

ALÜNİT-TUZ KARIŞIMLARININ TERMAL  
BOZUNMA ÜRÜNLERİ VE KALSİNE ALÜNİTİN  
TUZ ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Meral Özdemir

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

1991

ALÜNİT-TUZ KARIŞIMLARININ TERMAL BOZUNMA ÜRÜNLERİ VE  
KALSİNE ALÜNİTİN TUZ ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ.

Meral Özdemir

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

Danışman : Doç.Dr. Tefik GEDİKBEY

Aralık-1990

Meral Özdemir'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Alünit-Tuz Karışımlarının Termal Bozunma Ürünleri Ve Kalsine Alünitin Tuz Çözeltilerindeki Çözünürlüğü" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

29 / 01 / 1991

Üye: Doç. Dr. Oğuz İNÖL

Üye: Doç. Dr. Terfik Gedikbey

Üye: Doç. Dr. Halil Çetipçi

Fen Bilimleri Yönetim Kurulu'nun 31 Ocak 1991-gün ve

266-4 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Ülkemizde Giresun-Şebinkarahisar, Kütahya-Şaphane ve İzmir-Foça bölgelerinde bulunan alünit cevheri,  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  çeşitli ülkelerde alüminyum sülfat, K-şapı, potasyum sülfat ve alüminyum oksit üretiminde kullanılmaktadır. Biz de ise, sadece Şaphane Bölgesi alünitlerinden alüminyum sülfat ve K-şapı üretilmektedir. Bu bölge alünitlerinin yüksek oranda (%40-60)  $SiO_2$  içermeleri ve uygulanan teknolojinin eski ve yetersiz olması, bölge alünitlerinin değerlendirilmesinde önemli problemlere neden olmaktadır.

Bu çalışmada, Şaphane Bölgesi alünitlerinden potasyum sülfat ve  $Al_2O_3+SiO_2$  karışımının üretimi amacıyla, alünit-tuz (KCl, NaCl ve KF) karışımlarının 500-900°C'ler arasındaki termal bozunma ürünleri ve belirtilen sıcaklıklar arasında kalsine edilen alünitin 0,1; 0,2; 0,3 M KCl, NaCl ve KF çözeltilerindeki çözünürlükleri araştırılmıştır.

Sonuç olarak; alünit-tuz karışımlarından 600-750°C'ler arasında %78-92 verimle termal bozunma ürünleri, kalsine alünitin tuz çözeltilerindeki çözünürlüklerinde %33-44 çözünme verimi elde edilmiştir.

## SUMMARY

The alunite ore,  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ , encountered in Giresun-Şebinkarahisar, Kütahya-Şaphane ve İzmir-Foça regions is used to produce aluminum sulfate, K-alum, potassium sulfate and aluminum oxide in different countries. In Türkiye, the only alunite from Şaphane region are used for production of aluminum sulfate and K-alum. High percentage of  $SiO_2$  (40-60%), and also using old and inadequate technology cause some problems for utilization of these alunites.

In this work, the solubilities of the products of the thermal decomposition of alunit-salt (KCl, NaCl and KF) mixtures between 500 and 900°C and alunite calcined at the same temperatures in 0,1; 0,2; 0,3 M KCl, NaCl and KF solutions were investigated for the aim of production of potassium sulfate and  $Al_2O_3 + SiO_2$  mixture using alunite from Şaphane region.

As a result, the efficiency of the thermal decomposition of alunite-salt mixtures between 600 and 750°C was found to be 78-92%. It was also found that, the efficiency of solubility of calcined alunite in salt solutions is to be 33-44 percent.

## TEŞEKKÜR

Çalışma konumu belirleyen ve beni her açıdan yönlendiren Sayın Hocam Doç. Dr. Tevfik Gedikbey'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen Kimya Mühendisliği Bölüm elemanlarına, çalışmalarımda yakın desteğini gördüğüm Sayın Hocam Doç. Dr. Ercengiz Yıldırım'a, Yüksek Lisans arkadaşlarıma ve Cengiz Erol kardeşime teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşantım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve Yüksek Lisans programı boyunca da her türlü fedakarlığa katlanan anneme, babama ve ablama minnettarım.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. ALÜNİT CEVHERİ HAKKINDA TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1. Alünit Cevherinin Minerolojik Yapısı.....	3
2.2. Alünit Cevherinin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.3. Alünit Cevherinin Termal Bozunması.....	5
2.4. Dünya Ülkelerindeki Alünit Rezervleri.....	8
2.5. Ülkemizdeki Alünit Rezervleri.....	11
2.5.1. Giresun-Şebinkarahisar bölgesi.....	11
2.5.2. Kütahya-Şaphane bölgesi.....	12
2.5.3. İzmir-Foça bölgesi.....	13
3. ALÜNİT CEVHERİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLER VE KULLANMA ALANLARI.....	14

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1. Şap.....	14
3.2. Alüminyum Sülfat.....	17
3.3. Potasyum Sülfat.....	18
3.3.1. Asidik çözünürleştirme ile üretim.....	18
3.3.1.1. <u>450-750° C'lerde kalsinasyonu takibeden üretim.....</u>	18
3.3.1.2. <u>750-1250° C'lerde kalsinasyonu takibeden üretim.....</u>	20
3.3.1.3. <u>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile birlikte kalsinasyonu takibeden üretim.....</u>	20
3.3.2. Bazik çözünürleştirme ile üretim.....	21
3.3.2.1. <u>Kalsinasyondan sonra NH<sub>3</sub> çözeltisi ile muamele.....</u>	21
3.3.2.2. <u>Kalsinasyondan sonra NaOH çözeltisi ile muamele.....</u>	21
3.3.2.3. <u>Kalsine edilmeden direk NH<sub>3</sub> çözeltisi ile muamele.....</u>	22
3.3.2.4. <u>Kalsine edilmeden direk NaOH çözeltisi ile muamele.....</u>	22
3.3.2.5. <u>Kalsinasyondan sonra NH<sub>3</sub> ve NaOH çözeltisi ile birlikte muamele.....</u>	22
3.3.2.6. <u>Kalsinasyondan sonra Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltisi ile muamele.....</u>	22



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3.3. Alkali metal sülfür eritışı ile üretim.....	22
3.3.4. Kömür eritışı ile üretim.....	23
3.3.5. NaCl ve KCl ile kalsinasyonu ile üretim.....	23
3.3.6. Muhtelif metodlarla üretim.....	23
3.4. Alümina.....	24
3.5. Kalsine Alünit.....	25
3.5.1. Gübre olarak kullanımı.....	25
3.5.2. Çimento üretiminde kullanımı.....	26
3.5.2.1. <u>Alünit-kireç taşı çimentoları</u> .....	27
3.5.2.2. <u>Alünit-dolomit çimentoları</u> .....	27
3.5.2.3. <u>Alünit-jibs çimentoları</u> .....	28
3.5.3. Refrakter yapımında kullanımı.....	28
3.5.4. Koagülant olarak kullanımı.....	29
4. LEACHING.....	30
4.1. Leaching'in Genel Teorisi.....	30
4.1.1. Yerinde leaching.....	30
4.1.2. Yığın leaching'i.....	30
4.1.3. Süzme leaching'i.....	31
4.1.4. Karıştırmalı bulamaç leaching'i.....	32
4.1.5. Sıcak çürütme.....	35

## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

4.1.6. Basınç altında leaching.....	36
4.2. Alünit Cevherinin Değişik Çözeltilerle Leaching'i.....	39
4.2.1. Su ile leaching.....	39
4.2.2. Asidik çözeltilerle leaching.....	40
4.2.3. Bazik çözeltilerle leaching.....	41
4.2.4. Oksit ve hidroksitlerin çözündürülmesi.....	41
4.2.5. Katyon değiştirerek çözündürme.....	43
4.2.6. Kompleks iyon oluşturarak çözündürme.....	43
4.2.7. Yükseltgeme ve indirgeme ile çözündürme.....	44
4.2.8. Bakteriyel çözücüler.....	44
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	45
5.1. Alünit Cevherinin Temini Ve Çalışmalar İçin Hazırlanması.....	46
5.2. Alünit Cevherinin Kimyasal Analizi.....	46
5.3. Çalışmalarda Kullanılacak Kalsine Alünit Örneklerinin Hazırlanması.....	47
5.4. Alünit-KCl Karışımının Termal Bozunması.....	47
5.5. Alünit-KCl Karışımlarının Termal Bozunma Ürünlerinin Sudaki Çözünürlükleri.....	53
5.6. Alünit-KCl+NaCl Karışımlarının Termal Bozunması.....	53
5.7. Kalsine Alünitin Tuz Çözeltilerindeki Çözünürlüğü.....	54
6. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	55

## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

6.1. Genel Sonuçlar.....	55
6.1.1. Alünit cevherinin kimyasal bileşimi.....	55
6.1.2. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak Şaphane Alünit'i'nin ağırlık azalması.....	56
6.1.3. Kalsinasyon sıcaklığının çözünürlüğüne etkisi sonuçları.....	57
6.1.3.1. <u>Kalsine Şaphane Alünit'i'nin sudaki çözünürlük sonuçları.....</u>	57
6.1.3.2. <u>Kalsine Şaphane Alünit'i'nin KCl çözeltilerindeki çözünürlük sonuçları.....</u>	59
6.1.3.3. <u>Kalsine Şaphane Alünit'i'nin NaCl çözeltilerinde çözünürlük sonuçları.....</u>	61
6.1.3.4. <u>Kalsine Şaphane Alünit'i'nin KF çözeltilerindeki çözünürlük sonuçları.....</u>	62
6.1.3.5. <u>Alünit-KCl karışımlarının termal bozunma ürünlerinin sudaki çözünürlük sonuçları.....</u>	64
6.1.3.6. <u>Alünit-NaCl karışımlarının termal bozunma ürünlerinin sudaki çözünürlük sonuçları.....</u>	65
6.1.3.7. <u>Alünit KF karışımlarının termal bozunma ürünlerinin sudaki çözünürlük sonuçları.....</u>	67
6.2. Tartışma.....	69
KAYNAKLAR.....	72

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Pachuca tankı.....	32
4.2. Dorr karıştırıcısı: A, havalı yükseltme borusu ve shaft; B, yıkayıcılar; C, taraklar.....	34
4.3. Tek kademeli leaching.....	34
4.4. İki kademeli leaching.....	35
5.1. Şaphane Bölgesi Alünitleri'nin DTA eğrisi.....	49
5.2. Alünit-KCl karışımlarının DTA eğrisi.....	50
5.3. Alünit-NaCl karışımlarının DTA eğrisi.....	51
5.4. Alünit-KF karışımlarının DTA eğrisi.....	52
6.1. Şaphane Alünit Cevheri'nin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak ağırlık azalması.....	57
6.2. Şaphane Alünit Cevheri'nin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözünürlük eğrisi.....	58
6.3. Kalsine alünitin 0,1; 0,2 ve 0,3 M KCl çözeltilerinde kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözünürlük eğrisi.....	60
6.4. Kalsine alünitin 0,05 ve 0,5 M KCl çözeltilerinde kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözünürlük eğrisi.....	60
6.5. Kalsine alünitin çözünürlüğüne NaCl derişimi ve kalsinasyon sıcaklığına etkisi.....	62
6.6. Kalsine alünitin çözünürlüğüne KF derişimi ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi.....	63
6.7. Alünit-KCl karışımlarının termal bozunmasına kalsinasyon sıcaklığının etkisi.....	65
6.8. (a) Alünit-NaCl karışımlarının termal bozunma ürünleri- nin, kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak sudaki çözü- nürükleri, (b) Alünit-NaCl karışımlarının termal bo- zunma ürünlerinin, kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak	

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

ŞekilSayfa

sudaki çözünmezliği.....	66
6.9. Alünit-KF karışımlarının termal bozunmasına kalsinasyon sıcaklığının etkisi.....	68

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Yapay alünit bileşimi.....	5
2.2. Na-alünitin bileşimi.....	5
2.3. Dünyadaki muhtelif alünit yataklarının bileşimleri .....	9
3.1. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> muamelesi ile yapılan üretimde optimum şartlar..	19
6.1. Çalışmalarda kullanılan Şaphane Alünit'i'nin kimyasal bileşimi.....	55
6.2. Çalışmalarda kullanılan Şaphane Alünit'i'nin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak ağırlık azalmaları.....	56
6.3. Şaphane Alünit Cevheri'nin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözünürlüğü.....	58
6.4. Çalışmalarda kullanılan Şaphane Alünit'i'nin sıcakta kalsinasyon sıcaklığı ve KCl çözeltisinin derişimine bağlı olarak çözünürlükleri.....	59
6.5. Kalsine alünitin değişik derişimlerdeki NaCl çözeltilerindeki çözünürlüğü.....	61
6.6. Çalışmalarda kullanılan Şaphane Alünit'i'nin sıcakta, kalsinasyon sıcaklığı ve KF çözeltisinin derişimine bağlı olarak çözünürlükleri.....	63
6.7. Alünit-KCl karışımlarının termal bozunmasına kalsinasyon sıcaklığının etkisi.....	64
6.8. Alünit-NaCl karışımlarının termal bozunmasına kalsinasyon sıcaklığının etkisi.....	66
6.9. Alünit-KF karışımlarının termal bozunmasına kalsinasyon sıcaklığının etkisi.....	68

## 1. GİRİŞ

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

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

Alünit cevheri, 15. asır başından sonlarına kadar sadece potas şapı üretiminde kullanılırken,teknolojik gelişmelere paralel olarak ve cevher yapısındaki diğer kompenentlerin de değerlendirilmesi amacı ile alüminyum sülfat, alümina, sülfürik asit, karışık NPK gübresi, çimento ve seramik üretiminde kullanılmaya başlanmıştır (Gülensoy, 1971; Norton, 1974).

Orijinal alünit suda ve asit çözeltilerinde çözünmediği halde 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edildiğinde suda, asitte ve tuz çözeltilerinde çözünmektedir (Gülensoy, 1968). 500-1200°C sıcaklık aralığında farklı sürelerde kalsine edilen alünitte, kalsinasyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişik ürünler elde etmek mümkündür (Ting, 1952).

X Alümina, alüminyum üretiminde başlangıç maddesidir. Alümina çoğunlukla boksit cevherinden Bayer Metodu ile üretilmektedir.Dün-yada boksit yataklarının tükenebileceği düşüncesi ve boksit yataklarına sahip olmayan ülkelerin bulunması nedeni ile araştırmalar alünit, kaolen, lösit, muskovit gibi alümina içeren diğer cevherlerden alüminyum üretimi üzerine yönlendirilmiştir (Genç, 1989).

700-800°C sıcaklık aralığında kalsine edilen Kore Alünitinden 50,9°Be'lik sülfürik asit ile %95 oranında  $Al_2O_3$  çözündürülmüştür (Yamazaki, 1926). 800°C'de kalsine edilen alünit, su ile çözündürüldüğünde %8 ve 0,2 N sülfürik asit ile çözündürüldüğünde %15 verimle alüminyum çözündürülmüştür (Wadsworth and Willer, 1979). 375°C sıcaklıkta, amonyum sülfatın alünite oranı 9 olacak şekilde amonyum sülfat ilavesi ile kalsine edilen alünitten, su ile %96,3 verimle alüminyum çözündürülmüştür (Lee et al,1988). 600°C'de bir saat, 700°C'de 15 dk süreyle kalsine edilen Şaphane Alünitinden, 1/1'lik sülfürik asit ile %90-95 verimle alüminyum sülfat elde edilmiştir (Gedikbey, 1985). %30 KCl içerecek şekilde hazırlanan alünit-KCl karışımları, 750°C'de bir saat süreyle bozunmaya uğratılmıştır. Bozunma ürünleri 100 ml suda, sıcakta ( $100\pm 5^\circ C$ ) bir saatlik sürelerle çözündürülmüş ve %87,5 çözünme verimi elde edilmiştir. Aynı şekilde, alünit-NaCl karışımının 700°C'de, alünit-KF karışımının 600°C'de termal bozunmasından sırasıyla %92 ve %91 çözündürme verimi elde edilmiştir (Genç, 1989). Bu çalışmalarda, Şaphane Bölgesi Alünitleri'nden  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  ve  $Al_2O_3+SiO_2$  karışımının üretimleri amaçlanmıştır.

X Ülkemiz alünitlerinden sadece, Şaphane bölgesindekilerinden alüminyum sülfat ve potas şapı üretimi gerçekleştirilmektedir. Alünitlerinin daha ekonomik bir şekilde değerlendirilmesi amacı ile, alünit-tuz karışımlarının çeşitli sıcaklıklarda termal bozunma ürünleri araştırılmıştır (Genç,1989).

Bu çalışmada, Şaphane Bölgesi Alünitleri'nin termal bozunma ürünleri araştırmak amacıyla başlatılan bir seri çalışmalarını desteklemek amacıyla; alünit-tuz karışımlarının termal bozunma ürünleri ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alünit örneklerinin, çeşitli derişimlerdeki tuz çözeltilerindeki çözünme ürünlerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.



## 2. ALÜNİT CEVHERİ HAKKINDA TEORİK BİLGİLER

### 2.1. Alünit Cevherinin Minerolojik Yapısı /

Alünit minerali bileşim ve yapı itibariyle, jarosit adı verilen bir seri mineral grubundan sadece bir tanesidir. Alünit-jarosit grubu  $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$  genel formülüyle gösterilmektedir. Bu formülde yer alan A, bir katyon olup, alünit mineralinde bu katyon K veya Na gibi tek değerli bir elementtir. Formüldeki B harfi de diğer bir katyonu göstermekte olup, bu katyon alünit grubunda Al'dur. Formüldeki  $(XO_4)$  anyonu  $(SO_4)^{2-}$  'dır. Fakat formüldeki iki adet olan  $(XO_4)$  anyonundan biri yerine başka bir anyon da geçebilmektedir.

Sözünü ettiğimiz alünit grubu izomorf mineraller serisinin bazılarını aşağıdaki formüllerle göstermek mümkündür:

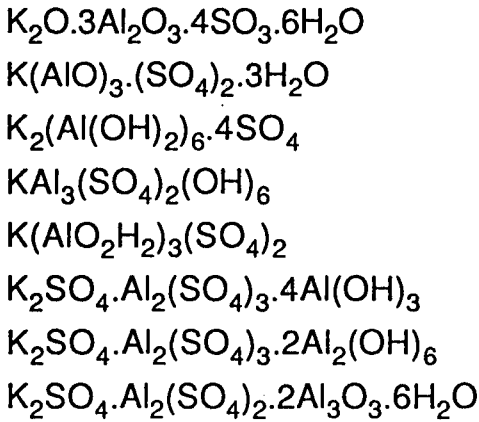
Alünit.....	: $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Loewigite.....	: $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 1,5H_2O$
Jarosit.....	: $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Natrojarosit.....	: $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Plumbojarosit.....	: $PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$
Argentojarosit.....	: $AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Crandallite.....	: $CaAl_3(OH)_6(PO_3(O_{1/2}(OH)_{1/2})_2$

Alünit tabiatta K ve Na ihtiva eden şekiller olarak, ya da bu ikisinin izomorfik karışımı halinde bulunur. Teorik ve ideal bir alünit kristalinde %11,4 oranında  $K_2O$  vardır. Halbuki tabiatta rastlanan alünit minerali, çok defa kaolin ve kil ile birlikte, masif trakit kayaların düzensiz damarları içinde bulunur. Saflık derecesine göre beyaz, kırmızımsı veya gri renklerde görülebilir.

