

ASİDİK ORTAMDA
KAOLENDEKİ ALÜMİNYUMUN ÇÖZÜNME
KINETİĞİ

Yusuf SAKAR,

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik
Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd Doç. Dr. M. Rıza ALTIOKKA

Ocak -1993

Yusuf Sakar'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı " Asidik Ortamda Kaolendeki Alüminyumun Çözünme Kinetiği " başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Yrd. Doç. Dr. M.Rıza Altıokka

Üye : Doç. Dr. Oğuz İnel

Üye : Doç.Dr. Halil Çetişli

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..2.6.OCAK.1993.....
gün ve 338.-2.. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada; kalsine edilen kaolin, hidroklorik asit çözeltisinin bilinen derişimlerinde ve sabit sıcaklıkta çözündürülmüş ve çeşitli zaman aralıklarında çözeltiden numuneler alınarak, çözeltiye geçen alüminyum miktarı belirlenmiştir. Çözeltiye geçmiyen alüminyum miktarı zamana karşı grafiğe geçirilerek çözünme eğrileri elde edilmiştir. Bu eğriler, 600 °C de bir saat süre ile kalsine edilen örnekte, alüminyumun %11,8 oktahedral yapıda bulunduğunu; ayrıca çözünmenin birinci mertebeden olduğunu göstermektedir. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen deney verileri Arrhenius eşitliğinde kullanılarak, tetrahedral ve oktahedral alüminyumun çözünmesi için gerekli aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak, sırasıyla 20 ve 24 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

SUMMARY

The calcined kaolin was digested in hydrochloric acid of known concentration and constant temperature. The samples taking from the solution at various periods of time were analysed and the amount of aluminium passed into the solution was determined. Rate of solution curves were obtained by plotting the logarithm of the percent of the residual aluminium against time. From the interpretation of these dissolution curves, it was shown that the tested sample which was calcinated at 600°C for one hour contains 8.8% tetrahedral and 11.8% octahedral aluminium expressed as the oxide and dissolution of each of them is in agreement with the first order reaction kinetic. Repeating the experiments at various temperature and applying the Arrhenius equation the activation energies for the dissolution of tetrahedral and octahedral aluminium were also calculated to be approximately 20 and 24 kcal/mol respectively.

TEŞEKKÜR

Çalışma konumun belirlenmesinde ve çalışmalarım sırasında, yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. M.Rıza Altıokka'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamı, Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Laboratuvarında yapmama izin veren, Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Muzaffer Tuncer'e teşekkürü borç bilirim.

Çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Analitik Kimya Laboratuvar görevlilerine, Sayın Hocamız Doç. Dr. Halil Çetişli'ye ve Sayın Hocamız Doç. Dr. Tefvik Gedikbey'e teşekkür ederim.

Tez yazımında yardımcı olan kardeşlerim Tansel Sakar ve Fatma Sakar'a teşekkür ederim.

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

Yusuf SAKAR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KİL MİNERALLERİ	3
2.1. Silikat Yapıya Göre Killer	3
2.1.1. Ada silikatları ($(SiO_4)^{4-}$ Silikat yapıları)	4
2.1.2. Çift tetrahedral birimi	5
2.1.3. Zincir yapısı	5
2.1.4. Levha yapısı	5
2.1.5. Kafes yapısı	6
2.1.6. Halka yapısı	6
2.2. Kaolen Grubu Killer	8
2.2.1. Kaolenin özellikleri	8
2.2.2. Kaolen grubu killerin yapısı	9
2.3. Kilin Yapısındaki Alümina	13
2.3.1. Fiziksel özellikler	14
2.3.2. Kimyasal özellikler	15
2.4. Killerin Termal Bozunması	15
2.5. Kaolenin Kullanım Alanları	17

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.5.1. Seramik endüstrisi	17
2.5.2. Dökümhaneler	18
2.5.3. Renk giderme	18
2.5.4. Dolgu maddesi	18
2.5.5. Katalizör	19
2.5.6. Çimento ve diğer sahalar	19
2.6. Alüminyum Üretim Prosesleri	19
2.6.1. Alüminyum metalurjisi	20
2.6.2. Elektrolizin mekanizması	21
2.7. Saf Al ₂ O ₃ Elde Edilmesi	22
2.7.1. Soda ile siterleştirme prosesi	22
2.7.2. Bayer yöntemi	23
2.7.3. Asit prosesleri	23
2.7.4. Amonyum sülfat prosesi	24
2.8. Türkiyedeki Kaolen Yatakları	24
3. LEACHING	28
3.1. Ara Kademedeki Katıların Ekstraksiyonu	30
3.2. Ufak Taneli Maddelerin Ekstraksiyonu	30
3.3. Toz Edilmiş Katı Maddelerin Devamlı Ekstraksiyonu	31
3.4. Ekstraksiyon Kuleleri	33
3.4.1. Raflı kuleler	33
3.4.2. Dolgulu kuleler	34
3.4.3. Püskürtmeli kuleler	34
3.5. Leaching Çözücüleri	34
3.5.1. Asidik çözücüler	35

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.5.2. Bazik çözücüler	35
3.5.3. Su	35
3.5.4. Bakteriyel çözücüler	35
3.6. Leaching Prosesini Etkileyen Faktörler	35
4. DENEL BÖLÜM	36
4.1. Materyal ve Metod	36
4.1.1. Kullanılan materyaller	36
4.1.2. Deney metodu	37
4.2. Deney Bulgular	38
4.3. Kinetik Model	44
4.3.1. Asit derişiminin çözüme üzerindeki etki- si	45
4.3.2. Sıcaklığın çözüme üzerindeki etkisi	47
4.4. Sonuç ve Öneriler	49
KAYNAKLAR DİZİNİ	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil

2.1. Silikatlarda görülen zincir yapıları a) Tek zincir, piroksenler b) Çift zincir, anfiboller	7
2.2. Dörtüzlünün oluşturduğu silika levhası	7
2.3. Ayrık silisyum-oksijen grupları Tek dörtüzlü...	7
2.4. a,b silis tabakası üzerine yerleştirilmiş hayali gibbsit tabakası	10
2.5. Kaolin, dikit, nakrit minerallerinin kristal yapıları	11
2.6. Heroult fırını	21
4.1. Deneyde kullanılan kaolenin DTA eğrisi	37
4.2. 60°C sıcaklık ve 4.0 M asit derişimi için çözünme eğrileri	39
4.3. 75°C sıcaklık ve 3.0 M asit derişimi için çözünme eğrileri	40
4.4. 75°C sıcaklık ve 4.0 M asit derişimi için çözünme eğrileri	41
4.5. 90°C sıcaklık ve 1.5 M asit derişimi için çözünme eğrileri	42
4.6. 90°C sıcaklık ve 3.0 M asit derişimi için çözünme eğrileri	43
4.7. 90°C sıcaklık ve 4.0 M asit derişimi için çözünme eğrileri	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

2.1. H. Strunz'un sınıflandırmasına göre silikatlar ...	4
2.2. İdeal kaolenin özellikleri	8
2.3. İdeal kaolenin bileşimi	9
2.4. Bazı elementlerin yarıçapları	13
2.5. Türkiyede kaolen yatakları, kullanım alanları ve rezervleri	26
4.1. Deneyde kullanılan kaolenin kimyasal analizi	36
4.2. 60°C sıcaklık ve 4.0 M asit derişimi için çözünme değerleri	38
4.3. 75°C sıcaklık ve 3.0 M asit derişimi için çözünme değerleri	39
4.4. 75°C sıcaklık ve 4.0 M asit derişimi için çözünme değerleri	40
4.5. 90°C sıcaklık ve 1.5 M asit derişimi için çözünme değerleri	41
4.6. 90°C sıcaklık ve 3.0 M asit derişimi için çözünme değerleri	42
4.7. 90°C sıcaklık ve 4.0 M asit derişimi için çözünme değerleri	43
4.8. Farklı koşullarda çözündürme prosesleri için hız sabitleri	45

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
C_A	Asit derişimi, mol/l
d	Yoğunluk, g/cm ³
k	Reaksiyon hız sabiti, dk ⁻¹
k'	Derişimden bağımsız reaksiyon hız sabiti, l/mol dk
m	Madde miktarı, g
PH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
t	Zaman, dk
T	Sıcaklık, K

Kısaltmalar

cm	Santimetre
A ^o	Angström
DTA	Diferansiyel termik analiz
dk	Dakika
g	Gram
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
M	Molarite
m	Metre
ml	Mililitre
mm	Milimetre

1. GİRİŞ

Alüminyum; periyodik tabloda 3. periyot 3 A grubunda yer alır, atom numarası 13'dür. Yer kabuğunda oksijen ile silisyumdan sonra üçüncü gelen bir metaldir. Eğer yalnızca madenler göz önünde tutulursa, alüminyum birinci sırayı işgal eder.

Alüminyum tabiatta başlıca şu şekillerde bulunur:

- a) Silikat ve aluminasilikatlar halinde: En saf kil olan "kaolen" bir alüminyum silikat hidratıdır.
- b) Alüminatlar halinde: Bileşimi $Al_2O_3 \cdot MgO$ yada $Mg(AlO_2)_2$ 'dir.
- c) Alümin halinde: Buda Al_2O_3 (**korundum**) ve alümin hidrat, $Al_2O_3 \cdot H_2O$, Boksit şeklinde bulunur.

Bundan başka alüminyum bir alüminyum florür olan kriyolit; $Na_3(AlF_6)$, halinde de bulunur.

Alüminyum beyaz bir madendir. Pek hafif olmasına rağmen ($d=2,66$) hemen hemen demir kadar serttir. $658^{\circ}C$ 'de ergir $1800^{\circ}C$ 'de kaynar. Ergimiş halde iken gazları yapısında kolayca çözer ve katılaşıırken çözünen gazları tekrar dışarıya vermez. Mesela ticari toz alüminyumdan 10 g vakumda ısıtılacak olursa içinden azot, hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksitten ibaret 70 cc gaz çıkar.

Alüminyum tel ve levha haline gelebilen bir madendir. Mukavemetinde oldukça yüksektir (18 kg/mm^2). Elektrik ve ısıyı iyi iletir. Özgül direnci bakırınkinden iki kat daha fazladır. Bu özelliklerinden dolayı alüminyumdan elektrik kabloları ve mutfak eşyası yapılır. Bilhassa, otomobil ve uçak sanayiinde çokça kullanılır. Korozyona karşı dayanıklı bir yapı teşkil eder.

Bu çalışmada amaçlanan olay; kaolen türü kil içindeki alüminyumunu çözelti fazına almaktır. Böylece çözeltiye geçen alüminyum

uygun pH aralığında çöktürülerek $Al(OH)_3$ ve çökeltinin kızdırılmasıyla da Al_2O_3 elde edilebilecektir. Alüminyum oksitinin (Al_2O_3) ise metalik alüminyumun elde edilmesindeki önemi bilinmektedir.

Bu amaçla:

- Kaolenin çözünmesine bazı parametrelerin nasıl etki ettiğinin belirlenmesi,

- Çözünme kinetiğinin incelenmesi

- Kaolen içindeki tetrahedral ve octahedral alüminyum % sinin belirlenmesi bu çalışmada araştırılmıştır.

2. KİL MİNERALLERİ

2.1. Silikat Yapıya Göre Killer

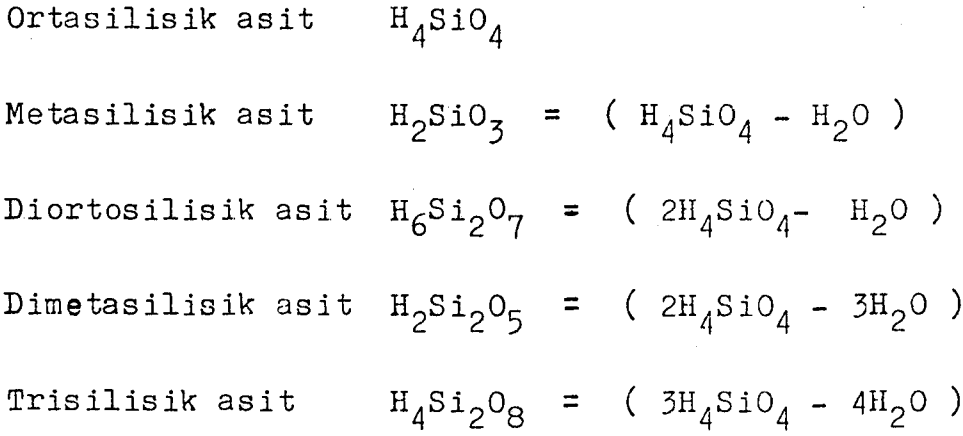
Silikatların esas temel elementi silisyumdur. Periyodik sistemde 4 A grubunun ikinci elementidir. Silisyum atomunun oluşturduğu (SiH_4) şeklindeki düzgün dörtyüzlüde Si-O bağları, Si-H ve Si-Si bağlarından daha kuvvetli olduğundan silisyum kimyası, hidrosilisyumdan çok, oksijenli silisyum bileşikleri bakımından önemlidir.

Silisyum yer kabuğunda ikinci derecede bol bulunan bir elementtir (%26). Organik kimyada karbon ne kadar önemli ise mineral kimyasında da silisyum o derece önemlidir. Silisyum, SiO_2 olarak kum, flint, kuvarz ve opal de bulunur; demirin, alüminyumun, magnezyumun ve öteki metallerin kompleks silikatları, hemen hemen bütün kaya, kil ve topraklarda bulunur.

