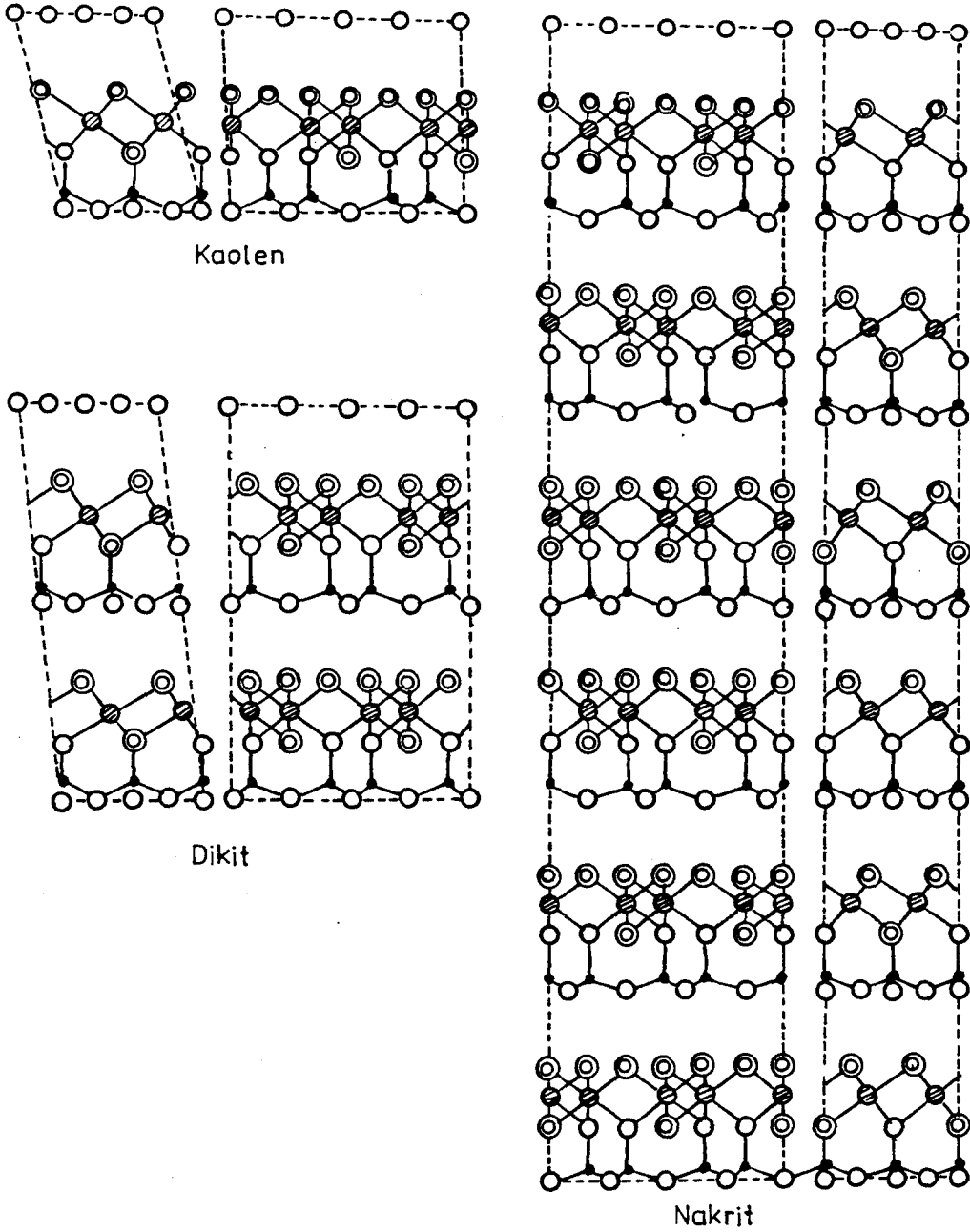
Minerallerde TO birimlerini bir arada tutan kuvvet bu hidrojen bağı ve Van der Walls kuvvetleridir. Birim TO tabakasında mevcut sekizyüzlü merkezlerin $2/3$ 'ü alüminyum tarafından doldurulmuştur. Mevcut iki alüminyumun üç farklı merkeze yerleşebilme ihtimali koolin gurubu minerallerin farklılaşmasına neden olmaktadır. Sekizyüzlü merkezdeki alüminyum üst ve alttan hidroksil iyonu ile sarılarak diğer alüminyumdan ayrılmasına ve hegzagonal dağılımını sağlamıştır.



Şekil 2.7. İdeal koolin tabakasının,
 (a) a eksenini boyunca projeksiyonu
 (b) b eksenini boyunca projeksiyonu

Koolin gurubu minerallerde birim hücrenin a ve b eksenini boyunca diyagramını şekil 2,7'de verilmiştir. Birim hücrenin c eksenini buyunca tekrarlanan TO katmanlarının sayısının ve açılarının farklılaşması koolin gurubu minerallerin değişmesine neden olmaktadır. Koolin mineralinde birim hücre c eksenini 0,72 nm olup birim TO katmanından, dikit mineralinde birim hücre c eksenini 1,44 nm olup, iki birim TO katmanından oluşmuştur. Nokrit mineralinde birim hücredeki TO katman sayısı ise altıdır (Şekil 2,8), Koolin ve dikit minerallerinin

birim hücre boyutları çizelge 2,2'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Kaolin, dikit ve nakrit minerallerinin kristal yapıları (c ekseni)

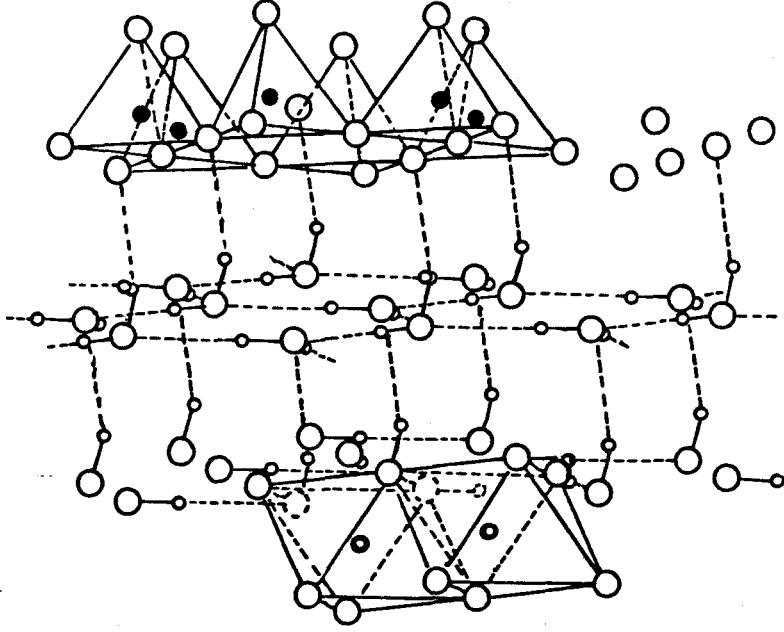
Çizelge 2.2. Koolin ve dikit birim hücre boyutları

	1	2	3	4
a	5,15 A°	5,139 ± 0,014 A°	5,15 A°	5,149 ± 0,003 A°
b	8,95	8,932 ± 0,016	8,95	8,949 ± 0,005
c	7,39	7,371 ± 0,019	14,42	14,419 ± 0,007
α	91,8°	91,6° ± 0,2°		
β	104,5°	104,8° ± 0,2°	96.48'	96° 48' ± 4'
γ	90°	89,9° ± 0,1°		

- (1) (Brindley and Robinson, 1946), (2) (Newnham, 1956),
 (3) (Gruner, 1932), (4) (Newnham and Brindley).

Holloysit, koolin minerali yapısına sahip bir diğer koolin grubu kil mineralidir. Holloysit zaman zaman hidratize olmuş koolin olarak da adlandırılmaktadır. Koolin mineralinde koolin birim katmanları arasındaki güçlü hidrojen bağları, katmanlar arasına su molekülünün girmesini önlemektedir. Bu nedenle koolin suda çözünmemekte, yapısına su almamakta ve montmorillonit gibi şişme özelliği göstermemektedir. Doğal olarak bulunan holloysit üzerinde gerçekleştirilen X - ışına analizleri ile holloysit yapısının koolin yapısına benzediği belirlenmiştir. Holloysit yapıdaki su molekülleri, birim katmanlar arasında yer almakta, birbirleri ile ve bitişik alümina-silika tabakaları ile hidrojen bağları ile bağlanarak hegzagonal yapıda düzenlenmişlerdir (Şekil 2,9). Katmanlar arasındaki su levhası nedeniyle birim hücre c eksenini boyutu koolinindeki(0,72 nm)nden daha büyük olup 1,01 nm'dir (Brindley, 1972).

Birim hücre formülü $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$ olan holloysit; mineralindeki kristal suyu vakum altında 60°C, atmosfere açık şartlarda 200-300°C kurutulmasında tamamen koolin yapıya dönüşmektedir.



Şekil 2.9. Halloysitte su tabakasının yapısı

Koolin mineraller gurubu içinde tartışmalı olan kil minerali anoksittir. Anoksit olarak önerilen kil mineralinin X - ışını analizleri koolininki ile aynı olup, kimyasal bileşimi farklıdır. Anoksitte $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3 : 1 olup, diğer koolin gurubu ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$) minerallerden ayrılmaktadır. Koolin tabaka yapısı ile 3 : 1 silika : alümina oranını bağdaştırmak için farklı öneriler yapılmış ise de henüz fikir birliği yoktur. Öneriler içinde Henriks (1942)'in önerisi bazı çalışmacılar tarafından kabul görmüştür. Henriks'e göre anoksit mineralinde normal koolin tabakaları arasında düzensiz dağılmış ve birleşik çift silika dörtyüzlüsünden oluşmuş tabakanın hegzagonal boşluğunda su molekülleri bulunan nötral silika tabakası, $\text{Si}_8\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bulunmaktadır. Her dört koolin tabakası başına bir silika tabakasının bulunması durumunda $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3:1 olmaktadır. Anoksitin düşük sıcaklıklarda su kaybı silika tabakasındaki su moleküllerinin yapıdan ayrılması ile açıklanmaktadır (Brindley, 1972).

2.4. Killerde Termal Bozunma

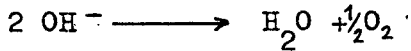
Çeşitli killer üzerinde yapılan DTA, TG, DTG analizleri ile killerin termal bozunmaları geniş olarak incelenmiştir. Killerin yapısına ve safsızlıklarına bağlı olarak değişik sıcaklıklarda farklı oranlarda ağırlık kaybı ve yapı değişimleri gözlenmektedir.

Tüm gözenekli katılarda olduğu gibi killerde de 500 °C altında ağırlık kayıpları gözlenebilmektedir. Kilin gözenek yapısı ve içerdiği katyona bağlı olarak gözeneklerdeki suyun uzaklaşması, farklı sıcaklıklarda olabilmektedir. Montmorillonitte adsorplanan katyonun lityum, kalsiyum ve sodyum olması durumunda tabakalar arasındaki suyun uzaklaşması sırası ile; 105-225 °C, 300-390 °C ve 390-490 °C arasında gerçekleşmektedir (Grim, 1972).

Killerdeki organik safsızlıkların bulunması durumunda bu safsızlıkların bozunması da 500 °C altında gerçekleşmektedir. Birçok organik safsızlık 200-300 °C arasında oksitlenmekte ve bozunarak yapıyı terketmektedir. Bazı killerde bulunabilen, pirit yapıdaki kükürdün oksidasyonu ise 400-500 °C arasında gerçekleşmektedir (Grim, 1972).

Kaolin gurubu killerin DTA analizlerinde üç pik gözlenmektedir. Birinci pik endotermik bir pik olup 500-700 °C arasında, ikinci ve üçüncü pikler ekzotermik olup sırası ile, 950-1000 °C ve 1150-1250 °C arasında gözlenmektedir.

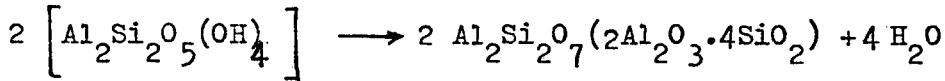
Endotermik pik, kil yapısındaki hidroksillerin bozunarak su halinde yapıyı terketmesinden kaynaklanmaktadır.



Kaolen gurubu killerde, kilin yapısına bağlı olarak hidroksillerin bozunması farklı sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Halloysitte 500 °C civarında gözlenen endotermik pik, kaolinde 550-590 °C de, di-kitte ise 700 °C civarında gözlenmektedir. Dehidrotasyon reaksiyonu difüzyon kontrollü bir reaksiyon olup, aktivasyon enerjisi kaolin

gurubu killerde 60 kcal/mol civarındadır (Grim, 1962 ; Richardson, 1972, Gabor et al., 1986). Aktivasyon enerjisi de kilin yapısına bağılı olarak değişebilmektedir. En düşük aktivasyon enerjisi değeri halloysite aittir.

Kaolen gurubu killerin termal bozunmaları sonucu oluşan ürünlerin yapıları, XRD ve elektron difraksiyonu analizleri ile incelenmiş olup, 500 °C'ye kadar yapıda bir değişimin olmadığı, 825-850 °C'den sonra yapıda bozunmaların gözlemlendiği belirlenmiştir. Bozunma sonucu oluşan ürünün a ve b eksenlerinde kaoline göre değişmediği, sadece c ekseninde değişmelerin olduğu bulunmuştur (Richardson, 1972).



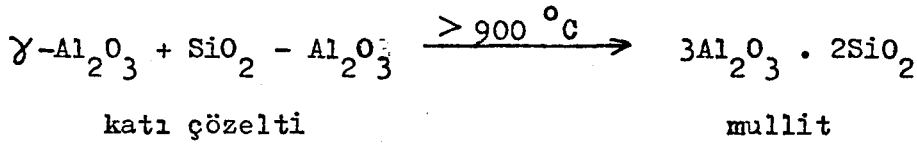
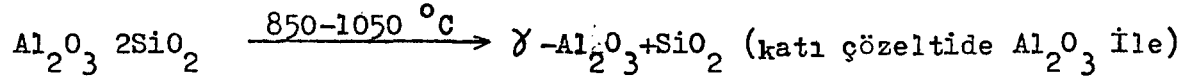
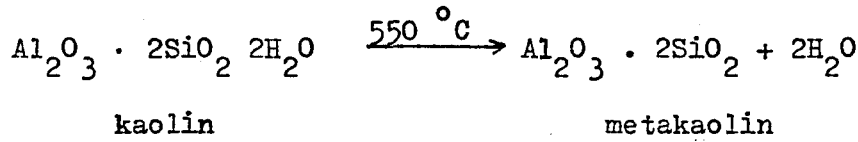
denkleme gereği gerçekleşen bozunma reaksiyonu sonucu oluşan ürün metakaolin olarak adlandırılmaktadır. Oluşan ürünün basit bir Al_2O_3 ve SiO_2 karışımı olmadığı Insley ve Ewell (1935) tarafından belirlenmiştir. Bu çalışmacılar Al_2O_3 ve SiO_2 jellerinin farklı oranlarda karışımlarının birlikte çöktürülmesi ile hazırlanan örnekler ve kaolin örneğinin aynı sıcaklıklarda bozundurulması ile elde edilen ürünlere ait fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olduğunu belirlemişlerdir. Kaolinin bozunma ürünü metakaolin amorf alümina-silika karışımından farklı bir yapıda olup, bu yapıda kaolindeki düzgün dörtyüzlü birimlerin oluşturduğu hegzagonal düzenleme hala devam etmektedir.

Kaolin gurubu killerde 800 °C üzerinde gerçekleşen bozunma reaksiyonu ve oluşan ürünlerin yapısı hakkında yayınlanmış çalışmalarda fikir birliği yoktur. Bunun temel nedenleri arasında kullanılan doğal materyallerdeki kirlilik etkileri ve uygulanan farklı ısıl işlemlerdir.

Insley ve Ewell (1935), metakaolin yapıdaki amorf Al_2O_3 'in Al_2O_3 'e kristalizasyonu sebebi ile 950 °C de, kristobalitin kristalizasyonu veya mullit kristallerinin hızlı büyümesi sebebi ile 1150-°C civarında ekzotermik piklerin elde edildiği, yalnız başına amorf

Al_2O_3 ' ün $\gamma - Al_2O_3$ ' e dönüşümünün, metakaolindeki dönüşüm sıcaklığında $100^\circ C$ daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Metakaolindeki ilgili dönüşüm sıcaklığının daha yüksek oluşu yapıdaki rijit silika tabakasının varlığından kaynaklanmaktadır.

Hyslop (1944), bileşimi Çizelge 2,3' de verilen Scottish kili üzerinde yaptığı çalışmalar sonucunda kaolindeki termal bozunma reaksiyonlarının aşağıdaki gibi olduğunu belirlemiştir (Richardson,1972).



Bileşimleri Çizelge 2,3' de verilen farklı doğal killer üzerinde gerçekleştirilen termal bozunma ürünlerinin kararlı kaldığı sıcaklık bölgeleri Çizelge 2,4' de verilmiştir. Çizelgelerden görüldüğü gibi kaolin gurubu killerin yüksek sıcaklık termal bozunma ürünlerinin kararlı kaldığı sıcaklık bölgeleri kilin yapısı ve içerdiği kirliliklerden etkilenmektedir (Richardson, 1972).

Kaolin gurubu killerin yüksek sıcaklık termal bozunma reaksiyonları ve oluşan ürünlerin yapısı; doğal kilin yapısı, içerdiği safsızlıkların türü ve termal bozundurma şartlarına bağlı olarak değişebilmektedir. Kaolinin yapı suyunu kaybetmesi sonucu oluşan metakaolindeki amorf Al_2O_3 $950^\circ C$ civarında $\gamma - Al_2O_3$ yapıya dönüşmekte, $1100^\circ C$ ' den sonra kristoballit ve mullit yapı dönüşmesi başlamakta olup $1200^\circ C$ üzerinde mullit yapı hakim olmaktadır (Grim, 1962).

Kaolin gurubu killerin $600^\circ C$ ye kadar gerçekleştirilen termal bozunması tersinir olup $200^\circ C$ de doygun buhar ile tekrar hidratize

Çizelge 2.3. Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimleri

Kil	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Kızdırma Kaybı
Çin kili I	45-02	0.12	40.47	0.31	0.90	0.04	1.48	0.12	12.01
Çin kili II	46-90		39.08	0.66	0.05	0.02	0.42	0.14	12.72
Ball kili I	44-65	0.64	35.12	0.95	0.03	0.28	0.66	0.39	17.53
Ball kili II	54-43	1.45	31.30	1.09	0.53	0.01	2.02	trace	9.09
Scottish kili	48-74	1.18	30.93	3.50	0.48	0.37	0.96	0.20	12.28
Stourbridge kili	38-69	0.99	24.62	1.72	0.47	0.34	1.58	0.10	31.75
Halloysit	40-32	0.45	38.38	0.44	0.17	0.18	0.16	0.37	19.73

Çizelge 2.4. Doğal killerin yüksek sıcaklık termal bozunma ürünlerinin kararlı oldukları sıcaklık bölgeleri

Kil	Kirlilik	Sıcaklık aralığı (°C)		
		γ - Alümina	Kristobalit	Mullit
Çin kili I	Mika; %5 kuartz	950-1050	1150- 1250	950- 1350
Çin kili II	Mika; %4 kuartz	900-1000	1050- 1300	950- 1350
Ball kili I	Mika; anatase; %6 kuartz	900-1050	1100- 1350	950- 1350
Ball kili II	Mika; anatase; %20 kuartz	900-1000	1150- 1300	950-1350
Scottish kili	Mika; anatase; siderit; %15 kuartz	900-1000	1050- 1300	950- 1350
Stourbridge kili	Anatase; %8-10 kuartz	900-1000	1050- 1300	950- 1350
Halloysit	%2'den az kuartz	900-1150	1100- 1300	1100- 1350

olmaktadırlar. İkinci kez 600 °C ye kadar bozundurulmuş kaolinin dayanma mukavemeti 3000 psi'den 20.000 psi'ye çıkmaktadır. Bozundürmanın uzun süre gerçekleştirilmesi ve çevrimin birden fazla tekrarlanmasında ise elde edilen ürünün dayanma mukavemeti düşmektedir. Kaolin oranı düşük olan killerde dayanma mukavemetindeki düşme daha yüksek olmaktadır (Grim, 1962).

2.5. Killerin Özellikleri

Doğadaki killerin çoğunluğu birden fazla kil türünün karışımıdır. Bu nedenle özelliklerinin belirlenmesinde zorluklarla karşılaşmaktadır. Killerin özellikleri kimyasal bileşiminden ziyade yapısal özelliklerine dayanmaktadır. Doğal killerde safsızlık olarak bulunan kil türleri de temel kil türünün özelliğini değiştirebilmektedir.

Killerin önemli özelliklerinden biri iyon değiştirme özelliğidir. Doğal killer bazı anyon ve katyonları değiştirebilecek bir pozisyonda yapılarında alıkoynaktadırlar. Alıkonulan bu anyon ve katyonlar kilin temelini oluşturan silika-alümina biriminin dışında olup, çözelti fazında bulunan diğer anyon ve katyonlar ile yer değiştirebilmekte ve bu değişim sonucunda kilin temel yapısı değişmemektedir.

Killerin iyon değişim kapasiteleri PH : 7 civarında belirlenmekte olup gram veya 100 gram kil başına mili ekivalentgram olarak verilmektedir.

Killerin katyon değişim özellikleri üç temel nedenden kaynaklanmaktadır. Birinci neden; killerin parçalanması sonucunda silika-alümina biriminin uçlarında kırılmış bağların oluşmasıdır. Kilin partikül boyutu küçültüldükçe bu nedenden kaynaklanan katyon değişim kapasitesi (KDK) artar. İkinci neden; kilin temelini oluşturan bazı dört-yüzlü merkezlerdeki Si^{+4} yerine Al^{+3} , bazı sekizyüzlü merkezlerdeki Al^{+3} yerine Mg^{+2} gibi iyonların yer alması ve bunun sonucu kil yapısında yük dengesinin kurulmamış olmasıdır. Katyon değişim özelliğine

neden olan üçüncü faktör, kilin yapısını oluşturan temel birimlerde OH iyonlarının bulunmasıdır. OH⁻ gurubundaki H⁺ bazı katyonlar ile yer değiştirebilmektedir.

Kaolin gurubu killerde birinci faktör, bentonit gurubu killerde ise ikinci faktör etkili olup, kaolin gurubu killerin KDK'sı bentonit gurubu killerin KDK' den çok düşüktür. Killer; katyon değişim özellikleri dikkate alınarak su arıtımı, bazı sınaî tesislerde boyar madde giderimi gibi endüstriyel alanlarda kullanılmaktadırlar.

Killerin anyon değişim özellikleri de üç nedene dayanmaktadır. Bunlar; kırılmış bağların varlığı, yapıda değişebilen OH iyonlarının varlığı ve kil yapısında anyon geometrisine uygun boşlukların varlığıdır. Kaolin gurubu killerin anyon değişim kapasiteleri, KDK' inden daha büyük olup kaolin yapıdaki çok sayıda hidroksil varlığına atfedilmektedir (Grim, 1962).

Killerin önemli özelliklerinden biri su alma özelliğidir. Kaolin gurubu killerdeki katmanlar arasındaki güçlü bağlanma, su alma yeteneğini azaltırken, montmorillonit minerali tabakalar arasına çok miktarda su alabilmektedir. Aşırı miktarda su alan killer şişme özelliği gösterirler. Sodyum montmorillonit şişen, kalsiyum montmorillonit ise şişmeyen killerdendir. Montmorillonit kilindeki katyon değiştirilerek şişme özelliği düzenlenebilir.

Seramik sanayinde kullanılan killerde plastiklik özellik önemli bir faktördür. Killerin plastiklik özelliği; belli oranda kil-su karışımından oluşan sisteme şekil verme ve bu şekli koruyabilme yeteneğidir. Killerin plastik özelliği; kil minerali kristal yapısına, partikül boyutuna, değişebilen katyonun tabiatına bağlıdır. Kaolin gurubu killerin plastiklik suyu bentonit gurubu killerin plastiklik suyundan daha düşüktür.

2.6. Killerin Kullanım Alanları

Farklı yapı ve özelliklere sahip killer birçok endüstriyel kullanım alanında değerlendirilmektedir. Killerin kullanım alanlarından bazıları aşağıda özetlenmiştir.^x

2.6.1. Killerin katalizör olarak kullanılması

Killerin muhtelif organik maddelere karşı katalitik özelliğe sahip olduğu uzun yıllardır bilinen bir gerçektir. Killerin endüstriyel kullanımlarında katalitik özelliği diğer özelliklerinin yanında önemli rol oynamaktadır. Son elli yıldır endüstride yaygın olarak kullanılan kil katalizörleri geliştirilmiş ve geliştirilmektedir.

Kil katalizörlerinin yaygın olarak kullanıldığı prosesler petrol krakingi ve gazolin üretimidir. Bugün ağır petrol fraksiyonlarının krakinginde tüketilen katalizör miktarı 1000 tonu aşmaktadır. Katalitik kraking katalizörleri ; temel bileşenleri silika ve alümina olmak üzere iki türdür. Birincisi silisyum ve alüminyum bileşiklerinden sentezlenmekte olup nihai ürün içinde % 15-30 oranında Al_2O_3 bulunmaktadır. İkinci tür kraking katalizörleri ise belli tür killerden üretilmekte olup toplam tüketimin % 40'ını karşılamakta ve Al_2O_3 oranı kile göre değişebilmektedir (Grim, 1962).

Herhangi bir proseste kullanılacak katalizörde aranan temel özellikler aşağıdaki gibi özetlenebilir (Satterfield, 1980).

1. Reaktifi yüksek dönüşüm oranı ile ürüne dönüştürmek

^x Ralph E. Grim, Applied Clay Mineralogy (Chapter 8)' - den yararlanılmıştır.

