



Orijinal Araştırma / Original Research

PIROFİLLİT CEVHERİNDEN ASİT LİÇİ YÖNTEMİYLE ALÜMİNYUM KAZANIMINA AKTİVASYONUN ETKİSİ

EFFECT OF ACTIVATION ON ALUMINUM RECOVERY FROM PYROPHYLLITE ORE BY ACID LEACHING

Turan Uysal^{a,*}, Murat Erdemoğlu^{a,**}, Mustafa Birinci^{a,***}

^a İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 13 Aralık / December 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 28 Ocak / January 2019

Anahtar Sözcükler:

Pirofillit,
Alüminyum,
Asit liçi,
Kalsinasyon,
Aşırı öğütme.

ÖZ

Bu çalışmada, Pütürge (Malatya) pirofillit yatağından alınan %23,6 Al₂O₃ içerikli cevherden asit liç işlemiyle alüminyum (Al) kazanımı üzerine aktivasyon koşullarının etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda, başlangıçta aktive edilmemiş tüvenan cevher ile daha sonra kalsinasyon ve aşırı öğütme yoluyla aktive edilmiş cevherler HCl ile liç edilmiştir. Elde edilen deneysel çalışma bulgularına göre; tüvenan, kalsine ve aşırı öğütülmüş cevher için liç çözeltilinde Al kazanımı sırasıyla %10,57, %33,63 ve %86,5 olarak bulunmuştur. Kalsinasyon işlemi sırasında kil tabakaları arasında yeterli bir açılmanın olmadığı ve gözenekli yapının elde edilemediği, ayrıca yüksek sıcaklıklarda asitte çözünmeye dirençli yeni mineral fazlarının ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Bu nedenle termal yolla aktifleştirilmiş cevher için Al kazanımı nispeten düşük çıkmıştır. Öte yandan aşırı öğütmeyle sağlanan mekanik aktivasyonun cevherdeki kil minerallerinin amorflaşmasına yol açtığı, böylece alüminyumun çözeltiliye geçme eğiliminde önemli bir iyileşme sağladığı görülmüştür. Sonuçta termal aktivasyonun kısmen, mekanik aktivasyonun ise çok belirgin bir şekilde Al kazanımını artırdığı sonucuna varılmıştır.

ABSTRACT

In this study, effect of activation conditions on the recovery of aluminum (Al) obtained by acid leaching from Pütürge (Malatya) pyrophyllite ore containing 23.6% Al₂O₃ was investigated. In this context, the initially non-activated ore and later activated ore samples using calcining and intensive milling were leached with HCl, separately. According to the experimental results, Al-recovery in the leachate for the raw, calcined and intensively milled ore samples were found to be 10.57%, 33.63% and 86.5%, respectively. It was also found that there was not sufficient dilation between the clay layers during calcination and the porous structure could not be obtained, also the new mineral phases which resist to dissolution in acidic media were formed at high temperatures. For this reason, the aluminum recovery of thermally activated ore was relatively low. However, it was confirmed that mechanical activation by intensive milling led to amorphization of clay minerals, and thus, the mechanical activation significantly improved the dissolution behavior of aluminum. As a result of this study, it is concluded that while Al recovery is slightly increased by thermal activation, it is dramatically increased by mechanical activation.

Keywords:

Pyrophyllite,
Aluminum,
Acid leaching,
Calcination,
Intensive milling.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: turan.uysal@inonu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-1643-6725>

** murat.erdemoglu@inonu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-2922-7965>

***mustafa.birinci@inonu.edu.tr • <https://orcid.org/000-0002-1954-7837>

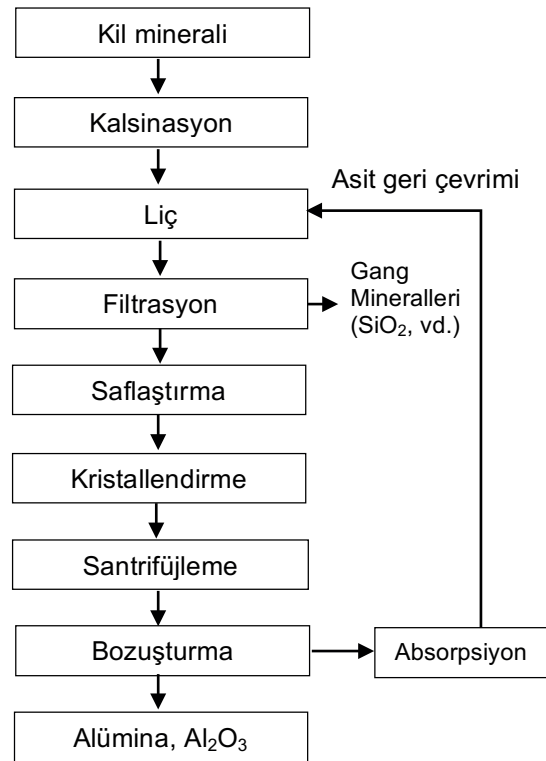
GİRİŞ

Alüminyum modern dünyanın en çok ihtiyaç duyduğu hammaddeler arasındadır. Hafiflik, geri dönüştürülebilirlik, mukavemet, iletkenlik gibi üstün teknik özellikleri sayesinde alüminyum; saf ya da alaşımlar hâlinde uçak, füze, otomobil ve gemi sanayisinde, inşaatlarda doğrama olarak, mutfak eşyası ve kablo yapımında kullanılır. Ayrıca boya sanayisinde pigment olarak, gıda sanayisinde ambalaj malzemesi olarak, ilaç sanayisinde tüp yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yeni gelişen teknolojilerinde etkisiyle kullanım çeşitliliği ve miktarı giderek artmaktadır. Dünya toplam birincil alüminyum üretimi miktarı 2007 yılında 38,13 milyon tondan 2017 yılında 10 yıl içerisinde %66 artış göstererek 63,4 milyon tona ulaşmıştır (World Aluminium, 2018).