Silis polimorfik yapıdadır, doğada bir kaç farklı formda bulunur. Bütün formlar benzer ampirik formüldedir, fakat yapısal birimlerin sıralanmasında farklılıklar gösterir.

Si-O arasındaki bağın yeterince iyonik karakterli olması kristal kafes yapısı hakkında bize temel fikir verebilir. Bu nedenle Si^{4+} ve O^{2-} iyonlarının birleşmesiyle oluşan SiO_2 'nin tüm formları belirlenebilir.

Silikatlar bileşimlerindeki değişme ve karmaşıklık nedeniyle x-ışını ile kristal yapılarının aydınlatılmasına kadar kuramsal silisik asitlere göre adlandırılmışlardır. Kuramsal silisik asitler aşağıda verilmiştir.



Silikatlar ; $(SiO_4)^{4-}$ dörtyüzlülerin çeşitli şekillerinde birleşmeleri ile oluşan mineraller olup kristal yapılarına göre sınıflandırılmışlardır. H. Struz' un farklı silikat yapılarını Yunanca isimlerle tanımladığı sınıflandırma aşağıdaki gibidir (Kumbasar, 1977).

Çizelge 2.1. H. Strunz' un sınıflandırmasına göre silikatlar

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

Silikatlar, Si-O' nun oluşturduğu yapı şekillerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar.

2.1.1. Ada silikatları ($(SiO_4)^{4-}$ silikat yapıları)

Bu yapıda metalik katyonlar, $(SiO_4)^{4-}$ gurubunun dört oksijeni-ne bağlanarak nötr bir yapı meydana getirirler. Bu tip yapıya en iyi

örnek genel formülü $(Mg, Fe)_2SiO_4$ olan olivinlerdir. Mg_2SiO_4 formülü ile bilinen fosteritte bu yapıya girer. Ergime noktası $1890^\circ C$ olduğu için genelde yüksek sıcaklık refrakter malzemesi olarak kullanılır.

2.1.2. Çift tetrahedral birimi

Bu yapıda oksijenlerden bir tanesi her iki birime aittir. Bunun sonucu Si_2O_7 oluşur ve yandaki metallere elektron alınca $Si_2O_7^{6-}$ iyonu meydana gelir. NaCl kristal bağında olduğu gibi, SiO_4^{4-} ve SiO_7^{6-} birimlerinin her ikisinde pozitif bir metal iyonu çekimi ile kuvvetli bir katı halinde kendi aralarında birbirine bağlanabilir.

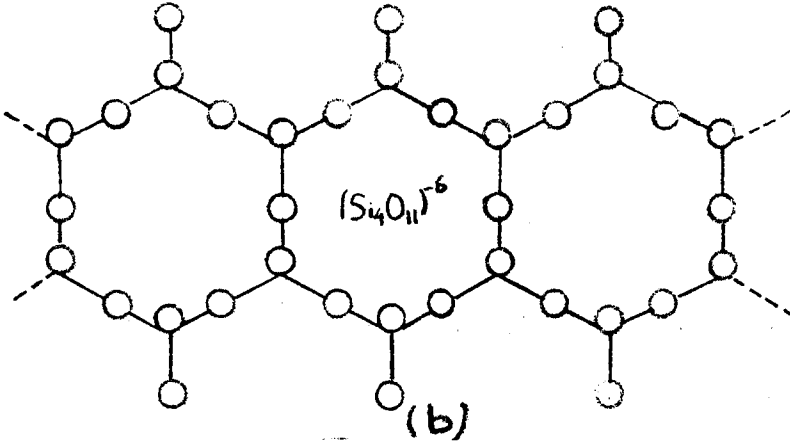
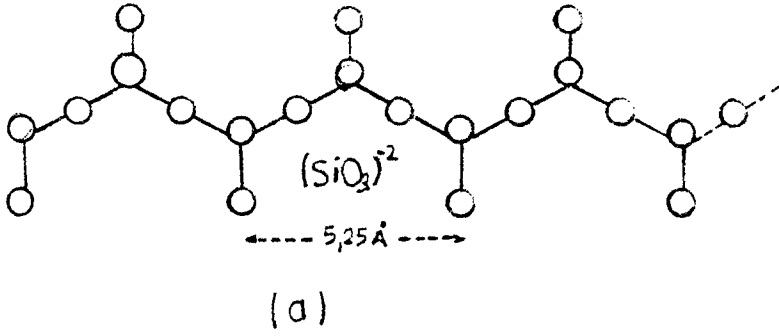
2.1.3. Zincir yapısı

Oksijenlerden birisi, yan yana iki tetrahedral arasında paylaşılırsa aynı şekilde tetrahedralin diğer köşelerindeki oksijenlerinde paylaşılacağı görülür(Şekil 2.1. a, b). Teorik olarak bu zincir yapıları sonsuz boyda olabilir. Büyük fark ile organik malzeme polimerizasyonuna benzetilebilir.

Organik malzemelerde bitişik zincirler genellikle zayıf Van der Waals kuvvetler tarafından tutulur. Silikatlarda ise bu işi iyonik bağlar yapar.

2.1.4. Levha yapısı

Silikat tetrahedral birimlerinin, bir hat boyunca değil, levha şeklinde gelişmesi, kil, mika ve talk gibi levha minerallerini oluşturur. Bu yapıda, dörtyüzlüdeki üç oksijen paylaşılmıştır, biri ise serbest haldedir. Levhanın bileşimi: $(Si_2O_5)^{2-}$ şeklinde gösterilebilir (Şekil 2.2.).



Şekil 2.1. Silikatlarda görülen zincir yapılar
 a) Tek zincir, piroksenler
 b) Çift zincir, amfiboller

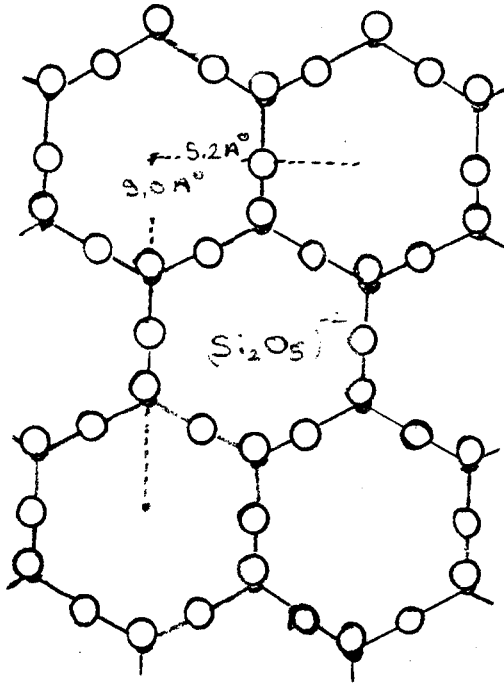
2.1.5. Kafes yapısı

Silika tetrahedral birimi, üç yöne doğru gelişirse yani üç boyutlu bir çerçeve oluşturursa kafes yapısı olur. Bu yapıda, bir birimdeki bütün oksijenler komşu birimlerdekilerle paylaşılır ve her silisyum dört oksijenin ortasındadır.

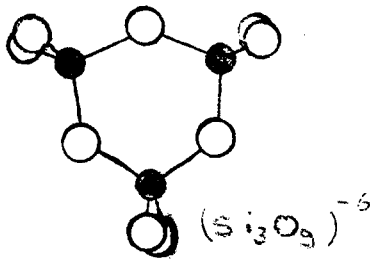
2.1.6. Halka yapısı

Bu yapıda her bir SiO_4 dörtyüzlüsü ikiser oksijeni pay-

laşarak kapalı halka oluştururlar. Halkalardaki dörtyüzlü sayısı üç, dört, altı, oniki gibi değişken olabilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.2. Dörtyüzlünün oluşturduğu silika levhası



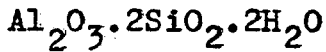
Şekil 2.3. Ayrık silisyum - oksijen grubu
Üç dörtyüzlü'den oluşan halka

2.2 Kaolen Grubu Killér

2.2.1. Kaolenin özellikleri

Kaolen, belirli ortam ve koşullarda yeraltı ve yerüstü sularının veya termal eriyiklerin, volkanik taşları bozunmaya uğratılması sonucu oluşan alüminyum-hidrosilikat bileşiminde bir maddedir. Ekonomik bir tanımlama yapılırsa, kaolen büyük çapta saf kaolinit veya ilgili kil minerallerinden oluşmuş bir kil olup, doğal olarak beyaz veya beyaza yakın renge sahip bir hammaddedir.

Kaolen, sanayide geniş çapta yararlanılan bir materyaldir, hergün yeni bir kullanım alanı bulunmaktadır. Beyaz oluşu, ısı ve elektirik iletme açısından çok düşük iletkenlik özelliğine sahip olması, yumuşak oluşu ve çok iyi kaplama niteliğine sahip olması nedeniyle eşsiz bir endüstriyel mineraldir.



Kimyasal formülüne sahip olan kaolenin, özgül ağırlığı 2,6 g/cm², sertliği ise 2,0 - 2,5 arasındadır. Genelde beyazımsı renkte bulunan kaolen gevşek ve toprağımsıdır. Nadiren kristal durumda bulunabilir. Saf kaolenin ergime sıcaklığı 1760 °C dir.

Çizelge 2.2. İdeal kaolenin özellikleri (1)

Pişme rengi:	1300°C de beyaz
Kuru direnci:	10 - 30 kg/cm ²
Su emme:	1300°C de % 25 - 35
Kuru çekmesi:	% 1 - 3

Çizelge 2.3. İdeal kaolenin bileşimi (1)

<u>Bileşen</u>	<u>Ortalama %</u>	<u>İdeal %</u>
Al_2O_3	25 - 30	37,7
SiO_2	58 - 63	46,7
CaO	0 - 1	0,15
MgO	0 - 1	0,24
K_2O	0 - 1	1,49
Fe_2O_3	0 - 0,5	0,56

2.2.2. Kaolen grubu killerin yapısı

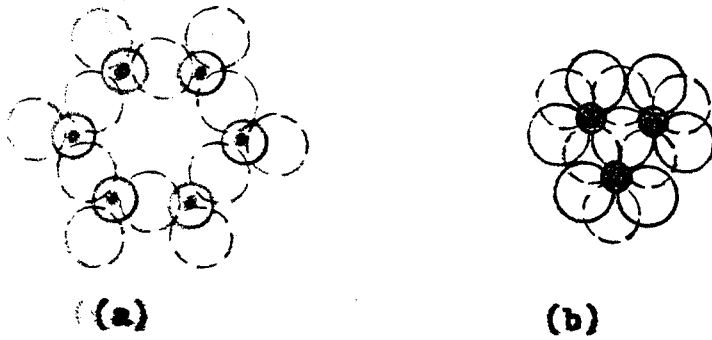
Kaolen grubu killeri, nakrit, diki, kaolinit ve halloysit minerallerini içerirler. Bunların yapıları iyi bilinmemektedir. Fakat tabakalı silikatlardan olduğu sanılmaktadır. Hayali bir gibbsit tabakası (Şekil 2.4. a, b) doğrudan doğruya bir silis tabakasının üzerine herhangi bir şekilde yerleştirildiğinde, üç (OH) grubu uzaklaştırılır ve yerine silis tabakasının doymamış dikey oksijenleri getirilir. Sözü edilen bu oksijenler iki tabaka arasında köprü durumundadır ve kaolen tipinin birim tabakasını çok karışık hale sokarlar. Eğer, uyarlanmış gibbsit tabakasını ($Al_2(OH)_4$)²⁺ (iki OH grubu uzaklaştırılmış hali) ve silis tabakasını (Si_2O_5)²⁻ şeklinde yazarsak, kaolen grubu kilin karışık formülünü

$Si_2O_5Al_2(OH)_4$ veya $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklinde belirleyebiliriz.

Kaolenlerde oktahedral tabakanın mümkün olan üç yüzü dışındaki herhangi iki yüzü alüminyum iyonu işgal eder, ge-

(1) Osthaus, B.B, 1956, Clays and Clay Minerals

ri kalan yerler ise boştur. Bu nedenle bu yapıya dioktahedral yapı denir. Bu yüzlerin iki iyon tarafından doldurulmasının mümkün üç yolu vardır. Böylece birim tabakadaki değişimin kaynağı buna bağlanabilir.