2. Yan ürünlerin oranını en düşük seviyede tutmak
3. Proses şartlarında aktivitesini uzun süre kaybetmemek.
4. Katalizör zehiri olarak etkin olan safsızlık ve bileşiklere karşı ilgisiz olmak.
5. Proses şartlarında dayanıklı olmak sinterleşmemek.
6. Kolay rejenere olmak ve rejenerasyon şartlarına karşı mukavemetli olmak.

Tüm özelliklere sahip katalizör bulmak veya geliştirmek zor olabilir. Önemli olan ürün maliyetini düşüren bir katalizör bulmak ve geliştirmektir. Katalizör seçiminde, katalizörün ürün maliyetine katkısı önemli bir parametredir.

Kil katalizörleri ; montmonllonit bileşimli bentonit, halloysit ve kaolin killlerinden üretilmektedir. Katalizör üretiminde kullanılacak killerde demir oranı yüksek olmamalıdır. Nihai katalizör bileşiminde demir oranı %0,01-%0,03 oranını geçmemelidir. Katalizördeki demir oranının yükselmesi kraking prosesinde gazolin miktarını azaltırken, gaz ürünleri oranının ve koklaşma oranının artmasına neden olmaktadır.

Katalizör üretiminde kullanılacak killerde sülfat bulunması durumunda ya leaching veya termal bozundurma ile mutlaka uzaklaştırılmalıdır. Alkali ve toprak alkali metallerde katalizörün termal dayanıklılığını azaltıp sinterleşmeyi teşvik ettiği için istenmeyen safsızlıklardır. Bu tür metallerin mutlaka uzaklaştırılması ve bulunabilecek oran sınırının altına düşürülmesi gerekir.

Gerek bazı safsızlıkların giderilmesi ve gerekse yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile katalizör üretiminde kullanılacak killer asitli su ile yıkanır veya sınırlı leaching uygulanır. Sınırlı leaching sonucu katalizör yüzey

alanı, gözenekliliği ve gözenek dağılımı iyileştirilir. Katalizörlerde yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek dağılımı önemli yüzey özelliklerindedir. Gözeneklilik ve gözenek dağılımının proseste diffüzyon sınırlaması olmayacak tarzda olması tercih edilir.

Katalizörlerde katalitik aktivite ile katalizör yapısı arasında gerçek bir korelasyon bulunmamasına karşın kil katalizörlerinde katalitik aktivite ile yapı arasında yakın bir ilişki vardır. Kil katalizörlerinde aktif merkezler Lewis ve Brönsted asit merkezleri olup Brönsted asit merkezleri daha aktiftir. Killerdeki silika dörtyüzlüleri ve dörtyüzlülerin oluşturduğu hegzagonal düzenleme kil yüzeyinin temelini oluşturur. Sekizyüzlü merkezlerde yer alan alüminyum aktif merkezlerin oluşumunda önemli rol oynamaktadır (Helsen, 1982, Tanabe, 1970).

Katalizörün önemli özelliklerinden biri deaktivasyon süresidir. Bazı katalizörlerin başlangıç aktiviteleri düşük olmasına karşın deaktivasyon süreleri uzun, bazı katalizörlerde ise başlangıç aktiviteleri büyük, deaktivasyon süresi kısadır. Doğal killerden hazırlanan katalizörler sentetik olarak hazırlananlara göre daha uzun ömürlü ve kraking proses şartlarında daha kararlı olabilmeleri önemli avantajlarındandır.

Kraking proseslerinde katalizörün deaktivasyonuna neden olan olaylardan en önemlisi, kraking sonucu % 1-3 oranında değişen indirgenmiş karbonun katalizör üzerinde birikmesi ve koklaşmasıdır. Bu fiziksel olarak gerçekleşen bir deaktivasyondur. Deaktive olan katalizör 600 °C sıcaklıkta buharlı ortamda rejenere edilerek tekrar aktive edilebilmektedir.

Killerden hazırlanan katalizörleri ; kraking prosesleri yanında esans yağlarının üretiminde, alifatik alkollelerin dehidrotasyonu ile doymamış hidrokarbonların üretiminde, bazı organik bileşiklerin kondensasyon, deklorizasyon, izomerleşme, oksidasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarını katalizlemede de kullanılmaktadır. Killerden hazırlanan katalizörlerin bu tür reaksiyonlarda kullanımını üzerinde yaygın çalışmalar yapılmış ve yapılmaktadır (Grim, 1962 ; Solomen et al., 1968 ; Kumada et al., 1970 ; Tanabe, 1970 ; Niijama et al., 1971 and 1972 ; Benesi, 1978 ; Satterfield, 1980 ; Soma et al., 1987 ; Njopwove et al., 1987, Corma et al., 1987).

2.6.2. Seramik endüstrisi

Killerin plastik özellikleri dolayısıyla şekillendirme imkanlarına sahip bulunmaları ve şekillerini, pişirilmek suretiyle korumaları temeline dayanan seramik endüstrisi, en eski endüstrilerden biri olup günümüzde oldukça gelişmiş bir teknolojiye sahiptir. Seramik endüstrisinin başlıca hammaddeleri kil, kum, feldispattır.

Kil olarak kullanılan hammadde ise kaolinit, montmorillonit ve illit çoğunlukta olmak üzere bir çok kil türünü kapsamaktadır. Üretilecek ürüne göre hammadde türü ve miktarları ile uygulanan diğer proses şartları değiştirilmektedir. Nihai ürün özellikleri üzerinde ; hammadde bileşimi yanında fiziksel özelliklerde etkin olmaktadır. Seramik endüstrisinin temel hammadde özellikleri Çizelge 2,5'de verilmiştir. Üretilecek ürün türüne göre bu üç temel hammaddeye ilaveten eritici oksitler (Na_2O , K_2O , B_2O_3 gibi), özel refrakter maddeler (alümina, kromit, magnezit, titania gibi) de farklı oranlarda kullanılabilir.

Çizelge 2.5. Seramik temel hammaddeleri

	<u>Kaolinit</u>	<u>Feldspat</u>	<u>Kum veya flint</u>
Formülü	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	SiO_2
Plastiği	Plastik	Plastikliği yok	Plastik yok
Eriyebilirliği	Refrakter	Kolay erir	Refrakter
Erime noktası	1785 °C	1150 °C	1710 °C
Pişme çekmesi	Fazla çeker	Erir	Çekmez

2.6.3. Yapıştırıcı maddeler

Lignin, soda silikası, nişasta, lateks ve asfalt kökenli yapıştırıcılarda killer yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kağıt üretiminde, yer muşambalarının üretiminde de kullanılan yapıştırıcı maddelerin üretiminde killer kullanılmaktadır. Killerin belirtilen kullanım alanındaki görevi sadece katı inert seyreltici olmayıp, aynı zamanda mamül maddelerin birçok özelliğini iyileştirici olarak etkinliği vardır. Yapışkanın iç yüzeylere difüzyonunu engelleyen killer daha az yapışkan kullanımı sağlayarak mamül madde ekonomikliğini artırır. Kağıt endüstrisinde oluşturulan karışımın süspansiyon ve vizkozite özelliğini düzenler ve kullanılan makinelerin daha hızlı dönmelerine yardımcı olarak üretim hızının artırılmasını sağlar.

Yapışkanda aranan özelliğe göre farklı oranlarda değişik tür killer kullanılmaktadır. Birçok yapıştırıcıda kullanılan kil türü kaolindir. Kilden kaynaklanan rengin önemli olmadığı, kağıt endüstrisi dışında, endüstrilerde kullanılan yapıştırıcılarda diğer kil türleri de kullanılmaktadır. Kaolin yüzeyi genişletip yapışkanın iyi dağılımını sağlamak ve ürünün adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir. Kullanılan kaolinin aşırı ince boyutlu olmayıp orta boyuttaki

partiküller halinde olması daha iyi netice vermektedir.

Yüksek adsorplama kapasiteleri nedeniyle attapulgit, montmorillonit türü killerin yapışkan üretiminde kullanımı sakıncalı olmaktadır. Yine de yüksek süspansiyon ve dispersiyon özelliği nedeniyle lateks ve asfaltik kökenli yapıştırıcılarda bu killer kullanılmaktadır. Montmorillonitin organik bileşenli türevlerinin bazı çözücülerde jel özelliği göstermesi bazı yapışkanların üretiminde de kullanılmasına sağlamaktadır.

2.6.4. Besicilik

Killerin besicilikte kullanımı adsorban özelliğine dayanmakta olup hayvan barınaklarında koku giderici ve nem düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Killerin toksik özelliğe sahip olmaması, yüksek adsorbön özelliğinde olmaları besicilikte kullanımlarını arttırmaktadır. Evcil hayvan besiciliği ve diğer besiciliğin gün geçtikçe arttığı zamanımızda bu alandaki kil tüketimi küçümsenmemelidir.

Hayvan barınaklarında kullanılan killer genellikle adsorban özelliği yüksek attapulgit, montmorillonit ve sepiolit türü killer olup genellikle 10 ile 35 mesh arası boyutlu granüller tercih edilmektedir. Kilin adsorban özelliğinin iyileştirilmesi için suyunu kaybettiği sıcaklık ile bozunmaya başladığı sıcaklık arasında ısı aktivasyon uygulaması yararlı olmaktadır.

2.6.5. Çimento endüstrisi

Çimento üretiminde kilin payı hayli yüksektir. Özellikle portland çimentosu üretiminde çok kullanılmaktadır. Çizelge 2,6'da beş portland çimentosu ile diğer dört tür

çimentonun bileşimi verilmiştir. Çimento bileşiminde yer alan SiO_2 ve Al_2O_3 genellikle kil bileşiminden kaynaklanmaktadır. Kil ya kireç taşı ile birlikte ya da istenen bileşime göre ayrıca ilave edilmektedir. Çimento bileşiminde genellikle % 5'den fazla MgO istenmediği için magnezyum oranı yüksek attapulgit, sepiolit, klorit gibi killer tercih edilmemektedir.

Çizelge 2.6. Bazı çimento türlerinin bileşimleri

Çimento türü	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Kızdırma kaybı
Portland çimentosu							
Tip I	21.3	6.0	2.7	63.2	2.9	1.8	1.3
Tip II	22.7	4.7	4.3	63.1	2.5	1.7	0.8
Tip III	20.4	5.9	3.1	64.3	2.0	2.3	1.2
Tip IV	24.3	4.3	4.1	62.3	1.8	1.9	0.9
Tip V	25.0	3.4	2.8	64.1	1.9	1.6	0.9
Beyaz çimento	25.5	5.9	0.6	65.0	1.1	0.1	n.d.
Doğal çimento	27.3	5.5	4.3	35.6	21.2	0.5	4.1
Alüminalı çimento	5.3	39.8	14.6	33.5	1.3	0.1	0
Pezzolan çimentosu	26.0	6.9	3.6	52.3	4.2	1.8	4.8

Özellikle portland çimentosu üretiminde kullanılacak en uygun kil türü kaolindir. Montmorillonit ve illit türü killer de uygun olup alkali, toprak alkali (Mg) metal yüzdesi yüksek olanlar tercih edilmektedir. Çimento bileşiminde demir oksidin bulunması, demir oranı yüksek killerin bu alanda kullanımına imkan vermektedir.

2.6.6. Gıda endüstrisi

Kil gıda sanayiinde adsorplama özelliğinden faydalanılarak istenmeyen safsızlıkların giderilmesinde kullanılmak-

tadır. Meyve sularında çekirdeklerin parçalanmasından kaynaklanan ve tadı bozan safsızlıkların giderilmesi, bitkisel yağların ağartılması gibi prbeslerde gıda sanayiinde kil kullanılmaktadır. Kolloidöl parçacıkların çöktürülmesi ve boyar maddelerin adsorplanarak uzaklaştırılmasında bentoni-tik killler kaolin gurubu killerden daha etkindirler. Attapulgit ve sepiolitinin adsorplama kapasitesi yüksek olması nedeniyle bu alanda yaygın kullanılmaktadır. Gıda sanayiinde killer direk olarak kullanıldığı gibi, bir inorganik asit ile aktive edilerek de kullanılmaktadırlar.

2.6.7. Tekstil endüstrisi

Tekstil sanayiinde killer ; yapışkan ve boya ile birlikte kullanıldığı gibi kumaşın bazı özelliklerini iyileştirmek amacı ile de kullanılmaktadır. Döşemelik kalın kumaşların imalatında dolgu maddesi olarak kullanılacak kil 2-5 mikron boyutunda hazırlanmaktadır. Su olarak şişmemesi ve beyaz oluşu sebebiyle tekstil sanayiinde kullanılan kil kaolindir. Montmorillonitin özellikle şişen türleri tercih edilmemektedir.

2.6.8. Toprak ıslahı

Killer ; bazı bitkilerin yetiştirilmesinde gerekli elementi (potasyum gibi) bulundurması , adsorplama yeteneği ve nem çekiciliği gibi özellikleri nedeniyle toprak ıslahında kullanılmaktadır. Toprağın çatlamasını önlemesi, taban suyunu düzenli kılması, gübre olarak toprağa atılan bileşenleri tutması ve gerektiğinde kolayca bırakabilmesi toprak ıslahında kilin önemini artırmaktadır. Toprak ıslahında kullanılacak killerde sodyum, kalsiyum ve magnezyum aşırı olmamalıdır.

2.6.9. Temizlik maddesi

Killer temizlik amacı ile doğrudan kullanıldığı gibi birçok temizlik maddesinin dolgu maddesi olarak da kullanılmaktadır. Bu alanda kilin görevi adsorplama yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Yüksek adsorplama kapasiteli killer tercih edilmektedir. Yaygın olarak kullanılan kil attapulgit olup 300-500 °C arasında kalsine edilmesi aktivitesini arttırmaktadır.

2.6.10. Mürekkep

Özellikle baskı mürekkeplerinin imalatında kil kullanılmaktadır. Beyaz olması nedeniyle kaolin tercih edilmektedir. Yazı, baskı ve gravür mürekkepleri imalatında kullanılan kaolin 2 mikrondan küçük boyutlu olmalıdır.

2.6.11. Deri endüstrisi

Derinin rengini açması ve yumuşatması gibi etkilerinden dolayı kösele imalatında da kaolin kili kullanılmaktadır. Gözeneklere kolayca girebilmesi (penetrasyon) için küçük boyutlu kaolin tercih edilmektedir.

2.6.12. İlaç ve kozmetik endüstrisi

Doğal killer, uzun yıllar bazı rahatsızlıkların tedavisi amacı ile kullanılmış olup bugün de bazı ilaçların yapımında temel veya yardımcı madde olarak kullanılmaktadır. Toksik özelliğe sahip bileşen bulundurmaması (bazı istisnalar hariç), yüksek adsorplama yeteneği killerin bu alanda kullanımını teşvik etmektedir.

Mide ve bağırsaklarda bazı toksinleri adsorplaması, mide asitini düzenlemesi nedeniyle kaolin ve aktive edilmiş-

attapulgit direk veya diğer etkin bileşenlerle birlikte ilaç olarak kullanılmaktadır. Harici kullanılan krem türü ilaç ve kozmetiklerin imalatında da kaolin ve montmorillonit türü killer bileşen veya dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Attapulgit ve montmorillonit türü killer bazı vitaminlerin ayrılması ve saflaştırılmasında da kullanılmaktadır.

2.6.13. Boya endüstrisi

Boya, katı olan bir pigmentin bir sıvıdaki süspansiyonudur. Pigment, boyanın rengini örtme gücünü sağlarken taşıyıcı sıvı yüzey filmi oluşturarak dış etkilere karşı koruma görevi yapmaktadır. Diğer bileşenler ise boyanın diğer bazı özelliklerinin iyileştirilmesinde katkı sağlamaktadır. Taşıyıcı olarak önceleri sadece yağ kullanılmasına karşılık bugün yağ, lateks, su ve birçok organik madde kullanılabilir. maktadır.

Boya üretiminde önceleri sadece inert dolgu maddesi olarak kullanılan killer, bugün bazı boyaların temel bileşeni durumundadır (dış cephe ve sıva boyalarında). Boya endüstrisinde yaygın kullanılan kil kaolin olup partikül boyutu 0,5-5 mikron arasında değişmektedir. Kaolin, kullandıktan önce genellikle su ve asit ile yıkanmakta ve beyazlatılmaktadır. Su boyaları ve yağ reçineli boyalarda yüksek yağ absorplama yeteneği nedeniyle kaolin diğer killere göre daha fazla tercih edilmektedir. Bazı boyalarda kullanılan kaolin 800-900 °C civarında kalsine edilmektedir.

2.6.14. Kağıt endüstrisi

Pamuk, keten ve muhtelif ağaç selüloz liflerinin keçe-

leştirilmesi ve birbirine bağlanması ile hazırlanan kağıt, yazma ve boyama için uygun değildir. Kağıt yüzeyinin yazma ve boyama için uygun hale getirilebilmesi için reçine ve nişasta gibi bazı bağlayıcıların ilavesi yanında bilhassa lif boşluklarının doldurulması için bazı inorganik maddelerde katılmaktadır. İnorganik maddeler olarak CaCO_3 , CaSO_4 kullanıldığı gibi özellikle saf beyaz kil daha yaygın kullanılmaktadır. Yüzeyin mükemmelleştirilmesi içinde bazı metalik pigmentlerin yapıştırıcıdaki süspansiyonları kullanılmaktadır. Gerek lifler arasını doldurmada gerekse yapıştırıcı ile kullanılan kilin kağıt içindeki oranı hayli yüksektir. Kağıt sanayiinde kullanılan kil türü genellikle kaolindir. Gerek dolgu ve gerek yüzey kaplamasında kullanılan kaolin yüksek saflıkta beyaz ve çok ince partiküllü olmalıdır.

2.6.15. Plastik endüstrisi

Günlük hayatımızda önemli yeri olan polyester ve plastik maddelerin istenen özelliklere sahip olabilmesi için mineral dolgu maddelerinin kullanılması zorunludur. Polyester ve plastik maddelerin üretiminde dolgu maddesinin kullanılması birçok avantaj sağlamaktadır. Bunlardan bazıları şunlardır (Serdaroğlu, 1956) :

- Ürünün termal dayanıklılığını artırır.
- Sertleşme ve kalıplama işlemi sırasındaki büzülme, gerilme ve parçalanmayı azaltır.
- Üretilen mamülün yüzeyini düzgün kılar.
- Su absorpsiyonunu azaltıp ıslanmama gücünü artırır.
- Kimyasal aksiyon ve atmosfer şartlarına karşı direnci artırır.
- Sertlik, elastiklik ve mukavemet gücünü artırır.

Plastik maddelerin üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılan kil türü kaolindir. Çok ince partiküllü kaolin reçinelerde çok kolay dağıtılabilmesi, beyaz oluşu kullanımında tercih edilmesine neden olmaktadır.

Özet bilgi verilen endüstriler dışında killer çöktürücü, pıhtılaştırıcı, emülsiyon-Süspansiyon yapıcı, pelletleştirici, adsorban moleküler elek özelliklerinden yararlanılarak az veya çok oranda olmak üzere birçok ürün imalatında da kullanılmaktadır. Farklı kil türleri kullanılarak bazı metal ve metal bileşiklerinin üretimi de yapılmaktadır. Tez konumuz ile ilgili olması nedeniyle killerden alümina üretimi bölüm 2.7'de açıklanmıştır.

2.7. Killerden Alümina Üretim Prosesleri

Metalik alüminyum, 980 °C erimiş kriyolit ($3 \text{ NaF} \cdot \text{AlF}_3$) içinde çözündürülen saf alümina (Al_2O_3) nın elektrolizi ile üretilmektedir. Saf alüminanın üretimi ise genellikle boksit (%55 Al_2O_3) veya gibbsit ve boehmit gibi alüminyum oranı yüksek killerden Bayer metodu ile gerçekleştirilmektedir. Boksit cevheri 100 mesh'e kadar yaş olarak öğütülür. Öğütülmüş boksit sodyum hidroksit çözeltisinde ısı ve basınç altında çözünürleştirilir. Çözeltide oluşan sodyum alüminat (Na AlO_2) çözünmeyen bileşenlerin oluşturduğu kırmızı çamurdan 90 °C'nin üzerinde süzülerek ayrılır. Çözelti su ile seyreltilir, 50 °C da $\text{Al}(\text{OH})_3$ ' in kristallenmesi sağlanır. Tekrar süzme ile elde edilen katı $\text{Al}(\text{OH})_3$ kurutma ve 1000 °C da kalsinasyon ile Al_2O_3 haline dönüştürülür. Soğutulan Al_2O_3 elektroliz hücrelerine gönderilir (Sanı gök, 1987)

Halen bir çok ülkede yeterli miktarda boksit rezervi mevcut olduğu için metalik alüminyum üretiminde boksit yay-

gın olarak kullanılmaktadır. Boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi üzerinde de çok sayıda çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Birçok kilin % 30-40 oranında alümina bulundurması killerin muhtemel alüminyum kaynağı olarak görülmesine sebep olmuş ve muhtelif killerden alümina üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Killerden alümina üretiminde beş proses üzerinde durulmaktadır. Herbir proses ekonomikliği ve uygulama şartları dikkate alındığında avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Aşağıdaki bölümlerde bu proseslerin dayandığı prensipler, proses verimliliğine ekti eden faktörler özetle açıklanmıştır.^X

2.7.1. Asit prosesleri

Bu proses kilin bir inorganik asit ile etkileştirilerek kildeki alüminyumun çözündürülme prensibine dayanmaktadır. Yaygın kullanılan asit türleri ; sülfirik asit, hidroklorik asit ve nitrik asittir. Nitrik asit bazı uygulama problemlerine sahiptir. Sülfirik asit en favori asit olup ekonomikliliği sebebi ile hidroklorik asit ümit verici olarak değerlendirilmektedir.

Asitlerde kil mineralinin çözünürlüğü asit türü, asit derişimi, asit / kil oranı, sıcaklık ve temas süresine bağlı olarak değişmektedir. Aynı çözünürleştirme şartlarında kil türünün değişmesi de çözünürlüğü etkilemektedir. Mağnezyumca zengin montmorillonit, alüminyumca zengin montmorillonitten daha fazla çözünürken demir oranı yüksek montmorillonitin çözünürlüğü ikisinin arasında kalmaktadır. Kaolin grubu killerde kristalizasyon derecesi azaltıkça çö-

X

Grim, 1962. Applied Clay mineral'den yararlanılmıştır.

zünürlük artmaktadır. Kil partikül boyutunun küçültülmesi tüm killeri için çözünürlüğü artırmaktadır. Kil türü ve uygulanan sıcaklığa bağlı olarak killerin çözünürlüğü kalsinasyon ile farklı şekilde etkilenmektedir. Bazı kil türlerindeki toplam alüminyumun çözünme oranı üzerinde çözündürme şartları ve kalsinasyon şartları ile değişimi çizelge 2,7'de görülmektedir. Çözündürme işlemlerinde % 20' lik H_2SO_4 çözeltisinin 30 ml'si ile 0,5 gr kil kullanılmıştır.

Çizelge 2.7. Sülfirik asitli ortamda kildeki alüminyumun çözünme oranının (%) kil türü, kalsinasyon ve çözündürme şartları ile değişimi.

Kil Türü	Ekstrakte olan alüminyum (%)		
	I	II	III
Kaolin	3	70	100
Anoksit	9	--	95
Holloysit	63	98	100
	50	--	96
	78	100	100
	11	87	52
Illit	87	85	28
Montmorillonit	33	93	19

I : 130 °C' da kurutulmuş kil kaynama noktasında 1 saat çözündürülmüştür.

II : 130 °C' da kurutulmuş kil basınç altında 155 °C' da çözündürülmüştür.

III : 800 °C' da kalsine edilmiş kil kaynama noktasında 1 saat çözündürülmüştür.

I şartlarında gerçekleştirilen çözündürmede en uygun kilin montmorillonit ve holloysit olduğu, çözündürmenin

basınç altında gerçekleşmesinde çözünürlüğün arttığı ve en etkin artışın kaolinde olduğu çizelgeden görülmektedir. Kalsinasyonun etkisi, kalsinasyon ile kil yapısındaki değişmeye bağlı olarak farklı olmaktadır. 800 °C' da gerçekleştirilen kalsinasyonun kaolindeki alüminyumun çözündürülmesi için uygun olduğu görülmektedir. 975 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon uygulanması kaolindeki alüminyum çözünürlüğünü azaltmaktadır.

Kalsine edilmemiş killerdeki metöl bileşeninin hidroklorik asitteki çözünürlüğü sülfürik asitteki çözünürlüğünden daha azdır. Kaolin ve holloysit gibi killerin hidroklorik asitteki çözünürlüğü üç tabakalı killerin aynı asitteki çözünürlüğünden genellikle daha düşüktür. Kaolinin hidroklorik asitteki çözünürlüğü asit derişimi artışı ile hızla artmaktadır.

Asit prosesi ile killerden alümina üretimi için en uygun kil kaolindir. Çünkü kaolin killerinde demir, alkali ve toprak alkali metal bileşeni bulunmamakta veya oranı diğer killerdeki oranlarına göre çok düşük olmaktadır. Elektrolize gönderilecek alüminada bu safsızlıkların bulunmaması gerekmektedir. Özellikle demir safsızlığının giderilmesi veya limit sınıra düşürülmesi prosesin başlıca problemlerinden birisidir.

Asit ile çözündürme sonunda çözeltiye geçen alüminyum çoğunluğu silika olan katı fazdan ayırmak için süzme işlemi yapılır. Çözelti konsantre edilir ve alüminyum uygun bir bileşigi halinde kristallendirilir. Katı alüminyum bileşigini alüminaya dönüştürmek üzere uygun sıcaklıkta kalsinasyon uygulanır. Bozunma ürünü (gaz) tekrar asit üretiminde (özellikle SO₂) kullanılmak üzere asit üretim tesisine gönderilir.