Tabiattaki alünit genellikle hegzagonal sistemde kristallenmektedir. Ayrıca, pseudooktahedral kristallenme de

olabilmektedir. Bununla beraber, bazı oluşumlarda alünit rombohedral granüleleşmiş, kolonsal ve kolloformik taneler halinde kristallenebilir.

Alünit için bilinen ve en çok kullanılan formül  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  şeklindedir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmalar sonucunda, alünitin yapısını ve kimyasal bileşimini açıklayan 9 formül vermişlerdir. Bu formüller aşağıda verilmiştir.



Yukarıdaki formüller saf bir mineral için bahis konusu olmaktadır. Çünkü daha evvel de belirtildiği gibi alünit minerali tabiatta genellikle  $SiO_2$  ve kil mineralleri ile girift bir vaziyette bulunur (Şengil ve Gülensoy, 1990).

## 2.2. Alünit Cevherinin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Genelde alünit  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  formülüyle bilinir. Yoğunluğu takriben  $2,65 \text{ g/cm}^3$ , sertliği 3,5-4 Mohs'dur. Mn, Pb, Ga, Ti, V, Cu, Ca, Cr, Ba ve Ni gibi elementler alünitte eser miktarlarda bulunabilir.

Saf bir K-alünitin bileşimi yaklaşık olarak aşağıda verilen yapay alünit bileşimine benzemektedir:

Çizelge 2.1. Yapay alünit bileşim

Bileşen	%Bileşim
$K_2O$	10,62
$Al_2O_3$	36,80
$SO_3$	39,00
$H_2O$	13,55
$Fe_2O_3$	0,02

Na-alünitin bileşimi aşağıda Çizelge 2.2'de verilmiştir:

Çizelge 2.2. Na-alünitin bileşimi

Bileşen	%Bileşim
$Na_2O$	6,43
$Al_2O_3$	38,30
$SO_3$	40,70
$H_2O$	14,70
$Fe_2O_3$	0,02

(Gülensoy vd., 1989).

### 2.3. Alünit Cevherinin Termal Bozunması

$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  formülüyle ifade edilen alünit cevherinden  $K_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  ve  $Al_2O_3$  gibi komponentlerin elde edilebilmesi için genellikle cevher, bir ön ısıtma ile kalsine edilmektedir.

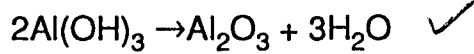
Kalsinasyondan sonra cevher bünyesindeki komponentlerden  $K_2SO_4$  ve  $Al_2(SO_4)_3$  suda çözünebilir hale geçmektedir.

Farklı cevher rezervlerinden alınan alünitlerin kalsinasyonları genellikle biraz farklı olmaktadır. Bu durum, büyük ölçüde bileşimin ve bilhassa  $SiO_2$  miktarının değişik olmasından kaynaklanmaktadır.

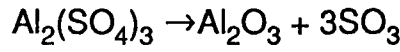
Termogravimetrik incelemelerde alünitin kalsinasyonu sırasında bir ekzotermik ve üç endotermik pikin ortaya çıktığı tesbit edilmiştir (Şekil 5,1). Endotermik piklerden ilki, 490-600°C'lerde meydana gelir. Bu pik, alünitin kristal yapısından suyun ayrılması ile ilgilidir. Bu sırada şap ve  $\gamma-Al_2O_3$  teşekkül eder. İkinci endotermik pik 760-820°C'lerde, alüminyum oksit ile bağlı 3 mol  $SO_3$ 'ün ayrılmasından dolayı meydana gelir. Hassas çalışmalarda 735-740°C'lerde ortaya çıktığı görülen ekzotermik pikin ise daha önce teşekkül eden  $\gamma-Al_2O_3$ 'ün  $\alpha-Al_2O_3$ 'e dönüşmesine ait olduğu bildirilmiştir (Gülensoy vd., 1989). 1100-1250°C'lerde ortaya çıkan üçüncü endotermik pik ise  $K_2SO_4$  bozunmasına aittir (Gülensoy, 1971).

Alünitin termik bozunması, yükselen sıcaklıklara göre kademe kademe incelenirse, aşağıdaki gibi bir sıra ortaya çıkar:

1-) 500-650°C'lerde; alünitteki  $Al(OH)_3$ 'ün bir kısmı bozunur. Su çıkışı olur.  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2O_3$  ( $\gamma$  Şekli) meydana gelir. Bu durumda da suda yeterli çözünme henüz olmamaktadır.



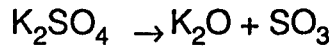
2-) 700-900°C'lerde; alüminyum sülfat bozunması gerçekleşir. Reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Bu durumda seyreltik asitte çözünme tam olarak gerçekleşir. 800°C'de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün yarısı bozunur ve alüminyum sülfatın sudaki çözünürlüğü maksimuma ulaşır.

3-) 1000°C'de;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  şekline geçişi hemen hemen tamamlanır.

4-) 1100-1250°C'lerde; potasyum sülfat bozunması olur. Bozunmaya ait reaksiyon aşağıdaki gibidir (Gülensoy, vd., 1989).



Cevher nünunelerindeki  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 'ün takriben 1100°C'den itibaren ortaya çıkan bozunmasını, cevherde bulunan  $\text{SiO}_2$  ve kalsinasyon esnasında oluşan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün katalize ettiği ortaya konmuştur.

~~X~~ 1200°C'den sonra ele geçen nümune bileşimi potasyum oksit, potasyum silikat ve potasyum alüminat şeklindedir (Gülensoy, 1971).

Alünitin kalsine olan miktarı, kalsinasyon süresine bağlıdır. Bu sürede alünit cevherinin yapısına göre değişiklik göstermektedir. Örneğin, Pegam Alünit'i'nin dehidratasyon derecesi 25-30 dk içinde 520-540°C'ler arasında %80-90 olmaktadır. Ping Yang Alünit'i'nde ise 700°C'deki optimum kalsinasyon süresi 10 dk olarak tesbit edilmiştir. Şaphane Bölgesi Alünitleri'nden alüminyum sülfat üretimi için kalsinasyon süresi, 600°C'de 60 dk, 700°C'de 15 dakikadır (Gedikbey, 1985).

Kalsine edilen alünit cevheri asidik veya alkali bir ortamda

Çözünebilir duruma gelmektedir. Çözünme derecesi üretimdeki verimi artırmak bakımından önemlidir. Çözünürlükteki optimum şartlar alünit cevherinin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Gülensoy vd., 1989).

#### 2.4. Dünya Ülkelerindeki Alünit Rezervleri /

Bugün için yeryüzüne dağılmış, gerek rezerv ve gerekse tenör bakımından belirli bir öneme sahip belli başlı alünit cevherleri aşağıda bir çizelge halinde verilmiştir (Çizelge 2,3).

Çizelge 2.3. Dünyadaki muhtelif alümit yataklarının bileşimleri  
(Gülensoy ve Şengil, 1989)

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

1. Chatkal ve Kurama (SSCB)

2. Ermenistan (SSCB)

3. Leregov (SSCB)

4. Arman Nehri (SSCB)

5. Began (SSCB)

6. Khairdarkan (SSCB)

7. Pingyang (ÇİN)

8. Pegam (KORE)

9. Okmai San (KORE)

10. Tolfa (İTALYA)

11. Nyirad (MACARİSTAN)

12. Sovolusk (ÇEKOSLAVAKYA)

13. Aspen Dağı (ABD)

14. Bahia Camarones (ARJANTİN)

15. Gedehor (TÜRKİYE)

16. Şaphane (TÜRKİYE)

Çizelgede adı gözükmeyen, bununla beraber ülkelerindeki araştırmacılar tarafından çeşitli yönleriyle çalışmalara hedef teşkil eden alünit cevherleri kısaca aşağıdaki gibi derlemek mümkündür.

1-) SCCB: Yeryüzünde bilinen en zengin ve işletmeye alınmış olması bakımından en dikkat çekici rezervler bu ülkede toplanmaktadır. SCCB'deki rezervlerin en önemlileri Zaglik bölgesindedir.

Diğer taraftan Özbekistan Bölgesi Alünit Cevherleri de bu ülkenin ikinci derecede zengin rezervlerini teşkil etmektedir.

SCCB'nin geniş sınırları içinde Began, Kazakistan (200 milyon tondan fazla), Aktash, Chatkal ve Kurama Sıradağları, Ermenistan, Madneveli bölgelerinde de değişik özellik ve kıymetler arzeden cevher oluşumları mevcuttur.

2-) Çin: Çin'deki alünit cevheri rezervlerinin değişik yörelerde olmak üzere 250 milyon tondan fazla olduğu belirtilmektedir.

3-) Kore: Daha ziyade potas gübresi üretimine uygun bileşimde bulunan bu ülke cevherleri milyonlarca ton ile ifade edilebilecek zenginliktedir.

4-) Japonya: Geniş bir sahaya yayılan dikkat çekici cevher oluşumları mevcuttur. Bunlardan bazıları çeşitli şekillerde işletmeye alınmıştır.

5-) Hindistan: Bu ülkede mevcut olduğu tahmin edilen alünit cevherleri ile fazlaca ilgilenilmemiştir. Sadece bir bölgede rastlandığına dair kayıtlar mevcuttur.

6-) İtalya: Bu ülkedeki Tolfa Alünitleri oluşum ve işletme



açısından dikkat çekicidir.

Diğer taraftan, Avrupa Kıtası'nda İspanya'da, Fransa'da ve bilhassa Macaristan'da önemli sayılabilecek cevherlere rastlandığı literatürde dikkati çekmektedir. Macaristan'daki Berehova Bölgesi Alünit Cevherleri'nden şap,  $K_2SO_4$  ve  $(NH_4)_2SO_4$  üretimi için araştırmalar yapıldığı belirtilmektedir.

7-) ABD: Amerika Birleşik Devletleri, başta Utah bölgesi olmak üzere, zengin ve karakteristik alünit cevheri rezervlerine sahip olması bakımından dikkat çekici bir ülkedir. Bu ülkenin cevherlerinden bazılarının bileşimleri Çizelge 2,3'te verilmiştir.

Bu kıtada Meksika, Arjantin ve Kanada'da rezerv ve bileşim bakımından önemli sayılabilecek cevherlerin mevcudiyeti bilinmektedir.

8-) Avustralya: Bu kıtadaki cevher rezervleri genellikle göllerde oluşmakta ve bunlardan bazıları potas gübresi üretimi için kullanılmaktadır.

## 2.5. Ülkemizdeki Alünit Rezervleri

Türkiye'deki kayda değer alünit rezervleri başlıca üç bölgede toplanmıştır. Aşağıda, alünitin bulunduğu bu bölgeler önem sırasına göre kısaca ele alınmıştır.

### 2.5.1. Giresun-Şebinkarahisar bölgesi

Giresun ili sınırları içinde, Giresun'un 118 km güneyinde, deniz seviyesinden 1400 m yükseklikteki Şebinkarahisar ilçesine 10-20 km'lik mesafelerde, muhtelif yerlerde alünit yataklarına

rastlanmaktadır.

Şebinkarahisar bölgesindeki alünit cevherinin en önemli yeri Gedehor sahasındadır. Gedehor sahasına ait bir alünit numunesinin bileşimi Çizelge 2,3'te görülebilir. Bu rezerv, yol seviyesinden 400-500 m yükseklikte, tepeler üzerinde, andezitle kontakt halinde bulunmaktadır. Şebinkarahisar civarında ayrıca Sarıkaya, Harmankaya, Sayderesi ve Andon adı verilen bölgelerde de alünit rezervlerine rastlanmaktadır.

Şebinkarahisar civarındaki rezervlerin toplam miktarı en azından, 15-20 milyon ton kadardır. Ancak, bölgede sondaj çalışmaları yapılmamıştır. Genel görüş, bölgenin alünit rezervlerinin bu rakamın çok üstünde olabileceği merkezindedir.

#### 2.5.2. Kütahya-Şaphane bölgesi

Kütahya ili sınırları içinde, Gediz-Simav yolu üzerinde, Şoseden 7 km mesafedeki Şaphane kazasında, yerleşim alanının hemen yakınındaki tepeler üzerinde alünit rezervleri mevcuttur. Burada da cevhere, Şebinkarahisar'da olduğu gibi 400-500 m yükseklikte bazı yerlerde arz sathına çıkmış kayalar halinde rastlanmaktadır. Bu cevherin kesin bir rezerv hesabı son senelerde MTA tarafından yapılmış olup, burada 3,5 milyon tonu görünür 3,5 milyon tonu da muhtemel olmak üzere toplam 7 milyon ton alünit bulunmaktadır. Şaphane alünitleri karakterize eden ortalama bir bileşim Çizelge 2,3'te verilmiştir. Bölge, genç volkanik kayaların sonradan iki defa silislenmeye uğradığını göstermektedir. Soğuk sülfürik asitli sular alünitleşmeyi sağlamıştır.

### 2.5.3. İzmir-Foça bölgesi

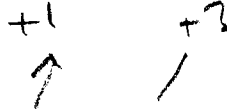
Türkiye'de en az öneme sahip olan bir alünit rezervi de İzmir ili sınırları içinde, Ege Denizi sahilindeki Eski Foça ilçesindedir. Bu bölgede pirit ihtiva eden Liparit tüfleri alünitleşmiştir. Foça'nın Şaphane Dağı ve Kızıldağ bölgelerinde tahmini olarak 4 milyon ton civarında alünit bulunduğu söyleniyorsa da, bu rakam pek kesin değildir.

Bu üç rezerv dışında bazı bölgelerde de alünit cevherleri vardır. Ancak bunların ekonomik değerleri olmadığı MTA tarafından tesbit edilmiştir. Bunlardan bazıları: Ordu ilinde Şaplık Dere mevki, Niğde'nin Aksaray ilçesi, Çanakkale'nin Kirazlı bucağı, Ağrı'nın Diyadin ilçesi olarak sıralanabilir (Gülensoy vd., 1989).

Bunlara ilave olarak, çeşitli bölgelerimizde alünitli-kaolen rezervleri vardır ki, bilhassa seramik endüstrisinin hammaddesi olması açısından büyük öneme sahiptir.

### 3. ALÜNİT CEVHERİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLER VE KULLANMA ALANLARI

#### 3.1. Şap



Genel formülü  $A_2SO_4 \cdot B_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  şeklinde olan şapların birçok türleri vardır. A yerine sodyum, potasyum veya amonyum iyonu, B yerine de alüminyum, krom-III veya demir-III iyonu geçebilir. Bunların içinden  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  formülü ile gösterilen şap, yaygın olarak bilinir ve potasyum sülfat ile alüminyum sülfat karışımından oluşan bir hidrat tuzudur. Eskiden alünitin,  $(K_2Al_6(SO_4)_4(OH)_{12})$  kalsinasyonu ile elde edilirdi.

Şaplar kübik sistemde ve genellikle oktaheder şeklinde kristalleşir. Oda sıcaklığında, hafifce bazik bir şap çözeltisine, oktaheder şeklindeki bir kristal batırılırsa, bu kristalin bileşimi değişmeden kübik sisteme dönüştüğü görülür.

Şapın en büyük ticari önemi olan türü, potasyum alüminyum sülfattır. Potaslı şap, diğer şaplarda olduğu gibi, buruk ve asit bir tada sahiptir. Renksiz ve kokusuzdur. Şaplar  $37^\circ C$ 'de kendi kristal suyunda çözünmeye başlarlar. Bu çözünme talyum ve demirli için  $117^\circ C$ 'de olur. Adi şap, dikkatli bir şekilde, hava akımı altında ısıtılırsa  $100^\circ C$  civarında suyunu kaybeder.

Başlıca şap hammaddeleri boksit, kaolen, (kil), lösit, mika kırıntısı ve alünitir. Şap veya alüminyum sülfat üretimi amacıyla, ülkemizdeki kaolen ve (kil) rezervleri ne kalite ne de miktar bakımından geniş kapsamlı olarak gereğince incelenmiş değildir. Bilinen lösit ve mika yataklarının durumu da henüz tam anlamıyla ortaya konmamıştır.

İlk şap üretiminin Foça-İzmir yöresinde olduğu kabul edilmektedir. Türkiye'de alünit yatakları Foça (İzmir), Şaphane (Kütahya) ve Şebinkarahisar (Giresun) bölgelerinde bulunmaktadır. Bu bölgelerdeki alünitler demir tenörü bakımından şap üretiminin ekonomik olmasını sağlayacak düzeylerde görünmektedir. Bu üç bölgeden ancak Kütahya Şaphane'de 1975 yılından beri şap ve alüminyum sülfat üretimi yapılmaktadır. Diğer iki bölgede üretim olmamakla beraber, rezervlerin boyutları ve kaliteleri bakımından bazı incelemeler yapılmıştır.

Şap üretimi Foça'da başlayıp Ceneviz'e, İtalya'ya oradan da İngiltere'ye yayılmıştır. İngiltere'de şaplı şistlerden, şap üretimi ancak 17. yüzyılın başlarında başlamıştır. Gerek alünitten, gerekse şaplı şistlerden, şap üretimi 1800 yıllarına kadar devam etmiştir. 19. yüzyıla kadar şap üretimi için sülfat asidi ( $H_2SO_4$ ) kullanılmıyordu. 1845 yılında, İngiltere'de şap üretimi kökünden değişti ve şaplı şist yerine, alüminyumlu kil kullanılmaya başlandı. Bu killer hem daha çok alüminyum içeriyordu, hem de daha az demirli idi. Killer ısıtılarak, sülfat asidi ile çözüldükten sonra, kristalizasyon yolu ile şap elde ediliyordu.

Potasyumlu şap, İtalya'da geniş ölçüde lösitten ( $KAlSi_2O_6$ ) elde edilmektedir. Lösit bir alüminyum, potasyum ve sodyum silikatıdır. Lösit kırılıp elendikten sonra, manyetik ayırıcılardan geçirilerek gangından ayrılmakta ve sülfat asidi ile işleme konmaktadır. Böylece elde edilen çözelti eşit miktarda alüminyum ve potasyum sülfat içermektedir.

ABD'nde şap üretimi için boksit ve kil, sülfat asidi ile çözülmekte, bunu takiben çözeltiliye gerekirse potasyum sülfat katılmaktadır. Şapın kristalize olması için çözelti soğutulmaktadır.