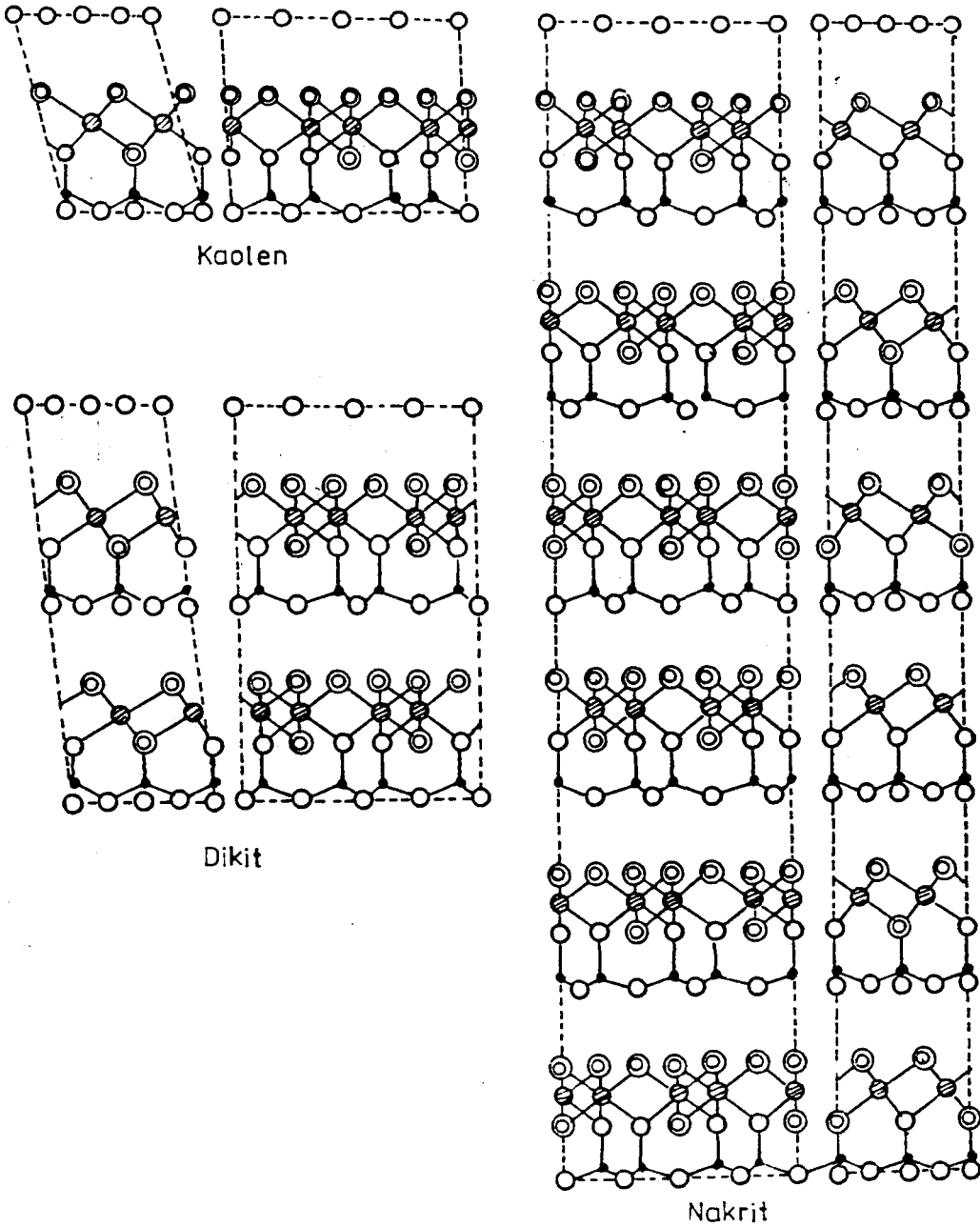


Şekil 2.4. a, b. Silis tabakası üzerine yerleştirilmiş hayali gibbsit tabakası

Serpentine grubu mineraller, brucit tabakası ile silis tabakasının ayrılmasıyla oluşan bir yapıya sahiptir ve birim formülü $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ şeklinde bilinir. Bu grubun trioktahedral yapıda olması mümkündür, çünkü iki değerlikli, üç Mg atomu bulunmaktadır (tıpkı üç değerlikli, iki Al atomu bulunduran yapılar gibi). Bu grubun en iyi bilinen minerali, antigorit ve **chrysotiledir**. Fakat bu sözü edilenler, genellikle kil minerali gibi sınıflandırılmazlar.

Bir çok katmandan oluşan kaolen minerali kristalinin her katmanını bir kitabın sayfalarına benzetebiliriz (Şekil 2.5.). İyonik olmayan zincirler ile komşu birimler arasındaki katman; bitişik silis katmanlarının oksijen atomları ve gibbsit katmanlarının (OH) grupları arasında temsil edilen hidrojen zincirleriyle, diğerlerini tam kristal yapıda

tutar. Nisbeten güçsüz olan ikincil bağlanmanın etkili olması için, uygun oksijen ve OH grupları diğerlerine kapatılmalıdır. Bunun için bir kaç yol vardır. Bu yollardan bir tanesi, birimlerden biri diğerlerinin üzerine yığılarak bu bağlanma meydana getirilebilir, nakrit, dikit, kaolinit, halloysit olmak üzere dört kaolen minerali oluşturulur.



Sekil 2.5. Kaolin, dikit, nakrit minerallerinin kristal yapıları

Nakrit'te, silis katmanındaki atomlar her bir diğer silis katmanındaki benzer atomlar üzerine doğrudan katmanlar şeklinde yığılırlar. Böylece α ve β açıları (ilave olarak δ açısı) 90° ye çok yakındır. Farklı oktahedral durumda yerleşme sayesinde, yapı her altıncı kaolen biriminden sonra devamlı tekrarlanır ve birim hücrenin c-boyutu 43 \AA ve b-boyutu $8,96 \text{ \AA}$ dur. Bu nedenle birim hücre ortorombik yapıdadır.

Kaolinit'te, δ açısının 90° olmasına rağmen birimler a-ekseni boyunca düzenli olarak tekrarlanmak suretiyle yer alır. β açısı $104,5^\circ$ ve α açısı $91,8^\circ$ dir. Birim; a, $5,15 \text{ \AA}$; b, $8,95 \text{ \AA}$; c, $7,39 \text{ \AA}$ olması ile triklinikdir.

Dikit'te birim tabakalar a-ekseni boyunca düzenli olarak yerleşmişlerdir. Böylece, β açısı, 90° den daha büyük değildir. Birim hücrede $\alpha = \delta = 90^\circ$ ve a, $5,15 \text{ \AA}$ b, $8,95 \text{ \AA}$ ve c, $14,4 \text{ \AA}$ dur. Böylece diğer birim hücrelerde iki kaolen birimi vardır ve monoklinik olarak bilinir.

Halloysit'te, kaolen tabakaları gelişmiş güzel biçimde a ve b eksenleri boyunca yer alırlar. Böylece, δ ve β açı değerleri olmadığı halde α açısı hâlâ 90° dir ve meta-form için birim hücre boyutları tüm kaolinitlerin hepsinde benzerdir. Hidrojen bağlarının eksikliğinden dolayı ard arda gelen birimler arasına su girebilir ve hidrat formu oluşur. Formülü $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{2H}_2\text{O}$ gibi yazılabilir. Bu hidratlaşmış halloysitler, 60°C nin üzerinde suyunu kolayca kaybederler ve sonuçta ampirik formülü kaoleninkine benzer olan meta-form yapısına dönüşürler. Halloysitlerin kristal sayıları kaolen grubunun diğer üyelerinden farklıdır. Nakrit, dikit ve kaolinit düz veya plaka kristaller seklindedir. Elektron mikroskopuyla bakıl-

dığında halloysitin düz formda olduğu görülebilir.

2.3. Kilin Yapısındaki Alümina

Alüminyum oksit veya alümina (Al_2O_3), kilde α ve δ Al_2O_3 olmak üzere iki formda bulunur. β - Al_2O_3 diye adlandırılan alümina kararlı değildir. Fakat corundum olarak bilinen $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \alpha \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ formülüne sahip olan alüminat, alüminanın iyi bilinen bir formudur, oldukça kararlı bir yapıya sahiptir. Bu formda olduğu zaman diğer alüminyum formlarından daha çok ısıya dayanıklıdır.

Çizelge 2.4. Bazı elementlerin yarıçapları

İyon	B^{3+}	Be^{2+}	Si^{4+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	Na^+	Ca^{3+}
Yarıçap (Å)	0,22	0,34	0,39	0,57	0,78	0,98	1,06

Yukarıdaki çizelgede Al^{3+} un yarıçapının Si^{4+} un yarıçapından daha büyük olduğu görülmektedir. Corundum yapısında, her Al^{3+} iyonu altı oksijen iyonu tarafından, her oksijen iyonunda dört Al^{3+} iyonu tarafından çevrilmiştir. Böylece, net formülü Al_2O_3 olan nötr bir yapı oluşmuştur.

δ - Al_2O_3 sipinellerin temel yapılarını oluştururlar. Bir sipinel $\text{A}_3\text{B}_6\text{O}_{12}$ genel formülü ile verilebilir. Burada A ve B terimleri sırası ile divalent ve trivalent metalik iyonlardır. Formülü δ - Al_2O_3 'a uygularsak, oksijen atomları sayısının 12 olacağı açıkça görülmektedir. Böylece, formülü; Al_8O_{12} olarak yazabiliriz. Bu formül sipinel formülle karşılaştırıl-

dığında, dokuz katyon olacağı yerde sadece sekiz katyon olduğu görülmektedir, bu da dokuz katyondan birinin kaybolması sonucu bozuk yapı oluştuğu anlamına gelir. Her dokuzlu yapıda bir boş yer olmasına rağmen tüm yapı hâlâ kararlıdır. Sıcaklık 1000 °C'nin üzerine çıkarıldığı zaman yapı değiştirilebilir.

Oksijen ve silikon ile birleşmiş olarak alüminasilikat yapısında olan alüminyum, yer kabuğunda çok fazla bulunur. Fakat serbest halde nisbeten daha azdır. Alümina silikat bileşiği, boksit kayası gibi genellikle hidrat yapıda bulunur, gibbsit ($Al(OH)_3$), diaspor, boehmit (her ikisinin formülünde $HALO_2$ dir) minerallerini içerir. Boksit; Jamaika, Guyana, Avrupa ve Rusya gibi ülkelerde bulunur ve hidratlaşmış alümina yapısındadır. Corundum; az bulunan bir mineraldir, Yunanistan ve Güney Afrika'da fazla miktarda bulunur (Worrall, 1986; Rechardson, 1972).

2.3.1. Fiziksel özellikler

Doğal corundum veya $\alpha - Al_2O_3$ beyaz bir görünümündedir ve çok sağlam kristal yapıya sahiptir. Safir ve yakut gibi değerli taşların başlıca içerdiği corundum ile az miktarda da diğer oksitlerdir. Ticari alümina, spesifik gravitesi 3,9 olan beyaz, toz şeklinde bir maddedir. Eğer yeterince kalsine edilirse bir miktar $\alpha - Al_2O_3$ kristalini içerir. 1700 - 1800 °C'ye kadar ısıtıldığında daha sağlam bir yapıya sahip olur. Teorik ergime sıcaklığı 2050 °C dir. Bu proses sinterleşme prosesi olarak bilinir ve çeşitli saf oksit seramiklerin imalinde kullanılır. Sinterleşmiş alüminanın yapısı, yüksek sıcaklıklarda

asitler veya bazlarla muamele edildiğinde çok sağlamdır, ani sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklıdır. Sinterleşmiş alümina, ısılcıft yalıtımında, elektriksel rezistans yapımında ve elektriksel yalıtımlarda kullanım için çok uygundur. Ham boksit yapısındaki alümina bazı zamanlar içine ates kili eklenecek refrakter madde olarak kullanılır (Worrall, 1986; Osthaus, 1956).

2.3.2. Kimyasal özellikler

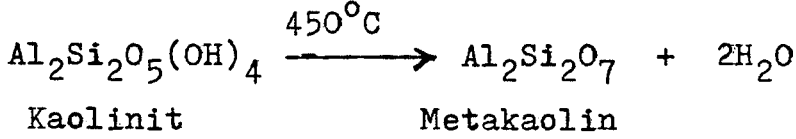
α - Al_2O_3 çok inert bir yapıya sahiptir sulu asit ve baz çözeltilerine karşı fazla dirençlidir. Derişik kostik çözeltisi alümina üzerine yavaşça ilave edildiğinde, alüminat formuna dönüşür. δ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 'den oldukça daha reaktiftir ve konsantre edilmiş asitler ve sıcaklık ile kolayca çözünebilir.

2.4. Killerin Termal Bozunması

Saf kaolinite ısının etkisi büyük dikkat çeker. Uzun zamanlardan beri kaolenin bünyesindeki nemi $100^\circ C$ 'nin üzerinde bıraktığı bilinmektedir. Kaolinitin bozunması, $450^\circ C$ üzerinde yapısındaki (OH) gruplarını, su şeklinde bırakarak gerçekleşmektedir. White ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar bu dehidrasyonun ilk düzenli reaksiyon olduğunu göstermiştir (Osthaus, 1956).

Dehidrasyonun kesin şekli yukarıda açıklandığı gibi olduğu halde hala tartışılmaktadır. $600^\circ C$ 'ye kadar olan sıcaklıklardaki bozunma olayları genellikle tersinirdir. $450^\circ C$ ü-

zerinde , H_2O olarak uzaklaştırılan OH grubu, $200^\circ C$ 'de doygun buhar ile tekrar hidrate edilerek eski durumuna getirilebilir. $450^\circ C$ 'den sonra, kaolenin su uzaklaşmış şekli bugün metakaolin olarak bilinir.



Kaolinitin dehidrasyonu DTA ile takip edildiğinde, (standartısı oranları ile) iyi kristallenmiş kaolinit için $600^\circ C$ 'de, düzensiz kaolinit için $680^\circ C$ 'de endotermik bir pik görülür.

Daha yüksek sıcaklıklarda metakaolin daha başka reaksiyonlara da uğrar son ürünler serbest silika ve mullittir. ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Böylece, alüminyumca zengin bileşik ve serbest silika meydana gelir. Fakat bunun bu şekilde olup olmadığı hala bir tartışma konusudur.