2.7.2. Amonyum sülfat prosesi

Amonyum sülfat prosesi ile killerden alümina üretimindeki başlıca işlemler aşağıda verilmiştir.

-Uygun oranda hazırlanan amonyum sülfat ve kil karışımını yaklaşık 400 °C da ısıtılarak kildeki alüminyum, sülfat bileşiğine dönüştürülür.

-Katı karışımdaki alüminyum ve amonyum sülfat su ile çözündürülür.

-Amonyum sülfat kristallendirilerek alüminyum sülfattan ayrılır.

-Çözeltideki alüminyum şapı çözeltiden amonyak gazı geçirilerek alüminyum hidroksite dönüştürülür ve çöken $Al(OH)_3$ süzülerek çözeltiden ayrılır.

- $Al(OH)_3$ uygun kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilerek alümina elde edilir.

Bu proses ile alümina üretimi için de en uygun kil türü kaolindir. Kaolindeki alüminyumun kolayca faz dönüşümüne uğraması için kil 1/4 inç boyutuna kadar öğütülür ve 800 °C civarında kalsine edilir. Kristalizasyon işlemi sırasında kilden kaynaklanan titanyum, kalsiyum, magnezyum, silis, fosfat ve demir (II) gibi safsızlıklar şap kristaline ya hiç veya çok az oranda karışmaktadırlar. Sodyum, potasyum ve demir (III) safsızlıkları ile şap birlikte kristallenmektedirler. Alüminyum şapının alüminyum hidroksite dönüştürülmesi işleminde sodyum ve potasyum safsızlıkları kolayca giderilmesine karşın demir (III) alüminyum ile birlikte $Fe(OH)_3$ halinde kristallenmektedir. Bu sebeple demir oranı yüksek killerin kullanılmasından kaçınılır veya demir safsızlığını gidermek için uygun işlemlere başvurulur.

Prosesin önemli problemlerinden biri kildeki demir saf-sızlığı, diğeri ise $Al(OH)_3$ 'in jelleşerek çökmesi ve süzme-yıkama işlemlerini zorlaştırmasıdır. Jelleşmeyi önlemek için amonyak ilavesi sırasında ortam pH'ı düzenlenip kontrol altında tutulur. Alkali ve toprak alkali metaller daha az problem oluşturması sebebi ile bu prosesin uygulanması asit prosesinden daha kolaydır.

2.7.3. Kireç ile sinterleştirme prosesi

Alüminalı silikat kaya ile kalsiyum karbonat, kildeki silika ve alüminayı teorik olarak sırası ile dikalsiyum silikat ve pentakalsiyum trialüminata dönüştürecek oranlarda karıştırılırlar. Karışım gerekli faz dönüşümünü sağlayacak sıcaklıkta gerekli süre ile sinterleştirilir. Alkali karbonat çözeltisi ile etkileştirilerek çözünebilen alümina çözünmeyen kısımlardan ayrılır. Çözünmeyen kısım genellikle silika, kireç ve sinterleşmiş diğeri bileşenlerden oluşmaktadır. Proseste dikalsiyum silikat oluşumu iki önemli rol oynamaktadır. Bunlardan birincisi kildeki tüm silikayı çözünmeyen bir yapıda tutmak, ikincisi ise tozlanmayı (dusting) sağlamaktır. Sinterleşmiş kütle $675^{\circ}C$ altına soğutulmasında hacim büyümesi gösterir. Bu genişleme kütle-i pudralaştırır. Böylece sinterleşme sonucu oluşan kütle-i öğütmeden leaching çözeltisinin tüm çözünebilen alümina merkezlerine ulaşabilmesi sağlanmaktadır. Sinterleşmiş kütle-i nin soğuması sırasında hacim değişmesinden kaynaklanan parçalanma ve gözenekleşmeye genel olarak tozlanma (dusting) denilmektedir.

Kireç ile sinterleşme prosesinde kullanılan kil bileşimi, yapısı ve diğeri proses şartlarının proses verimi üzerindeki etkileri Grim, Machin ve Bradley (1945) tarafından in-

celenmiş ve aşağıdaki genellemeler çıkarılmıştır :

Kaolinli killer ve boksit killer diğer kil minerali bileşimli killerden daha yüksek alümina verimi sağlamaktadırlar. Kildeki alüminyumun %90'ı kazanılabilmektedir. Kütü kristalli kaolinlerde verim biraz düşmektedir. Holloy-sit killeri de mutatağından daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılması durumunda kaolin killeri kadar yüksek çözünme verimini sağlamaktadırlar. Diaspor türü kil sinterleri eridiğı ve tozlanma olmadığı için uygun olmayan killerdendir.

İllit kili için CaO/SiO_2 oranının 1,5 ile 1,8 arasında değişmesinde alümina verimi hayli değişmekte ve artmaktadır. Bu ektilenme kildeki demir varlığından kaynaklanmaktadır. İllit ve montmorillonit killeri sinterlerinin tozlanma yeteneğı diğer kil sinterlerine göre daha düşük olmaktadır.

Kaolin illit ve montmorillonit killeri için optimum verim bu killerin $1360^{\circ}C$ ile $1380^{\circ}C$ arasında sinterleştirilmelerinde elde edilmektedir. Halloysit için optimum verime ulaşabilmek için sinterleştirmenin $1400^{\circ}C$ da yapılması gerekmektedir.

Kaolin ve montmorillonit killeri için alümina verimi fırın atmosferinden etkilenmez iken yüksek demir oranlı olan türleri hariç illitin indirgen şartlardaki fırında sinterleştirilmesinde verim daha iyileşmektedir.

Leaching çözeltisindeki silika miktarı illit ve montmorillonit killeri kullanılmasında diğer killere göre daha fazla olmaktadır. Sadece kaolin kili için sinterleştirme sıcaklığının artırılması ile çözünen silika miktarı azalmaktadır. CaO / Al_2O_3 oranının değişmesi kaolin, illit ve montmorillonit kil sinterlerinden çözünen silika miktarında küçük değişmelere sebep olmaktadır.

Çok düşük oranda bile olsa kilde fosfat safsızlığının bulunması tozlanmayı önlediği için çözünen alümina verimini aşırı derecede düşürmektedir. Fe_2O_3 türündeki demir oranı % 1-2' yi aşmadığı sürece alümina verimi üzerinde etkisi olmamaktadır.

Kireç-kaolin karışımı $1320^{\circ}C$ da sinterleştğinde orijinal fazın % 40' ı faz dönüşümüne uğramadan kalmaktadır. $1360^{\circ}C$ da sinterleştirilmesinde faz dönüşümü tamamlanmaktadır. $1400^{\circ}C$ de sinterleştirilmesi durumunda ise dikalsiyum silikat birimleri büyümekte ve bir kısmı gamma (γ) formuna dönüşmektedir. İllit ve montmorillonit killeri $1320^{\circ}C$ da sinterleştirildiğinde faz dönüşümü tamamlanmakta, sinterleştirme sıcaklığının daha da yükseltilmesi dikalsiyum silikat birimlerinin büyümesine neden olmaktadır. Boksit kilinin sinterleştirilmesinde de sinterleştirme sıcaklığı ile faz dönüşümü arasındaki ilişki kaolindekine benzer olup sadece düşük sıcaklıktaki faz dönüşümüne uğrayan miktar daha fazla olmaktadır. Halloysit kilindeki faz dönüşümünün gerçekleştirilebilmesi için sinterleştirmenin $1450^{\circ}C$ da yapılması gerekmektedir.

Kireç ile sinterleme prosesinin en büyük problemi dikalsiyum silikat yan ürününün tonlarca oluşmasıdır. Prosesin ekonomik olabilmesi için bu yan ürünün değerlendirilebildiği alanların bulunması gerekmektedir. İkinci önemli problem ise sinterlerdeki alüminayı çözümlerken silika çözünmesidir. Problem yaratmayacak kadar düşük oranda silika çözünmesini sağlayacak leaching şartlarının geliştirilmesi gerekmektedir.

2.7.4. Kireç - soda ile sinterleme prosesi

Prensip olarak bu proses kireç ile sinterleme prosesinden farklı değildir. Alüminalı kil, kil bileşimindeki silika ve alüminayı sırası ile dikalsiyum silikat ve sodyum alüminata (NaAlO_2) dönüştürmek üzere stokiyometrik oranda CaCO_3 ve Na_2CO_3 ile karıştırılır. Gerekli faz dönüşümü için uygun sinterleştirme sıcaklığında yeterli sürede sinterleştirilir. Sıcaklık ve süre seçiminde, seyreltik alkali karbonat çözeltisinde çözünmesi arzu edilen alüminanın maksimum, çözünmesi istenmeyen bileşenlerin ise minimum oranda çözünmesi dikkate alınmaktadır. Sinterleştirme sıcaklığı kireç ile sinterleştirme prosesinden daha düşüktür. Kirecin görevi önceki proseste olduğu gibi kildeki silikayı çözünmeyen yapıda tutmaktır.

Yüksek alümina oranlı killeri (boksit gibi) için 1000°C da sinterleştirme yeterli olurken kaolin için biraz daha yüksek sıcaklık yeterli olmaktadır. Arzu edilen verime ulaşabilmek için illit ve montmorillonit killerinin 1200°C ile 1300°C arasında sinterleştirilmesi gerekmektedir.

Demir ve diğer kil minerallerini bulundurmayan kaolinlerdeki alüminanın % 90' ı çözündürülebilir. Halloysit ve montmorillonit killeri içinde alümina çözündürme verimini % 90' a kadar ulaştırmak mümkün ise de üst verime ulaşmak kaoline göre daha zordur. İllit kili için en yüksek alümina çözündürme verimi % 10-12 arasında olup diğer proseslerde elde edilebilen verimlerden çok daha düşüktür.

Saf kaolin 1000°C da sinterleştirildiğinde mevcut alüminanın % 75' i diğer şartlar değiştirilmeden sinterleştirme sıcaklığının 1100°C veya üzerinde olmasında ise alüminanın % 90' ı çözündürülebilir. Montmorillonit kille-

ri için ise, sinterleştirme 1100 °C 'a kadarki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesinde alümina henüz çözünürleştirilememektedir. 1200 °C' da sinterleştirilmesinde mevcut alüminanın % 50' si, 1300 °C' da sinterleştirilmesinde ise %90'ı çözündürülebilmektedir. İllit kilindeki alümina çözündürme veriminin yüksek değerde olabilmesi için sinterleştirmenin 1200 °C üzerinde gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

1100 °C sinterleştirme sıcaklığında, sinterleştirme süresinin uzatılması durumunda kaolin ve halloysit killeri için orta derecede, illit kili için hayli yüksek oranda çözündürme verimi artmaktadır. Montmorillonit kili için zaman ne olursa olsun verilen sıcaklıkta sinterleştirmede alümina çözündürülememektedir.

Kaolin ve illit killeri sinterlerinin hazırladığı karışımlardaki $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ oranı 2' den az olması durumunda çözündürme verimi değişmemektedir. Kildeki silikayı dikalsiyum silikat yapıya dönüştürecek miktardaki kireç yeterli olmaktadır. Montmorillonit kili için ise bu oranın 2'den daha büyük olması çözündürme verimini artırmaktadır.

Bu prosesin problemlerğ kireç ile sinterleme prosesinin problemleri ile aynıdır. Leaching ortamında kabul edilebilen orandan daha fazla miktarda silika çözünmesini önlemek için leaching süresi kısa tutulabilmekte fakat bu durumda alümina çözündürme verimi düşmektedir. Alümina oranı düşük (leaching sonrası elde edilen katı yan ürün) sinterlerinin portland çimentosu üretiminde değerlendirilmesi durumunda her iki prosesin ekonomikliğı iyileşmektedir.

2.7.5. Elektrotermal prosesler

Önceki bölümlerde açıklanan ekstraksiyon proseslerine ilaveten kildeki alüminyumü direk olarak alüminaya veya alüminyum nitrit, karpit, klorür, sülfid gibi tuzlarına dönüştürüldüğü prosesler üzerinde de çalışılmıştır. Dönüştürme çok yüksek sıcaklıklarda genellikle elektrikli fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Bu prosesler içinde yaygın kullanılan kil türü kaolindir. Kaolin elektrikli fırında saf karbon, kok, karbonmonoksit, pirit ve karbon karışımı ile yüksek sıcaklıklarda yakılmaktadır. Dönüşüm sonucu oluşan karpit yapı, su ile etkileştirilerek alüminyum karpit alüminyum hidroksite dönüştürülerek çözümlenmekte ve diğer bileşenlerden ayrılmaktadır. Ekonomik nedenlerden dolayı bu tür prosesler henüz yeterli ilgi görmemektedir.

2.8. Türkiye' de Kil ve Kaolin Yatakları

Kil yatakları bakımından ülkemiz oldukça zengindir. İstanbul, Bilecik, Balıkesir, Çanakkale, Uşak, Bursa, Eskişehir, Kütahya, Ankara illerimiz dahilinde önemli kil yatakları mevcuttur. İstanbul çevresi killeri; Beykoz, Şile, Kilyos, Boğazköy, Ayazağa, Uskumruköy, killeri olup, kilin özelliklerini değiştiren bileşim, safsızlık türü ve oranına göre farklı amaçlar ile kullanılmaktadır. İstanbul çevresinde tek önemli kaolin yatağı Arnavutköy'de bulunmakta olup süzülmesinde çok iyi plastik özellik göstermektedir.

Kil yatakları bakımından zengin bölgelerimizden biri Bilecik-Söğüt yöresidir. İnhisar, Küreköy, Çaltıköy, Esriköy, işletilmekte olan kil ocaklarıdır. Bunlardan beyaz, pişmesi ve alışkanlaşabilmesi nedeniyle inhisar kilinin ekonomik değeri daha yüksektir. Bu bölgede beyaz pişen kaolin yatakları da vardır.

Kaolin türü killeri, Balıkesir, Uşak, Çanakkale bölgelerinde de yaygın bulunmaktadır. Balıkesir ili dahilinde İvrindi, Sındırgı, Düvertepe, Balya; Çanakkale ili dahilinde Çan, Biga, Bayramiç, Söğütgediği köyü; Uşak ili dahilinde ise Karaçayır önemli kaolin kili ocaklarıdır. Mustafa Kemal Paşa-Bursa, Darbent, Deresakarı-Bilecik, Başören, Ahır özü-Eskişehir, Torul-Gümüşhane diğer önemli kaolin merkezleridir.

3. L E A C H I N G

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

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

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

Çözünemeyen katı bir maddeyi, bileşenlerinden birini çözünebilecek yapıya dönüştürmek amacıyla kalsine edilmesi gerekebilir.

Kalsinasyon, aşağıda sıralanan amaçlar içinde leaching öncesi uygulanan bir ön işlemdir (Pehlke, 1973; Pickett, 1985).

- (1) Çözünebilecek safsızlıkları buharlaştırarak uzaklaştırmak,
- (2) Çözünmesi istenmeyen bileşikleri, çözünmeyen yapıya dönüştürmek,
- (3) Çözücünün iç merkezlere girebilmesi için, katıyı gözenekli kılmak,
- (4) SO_3 gibi bazı endüstriyel gazların üretimini sağlamak,
- (5) Katı maddenin öğütülmesini kolaylaştırmak,

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

3.1. Leaching Reaksiyon Türleri

3.1.1. Su ile çözündürme

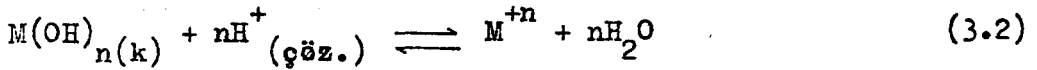
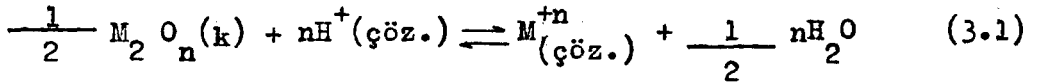
Bileşiklerin sulu ortamda çözünürlüklerinin farklı olmasından yararlanır. Sulu ortamda çözünebilen bileşikler, çözünmeyen bileşiklerden su ile leaching uygulanarak çözeltilmeye alınır. Çözünen kısım, çözünmeyen kısımdan süzülerek ayrılırlar. Çözeltilmeye alınan bileşik, gerekirse kristalizasyon yöntemi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

Su ile leaching proseslerinde, bileşiklerin çözünürlüklerinin sıcaklık ile değişimlerinden de yararlanır. Bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimi, çözünme entalpilerine bağlı

olup, genel olarak hidratize olabilen bileşiklerin çözünürlüğü, hidratize olmayan bileşiklerin çözünürlüklerinden daha büyüktür. Sıcaklık artışı ile hidratize olan bileşiklerin çözünürlüğü artarken, hidratize olmayan bileşiklerin çözünürlükleri ise azalmaktadır (Erdik ve Sarıkaya, 1984).

3.1.2. Oksit ve hidroksitlerin çözündürülmesi

Oksit veya hidroksit halindeki bileşiklerin bazıları suda çözüldüğü halde, çoğunluğu az çözünür veya çözünmezler. Suda az çözünen veya çözünmeyen oksit veya hidroksitlerin asidik veya bazik çözeltilerde leaching yöntemi uygulanarak çözündürülmesi, yaygın uygulama proseslerindedir. Oksit veya hidroksitlerin asitli ortamdan çözünmeleri, aşağıda verilen reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir:



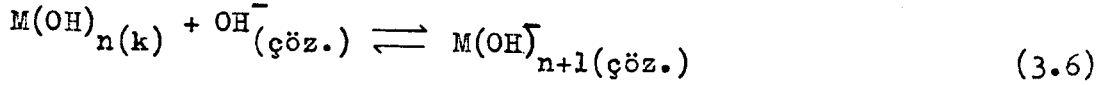
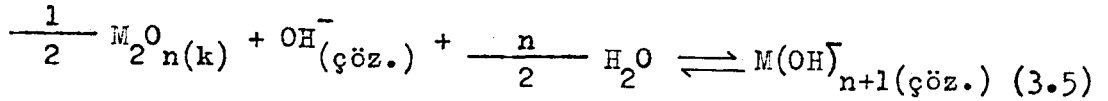
Çözünme reaksiyonuna ait denge sabiti,

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

olup, çözünen metal miktarı,

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

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



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

olup, çözünen metal miktarı,

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

veya

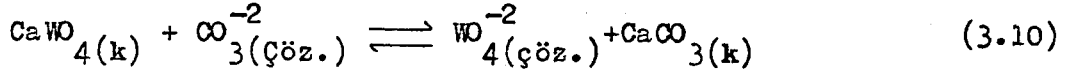
$$\log [M(OH)_{n+1}^-] = \log K - 14 + pH \quad (3.9)$$

denklemleri gereği ortamın pH'ına bağlıdır. Denklem 3,4'de ve Denklem 3,9'da görüldüğü gibi çözüldürme, ortamın pH değerinin artışı ile; metal katyon oluşturarak çözünen oksit ve hidroksitlerin çözünürlüğü azalırken, anyon oluşturarak çözünen oksit ve hidroksitlerin çözünürlüğü artmaktadır (Erdik ve Sarıkaya, 1984; Forward and Peters, 1985).

3.1.3. Katyon değiştirerek çözüldürme

Alkali metal bileşikleri, çok çözünen bileşiklerdendir. Doğal minerallerde çözünmeyen bileşikleri halinde bulunan grupların katyonları, alkali metal katyonları ile değiştirilerek çözünebilir bileşiklerine dönüştürülür. Doğal mineraldeki katyonun da çözünmeyen bileşik haline dönüştürülmesi sağlanır. Bu leaching prosesinde yaygın olarak alkali metal karbonatları ve sülfatları kullanılır.

Schelite mineralinin sodyum karbonatla çözüldürülmesi, bu tür proseslere güzel bir örnektir.



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

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

3.1.4. Kompleks iyon oluşturarak çözüldürme

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

3.1.5. Yükseltgeme ve indirgeme ile çözüldürme

Metal bileşiklerinin çözünlüğünün, metalin yükseltgeme basamağına bağlı olarak değişmesinden yararlanılır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir indirgen veya yükseltgen madde ile ortamda daha fazla çözünen yükseltgeme basamağına indirgenir veya yükseltgenir. İndirgenme veya yükseltgenme reaksiyonuna takiben, çözünme olayı gerçekleşir. Metalin çözünlüğü indirgen ve yükseltgen maddenin potansiyeline ve derişimine bağlıdır. Altın cevherinin

siyanür çözeltilisinde, uranit mineralinin karbonat çözeltilisinde, çinko sülfürün asit çözeltilisinde, bakır sülfürün ise amonyak çözeltilisinde çözüldürülmesi bu tür proseslerdendir (Pehlke, 1973; Forward and Peters, 1985).

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

3.2. Leaching Prosesleri Kinetiği

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

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

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

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

(IV) Katı yüzey ve akışkan ortamdaki reaktifler arasındaki kimyasal reaksiyon.

Leaching proseslerinde 3. gruptaki olayların dışındaki olaylar

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

3.2.1. Yüzey reaksiyonunun sınırlayıcı olması

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

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

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

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

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

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

$$-\frac{dr}{dt} = k'k_0 VC = k_1 C \quad (3.15)$$

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

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

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

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

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{2/3}} = \frac{3k_1 C}{r_0} \cdot dt \quad (3.17)$$

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

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

Çözelti fazındaki reaktif derişimi yüksek ve çözelti miktarı katı miktarına göre aşırı alınması durumunda, çözelti fazındaki re-

aktifin zamanla değişimi ihmal edilmiş ve sabit alınmıştır. Reaksiyonun gözlenen hız sabiti,

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

denklemleri ile verilebilir.

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

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

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

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

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

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

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

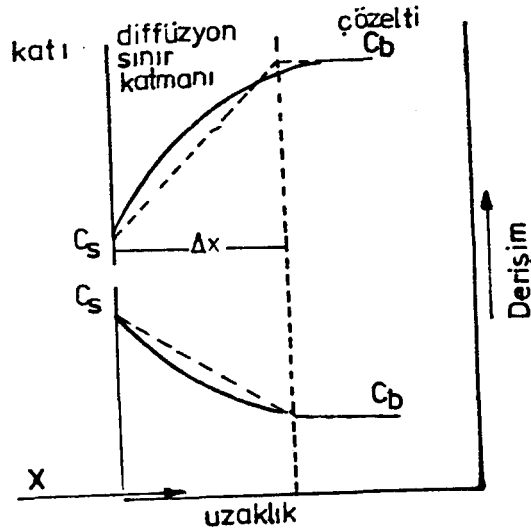
Denklemdaki D difüzyon katsayısı, C derişim, X referans düzleme dik olarak alınan eksen pozisyonu olup, j birim kesit alanına sahip referans düzleme dik yönde birim zamanda difüzlennn madde miktarını göstermektedir. j , Denklem 3,23 ile de tanımlanabilir. (Alpay, 1984).

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

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

$$- \frac{dn}{dt} = DA \frac{\partial C}{\partial X} \quad (3.24)$$

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



Şekil 3.1 Katı-sıvı arayüzeyinde yatışkın-hal difüzyon sınır katmanı.

Sabit ajitasyon şartlarında difüzyon sınır katman kalınlığı

ΔX için, sabit bir değer alınır. Çözeltideki reaktif derişimi yüksek ve çözelti miktarının katı miktarına oranı büyük olması durumunda $\Delta C \approx C_b$ sabit alınabilir. Bu şartlarda sıvı fazdan katı yüze diffüzyon ile taşınan madde akışı sabit olacaktır.

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

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

Leaching reaksiyon hızının yüze reaksiyonu tarafından sınırlandırılmasında elde edilen hız denklemlerine benzer olarak hız denklemleri, reaksiyonun limit sınır katman kalınlığındaki diffüzyon kalınlığındaki diffüzyon tarafından sınırlandırılması durumunda da elde edilebilir. Bu bağıntılarda hız denklemlerinde stokiyometrik katsayı terimi ν de bulunur. Stokiyometrik faktör terimi; reaksiyon ile mineralden bir mol metal çözündürülmesi için, diffüzyon ile taşınması gereken reaktiflerin mol sayısını ifade etmektedir. Buna göre genel reaksiyon hız ifadesi Denklem 3,26 ile tanımlanır.

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{D \Delta C}{\delta} \quad (3.26)$$

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

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

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

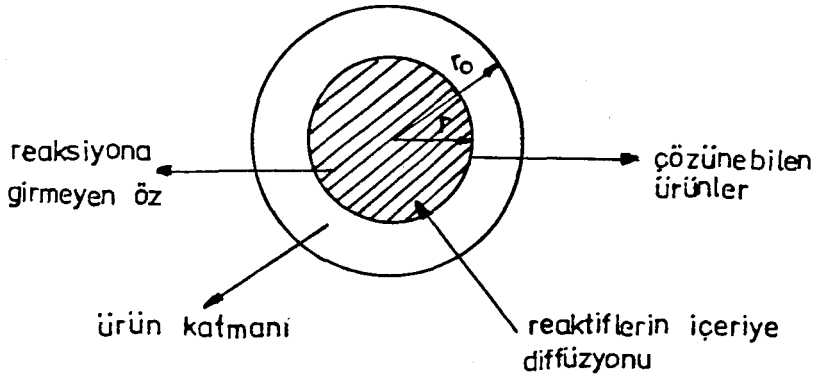
$$1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{VDC}{\sqrt{\delta} r_0} \cdot t = \frac{k_1 C}{r_0} \cdot t \quad (3.28)$$

Denklemdaki $k_1 = k'k_0$ $V = \frac{V \cdot D}{\sqrt{\delta}}$ olduğu görülmektedir.

Denklem 3,28 ile 3,18'in aynı olması nedeni ile, küresel parçacıkların leaching prosesinde sınırlayıcı basamağın yüzey reaksiyonu mu veya sınır katman kalınlığındaki diffüzyon mu olduğu, sadece kinetik verilerden belirlemek mümkün değildir. Hangi olayın sınırlayıcı olduğu belirlenmesi için gözlenen reaksiyon veya kütle transfer hızı üzerinde sıcaklığın etkisi araştırılmalıdır.