Alüminyum üretimi için boksit cevherlerinin işlenmesine uygun bir yöntem olarak Bayer prosesi başarıyla uygulanmaktadır. Bunun yanında, boksit kaynakları az olan, olmayan veya olup da Bayer prosesine uygun özelliklerde olmayan ülkelerde alüminyum üretimi dışa bağımlılığa yol açmaktadır. Buna ek olarak Bayer Prosesinin çevresel olumsuz etkisi yüksek olan atığı "kırmızı çamurun" kullanılmadan depolanması zorunluluğu, boksit dışı kaynaklardan alüminyum üretiminin göz önüne alınmasına yol açmaktadır (Habashi, 1997). Dünya boksit cevheri ve alüminyum üreticisi ülkeler incelendiğinde oldukça ilginç bir durumla karşılaşılmaktadır. Dünya boksit rezervlerinin neredeyse %90'lık kısmı Afrika (Gine), Avustralya, G. Amerika (Brezilya, Jamaika), Çin ve Vietnam'da bulunmaktadır. Buna karşılık Dünya alüminyum üretim miktarına bakıldığında Çin, Kanada, Rusya, Amerika, Hindistan gibi gelişmiş ülkelerin üst sıralarda yer aldığı görülmektedir (World Aluminum, 2018). Kanada, boksit kaynağı bulunmamasına rağmen, üretmiş olduğu alüminyumun neredeyse tamamını ithal cevherle karşılamaktadır. Ancak, boksit kaynakları nispeten kısıtlı olan bu ülkelerin orta ve uzun vadede hammadde temininde sıkıntı yaşayacakları kaçınılmaz görülmektedir. Nitekim, bir taraftan alüminyum üretim maliyetleri düşürülmeye çalışılırken, diğer taraftan da boksit dışı kaynaklardan alüminyum üretimine yönelik çalışmalar üzerinde durulduğu görülmektedir.

Boksit dışı kaynaklardan alüminyum üretimi için, hemen her coğrafyada sıkça rastlanabilen kömür şeylleri, alunite (Özdemir ve Çetişli, 2005), nefelinli siyenit, kyanit, andalusit, sillimanit, ayrıca termik

santral artığı uçucu külleri (Yao vd., 2014), özellikle teorik olarak %39 Al_2O_3 içeren kaolinit ve %28 Al_2O_3 içeren pirofillit ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) yatakları çok dikkat çekici olmaktadır. Killerden alüminyum eldesi konusundaki çalışmalara ABD II. Dünya Savaşı yıllarında başlamış ve bu konuda, çeşitli asit liçi ve alkali sinterleme yöntemleri denenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda kil mineralleri için asit liçi yöntemi pilot ölçekte deneme aşamasına gelirken alkali sinterleme yöntemi bazı teknik ve ekonomik zorluklarından dolayı laboratuvar aşamasında kalmıştır (Flint vd., 1946; Cohen ve Mercier, 1976; Bengtson, 1979; Sawyer vd., 1983; Barry vd., 2019). Son yıllarda, killerin hidroklorik asitle liçi üzerinde önemle durulmuş ve konu ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır (Bazin vd., 2007; Al-Zahrani ve Abdul Majid, 2009; Daniels, 2012; Erdemoğlu vd., 2018). Kil minerallerinden alümina üretimine ilişkin genel bir akım şeması Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Kil minerallerinden alümina üretimi genel akış şeması (Habashi, 1999)

Bu yöntemde killerin çözünme davranışını iyileştirmek amacıyla liç işleminden önce termal, kimyasal veya mekanik yolla aktive edilmeleri gerekmektedir. Bu amaçla en çok uygulanan yöntem kalsinasyonla sağlanan termal

aktivasyondur. Bununla birlikte son yıllarda aşırı öğütmeyle sağlanan mekanik aktivasyonun kaolinit, pirofillit gibi kil minerallerinin asit liçinde olumlu etki oluşturduğu bilinmektedir (Barry vd., 2019).

Termal aktivasyon işleminde silikatlı mineral yapısındaki kristal suyu, buhar fazında uzaklaşırken (dehidroksilasyon), gözenekli, yüksek özgül yüzey alanına sahip, amorf yapıda ve seyreltik asitlerde çözünebilir -yani aktifleşmiş- bir katı elde edilir (Habashi, 1999). Bu durumda aktivasyonu sağlayan başlıca mekanizma “dehidroksilasyon” olmaktadır. Isıl işlem görmüş silikatlar seyreltik asitlerle liç edildiğinde, metalik içerikleri çözeltilmeye geçer ve geride silis (SiO₂) bir iskelet kalır. Kalsinasyon sıcaklığının dehidroksilasyon sıcaklığından bir miktar bile yüksek olması durumunda, amorflaşmış olan mineral yüksek sıcaklığın etkisiyle yeniden kristallenerek liç işlemine yanıt veremez duruma gelmektedir.

Mekanik aktivasyon, verilen enerjinin çoğunun, öğütme ortamına değil de minerale aktarıldığı “enerji verimi yüksek” değirmenlerde öğütülmesi sonucu minerallerin mekanik olarak aktifleştirilmesi işlemidir. Minerallerin mekanik aktivasyonu, liç sırasında seçimli çözünme veriminin ve çözücünün etkinliğinin artmasını sağlayarak tepkime hızında artışa yol açmaktadır (Warris ve McCormick, 1997). Mekanik aktivasyon durumunda mineral, elden geçirileceği kalsinasyon (Uysal vd., 2016) veya liç (Erdemoğlu, 2009) gibi bir metalürjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranır ve bu durum sürecin sıcaklığını düşürür ya da hızını artırır. Minerallerin çözünme yeteneğinde mekanik aktivasyonla sağlanan bu artış, süreç aşamalarının sayısında azalma (kalsinasyona gerek kalmaması), klasik yöntemlerle elde edilmesi zor bir ürünün elde edilmesini sağlama (pirofillit cevherinden alümina üretimi), daha düşük maliyetli kimyasal çözücülerin kullanılması (HNO₃ yerine HCl kullanımı) gibi çok önemli avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca kalsinasyon ve kavurma gibi ısı işlem gerektiren süreçlerde oluşan ve çevre için bir sorun olmaya devam eden CO₂, SO₂ gibi gazlar mekanik aktivasyon işleminde ortaya çıkmamaktadır.