Alünitten şap iki yöntemle üretilir. Birinci yöntemle ait kimyasal işlem aşağıda verilmiştir.



alanlarıdır (Şengil ve Gülensoy, 1984).

Bunların dışında, su arıtım tesislerinde koagülant olarak önemli miktarlarda şap kullanılmaktadır.

### 3.2 Alüminyum Sülfat

Özellikle son 50 yıl içerisinde alünit cevherinden potasyum gübresi, sülfat asidi, metalik alüminyum, çimento, seramik ve alüminyum sülfat üretiminde büyük ölçüde yararlanılmıştır. Türkiye'deki alünit yatakları gerek kalite ve gerekse rezerv bakımından dünyanın önemli yatakları arasında yer almaktadır.

1975 yılından bu yana Şaphane'de alüminyum sülfat ve şap üretimi yapmakta olan küçük kapasiteli bir işletme hariç tutulursa, söz konusu bu yataklardan bugüne kadar ciddi bir şekilde yararlanılmamıştır. Alünitten alüminyum sülfat üretimi Türkiye için yeni bir konudur ve bu yüzden üretimde bazı aksaklıklar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, gerek işletmenin üretim kademeleri ve gerekse ürünler üzerinde henüz detaylı bir inceleme de yapılmamıştır.

İşletmede üretim kısaca şu şekilde olmaktadır. Ham cevher silosundan gelen alünit, çeneli ve valsli kırıcılardan geçirilerek 2,00 cm boyuta getirildikten sonra tablalı bir fırında 600-650°C'lerde 30-40 dk süreyle kalsine edilmektedir. Daha sonra 80°C'ye soğutulan cevher, bilyalı bir değirmende 40-60 mesh elekten geçecek şekilde öğütülmekte ve seyreltik sülfat asidinin (≈%2,5'lük) bulunduğu 80-90°C'lerdeki bir reaktöre yüklenmektedir. Reaksiyon sonunda karışımdaki SiO<sub>2</sub> çöktürülmekte ve daha sonra hava akımı yardımı ile santrifüjlerde K-Al şapı kristallendirilmekte ve geri kalan çözelti vakum evaporatörlerinde buharlaştırılarak alüminyum sülfat elde edilmektedir (Şengil ve Gülensoy, 1984).

### 3.3. Potasyum Sülfat

→ ger. sayfa - 24

$K_2SO_4$  üretim yöntemleri aşağıdaki gibi sınıflanabilir:

- 1-) Asidik çözünürleştirme,
- 2-) Bazik çözünürleştirme,
- 3-) Alkali metal sülfürleri ile eritiş,
- 4-) Kömür ile eritiş,
- 5-) NaCl ve KCl ile kalsinasyon,
- 6-) Muhtelif metodlar.

#### 3.3.1. Asidik çözünürleştirme ile üretim

##### 3.3.1.1. 450-750°C'lerde kalsinasyonu takibeden üretim

Cevher, belirtilen sıcaklık aralığında kalsine edildikten sonra, belli bir sıcaklıktaki  $H_2SO_4$  çözeltisi ile reaksiyona sokulur. Bu suretle, K ve Al elementleri, sülfat tuzları şeklinde çözünür duruma getirilir.

Cevherin kalsinasyonundan önce öğütülerek belli bir tane boyutuna getirilmesi gerekir. Bu konuda yapılan çalışmalarda, cevher öğütüldükten sonra 0,42 mm'den daha büyük taneler elenip uzaklaştırıldığı takdirde,  $SiO_2$  miktarında azalma olduğu anlaşılmıştır.

Bu üretim şekli için literatürde verilmiş olan çalışmalarda elde edilen optimum şartlar, genellikle birbirinden biraz farklıdır. Çeşitli çalışmalarda, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi ile asit konsantrasyonu gibi değişkenler için ileri sürülen optimum şartlardan bazıları Çizelge 2,3'te özetlenmiştir.

Çizelge 3,1'de görüldüğü gibi, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça, kalsinasyon süresi kısalmaktadır.



Çizelge 3.1. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> muamelesi ile yapılan üretimde optimum şartlar (Gülensoy ve Şengil, 1989)

Şartlar	Literatür Numarası										
	3	4	8	14	17	20	22	24	25	35	37
Tane İriliği	-	80 mesh	-	300 mesh	-	-	0.25 mm	-	-	35 mesh	40 mesh
Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	500	550	450 700	700	600	600	620	560	580	500 750	600
Kalsinasyon Süresi	-	1.4 st	-	10 dk	2 st	15 dk	2 st	3 st	-	30-90 dk	90 dk
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Konsantrasyonu	%15	%25	%51	%10	35 Be	%3	-	%30	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çöz. Sıcak. (°C)	100	60 80	200	90	110 120	80 90	90 100	80 90	98	-	95
Liç Süresi	-	2 st	1.5 st	2 st	4 st	10 dk	3 st	45 dk	1 st	-	90 dk

$K_2SO_4$  üretiminde izlenen diğer bir yol da; kristallendirerek ayrılan K-şapının bir otoklavda bazik tuz ( $K_2SO_4 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ ), şekline getirilmesidir. Bu tuz  $950-1000^\circ C$ 'lerde kalsine edilerek  $Al_2O_3$  ve  $K_2SO_4$  şekline dönüştürüldükten sonra, sıcak su ile muamele edilerek  $K_2SO_4$  ile  $Al_2O_3$  birbirinden ayrılır.

### 3.3.1.2. 750-1250 $^\circ C$ 'lerde kalsinasyonu takibeden üretim

Sözü edilen bu sıcaklık aralığındaki kalsinasyondan sonra, sıcak su muamelesi ile  $K_2SO_4$  çözeltiye alınır ve kristallendirilir.

Böyle bir kalsinasyonda  $1100^\circ C$ 'nin aşılması  $K_2SO_4$  komponentinin bozunması bakımından pek istenmez. Böyle bir bozunma cevherde mevcut olabilen  $SiO_2$  ve  $Al_2O_3$  yardımıyla daha da kolaylaştırılacaktır.

### 3.3.1.3. $H_2SO_4$ ile birlikte kalsinasyonu takibeden üretim

Cevher henüz başlangıçta, yani kalsine edilmeden önce, derişik veya %30'luk sülfat asidi ile hamur haline getirilir ve sonra 3 st  $150-300^\circ C$ 'lerde ısıtılır. Isıtma işlemi  $360^\circ C$ 'den yukarı sıcaklıklarda uzun süre yapılırsa,  $Fe_2O_3$  ekstraksiyonu azalmış olur. Cevher bu şekilde ısıtıldıktan sonra ürünlere ılık su ile muamele edilir. Çözünmeyen silis ve diğer safsızlıklar filtre edilerek ayrılır.

Kalsinasyon işleminin bir başka şekilde; %15'lik  $H_2SO_4$  ile cevher karışımı 1 st süreyle  $103^\circ C$ 'de bir otoklavda tutmak suretiyle veya  $500-820^\circ C$ 'lerde akışkan yataklı bir fırında gerçekleştirilebileceği belirtilmektedir.

Bu metodların uygulanmasıyla  $K_2SO_4$  kazanma verimi %80-85 seviyesinde olmaktadır.

### 3.3.2. Bazik çözünürleştirme ile üretim

Bazik çözünürleştirmelerde çözücü olarak  $NH_3$  veya  $NaOH$  çözeltileri kullanılmaktadır. Bu yolla yapılan üretim 6 şekilde ele alınabilir.

#### 3.3.2.1. Kalsinasyondan sonra $NH_3$ çözeltisi ile muamele

Cevher  $500-600^\circ C$ 'lerde kalsine edildikten sonra  $NH_4OH$  çözeltisi ile çözündürülür. Kalsinasyon süresi 40-60 dk olup, kullanılan  $NH_4OH$  %8'lidir. İşlem süresi 50-70 dk, çözelti sıcaklığı  $80^\circ C$ 'dir. Çözünürleştirmeden sonra  $K_2SO_4$  elde edilir. Bu çözeltiyi kristallendirmekle %97'lik  $K_2SO_4$  üretilmiş olur.

$NH_4OH$  muamelesinden sonra ele geçen çözelti  $CaO$  ile reaksiyona sokulur. Bu sırada  $NH_3$  açığa çıkar.  $CaSO_4$  çöker ve  $K_2SO_4$  çözeltide kalır. Karışım filtre edilir. Süzüntüden  $K_2SO_4$  kristallendirilir.  $CaSO_4$  çözeltisine,  $NH_4OH$  ve  $CO_2$  ile muamele edilerek  $(NH_4)_2SO_4$  kantitatif ölçüde geri kazanılır.

#### 3.3.2.2. Kalsinasyondan sonra $NaOH$ çözeltisi ile muamele

Alünit cevheri  $550^\circ C$ 'de 2 st süreyle kalsine edildikten sonra, %0,5'lik  $NaOH$  çözeltisinde 60 dk süreyle çözülür. Bu işlemde  $Al_2O_3$  çözünmez, Na ve K oksitleri sırası ile %87 ve %93 oranlarında çözeltiye geçerler.  $NaOH$  yerine  $KOH$ 'de kullanılabilir.

### 3.3.2.3. Kalsine edilmeden direkt $\text{NH}_3$ çözeltisi ile muamele

Alünit cevherine direkt olarak  $\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisi ile muamele edilerek  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  karışımı üretilir.

### 3.3.2.4. Kalsine edilmeden direkt $\text{NaOH}$ çözeltisi ile muamele

Alünit cevherine direkt olarak derişik  $\text{NaOH}$  veya  $\text{KOH}$  çözeltisi ile muamele edilir.  $80^\circ\text{C}$ 'de yapılan 30 dakikalık işlem sonucunda cevherdeki  $\text{K}_2\text{SO}_4$  süzüntüde kalır. Süzüntüde bulunan  $\text{K}_2\text{SO}_4$  kristallendirilerek ayrılır.

### 3.3.2.5. Kalsinasyondan sonra $\text{NH}_3$ ve $\text{NaOH}$ çözeltisi ile birlikte muamele

Alünit cevheri  $500-650^\circ\text{C}$ 'lerde 6 st süreyle kalsine edildikten sonra %5-12'lik  $\text{NH}_3$  çözeltisi ile yaklaşık  $100^\circ\text{C}$ 'de 2 st çözülür. Böylece,  $\text{SO}_3$ 'ün %94'den fazlası ekstrakte edilmiş ve  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ile  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  elde edilmiş olur.

### 3.3.2.6. Kalsinasyondan sonra $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi ile muamele

Alünit cevheri  $500-600^\circ\text{C}$ 'de kalsine edildikten sonra  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çözeltisi ile muamele edilir.  $\text{K}_2\text{O}$ 'in %91-95'i çözeltiliye geçer.

### 3.3.3. Alkali metal sülfür eritişisi ile üretim

Cevher, alkali metal sülfür eritişisi ile eritilerek ayrıştırılabilir. Eritiş için  $\text{Na}_2\text{S}$  veya (kömür+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) karışımı

kullanılır. Eritiş sonunda elde edilen sinterlenmiş madde suda çözülür. Çözelti süzülerek ayrıldıktan sonra içerisinde  $\text{CO}_2$  geçirilerek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  çöktürülür.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ayrıldıktan sonra, ana çözelti  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ihtiva eder. Bu çözelti daha sonra buharlaştırılarak yüksek saflıkta  $\text{K}_2\text{SO}_4$  üretilir.

### 3.3.4. Kömür eritiş i ile üretim

100 mesh'lik alünit cevheri yaklaşık %10 oranında kok ile karıştırılıp  $580-800^\circ\text{C}$ 'ler arasında, yavaş yükselen bir sıcaklık artışı ile ısıtılır.  $430^\circ\text{C}$ 'de  $\text{SO}_2$  çıkışı başlar.  $\text{SO}_2$  çıkışı tamamlanınca kütle soğutulur. Daha sonra bu kütle su ile muamele edilerek  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ekstrakte edilir.

### 3.3.5. NaCl ve KCl ile kalsinasyonu ile üretim

Cevher NaCl ve KCl mevcudiyetinde  $590^\circ\text{C}$  civarında kalsine edilir. Bunu takiben sıcak su ile  $\text{K}_2\text{SO}_4$  uzaklaştırılır. Geride  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$  karışımı kalır.

### 3.3.6. Muhtelif metodlarla üretim

Cevher  $575^\circ\text{C}$ 'de kalsine edildikten sonra  $\text{K}_2\text{CO}_3$  çözeltisi ile kaynatılır. Böylece  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  komponentinin sülfat içeriği  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 'e dönüştürülmüş olur.

Cevher borik asit ile karıştırılarak  $1100^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilir. Ele geçen kütle suyla sıcakta ve basınç altında çözülür.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  çözeltiliye geçer (Gülensoy ve Şengil, 1989).

### 3.4) Alümina

Doğada saf halde bulunan alümina, korendon olarak bilinir. Alümina  $\alpha$  ve  $\gamma$  olmak üzere iki kristal şekle sahiptir. Alüminyum hidroksitin  $500^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kalsinasyonu ile  $\gamma$ -alümina,  $1000^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde kalsinasyonu ile  $\alpha$ -alümina elde edilir. Yüksek sıcaklıkta kalsine edilmiş safsızlık bulunduran alüminanın kristal şekli  $\beta$  olarak gösterilir.

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

İlk ticari alümina üretimi 1988 yılında Karl Bayer tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle göre alümina şu şekilde üretilmektedir: Boksit yüksek sıcaklık ve basınçta sodyum hidroksit ile çözündürülür. Oluşan sodyum alüminat süzülerek ayrılır. Sodyum alüminat hidroliz ile alüminyum hidroksit ve sodyum hidroksite ayrılır. Alüminyum hidroksitin çökmesi için alüminyum hidrat ilave edilir. Çöken karışım, kalsine edilerek alümina üretilir. Bu metolla elde edilen ürün %99,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve büyük bir kısmını  $\text{Na}_2\text{O}$ 'in oluşturduğu safsızlık bulundurur.

Günümüzde alüminanın büyük bir kısmı, boksit cevherinden Bayer Metodu ile üretilmektedir. Bayer prosesi ile elde edilen ürünler alüminyum hidrat, aktif alümina, levha alümina ve erimiş alüminadır. Boksitten üretilen alüminanın büyük bir kısmı alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Geriye kalan kısmı aşındırıcı, seramik, refrakter, pigment üretiminde ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır.

Alünit cevherinden de alümina üretilmektedir. Özellikle alüminyum eldesinde kullanılan alümina üretiminde, alünit cevheri, üretim için yeterli zenginlikte olmalıdır. Cevher flotasyonla zenginleştirilebilir.

Alünit cevherinden alümina; 600-650°C'lerde kalsine edilen cevherin asidik çözünürleştirilmesi ile elde edilen tuzların kalsinasyonu sonucunda üretilmektedir. Bu şekildeki üretim yerine; bazik çözünürleştirme, indirgen atmosferde bozunma, kömür ve alkali metal sülfür eritimi, sodyum klorür-potasyum klorür ile kalsinasyon gibi metodları kullanılarak ta alünit cevherinden alümina üretilmektedir (Özdemir, 1990).

### 3.5. Kalsine Alünit

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

*refrakter*

#### 3.5.1. Gübre olarak kullanımı

Etraflıca izahları bir önceki bölümde verilmiş bulunan metodlarda gübre değeri olan ( $K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$ ) karışımı da elde edilmektedir. İstenirse bu bileşikleri içeren çözelti fosfat kayası ve  $NH_3$  çözeltisi karışımı bir otoklavda ısıtılarak karışık NPK gübresi üretilebilir.

Alünit cevheri öğütüldükten ve kalsine edildikten sonra direkt olarak ya da azot ihtiva eden asitlerle muamele edildikten sonra toprağa tatbik edilebilir. Alünit ve nepheline cevherleri karışımından da K-gübreleri üretilebilir.

Alünit cevheri  $700^{\circ}\text{C}$  üzerinde kalsine edildikten ve sulu sülfat asidi ile muamele edildikten sonra fosfat kayası ilavesi ile uygun bir gübre karışımı elde edilmiş olur.

Alünit cevherine ortoklas, yeşil kum, fosfat kayası veya bazik cüruf karıştırılmak sureti ile çeşitli kalitelerde gübre üretimleri yapılmıştır.

Diğer bir üretim şeklinde; kızdırılmış alünit cevheri fosfat kayası ile karıştırılır ve 60 mesh'e öğütülür. Bu işlemlerin arkasından %30'luk  $\text{HNO}_3$  ilave edilir ve daha sonra da karışımın içinden  $\text{NH}_3$  gazı geçirilir.

Alünit cevheri ile kireç taşı karışımlarından da gübre üretimleri yapılmıştır.

### 3.5.2. Çimento üretiminde kullanımı

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

Alünit cevherinin çimento sanayiinde kullanılışı şöyle grublandırılabilir:

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

Alünite  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  veya  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  katıldıktan sonra, karışım  $900^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilir ve su ilave edilip  $\text{NH}_3$  ve  $\text{CO}_2$  gazı gönderilirse, süzüntüden  $(\text{K}-\text{NH}_4^+)$  gübresi, kalıntıdan da  $1300-1400^{\circ}\text{C}$ 'de kalsinasyon ile alümina çimentosu elde edilmektedir.



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

### 3.5.2.1. Alünit-kireç taşı çimentoları

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

Sinterlenmiş böyle bir alünit çimentosu bileşimi ise Çizelge 3,2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Alünit çimentosu bileşimi

Komponent	%Bileşim
SiO <sub>2</sub>	12.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.7
CaO	45.8
SO <sub>3</sub>	17.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0
Alkaliler	1.3
Kızdırma kaybı	4.5

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

### 3.5.2.2. Alünit-dolomit çimentoları

Değişik oranlarda alünit-dolomit karışımlarının 900-1100°C'lerde kalsinasyonu sonucunda, karışma oranına bağlı olarak

değişik çimentolar elde edilir. Bu çimentolar hızlı sertleşme ve yüksek mukavemet özelliklerine sahiptirler.

Bu çimentolarda, krom magnezit agrega kullanılarak yapılan betonlar  $1700^{\circ}\text{C}$ 'den daha yukarı sıcaklıklarda kullanılabilir.

### 3.5.2.3. Alünit-jips çimentoları

%10 kalsine edilmiş alünit cevheri ile %90 anhidritten yapılan çimentolarda, alünit hızlandırıcı rol oynar. Bu çimentolardan iyi sonuç alabilmek için anhidrit  $750^{\circ}\text{C}$ 'de, alünit  $820^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilmelidir.

Portland çimentosuna alünitin ilavesi ile özelliklerinde olumlu değişimler olduğu araştırmacılar tarafından tesbit edilmiştir. Alünit katılmış portland çimentosunun priz ve sertleşme süresi kısalmaktadır.