3.2.3. Ürün katman içindeki diffüzyonun sınırlayıcı olması

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



Şekil 3.2 Çözünmeyen ürün katmanı oluşmuş küresel katı parçacığın görünümü.

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

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

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

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

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

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi DCr_0}{\sqrt{r_0 - r}} \quad (3.31)$$

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

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

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

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

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

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{2/3} = \frac{2VDC}{\sqrt{r_o^2}} \cdot t = k_{göz} \cdot t \quad (3.34)$$

Disk veya plaka şeklindeki parçacıklar için integre edilmiş hız denklemi ise, Denklem 3,35 ile verilmektedir (Ross, 1967).

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

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

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

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

Denklemlerdeki $b = n_o/V_s C_o$ ve n_o mineraldeki çözünen bileşenin toplam mol sayısı, $\sqrt{}$ ise mineraldeki çözünen bileşenin molü başına gerekli sıvı fazdaki reaktifin mol sayısıdır. Sıvı fazdaki reak-

tif çözünen bileşene göre stokiyometrik oranda alınması ($\sqrt{b}=1$) durumunda $t=0$ için $\alpha = 0$ ve $t=t$ için $\alpha = \alpha$ sınır değerleri arasında Denklem 3,36, 3,37 integre edilirse Denklem 3,38 ve 3,39 elde edilir (Wadsworth and Miller, 1979).

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

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

3.2.4. Birden fazla basamak ile sınırlandırılmış reaksiyonlar

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

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

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

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

Sabit ajitasyon şartlarında difüzyon sınır katmanından reaktifin difüzyonu için, Denklem 3,22'in özel hali kullanılabilir.

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

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

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

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

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

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

Leaching prosesinde katı parçacık üzerinde ürün katmanı oluşuyor ve bu ürün katmanındaki difüzyon ile yüzey reaksiyonunun sınırlandırdığı reaksiyonlar için hız ifadesi Denklem 3,44 ile verilmektedir.

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{AC}{\frac{b'(n_0 - n)}{D} + \frac{1}{k_s}} \quad (3.44)$$

Denklemdaki n_0 ve n katı parçacıktaki reaktifin reaksiyon başlangıcı ve t anındaki mol sayıları olup b , n , n_0 , $\sqrt{\Delta X}$ ve çözünen tabaka kalınlığı (ΔX) arasında aşağıdaki bağıntı geçerlidir.

$$\sqrt{\Delta X} = b'(n_0 - n) \quad (3.45)$$

Çözelti fazındaki reaktif derişimi ve toplam yüzey alanınının sabit kalması halinde hız ifadesi Denklem 3,46 veya 3,47 şeklinde yazılabilir (Wadsworth and Miller, 1979).

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

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

Denklemlerdeki $\Delta n = n_o - n$, $k_p = 2D/b'$ değerleri olarak alınmaktadır.

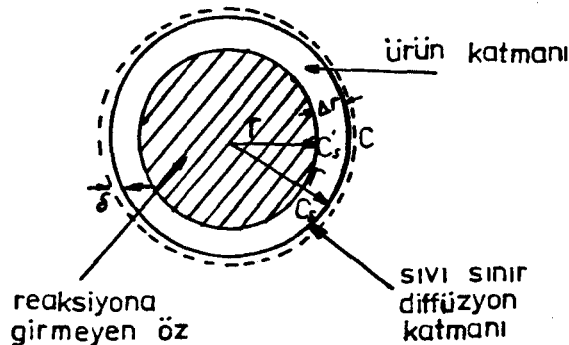
Reaksiyon hızının sıvı sınır katmanındaki difüzyon, ürün katmanındaki difüzyon ve yüzey reaksiyonu ile birlikte sınırlandırılmış leaching reaksiyonları ile de karşılaşmak mümkündür. İlgili olaylara ait hız ifadeleri aşağıdaki bağıntılar ile verilmektedir (Wadsworth and Miller, 1979).

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

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi D' r r_o (C_s - C_s')}{2(r_o - r)} \quad \text{Ürün katmanında difüzyon} \quad (3.49)$$

$$-\frac{dn}{dt} = 4\pi r_o^2 C_s' k_o' \quad \text{Yüzey reaksiyonu} \quad (3.50)$$

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



Şekil 3.3 Leaching prosesinde küresel parçacığın t anında görünümü.

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

$$\frac{\sqrt{6}}{D_s} \alpha + \frac{3\sqrt{r_0}}{2D'} \left[1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \right] + \frac{1}{k'_0}$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{3VC}{r_0} t \quad (3.51)$$

3.2.5. Leaching proseslerinde sıcaklığın etkisi

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

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

Denklemden de görüldüğü gibi olayların hız sabitlerinin sıcaklıkla değişim hızı olayın aktivasyon enerjisine (E_a) bağlıdır. Olayın aktivasyon enerjisi büyüdükçe sıcaklığın etkisi daha da büyük olmaktadır. Leaching proseslerinde gözlenen olaylarda diffüzyonun aktivasyon enerjisi 5 kcal/mol değerinden küçük iken, yüzey reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 10-20 kcal/mol hatta daha büyük değerler alabilmektedir (Forward and Petters, 1985). Aktivasyon enerjileri dikkate alındığında; diffüzyon ile sınırlandırılmış leaching proses reaksiyonları sıcaklıktan daha az etkilenirken yüzey reaksiyonu ile sınırlandırılan proses reaksiyonlarının daha çok etkileneceği açıktır.

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

3.3. Leaching Teknikleri

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

3.3.1. Maden yatağında leaching

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

3.3.2. Yağın leaching

Su geçirmez tabakalar üzerinde, büyük yağınlar oluşturacak şekilde konulan maden parçalarının çözündürülmesi işlemidir. Çözücü, çeşitli sistemlerle mineral yağın üzerine dağıtılır. Bu teknik; genelde mineral değerleri kırma ve öğütme maliyetlerini karşılayamayan düşük sınıf cevherlere uygulanır. Bu leaching tekniğinde %60' dan büyük olmayan bir verim kaydedilir. Bu verimin elde edilmesi

için gereken leaching süresi, aylara ve yıllara kadar uzayabilir (Sohn, 1979; Treybal, 1981; Forward and Warren, 1985).

3.3.3. Süzme leaching

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

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

3.3.4. Karıştırmalı leaching

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

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

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

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

3.4. Leaching Çözücüleri

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

3.4.1. Asidik çözücüleri

Asidik çözücüleri, en yaygın kullanılan çözücüleri'dir. Asit kullanımı çok miktarda asit tüketimi gerektirmeyen minerallerle sınırlıdır. Mineraller çeşitli tekniklerle doğrudan veya leaching önce-

si kalsinasyon gibi ön işlemlerden sonra asitle çözündürülürler. Yaygın olarak kullanılan asidik çözücüler; sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve hidroflorik asittir.

3.4.2. Bazik çözücüler

Bazlar, belirli mineral veya mineral karışımından istenen veya istenmeyen bileşenlerin etkin şekilde çözündürülmesini sağlarlar. Bazlar, genelde asitlere göre daha seçicidirler. Bazlar, özellikle çok miktarlarda asit tüketen mineraller için iyi çözücüdürler. Bu seçiciliklerine rağmen; baz ile daha düşük verimde çözündürmeler gerçekleştirilir. Yaygın olarak kullanılan başlıca bazik çözücüler; sodyum hidroksit, sodyum karbonat, amonyum hidroksit, amonyum karbonat, potasyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve sodyum sülfittir.

3.4.3. Su

Su, mineral suda çözünebildiğinde veya mineral ön işlemlerle suda çözünebilen bir bileşime dönüştürüldüğünde uygun bir çözücüdür.

3.4.4. Bakteriyel çözücüler

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

3.5. Leaching Prosesini Etkileyen Faktörler

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

3.5.1. Parçacık boyutu

Parçacık boyutu, diğer faktörlere göre leaching hızı ve süresini daha çok etkileyen önemli bir faktördür. Parçacık boyutunun değişmesine bağlı olarak leaching süreleri Çizelge 3,1'de verilmiştir. Genellikle ince öğütme, leaching ile elde edilen miktarı artırır. Elde edilen miktar, öğütme maliyetini karşılayamadığı noktada ekonomik öğütme sınırı kavramı ortaya çıkar (Şekil 3,4 a).

Çizelge 3.1. Leaching sürelerinin parçacık boyutu ile değişmesi

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

Leaching prosesi, parçacık boyutunu belirleyebilir. Leaching için uygun boyutta parçacıklar bulunduran bulamacın, karıştırmalı leaching prosesinde işlem görmesi için daha ince öğütme gerekebi-

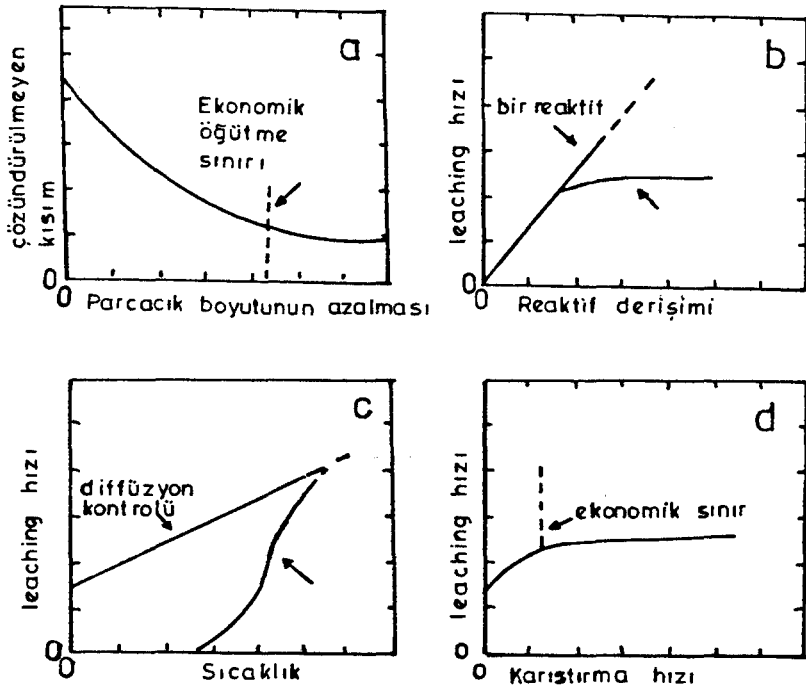
lır. Çözünebilen bileşen, katı içinde çok veya daha az homojen şekilde dağıldığında; çözücü, kanallar vasıtasıyla katı içinden geçebilir ve öğütme işlemine gerek kalmayabilir. Çözünen madde, katı parçacık yüzeyi üzerinde tutunduğunda katı öğütülmeyip, sadece parçalanır. Flotasyonla zenginleştirilmiş cevherler ince öğütme gerektirmezler (Treybal, 1981; Woodcock, 1985).

3.5.2. Reaktif derişimi

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

3.5.3. Sıcaklık

Genellikle yüksek sıcaklıklarda sıvıların viskozitesi küçük ve leaching hızını arttıran diffüzyon katsayıları büyük olduğundan leaching büyük ölçüde gerçekleştirilir. Diğer taraftan yüksek sıcaklık fazla miktarda istenmeyen maddelerin çözünmesine veya katinın tahrip olmasına neden olabilir. Diffüzyon kontrollü leaching reaksiyonlarında; sıcaklık artışı, reaksiyon hızını genellikle lineer veya lineere yakın oranda arttırır. Yüzey reaksiyon kontrollü leaching reaksiyonlarında; sıcaklık artışı, reaksiyon hızında üstel artış sağlar ve reaksiyon, diffüzyon kontrollü olur (Şekil 3,4 c) (Treybal, 1981; Woodcock, 1985).



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

3.5.4. Karıştırma hızı

Diffüzyon kontrollü reaksiyonlarda karıştırma hızındaki artış, leaching hızını bir limit değere artırır. Karıştırma hızındaki artış, diffüzyon sınır katman kalınlığını azaltır. Karıştırmanın etkisi; genellikle bulamaçtaki parçacıklar-çözelti arasındaki bağıl harekete, parçacığın gözenekleri içindeki diffüzyonun parçacık yüzeyindeki çözelti hareketine önemli derecede bağlı olması nedenleriyle pek açık değildir. Karıştırma hızında diffüzyon sınır katman kalınlığını ortadan kaldıracak kadar yapılan artış, leaching hızını arttırır. Bu noktada ekonomik karıştırma hız sınırı söz konusudur. Bundan sonra karıştırma hızındaki artış, leaching hızında artış sağlayamaz (Bkz. Şekil 3,4 d) (Forward and Peters, 1985; Woodcock, 1985).

3.5.5. Bulamaç yoğunluğu

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

3.5.6. Bulamaç viskozitesi

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

4. DENEL BÖLÜM

4.1. Materyal ve Metod

4.1.1. Kullanılan materyaller

Deneylerde kullanılan kaolen kili Dolsan A.Ş. (Eskişehir) den temin edilmiştir. Kil önce çeneli kırıcı ile kırılıp bunu takiben bilyalı değirmende öğütülmüştür. Öğütülen kil ASTM standartlı elekler kullanılarak ve kesikli-sarsmalı eleme tekniği ile farklı boyutlara ayrılmıştır. Elek analizi sonucu +60, +60/+100, -100/+120, -120/+170, -170/+200 ve -200 mesh boyutlu 6 farklı stok örnek elde edilmiştir.

Kil örneği K_2CO_3 eritisi ile çözünür hale getirilip hidroklorik asitte çözündürülmüş ve örneklerdeki alüminyum miktarı belirlenmiştir (ağırlıkca %17,10 Al veya %32,31 Al_2O_3).

Denel çalışmalarda kullanılan asit ve diğer kimyasal maddeler Merck ticari ürünü olup kullanılmadan önce herhangibir işleme tabi tutulmamıştır.

4.1.2. Deney yöntemi

Kaolen kilindeki alüminyumun çözündürülme reaksiyonları, 150 ml kapasiteli, ceketli-ısıtıcılı pyrex cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör, sabit sıcaklık bonyosundan sirküle ettirilen ısı transfer yağı ile ısıtılmış; reaksiyon sistemi magnetik karıştırıcı ile sürekli ve sabit hızda karıştırılmıştır.

Reaksiyonlarda kullanılan kaolen önce $100^{\circ}C$ sıcaklıktaki etüvde 1 saat tutulmuş ve bu şartlarda hazırlanan kaolenin yaklaşık 5 gr'ı civarında kantitatif tartımları kullanılır.

mıştır. Çözündürme reaksiyonlarında sulu asit çözeltilerinin 100 ml'si kullanılmıştır.

Çözündürme reaksiyonlarında çözeltili fazına geçen alüminyum miktarının belirlenmesi amacı ile reaksiyon başlangıcına takiben 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, ve 4,0 üncü saatlerde reaksiyon karışımından 1 ml örnek alınıp distile su ile seyreltilmiştir. Oluşturulan örnekteki alüminyum miktarı, hematoksilin indikatörü yanında ayarlı EDTA çözeltilisi ile geri titrasyon yöntemine göre titre edilerek bulunmuştur. Titrasyon verilerinden yararlanarak kaolendeki alüminyumun çözünen miktar ve oranı hesaplanmıştır (Gülensoy, 1984).

Kaolendeki alüminyumun çözündürülmesi ve çözündürme reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi amacı ile incelenen parametre ve diğer reaksiyon şartları Çizelge 4,1 de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kaolendeki alüminyumun çözündürülmesinde incelenen parametre ve reaksiyon şartları

Grup	Asit türü ve derisimi	Kalsinasyon sıcaklığı	kalsinasyon süresi ,dk	Reaksiyon sıcaklığı oC	KF/Al ₂ O ₃ mol oranı	Tanecik boyutu.(r,mm)
		500				
		550				
		600				
I	2.0M H ₂ SO ₄	650	60	95	-	0.091
		700				
		750				
		800				
		850				
			30			
II A	2.0M H ₂ SO ₄	600	60	95	-	0.091
			90			
			30			
II B	2.0M H ₂ SO ₄	650	60	95	-	0.091
			90			

Çizelge 4.1. (devam)

Grup	Asit türü ve derisimi	Kalsinasyon sıcaklığı oC	Kalsinasyon süresi,dk	Reaksiyon sıcaklığı oC	KF/Al2O3 mol oranı	Tanecik boyutu (r)
III	1M H2SO4 1.5M...." 2M " .. 3M " .. 4M " ..	600 ..	60 .	95 .	- .	0.091
VIIA	2M HCL . 3M.HCL.. 4M HCL..	600 .	60 .	95	- .	0.091
VIIIB	2M.HCL . 3M.HCL . 3.5M.HCL 4M.HCL .	600 .	60	95	0.30	0.091
IV	2M H2SO4	600 ..	60 .	95 .	0.15 0.30 0.35 0.45 0.60	0.091
V A	2M H2SO4	600 .	60 .	72 . 87 . 95 .	- .	0.091
V B	2MH2SO4	600 .	60 .	72 . 87 . 95 .	0.30	0.091
VI A	2M H2SO4	600 .	60 .	95	- .	0.091 0.063 0.048 0.037
VI B	2M H2SO4	600 .	60 .	95	0.30	0.091 0.063 0.048 0.037

4.2. Denel Bulgular

4.2.1. Kaolenin DTA grafiği ve kalsinasyon sıcaklığı ile ağırlık kaybı

Çalışmalarımızda kullanılan ve hiçbir ön işlem görme- miş kaolen kilinin DTA grafiği Şekil 4,1 de, kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresine bağlı olarak ağırlık kay- bı değişimi Çizelge 4,2 ve Şekil4,2-4,3 de verilmiştir.

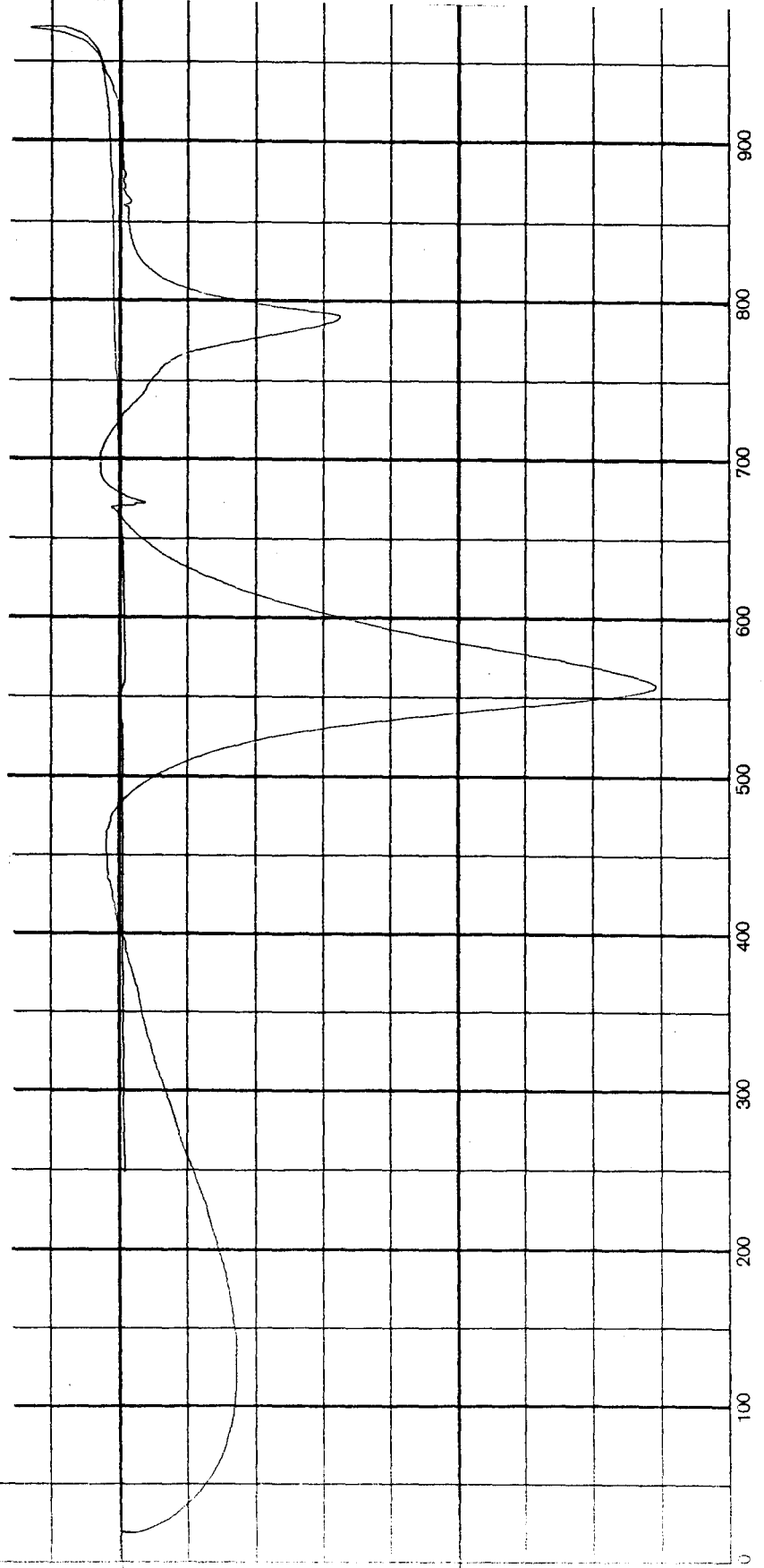
Çizelge 4.2. Kaolendeki ağırlık kaybının kalsinasyon sıcaklığı ve süresi ile değişimi

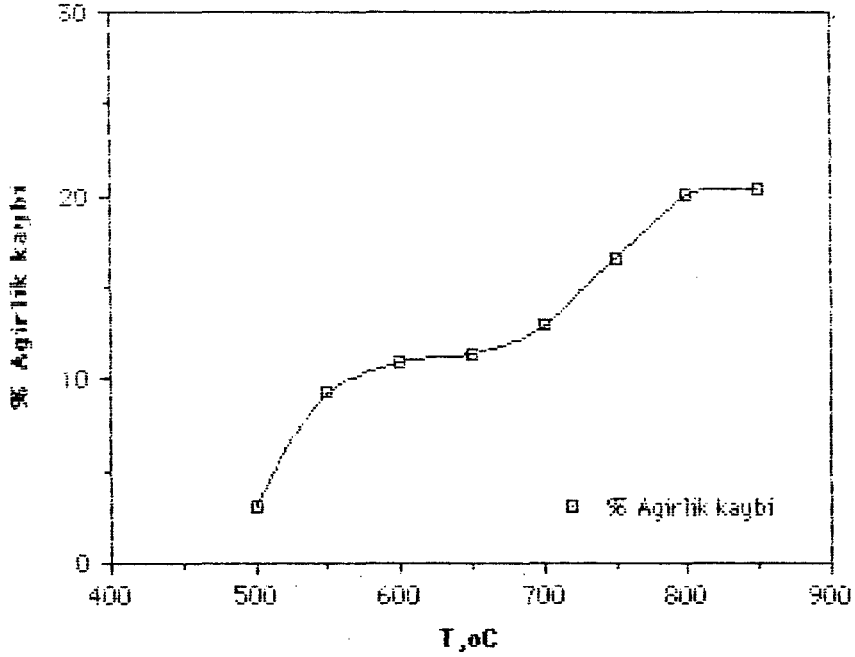
Zaman,dk	500 oC	550 oC	600 oC	650 oC	700 oC	750 oC	800 oC	850 oC
30			10.42	11.30				
60	3.01	9.26	10.96	11.38	12.93	16.67	20.14	20.46
90			11.36	11.72				

4.2.2. Kildeki alüminyumun çözünürlüğünün incelenen para- metreler ile değişimi

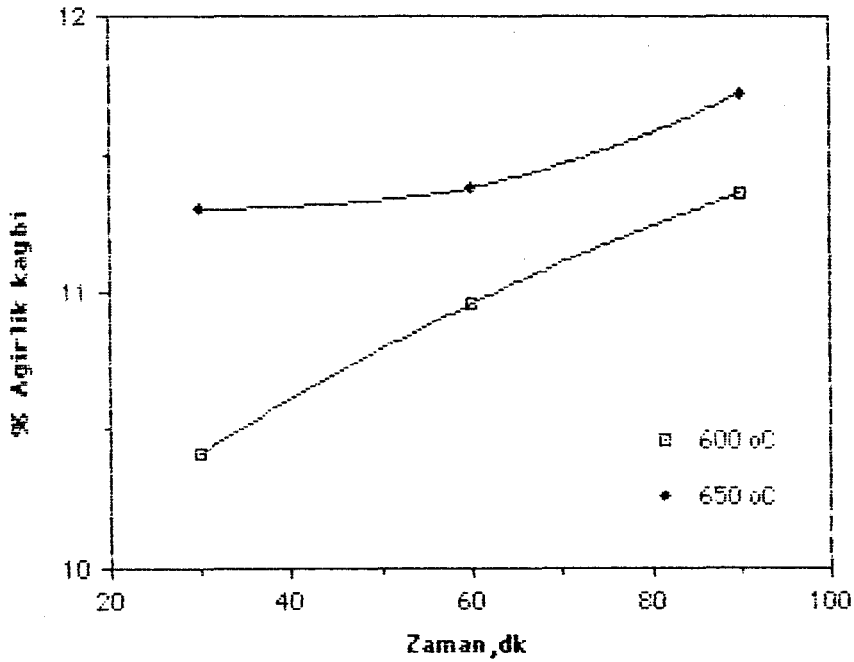
Farklı Şartlarda hazırlanan kaolen kilinin farklı reak- siyon Şartlarında çözündürülme prosesleri toplam 4 saat sü- re ile takip edilmesine karşın 2. saat sonunda çözünmenin büyük oranda tamamlanmiş olması sebebiyle 3. ve 4. saat so- nundaki çözünürlük değerleri dikkate alınmamıştır. Tüm de- đerler için 2. saate kadar elde edilen değerler kullanılmış- tır. İncelenen parametre ve proses Şartlarına göre elde e- dilen denel bulgular aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