Kil minerallerinden alüminyum kazanımında cevher liç işleminden önce çözünme miktarını artırmak üzere genellikle kalsine edilir. Bu çalışmada farklı olarak liç işleminden önce aktivasyon koşullarının etkisini gözlemleyebilmek için hem kalsinasyon hem de aşırı öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda sırasıyla, (1)

pirofillit cevherinin termal aktivasyonu ve mekanik aktivasyonu, (2) aktifleştirilmemiş ve aktifleştirilmiş pirofillit cevherinin hidroklorik asitte liçi, (3) liç işlemine giren cevherdeki toplam Al miktarının liç çözeltilmesine geçme veriminin (Al kazanımı) tespit edilmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir.

1. MALZEME VE YÖNTEM

1.1. Malzeme

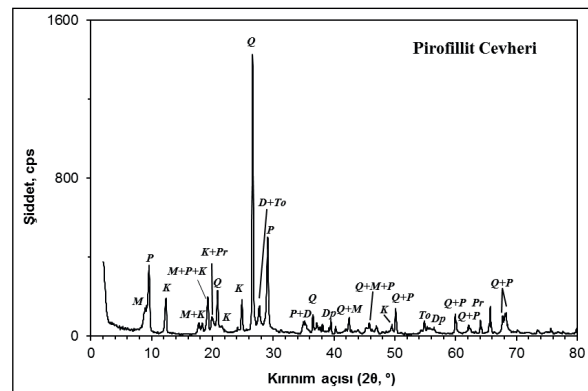
Pirofillit cevheri Malatya'nın Pütürge ilçesindeki pirofillit madenlerinden temin edilmiştir. Pirofillit cevherinin ICP analizi ile belirlenen kimyasal içeriği Çizelge 1'de, XRD analizi sonucu ise Şekil 2'de verilmiştir. XRD analizine göre cevher başlıca pirofillit (Al₂Si₄O₁₀(OH)₂), kyanit (Al₂OSiO₄), kaolinit (Al₂(Si₂O₅)(OH)₄), muskovit (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), paragonit (NaAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), diyaspör (AlO(OH)) ve kuvars (SiO₂) içermektedir. Bozkaya vd., (2007) cevherdeki kaolinitin dikit yapısında olduğunu ve muskovitin yanında cevherde fenjit de (Mg/Fe içeren beyaz K-mika) bulunduğunu bildirmektedir.

Çizelge 1. Pirofillit cevherinin kimyasal içeriği

İçerik*, %					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂
68,70	23,60	0,25	0,12	0,08	0,48
K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	A.K.**
1,61	0,58	0,02	<0,01	0,005	4,5

*Üç örneğin analiz ortalaması alınmıştır.

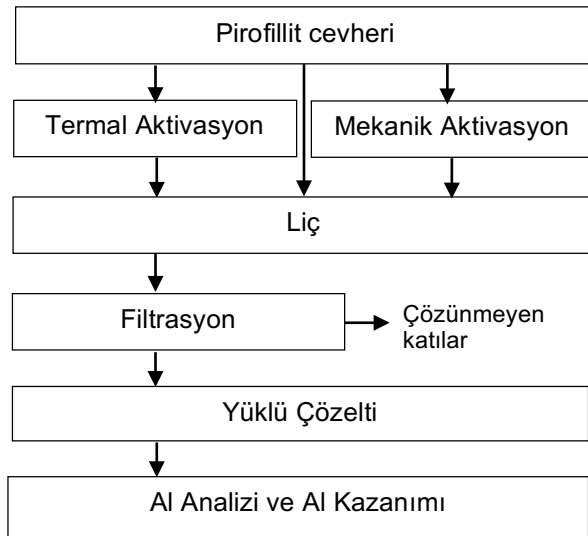
**Ateşte Kayıp (1000 °C)



Şekil 2. Pirofillit cevherinin XRD deseni (P: Pirofillit, D: Kyanit, Q: Kuvars, K: Kaolinit/dikit, M: Muskovit, Pr: Paragonit, To: Topaz, Dp: Diyaspör)

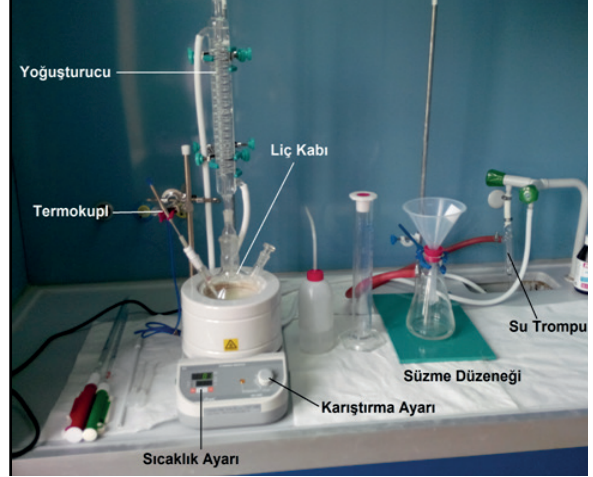
1.2. Yöntem

Pirofillit cevherinden alüminyum liçi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar Şekil 3'de verilmiştir. Pirofillit cevheri, kontrollü kırma ve seramik bilyeli değirmende öğütme işlemleriyle -0,5 mm tane boyutuna ufalanmıştır. Kalsinasyon işlemi kameralı fırında (Protherm PLF120/5 model) izotermal olmayan koşullarda 200-1100 °C aralığında, 30 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Aşırı öğütme işlemi ise hava soğutmalı gezegensel bilyeli değirmende (Fritsch Pulverisette 6 Mono Mill model), iç hacmi 250 cm³ olan tungsten karbür (WC) havan ve aynı malzemeden üretilmiş 10 mm çaplı bilyeler ile yapılmıştır. Öğütme işlemi; 300, 400 ve 500 dev/dk. değirmen hızında, ağırlıkça 5, 10, 20 bilye-cevher oranlarında (B:C) ve 10 ile 60 dakika aralığında farklı sürelerde kuru olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına ilişkin deneysel akış şeması