$600-700^{\circ}\text{C}$  civarında kalsine edilmiş alünit cevheri,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  şeklinde suda çözünebilir hale geçer. Bilindiği gibi bu bileşimdeki sülfat tuzu katkıları çimentonun sertleşmesini hızlandırır. Kalsine alünit bu komponentleri ihtiva ettiğinden, çimentoya %1,5 oranında katılırsa kısa sürede sertleşen çimento elde edilir (Genç, 1990).

### 3.5.3. Refrakter yapımında kullanımı

Alünit cevheri  $900^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilir ve çözünebilir sülfatlar uzaklaştırılır. Çözünmeyen kısım 1st süreyle  $1600^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılır. Cevher  $900^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılıp suda çözülerek  $\text{SO}_2$ - $\text{SO}_3$  karışımı tamamen uzaklaştırılmış olmaktadır.  $1600^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtma sonucunda da

genellikle mullit teşekkül eder.  $\text{SiO}_2$ 'di daha az olan kalıntılardan ise  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  meydana gelmektedir.

Ayrıca, alünit cevheri ile kil karışımlarından da refrakter maddeler üretilmektedir. Killere alünit cevheri karıştırıldığında elde edilen refrakter maddelerin mekanik mukavemetlerinin, çekme paylarının, yumuşama noktalarının ve yoğunluklarının arttığı tesbit edilmiştir. Kile karıştırılan cevher miktarı maksimum %20 oranında olmalıdır. Fazla cevher ilavesi kükürt gazlarının çıkışı nedeniyle kabarma ve çatlamalara sebep olur.

Kalsinasyon, ıslak öğütme ve su ile yıkama işleminden sonra alünit cevherine %3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve %1-1,5  $\text{MnO}_2$  ilave edilirse, 1350-1400°C'de mullit oluşur.  $\text{TiO}_2$  ilave edildiği takdirde mullit teşekkül sıcaklığı artar.  $\text{CaF}_2$  ilavesinde ise mullit 1350°C'de meydana gelir (Gülensoy ve Şengil, 1988).

#### 3.5.4. Koagülant olarak kullanımı

520-620°C'de kalsine edilen alünit cevheri,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile muamele edildikten sonra su tasfiyesinde koagülant olarak kullanılabilir. Bu durumda elde edilen ürün,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'a benzer özellikler göstermektedir. Koagülasyon etkisini artırmak için alünitten elde edilen bu ürüne büyük molekül ağırlıklı flokülantlar ilave edilebilir (Gülensoy ve Şengil, 1988).

## 4. LEACHING

### 4.1. Leaching'in Genel Teorisi

Sıvı bir çözücü yardımı ile çözünen maddenin, o çözücüde bir katı ile yaptığı karışımdan çözülerek uzaklaştırılmasına "leaching" denir.

Leaching'in çeşitli uygulama metodları olup, bunlar aşağıda açıklanmıştır.

#### 4.1.1. Yerinde leaching

Bu metod düşük miktarda mineral içeren cevherlerin işletilmesinde yaygındır. Bu tür cevherlerin taşınması maliyeti artırdığı için, cevher yerinde leach edilir. Yerinde leaching, çözücünün maden yatağı üzerine ve içine gönderilmesi ile minerallerin çözüldürülmesi 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 (Habashi, 1970; Özdemir, 1990).

#### 4.1.2. Yığın leaching'i

Bu metod ilk defa 16 y.y.'da Almanya'da Harz Mountain'de geliştirildi. Su geçirmez tabakalar üzerinde, büyük yığınlar oluşturacak şekilde konulan maden parçalarının çözüldürülmesi

işlemdir. Su veya seyreltik sülfürik asit yığın üzerine sprej edilir. Leach prosesini kolaylaştırmak için su çıkışını kolaylaştırıp; hava sirkülasyonuna müsaade etmek üzere yığın içinde belirli aralıklarda dikey borular yerleştirilir. 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 leach süresi, aylara ve yıllara kadar uzayabilir.

Genelde yığın leaching'i düşük sınıf uranyum cevherlerinde kullanılır. Seyreltik sülfürik asit yığın üzerine püskürtülür. Yaklaşık 8 günde uranyum hava ve asit kombinasyonu ile çözülebilir. Asit tüketimi yaklaşık cevher ton başına 22,7 kg'dır. Su, yataktan uranyumu leach etmek için yığın üzerine sprej edilir. Bu yıkama işlemi genellikle %0,0006  $U_3O_8$  içeren bir artık kalıncaya kadar devam eder. Çözeltideki uranyum yaklaşık %0,2-0,6 g/lit. Kazanım %88,3'dür.

#### 4.1.3. Süzme leaching'i

Çözündürülen materyal süzme ortamı bulunduran dipli bir tanka konur. Çözücü tankın üzerinden, materyalin içinden süzülme üzere beslenir. Bu tanklar genellikle zıt akımlıdır. Son tanka çözündürülecek katı beslenirken, birinci tanka çözücü beslenir. Sonuncu tanktan da çözücü, çözündürülmek istenen bileşence zengin bir çözelti olarak alınır. Genellikle 12000 ton kapasiteli tanklar kullanılır.

Bu proses gözenekli ve kumlu materyallerde uygundur. Su geçirmez materyaller için uygun değildir. parçacıkların boyutundaki düzenlilik süzme veriminde başlıca faktördür. Çok bulamaç varsa bu

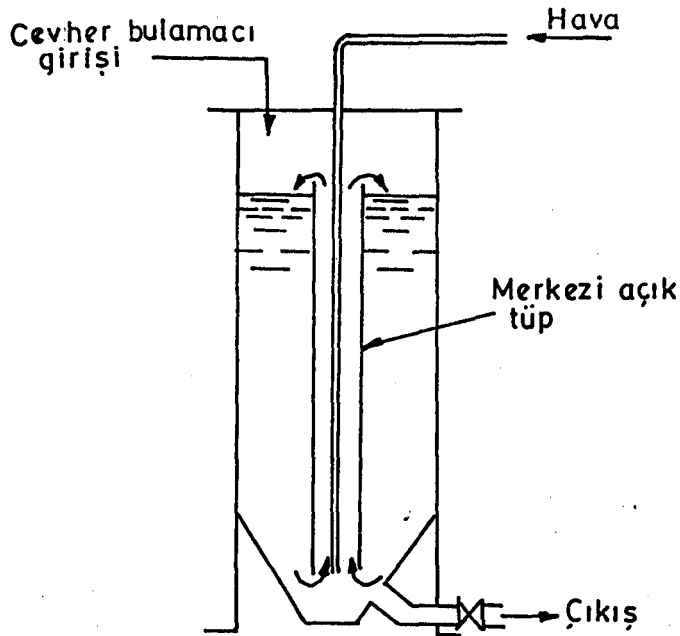
metod yeterli değildir. Süzme leaching'inin minimum çözücü tüketimi, yüksek kalitede üretim, pahalı tikner ve filtrelerin kullanılmayışı gibi avantajları vardır. Bu metod altın, bakır ve uranyum cevherlerinin leaching'de kullanılır.

#### 4.1.4. Karıştırmalı bulamaç leaching'i

Cevher bulamacı, konsantreler, kalsineler, genellikle optimum parçacık boyutunda üretilmek üzere sulu öğütülerek leaching'e hazırlanır. Bulamaç yoğunluğu %40-70 arasında değişir. Leaching çözücülerini ilave edilir ve bulamaç sürekli karıştırılır. Karıştırma aşağıdaki şekillerde yapılabilir.

1-) Mekanik engeller : Bu genellikle küçük leaching tanklarında kullanılır.

2-) Sıkıştırılmış hava : Pachuca tankları bulamaç için uygundur. Bu tanklar, konik tabanlı yaklaşık 3,657 m çaplı ve 13,716 m yüksekliğinde, tahta veya lastik-çelikten yapılmış silindirik tanklardır.

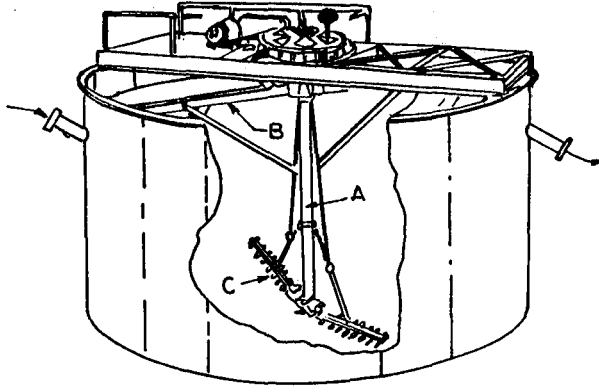


Şekil 4.1 Pachuca tankı.

Sıkıştırılmış hava, tanka bulamaç beslendiğinde tüp içine verilir. Sıkıştırılmış hava, katıların askıda kalmasını sağlayacak kadar ortadaki tüpten verilerek materyalleri yukarıya doğru sirküle eder.

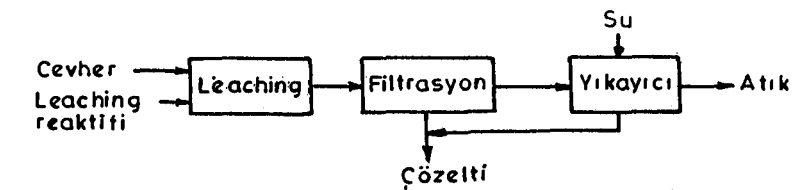
3-) Hava ve mekanik karıştırma : Büyük boyutlu leaching'lerde Dorr karıştırıcıları yaygın olarak kullanılır. Bu cihaz (Şekil 4,1) merkezi bir hava yükselticisine (A) sahip düz tabanlı bir tanktır. Havalı yükseltme borusu aynı zamanda şaft vazifesi görür, hem alt kısımda (C) ve hem de üst kısımda (B) bir seri kollar taşır. Alt kısımdaki kollar kazıyıcı tarakları havi olup, hareket ederken (tarakların özel eğimi sebebi ile ) çökelmiş maddeleri merkezdeki hava jetli yükselticiye iletirler. Üstteki kollar ise yıkayıcı şeklindedir ve hava jetli yükselticiden gelen karışımı boşaltırlar. Kollarda çok sayıda delik vardır ve dönme esnasında süspansiyon, tanktaki çözücü yüzeyine düzgün olarak dağıtılır. Alt kısımdaki kollar, merkezdeki şaftta oynak bir şekilde bağlanmışlardır ve bu suretle, tabandaki birikintilere takılarak cihazın çalışmasını aksatmazlar.

Ekstraksiyon için kullanılan her tip cihaz sürekli veya kesikli bir şekilde çalıştırılabilir. Bunların içerisinde en basiti, katı maddeyi ve çözücüyü karıştırma tankına doldurmak ve çözünme tamamlanıncaya kadar karıştırmaya devam etmek, sonra karıştırma tankını boşaltmaktır. Büyük miktarlardaki çalışmalarda devamlı operasyon daha çok tercih edilir. Bu durumda, Şekil 4,1'de gösterildiği gibi, karıştırma tankına bir giriş ve bir de çıkış konulur.

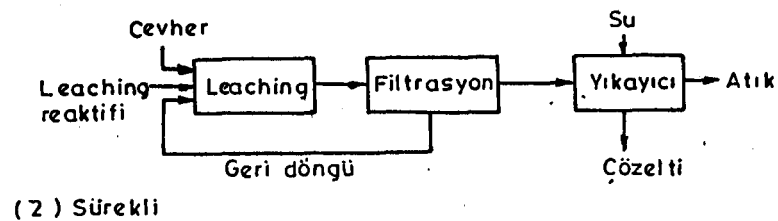


Şekil 4.2 Dorr karıştırıcısı: A, havalı yükseltme borusu ve şaft; B, yıkayıcılar; C, taraklar.

a-) Tek kademeli : Bu, şekil 4,3'te gösterildiği gibi kesikli veya sürekli proses olabilir. Sürekli proseslerde doymuş çözeltinin belirli bir kısmı, filtre-kek nemi olarak devreden alınır. Kalan leaching tankına gönderilir. Metod, reaktif tüketiminde yüksek ekonomik avantaj sağlar. Bu metod özellikle etkili leaching için yüksek çözücü konsantrasyonu gerektiren cevherlerde uygulanır.



(1) Kesikli

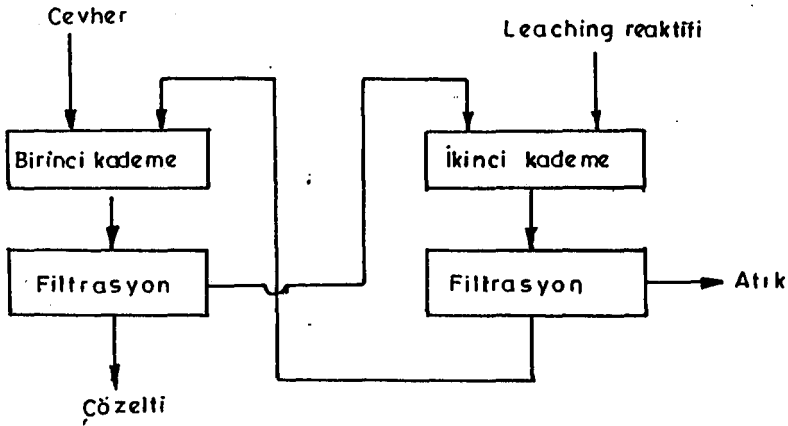


(2) Sürekli

Şekil 4.3 Tek kademeli leaching.



b-) İki kademeli (Paralel akımlı): Birinci kademeye cevher ve ikinci kademedan gelen çözelti beslenir. Birinci kademedan çözeltinin bir kısmı çözülmüş maddece zengin çözelti olarak alınır, diğer kısmı ikinci kademedan çözeltinin bir kısmı katı atıkla birlikte alınırken, diğer bir kısmı birinci kademeye verilir.



Şekil 4.4 İki kademeli leaching.

#### 4.1.5. Sıcak çürütme

Materyallerin son derece etkili leaching'i gerekli olduğunda, ısıtıcılı kaplarda leaching metodu kullanılır. Çok derişik çözeltiler (asidik veya bazik), yüksek sıcaklıklar (çözeltinin kaynama noktasında veya yakınında) ve etkili karıştırma söz konusudur. Çürütme kabı dıştan ısıtılmalı bir açık kaptır ve kesikli olarak işletilir. Bu prosese örnek olarak sülfürik asitte ilmenit veya monozit kumunun leaching'i verilebilir. Bazı durumlarda sıcak çürütme, işlem süresince öğütmenin sağlandığı bilyalı değirmenlerde yapılır, wolframit konsantresinin asit ile leaching'i örnek olarak verilebilir.

#### 4.1.6. Basınç altında leaching

Basınç leaching iki şekilde uygulanır.

1-) Oksijensiz : Bu durumda cevher yüksek reaksiyon hızı elde etmek için çözeltilinin kaynama noktasının üzerindeki bir sıcaklıkta leaching çözücüsü ile ısıtılır. Bu bakımdan proses, o sıcaklıkta çözeltilinin buhar basıncına dayanan kapalı bir kaptaki yapılmalıdır. Kostik soda çözeltilisiyle boksitin leaching'i örnek olarak verilebilir.

2-) Oksijenli : Otoklavdaki basınç, çözeltili basıncı ile oksijen basıncının toplamıdır. Bu durumda leaching toplam basıncına bağlı değil, oksijenin kısmi basıncına bağlıdır. Bu yöntem başlıca sülfid cevherleri ve uranyum oksit cevherlerinin leaching'inde kullanılır.

Şekil 4,3'de kullanılan aparat 3,048-4,572 m çapında ve 7,62-15,24 m uzunluğunda, bütün iç yüzeyler hafif çelikten ve yeterli dayanıklılıkta materyallerden yapılmış bölümlerden oluşmuştur. Paslanmaz çelik örtü, korozyona dirençli materyal tipinin en yaygınıdır. Fakat bazı durumlarda titanyum, özel alaşım veya asite dirençli tuğla şeritleri kullanılmaktadır. Bazı otoklavlar, ısıtma ve soğutma kangallarıyla (bobinleri) donatılır ve genellikle izole edilirler. Her tank turbo araştırmacı ile donatılır. Merkezdeki karıştırıcı, genellikle bir baş halkası ve yaklaşık 140 rpm'de çalışan bir çarkla donatılır. Otoklavlar 40,8 atm ve yaklaşık 120°C'de işletilir. Sürekli işlem gerekirse otoklavlar yerleştirilirler (Habashi, 1970).

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.

Leaching prosesinin verimi, katı üzerine uygulanan kırma, öğütme ve kalsinasyon gibi ön işlemlere sıkıca bağlıdır. Katı içinde çözünebilir küçük parçacıklar, çözünemeyen kısım ile tamamen çevrili olduğunda, kırma ve öğütme işlemleri ile leaching prosesi hızlandırılır. Çözünen madde, katı parçacık yüzeyinde bulunduğu durumlarda kırma ve öğütme gibi ön işlemlere gereksinim olmadan çözücü ile çözündürülebilir.

Çözünmeyen katı bir maddeyi, bileşenlerinden birini çözünebilecek yapıya dönüştürmek amacıyla kalsine edilmesi gerekebilir. Kalsinasyon, aşağıda sıralanan amaçlar için de leaching öncesi uygulanan bir ön işlemdir.

- 1-) Çözünebilecek safsızlıkları buharlaştırarak uzaklaştırmak,
- 2-) Çözünmesi istenmeyen bileşikleri, çözünmeyen yapıya dönüştürmek,
- 3-) Çözücünün iç merkezlere girebilmesi için, katıyı gözenekli kılmak,
- 4-) SO<sub>3</sub> 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

*Sonu*  
kullanılır (Özdemir, 1990). Leaching proses hızını etkileyen faktörleri aşağıdaki gibi özetliyoruz.

- 1-) Leaching hızı, parçacık boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacağından cevherin parçacık boyutundaki azalmayla artar.
- 2-) Leaching prosesi diffüzyon kontrolluysa, karıştırma hızı ile prosesin net hızı değişir. Katıların çökmesini engellemek için karıştırma yapılmalıdır.
- 3-) Leaching hızı sıcaklık artışıyla artar. Bu artış, diffüzyon kontrollu prosesde kimyasal kontrollu prosesden çok daha azdır.
- 4-) Leaching hızı, leaching reaktifinin konsantrasyonunun artışıyla artar. Bu artış belli bir limite kadardır. *nedem*
- 5-) Leaching hızı bulamaç yoğunluğunun artışıyla artar.
- 6-) Çözünmeyen reaksiyon ürünü leaching süresince oluşursa, hız ürünün yapısına bağlıdır. Ürün gözenekli değilse ; leaching hızı büyük ölçüde azalır. Ürün gözenekliyse, leaching hızını etkilemez.

Çözücü seçimi birçok faktörlere bağlıdır.