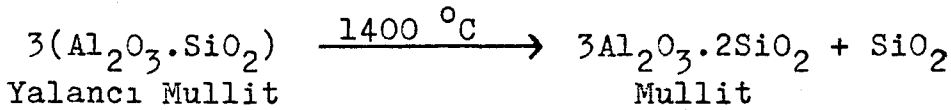
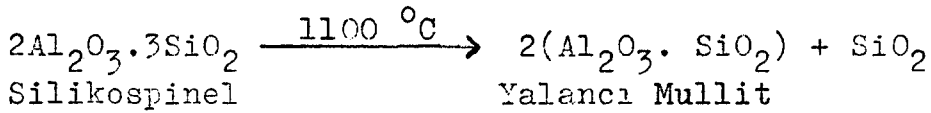
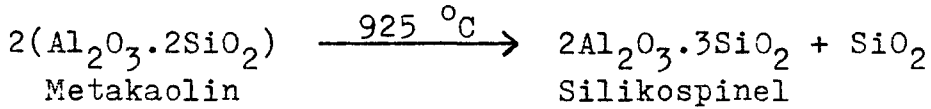
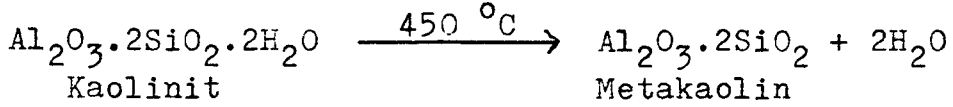
Daha önceki çalışmalar X-ışını difraksiyonunu temel almıştır. Metakaolindeki amorf Al_2O_3 , $1000^\circ C$ 'de δ - Al_2O_3 yapısına dönüştüğü gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta termal analiz ekzotermik bir pik gösterir ve δ - Al_2O_3 'ün yeniden kristallenmesi ile birleşme oluşur.

Mullit kristallerinin hızlı büyümesi sebebi ile $1150^\circ C$ civarında ekzotermik pikler elde edilmistir. Bu sıcaklıkta oluşan olayda silika-alümina jel yapısından elde edilen verilere göre mullit'le aynı yapıya sahip sillimanit ($Al_2O_3-SiO_2$) oluşmaktadır. Bu yapı, $1000^\circ C$ 'ye kadar bozunmadan kalabilir. Çünkü silika-alümina jelleri metakaolinden daha etkindir.

Sipinel bileşenlerin birim hücre boyutlarının ölçümü bu pikin muhtemelen δ - Al_2O_3 değilde, formülü $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ olan

silika-alümina sipinel olduğunu göstermektedir.

Kaolinin yapısında bazı sıcaklıklarda meydana gelen değişiklikler, aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilebilir:



Serbest silika, enistabalit formunda yazılabilir. Fakat bu dönüşümün 1350 °C'den daha aşağıda meydana gelmediği bilinir. Bununla birlikte bu mekanizma, ilk defa Brindley ve Nakahira tarafından önerilmiştir (Grim, 1962; Worrall, 1986).

2.5. Kaolinin Kullanım Alanları

Porselen endüstrisinin ana hammaddesi olan kaolin, lastik sanayinde, kağıt sanayinde, dolgu ve kaplama malzemesi olarak, refrakter, boya, çimento, kimya, kozmetik, haşeret ilacı olarak çok geniş kullanım alanına sahiptir.

Bu alanları şöyle gruplayabiliriz:

2.5.1. Seramik endüstrisi

Tuğla - Kiremit

Fayans

Refrakter - Ateş tuğlası

Tabak - Çanak, taş eşya

Porselen

Hafif beton

2.5.2. Dökümhaneler

Kum yapıştırıcısı

Kum kalıpları

2.5.3. Renk giderme

Yağ gidericiler

Renk gidericiler

Karbonhidrat emici ve tutucusu

2.5.4. Dolgu maddesi

Kağıt dolgusu

Boya

Plastik

Lastik

Gübre

Haşarat ilacı

Tekstil

Yapıştırıcı

2.5.5. Katalizör

Ham petrol parçalama katalizörü

2.5.6. Çimento ve diğer sahalar

Bina inşaatları

Cam

2.6. Alüminyumun Üretim Prosesleri

İngiliz Kimyager Davy, zamanının meşhur porselen fabrikatörü ile dost olduğu için bu sanatın hammaddelerini tetkik etme arzusunu duymuş, alüminyum tuzlarının elektrolizini yapmıştır. Fakat demirden bir katotla çalıştığı için, alüminyum yerine bir alüminyum - demir alaşımı elde etmiştir (Hisar, 1964).

Danimarkalı bilim adamı Oersted, $AlCl_3$ 'ü potasyum amalgam ile muamele etmiş ve civayı ayırdıktan sonra ilk kez toz halinde alüminyum elde etmiştir. Bu neticeyi arkadaşı Wöhlere haber vermiş, Wöhlerde ilk defa $AlCl_3$ 'ü potasyum ile muamele ederek külçe halinde ilk ham alüminyumunu elde etmiştir.

Bundan sonra hem kimya metodu, hemde elektroliz yolu ile alüminyumun elde edilmesi için çalışmalara başlanmıştır. Kimya metodu ile yapılan çalışmalara hakim olan isim, Sainte - Claire Deville'dir. Bu bilgin, $AlCl_3$ yerine $Al_2O_3 + C + Cl_2$ karışımını kullanmış K yerinede $4NaCl + C \longrightarrow CCl_4 + 4Na$ karışımından ayırmak suretiyle Na hazırlayarak ucuz ilk madde-

lerle, metodun sanayileşmesini temin etmiştir (Hisar, 1964).

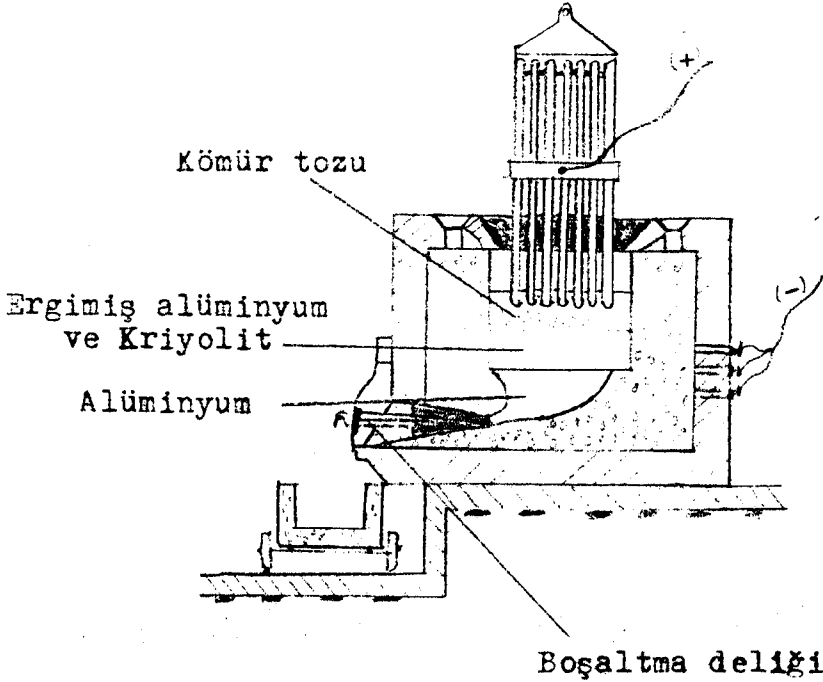
Daha sonra Fransa'dan Heroult, Amerika'dan Hall alüminyumunu, alüminadan elektroliz yolu ile elde etmeye çalışmışlardır. Metodun prensibi, ergime noktası çok yüksek olan Al_2O_3 'ün ergime noktası düşük olan bir tuzda eritmek ve böylece elde edilen karışımın elektrolizini yapmaktan ibarettir. Bunun için Heroult, ya kriyolit yada AlF_3 ile CaF_2 kullanmıştır. Al_2O_3 'ün ergime derecesi yüksek olduğundan o devrin araştırmacıları kriyolitın elektrolizine başvurmuşlardır. Bu çalışmalar arasında bir Alman Kimyageri olan Kiliani, bir çok kriyolit numuneleri arasında bazılarının anormal olarak daha düşük bir sıcaklıkta eridiğine dikkat etmiş ve bu numuneleri inceleyince, kolay eriyen kriyolitlerin mikroskobik yakut tanecikleri ihtiva ettiğini görmüştür. Bu taneciklerin esas yapıcısı ise Al_2O_3 'dür. İşte bu olay, alüminyumun elektroliz tekniğinin odak noktası olmuştur.

2.6.1. Alüminyum metalurjisi

Alüminyum metalurjisi, prensip bakımından sadedir. Ergimiş kriyolit içinde, eritilmiş olan saf alüminanın Heroult metoduna göre elektrolizinden ibarettir.

Heroult fırını (Şekil 2.6.) katot vazifesi gören iletken bir tekneden ibarettir. Bu tekne sacdan yapılmıştır ve içi sıkıştırılmış kok ile kaplıdır. Grafitten bir blok veya grafitten prizmalarda anotu teşkil etmektedir. Bu anotların elektroliz banyosunda istenilen derinliğe daldırılmasını ayarlamak mümkündür. Ergimiş maden, fırının dibindeki delikten dışarıya

aktarılabılır. Elektrotlara tatbik edilen potansiyel farkı 5 - 10 volt, akım ise 1000 amperdir.



Şekil 2.6. Heroult Fırını

2.6.2. Elektrolizin mekanizması

Kullanılan kriyolit, dayanıksız bir kompleks olduğundan ergimiş elektroliz banyosunda, yapıcıları olan 3NaF , AlF_3 halinde bulunur. Elektrotlara uygulanan potansiyel farkında NaF elektroliz ile ayrışmaz olduğu gibi kalır. Yalnızca AlF_3 iyonlarına ayrılır. Alüminyum katoda florür anota gider. Fakat florürün anota gitmesini engellemek amacıyla banyoya boksit ilave edilerek, anota giden florür boksit ile tesir ettirilir ve tekrar alüminyum florür oluşur. Açığa çıkan oksijen, grafitten oluşmuş anotu yakar.

Elektroliz esnasında şu reaksiyonlar aynı anda oluşur:



Demek oluyor ki, prensip açısından AlF_3 , boksit ilavesi ile durmadan yeniden teşekkül ettiğinden, başlangıçta konulan kriyolit olayın sonuna kadar kullanılması ve banyoya yalnızca boksit beslenmesi icap ederdi. Fakat pratik bakımdan bir kısım florürün anottan kaçması önlenemediğinden ve küçük bir kısmında CF_4 halinde kaybolmasının önüne geçilemediğinden, elektrolit banyosuna zaman zaman kriyolit de ilave edilmesi lazımdır (Hisar, 1964).

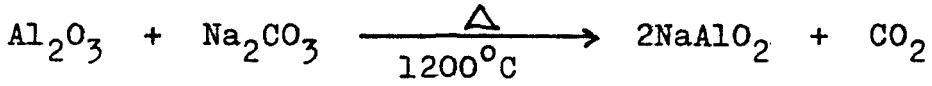
Elektrolizde kullanılacak alümina çok saf olmalıdır.

Yabancı maddeler, bilhassa silisyum tamamıyla ayrılmalıdır.

2.7. Saf Al_2O_3 Elde Edilmesi

2.7.1. Soda ile sinterleştirme prosesi

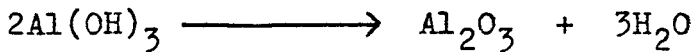
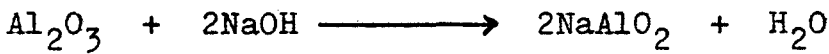
Toz haline getirilen boksit, bir fırında 1200°C 'de Na_2CO_3 ile ergitilir. Bu esnada sodyum alüminat (NaAlO_2) oluşur. CO_2 gazı açığa çıkar ve demir oksitte hiçbir değişiklik olmaz. Silis ise, suda ergimiyen amorf sodyum silika alüminat haline geçer. Toz haline getirilen kitle su ile muamele edilir ve süzülür. Demir oksit ile kompleks silikat üstte kalır, sodyum alüminat süzüntüye geçer. Süzüntüden CO_2 gazı geçirilir ve sodyum alüminatın tamamıyla hidrolize uğraması ile $\text{Al}(\text{OH})_3$ çöker.



Bu reaksiyonların her ikisinde tersinirdir. Fakat birinci reaksiyonda CO_2 'nin açığa çıkması, ikinci reaksiyonda ise eriyiğin seyreltilerek hidrolizin teşvik edilmesi sayesinde bu reaksiyonlar soldan sağa doğru tam reaksiyon haline gelir (Yazıcılar, 1991).

2.7.2. Bayer yöntemi

Pratikte çok kullanılan bu metotta boksit, otoklavda 160°C 'de derişik NaOH ile muamele edilir. Elde edilen sodyum alüminat süzülerek ayrılır. Bu eriyiğe soğukta kâfi miktar su ilave edilip seyreltilince alüminat tamamıyla hidrolize olarak tekrar sodyum hidroksit verir. Kolloidal halde kalan $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün çökmesi için karışıma biraz saf alümin ilave edilir. Oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ kalsine edilerek Al_2O_3 haline getirildikten sonra elektroliz metodu ile alüminyum elde edilir.



2.7.3. Asit prosesleri

Bu prosesin ana prensibi; kil içerisindeki alüminyumun herhangi bir inorganik asit yardımı ile çözelti fazına alınma-

sıdır. Yaygın olarak kullanılan asit türleri; sülfürik asit ve hidroklorik asittir.

Elektrolizi yapılacak alümina içinde, safsızlıkların bulunmaması gerektiğini daha önce söylemiştik. Bu yüzden içerisinde fazla oranda demir oksit ve bazı alkali ve toprak alkali metal bileşenleri bulunmayan kaolen türü killeri bu proses için en uygun killerdir.