Liç işlemi, balon ısıtıcı cihazına yerleştirilmiş 500 cm³ cam balonda, manyetik karıştırıcıyla karıştırılabilen 200±10 cm³ çözelti kullanılarak, geri soğutucu altında, çözelti sıcaklığının sürekli olarak gözetlendiği, çeker ocak içerisinde kurulmuş bir düzenele gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Balon ısıtıcısında ayrıca manyetik karıştırma olanağı da olduğundan karıştırma işlemi için dışarıdan bir karıştırıcıya ihtiyaç duyulmamıştır. Liç süresi sonunda, ısıtma ve karıştırma



Şekil 4. Kesikli liç için kullanılan karıştırıcılı balon ısıtıcı düzeneği (solda) ve vakumlu süzme düzeneği

2. BULGULAR VE TARTIŞMA

2.1. Tüvenan Cevherin Liçi

Liç işleminde öncelikle herhangi bir işlem görmemiş tüvenan pirofillit cevherinin asit liçi davranışı incelenmiş, hangi koşullarda ne kadar alüminyumun çözeltilmeye alınabildiği test edilmiştir. Liç koşulları oluşturulurken ve her bir liç parametresinin olası alt ve üst limit değerleri seçilirken bu konularda daha önce yapılmış çalışmalar (özellikle pirofillitle benzer yapıdaki kaolinit, talk gibi fillosilikat minerallerin asit liçi çalışmaları) referans alınmıştır (Temuujin vd., 2003; Al-Zahrani vd., 2009; Daniels ve Muzenda 2012). Liç testleri sırasında Çizelge 2'de verilen bazı kritik parametrelerin alüminyum kazanımına etkisi araştırılmıştır.

Çizelge 2. İncelenen liç parametreleri

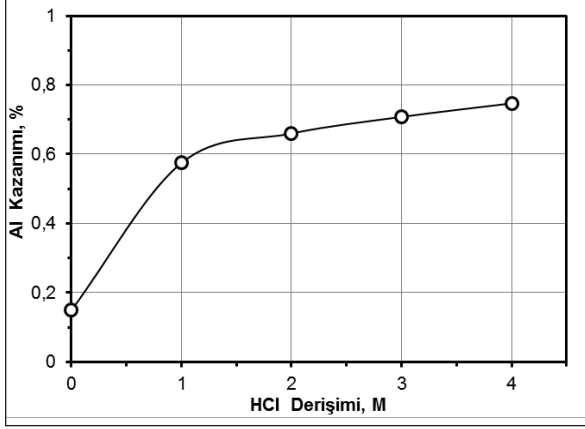
Parametre	Uygulanan değerler
Asit derişimi, M	1, 2, 3*, 4
Sıcaklık, °C	30, 40, 50, 60, 70, 80*, 90, 108**
Süre, sa.	1, 3*, 6, 9, 12, 18, 24, 36
Tane iriliği, mm	0,106, 0,212, 0,5*, 1, 2
Çözelti/cevher, l/kg	5, 10*, 20, 40
Karıştırma hızı**, dev/dk.	600

*Diğer parametrelerin etkisi araştırıldığında kullanılan değer

**Çalışılan sıcaklıkta pülp kaynadığından karıştırma hızının etkisi incelenmemiştir.

2.1.1. Asit Derişimi Etkisi

Asit derişimi etkisi 0, 1, 2, 3 ve 4 M HCl çözeltisi kullanılarak incelenmiştir. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına asit derişiminin etkisi Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına asit derişiminin etkisi (Sıcaklık: 80 °C, Süre: 3 sa., Çözelti/Cevher: 10 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 dev/dk.)

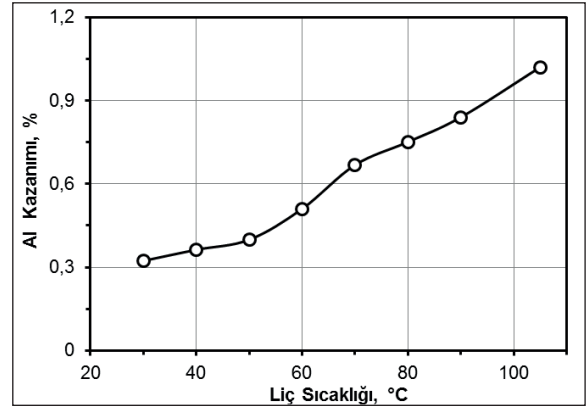
Şekil 5'de görüldüğü üzere genel olarak asit derişimi arttıkça alüminyum kazanımında bir artışın olduğu gözlenmiştir. Bu artışın 1 M HCl derişimine kadar hızlı sonrasında yavaşladığı görülmektedir. Ancak asit derişimi artmış olsa bile tüvenan cevherden alüminyum kazanımının çok düşük olduğu belirlenmiştir. Pirofillitin sadece saf su ile yapılan liçi sonucu alüminyum kazanımı %0,15 iken 4 M HCl derişiminde %0,75'dir. Maksimum liç verimini bulabilmek için en yüksek alüminyum kazanılan değer olan 4 M HCl derişimi daha sonraki çalışmalarda sabit tutulmuştur.

2.1.2. Sıcaklık Etkisi

Liç sıcaklığının etkisini görebilmek için 4 M asit derişiminde, normal ortam sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar farklı sıcaklıklarda liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir.