Şekil 4.1.1. İncelenen kilin DTA grafiği





Şekil 4.2. Kaolendeki ağırlık kaybının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi



Şekil 4.3. Kaolendeki ağırlık kaybının kalsinasyon süresi ile değişimi

4.2.2.1. Kalsinasyon sıcaklığı

Çizelge 4,1 de verilen sabit reaksiyon şartlarında kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün kaolen kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak reaksiyon süresi ile değişimi çizelge 4,3 ve Şekil 4,4 de verilmiştir. Aynı reaksiyon süresi (30dk ve 120 dk) sonunda çözünme oranlarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi Şekil 4,5 de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kaolendeki alüminyumun çözünürlüğünün kaolen kalsinasyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile değişimi

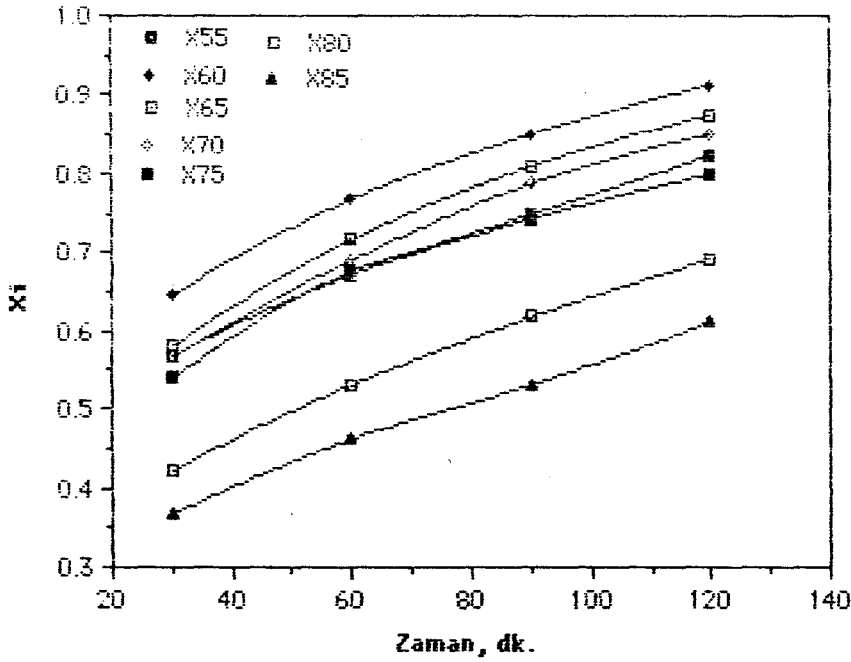
Zaman, dk	500 oC	550 oC	600 oC	650 oC	700 oC	750 oC	800 oC	850 oC
30	0.193	0.569	0.646	0.581	0.567	0.540	0.423	0.368
60	0.223	0.672	0.769	0.717	0.691	0.677	0.532	0.463
90	0.242	0.743	0.851	0.810	0.788	0.749	0.618	0.532
120	0.258	0.800	0.913	0.875	0.851	0.824	0.691	0.612

4.2.2.2. Kalsinasyon süresi

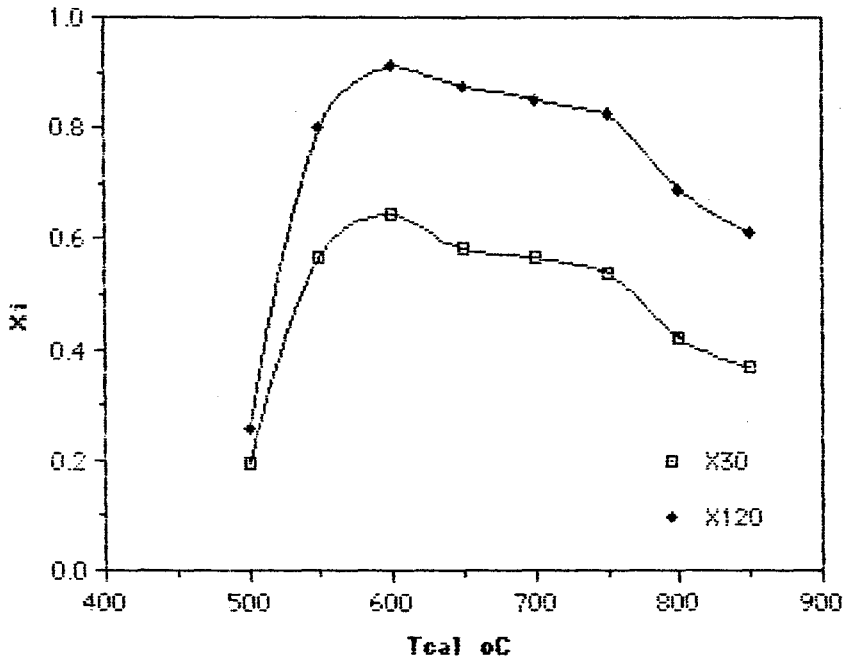
Kaolendeki alüminyumu çözündürleştirmek üzere uygulanması gereken kalsinasyon sıcaklığı ve süresini belirlemek üzere seçilen iki sıcaklık (600° ve 650° C) ta üç farklı sürede kalsine edilen örneklerin aynı reaksiyon şartlarında çözdürülmesine ait çözünme oranlarının reaksiyon süresi ile değişimi Çizelge 4,4 ve Şekil 4,6-4,7 de verilmiştir.

Çizelge 4.4. İki farklı kalsinasyon sıcaklığında farklı sürelerde kalsine edilen kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zamanla değişimi

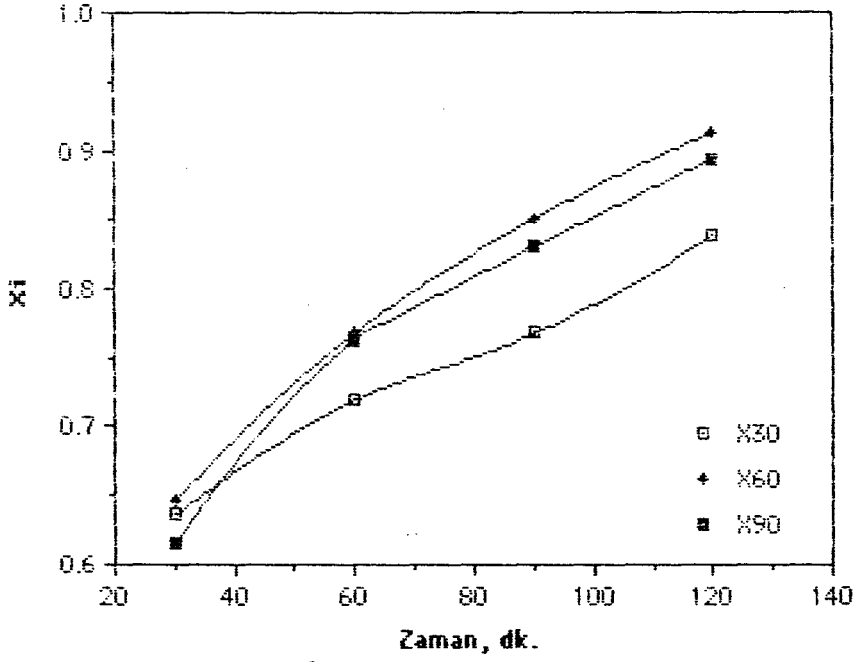
Zaman, dk	30dk	60dk	90dk	30dk	60dk	90dk
	650°C			600°C		
30	0.602	0.581	0.522	0.636	0.646	0.615
60	0.732	0.717	0.652	0.720	0.769	0.764
90	0.821	0.810	0.726	0.768	0.851	0.831
120	0.885	0.875	0.791	0.839	0.913	0.894



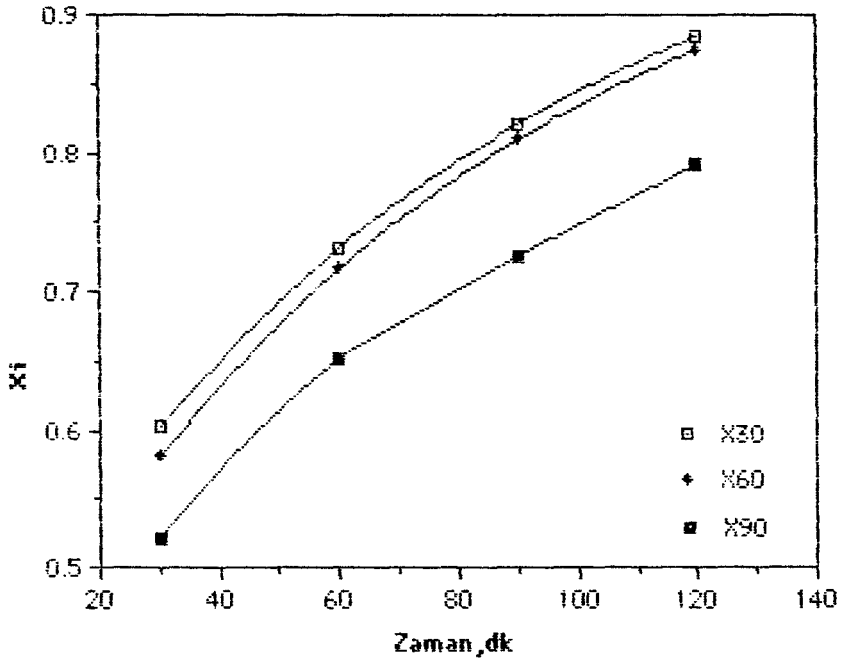
Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kaolendeki alüminyumun çözünürlüğünün reaksiyon süresi ile değişimi



Şekil 4.5. Aynı reaksiyon süresi sonunda kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi



Şekil 4.6. 600°C da farklı sürelerde kalsine edilen kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi



Şekil 4.7. 650°C da farklı sürelerde kalsine edilen kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi

4.2.2.3. Asit derişimi

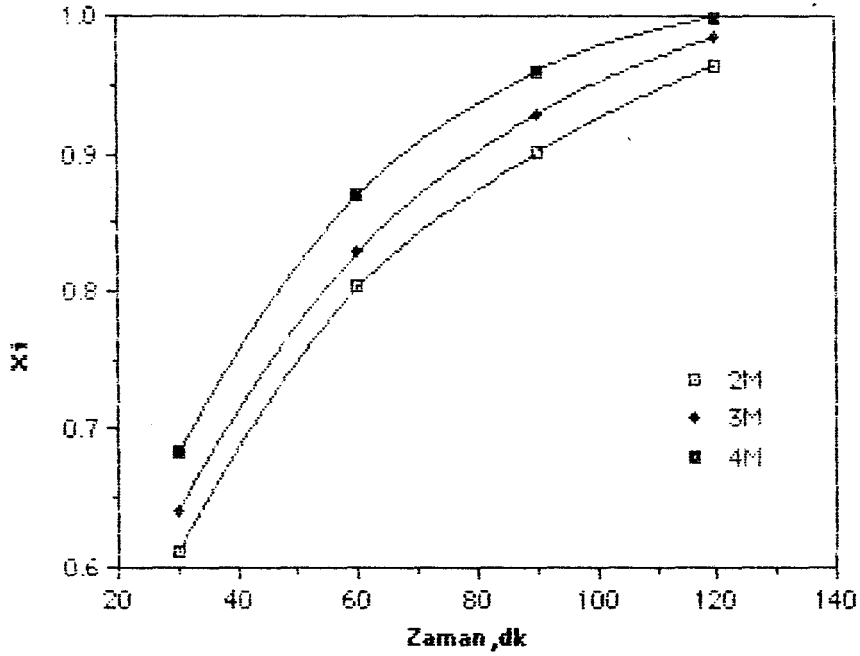
Alüminyum çözümlüğü'nün maksimum olduğu kalsinasyon şartları (600°C da 1 saat) sabit tutularak hazırlanan kaolenin sülfirik ve hidroklorik asitteki çözümlüğü'nün asit derişimi ile değişimini incelemek için sırası ile beş ve üç farklı derişimli sulu çözeltiler kullanılmıştır. Sülfirik asitin kullanıldığı reaksiyon verileri Çizelge 4,5 ve Şekil 4,8 de, hidroklorik asitin kullanıldığı reaksiyon verileri Çizelge 4,6 ve Şekil 4,9 da verilmiştir

Çizelge 4.5. Aynı şartlarda hazırlanan kaolendeki alüminyumun sülfirik asit çözeltilerinde çözümlüğü'nün zamanla değişimi

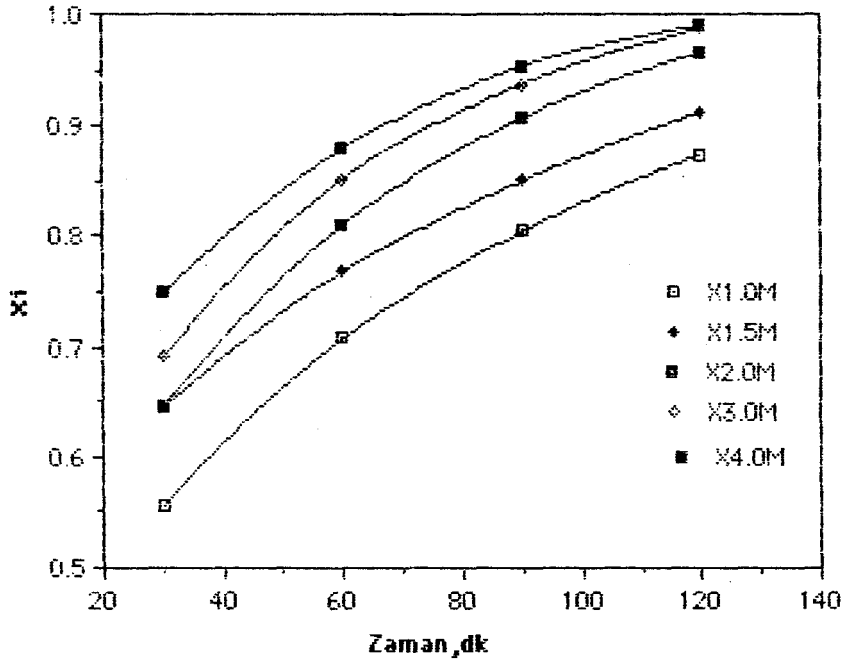
Zaman,dk	1.0M	1.5M	2.0M	3.0M	4.0M
30	0.557	0.646	0.646	0.691	0.749
60	0.708	0.769	0.811	0.853	0.880
90	0.805	0.851	0.908	0.938	0.954
120	0.875	0.913	0.966	0.967	0.990

Çizelge 4.6. Aynı şartlarda hazırlanan kaolendeki alüminyumun hidroklorik asit çözeltilerinde (KF yokluğu ve varlığında) çözümlüğü'nün zamanla değişimi

Zaman,dk	KF siz			KF li			
	2M	3M	4M	2M	3M	3.5M	4M
30	0.612	0.641	0.683	0.872	0.893	0.878	0.904
60	0.803	0.829	0.870	0.930	0.931	0.922	0.932
90	0.901	0.929	0.960	0.970	0.958	0.952	0.953
120	0.964	0.984	0.999	0.993	0.978	0.976	0.972



Şekil 4.9. Farklı derişimli hidroklorik asit çözeltilerinde kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zamanla değişimi



Şekil 4.8. Farklı derişimli sülfürik asit çözeltilerinde kaolendeki alüminyumun çözünürlüğünün zaman ile değişimi

4.2.2.4. Potasyum Florür etkisi

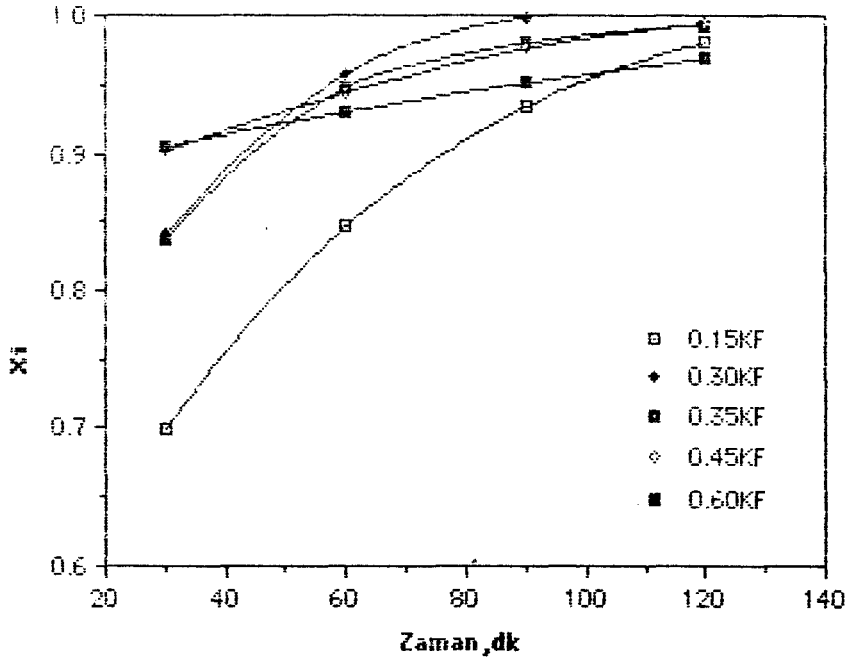
Kaolen kalsinasyon şartları (600°C da 1 saat) ve asit derişimi ($2\text{M H}_2\text{SO}_4$) sabit tutularak çözelti ortamında değişen miktarlarda KF bulunması durumunda kaolendeki alüminyumun çözünürlüğü incelenmiştir. Alınan kaolendeki toplam alüminyum miktarı dikkate alınarak belirlenen $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranında çözeltiye eklenmiştir. Bulunan neticeler Çizelge 4,7 ve Şekil 4,10 da verilmiştir. En etkin çözündürmenin gerçekleştiği $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı 0.30 olacak şekilde KF bulunan hidroklorik asitli ortamda kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi Çizelge 4,6 ve Şekil 4,11 de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı miktarlarda KF bulunan 2.0 M sülfürik asit çözeltisinde kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zamanla değişimi ($\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı)

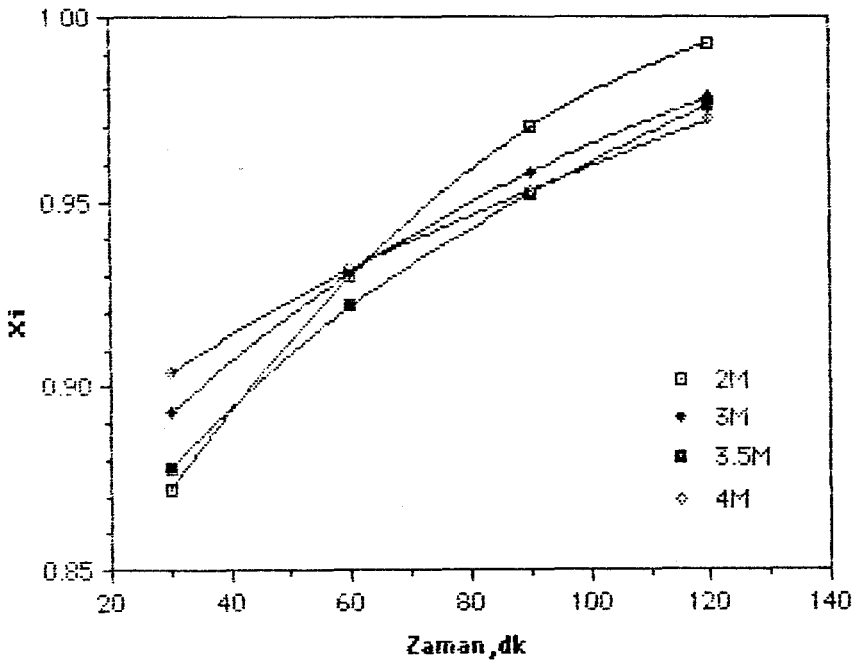
Zaman, dk	0.15	0.30	0.35	0.45	0.60
30	0.699	0.841	0.837	0.902	0.905
60	0.847	0.958	0.948	0.944	0.930
90	0.934	0.999	0.980	0.976	0.951
120	0.980		0.993	0.994	0.968

4.2.2.5. Reaksiyon sıcaklığı

Etkin kalsinasyon şartları (600°C , 1 saat) ve asit derişimi ($2.0\text{M H}_2\text{SO}_4$) ile $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı (0.30) sabit tutularak kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün reaksiyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Aynı şartlarda ortamda KF bulunmaması durumunda reaksiyonlar tekrarlanmıştır. Bulunan çözünme oranları çizelge 4,8 ve Şekil 4,12-4,13 de verilmiştir.



Şekil 4.10. Farklı oranlarda KF, (KF/Al_2O_3 mol oranı) bulunan 2.0M sülfürik asit çözeltisinde kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi



Şekil 4.11. Ortamdaki KF/Al_2O_3 mol oranı 0.30 olan farklı derişimli HCl çözeltisinde kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi

Çizelge 4.8. 2.0M H_2SO_4 çözeltisinde KF yokluğu veya varlığında (KF/Al_2O_3 mol oranı: 0.30) kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün reaksiyon sıcaklığı ve zaman ile değişimi

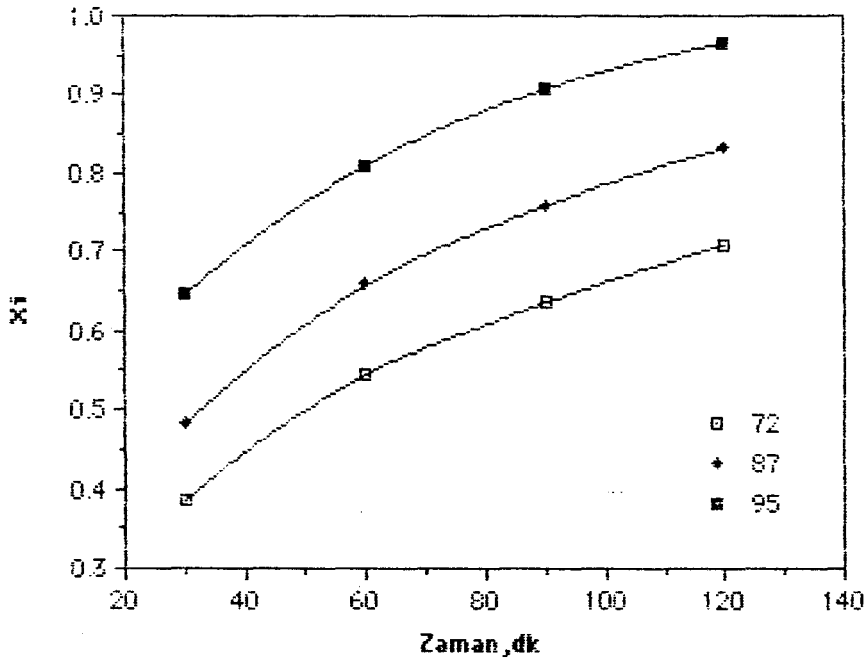
Zaman,dk	72 °C	87 °C	95 °C	72 °C	87 °C	95 °C
	KF siz			KF li		
30	0.386	0.482	0.646	0.740	0.793	0.841
60	0.546	0.659	0.811	0.845	0.900	0.953
90	0.636	0.759	0.908	0.915	0.966	0.999
120	0.708	0.833	0.966	0.961	0.998	

4.2.2.6. Tanecik boyutu

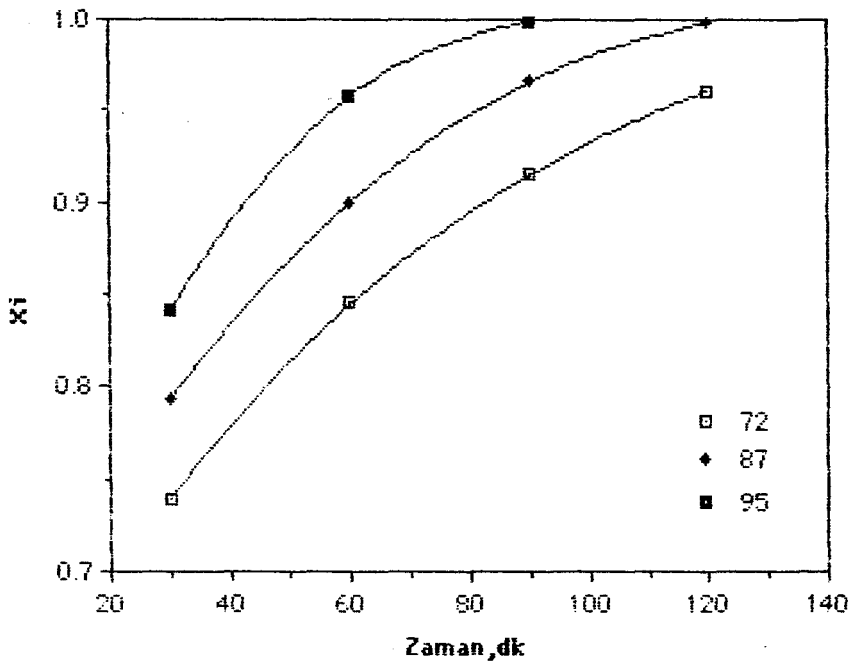
Etkin kalsinasyon şartları ($600^\circ C$, 1 saat), asit derişimi ($2.0M H_2SO_4$) ve KF/Al_2O_3 mol oranı (0.30) sabit tutularak kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün kaolen partikül boyutu ile değişimi incelenmiştir. Aynı şartlarda ortamda KF bulunmaması durumunda reaksiyonlar tekrarlanmıştır. Bulunan çözünme oranları Çizelge 4,9 ve Şekil 4,14-4,15 de verilmiştir.