- 1-) Cevherin kimyasal ve fiziksel özellikleri,
- 2-) Çözücü fiyatı,
- 3-) Çözücünün korozif özelliği,
- 4-) Leaching edilmek istenen bileşen için seçimsellik,
- 5-) Yenilenebilme yeteneği.

Bir cevherdeki bir bileşen için leaching çözücüsünün seçimselliği aşağıdaki faktörlere bağlıdır.

- 1-) Leaching çözücüsünün konsantrasyonu

Bazı durumlarda leaching çözücüsünün konsantrasyonunun artışıyla çözündürülmek istenen bileşenin miktarında artış sağlanır. Diğer bileşenlerin çözündürülmesinde de artış

sağlanabilir.

## 2-) Sıcaklık

Bazen sıcaklıktaki artış, istenen mineralin leaching verimine çok az etki eder, fakat safsızlık seviyesinin artışında belirli bir etkiye sahiptir. Hatta, optimum sıcaklığa leaching çözücüsünü soğutmak gerekebilir. Örneğin, bakır oksit filizlerinin leaching'inde çözelti sıcaklığının 29,5°C'de tutmak için, çözelti soğutma kulesinde soğutulur. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda bakır leaching verimi biraz artar. Bununla birlikte safsızlık miktarı birden artar.

## 3-) Temas süresi

Çözücü ve cevher arasındaki temas süresi uzadıkça çözültideki safsızlıkların yüzdesi artabilir (Habashi, 1970).

## 4.2. Alünit Cevherinin Değişik Çözültülerle Leaching'i

### 4.2.1 Su ile leaching

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

Bileşiklerin sulu ortamda çözünürlüklerinin farklı olmasından yararlanır. Sulu ortamda çözünebilen bileşikler, çözünemeyen bileşiklerden su ile leaching uygulanarak çözültiye alınır. Çözünen kısım, çözünmeyen kısımdan süzülerek ayrılırlar. Çözültiye 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 çözünürlükleri ise azalmaktadır (Erdik ve Sarıkaya, 1984).

*neden?*

Alünit cevherinin suda çözündürülmesinde, çeşitli bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin farklı olması ilkesinden yararlanır.

Alünit cevherinin sudaki çözünürlüğünün tesbiti için, alünit 400, 500, 600, 650, 700, 800 ve 900°C'lerde birer saat süreyle kalsine edilmiş, elde edilen ürünler, çözeltiliye sıcakta ( $100 \pm 5^\circ\text{C}$ ) suda çözülerek geçen sülfat miktarları belirlenmiştir. 400°C'ye kadar kalsine edilen alünit örnekleri suda hiç çözünmezken, 400°C'den itibaren 700°C'ye kadar çözünürlük kalsinasyon sıcaklığı ile artmış (700°C'de %30), bu sıcaklıktan itibaren çözünürlük kalsinasyon sıcaklığı ile azalmıştır (Genç, 1989).

#### 4.2.2. Asidik çözeltilerle leaching

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

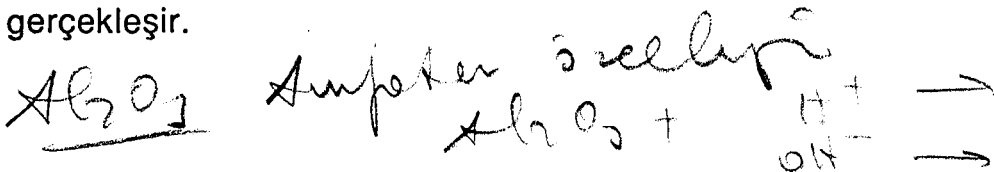
Alünit cevherinin  $650^{\circ}\text{C}$ 'de bir saat süre ile kalsine edilmesi, çözelti olarak 120 ml 1,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  veya 3,0 M HCl kullanılması ve reaksiyon sıcaklığının  $100\pm 5^{\circ}\text{C}$  olması durumunda cevherdeki alüminyum sırası ile %73,65 veya %72,74 oranında çözelti fazına alındığı bulunmuştur. Aynı şartlarda çözelti ortamında  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mol oranı 0,60 olacak şekilde KF bulunması durumunda ise çözünme verimlerinin sırası ile %81,42 ve %80,82 olduğu tesbit edilmiştir (Özdemir, 1990).

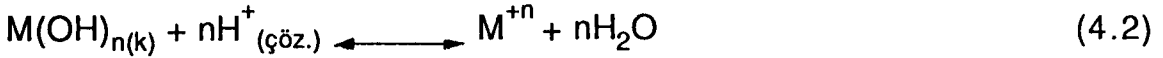
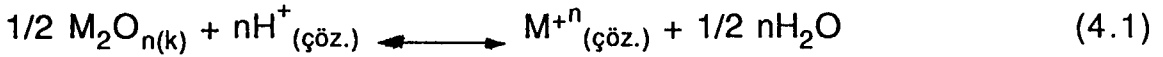
#### 4.2.3. Bazik çözeltilerle leaching

Bazlar, belirli mineral veya mineral karışımdan istenen veya istenmeyen bileşenlerin etkin şekilde çözündürülmesini sağlarlar. 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.

#### 4.2.4. Oksit ve hidroksitlerin çözündürülmesi

Oksit veya hidroksit halindeki bileşiklerin bazıları suda çözündüğü 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 ortamda çözündürülmeleri, aşağıda verilen reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir.



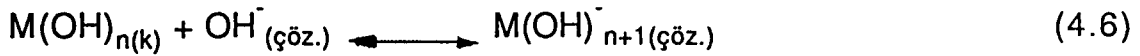


Çözünme reaksiyonuna ait denge sabiti,

$$K = \frac{[M^{+n}]}{[H^+]^n} \quad (4.3)$$

$$\log[M^{+n}] = \log K - npH \quad (4.4)$$

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



$$K = \frac{[M(OH)^-_{n+1}]}{[OH^-]} \quad (4.7)$$

olup, çözünen metal miktarı,

$$\log[M(OH)^-_{n+1}] = \log K - pOH \quad (4.8)$$

veya

$$\log[M(OH)^-_{n+1}] = \log K - 14 + pH \quad (4.9)$$



denklemleri gereği ortamın pH'ına bağlıdır. Denklem 4,4'de ve Denklem 4,9'da görüldüğü gibi çözündürme, ortamın pH değerinin artışı ile; metal katyon oluşturarak çözünen oksit ve hidroksitlerin çözünürlüğü artmaktadır.

#### 4.2.5. Katyon değiştirerek çözündürme

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 suda çözünmeyen bileşiği haline dönüştürülmesi sağlanır. Bu leaching prosesinde yaygın olarak alkali metal karbonatları ve sülfatları kullanılır. Schelite mineralinin sodyum karbonatla çözündürülmesi, bu tür proseslere güzel bir örnektir.



$$K = \frac{[\text{WO}_4^{-2}]}{[\text{CO}_3^{-2}]} \quad (4.11)$$

Reaksiyonun denge sabiti, Denklem 4,10 reaksiyonunun Gibbs Serbest Enerjisi değişiminden yararlanarak hesaplanabilir.

#### 4.2.6. Kompleks iyon oluşturarak çözündürme

Metallerin kompleks halindeki iyonlarının diğer bileşiklerinin çözünürlüklerinden daha fazla olmasından yararlanır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir kompleksleştirici çözelti ile çözündürülür. Kompleksleştirici olarak klorür, siyanür, rodanür,

tiyasülfat, karbonat, amonyak ve suda çok çözünen bazı organik maddeler kullanılır. Çözünen metal miktarı kompleksleştirici derişimine ve kompleksin ayrışma sabitine bağlıdır.

#### 4.2.7. Yükseltgeme ve indirgeme ile çözündürme

Metal bileşiklerinin çözünlüğünün, metalin yükseltgeme basamağına bağlı olarak değışmesinden yararlanır. Doğal mineraldeki metal, bileşen, uygun bir indirgen veya yükseltgen madde ile ortamda daha fazla çözünen yükseltgeme basamağına indirgenir veya yükseltgenir. İndirgenme veya yükseltgenme reaksiyonunu takiben çözüme olayı gerçekleşir. Metalin çözümlenmesi indirgen ve yükseltgen maddenin potansiyeline ve derişimine bağlıdır.

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

#### 4.2.8. Bakteriyel çözücüler

Bazı cevherlerin leaching'inde "Thiobacillus Ferrooxidans" diye bilinen organizmanın demirli ve kükürtlü bileşikleri yükseltgemesinden yararlanır. 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.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, Şaphane Bölgesi Alünitleri ile KCl arasında oluşturulan stokiometrik karışımların 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900°C'lerdeki termal bozunma reaksiyonları ve 500, 600, 650, 700, 750, 800, 900°C'lerde kalsine edilen alünitin KCl, NaCl ve KF çözeltilerindeki çözünürlükleri araştırılmıştır. Ayrıca, 5,0000 g alünit ile değişik miktarlardaki KCl ve KCl+NaCl'den oluşturulan karışımların sadece 700°C'de termal bozunma reaksiyonları araştırılmıştır. Böylece tuz miktarına bağlı olarak reaksiyon verimi belirlenmiştir.

Karışımların termal bozunma ürünleri sıcak ( $100\pm 5^\circ\text{C}$ ) suda çözülerek, oluşan  $\text{K}_2\text{SO}_4$  suya çekilmiş, geride katı halde  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$  karışımı kazanılmıştır. Böylece, alünit yapısındaki sülfat iyonlarının, potasyum sülfat halinde yapıdan uzaklaştırılmasında, termal bozunma sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.

Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alünit sıcakta ( $100\pm 5^\circ\text{C}$ ) 0,1; 0,2; 0,3 M KCl, NaCl ve KF çözeltilerinde çözülerek, oluşan  $\text{K}_2\text{SO}_4$  suya çekilmiştir. Böylece alünit yapısındaki sülfat iyonlarının, potasyum veya sodyum sülfat halinde yapıdan uzaklaştırılmasında, termal bozunma sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.

Yapılan bütün çalışmalarda reaksiyon verimleri gravimetrik yöntemle, sülfat tayini yapılarak belirlenmiştir.

### 5.1. Alünit Cevherinin Temini Ve Çalışmalar İçin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan alünit cevheri, DOSTEL Alüminyum Sülfat A.Ş.'nin Şaphane'deki fabrikasının kalsinasyon fırını girişinden alınmıştır.

Fırın girişi -20,000 mm tane boyutundaki cevher, sırasıyla çeneli kırıcı ve bilyalı değirmenlerde -0,149 mm (100 mesh) tane boyutuna düşürülmüştür. Çalışmalarda -0,149 mm tane boyutundaki cevher kullanılmıştır.

### 5.2. Alünit Cevherinin Kimyasal Analizi

-0,149 mm tane boyutundaki cevherden alınan kantitatif üç tartım su buharı çıkışına imkan veren, çalışma sıcaklığında sabit tartıma getirilmiş kapaklı üç porselen krozede, 650°C'de sabit tartıma ulaşıncaya kadar (5 st süreyle) ısıtılmıştır. Nümuneler istenilen sıcaklıkta kalsine edildikten sonra bir desikatörde soğutulup tartılarak meydana gelen ağırlık azalması yapı suyu olarak tesbit edilmiştir.

Karbonat eritişiyile çözüdür hale getirilen analiz nümunesi çözeltileri, bir balon jodede 250 ml'ye tamamlanıp bu ana çözeltiden alınan fraksiyonlarda gravimetrik yöntemle SO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> tayinleri yapılmıştır. Ana çözeltiden 20, 40, 60, 80, 100 ppm'lik çözeltiler hazırlanarak alev fotometresinde emisyon değerleri okunup K<sub>2</sub>O yüzdesi bulunmuştur.

### 5.3. Çalışmalarda Kullanılan Kalsine Alünit Örneklerinin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan kalsine alünit örneklerini hazırlamak için bir porselen kapsüle yaklaşık 50-60 g, kalsinasyon sıcaklığındaki ağırlık azalmasını belirlemek için de sabit tartımdaki kapaklı porselen krozelere 2,0000-3,0000 g arası bilinen tartımda alünit konulmuş ve sırasıyla 500, 600, 650, 700, 750, 800, 900°C'lerde fırın kalsinasyon sıcaklığına ulaştıktan sonra, 1 st süreyle kalsine edilerek ağırlık azalmaları belirlenmiştir. Porselen kapsül içinde kalsine edilen örnekler, deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

### 5.4. Alünit-KCl Karışımının Termal Bozunması

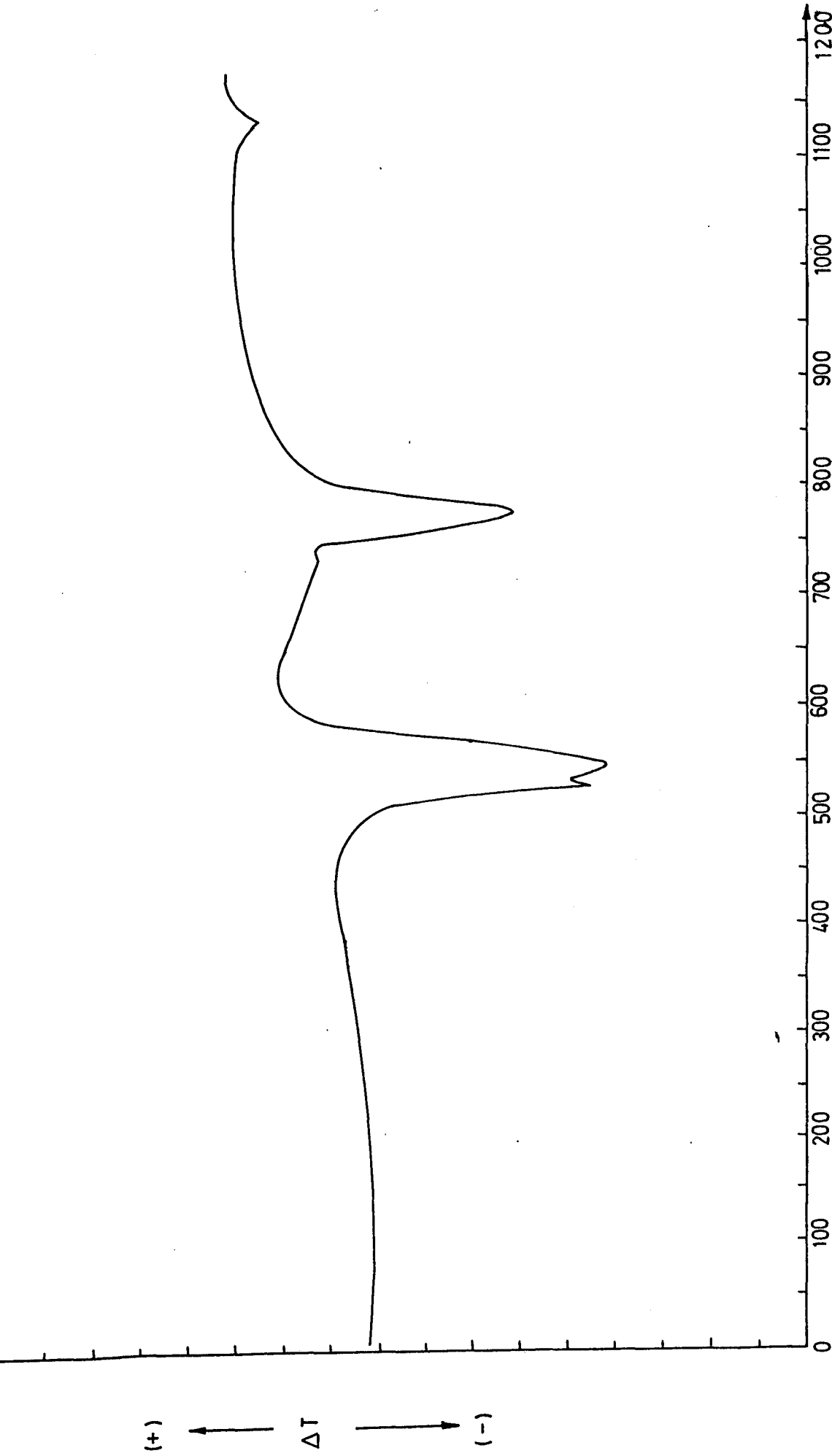
5,0000 g alünit, 2,0000 g KCl karıştırılarak hazırlanan karışım,



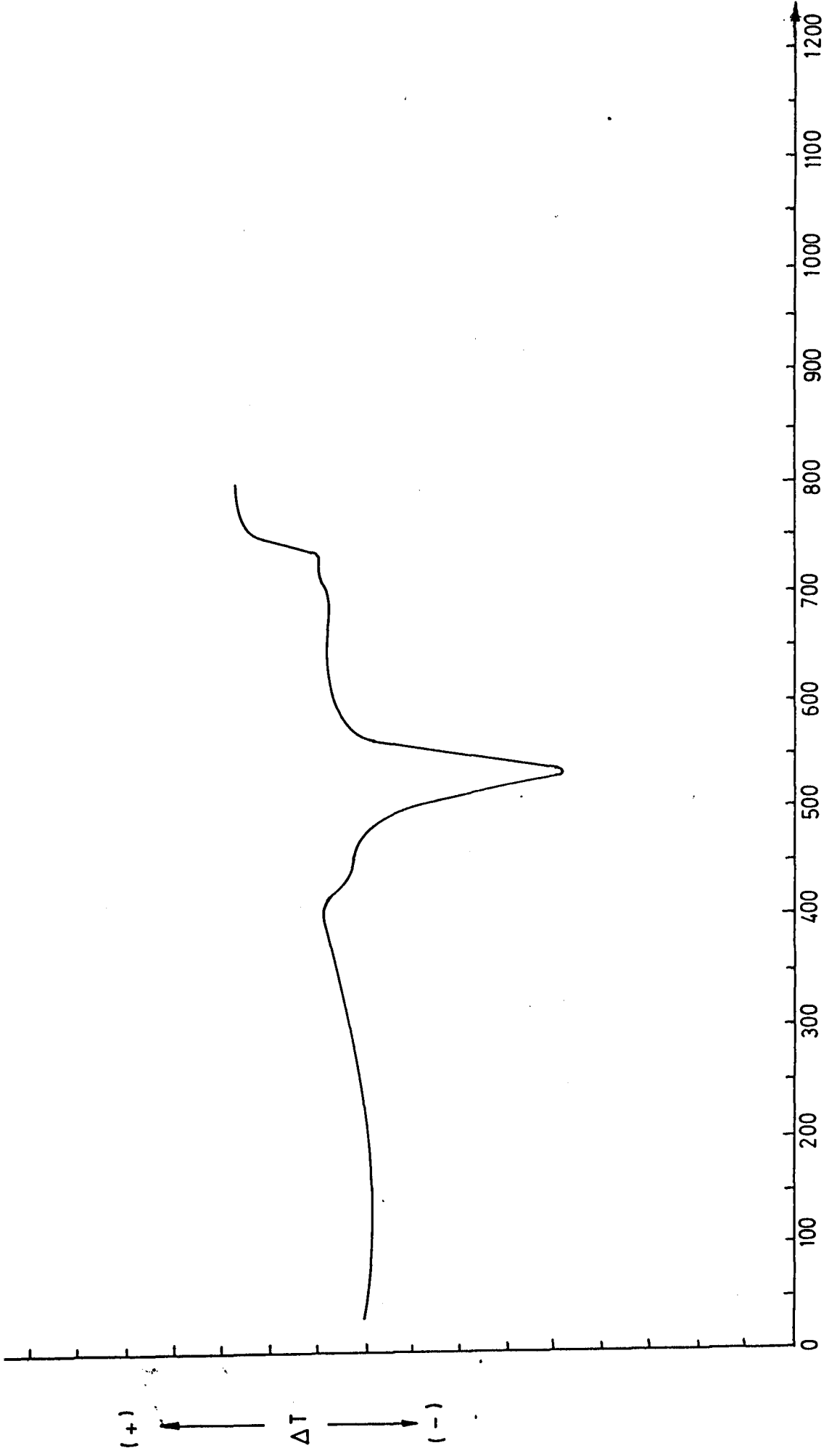
reaksiyonu gereğince 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900°C'lerde termal bozunmaya uğratılmıştır. Bozunma sıcaklığına bağlı olarak, değişik reaksiyon verimlerinde HCl ve H<sub>2</sub>O gaz fazında uzaklaşırken, cevher yapısındaki sülfat potasyum sülfat haline geçmektedir.