2.7.4. Amonyum sülfat prosesi

Bu yöntemle killerden alümina üretimindeki başlıca işlemler aşağıda verilmiştir:

- Uygun oranda hazırlanan amonyum sülfat- kil karışımı yaklaşık 400°C'de ısıtılarak, kil içerisindeki alüminyum sülfat bileşiğine dönüştürülür.

- Katı karışımdaki alüminyum ve amonyum sülfat su ile çözüldürülür.

- Amonyum sülfat kristallendirilerek alüminyum sülfattan ayrılır.

- Çözeltideki alüminyum şapı, çözeltiden NH_3 gazı geçirilerek hidroksit halinde çöktürülür. Çöken $\text{Al}(\text{OH})_3$ süzülerek ayrılır.

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

2.8. Türkiye'deki Kaolen Yatakları

Türkiye kaolenleri, özellikle hidrotermal kaolen yatakla-

rı şeklinde oluşmaları ile karakteristiktirler. Bugün üretim yapılan bir çok kaolen yatağı, neojen karasal türü formasyonlar içinde yer almakta ve bunların oluşumu büyük ölçüde bozunma öncesi ve sonrası tektonik hareketlerle kontrol edilmektedir. Kaolen yataklarının büyük çoğunluğu asit tüflerden ve andezitlerden teşekkül etmiştir. Toz halinde çok ince taneli kuvars ve feldispat ihtiva eden bu kaolinize tüflerin içindeki kaoleni yüzdürmek ve silisten ayırmak genellikle imkansızdır. Yurdumuzda bir diğer sorun da hidrotermal yataklarda sıkça görülen, seramik sanayii için büyük problem olan alünit - kaolen parajenezinin yaygın olmasıdır. Kaolen yatakları ülkemizde oldukça azdır. Kaolen projesinin amacı, gerek seramik gerekse kağıt sanayiine elverişli olan kaolen yataklarının aranması ve değerlendirilmesidir. Genelde bir kaolen yatağının teşekkülü kısaca, feldispatça zengin kayaçların asitli ortamdaki değişmesi şeklinde açıklanabilir. Fakat bu olaylar, bilinen ve işletilen kaolen yataklarımızın % 80'ninin Batı Anadolu bölgesinde bulunmasının sebebinin izah edemez. Çünkü feldispatça zengin kayaçlar ve hidrotermal alterasyon, yurdumuzun her yerinde görülür. Kaolen yatakları ise ancak belirli bölgelerde toplanmıştır.

Bu durum gözönüne alınarak, kaolen etüt projeleri, tek tek yatakların jenezlerine göre değil, provenslerin doğuşuna yol açan jeolojik sebeplere göre tesbit edilmiştir. Buna göre etüt edilmesi planlanmış bölgeler şöyle sıralanmıştır:

1- Batı Anadolu Bölgesi (Balıkesir, Çanakkale, Bursa, İstanbul)

2- İç Batı Anadolu Bölgesi (Eskişehir, Bilecik, Kütahya,

Uşak)

3- Orta Anadolu Bölgesi (Kayseri, Konya, Niğde, Nevşehir)

4- Doğu Karadeniz Bölgesi (Rize, Trabzon, Giresun, Ordu)

Bu sıralanan bölgeler M.T.A.'nın bugüne kadar yaptığı çalışmalar sonucunda kağıt, seramik, karo , fayans, refrakter sanayiinde kullanıma elverişli 100 245 590 ton kaolen rezervi tesbit edilmiştir (D.P.T., 1972).

Çizelge 2.5. Türkiye'de kaolen yatakları, kullanım alanları ve rezervleri (1)

<u>Bulunduğu yer</u>	<u>Kullanım alanı</u>	<u>Rezerv (Ton/yıl)</u>
Balıkesir (Sındığı)	seramik, refrakter, kağıt, karo	70 000 000
Balıkesir (Ayvalık)	seramik, karofayans	1 000 000
Balıkesir (İvrindi)	ince seramik ve karofayans	970 000
Balıkesir (Gönen)	seramik	130 000
Çanakkale (Çan)	refrakter ve seramik	5 000 000
Bursa (Kemalpaşa)	kağıt	1 000 000
İstanbul (Arnavutköy)	refrakter	800 000
Eskişehir (Mihalıçcık)	karofayans ve seramik	3 330 000

(1) D.P.T. Dördüncü 5 yıllık kalkınma planı özel ihtisas komisyonu, Metal Dışı Madenler, Ankara

<u>Bulunduğu yer</u>	<u>Kullanım alanı</u>	<u>Rezerv (Ton/yıl)</u>
Bilecik (Söğüt)	seramik	1 000 000
Kütahya (Gevrekseydi)	kağıt	724 000
Kütahya (Altıntaş)	karofayans, seramik, kağıt	1 206 000
Kütahya (Emet)	karofayans, seramik	1 070 000
Kütahya (Simav)	karofayans, seramik	370 000
Uşak (Karaçayır)	karofayans, seramik	800 000
Kayseri (Felahiye)	refrakter, seramik	450 000
Konya (Sağlık)	karofayans, seramik	607 000
Nevşehir (Avanas)	elektropor, seramik, karo	1 277 000
Niğde (Aksaray)	karofayans, kağıt	1 500 000
Trabzon (Araklı)	karofayans	200 000
Rize (Ardeşen)	karofayans	275 000
Giresun (Bulancak)	karofayans	7 785 000
Ordu (Ulubey)	kağıt	730 000
Genel Toplam:		100 245 590 Ton/yıl

3. LEACHING

Organik ve inorganik bileşiklerin elde edildiği ham maddelerin hemen hemen tümünde, bu bileşikler diğer maddelerle fiziksel veya kimyasal olarak bağlı bulunurlar. Bu bileşikleri ham maddelerinden elde etmek veya ham maddeyi zenginleştirmek amacı ile seçimli çözme (ekstrasyon) operasyonu uygulanır. Ham maddenin katı olması ve sıvı bir çözücü kullanılması halinde operasyona "katı-sıvı ekstraksiyonu", ham maddenin sıvı olması ve yine sıvı bir çözücü kullanılması halinde ise operasyona "sıvı-sıvı ekstraksiyonu" adı verilir. Birinci operasyon daha ziyade metalurjide maden filizlerinin zenginleştirilmesinde, ikinci operasyon ise kimya endüstrisinde uygulanır (Mc Cabe, 1985).

Seçimli çözme operasyonuna bilhassa organik kimya endüstrisinde sık sık rastlanır. Örneğin, şeker, kahve, çay, tanen, vitamin ve hormonlar bitkilerin kök, gövde ve tohumlarından seçimli çözme operasyonu ile elde edilirler. Böyle bir operasyon en basit olarak, mümkün olduğu kadar ufak parçalara ayrılmış ham maddeyi uygun çözücü ile birlikte bir kaba koymak ve bunları mümkün olduğu kadar fazla temasa getirmek sureti ile yapılır. Operasyonun ekonomik olması için, çözücünün çözünene karşı olan ilgisinin, çözünenle birlikte bulunan diğer maddelere karşı olan ilgisinden daha fazla olması gerekir.

Çok değişik tipte cihaz kullanılmakla beraber, bunları dört gruba ayırabiliriz. Bunlardan birincisi, büyük parçalar halindeki katılardan çözünebilen komponentleri ekstrakte ederler. Bu büyük parçalar gevşek yapılı olduklarından çözücü bunların her noktasına kolaylıkla ulaşır ve komponentin çözünme hızı oldukça yüksektir. İkinci grup, çok değişik yapıda maddeleri kapsar

bunlar az veya çok parçalanmışlardır. Parçalar arasında çözücünün akmasına yetecek kadar bir açıklık vardır. Fakat yinede çözücü akımı büyük bir dirençle karşılaşır. Bunların birinci gruptan başlıca farkı, çözünmesi istenilen komponentin, parçacıkların iç kısmından yüzeye ve oradan da çözeltiye geçmesi için uzun zamana ihtiyaç göstermeleridir. Üçüncü grup maddeler, çok ince öğütülmüş katı parçacıklar olduklarından, çözücü fazı içerisinde devamlı süspansiyon durumunu muhafaza ederler. Bu durumda çözünme için lüzumlu zaman, parçacıkların süspansiyon durumunu muhafaza ettikleri müddetçe çözünmenin devam etmesi ile, parçacıkların çözünme ilgilerine bağlı olacaktır. Dördüncü grup cihazlar sıvı bir fazda çözünmüş bir komponenti, sıvı fazın kendisi ile karışmayan fakat o komponenti çözebi- len, diğer bir çözücü fazı ile ekstrakte etmekte kullanılır (Çataltaş, 1973).

Katı-sıvı ekstraksiyonunun verimi, tanecik boyutuna ve kalsinasyon işlemine bağlıdır. Bazı katılarda, çözmek istediğimiz kısım, yüzeyden iç kısımlarda bulunabilir. Bu istenilen kısmı rahatça çözebilmek için maddeyi oldukça küçük boyutlara parçalayarak bu kısım ile çözücüyle temas haline getirmek gerekir. Bazı durumlarda ise çözmek istediğimiz maddeyi çözücülerde kolayca çözünen başka bir forma getirerek çözmemiz gerekebilir. Uygun tanecik boyutu ve uygun kalsinasyon işleminden sonra leaching verimini % 100 lere kadar çıkartabiliriz.

3.1. Ara Kademedeki Katıların Ekstraksiyonu

Pratikte ve özellikle bitkisel maddelerle çalışıldığı zaman şu gibi durumlarla karşılaşılır: Ekstrakte edilmesi istenilen komponent bitkinin yapısı içerisinde ve bu komponentin çözücü ile temasa gelebilmesi için, şu operasyonların sırası ile yapılması gerekir:

a) Doku ve hücrelerin büyük bir kısmını parçalayacak şekilde bitkinin kıyılması veya öğütülmesi

b) Kıyılmış veya öğütülmüş parçaların çözücü içerisinde bırakılması

Ekstrakte edilmesi istenilen komponentin diffüzlenip parçacık yüzeyine erişmesi ve burada çözücü ile temasa gelmesi için, parçacıklar bir müddet çözücü içerisinde bekletilir. Fazla bir masrafa girmeden bitkisel maddeleri 200 meş büyüklüğe kadar parçalamak mümkünse de bütün hücrelerin parçalanması temin edilemez. 200 meş'lik bir elekten geçen bitkisel parçacıklar halen yüzlerce ve hattâ binlerce parçalanmamış hücreye sahiptirler. Bazı hallerde hücrelerin parçalanması, istenilmeyen maddelerin de serbest kalmasına sebep olur. Çözünmesi istenilen komponentin doku ve hücre çeperleri yolu ile difüzlenmesi mümkünse ele geçen çözelti oldukça saf bir çözelti olur.

3.2. Ufak Taneli Maddelerin Ekstraksiyonu

Ekstraksiyona uğratılacak maddenin ince bir şekilde öğütülüp çözücü içerisine suspensiyon halinde dağıtılması, iyi bir şekilde karıştırılması ve kolaylıkla çökelip ayrılması halinde, ekstraksiyon cihazı oldukça basit yapıya sahiptir. Pratikte böyle bir çalışma için 200 meş'lik öğütme yeterlidir. Bu incelikte bir öğütme oldukça sert

maddeler için mümkündür ve bu sebeple yukarıda açıklaması yapılan metod minerallerin ve çökeltilerin ekstraksiyonunda uygulanabilir. Bunun tipik örnekleri: Altının siyanür çözeltilisi ile ekstraksiyonu, boksidin sulfat asidi ile ekstraksiyonu sonunda şap çözeltilerinin elde edilmesi, kalsiyum karbonat çökeltilisinden sodyum hidroksidin ekstraksiyonu ve bunlara benzer diğer ekstraksiyon operasyonları. Bu kısımda açıklanan ekstraksiyon metodlarının hemen hepsi altının siyanür çözeltilisi ile ekstraksiyonundan doğmuştur ve diğer kimyasal operasyonlara uygulanmadan önce uzun zaman sadece bu maksatla kullanılmıştır.

Bu ekstraksiyon operasyonları, katı maddeyi sıvı içerisinde suspensiyon halinde tutacak, katı parçacıklar yüzeyindeki çözeltiliyi yıkayacak ve çözeltiliyi ekstraksiyonu yapılmış katı maddeden ayıracak bir cihaza ihtiyaç gösterirler. Ekstraksiyon operasyonunun son iki kısmı genellikle (fakat her zaman değil) aynı cihaz içerisinde yapılır. Katı maddede bulunan komponentin çözünmesi için, taraklı veya pervaneli bir karıştırıcıya veya kuvvetli hava akımına (hava jeti) sahip herhangi bir kap veya tank kullanılabilir. Özel istekleri mümkün olduğu kadar geniş bir şekilde karşılayan sadece bir tip ekstraktör mevcuttur.

3.3. Toz Edilmiş Katı Maddelerin Devamlı Ekstraksiyonu

Daha evvel açıklandığı gibi, ekstraksiyon operasyonları esas olarak iki kademe meydana gelmekte ve bunların her ikisinin de aynı cihaz içerisinde meydana getirilmesi mümkün olmaktadır. Bunlardan birincisi, karışımdaki çözünebilen komponentin doğrudan doğruya çözünmesi ve diğer inert komponentlerden kurtulmasıdır. Minerallerden altının çözünmesi, kavrulmuş bakır minerallerinden bakırın çözünmesi, pancar hücrelerindeki şekerin çözünmesi, yağlı tohumlardaki ya-

ğın çözünməsi, kabuk ve köklerden ilaç ham maddelerinin çözünməsi buna birer örnek teşkil ederler. Bu operasyonlarda istenilen, sadece çözünebilen komponentin çözeltiye geçmesi olmayıp, aynı zamanda çözeltinin de katı maddeden tamamen temizlenmesidir. İkinci kademe de çözüme meydana gelmemekte, suspensiyon halindeki katı madde çözeltiden kurtarılmaktadır. Bu son operasyon bazı hallerde sadece süzme şeklinde yapılmakta ve yukarıda açıklanan operasyonlar uygulanmaktadır. Bu iki kademe o şekilde meydana gelmektedir ki, herhangi bir noktada meydana gelen olayın çözme mi yoksa yıkama mı olduğunu söylemek mümkün değildir. Bu husus özellikle difüzyon bataryaları ve yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonu yapan ekstraktörler için doğrudur.