Çizelge 4.9. 2.0M sülfürik asit çözeltisinde KF yokluğu veya varlığında (KF/Al_2O_3 mol oranı= 0.30) kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün kaolen partikül boyutu ve zaman ile değişimi

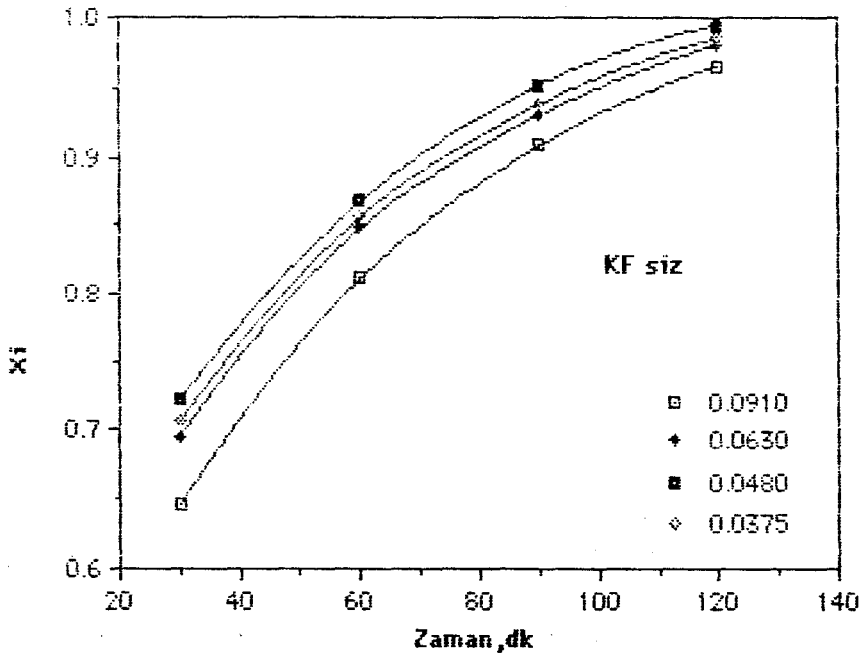
Zaman,dk	0.0910	0.0630	0.0480	0.0375	0.0910	0.0630	0.0480	0.0375
	KF siz				KF li			
30	0.646	0.695	0.722	0.706	0.841	0.857	0.909	0.896
60	0.811	0.848	0.867	0.856	0.958	0.875	0.943	0.927
90	0.906	0.930	0.952	0.933	0.999	0.893	0.968	0.952
120	0.966	0.981	0.995	0.986		0.903	0.987	0.971



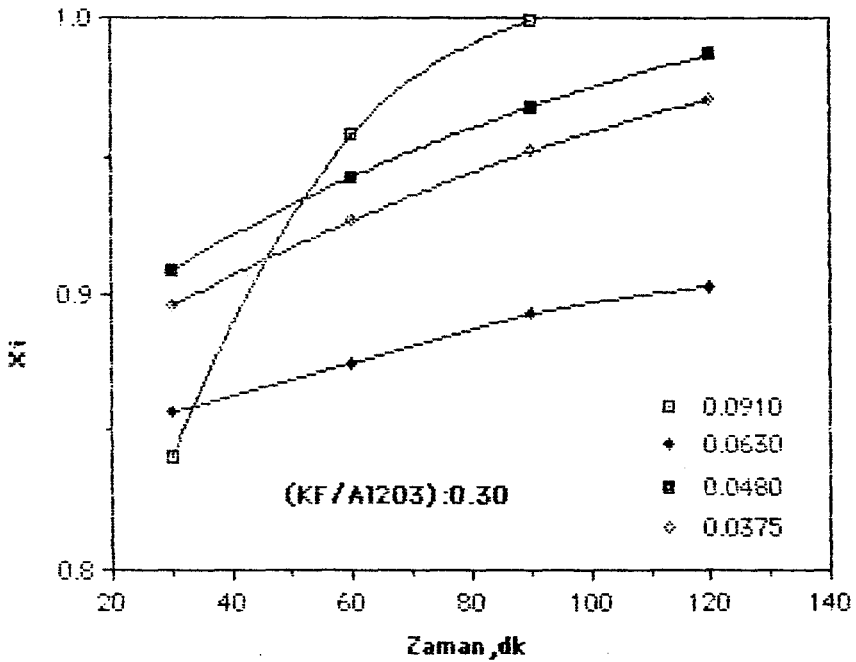
Şekil 4.12. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında 2.0M sülfürik asit çözeltisinde kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi



Şekil 4.13. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında 2.0M sülfürik asit çözeltisinde KF ($KF/Al_2O_3 = 0.30$) varlığında kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi



Şekil 4.14. 2.0M sülfürik asit çözeltisinde farklı boyutlu kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi



Şekil 4.15. 0.30 KF/Al₂O₃ mol oranında KF bulunan 2.0M sülfürik asit çözeltisinde farklı boyutlu kaolendeki alüminyum çözünürlüğünün zaman ile değişimi

4.2.3. Kaolendeki alüminyumun çözündürülme kinetiği

Heterojen proseslerin net hızı, hız sınırlayıcı olaylara göre değiştiği için net proses için önerilen integre edilmiş hız denklemleri de hız sınırlayıcı olaya göre değişmekte veya anlam kazanmaktadır. Katı-sıvı heterojen proseslerinde net proses hızı genellikle üç olay tarafından sınırlanmaktadır. Bu olaylar;

- Akışkan faz veya limit sınır katmanında diffüzyon
- Gerçek yüzey reaksiyonu
- Ürün katman gözeneklerinde diffüzyondur.

Çözünen katı partiküllerinin küresel geometride olması durumunda olay türüne göre sırası ile;

$$1-(1-X_i)^{1/3} = k_1 t \quad (4.1)$$

$$1-(1-X_i)^{1/3} = k_2 t \quad (4.2)$$

$$[1-(1-X_i)^{1/3}]^2 = k_3 t \quad (4.3)$$

$$1 - \frac{2}{3} X_i - (1-X_i)^{2/3} = k_4 t \quad (4.4)$$

hız denklemleri, çözünen partiküllerin silindirik veya ($l \gg r$) pellet geometride olması durumunda ise sırası ile

$$1-(1-X_i)^{1/2} = k_5 t \quad (4.5)$$

$$1-(1-X_i)^{1/2} = k_6 t \quad (4.6)$$

$$[1-(1-X_i)^{1/2}]^2 = k_7 t \quad (4.7)$$

hız denklemleri önerilmektedir (Habashi, 1980; Sohn and Wadsworth, 1979; Çetişli, 1990). Bu denklemlerdeki X_i , t zamanında reaksiyona giren maddenin başlangıçtaki madde miktarına oranı (kütlece), t zaman, k_i ler ise gözlenen hız sa-

bitleridir. Gözlenen hız sabiti hız sınırlayan olay türüne göre anlam taşımaktadır. Diffüzyon ile sınırlandırılmış proseslerde diffüzyon kat sayısı (D veya D_e), tanecik başlangıç yarıçapı (r_0) ve sıvı fazdaki reaktif derişimi (C) nin fonksiyonudur. Yüzey reaksiyonu ile sınırlandırılan proseslerde ise gözlenen hız sabiti, gerçek yüzey reaksiyonu hız sabiti (k), partiküllerin başlangıç yarıçapı (r_0) ve akışkan fazdaki reaktif derişimi (C) nin fonksiyonudur. Genellersek:

$$k_{göz} = f(k, D, C, r_0) \text{ yazılabilir.}$$

Kaolendeki alüminyumun çözündürülme reaksiyonunda hız sınırlayıcı olay türünü belirlemek ve kinetik bulguların hangi teorik hız denklemine daha uyumlu olduğunu belirlemek amacı ile önceki bölümde verilen ve zamanla değişen X_i değerleri kullanılarak Y_i değerleri hesaplanmıştır.

$$Y_1 = 1 - (1 - X_i)^{1/3} \quad (4.8)$$

$$Y_2 = 1 - (1 - X_i)^{1/2} \quad (4.9)$$

$$Y_3 = [1 - (1 - X_i)^{1/3}]^2 \quad (4.10)$$

$$Y_4 = 1 - \frac{2}{3} X_i - (1 - X_i)^{2/3} \quad (4.11)$$

$$Y_5 = [1 - (1 - X_i)^{1/2}]^2 \quad (4.12)$$

Tüm incelenen parametreler için seçilen reaksiyonlara ait Y_i değerlerinin zamana (t) karşı grafikleri bilgisayar programı ile çizdirilmiştir. Seçilen üç reaksiyon için elde edilen grafikler Şekil 4,16-4,17-4,18 de verilmiştir.

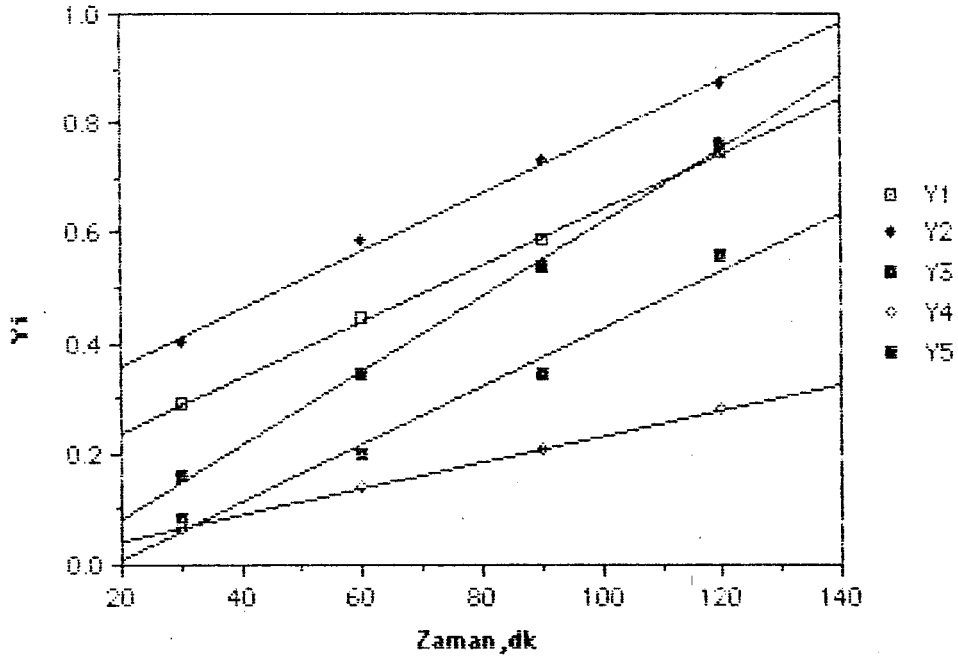
$$y = 0.15780 + 5.0567e-3x \quad R^2 = 0.999$$

$$y = -3.1500e-3 + 2.3633e-3x \quad R^2 = 1.000$$

$$y = 0.25730 + 5.2170e-3x \quad R^2 = 0.995$$

$$y = -4.8800e-2 + 6.6700e-3x \quad R^2 = 0.998$$

$$y = -9.7050e-2 + 5.2423e-3x \quad R^2 = 0.979$$



Şekil 4.16. 600°C ta 1 saat kalsine edilen kaolenin 3.0M hidroklorik asit çözeltisinde çözündürülmesine ait t-Yi grafikleri Reak. sıcaklığı 95°C

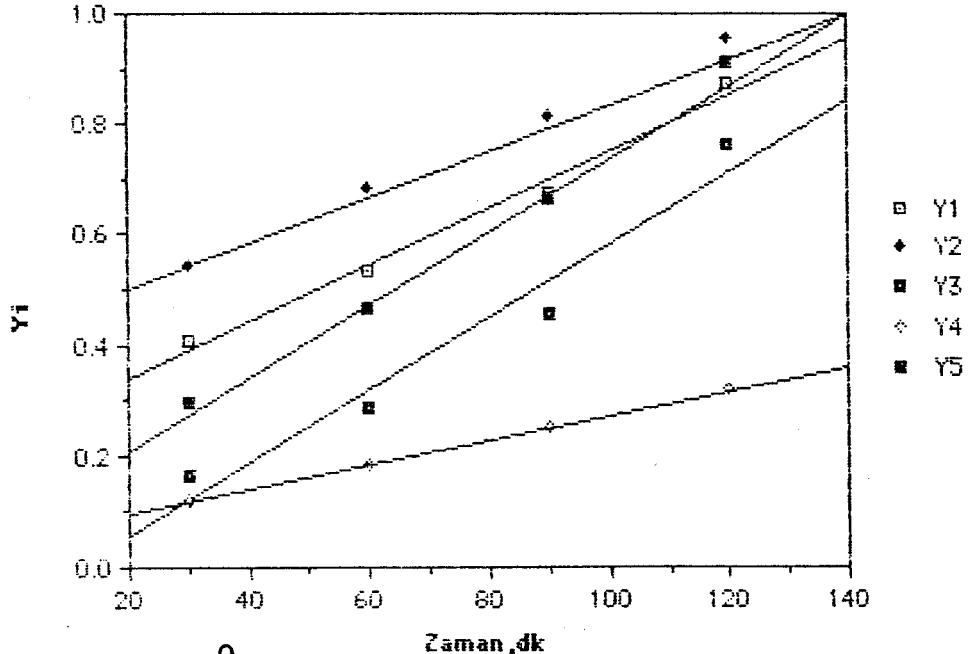
$$y = 0.23930 + 5.1233e-3x \quad R^2 = 0.989$$

$$y = 5.4300e-2 + 2.1953e-3x \quad R^2 = 1.000$$

$$y = 0.40925 + 4.5423e-3x \quad R^2 = 1.000$$

$$y = 7.4450e-2 + 6.8150e-3x \quad R^2 = 0.993$$

$$y = -7.1600e-2 + 6.5373e-3x \quad R^2 = 0.955$$



Şekil 4.17. 600°C ta 1 saat kalsine edilen kaolenin 2.0M sülfürik asit çözeltisinde çözündürülmesine ait t-Yi grafikleri Reak. sıcaklığı: 87°C
KF/Al₂O₃ mol oranı: 0.30

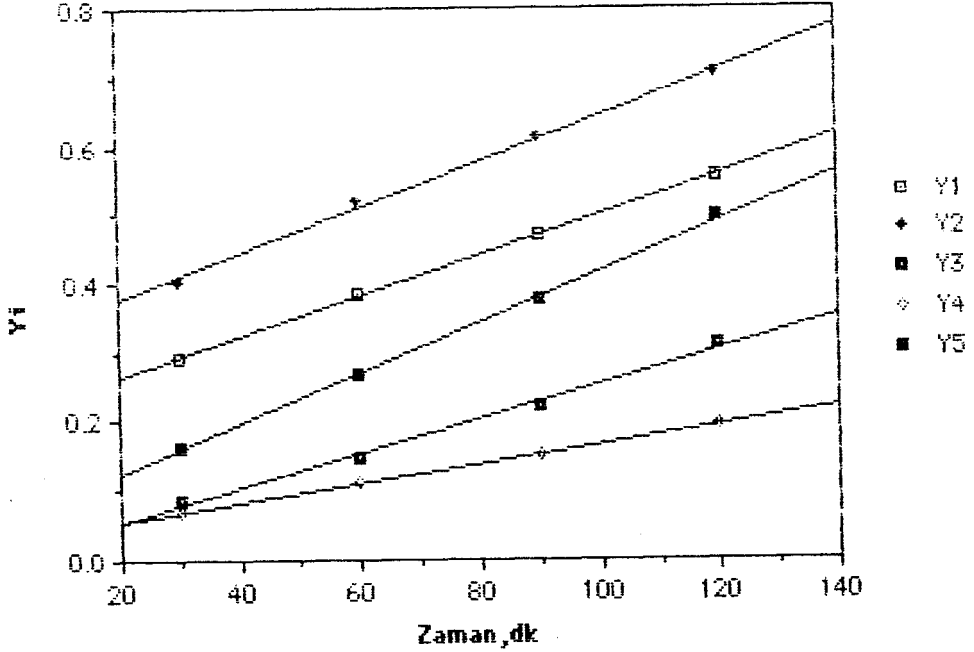
$$y_1 = 0.20735 + 2.9210e-3x \quad R^2 = 0.999$$

$$y_4 = 2.6800e-2 + 1.3970e-3x \quad R^2 = 1.000$$

$$y_2 = 0.31220 + 3.3153e-3x \quad R^2 = 0.997$$

$$y_5 = 5.0350e-2 + 3.6883e-3x \quad R^2 = 0.999$$

$$y_3 = 5.2000e-3 + 2.4833e-3x \quad R^2 = 0.994$$



Şekil 4.18. 600°C ta 1 saat kalsine edilen kaolenin 3.0M sülfürik asit çözeltisinde çözündürülmesine ait t-Yi grafikleri Reak. sıcaklığı: 95°C

4.2.4. Kinetik bulgular

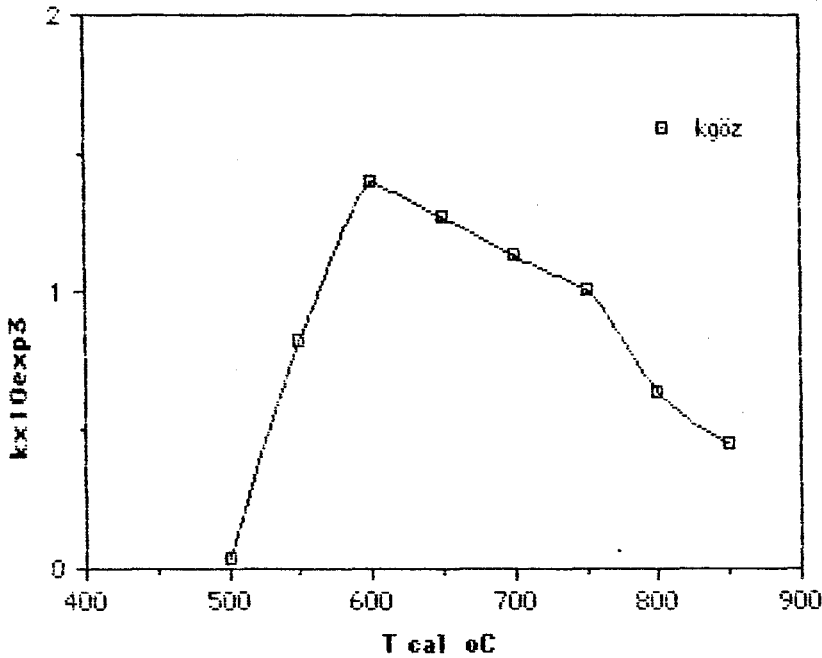
Önceki bölümde verilen grafiklerde de görüldüğü gibi kaolendeki alüminyumun çözündürülme reaksiyon verilerinin, Denklem 4,4 de verilen bağıntı ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Diğer kinetik parametrelerin bulunması için tüm parametre ve reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen çözündürme reaksiyonlarına ait X_i değerleri dikkate alınarak zamana (t) karşı $Y_i = \left[1 - \frac{2}{3} X_i - (1 - X_i)^{2/3} \right]$ grafikleri bilgisayar programı ile çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden gözlenen hız sabiti, doğrunun ordinatı kesim noktası değeri ve regresyon değeri belirlenmiştir. Bulunan nümerik değerlerin incelenen parametre ve reaksiyon şartlarına göre değişimi aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

4.2.4.1. Kalsinasyon sıcaklığı

2.0M sülfürik asit çözeltisinde kaolendeki alüminyum çözündürülme reaksiyonuna ait kinetik verilerin kaolen kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi Çizelge 4,10 da verilmiştir. Gözlenen hız sabitlerinin kaolen kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi Şekil 4,19 da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Kinetik bulguların kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi

T cal oC	k 10exp3	a x10exp2	R>2
500	0.043	0.340	0.987
550	0.826	2.595	1.000
600	1.397	2.680	1.000
650	1.269	1.482	1.000
700	1.132	1.495	0.999
750	1.008	1.475	0.997
800	0.637	0.500	0.999
850	0.458	0.353	0.991



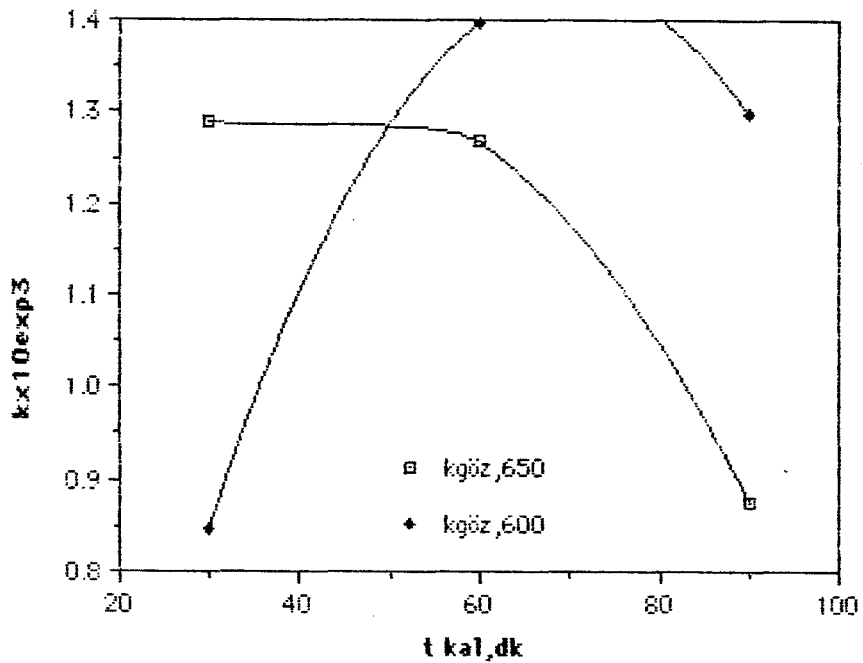
Şekil 4.19. Reaksiyon hız sabitinin kaolenin kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi

4.2.4.2. Kalsinasyon süresi

Etkin kalsinasyon sıcaklığında farklı sürelerde kalsine edilmiş kaolendeki alüminyumun çözündürülme reaksiyonlarına ait kinetik bulguların kalsinasyon süresi ile değişimi Çizelge 4,11 ve Şekil 4,20 de verilmiştir.