Alünit-KCl karışımlarının termal bozunmasında cevher yapısındaki sülfatın, potasyum sülfat haline geçtiği DTA eğrileri ile doğrulanmaktadır. Nitekim 730-850°C'ler arasında, cevher yapısında bulunan alüminyum sülfatın bozunmasına ait endotermik pik, söz konusu sıcaklıklar arasında tamamen ortadan kalkmaktadır (Şekil 5,1; 5,2).

Alünit-KCl karışımlarında 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900°C'lerdeki termal bozunma reaksiyonlarında, alünit yapısındaki bütün sülfatın, potasyum sülfat haline geçtiği, termal bozunma ürünlerinin suda çözündürülmesi ile ele geçen çözeltideki sülfat miktarlarının tayinleri ile de doğrulanmıştır.

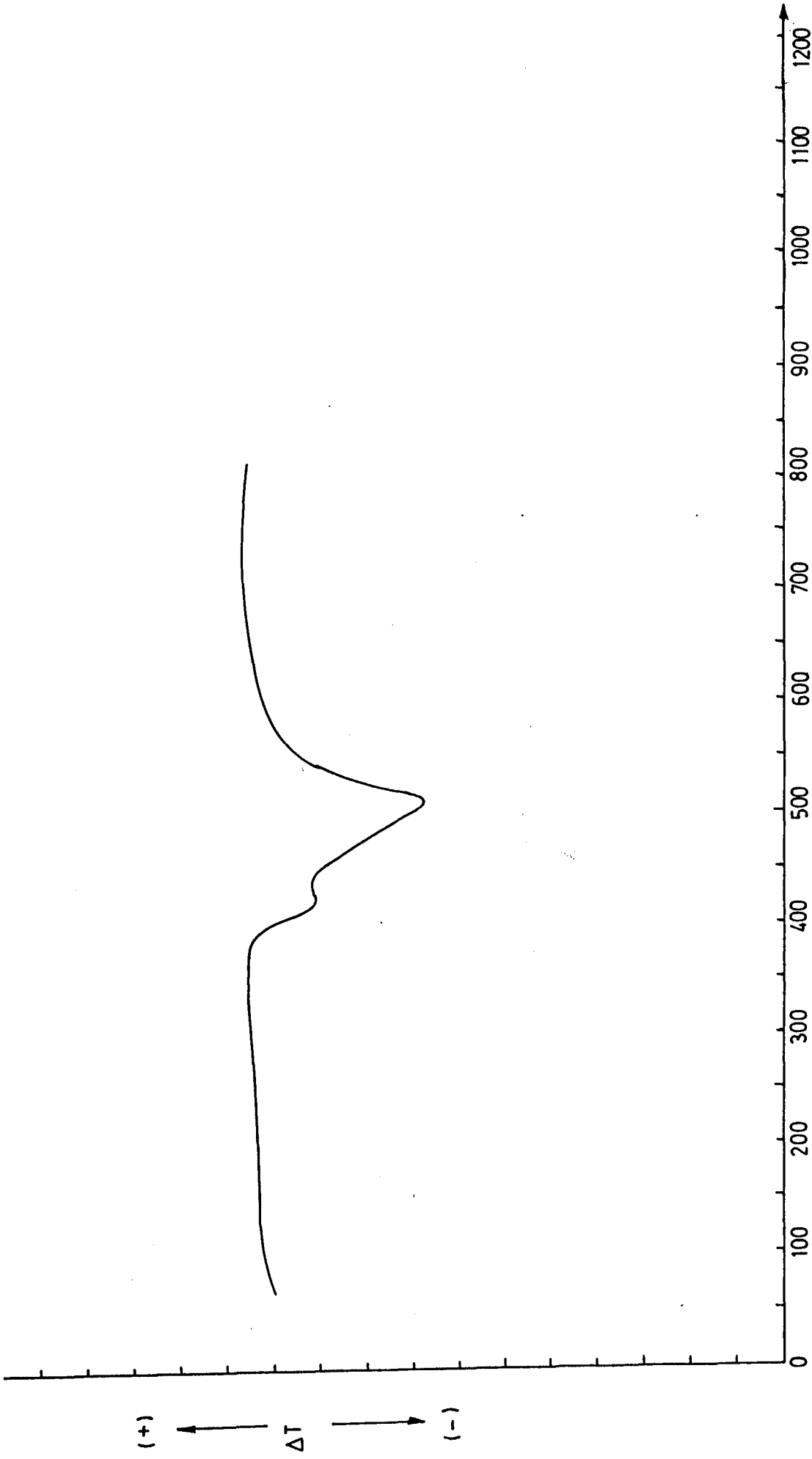


Şekil 5.1 Şaphane Bölgesi Alünitleri'nin DTA eğrisi.

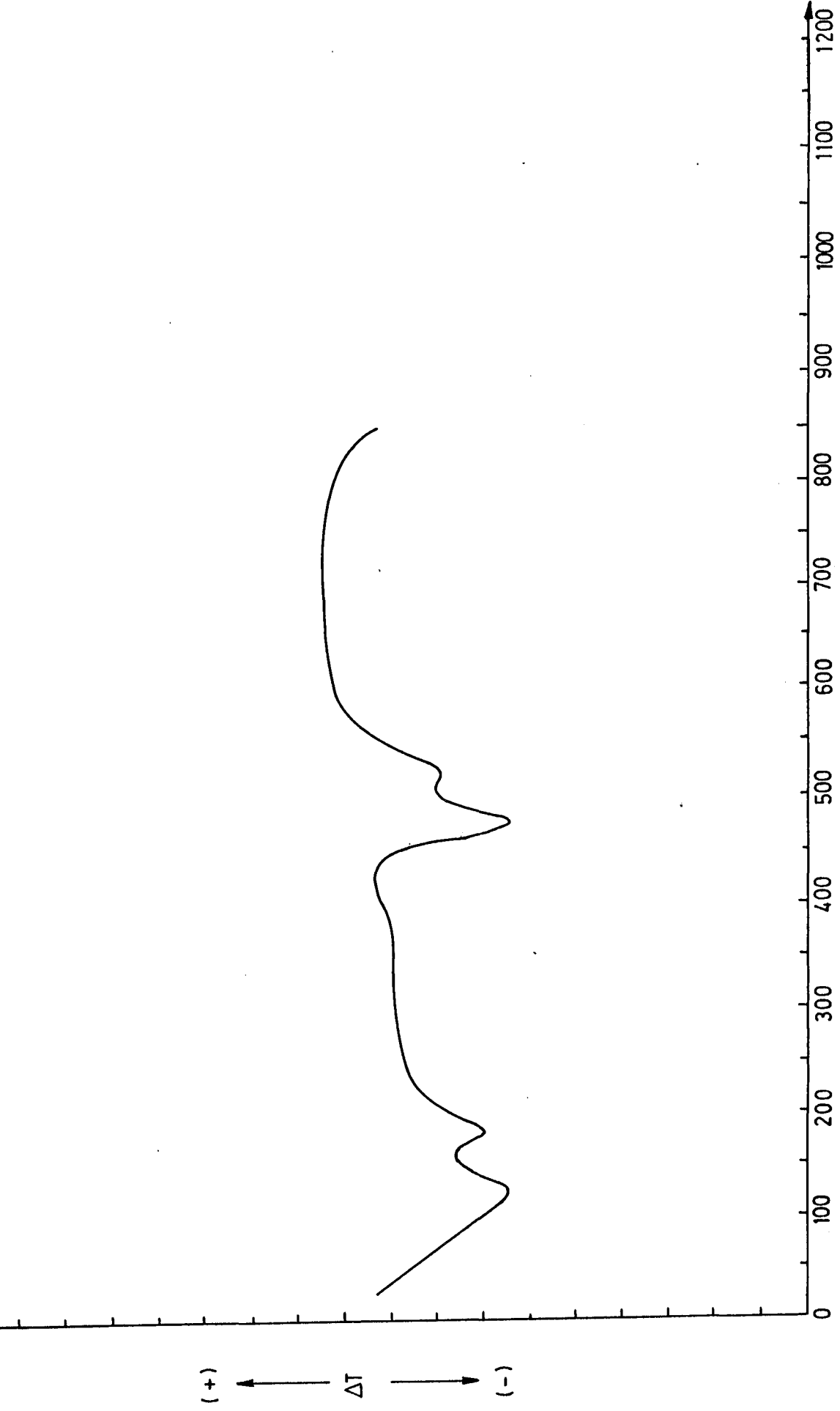


Şekil 5.2 Alümit-KCl karışımlarının DTA eğrisi.





Şekil 5.3 Alümit-NaCl karışımının DTA eğrisi.



Şekil 5.4 Alünit-KF karışımlarının DTA eğrisi.

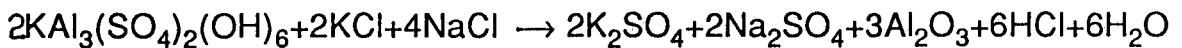
### 5.5. Alünit-KCl Karışımlarının Termal Bozunma Ürünlerinin Sudaki Çözünürlükleri

5,0000 g alünit ile 1,0000-3,0000 g arasında KCl içeren karışımlar 700°C'de 1 st süre ile termal bozunmaya uğratılmıştır. Ele geçen bozunma ürünlerinin suda çözündürülmesi ile, süzültüde sülfat tayini yapılarak reaksiyon verimleri belirlenmiştir. Alünit-KCl karışımlarında 5,0000 g alünit için 2,0000 g KCl kullanılması halinde termal bozunma reaksiyonlarında optimum verime (%74,79) ulaşıldığından, çalışmalarda kullanılacak alünit-KCl karışımlarının hazırlanmasında bu oran, 5/2, sağlanmıştır.

5,0000 g alünit ile 2,0000 g KCl'ürün karıştırılması ile hazırlanan karışımlar 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900°C'lerde termal bozunmaya uğratılmış ve ele geçen ürünlerin suda çözülmesiyle elde edilen çözeltiden sülfat tayinleri yapılmıştır. Böylece , alünit-KCl karışımının termal bozunma verimine reaksiyon sıcaklığının etkisi belirlenmiştir.

### 5.6. Alünit-KCl+NaCl Karışımlarının Termal Bozunması

5,0000 g alünit ile KCl+NaCl karışım oranları 1,5000-0,5000 g, 1,0000-1,0000 g, 0,5000-1,5000 g ve 0,0000-2,0000 g olan tuz karışımlarından oluşan alünit-tuz karışımı sadece 700°C (alünit-tuz karışımlarında maksimum verimin elde edildiği sıcaklık)'de,



reaksiyonu gereğince termal bozunmaya uğratılmıştır.

Termal bozunma ürünlerinin suda çözündürülmesi ile elde

edilen çözeltilerde sülfat tayinleri yapılarak alünit, KCl+NaCl karışım oranının reaksiyon verimine etkisi belirlenmiştir.

### 5.7. Kalsine Alünitin Tuz Çözeltilerindeki Çözünürlüğü

Çalışmalarda kullanılan stok alünit nümunesinden (-0,149 mm) alınan 2,0000-3,0000 g arasında kantitatif tartımlar 500, 600, 650, 700, 750, 800 ve 900°C sıcaklıklarda 1 st süre ile termal bozunmaya uğratılmıştır. Bu suretle elde edilen kalsine alünit örnekleri 100'er ml 0,1; 0,2 ve 0,3 M KCl, NaCl ve KF çözeltilerinde, bir geri soğutucu altında, ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcıda, sıcakta ( $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ ), sabit karıştırma hızında 1 st süre ile çözülmüştür. Ele geçen karışımın mavi band süzgeç kağıdından süzülmesi ile elde edilen çözeltilerde sülfat tayinleri yapılmıştır.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda kalsinasyon sıcaklığının, tuz türünün ve tuz derişiminin cevher çözündürme verimine etkileri belirlenmiştir.

## 6. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar "Genel Sonuçlar", sonuçların yorumu ve tartışması da " Tartışma" alt başlıkları altında verilmiştir.

### 6.1. Genel Sonuçlar

Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde verilmiştir.

#### 6.1.1. Alünit cevherinin kimyasal bileşimi

Analiz yöntemi 5.2'de açıklanan alünit cevherin kimyasal bileşimine ait sonuçlar Çizelge 6,1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Çalışmalarda kullanılan Şaphane Alünitinin kimyasal bileşimi

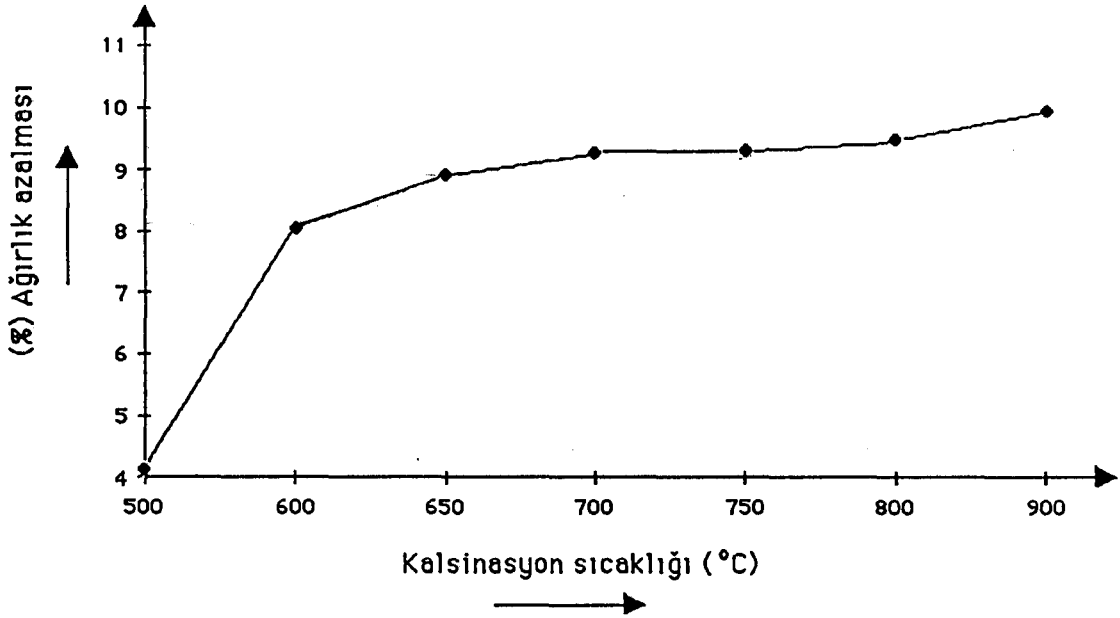
Bileşen	Ağırlıkça Bileşim (%)	%50 SiO <sub>2</sub> içeren Alünitin teorik Ağırlıkça Bileşimi (%)
H <sub>2</sub> O	8,39	6,52
SiO <sub>2</sub>	50,29	50,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,00	18,47
SO <sub>3</sub>	19,18	19,32
K <sub>2</sub> O	4,14	5,59

### 6.1.2. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak Şaphane Alüiniti'nin ağırlık azalması

Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak, Şaphane Alüiniti'nde meydana gelen ağırlık azalmaları Çizelge 6,2 ve Şekil 6,1'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Çalışmalarda kullanılan Şaphane Alüiniti'nin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak ağırlık azalmaları

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Ağırlık Azalması (%)
500	4,14
600	8,06
650	8,91
700	9,28
750	9,29
800	9,46
900	9,93



Şekil 6.1 Şaphane Alümit Cevheri'nin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak ağırlık azalması.

### 6.1.3. Kalsinasyon sıcaklığının çözünürlüğüne etkisi sonuçları

Bu bölümde, kalsine alümitin suda, KCl, NaCl ve KF çözeltilerindeki çözünürlük sonuçları ile alümit-KCl, alümit-NaCl ve alümit-KF karışımlarının termal bozunma ürünlerinin sudaki çözünürlük sonuçları çizelge ve şekiller halinde verilmiştir.