Birçok kimyasal reaksiyonlar sonunda çökelti teşekkül eder ve bu çökeltinin çözeltiden tamamen kurtarılması için yıkanması gerekir. Bu durumda katı maddenin çözünebilen komponentlerinden herhangi birinin çözünməsi istenilmez. Bu yıkamadan maksat sadece katı maddede yüzeyine yapışmış çözeltinin uzaklaştırılmasıdır. Bu suretle az veya çok mükemmellikte bir ayırma ile çözünen ve çözünmeyen komponentler birbirinden ayrılmış olur. Bu işlem çökeltinin çözücü ile karıştırılması, çökeltinin dibe çökmesi için bekletilmesi, üstteki berrak çözeltinin boşaltılması ve bu işlemlerin istenildiği kadar tekrarlanması şeklinde uygulanır. Yıkama işlemi her seferinde taze çözücü kullanılarak veya ters akım prensibine göre çalışmada, sadece yıkamayı terk etmek üzere olan çökeltiyi taze çözücü ile yıkayarak yapılır. Ele geçen yıkama çözeltileri toplanır ve sondan bir evvelki ekstraksiyon tankının veya bölmesinin yıkanmasında kullanılır. Ufak kapasitedeki üretimlerde yıkama işlemi, ekstraksiyon operasyonunun yapıldığı esas karıştırma tankında yapılabilir. Bü-

yük kapasitedeki üretimlerde ise, üretimin devamlı olması istenildiği için cihazda bir değişiklik yapılması gereklidir ve bu değişiklikten sonra meydana gelen sisteme zıt-akım dekantasyonu adı verilir (Çataltaş, 1973).

3.4. Ekstraksiyon Kuleleri

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yapan kulelerde iki sıvı faz vardır ve bunlar, kule içerisinde birbirine zıt yönde akarlar. Ağır olan faz, kulenin üst kısmından girer ve aşağıya doğru akar; bu esnada hafif olan faz, kuleye alt kısmından girip yukarıya doğru yükselir. Fazların birbirleri ile iyi bir şekilde temas gelmeleri ve birbirlerinden ayrılmaları için çeşitli metodlar kullanılır. Bunun bir sonucu olarak, ekstraksiyon kuleleri aşağıdaki şekilde bir sınıflandırmaya tâbi tutulabilir.

3.4.1. Raflı Kuleler

En çok kullanılan raflar, elek raflar ve kademeli (şaşırtmalı) rafların değişik tipleridir. Elek raflara sahip bir ekstraksiyon kulesi birçok bakımdan distilasyonda kullanılan kolona benzer. Bununla beraber, raf yüzeyi üzerine delik kenarları konularak jet tipi deliklerin yapılması, dağıtılmış faz tarafından rafın ıslatılması sebebi ile doğacak birçok güçlükleri ortadan kaldırmaktadır. Çok değişik tipte kademeli (şaşırtmalı) raflara sahip kuleler vardır. Bütün bu cinslerde raflar yatay olup, sıvıların kolon içerisinde aşağıdan yukarıya veya yukarıdan aşağıya doğru akışlarında zikzak bir yol takip etmesine sebep olurlar. Distilasyonda kullanılan kampanalı raflar, iki sıvı fazın birbirleri ile iyi bir şekilde temas gelmesini sağlamaktır.

3.4.2. Dolgulu Kuleler

Dolgulu kuleler sıvı-sıvı ekstraksiyonunda da kullanılırlar. Dolgu maddelerinin kullanılması fazların iyi bir şekilde birbirleri ile temasa gelmesini sağlar. Bu, temas yüzeyinin artırılması ve devamlı faz hızının yavaşlatılması ile olur. Endüstri tipi dolgulu kulelerde, teorik bir rafa eşdeğer dolgu yüksekliği oldukça farklıdır çoğu zaman 1.50 ilâ 6 m arasında değişir.

3.4.3. Püskürtmeli Kuleler

Bunlar en basit ekstraksiyon kuleleridir. Dolgu maddesi veya raf ihtiva etmeyen tamamen boş kulelerdir. Sıvılardan biri devamlı faz olarak bütün kuleyi doldurur, diğer faz ise püskürtülerek bunun içerisine dağıtılır. Fazların birbirleri ile temas derecesi oldukça azdır; devamlı fazın tekrar tekrar devretmesi ve dağıtılmış faz damlacıklarının birbirlerine çarparak büyümeleri olayı meydana gelir. Bu sebeple teorik rafa eşdeğer yükseklik oldukça büyük bir değerdir.

Hem dolgulu ve hem de püskürtmeli kulelerde, fazların kolona giriş noktasındaki alanların uygun seçilmesi hususu önemlidir. Aksi halde fazlardan birinin, diğerinin akışına mani olması ve onu sürüklemesi gibi bir durumla karşılaşılır.

3.5. Leaching Çözücüleri

Leaching proseslerinde kullanılacak çözücüler, ucuz olmalı, istenilen bileşiği kolay ve hızlı bir şekilde çözebilmeli ve kolaylıkla arıtılabilmelidir. Aşağıdaki bölümlerde, minerallerin özütlenmesinde kullanılan çözücüler verilmiştir (Smith, 1981; Treybal, 1981).

3.5.1. Asidik Çözücüler

Bu çözücüler en yaygın kullanılan çözücülerdir. Pahalı olduğundan asit kullanımının az gerektiği mineral leaching'inde kullanılırlar. Bu çözücüler daha çok kalsine edilmiş minerallerin leaching'inde kullanılırlar. Yaygın olarak kullanılanları; hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit ve hidroflorik asittir.

3.5.2. Bazik Çözücüler

Bazik çözücüler mineral karışımından istenen veya istenmeyen bileşenlerin çözündürülmesinde kullanılırlar. Bu çözücüler, çok miktarda asit kullanımı gerektiren minerallerin leaching'inde kullanılırlar. En yaygın kullanılan çözücüler; sodyum hidroksit, sodyum karbonat, amonyum hidroksit, kalsiyum hidroksit, potasyum hidroksit, amonyum karbonattır.

3.5.3. Su

Su, içerisinde kolaylıkla çözünebilen minerallerin ekstraksiyonunda kullanılır.

3.5.4. Bakteriyel Çözücüler

Bu çözücüler, bazı bileşikleri yükseltgeyebilir. Bunlarla yapılan leaching uzun zaman ister fakat maliyeti diğer çözücülere göre oldukça düşüktür.

3.6. Leaching Prosesini Etkileyen Faktörler

Katı maddeden uygun bir çözücü kullanımı ile genellikle %90-%95 verimle istenen bileşen elde edilir. Amaç, optimum proses değişkenleri ile minimum maliyette seçimli olarak maksimum leaching hızı elde etmektir. Leaching prosesini etkileyen faktörler; parçacık boyutu, reaktif derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı, bulamaç yoğunluğu, bulamaç viskozitesidir (Yazıcılar, 1991).

4. DENEL BÖLÜM

4.1. Materyal ve Metod

4.1.1 Kullanılan Materyaller

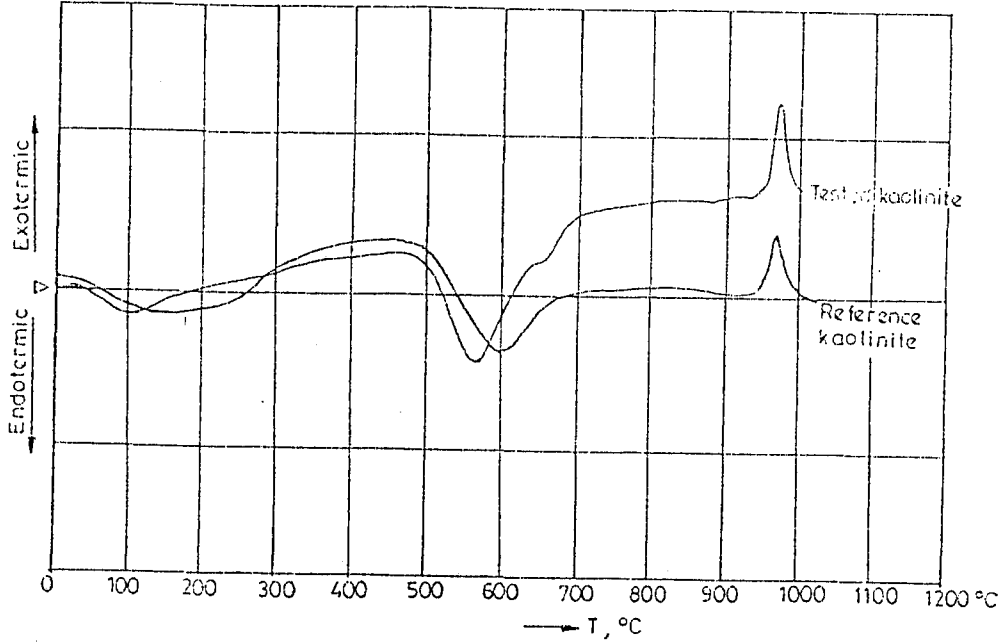
Deneylerde kullanılan kaolen kili, Eskişehir-Mihalıççık yöresinden temin edilmiştir. Taşlaşmış kil önce kırıcılarda kırıldıktan sonra, bilyeli değirmende öğütülmüştür. Öğütülen kil, ASTM standartlarına uygun eleklerde kesikli sarsma tekniğiyle elenerek, 0.071 mm ve 0.112 mm tanecik boyutları arasındaki numune alınarak, deneylerde kullanılmıştır.

Kil örneğinin analizi, "Ankara Çimento Müstahsilleri Birliği" nde yaptırıldı (Çizelge 4.1). Numunenin DTA eğrisi, literatürlerden elde edilen standart kaolen DTAeğrisiyle karşılaştırılarak, bu numunenin kaolen olduğuna karar verilmiştir (Şekil 4.1).

Çizelge 4.1. Deneyde kullanılan kaolenin kimyasal analizi

<u>Bileşik</u>	<u>%</u>
MgO	0.00
Al ₂ O ₃	20.68
SiO ₂	70.00
CaO	0.77
Fe ₂ O ₃	0.35
SO ₃	0.01
K ₂ O	0.02
Na ₂ O	0.00
Kızdırma Kaybı	8.13

Deneylerde kullanılan tüm asit ve kimyasal maddeler MERCK ticari ürünüdür.



Şekil 4.1. Deneyde kullanılan kaolenin DTA eğrisi

4.1.2. Deney Metodu

Kaolen içindeki alüminyumun çözüldürülmesi, 150 ml kapasiteli, ceketli-ısıtıcılı pyrex cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör, sabit sıcaklık banyosunda sirküle edilen su ile ısıtılmış; çözünme ortamı magnetik karıştırıcı ile sürekli ve sabit hızda karıştırılmıştır.

Reaksiyonlarda kullanılan kaolen, eleme işleminden sonra 105 °C sıcaklıktaki etüvde iki saat tutulmuş ve 600 °C'de bir saat süre ile kalsine edilmiştir. Hazırlanan bu numuneden yaklaşık 2,5 gr tartımlar alınarak, sulu HCl çözeltilerinin 100 ml'sinde çözüldürme işlemi yapılmıştır. Çözüldürme reaksiyonlarında çözelti fazına geçen alüminyum miktarının belirlenmesi amacıyla, belirli zaman aralıklarında çözeltilerden 2 ml a-

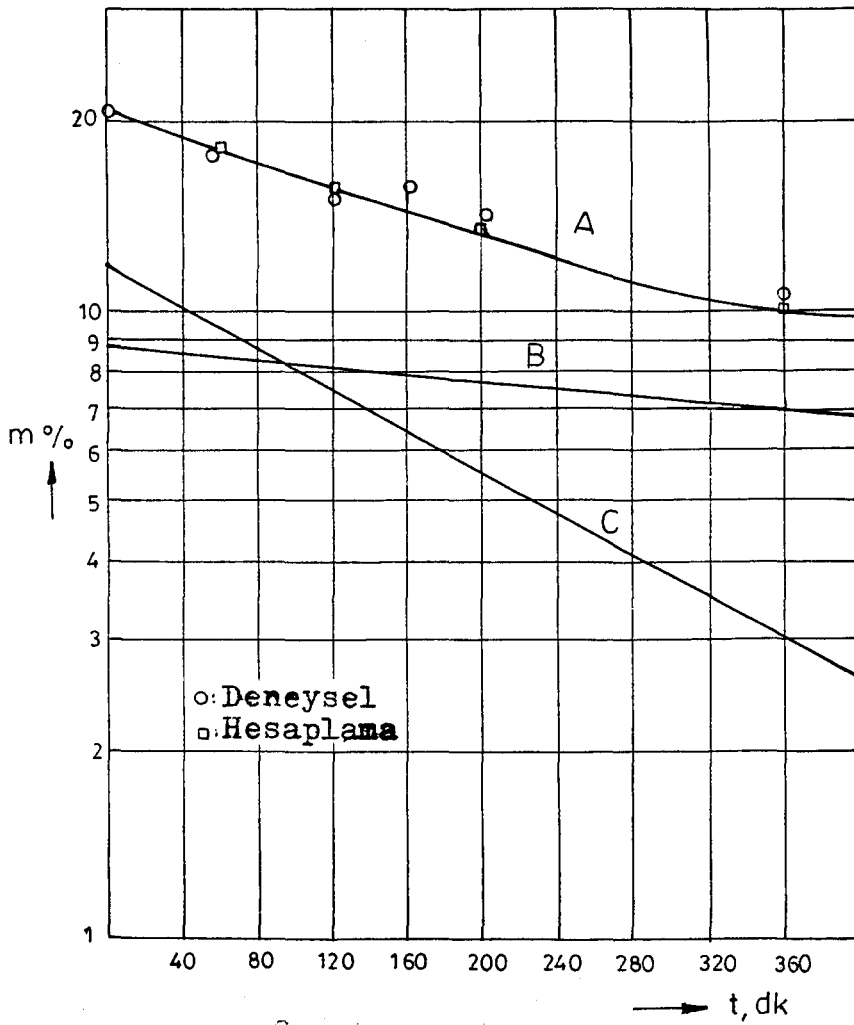
linarak süzgeç kağıdından süzölmüş ve destile su ile seyreltilmiştir. Oluşturulan numunedeki alüminyum miktarı, Xylenol Orange indikatörü yanında ayarlı EDTA çözeltisi ile geri titrasyon yöntemine göre titre edilerek bulunmuştur. Titrasyon verilerinden yararlanılarak, kaolendeki alüminyumun çözönen miktarı hesaplanmıştır.