- Çizelge 4.11. Kinetik bulguların kalsinasyon süresi ile değişimi

t kal,dk	600°C			650°C		
	$k \times 10^{\text{exp}3}$	$a \times 10^{\text{exp}2}$	R>2	$k \times 10^{\text{exp}3}$	$a \times 10^{\text{exp}2}$	R>2
30	0.846	3.985	0.986	1.288	1.900	1.000
60	1.397	2.680	1.000	1.268	1.482	1.000
90	1.297	2.518	1.000	0.877	1.565	0.998



- Şekil 4.20. Reaksiyon hız sabitinin kalsinasyon süresi ile değişimi

4.2.4.3. Asit derişimi

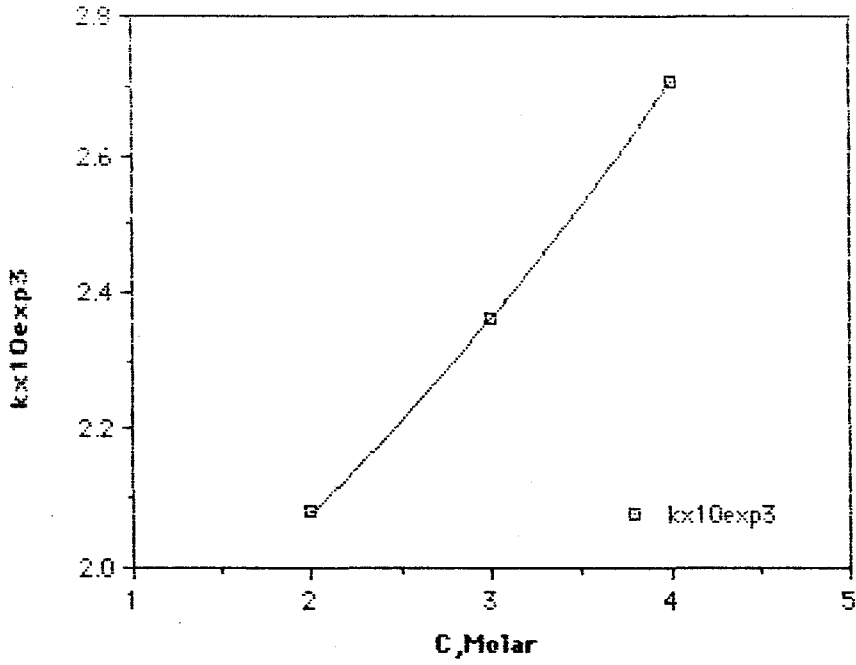
Etkin şartlarda (600°C ta 1 saat) kalsine edilen kaolen-
deki alüminyum çözündürölme reaksiyonlarına ait kinetik ve-
rilerin asit türü ve derişimi ile değişimi ortamda KF yoklu-
ęu (H_2SO_4 ve HCl için) ve varlığı (HCl için, $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol ora-
nı = 0.30) dikkate alınarak çizelge 4,12-4,13 ve Şekil 4,21-
4,22-4,23 de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Kinetik bulguların sülfürik
asit derişimi ile değişimi

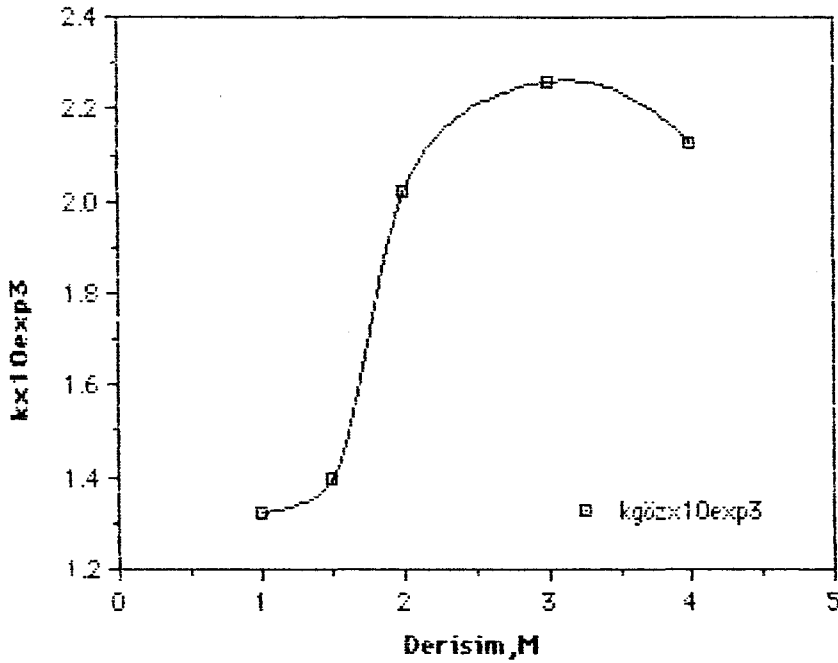
Derişim, M	$k \times 10^{\text{exp}3}$	$a \times 10^{\text{exp}2}$	R>2
1.0	1.323	0.810	1.000
1.5	1.397	2.680	1.000
2.0	2.024	0.839	1.000
3.0	2.261	1.535	1.000
4.0	2.127	4.100	0.999

Çizelge 4.13. KF yokluğu ve varlığında ($\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$
mol oranı = 0.30) kinetik bulgula-
rın HCl derişimi ile değişimi

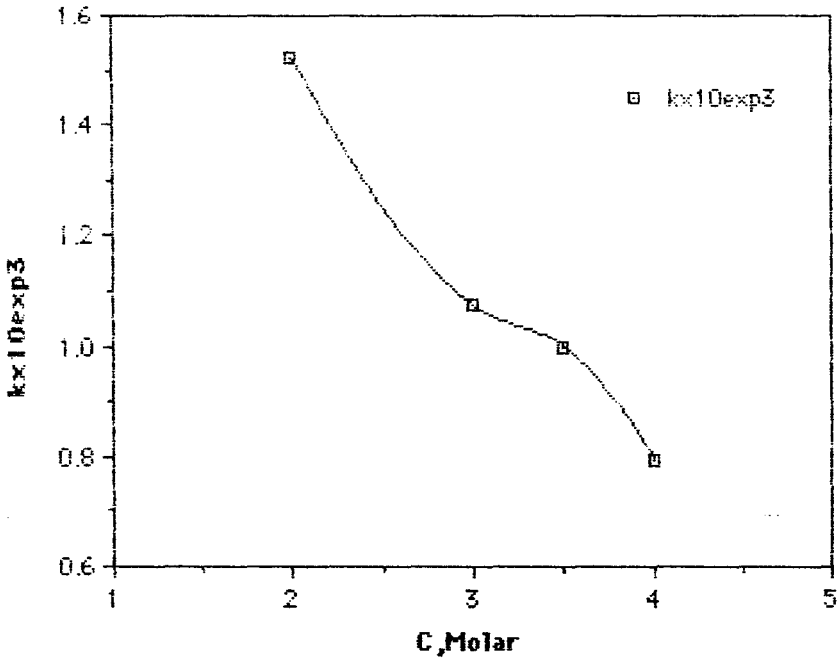
C, Molar	$k \times 10^{\text{exp}3}$	$a \times 10^{\text{exp}2}$	R>2	C, Molar	$k \times 10^{\text{exp}3}$	$a \times 10^{\text{exp}2}$	R>2
KFsiz				KFlı			
2.0	2.080	-0.110	1.000	2.0	1.522	11.908	1.000
3.0	2.363	-0.315	1.000	3.0	1.075	15.010	1.000
4.0	2.707	-0.050	1.000	3.5	1.000	13.705	1.000
				4.0	0.795	16.385	0.999



Şekil 4.21. Hidroklorik asitli ortam için reaksiyon hız sabitlerinin asit derişimi ile değişimi



Şekil 4.22. Sülfürik asitli ortam için reaksiyon hız sabitlerinin asit derişimi ile değişimi



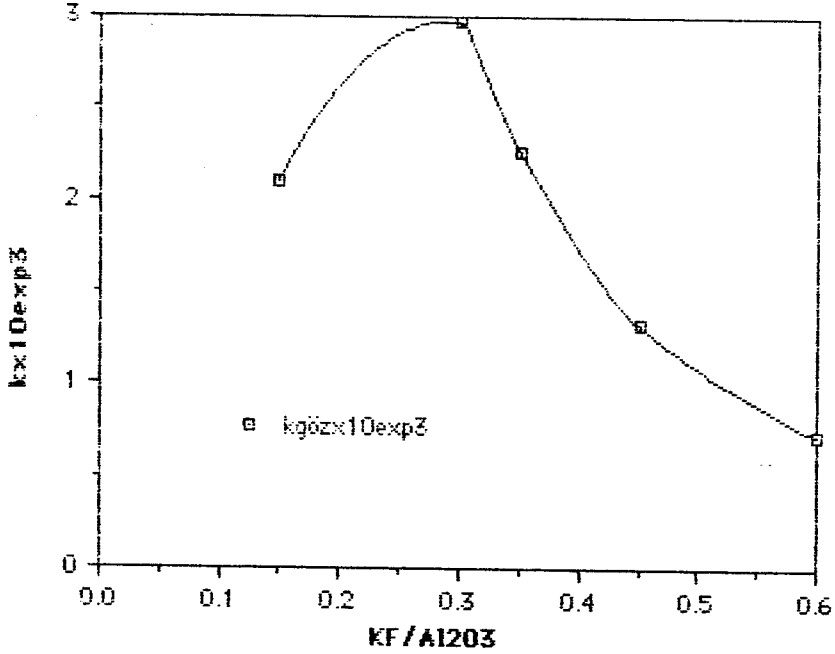
Şekil 4.23. KF bulunan ($KF/Al_2O_3=0.30$) hidroklorik asitli ortam için reaksiyon hız sabitlerinin asit derişimi ile değişimi

4.2.4.4. Potasyumflorür etkisi

Etkin kalsinasyon şartlarında ($600^\circ C$ ta 1 saat) kalsine edilen kaolendeki alüminyumun 2.0M sülfürik asitli ortamda çözüldürülme reaksiyonlarına ait hesaplanan kinetik bulguların ortamda bulunan potasyum florür miktarı (KF/Al_2O_3 mol oranı) ile değişimi Çizelge 4,14 ve Şekil 4,24 de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Sülfürik asitli ortam için kinetik bulguların KF/Al_2O_3 mol oranı ile değişimi

KF/Al ₂ O ₃	kx10exp3	ax10exp2	R>2
0.15	2.097	2.305	1.000
0.30	2.970	5.857	0.999
0.35	2.261	1.535	1.000
0.45	1.326	14.540	0.999
0.60	0.727	16.665	1.000



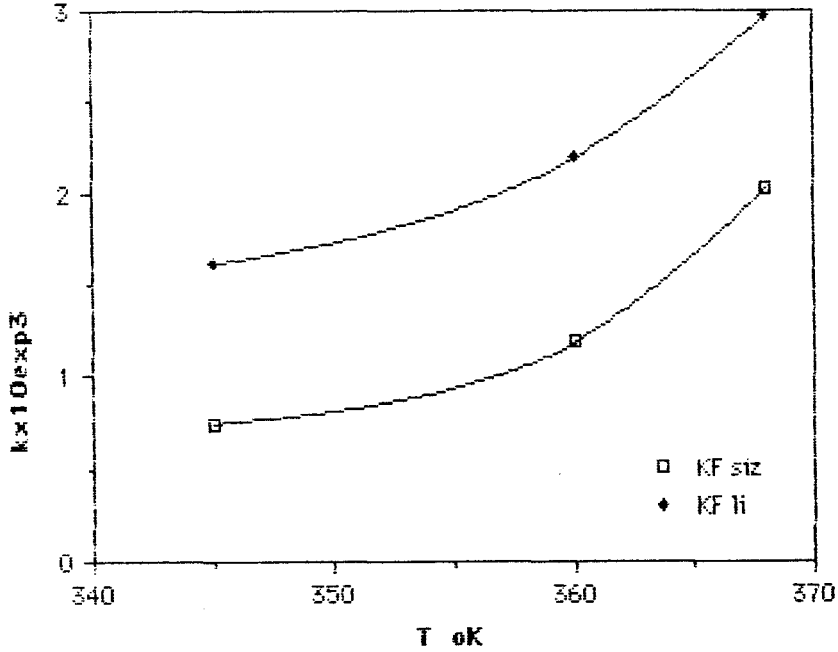
Şekil 4.24. Sülfürik asitli ortam için reaksiyon hız sabitlerinin $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı ile değişimi

4.2.4.5. Reaksiyon sıcaklığı

Etkin kalsinasyon şartları (600°C ta 1 saat), asit derişimi ($2.0\text{M H}_2\text{SO}_4$) sabit tutularak ortamda KF yokluğu ve varlığı ($\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,30$) durumunda kaolendeki alüminyumun çözündürülme reaksiyonlarına ait hesaplanan kinetik bulguların reaksiyon sıcaklığı ile değişimi Çizelge 4,15 ve Şekil 4,25 de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Sülfürik asitli ortam için kinetik bulguların reaksiyon sıcaklığı ile değişimi

T ok	$k \times 10^{\text{exp}3}$ ax10exp2 R>2				$k \times 10^{\text{exp}3}$ ax10exp2 R>2		
	KF siz				KFlı		
1							
2	345	0.7460	-0.1000	0.998	1.612	5.120	1.000
3	360	1.1910	-0.0700	0.999	2.195	5.430	1.000
4	368	2.0240	0.8390	1.000	2.970	5.857	0.944



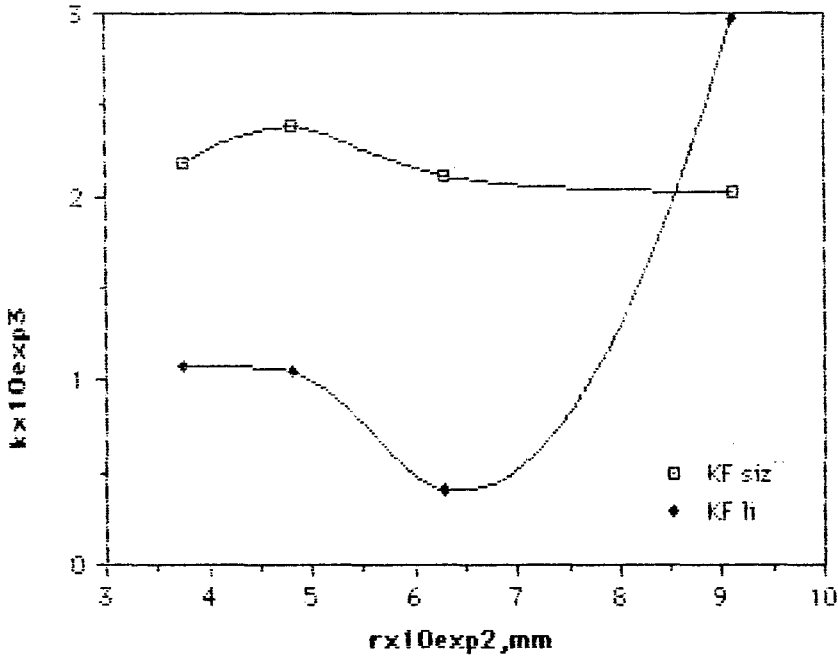
Şekil 4.25. Sülfürik asit ortam için reaksiyon hız sabitlerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi

4.2.4.6. Tanecik boyutu

Etkin kalsinasyon şartları (600°C da 1 saat), asit derişimi ($2.0\text{M H}_2\text{SO}_4$) ve $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı (0.30) sabit tutularak kaolendeki alüminyumun çözündürülme reaksiyonlarına ait hesaplanan kinetik bulguların kaolen partikül boyutu (yarıçapı) ile değişimi Çizelge 4,16 ve Şekil 4,26 da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Sülfürik asitli ortam için kinetik bulguların kaolen partikül boyutu (yarıçap) ile değişimi

$r \times 10^{\text{exp}2}, \text{mm}$	$k \times 10^{\text{exp}3}$	$a \times 10^{\text{exp}2}$	$R > 2$	$k \times 10^{\text{exp}3}$	$a \times 10^{\text{exp}2}$	$R > 2$
		KF siz			KF li	
9.10	2.024	0.839	1.000	2.970	5.857	0.944
6.30	2.113	2.112	1.000	0.407	14.270	1.000
4.80	2.386	1.970	1.000	1.052	15.995	1.000
3.75	2.185	2.220	1.000	1.075	13.705	1.000



Şekil 4.26. Sülfürik asitli ortam için reaksiyon hız sabitlerinin kaolen partiküllerinin başlangıç yarıçapı ile değişimi

4.2.5. Gözlenen hız sabitinin ortam şartları ile değişimi

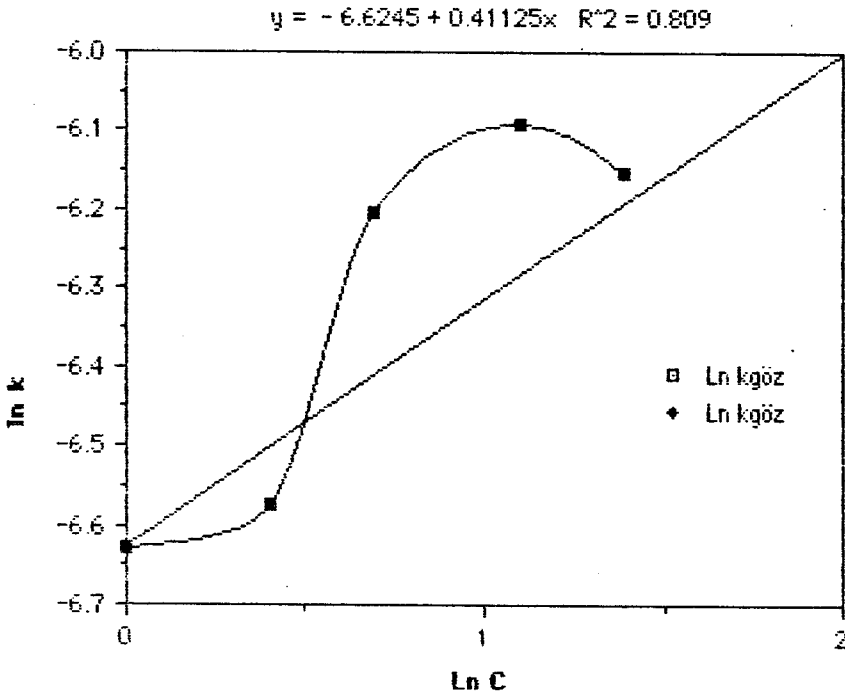
Kaolendeki alüminyumun asitli ortamda çözündürülme reaksiyonu, oluşan ürün katmanında difüzyon ile sınırlandırılmakta olup kinetik neticeler

$$1 - \frac{2}{3} X_i - (1 - X_i)^{2/3} = k_{göz} t$$

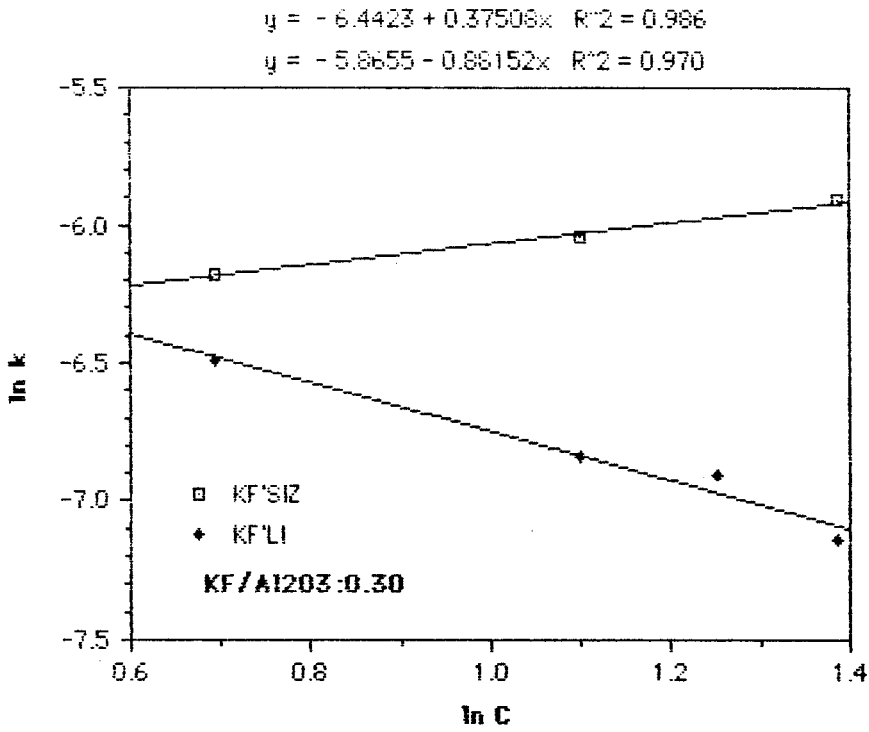
hız denkleminde uyduğu belirlenmişti. Önceki bölümde nümerik değerleri verilen gözlenen hız sabitleri katı gözeneklerinde reaktif veya ürünlerin etkin difüzyon katsayısının, katı fazdaki reaktifin molar Hacminin (V), akışkan fazdaki reaktif derişiminin (C) ve çözünen partiküllerin başlangıç yarıçapının (r_0) fonksiyonudur.

$$k_{göz} = f(De, V, C, r_0)$$

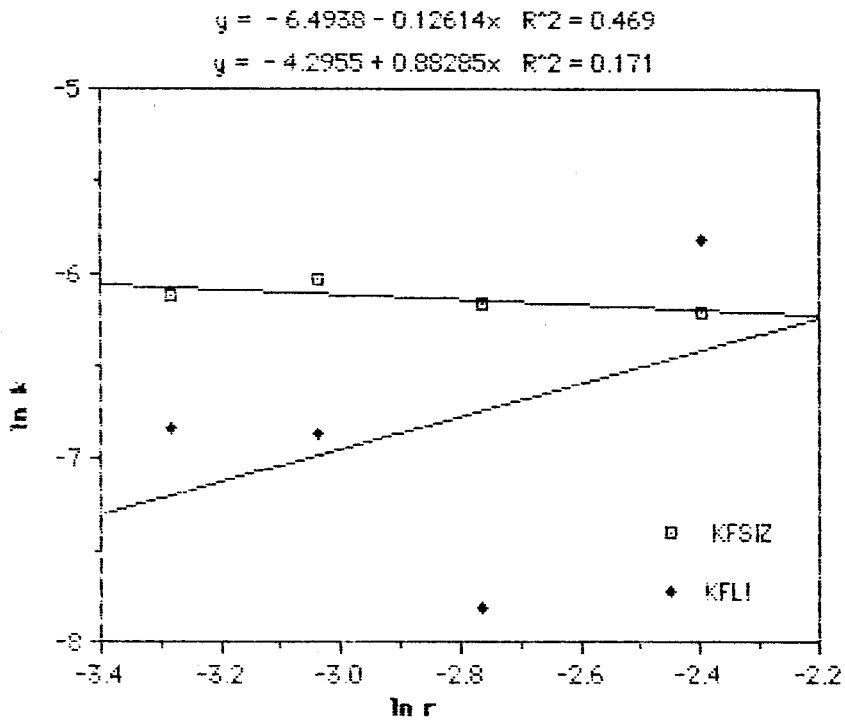
Diğer reaksiyon şartlarının sabit tutulup sadece akışkan fazdaki asit derişiminin değiştirildiği reaksiyonlara ait gözlenen hız sabitleri dikkate alınarak çizilen $\ln C - \ln k$ grafikleri Şekil 4,27-4,28 de, sadece kaolen partikül boyutunun değiştirildiği reaksiyonlara ait gözlenen hız sabitleri dikkate alınarak çizilen $\ln r_0 - \ln k$ grafiği Şekil 4,29 ve sadece ortamdaki KF miktarının değiştirildiği reaksiyonlara ait gözlenen hız sabitleri dikkate alınarak çizilen $\ln(KF/Al_2O_3 \text{ mol oranı}) - \ln k$ grafiği de Şekil 4,30 da verilmiştir.



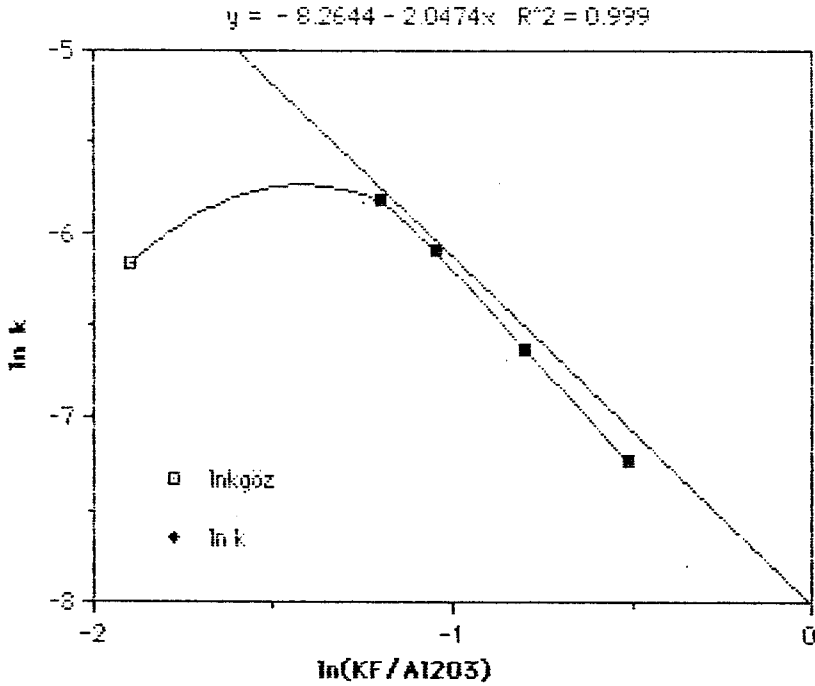
Şekil 4,27. Sülfürik asitli ortam için $\ln c - \ln k$ grafiği



Şekil 4.28. Hidroklorik asitli ortam için lnC-lnk grafiği



Şekil 4.29. Sülfürik asitli ortam için ln r-lnk grafiği



Şekil 4.30. Sülfürik asitli ortam için $\ln(KF/Al_2O_3)$ mol oranı)- $\ln k$ grafiği

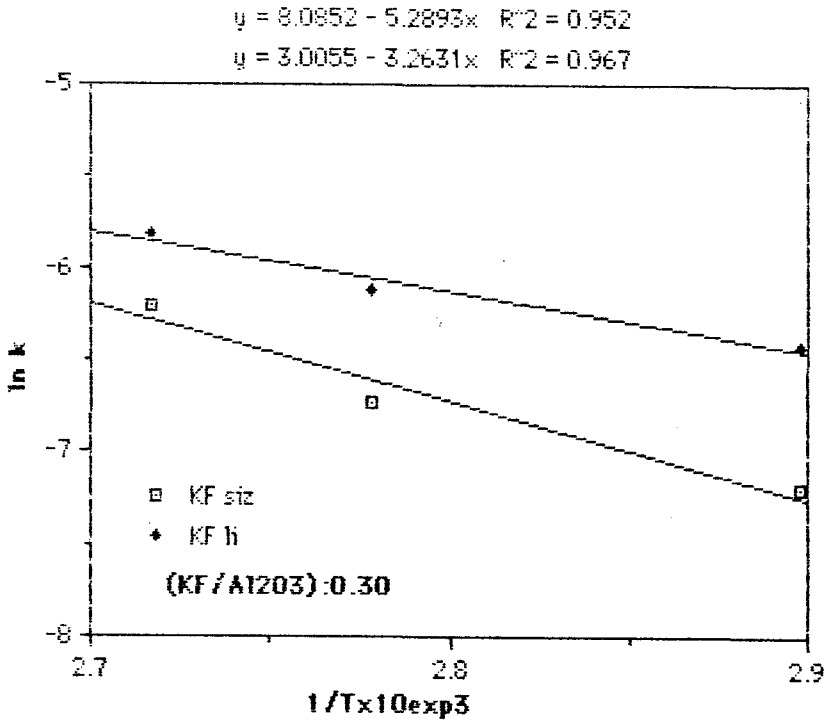
4.2.6. Gözlenen aktivasyon enerjisi

Gerek homojen ve gerekse heterojen reaksiyonlara ait hız sabitlerinin reaksiyon sıcaklığına bağımlılığı Arrhenius denklemi ile verilmektedir.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (4.13)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} - \frac{1}{T} \quad (4.14)$$

Diğer reaksiyon şartları sabit tutularak sadece reaksiyon sıcaklığının değiştirildiği çözündürme reaksiyonlarına ait gözlenen hız sabitleri dikkate alınarak çizilen $\frac{1}{T}$ - $\ln k$ grafiği Şekil 4,31 de verilmiştir.



Şekil 4.31. Sülfürik asitli ortam için $1/T - \ln k$ grafiği

4.3. Denel Bulguların Tartışılması

4.3.1. Kalsinasyon ile kil yapısındaki değişmeler

Çalışmalarımızda kullanılan kaolene ait DTA grafiği (Şekil 4,1) incelendiğinde 450°C a kadar kil yapısında bir değişme olmadığı anlaşılmaktadır. 100°C civarında gözlenen zayıf ve yayvan endotermik pik kilde nem olarak bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Aynı kaolen üzerinde düşük sıcaklıklarda belirlenen ağırlık kaybı (400°C kadar) toplam %0.3 olarak belirlenmiştir (Ergen ve Saraç, 1991).