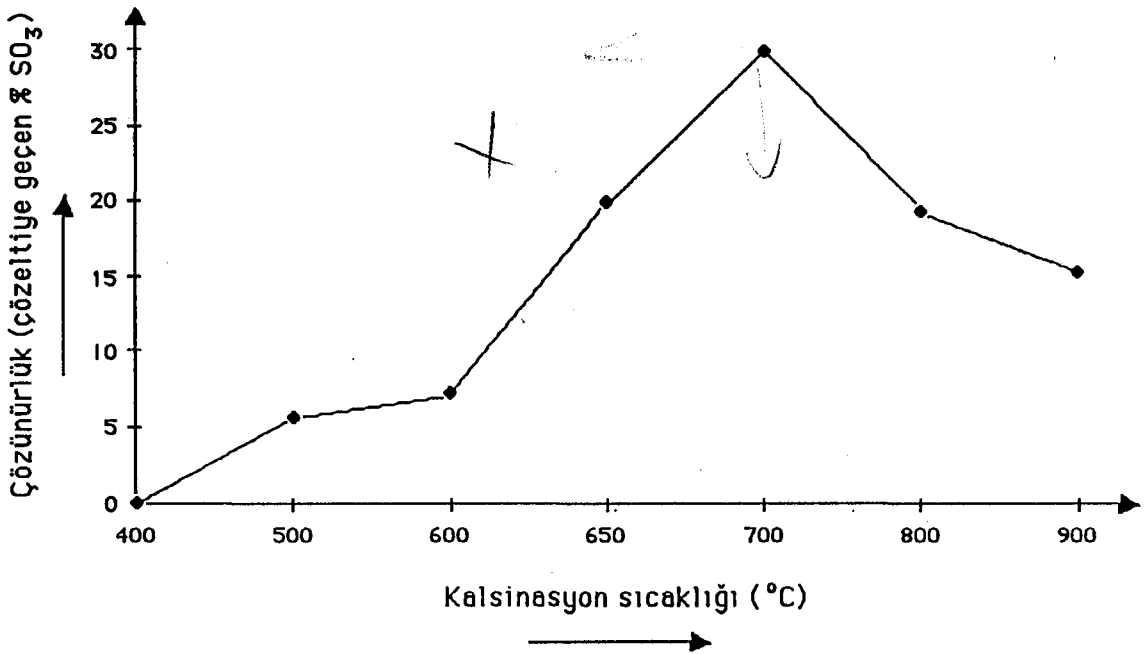
#### 6.1.3.1. Kalsine Şaphane Alümiti'nin sudaki çözünürlük sonuçları

DeneySEL çalışmalarda elde edilen sonuçların, kalsine Şaphane Alümiti'nin sudaki çözünürlük sonuçları ile karşılaştırılabilmesi için, daha önce Şaphane Alümiti ile yapılan sudaki çözünürlük çalışmaları sonuçları Çizelge 6,3 ve Şekil 6,2'de verilmiştir (Öztürk vd., 1989).

Çizelge 6.3. Şaphane Alünit Cevheri'nin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak sudaki çözünürlüğü

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Çözeltiye Geçen SO <sub>3</sub> miktarı (%)
400	—
500	5,58
600	7,16
650	19,86
700	29,99
800	19,26
900	15,42

Soru Şekil 6(2 3 4) de 700°C den sonra S ↓ ?



Şekil 6.2 Şaphane Alünit Cevheri'nin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak sudaki çözünürlük eğrisi.

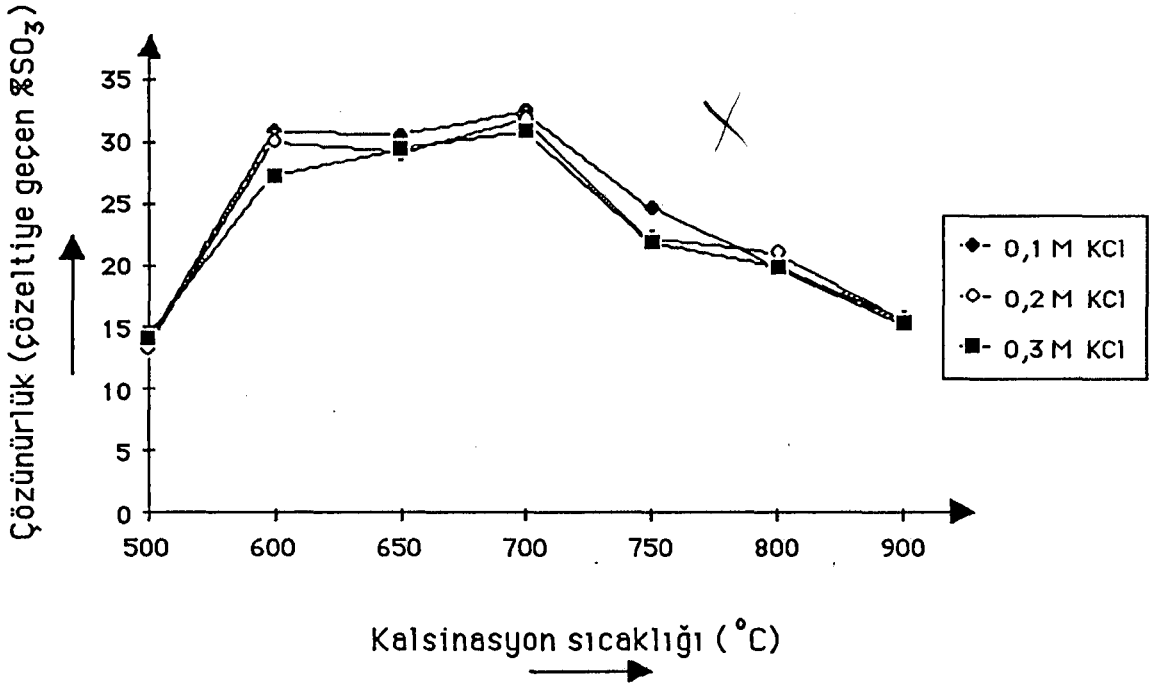


6.1.3.2. Kalsine Şaphane Alünitinin KCl çözeltilerindeki çözünürlük sonuçları

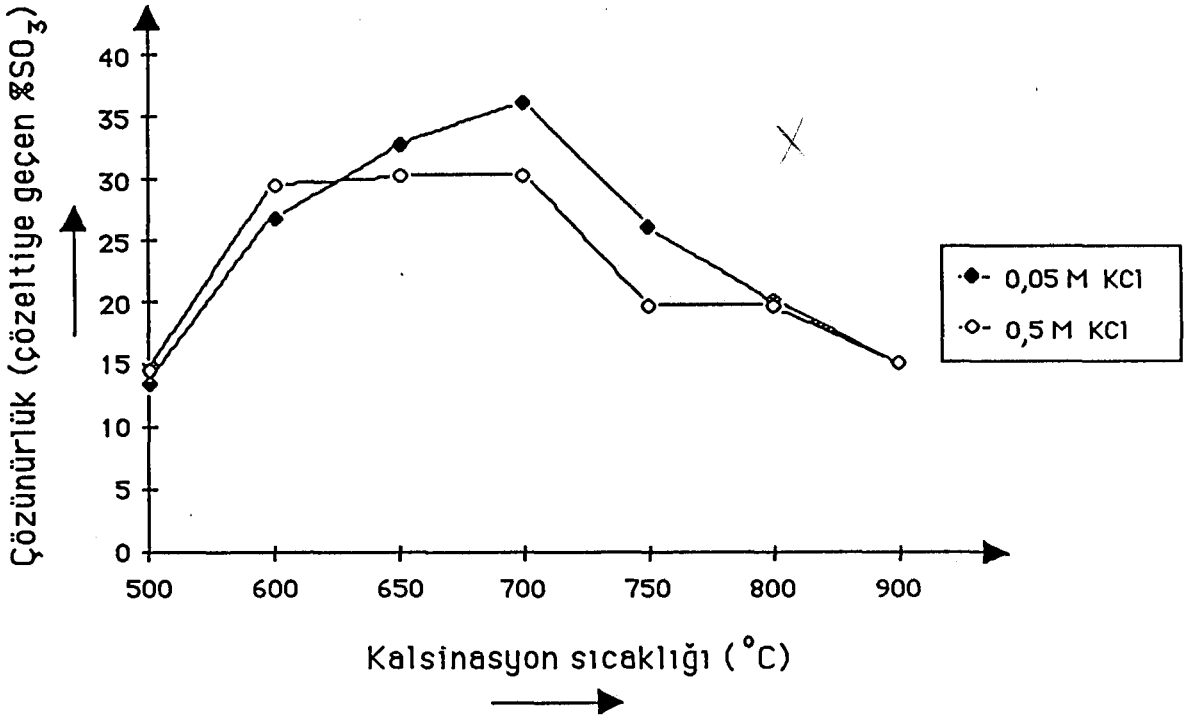
Kalsine alünit nünunelerinin KCl çözeltilerinde sıcakta ( $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ ), tuz çözeltisi derişimine ve kalsinasyon sıcaklığına bağılı olarak çözünürlükleri Çizelge 6,4; Şekil 6,3 ve 6,4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4. Çalışmalarda kullanılan Şaphane Alünitinin sıcakta kalsinasyon sıcaklığı ve KCl çözeltisinin derişimine bağılı olarak çözünürlükleri

Kalsinasyon Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	Çözünürlük (cevherden çözeltiliye geçen $\% \text{SO}_3$ )				
	0,05 M	0,1 M	0,2 M	0,3 M	0,5 M
500	13,49	13,89	13,46	14,22	14,56
600	26,89	30,83	29,97	27,33	29,56
650	32,85	30,50	29,13	29,50	30,38
700	36,22	32,40	31,86	30,88	30,44
750	26,11	24,67	22,16	21,78	19,77
800	20,15	19,76	20,94	19,87	19,65
900	15,09	15,34	15,72	15,49	15,14



Şekil 6.3 Kalsine alüminin 0,1; 0,2 ve 0,3 M KCl çözeltilerinde kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözünürlük eğrileri.



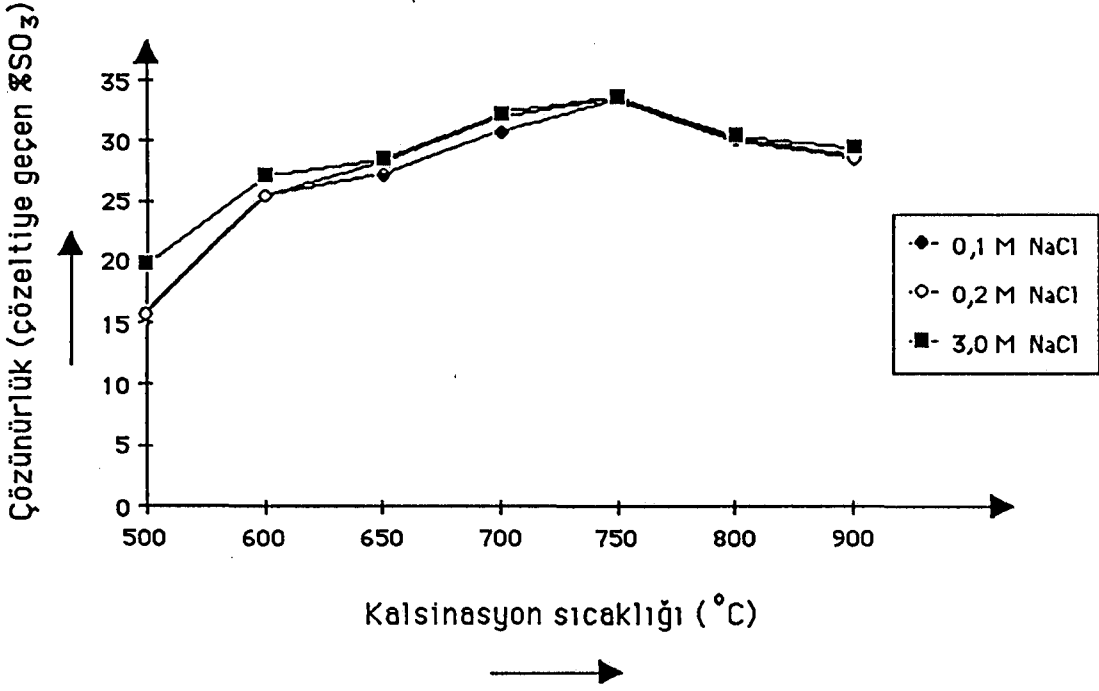
Şekil 6.4 Kalsine alüminin 0,05 ve 0,5 M KCl çözeltilerinde kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözünürlük eğrileri.

### 6.1.3.3. Kalsine Şaphane Alüni'ti'nin NaCl çözeltilerinde çözünürlük sonuçları

Kalsine alünit nümunelerinin NaCl çözeltilerinde sıcakta ( $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ ), tuz çözeltisi derişimine ve kalsinasyon sıcaklığına bağı olarak çözünürlükleri Çizelge 6,5; Şekil 6,5'de verilmiştir.

Çizelge 6.5. Kalsine alünitin değışik derişimlerdeki NaCl çözeltilerindeki çözünürlüğü

Kalsinasyon Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	Çözünürlük (cevherden çözeltiliye geçen % $\text{SO}_3$ )		
	0,1 M	0,2 M	0,3 M
500	15,82	15,83	19,85
600	25,45	25,52	27,14
650	27,24	28,29	28,53
700	30,82	32,09	32,39
750	33,46	33,68	33,72
800	30,09	30,21	30,54
900	28,60	28,65	29,50



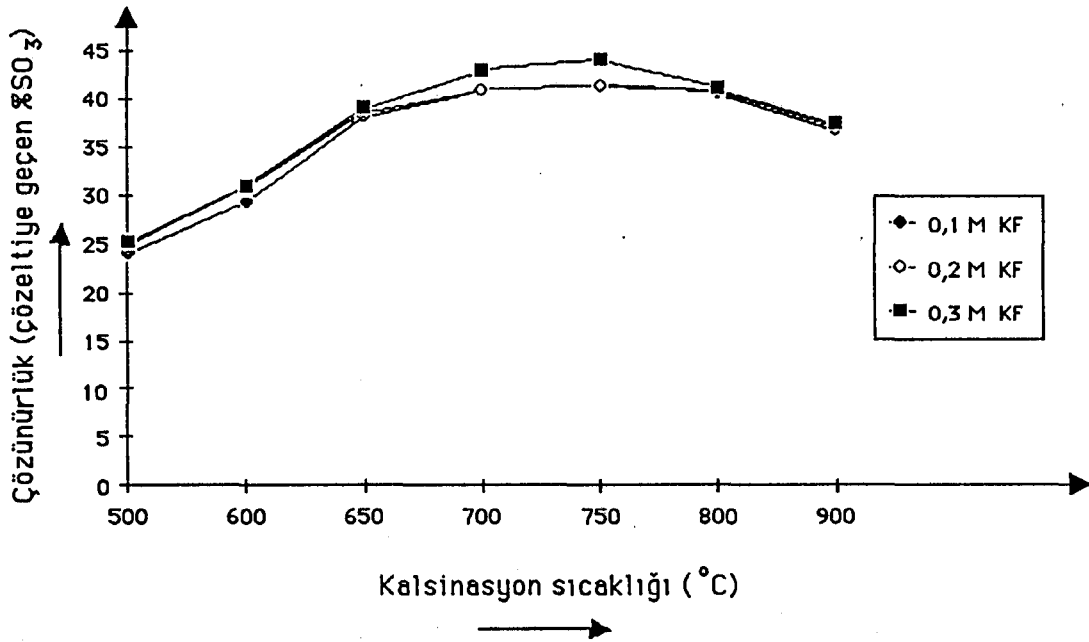
Şekil 6.5 Kalsine alünitin çözünürlüğüne NaCl derişimi ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi,

#### 6.1.3.4. Kalsine Şaphane Alünitini'nin KF çözeltilerindeki çözünürlük sonuçları

Kalsine alünit nünunelerinin KF çözeltilerinde sıcakta ( $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ ), tuz çözeltisi derişimine ve kalsinasyon sıcaklığına bağılı olarak çözünürlükleri Çizelge 6,6; Şekil 6,6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6. Çalışmalarda kullanılan Şaphane Alüni'tinin sıcakta, kalsinasyon sıcaklığı ve KF çözeltisinin derişimine bağı olarak çözünürlükleri

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Çözünürlük (cevherden çözeltiliye geçen %SO <sub>3</sub> )		
	0,1 M	0,2 M	0,3 M
500	24,05	24,82	25,21
600	29,30	30,81	31,02
650	38,20	38,63	39,07
700	40,98	40,99	43,09
750	41,31	41,43	44,05
800	40,75	40,70	41,17
900	36,98	36,79	37,43



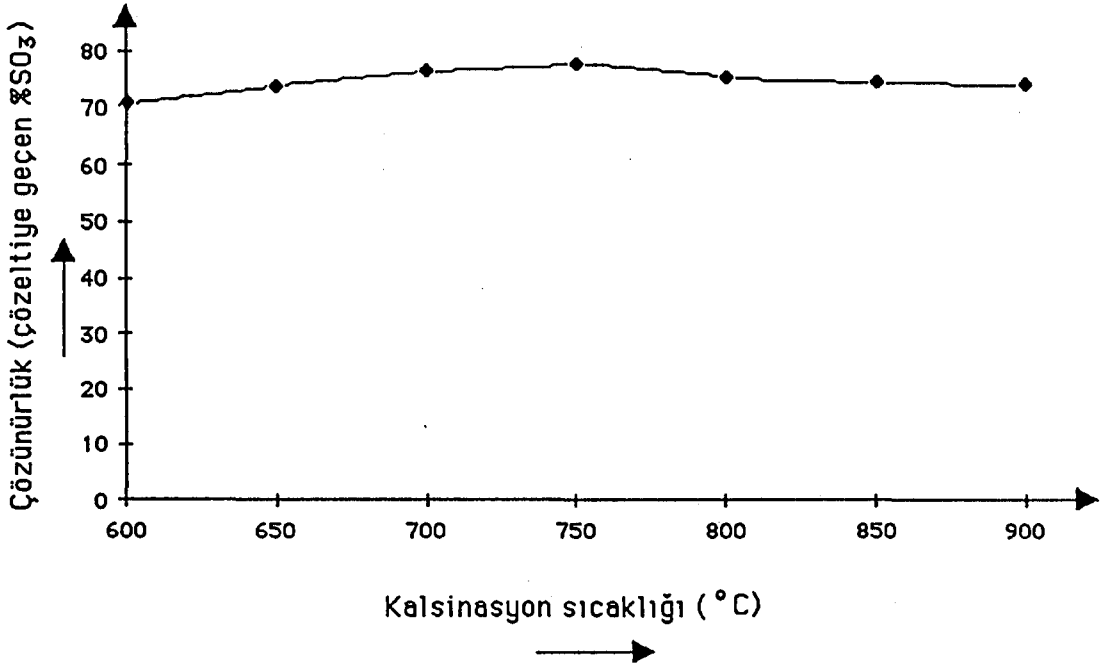
Şekil 6.6 Kalsine alüni'tin çözünürlüğüne KF derişimi ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi.