Liç sıcaklığı artarken çözücü ve çözünen moleküllerin kinetik enerjisi arttığından birim zamandaki çarpışma sayısı dolayısıyla çözünme hızı da artar. Bu yüzden liç işlemi genellikle çözünürlüğü artırmasından dolayı yüksek

sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Ancak yüksek sıcaklık liç çözeltisinde, istenmeyen safsızlıkların da çözünmesine neden olabilir. Şekil 6'da liç sonucu çözültiye geçen Al miktarının derişimi 2 farklı bölgede 30-50 °C ve 50-108 °C'de incelenebilir. Birinci bölgede Al kazanımı düşük seviyelerde iken ikinci bölgede kazanım daha yüksek değerlerde ve doğrusal bir artış şeklindedir. Liç sıcaklığındaki artışın Al kazanımında önemli bir iyileşme sağladığı açıkça görülmektedir. Bu olumlu etkinin daha yüksek sıcaklıklarda devam edebileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte laboratuvar ortamında kaynama sıcaklığının çok üzerindeki değerlerde çalışma bazı fiziksel tehlike ve riskler (aşırı buharlaşma ve buhar basıncı oluşumu, daha fazla asit buharı salınımı, malzeme aktarımında yaşanabilecek dökülme ve sıçramalar gibi) taşıdığı için liç sıcaklığı olarak 108 °C yeterli görülmüştür.



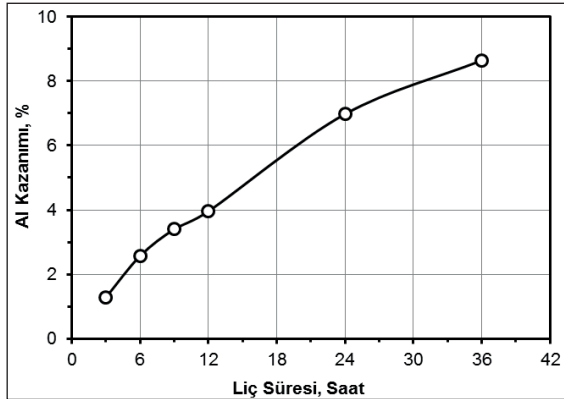
Şekil 6. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına liç sıcaklığının etkisi (Asit derişimi: 4 M, Süre: 3 sa., Çözelti/cevher: 10 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 dev/dk.)

2.1.3. Liç Süresi Etkisi

Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımı üzerine liç süresinin etkisi incelenmiştir. Bunun için 4 M asit derişiminde, 108 °C liç sıcaklığında 3 saatten 36 saate kadar farklı sürelerde liç işlemi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 7 incelendiğinde, artan liç süresiyle birlikte Al kazanımının orantılı olarak arttığı, bununla birlikte 24 saatlik liç süresinden sonra Al kazanım artış hızında göreceli bir azalmanın olduğu görülmektedir. Örneğin 12 ve 24 saatlik

liç işlemi sonunda Al kazanımı sırasıyla %4 ve %7 iken (artış oranı %75), 36 saat liç işlemiyle Al kazanımı %8,5 civarındadır (24 saate göre yaklaşık %21 artış sağlanmıştır). Her ne kadar 36 saat liç sonucunda daha yüksek Al kazanımı sağlanmışsa da, laboratuvar çalışmalarında daha kontrol edilebilir olması sebebiyle 24 saat liç süresi sonraki çalışmalarda sabit liç süresi olarak alınmıştır.

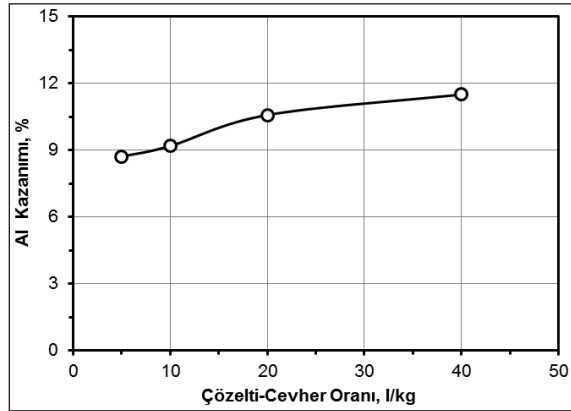


Şekil 7. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına liç süresinin etkisi (Asit derişimi: 4 M, Sıcaklık: 108 °C, Çözelti/cevher: 10 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 dev/dk.)

2.1.4. Çözelti/Cevher Oranı Etkisi

Birim miktar cevher için kaç kat çözelti kullanılması gerektiğini belirlemek üzere farklı çözelti/cevher oranlarında liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için 4 M asit derişiminde, 108 °C liç sıcaklığında, 24 saat liç süresinde 5 ile 40 l/kg aralığındaki değişik çözelti/cevher oranlarında liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 8, alüminyum kazanımı üzerine çözelti/cevher oranı değişimini göstermektedir.

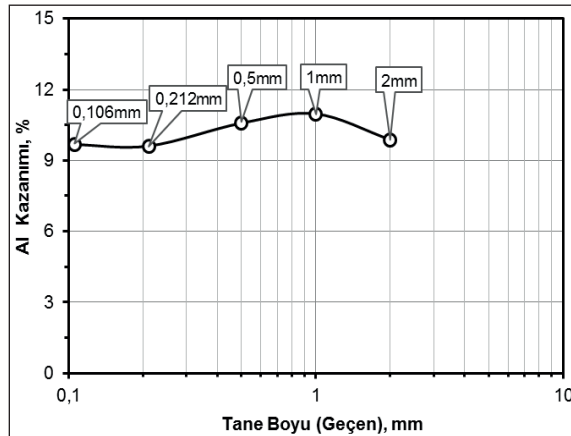
Birim miktar cevher için kullanılan çözelti miktarı yani çözelti/cevher oranı arttıkça liç veriminin ya da çözünen miktarının artması beklenir. Şekil 8'de, çözelti/cevher değeri arttıkça liç veriminde az da olsa bir artış gözlenmektedir. Çözelti/cevher oranı 40 l/kg olduğu durumda birim cevher için çözelti sarfiyatının çok fazla olmasından dolayı çözelti/cevher oranı 20 l/kg olarak seçilmiştir.



Şekil 8. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına çözelti/cevher oranının etkisi (Asit derişimi: 4 M, Sıcaklık: 108 °C, Süre: 24 sa., Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 dev/dk.)

2.1.5. Tane Boyu Etkisi

Liç işleminde kullanılacak cevherin ideal tane boyunu belirlemek üzere 5 farklı tane boyunda liç denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için -0,106 mm'den -2 mm'ye kadar beş farklı tane boyuna sahip cevherlerle liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 9, pirofillit cevherinden alüminyum kazanımı üzerine tane boyunun etkisini göstermektedir.