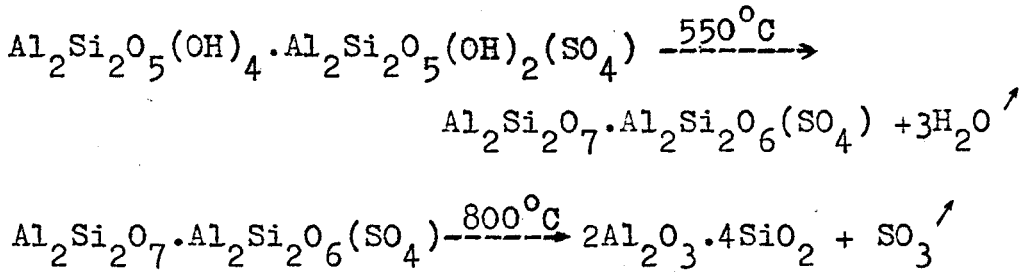
Kullanılan kil üzerindeki nem ihmal edilecek kadar azdır.

Kil yapısındaki temel değişme; $480^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}$ sıcaklık bölgesinde gerçekleşmektedir. Kaolen tipi killerde $500^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}$ sıcaklık bölgesinde gözlenen endotermik pik kil yapı-

sındaki hidroksillerin bozularak su halinde yapıdan ayrılmasına karşılıktır (Grim, 1972 ; Richardson, 1972). Verilen sıcaklık aralığında toplam ağırlık kaybının % 12 civarında olduğu bulunmuştur (Çizelge 4,2 ve Şekil 4,2).

Kullanılan kaolen kili DTA grafiğinde 725°- 850°C sıcaklık aralığında ikinci endotermik pik görülmektedir. Aynı sıcaklık bölgesinde yaklaşık % 8 ağırlık kaybı da gerçekleşmiştir. Yayınlanan çalışmalarda (Grim, 1972 ; Richardson, 1972) bu sıcaklık bölgesinde endotermik pik not edilmiş olup 800°C dan daha yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümlerine ait tartışmalı iki ekzotermik pik (950°C ve 1150°C) varlığından sözedilmektedir. Faz dönüşümlerinde gaz ürün oluşmadığı için ağırlık kaybı da gerçekleşmemektedir. Denel bulgular ve yayınlanmış çalışmalar dikkate alındığında kullandığımız kil saf kaolen olmayıp sülfatlı safsızlıklar içermektedir. Doğal yapıdaki alüminyum sülfatın bozunması 800°C civarında gerçekleştiği belirlenmiştir (Özdemir, 1990; Gülensoy, 1968).

DTA grafiği ve ağırlık kaybı neticeleri birlikte değerlendirildiğinde , kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak kil yapısında değişmelere neden olan olaylar için



reaksiyon denklemleri yazılabilir. Ağırlık kaybı ve kildeki alüminyum miktarı dikkate alındığında kullanılan kildeki sülfatlı bileşenin % 30 civarında olduğu söylenebilir.

Çizelge 4,2 ve Şekil 4,3 de görüldüğü gibi kaolen kilindeki hidroksillerin tamamen bozunması için kilin 650°C

da en az 95 dk süre ile kalsine edilmesi gerekmektedir.

4.3.2. Çözündürme verimi ve kinetik parametreler

Çizelge 4,3 ve Şekil 4,5 incelendiğinde kaolendeki alüminyumun çözündürülmesi üzerinde kalsinasyon sıcaklığının önemli bir parametre olduğu görülmektedir. Gerek 30.dk da ve gerekse 120.dk da çözünme verimi 600°C ta kalsine edilmiş kaolen için maksimum olmaktadır. Bulunan neticenin, kil yapısındaki değişme ile uyumlu olduğu görülmektedir. Kil yapısındaki hidroksillerin bozunmasına ait reaksiyon 600°C ta büyük oranda tamamlanmaktadır. Kaolenin metakaoline dönüşüğü ve az oranda hidroksillerin bulunduğu yapı şartlarında çözünme mükemmelleşmektedir. Şekil 4,19 da görüldüğü gibi çözünme reaksiyon hız sabiti de aynı şartlarda kalsine edilen örnek için maksimum olmaktadır.

Çözünme verimi üzerinde kalsinasyon süresinin de etkili olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4,4 ve Şekil 4,6-4,7). Çözünme verimi, 600°C da kalsinasyon süresi 60 dk olmasında maksimum değerle gerçekleşirken 650°C da kalsinasyon süresinin 30 dk olmasında maksimum değerde gerçekleşmektedir. Hız sabitlerinin kalsinasyon süresi ile değişimini veren Şekil 4,20 de görüldüğü gibi çözündürme reaksiyon hız sabiti kaolenin 600°C da 1 saat kalsine edilmesinde en büyük değere sahip olmaktadır.

Kalsinasyon sıcaklığının 600°C üzerinde olması durumunda kalsinasyon süresi kısa tutulsa bile gerek çözünme verimi gerekse çözündürme reaksiyon hız sabiti küçülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının 750°C ve daha yüksek sıcaklıklarda olması durumunda çözünme verimi aşırı düşmekte ve 550°C sıcaklıkta kalsine edilen örneklerdeki çözünme verimi altına inmektedir. 750°C dan sonra ve bilhassa 800°C sıcak-

lıkta kalsinasyon uygulanmasında kil yapısındaki ikinci bozunma gerçekleşmektedir.(Şekil 4,5)

Kaolendeki alüminyumun yüksek oranda ve hızlı çözüldürülebilmesi için 600°C de bir saat süre ile kalsine edilmesi gerekmektedir. Bu netice yayınlanmış çalışmalarla uyumludur (Murat and Driouche, 1988).

Etkin kalsinasyon şartlarında hazırlanan kaolendeki alüminyum çözünme verimi ve çözüldürme hızı üzerinde asit derişimi de etkili olmaktadır(Çizelge 4,5-4,6). Gerek sülfürik asit ve gerekse hidroklorik asit kullanılmasında asit derişimi arttıkça çözünme verimi artmaktadır(Şekil 4,8-4,9). Aynı reaksiyon süresi ve asit derişimleri durumunda sülfürik asitin hidroklorik asitten daha etkili olduğu görülmektedir. Çözüldürme reaksiyon hız sabitinin asit derişimi ile değişiminde ise HCl durumunda asit derişimi arttıkça hız sabitinin sürekli arttığı, H₂SO₄ durumunda ise 3 M için maksimum olduğu bulunmuştur(Çizelge 4,12-4,13 ve Şekil 4,21-4,22). Kaolendeki alüminyumun %90 üzerinde ve kısa zamanda çözüldürülebilmesi için hidroklorik asit durumunda 4 M, sülfürik asit durumunda 3.0 M 'lık çözeltiler tercih edilmelidir. Asit derişiminin yüksek olması durumunda safsızlıkların çözünme oranı artacağı için sülfürik asit için 2.0M çözeltisi tercih edilebilir.

Killerdeki muhtelif bileşenlerin çözüldürülmesinde sık sık hidroflorik asit direk veya diğer inorganik asitlerle karışım halinde kullanılmaktadır. Hidroflorik asit korozif ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemesi nedeniyle ortamda az olması da tercih edilmektedir. Bu nedenden ortama belirlenen oranlarda KF ilave ederek çözünme veriminin değişimi araştırılmıştır.

Çizelge 4,6 -4,7 -4,13 -4,14 de sülfürik asit ve hidroklorik asitli ortamda değişen miktarlarda KF varlığında çözünme verimi ve çözündürme hız sabitlerinin değişimi verilmiştir. Şekil 4,10 da görüldüğü gibi sabit reaksiyon şartlarında ortamdaki KF/Al_2O_3 mol oranı arttıkça çözünme verimi artmakta, fakat mol oranının 0.30 üzerinde olması durumunda çözünme verimi ilerleyen reaksiyon süreleri için düşük olmaktadır. Şekil 4,24 de görüldüğü gibi en yüksek çözündürme hızı KF/Al_2O_3 mol oranının 0.30 olmasında elde edilmektedir. Etkin ve hızlı çözündürme için ortama ilave edilecek potasyum florür miktarı (KF/Al_2O_3 mol oranı) 0.30 dan büyük olmayacak kadar olmalıdır.

Çözündürme prosesinde hidroklorik asit kullanılması durumunda ortamda, sülfürik asit için belirlenen en etkin oranda KF bulunması durumunda (0.30) çözünme verimi artmasına karşılık, çözündürme hız sabiti azalmaktadır (Çizelge 4,6-4,13 ve Şekil 4,21-4,23). Hız sabitindeki düşme oranı çözünme verimindeki artış oranından daha yüksek olmaktadır. Hidroklorik asit derişimi arttıkça hızdaki düşme oranı %100 ün üzerinde gerçekleşmektedir.

Kaolendeki alüminyumun çözündürülmesinde sülfürik asit kullanılması durumunda etkin oranda KF kullanılması yararlı olurken, hidroklorik asit kullanılmasında zararlı olmaktadır.

Etkin şartlarda hazırlanmış kaolendeki alüminyumun 2.0M sülfürik asitli ortamda çözündürülmesi üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi olmaktadır. Ortamda etkin oranda KF bulunması veya bulunmaması durumunda çözünme verimi reaksiyon sıcaklığı ile artmaktadır (Çizelge 4,8 , Şekil 4,12-4,13) Etkin oranda KF bulunması düşük reaksiyon sıcaklığında daha etkili olmaktadır, yaklaşık çözünme verimi % 50'nin üzerin-

de artmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının çözüldürme reaksiyon hızı üzerindeki etkisi de Arrhenius denkleminde beklenildiği gibi pozitif yönde olmakta, hız sabiti büyümektedir(Çizelge 4,15 , Şekil 4,25). Etkin oranda KF bulunması hız sabitinin % 50 ile % 100 oranında artışına neden olmaktadır. Düşük reaksiyon sıcaklığında KF etkisi daha fazla olmaktadır.

Ortamda KF bulunmaması durumunda, kaolendeki alüminyumun çözüldürülmesinde partikül boyutunun etkisi beklenen şekilde olmuş, partikül başlangıç yarıçapı azaldıkça çözünme verimi (Çizelge 4,9 , Şekil 4,14) ve hız sabiti(Çizelge 4,16 Şekil 4,26) artmıştır. Çözüldürme için uygun olmayan, çalışılan örneklerden en küçük boyutlu olanı için verim ve hız sabitinde düşme belirlenmiştir.Reaksiyon için toplam arayüzeyin artması çözünme hız ve oranını artırmaktadır.

Kaolendeki alüminyumun çözüldürülmesinde potasyum florürün etkisi tüm örnekler için verimi artırıcı yönde olmasına karşın hız sabitinde genel bir düşme belirlenmiştir(Şekil 4,15 ve4,26).Gerek çözünme verimi ve gerekse hız sabitinin en büyük artışı, çalışılan örneklerden en büyük başlangıç yarıçapına sahip kaolen için elde edilmiştir. Bu durum potasyum florürün ürün katmanında gözenekliliği düzenlediği ve artırdığını, küçük partiküllerde ise yıkılmalara sebep olduğunu göstermektedir.

4.3.3. Gözlenen hız sabitinin ortam şartları ile değişimi ve aktivasyon enerjisi

4.2.3. bölümünde açıklandığı gibi kaolendeki alüminyumun çözündürülme reaksiyonu kinetik bulgularının önerilen teorik hız denklemlerinden

$$1 - \frac{2}{3} X_i - (1 - X_i)^{2/3} = k_4 t$$

bağıntısına uyum sağladığı belirlenmişti. Bu bağıntı; küresel partiküllerin sıvı ortamda reaksiyonunda reaksiyon ürünlerinden birinin katı olması ve partikül yüzeyinden ayrılmaması (katı ürün tabakası) durumunda net proses hızının oluşan ürün tabakasında kütle transferi olayınca sınırlandırılması hali için önerilen bağıntıdır. Bu reaksiyonlar için gözlenen hız sabiti, k_4 , gözenekli ortamda etkin diffüzyon katsayısı (D_e), partikül başlangıç yarıçapı (r_0), sıvı ortamdaki reaktif derişimi (C) ve reaksiyon sıcaklığı (T) fonksiyonudur. Sıcaklığın etkisi D_e içinde değerlendirilmektedir. Bu nedenle gözlenen hız sabiti için,

$$k_4 = A \cdot D_e C^m r_0^n \quad (4.15)$$

bağıntısı yazılabilir. Bu bağıntı dikkate alınarak;

a) Sadece sıvı faz reaktif derişiminin değişmesinde

$$k = A_1 \cdot C^m \quad (4.16)$$

b) Sadece katı partiküllerin başlangıç yarıçapının değişmesinde

$$k = A_2 \cdot r_0^n \quad (4.17)$$

c) Sadece katı ürün tabakası gözenekliliği değişmesinde

$$k = A_3 \cdot D_e \quad (4.18)$$

d) Sadece reaksiyon sıcaklığının değişmesinde

$$k = A_4 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.19)$$

bağıntıları yazılabilir. Verilen son dört denklem dikkate alınarak çizilen grafikler sırası ile Şekil 4.27 , 4.28 ,4.29 4.30 ve 4.31 de verilmiştir. Elde edilen neticeler ise Çizelge 4,17 de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.17 Gözlenen hız sabitinin ortam şartları ile değişimine ait sabitler ve aktivasyon enerjisi

Ortam		m	n	E_a kcal/mol
H_2SO_4	KF'siz	0.4113	-0.1261	10.51
	KF'li	-	+0.8829	6.48
HCl	KF'siz	0.3751	-	-
	KF'li	-0.8815	-	-

Partikül boyutunun etkisini gösteren grafikler (Şekil. 4.29) doğrudan hayli uzaktır. Bu nedenle n değerleri sağlıklı değildir. Hız sabiti, başlangıç yarıçapı ile ters orantılı olarak değişmesi teorik sonucu (KF/ li ortam için ilk üç değer dikkate alındığında) doğrulanmış fakat n üstel değeri teorik değerden (2) oldukça küçüktür.

Hız sabitinin asit derişimi ile değişiminin doğrusal olduğu belirlenmiş fakat m üstel değeri teorik değerden (1) küçüktür.

Aktivasyon enerjisi KF' siz ortam için 10,5 kcal/mol değerinde iken KF' li ortam için 6,5 kcal/mol değerine düşmüştür. Yüzey reaksiyon kontrollü reaksiyonlar için aktivasyon enerjisi 10 kcal /mol değerinden büyük, diffüzyon kontrollü reaksiyonlar da ise 10 kcal/mol değerinden küçük olmalıdır. Bulunan değerler dikkate alındığında reaksiyonun yüzey reak-

siyon kontrollünden çok diffüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Ortamda bulunan potasyum florür katalizör olarak değil, gözenekliliği düzenliyerek diffüzyon hızını, artırmaktadır. Şekil 4,24 ve 4,30 da görüldüğü gibi hız sabiti KF/Al_2O_3 mol oranının artışı ile önce artıp 0.30 değerinde maksimum değere ulaştıktan sonra daha yüksek oranlarda hız sabiti küçülmüştür. Eğer potasyum florür katalizör olarak etkili olsa idi, mol oranının 0,30 dan büyük değerlerinde k hız sabiti asimtotlaşıp sabit kalması gerekirdi. Azalmanın nedeni, aşırı KF varlığında ürün katmanını oluşturan SiO_2 ' in florür iyonu ile reaksiyona girip gözeneklerin yıkılmasına, bunun sonucu etkin diffüzyonun zorlaşmasından kaynaklanmaktadır. Potasyum florürlü ortamlar için hesaplanan m ve n değerlerinin beklenenden farklı olmasının nedeni de bu etkiden kaynaklanmaktadır.

4.4. Sonuçlar

Çalışılan kil örneği saf kaolen olmayıp sülfat safsızlıkları içeren bir kaolendir.

Kildeki alüminyumun asidik ortamda çözündürülmesine ait katı-sıvı heterojen reaksiyonu, ürün katman tabakasında diffüzyon ile kontrollü bir reaksiyondur.

Kaolen kilindeki alüminyumun çözündürülmesinde en önemli parametre çözündürme öncesi katı üzerinde gerçekleştirilen kalsinasyon şartlarıdır. Çözünme verimi ve çözündürme hızının kalsinasyon şartları ile değişimi tamamen yapıda gerçekleşen yapısal değişimlere paralel olarak gerçekleşmekte olup etkin çözündürme için kil $600^{\circ}C$ da bir saat süre ile kalsine edilmesi gerekir.

Kaolendeki alüminyumun çözündürülmesi verimi asit de-rişimi ile değişmekte, sülfürik asit kullanılması 2.0M, hidroklorik asit kullanılması ise 4.0M tercih edilmelidir. Çözündürme için sülfürik asit hidroklorik asitten daha uygun bir asittir.

Sülfürik asitli ortamda çözündürme için potasyum florür kullanımı yararlı olup etkin çözündürme verim ve hızı için ortamdaki potasyum florür miktarı, KF/Al_2O_3 mol oranı 0,30 değerinden büyük olmayacak kadar olmalıdır. Hidroklorik asit kullanılması durumunda potasyum florür kullanılmamalıdır. Potasyum florür kullanım ve miktarının belirlenmesinde korozif ve çevre sağlığına etkileri dikkate alınarak ayrıca değerlendirilmelidir.

[?]
Etkin çözündürme verimi ve hızı için çözündürme prosesi 95°C dan düşük olmamalıdır.

Partikül boyutu çok küçük olmamalı, tanecik boyutunun büyük olması durumunda potasyum florür etkisi daha mükemmel-leşmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alpay, E., 1984, Kütle aktarımı, E.Ü.Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir, 3,189 s.
- Benesi, H.A., Winqvist, H.C., 1978, Surface acidity of solid catalysts, Advances in catal., 27, 97-182.
- Bird, R.B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E.N., 1960, Transport phenomena, John Wiley Sons, Inc., New York, 769 p.
- Brindley, G. W., 1972, Kaolin serpentine and kindred minerals, In the X-ray identification and crystal structures of clay minerals, Edit , G. Brown, mineralogical society, London, 544 p.
- Brindley, G. W., and Robinson, K., 1946, Structure of kaolinite, In the X-ray identification and crystal structures of clay minerals, G. Brown (Ed.), mineralogical society, London, 544 p.
- Corma, A., and Perez-Pariente, J., 1987, Catalytic activity of modified silicates:I.Dehydration of ethanol catalyzed by acidic sepiolite, Clay Miner. 22, 423-433.
- Çetişli, H., 1990, Kimya mühendisliğinde heterojen prosesler (Ders notları).
- Erdik, E. ve Sarıkaya, Y., 1984, Temel üniversite kimyası, Hacettepe Taş Kitapçılık Ltd. Şti., Ankara,cilt 1,455 s.
- Erdik, E. ve Sarıkaya, Y., 1985, Temel üniversite kimyası, Hacettepe Taş Kitapçılık Ltd.Şti. Ankara,cilt 2,1003 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ergen, H., ve Saraç, A., 1991, Kaolen, alümina ve sülfürik asit katalizörlüğünde esterleşme reaksiyonu kinetiği, A.Ü. Müh. Mim. Fak. (Bitirme ödevi), 87 s.
- Fletcher, A.W., Finkelstein, N.P. and Derry, R., 1985, Leaching systems, SME mineral processing handbook, N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, 2,13,17-23.
- Forward, F.A. and Peters, E., 1985, Leaching principles, SME mineral processing handbook, N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, 2,13,6-12.
- Forward, F.A. and Warren, I.H., 1985, Leaching technology, SME mineral processing handbook, N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, 2,13,12-17.
- Gabor, M., Pöppel, L., and Körös, E., Effect of ambient atmosphere on solid state reaction of kaolin-salt mixtures, Clays and clay minerals, 34, 529-533, 1986.
- Gajam, S.Y. and Raghavan, S., 1985, A kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay in the presence of fluoride ions, Hydrometallurgy, 15,143-158.
- Gedikbey, T., 1985, Alümit mineralinden alüminyum sülfat üretimi için optimum koşulların belirlenmesi, A.Ü. Müh. Mim. Fak. Der., 2,1, 119-127.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Grim, R. E., Machin, J. S., and Bradley, W. F., 1945, Amenable-
ability of various types of clay minerals to alümina
extraction bay the lime sinter and lime-soda sinter
processes, In Aplied clay minerology, R. E. Grim (Ed.)
McGraw-Hill book company, inc., London, 1962, 8, 422 p.
- Grim, R. E., 1962 Aplied clay minerology, McGraw-Hill book
company, inc., London, 422 p.
- Grim, R. E., and Bradley, W. F., 1972, Mica clay minerals,
In the X-ray identification and crystal structures of
clay minerals, G. Brown (Ed.). mineralogical society,
London, 544 p.
- Gruner, J. W., 1932 Structure of kaolinite, In the X-ray
identification and crystal structures of clay minerals
G. Brown (Ed.), mineralogical society, London, 544 p.
- Gülensoy, H., 1968, Türk alümitlerinin termogravimetrik ve
mikrokaleorimetrik metodlarla etüdü ve piroliz ürünleri-
nin suda ve sülfat asidindeki çözünürlüklerinin tesbiti
MTA Enst. Mec., 71, 93-128.
- Gülensoy, H., 1984, Kompleksometrinin esasları ve kompleksometrik
titrasyonlar, Fatih Yayınevi Matbaası, İst.259 s
- Habashi, F., 1980, Extractive metallurgy, volume 1, General
principles, Paris, 413 p.
- Helsen, J., 1982, Clay minerals as solid acids and their
catalytic properties, J.Chem. Educ., 59,12,1063-1065.
- Hendricks, S. B., 1942, Lattice structure of clay minerals
and some properties of clays, In the X-ray identifica-
tion and crystal structures of clay minerals, G. Brown
(Ed.), mineralogical society, London, 544 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Insley, H., and Ewell, R. H., Thermal behavior of kaolin minerals, 14, 615-627, In Applied clay mineralogy, R. E. Grim (Ed.), 1962.
- Kumada, K., and Kato, H., 1970, Classification of clay minerals based their catalytic effects on the browning reaction of pyrogallol, Soil science and plant nutrition, 16, 195-200.
- Kumbasar, I., 1977, Silikat mineralleri, İTÜ. Maden Fakültesi, İstanbul, 181 s.
- Murat, M., and Driouche, M., 1988, Conductimetric investigations on the dissolution of metakaolinite in dilute hydrofluoric acid. Structural implications, Clay minerals, 23, 55-67.
- Newnham, R. E., 1956, Crystal structure of the mineral dickite, In the X-ray identification and crystal structures of clay minerals, G. Brown (Ed.). mineralogical society, London, 544 p.
- Newnham, R. E., and Brindley, G. W., 1956, Structure of dickite, In the X-ray identification and crystal structures of clay minerals, G. Brown (Ed.). mineralogical society, London, 544 p.
- Niiyama, H., Morii, S., Echigoya, E., 1971, Dehydration and dehydrogenation of alcohols over acid-base bifunctional catalysts, bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1739-1742.
- Niiyama, H., Morii, S., Echigoya, E., 1972, Butadiene formation from ethanol over silica-magnesia catalysts, ibid, 45, 655-659.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Njopwouo, D., Roques, G., and Wandji, R., 1987, A contribution to the study of the catalytic action of clays on the polymerization of styrene, clay minerals, 22, 145-156.
- Özdemir, M., 1990, Alümit cevherinin asidik ortamda leachingi ve reaksiyon kinetiği, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, 70 s.
- Pauling, L., 1930, Structure of micas and related minerals, In the X-ray identification and crystal structures of clay minerals, G. Brown (Ed.). mineralogical society, London, 544 p.
- Pehlke, R. D., 1973, Unit processes of extractive metalurgy, American Elsevier Publishing Company, Inc., New York, 389 p.
- Pickett, D. E., 1985, Feed preperation, SME mineral processing handbook, N. L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Inc., New York, 2, 13, 3-6.
- Richardson, H. M., 1972 Phase changes which occur on heating kaolin clays, In the X-ray identification and crystal structures of clay minerals, G. Brown (Ed.). mineralogical society, London, 544 p.
- Ross, G. J., 1967, Kinetics of acid dissolution of an orthochlorite mineral, Canadian Journal of Chemistry, 45, 3031-3034.
- Sanıgök, Ü., 1987, Anorganik endüstriyel kimya, İstanbul, 685 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Satterfield, C. N., 1980, Heterogeneous catalysis in practice, McGraw-Hill Book Company, New York, 407 p.
- Serdaroğlu, N., 1956, Plastik maddeler yapıları hazırlanışları ve analiz metodları, İstanbul, 228 s.
- Shin, B. and Kim, M., 1979, Studies for utilization of alunite, Hwahak Konghak, 17, 3, 179-186.
- Smith, J. M., 1981, Chemical engineering kinetics, Mc Graw-Hill international Book Company, 3, 676 p.
- Sohn, H. Y., 1979, Fundamantel of the kinetics of heterogeneous reaction systems in extractive metallurgy, Rate processes of extractive metallurgy, H. Y., Sohn and M. E., Wadsworth(Eds.), Plenum Press, New York, 1-51.
- Solomon, D. H., and Loft, B. C., 1968, The mechanism of spontaneous interlamellar polymerizations in alüminosilicates, Journal of applied polymer science 12, 1253-1262.
- Soma, Y., Soma, M., Furukawa, Y., and Harada, I., 1987, Reactions of thiophene and methylthiophenes in the interlayer of transition-metal ion-exchanged montmorillonite studied by resonance raman spectroscopy, Clays and clay minerals 35, 53-59.
- Tanabe, K., 1970, Solid acids and bases, their catalytic properties, Tokyo, Acad. Press., 5-102.
- Treybal, R. E., 1981, Mass-transfer operations, Mc Graw-Hill international Book Company, 3,767 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wadsworth, M. E., and Miller, J. D., 1979, Hydrometallurgical processes, Rate processes of extractive metallurgy, H. Y., Sohn and M. E., Wadsworth (Eds.), Plenum Press, New York, 133-244.
- Woodcock, J. T., 1985, Leaching process variables, SME mineral processing handbook, N. L., Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, 2, 13, 23-26.