4.2. Denel Bulgular

Farklı sıcaklık ve farklı asit derişimlerinde elde edilen deneysel bulgular. Çizelge 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 ve buna karşılık gelen grafikler sırası ile Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. 60°C sıcaklık ve 4.0 M asit derişimi için çözünme değerleri

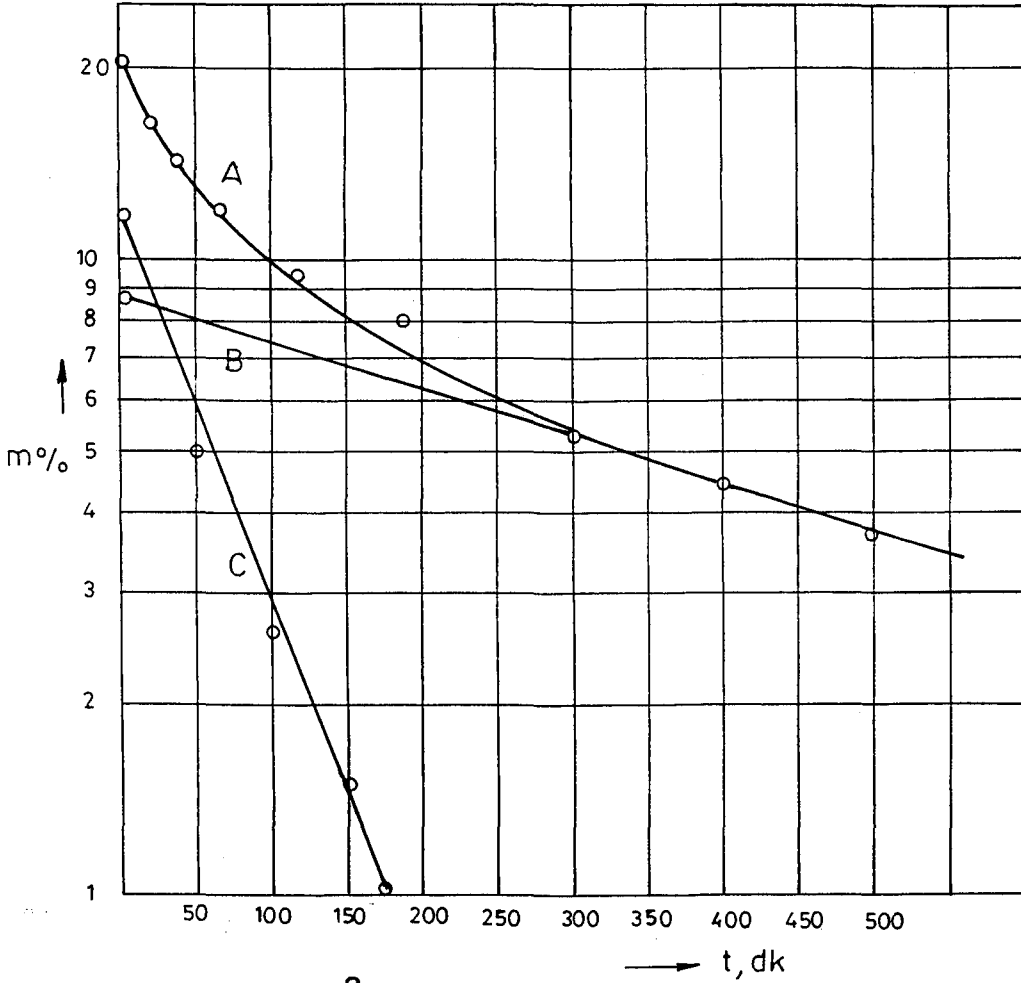
<u>Zaman, dk</u>	<u>Çözünmemiş Al₂O₃ mik. (%)</u>
0	20.68
50	18.95
120	15.00
160	16.83
200	14.10
360	10.05



Şekil 4.2. 60°C sıcaklık ve 4.0 M asit derişimi için çözünme eğrileri. A, toplam alüminyum. B, tetrahedral alüminyum. C, oktahedral alüminyum.

Çizelge 4.3. 75°C sıcaklık ve 3.0 M asit derişimi için çözünme değerleri.

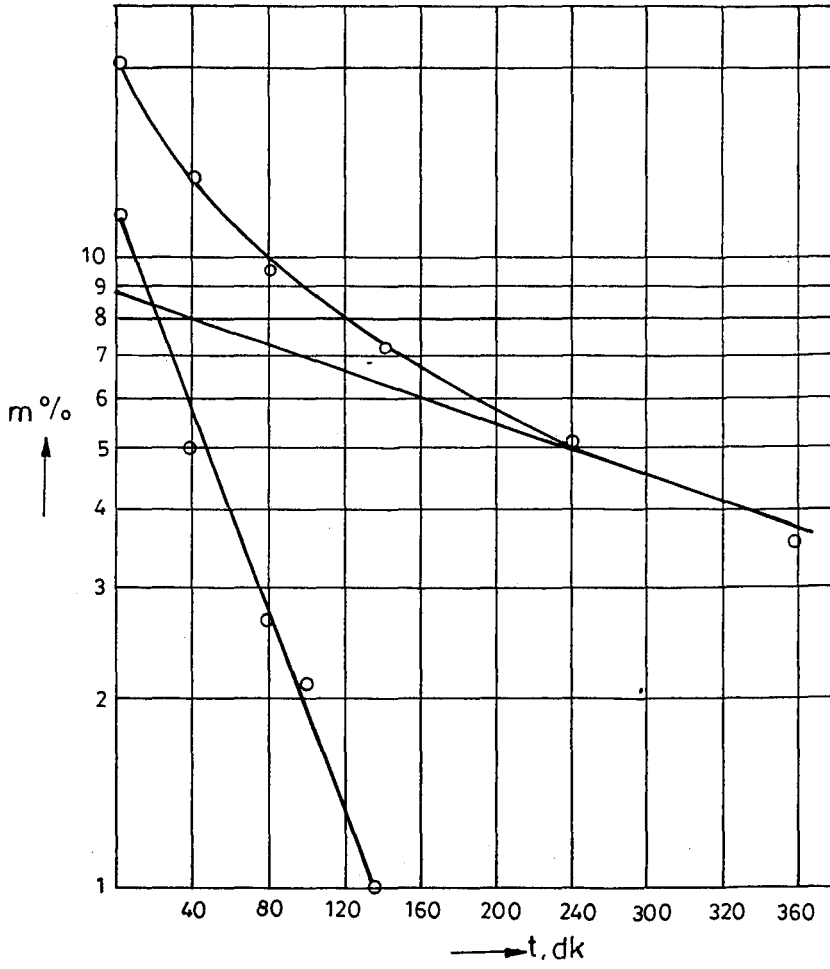
Zaman, dk	Çözünmemiş Al_2O_3 mik. (%)
0	20,68
20	16,61
40	14,54
70	12,36
120	9,20
190	8,00
300	5,10
400	4,16
500	3,35



Şekil 4.3. 75°C sıcaklık ve 3.0 M asit derişimi için çözünme eğrileri. A, toplam alüminyum. B, tetrahedral alüminyum. C, oktahedral alüminyum.

Çizelge 4.4. 75°C sıcaklık ve 4.0 M asit derişimi için çözünme değerleri.

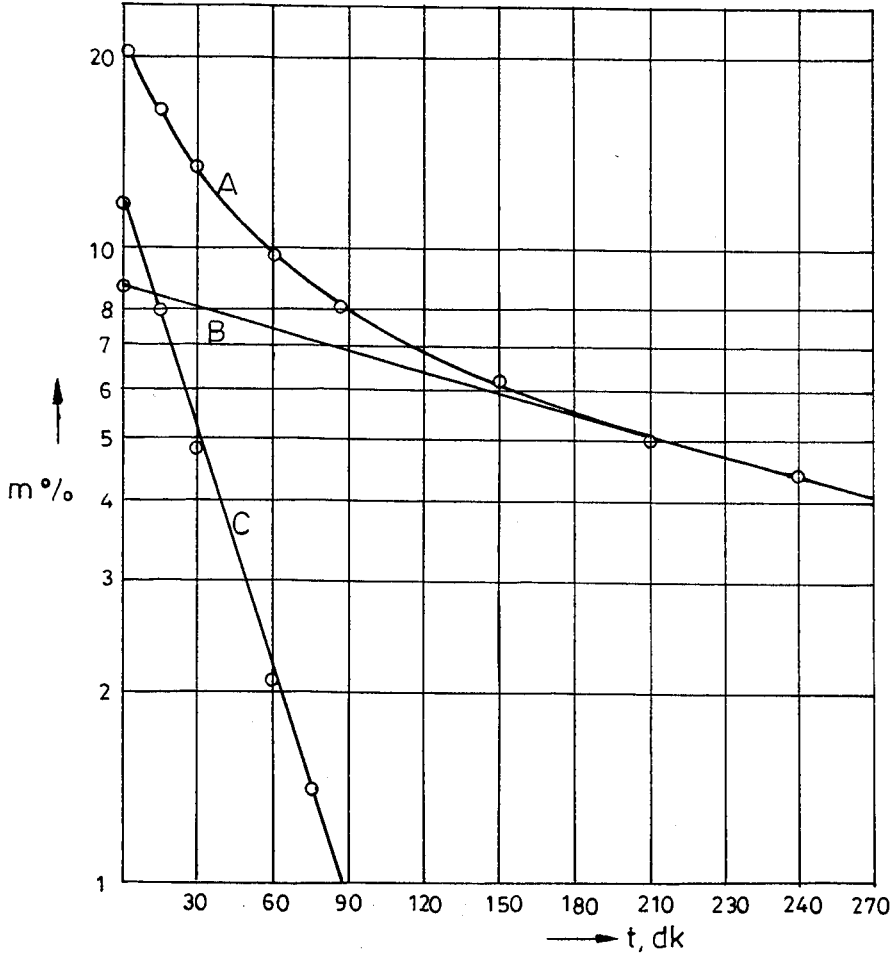
Zaman, dk	Çözünmemiş Al_2O_3 mik. (%)
0	20,68
40	13,00
80	9,65
140	7,20
240	5,10
360	3,50



Şekil 4.4. 75°C sıcaklık ve 4.0 M asit derişimi için çözünme eğrileri. A, toplam alüminyum. B, tetrahedral alüminyum. C, oktahedral alüminyum.

Çizelge 4.5. 90°C sıcaklık ve 1.5 M asit derişimi için çözünme değerleri.

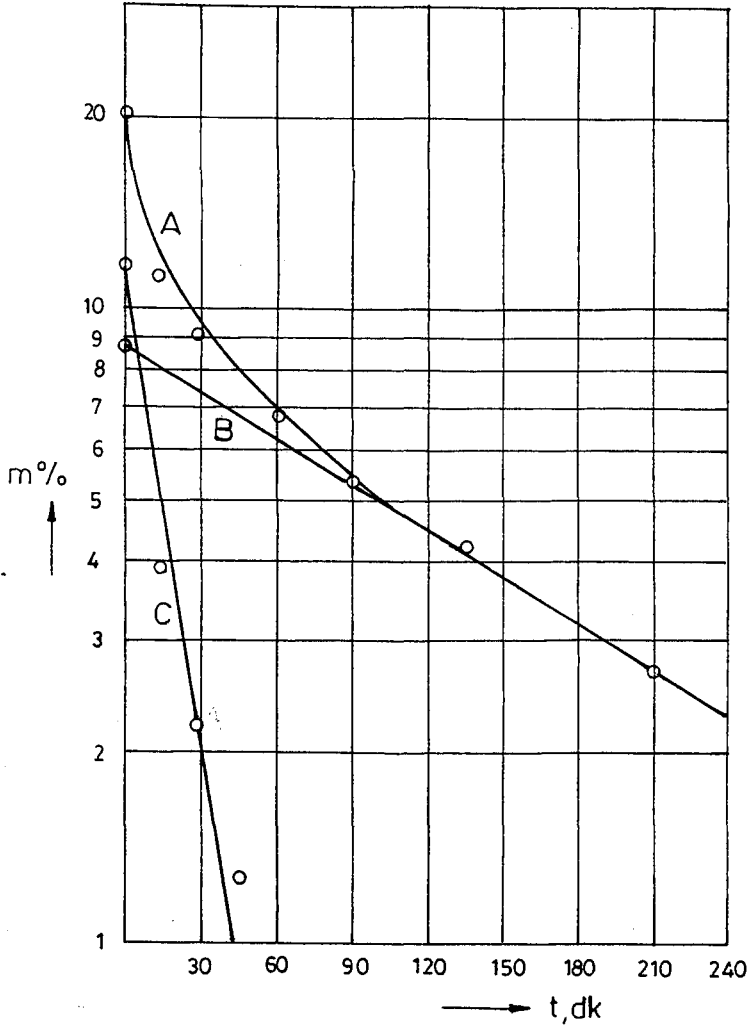
Zaman, dk	Çözünmemiş Al_2O_3 mik. (%)
0	20,68
15	15,30
30	13,00
60	9,80
85	8,05
150	6,10
210	5,00
240	4,15



Şekil 4.5. 90°C sıcaklık ve 1.5 M asit derişimi için çözünme eğrileri. A, toplam alüminyum. B, tetrahedral alüminyum. C, oktahedral alüminyum.