Şekil 9. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına tane boyunun etkisi (Asit derişimi: 4 M, Sıcaklık: 108 °C, Süre: 24 sa., Çözelti/Cevher: 20 l/kg, Karıştırma hızı: 600 dev/dk.)

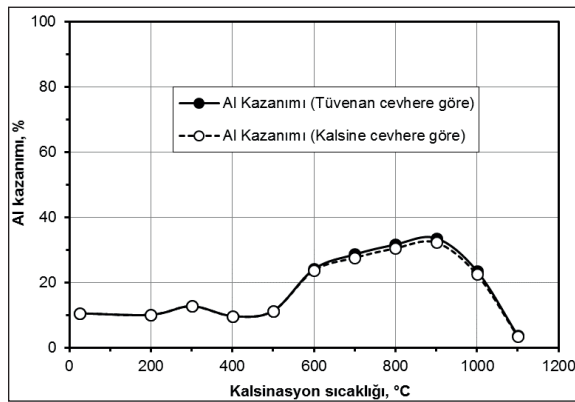
Tane boyunun küçülmesi çözünme hızını artırmasına rağmen tane boyu küçüldükçe yüzey alanı artar dolayısıyla birim yüzey alanına etkiyen çözücü miktarı azalmasından dolayı çözünürlüğü azalır. Şekil 9'a bakıldığında ise alüminyum

kazanımı birbirine yakın değerlerde olup, -0,106 mm tane iriliğindeki cevher için Al kazanımı %9,67 iken -2 mm için bu değer %9,29'a düşmüştür. Liç verimi ve optimum tane boyutu dikkate alındığında -0,5 mm tane boyu seçilmiş olup daha sonraki çalışmalarda bu değer sabit olarak alınmıştır.

Bu çalışmalar sonucunda göreceli olarak en yüksek alüminyum kazanımının elde edildiği ideal sayılabilecek ön liç parametreleri; HCl derişimi 4 M, liç sıcaklığı 108 °C, liç süresi 24 sa., çözelti/cevher oranı 20 l/kg, tane boyu -0,5 mm, karıştırma hızı 600 dev/dk. olarak belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada, belirlenmiş olan bu liç koşullarında termal ve mekanik aktive edilmiş cevherin, liç çalışmaları yapılmıştır.

2.2. Kalsine Cevherin Liçi

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş cevherin liç sonuçları Şekil 10'da verilmiştir. Ayrıca, kalsinasyon sırasında kütle kaybına yol açan bileşenin su olduğu varsayılırsa, geriye kalan kütle içerisindeki Al_2O_3 miktarı göreceli olarak artacaktır. Bu nedenle, Şekil 10'da Al kazanımı kalsine cevherin Al_2O_3 tenörüne göre de verilmiştir.

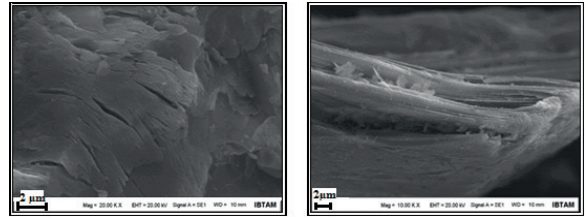


Şekil 10. Kalsinasyon sıcaklığının alüminyum kazanımına etkisi (Liç koşulları: 4 M HCl, 108 °C, 24 sa., Çözelti/cevher oranı 20 l/kg, -0,5 mm ve 600 dev/dk.)

Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla alüminyum kazanımı 900 °C'ye kadar artmakta daha sonra keskin bir düşüş sergilemektedir. Bu durum cevherde karakteristik olarak 500-900 °C aralığında olduğu bilinen dehidroksilasyondan kaynaklanmaktadır (Uysal, 2018). Kalsinasyon sıcaklığının dehidroksilasyon sıcaklığından

bir miktar bile yüksek olması durumunda, amorflaşmış ve böylece aktifleşmiş olan mineral yüksek sıcaklığın etkisiyle yeniden kristallenmekte ve artık asitte çözünmez hale gelmektedir.

Termal aktifleştirilmiş cevherden en yüksek alüminyum kazanımı %33,63 (900 °C) olarak bulunmuştur. Alüminyum kazanımının düşük olmasının sebebinin mineral tabakalarının yeterince açılmamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim 800 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş bir pirofillit taneciğine ait SEM fotoğrafının bu görüşü desteklediği görülmektedir (Şekil 11).



Şekil 11. 800 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş pirofillit tanesinin SEM görüntüsü (Uysal, 2018)

2.3. Aşırı Öğütülmüş Cevherin Liçi

Farklı sürelerde aşırı öğütle elde edilen ürünler tüvenan cevherin liç çalışmalarında belirlenen koşullarda liç edilmiştir. Öğütme süresi, değirmen hızı ve bilye-cevher oranına bağlı olarak alüminyum kazanımı Çizelge 3'de amorflaşma derecesi sonuçları ise Çizelge 4'de verilmiştir.

Tüm öğütme sürelerinde ve bilye-cevher oranlarında liç yapmak yerine, XRD desenlerinde özellikle pirofillit ve kaolinit minerallerinin en fazla, ancak kuvarsın en az amorflaştığı öğütme koşullarındaki örneklerin liç işlemine öncelik verilmiştir. Bunun için pirofillitin, kaolinitin ve kuvarsın 300-400-500 dev/dk. değirmen hızında B:C= 5-10-20 oranlarında ve 10-60 dk. öğütme süresiyle XRD amorflaşma derecesi değişimi belirlenmiştir. Ancak sadece alüminyum kazanımının en yüksek olduğu 500 dev/dk. değirmen hızındaki amorflaşma derecesi sonuçları verilmiştir (Çizelge 4).

Çizelge 3. Farklı öğütme koşullarındaki değişimin alüminyum kazanımı üzerine etkisi (Liç koşulları: 4 M HCl, 108 °C, 24 sa., Çözelti/cevher oranı 20 l/kg ve 600 dev/dk.)