6.1.3.5. Alünit-KCl karışımlarını termal bozunma ürünlerinin sudaki çözünürlük sonuçları

Değişik sıcaklıklarda termal bozunmaya uğratılmış alünit-KCl karışımlarının sıcak sudaki çözünürlük sonuçları Çizelge 6,7 ve Şekil 6,7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7. Alünit-KCl karışımlarının termal bozunmasına kalsinasyon sıcaklığının etkisi

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Çözeltiye Geçen SO <sub>3</sub> (%)
600	70,64
650	73,72
700	76,37
750	77,70
800	75,24
850	74,35
900	73,85



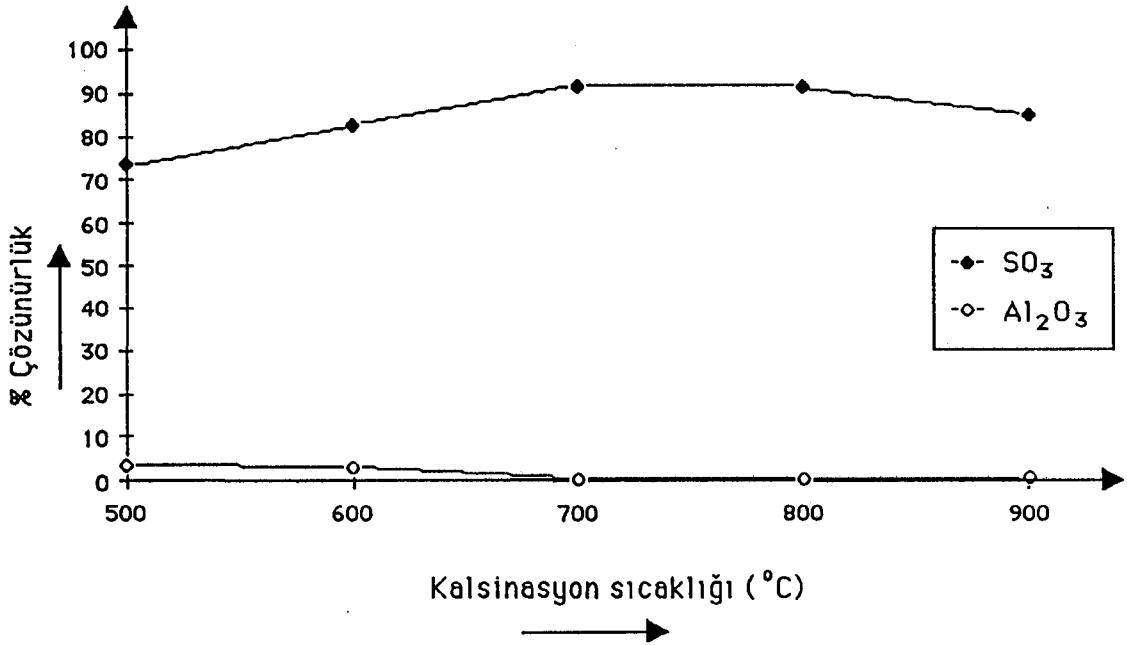
Şekil 6.7 Alünit-KCl karışımlarının termal bozunmasına kalsinasyon sıcaklığının etkisi.

#### 6.1.3.6. Alünit-NaCl karışımlarının termal bozunma ürünlerinin sudaki çözünürlük sonuçları

Değişik sıcaklıklarda termal bozunmaya uğratılmış alünit-NaCl karışımlarının sıcak sudaki çözünürlük sonuçları Çizelge 6,8 ve Şekil 6,8'de verilmiştir.

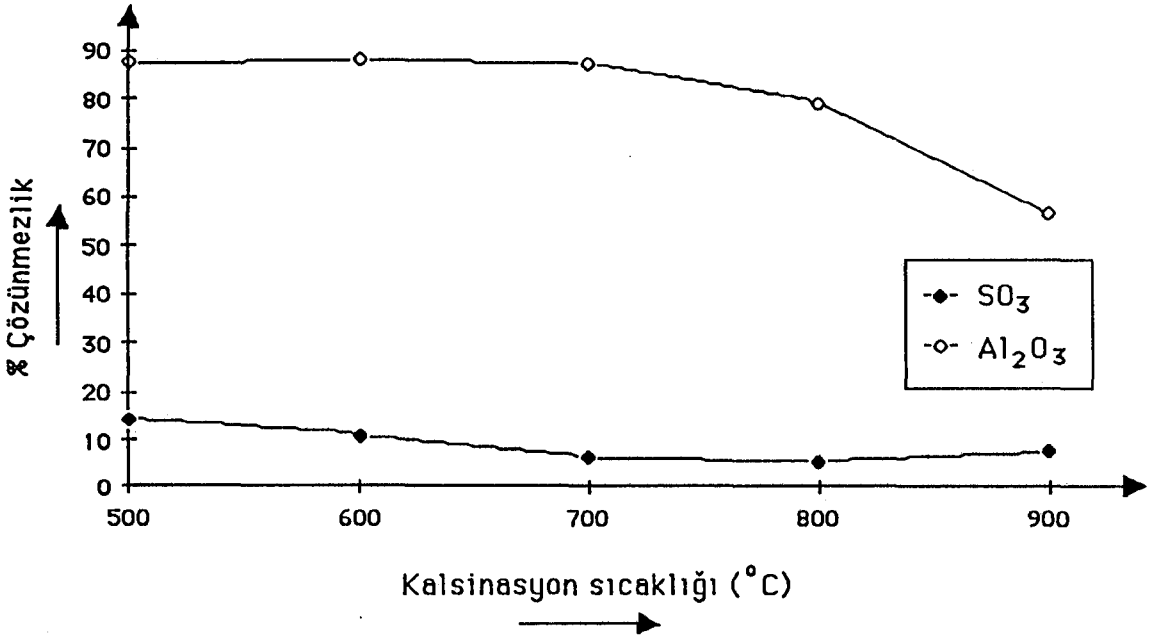
Çizelge 6.8. Alünit-NaCl karışımlarının termal bozunmasına kalsinasyon sıcaklığının etkisi (Genç, 1989)

Sıcaklık (°C)	Çözeltiye geçen		Kalıntıda	
	% SO <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
500	73,50	3,80	14,20	87,50
600	82,80	3,24	10,82	88,00
700	92,00	0,38	6,20	87,20
800	91,70	0,38	5,50	78,90
900	85,60	0,63	7,90	56,80



Şekil 6.8.a Alünit-NaCl karışımlarının termal bozunma ürünlerinin, kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak sudaki çözünürlükleri.





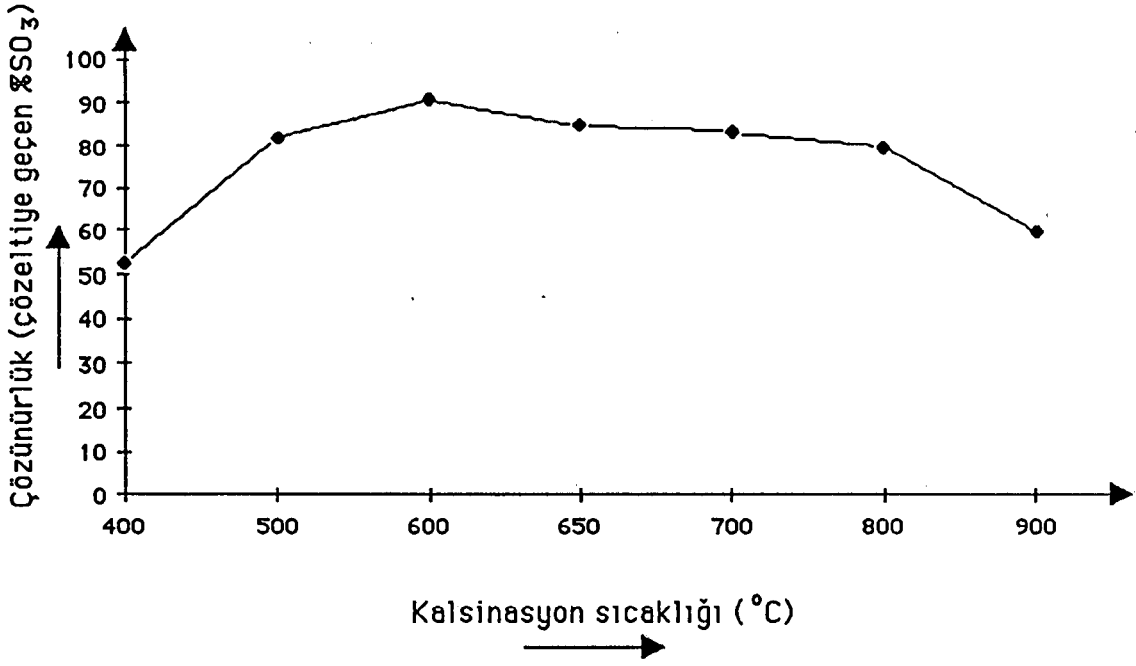
Şekil 6.8.b Alünit-NaCl karışımlarının termal bozunma ürünlerinin, kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak sudaki çözünmezliği.

6.1.3.7. Alünit KF karışımlarının termal bozunma ürünlerinin sudaki çözünürlük sonuçları (Öztürk vd., 1989).

Değişik sıcaklıklarda termal bozunmaya uğratılmış alünit-KF karışımlarının sıcak sudaki çözünürlük sonuçları Çizelge 6,9 ve Şekil 6,9'da verilmiştir (Öztürk vd., 1989).

Çizelge 6.9. Alünit-KF karışımlarının termal bozunmasına kalsinasyon sıcaklığının etkisi

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



Şekil 6.9 Alünit-KF karışımlarının termal bozunmasına kalsinasyon sıcaklığının etkisi.

## 6.2. Tartışma

Çalışmalarda kullanılan Şaphane Bölgesi Alünitleri'nin yüksek oranda, %50,29  $\text{SiO}_2$  içerdikleri görülmektedir (Çizelge 6,1). Yarı yarıya  $\text{SiO}_2$  içeren bu cevherin alüminyum sülfat üretiminde kullanılması, cevher bileşimindeki  $\text{SiO}_2$ 'in alünitlerle birlikte öğütme, kalsinasyon, asitle çözme ve uygun bir flokülantla çöktürülmesi gibi gereksiz, fakat alüminyum sülfat üretiminde maliyeti artırıcı bir seri işlemlerden geçirilmesini gerektirmektedir. Sonuçta, çöktürme ile ayrılan bu yüksek orandaki  $\text{SiO}_2$ , atık olarak beslenmiş olduğu Şaphane Deresi'nin kirlenmesine ve bu su ile sulama yapan tarım alanlarında problemlere neden olmaktadır.

Alünit cevherinin değerlendirilmesinde, bu sakıncaları ortadan kaldırabilmek için farklı iki yol izlenebilir. Bunlardan birincisi; Şaphane Alünit Cevheri'ne çeşitli zenginleştirme yöntemleri uygulanarak, cevher yapısındaki  $\text{SiO}_2$  uzaklaştırılması ve bu suretle elde edilen konsantre alünitin alüminyum sülfat üretiminde kullanılmasıdır. Bu konu bizim çalışmalarımızın dışında, ayrı bir tez konusu olabilecek bir çalışmadır. İkincisi ise; alünit ile çeşitli tuzların stokiometrik karışımlarının termal bozundurulmasıdır ki, bozunma ürünleri olarak alkali metal sülfat tuzu ve  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  karışımı elde edilmektedir. Bu ikinci metod, yapmış olduğumuz çalışmanın esasını teşkil etmektedir. Alünitlerle karıştırılan tuzun potasyum tuzu olması halinde, gübre olarak kullanılan  $\text{K}_2\text{SO}_4$  elde edilebilmektedir. Yaklaşık %30  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve %65-70  $\text{SiO}_2$  içeren karışım ise; seramik hammaddesi olarak, bölge seramik endüstrisinde önemli kullanım alanları bulabilir.

Çalışmalarda KCl, NaCl ve KF tuzlarının Şaphane Alünitleri ile oluşturmuş oldukları çeşitli stokiometrik karışımlardan optimum verimle termal bozunma ürünlerinin elde edildiği koşullar, daha önceden yapılan bazı çalışmalardan da yararlanılarak ortaya →

→ oluşturmuş oldukları çeşitli stokiometrik karışımlardan optimum verimle termal bozunma ürünlerinin elde edildiği koşullar, daha önceden yapılan bazı çalışmalardan da yararlanılarak ortaya konmuştur. Ayrıca, değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alünitin KCl, NaCl ve KF çözeltilerindeki çözünürlükleri belirlenerek, alünit-tuz karışımlarının mı, yoksa kalsine alünitin tuz çözeltilerinde çözülmesinin mi daha yararlı olacağı belirlenmeye çalışılmıştır. Aşağıdaki paragraflarda bu çalışmalara ait tartışmalar sırası ile verilmiştir.

Orijinal Şaphane Bölgesi Alünitini suda çözünürken,  $400^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edilen alünit, kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değişik oranlarda suda çözünmektedir. Maksimum çözünme verimine  $700^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilen örneklerde ulaşılmaktadır. Bu sonuçlar, literatürdeki sonuçlarla uyum içindedir.

Kalsine alünit nünunelerinin değişik derişimlerdeki KCl, NaCl ve KF çözeltilerindeki çözünürlüklerinde, hepsinde genel olan sonuç;  $600^{\circ}\text{C}$ 'nin altında kalsine edilen alünitin çözünürlüğünün az olması,  $600-700^{\circ}\text{C}$ 'lerde maksimum çözünürlüğe ulaşılması ve  $750^{\circ}\text{C}$ 'den itibaren de çözünürlüğün tekrar azalmasıdır. Bu sonuçlar, kalsine alünit ürünlerinin sudaki çözünürlük değerleriyle de bir paralellik arz etmektedir. Ancak, tuz çözeltilerindeki çözünürlük değerleri suya göre daha yüksektir. Maksimum çözünürlükler; suda  $700^{\circ}\text{C}$ 'de %29,30, KCl çözeltisinde  $700^{\circ}\text{C}$ 'de %36,22, NaCl çözeltisinde  $750^{\circ}\text{C}$ 'de %33,72 ve KF çözeltisinde  $750^{\circ}\text{C}$ 'de %44,05'dir. KF çözeltilerindeki çözünürlüklerin, KCl ve NaCl çözeltilerindeki çözünürlüklerden biraz daha yüksek olması, florür iyonunun alüminyum katyonu ile kompleks oluşturması ve bu kompleks oluşumunun çözünürlüğü artırmasıyla açıklamak mümkün olabilir.

*kompleks formülü ?*

Tuz çözeltilerinin derişimlerinin çözünürlük üzerindeki etkileri, pek kurallı olmaktadır. Tuz çözeltilerinin derişimlerine bağlı olarak, yüzde çözünürlükler birbirlerine oldukça yakın sonuçlar vermektedir. KCl çözeltilerinde, tuz çözeltisi derişimi arttıkça çözünürlük de artmaktadır.

Alünit-tuz karışımlarının termal bozunma ürünlerinin sudaki çözünürlük sonuçları, kalsine alünitin sudaki ve tuz çözeltilerindeki çözünürlük sonuçları ile bir paralellik arz etmektedir. Şöyle ki; her üç tuz ile hazırlanmış olan karışımlarda maksimum çözünme verimine  $600-750^{\circ}\text{C}$ 'ler arasında ulaşılmış,  $750^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise çözünürlük değerleri azalmıştır. *NEDEM?*

Maksimum çözünürlük değerleri; alünit-KCl karışımlarında  $750^{\circ}\text{C}$ 'de %77,70, alünit-NaCl karışımlarında  $700^{\circ}\text{C}$ 'de %91,70 ve alünit-KF karışımlarında  $600^{\circ}\text{C}$ 'de %91,00'dir.

Dikkati çeken diğer önemli bir sonuç da; alünit-tuz karışımlarının termal bozunma ürünlerinin çözünürlük sonuçlarının, kalsine alünitin tuz çözeltilerindeki çözünürlük sonuçlarından çok yüksek olmasıdır. Bu sonuç, alünit-tuz karışımlarının yüksek sıcaklıkta, katı fazda etkileşmelerinin, kalsine alünitin tuz çözeltileriyle olan etkileşmesinden daha iyi neticeler verdiğini göstermektedir.

Sonuç olarak; alünitin, alünit-tuz karışımlarının etkileşmesiyle alkali metal sülfat tuzu ve  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  karışımı üretiminde, alünit-tuz karışımlarının termal bozundurma yöntemi, kalsine alünitin tuz çözeltilerindeki çözünürlüklerinden daha etkili olmaktadır.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Apaydın, N. ve Erseçen, N., 1981, Türkiye'nin bilinen maden ve mineral kaynakları, Maden Tetkik ve Araştırma Enstitüsü Yayınları, Ankara, 185, 67 s.
- Erdik, E. ve Sarıkaya, Y., 1984, Temel üniversite kimyası, Hacettepe-Taş Kitapçılık Ltd. Şti., Ankara, 1, 455 s.
- 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, 12-17 s.
- Gedikbey, T., 1985, Alünit mineralinden alüminyum sülfat üretimi için optimum koşulların belirlenmesi, Ana.Ü. Müh.Mim.Fak.Der., 2, 1, 119-127 s.
- Genç, S., 1989, Şaphane alünit cevherinin değerlendirilmesi, Yüksek Lisans tezi, Ana.Ü., Müh.Mim.Fak., Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 59 s., (yayımlanmamış).
- Gülensoy, H., 1968, Türk alünitlerinin termogravimetrik ve mikrokalorimetrik metodlarla etüdü ve piroliz ürünlerinin suda ve sülfat asidindeki çözünürlüklerinin tesbiti, MTA Enst.Mec., 71, 93-128 s.
- Gülensoy, H., 1971, Türkiye alünit cevherinin değerlendirme çalışmaları, Proje, Tübitak, MAG-122/A, 71 s.
- Gülensoy, H. ve Şengil, A., 1989, Alünit cevheri, oluşumu ve

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

bulunuşu hakkında, Kimya ve Sanayii Dergisi, 31, 67-83 s.

Gülensoy, H., Şengil, A. ve Teberdar, T., 1989, Alünit cevherinin değerlendirilmesi hakkında, Makale, 12 s., (yayımlanmamış).

Habashi, F., 1970, Principles of extractive metallurgy, Gordon and Breach Science Publishers Ltd., London, 2, 8-19 p.

Kimya Sektör Araştırması, 1980, Şap ve alüminyum sülfat, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası, A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, 24, 85 s.

Lee, C.T., Namgoong, Y. and Yoo, Y.H., 1988, Extraction of aluminum and potassium components from alunite by sulfating with ammonium sulfate, Hwahak Konghok, 26, 3, 295-303 s.

Norton, F.H., 1974, Elements of ceramics, Addison-Wesley Publishing Company, ABD, 311 p.

Özdemir, M., 1990, Alünit cevherinin asidik ortamda leaching'i ve reaksiyon kinetiği, Yüksek Lisans tezi Ana.Ü., Müh.Mim.Fak., Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 70 s., (yayımlanmamış).

Öztürk, S., Çelebi, Z., Gödren, H., 1989, Alünit-potasyum florür karışımının termal bozundurulma ürünleri, Bitirme tezi, Ana.Ü., Müh.Mim.Fak., Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 46 s., (yayımlanmamış).

Şengil, İ.A. ve Gülensoy, H., 1984, Şaphane alünit cevherinden alüminyum sülfat üretimi yapan bir tesis üzerinde incelemeler, Doğa Bilim Dergisi, 8, 2, 158-163 s.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ting, C.W., 1952, Extraction of alümina and potash from Chinese alunite by the K-alunite process, Research Bullatin, 8, 38p.
- 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, 133-244s.
- Yamazaki, J., 1926, Study of the production of pure aluminum in the aluminum industry from insoluble, aluminous materials such as clay or alunite, 2.Soc.Chem.Ind., Japan, 29, 154-160s.