Çizelge 4.6. 90°C sıcaklık ve 3.0 M asit derişimi için çözünme değerleri.

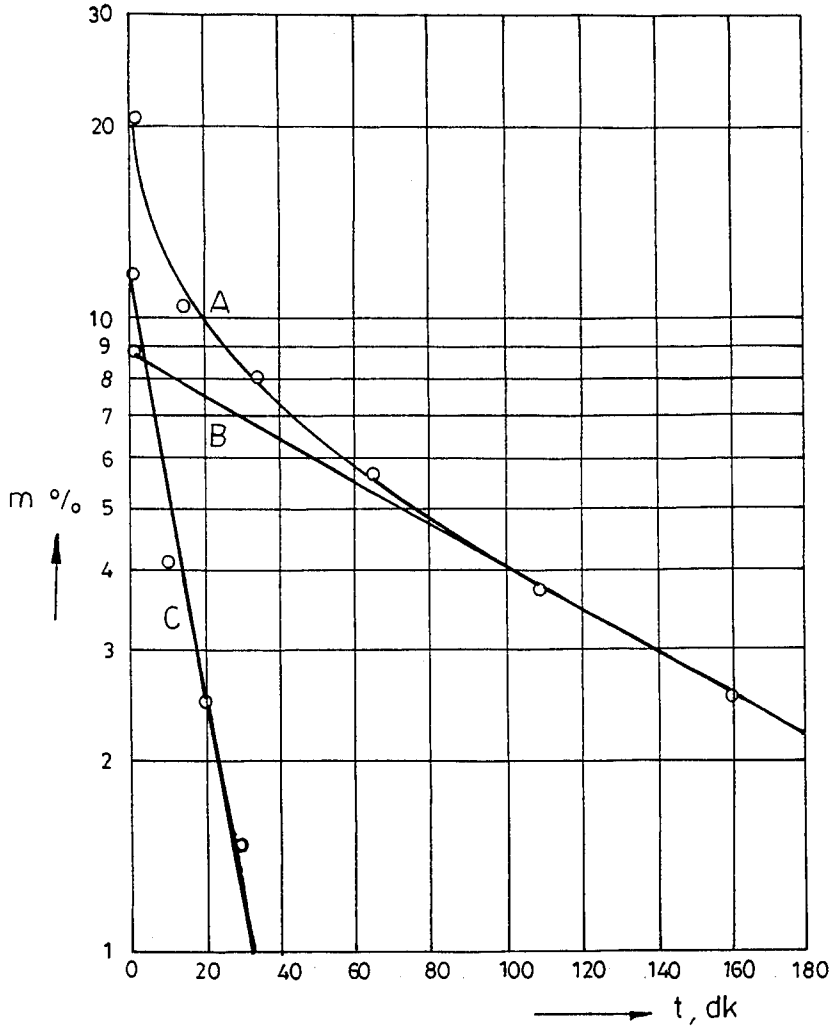
Zaman, dk	Çözünmemiş Al_2O_3 mik. (%)
0	20,68
15	11,30
30	9,05
60	6,85
90	5,30
135	4,15
210	2,80



Şekil 4.6. 90°C sıcaklık ve 3.0 M asit derişimi için çözünme eğrileri. A, toplam alüminyum. B, tetrahedral alüminyum. C, oktahedral alüminyum.

Çizelge 4.7. 90°C sıcaklık ve 4.0 M asit derişimi için çözünme değerleri.

Zaman, dk	Çözünmemiş Al_2O_3 mik. (%)
0	20,68
15	10,53
35	8,00
65	5,80
110	3,80
160	2,50



Şekil 4.7. 90°C sıcaklık ve 4.0 M asit derişimi için çözünme eğrileri. A, toplam alüminyum. B, tetrahedral alüminyum. C, oktahedral alüminyum.

4.3. Kinetik Model

Şekil 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7' de görüldüğü üzere çözünürlüğün zamanla değişimi, başlangıçta bir eğri ile temsil edilirken, belirli bir zaman sonra doğrusal olarak değişmektedir (A eğrisi). Bu eğrinin doğrusal kısmının sıfır zamana extrapolasyonu, başlangıçtaki, tetrahedral alüminyum miktarına karşılık gelir. Bu şekilde elde edilen B doğrusu, kil içindeki tetrahedral yapıdaki alüminyum miktarının zamanla değişimini temsil eder. A eğrisinden, B doğrusunun çıkartılması ile elde edilen C doğrusu ise octahedral

yapıdaki alüminyum miktarının zamanla değişimini temsil eder. B ve C doğrularının sıfır zamana karşılık gelen değerleri başlangıçtaki toplam alüminyumun hangi oranlarda tetrahedral ve octahedral yapıdan oluştuğunu gösterir.

Birbirinden bağımsız olarak tetrahedral ve **ok**tahedral yapıdaki alüminyum miktarının logaritmik değerlerinin zamanla lineer değişimi her iki yapısında çözünme kinetiğinin I. mertebeden olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.8. Farklı koşullarda çözündürme prosesleri için hız sabitleri.

Sıcaklık (°K)	Asit kon. (mol.l ⁻¹)	Yapı	k = 2,3(eğim) (dk ⁻¹).10 ³	k' = k/C _A (dk ⁻¹ .mol ⁻¹ .l).10 ³
348	3,0	Tetrahedral	1,70	0,57
		Oktaahedral	13,7	4,57
	4,0	Tetrahedral	2,4	0,60
		Oktaahedral	18,3	4,57
363	1,5	Tetrahedral	2,88	1,92
		Oktaahedral	29,00	19,3
	3,0	Tetrahedral	5,53	1,84
		Oktaahedral	58,7	19,7
	4,0	Tetrahedral	7,61	1,9
		Oktaahedral	77,0	19,3

4.3.1. Asit Derişiminin Çözünme Üzerindeki Etkisi

Asit derişiminin çözünme üzerindeki etkisini incelemek üzere sabit sıcaklıklarda asit derişimleri değiştirilerek bir seri deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda yarı logaritmik kağıda

çizilen grafiklerden yararlanılarak, sabit sıcaklıkta ve değişik asit derişimlerinde k değerleri hesaplanmıştır (Kağıt logaritmik olduğu için $k = e_{\text{gim}x2,3}$ olarak bulunmuştur). Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8.'de toplu olarak verilmiştir.

Genel olarak çözünme tepkimesinin, çözünmüş alüminyum miktarı ve asit derişimi ile orantılı olduğu varsayılarak, çözünme kinetiğinin II. mertebeden olduğu kabul edilir. Bu durumda kinetik ifade

$$\frac{dm}{dt} = -k'.m.C_A \quad (1)$$

şeklinde olacaktır (Smith, 1981).

Ancak, çözünme süresince asit derişimindeki değişmeyi ihmal ederek derişimi ve eşitlik (1) deki hız sabitini tek bir sabit halinde birleştirmek ve çözünmeyi I. mertebe kinetiğine indirgemek mümkün olacaktır. Bu varsayımın, çözünme proseslerinde kullanılan asit miktarının, teorik miktarın en az beş katı olması durumunda geçerlidir. Hatta çözünen iyon miktarı söz konusu olduğunda bu oran çok daha yüksektir. Böylece pseudomonomoleküler çözünme kinetiği

$$\frac{dm}{dt} = -km$$

şeklinde olacaktır.

Burada; $k' = \frac{k}{C_A}$

olduğu görülmektedir.

O halde, çözünmemiş alüminyum ve asit derişiminden bağımsız olan gerçek çözünme hız sabiti, k' deneysel olarak bulunan k değerinin asit derişimine bölünmesiyle elde edilecektir.

Aynı sıcaklıkta elde edilen deneysel bulguların verildiği Çizelge 4.8.'in son sütununda yaklaşık hep aynı değerlerin bulunması, bu yaklaşımı doğrulamaktadır.

4.3.2. Sıcaklığın Çözünme Üzerindeki Etkisi

Sıcaklığın çözünme üzerindeki etkisini incelemek için yapılan seri deneylerin sonuçları toplu olarak Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Buradaki gerçek hız sabiti, k' nün 75°C ve 90°C deki değerleri kullanılarak, herhangi bir sıcaklıkta; tetrahedral ve octahedral alüminyum için k' değerlerini kantitatif olarak vermek mümkündür.

$$k' \text{ (tetrahedral)} = \exp \left(20,9 - \frac{9880}{T} \right)$$

$$k' \text{ (octahedral)} = \exp \left(29,6 - \frac{12180}{T} \right)$$

buradaki k' , hız sabiti ($\text{dk}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$) ve T , sıcaklık (K) tir.

Sıcaklığı 60°C ve asit derişimini $4,0 \text{ M}$ aldığımızda, yukarıdaki ifadeler yardımıyla her iki doğruya ait eğimler aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$k' \text{ (tetrahedral)} = \exp \left(20,9 - \frac{9880}{333} \right) = 1,55 \times 10^{-4} \text{ dk}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Eğim} = \frac{k}{2,3} = \frac{6,2 \times 10^{-4}}{2,3} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ dk}^{-1}$$

$$k' \text{ (octahedral)} = \exp \left(29,6 - \frac{12180}{T} \right) = 9,33 \times 10^{-4} \text{ dk}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k = k' \cdot C_A = 9,33 \times 10^{-4} \times 4,0 = 3,73 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$$

$$\text{Eğim} = \frac{k}{2,3} = \frac{3,73 \times 10^{-3}}{2,3} = 1,62 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$$

Bu eğim değerleri kullanılarak tetrahedral ve oktahedral yapı için çözünme doğruları Şekil 4.2 de çizilmiştir. Bu iki doğrunun toplamı ile de toplam alüminyumun çözünme eğrisi elde edilmiştir. Bu toplamın deney sonuçlarına uygunluğu Şekil 4.2 de görülmektedir.

4.4. Sonuçlar ve neriler

Bu alışmada, 600°C da 1 saat süreyle kalsine edilen kaolen içindeki tetrahedral ve oktahedral alüminyumun asit içindeki çözünürlüklerinin birinci mertebeden olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, kaolin içinde tetrahedral alüminyum miktarının oktahedral alüminyum miktarına oranını hesaplamada kullanılabilir.

Deneyler farklı sıcaklıklarda tekrarlanmış ve çözünmemiş alüminyum miktarından ve asit derişiminden bağımsız olarak, çözünme hızı sabitleri tetrahedral ve oktahedral alüminyum için sırasıyla

$$k' = \exp \left(20,9 - \frac{9880}{T} \right)$$

ve

$$k' = \exp \left(29,6 - \frac{12180}{T} \right)$$

olarak verilebileceėi gösterilmiştir.

Daha sonra yapılacak çalışmalarda, birden fazla kaolin kaynağı kullanarak, çözünme - zaman deneylerinde daha uzun zaman aralıkları seçerek ve daha çok sayıda sıcaklık değerlerinde çalışarak bu deneyde bulunan sonuçların genelleştirilmesi yapılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Çataltaş, İ., 1973, Kimya Mühendisliğine Giriş 1, İTÜ, Kimya Fakültesi, İstanbul
- Grim, R.E., 1962, Applied Clay Minerology, Mc Graw - Hill International Book Co., London
- Hisar, 1964, Metal Kimyası Dersleri, İTÜ, İstanbul
- Kumbasar, İ., 1977, Silikat Mineralleri, İTÜ, Maden Fakültesi, İstanbul
- Mc Cabe, W.L and Smith, J.C., 1985, Unit Operation of Chemical Engineering, Mc Graw - Hill International Book Co., London
- Osthaus, B.B., 1956, Clays and Clay Minerals
- Özdemir, M., 1990, Alümit Cevherinin Asidik Ortamda Leaching'i ve Reaksiyon Kinetiği, A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir
- Richardson, H.M., 1972, Phase changes which occur on heating kaolin clays, In the X - Ray identification and crystal structures of clay minerals, G. Brown mineralogical society, London
- Smith, J.M., 1981, Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw - Hill International Book Co., London
- Treybal, R.E., 1981, Mass - Transfer Operations, Mc Graw - Hill International Book Co., Tokyo
- Worrall, W.E., 1986, Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier Applied Science Publishers, London
- Yazıcılar, T.K., 1991, Asidik Ortamda Kaolendeki Alüminyumun Çözündürülmesi ve Reaksiyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

D.P.T. Dördüncü Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, Metal Dışı Madenler, Ankara