Değirmen Hızı, dev/dk.	B:C	Alüminyum kazanımı (%)*					
		10 dk.	20 dk.	30 dk.	40 dk.	50 dk.	60 dk.
300	10			41,41	42,84		
	20			51,06	51,31	58,46	40,12
400	5					46,55	53,36
	10			55,65	60,42	73,09	67,11
500	20	58,74	60,75	65,28			
	5			58,64			
	10	50,19	65,40				
	20	69,29	86,53				

*Alüminyum kazanımı öğütülmemiş cevher için %10,57'dir.

Çizelge 4. Öğütülmüş cevherdeki kaolinit (K), pirofillit (P) ve kuvars (Q) minerallerinin amorflaşma dereceleri

Değirmen Hızı dev/dk.	B:C	Mineral*	Amorflaşma Derecesi **, %					
			10 dk.	20 dk.	30 dk.	40 dk.	50 dk.	60 dk.
500	5	K	-	-	57,89	81,80	83,11	66,10
		P	-	-	85,14	83,63	91,77	96,38
		Q	-	-	9,17	12,10	8,01	9,66
	10	K	56,28	96,12	86,13	95,40	99,57	98,80
		P	52,90	95,51	93,30	99,25	95,22	96,68
		Q	-	15,55	15,43	18,40	33,72	36,26
	20	K	84,43	92,16	91,69	95,50	99,93	86,23
		P	93,88	95,49	97,11	98,67	96,30	98,54
		Q	20,40	30,60	42,91	55,18	54,80	57,17

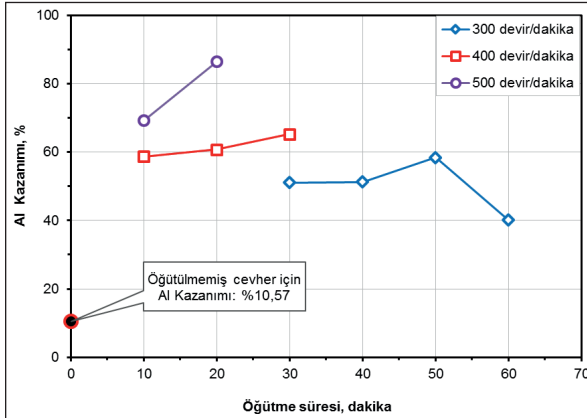
*K: Kaolinit/Dikit, P: Pirofillit, Q: Kuvars

**Amorfluk Derecesi = $100 - [(U_x I_x / I_o U_x) \cdot 100]$

I_o öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin alanı, I_x öğütülmüş cevher için difraksiyon pikinin alanı, U_o öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin zemin değeri, U_x öğütülmüş cevher için difraksiyon pikinin zemin değeri.

Çizelge 3'deki sonuçlara göre öğütülmemiş tüvenan cevherden alüminyum kazanımı %10,57 iken 500 dev/dk., B:C= 20 iken 20 dakika öğütülmüş cevherden alüminyum kazanımı %86,53 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher aynı koşullarda liç edildiğinde öğütülmüş cevherle yaklaşık 8 kata kadar daha fazla alüminyum kazanımı elde edilebildiği görülmüştür. Tüm öğütme koşulları karşılaştırıldığında, değirmen hızı ve B:C arttıkça, yani öğütme şiddetlendikçe, yüksek alüminyum kazanım değerlerine daha kısa sürelerde erişilmektedir. Bu durum, cevherin öğütme yoluyla yani mekanik olarak aktifleştirdiğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir.

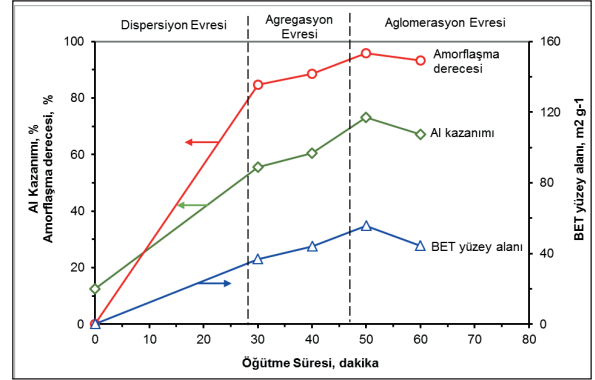
Şekil 12'de 300, 400 ve 500 dev/dk. değirmen hızında öğütme süresinin Al kazanımı üzerine etkisi verilmiştir. Şekil 12'ye göre öğütme süresi arttıkça alüminyum kazanım değeride artmaktadır. Ayrıca 500 dev/dk. değirmen hızında daha kısa sürelerde daha yüksek alüminyum kazanım değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Sonuç olarak aşırı öğütmenin alüminyum kazanımında çok olumlu bir etki oluşturduğu belirlenmiştir.



Şekil 12. 300, 400 ve 500 dev/dk. değirmen hızında öğütme süresinin Al kazanımı üzerine etkisi (B:C= 20)

Şekil 13'de öğütme süresinin yüzey alanı, amorflaşma derecesi ve alüminyum kazanımına etkisi birlikte verilmiştir. Öğütme süresiyle amorflaşma derecesi, alüminyum kazanımı ve özgül yüzey alanı değişimi birlikte incelendiğinde dispersiyon ve agregasyon evresinde öğütme süresi arttıkça amorflaşma derecesi, özgül yüzey alanı ve alüminyum kazanım değeri artmaktadır.

Aglomerasyon evresinde ise öğütme süresi arttıkça yüzey alanı, amorflaşma derecesi ve alüminyum kazanım değeri azalmaktadır. Bu durumun nedeni aşırı öğütmeye bağlı olarak güçlü aglomerat oluşumu ve Al-O-Si bağlarının oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 13. Öğütme süresinin yüzey alanına, amorflaşma derecesine ve alüminyum kazanımına etkisi (Öğütme koşulları: 400 dev/dk., B:C= 10)

Buna benzer olarak Temuujin vd., (2003) poroz bir malzeme olarak silika üretimi amacıyla pirofillitin mekanik aktivasyonunu takiben asitlerde liçi hakkında bir çalışma gerçekleştirmiştir. 4 M HCl ile 80 °C'de 2 saat liç işlemiyle 6 saat öğütmeye kadar alümina kazanımı artarken bu süreden sonra azalmaktadır. Bu azalmanın sebebi öğütme boyunca hem güçlü aglomerat oluşumu hem de Al-O-Si bağlarının oluşumundan kaynaklandığı belirtilmiştir.

SONUÇLAR

Pirofillit cevherinin kesikli liçi çalışmalarında, çözeltideki en yüksek Al kazanımı dikkate alındığında belirlenen uygun liç koşulları; HCl derişimi 4 M, liç sıcaklığı 108 °C, liç süresi 24 sa., çözelti/cevher oranı 20 l/kg, tane boyu -0,5 mm, karıştırma hızı 600 dev/dk. olarak saptanmıştır.

Tüvenan, kalsine ve aşırı öğütülmüş cevherin liçi sonucu maksimum alüminyum kazanım değerleri sırasıyla %10,57, %33,63 ve %86,53 olarak bulunmuştur.

Alüminyum kazanımı, 500-900 °C arasında oluşan dehidroksilasyondan dolayı artmakta,

900 °C'den sonraki sıcaklıklarda minerallerde çözünmeye dirençli yeni mineralojik yapıların ortaya çıkmasına bağlı olarak aniden düştüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte, 20 dakika kadar kısa bir süre aşırı öğütmeyle pirofillit, kaolinit ve muskovitin neredeyse tamamıyla kuvarsin ise oldukça düşük oranda amorflaşması sonucu mekanik aktifleşmenin sağlandığı bulunmuştur.

TEŞEKKÜR

Yazarlar çalışmaya verdiği finansal destekten dolayı TÜBİTAK'a (Proje No: 214M432) teşekkür eder.

KAYNAKLAR

Al-Zahrani, A.A., Abdul-Majid, M.H., 2009. Extraction of Alumina from Local Clays by Hydrochloric Acid Process. *Journal of King Abdulaziz University: Engineering Sciences*, 20(2), 29-41.

Bazin, C., K. El-Ouassiti, V. Ouellet., 2007. Sequential Leaching for the Recovery of Alumina from a Canadian Clay. *Hydrometallurgy* 88, 196–201.

Barry T. S., Uysal T., Erdemoğlu M., Birinci M., 2019. Thermal and Mechanical Activation in Acid Leaching Processes of Non-bauxite Ores available for Alumina Production-A Review, *Mining, Metallurgy&Exploration*, <https://doi.org/10.1007/s42461-018-0025-7>.

Bengtson, K.B., 1979. A Technological Comparison of Six Processes for the Production of Reduction Grade Alumina from Non-bauxitic Raw Materials. In: Peterson, W.S. (Ed.), *Light Metals*, Wiley-VCH, pp. 217–312.

Bozkaya, Ö., Yalçın H., Başıbüyük, Z., Bozkaya, G., 2007. Metamorphic-Hosted Pyrophyllite and Dickite Occurrences from the Hydrous Al-Silicate Deposits of the Malatya-Pütürge Region, Central Eastern Anatolia, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 55, 423–442.

Cohen, J., Mercier, H., 1976. Recovery of Alumina from Non-bauxite Aluminum-bearing Raw Materials, *Société Aluminium Pechiney, Light Metals*, Wiley-VCH.

Daniels A. L., Muzenda E., 2012. Recovery of Aluminium Oxide from Flint Clay through H₂SO₄ Leaching. *Proceedings of the World Congress on Engineering*,

WCE 2012, July 4 - 6, London, U.K.

Erdemoğlu, M., 2009. Carbothermic Reduction of Mechanically Activated Celestite. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 144-152.

Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal T., Porgalı E., 2018. Acid Leaching Performance of Mechanically Activated Pyrophyllite Ore for Al₂O₃ Extraction. *Journal of Materials Science*, 53:13801–13812.

Flint E. P., Clarke W. F., Newman E. S., Leo Shartsis. D. L., 1946. Bishop and Lansing S. Wells, Extraction of Alumina from Clays and High Silica Bauxites. *Journal of Research of The National Bureau of Standards*, Volume 36.

Habashi, F., 1999. *Textbook of Hydrometallurgy* (İkinci baskı). Quebec, Kanada: Metallurgie Extractive Quebec.

Habashi, F., 1997. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Volume 2. Heidelberg, Germany: Wiley-VCH.

Özdemir, M., Çetişli, H., 2005. Extraction Kinetics of Alunite in Sulphuric Acid and Hydrochloric Acid. *Hydrometallurgy*, 76, 217-224.

Sawyer, D.L., Turner, T.L., Hunter, D.B., 1983. Alumina Mini-Plant Operation-Overall Mass Balance for Clay HCl Acid Leaching. U.S. Bureau of Mines. Report No 8759, 29 pp.

Temuujin, J., Okada, K., Jadambaa, T.S., MacKenzie, K.J.D., Amarsanaa, J., 2003. Effect of Grinding on the Leaching Behaviour of Pyrophyllite. *Journal of European Ceramic Society*, 23(8), 1277-1282.

Uysal T., Mutlu H.S., Erdemoğlu M., 2016. Effects of Mechanical Activation of Colemanite (Ca₂B₆O₁₁·5H₂O) on its Thermal Transformations. *International Journal of Mineral Processing* 151, 51-58.

Uysal, T., 2018. Asit Liç Yöntemi ile Pirofillit Cevherinden Alümina Üretiminde Aktifleştirme Koşullarının Araştırılması, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi.

Warris C.J., McCormick, P. G., 1997. Mechanochemical Processing of Refractory Pyrite. *Minerals Engineering*, 10, 1119-1125.

World Aluminium, <http://www.worldaluminium.org/statistics/alumina-production>. Son Erişim Tarihi: 11 Aralık 2018.

Yao, Z.T., Xia, M.S., Sarker, P.K., Chen, T., 2014. A Review of the Alumina Recovery from Coal Fly Ash, with a Focus in China. *Fuel*, 120, 74-85.