



Orijinal Araştırma/Original Research

Pomzadan asit liçile alümina üretiminin araştırılması

Investigation of alumina production from pumice by acidic leaching

M. Kürşat Aydemir^{a,*}, Murat Erdemoğlu^{a,**}^a İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

Geliş-Received: 22 Ocak - January 2022 • Kabul - Accepted: 25 Nisan - April 2022

ÖZ

Bayer prosesine uygun boksit rezervlerinin azalmasına bağlı olarak, boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi günümüzde giderek önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, Türkiye'deki rezervleri bol olan pomzadan asit liçile alümina üretimi araştırılmıştır. %64,64 SiO₂ ve %14,85 Al₂O₃ içeren pomza örneği su, HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ çözeltileriyle liç edilmiş ve alüminyum hiçbir ortamda kazanılamamıştır. Mekanik olarak aktifleştirilmesi amacıyla pomza 2-60 dk aralığında değişik sürelerde gezegensel bilyalı değirmende aşırı öğütülmüştür. Aşırı öğütülmüş pomza örnekleri özdeş koşullarda değişik asit çözeltilerinde liç edilmiş ve 60 dk aşırı öğütülmüş pomza örneğinin HCl çözeltisinde liçi sonucunda alüminyumun %66,40'ı sulu çözeltide kazanılmıştır. Alüminyum kazanımını arttırmak amacıyla, süre, asit derişimi ve sıcaklık değişkenlerinin etkisi araştırılmıştır. Böylece, 4 M HCl çözeltisinde, kaynama sıcaklığında ve 24 saatte yapılan liç işlemiyle alüminyum kazanımı %91,37'ye yükselmiştir. Bu yüklü liç çözeltisinden evaporasyon yöntemiyle AlCl₃ tuzu çöktürülmüş ve bu tuz 1200°C sıcaklıkta 3 saat kavrularak, %62,87 Al₂O₃ içerikli bir pomza alüminası ilk kez üretilmiştir. Alüminada safsızlık olarak demir, kalsiyum, magnezyum ve titanyum bulunmakla birlikte mekanik aktivasyon, asit liçi, çöktürme ve kavurma işlemlerini içeren ardışık bir süreçle pomzadan alümina üretilebileceği gösterilmiştir.

Anahtar sözcükler: Alümina Üretimi, Pomza, Asit Liçi, Mekanik Aktivasyon

A B S T R A C T

Due to the decrease in bauxite reserves suitable for the Bayer process, production of alumina from non-bauxite sources is becoming increasingly important today. In this study, production of alumina from pumice, which has high reserves in Turkey, by acid leaching was investigated. Pumice sample containing 64.64% SiO₂ and 14.85% Al₂O₃ was leached with water, HCl, H₂SO₄ and HNO₃ solutions and aluminum could not be recovered in any medium. To activate it mechanically, the pumice was intensively milled in a planetary ball mill at different times in the range of 2-60 minutes. Intensively milled pumice samples were leached in different acid solutions under identical conditions and 66.40% of aluminum was recovered using 60 min. milled pumice sample leached by HCl. For increasing the aluminum recovery, effects of time, acid concentration and temperature were investigated. Thus, the aluminum recovery increased to 91.37% by leaching in 4 M HCl solution, at boiling temperature and in 24 hours. AlCl₃ salt was precipitated from this pregnant leaching solution by evaporation method, then the salt was roasted at 1200°C for 3 hours and a pumice alumina with 62.87% Al₂O₃ content was produced for the first time. Although there are iron, calcium, magnesium and titanium in the alumina as impurities, it was shown that by applying a sequential process including mechanical activation, acid leaching, precipitation and roasting, alumina can be produced from pumice.

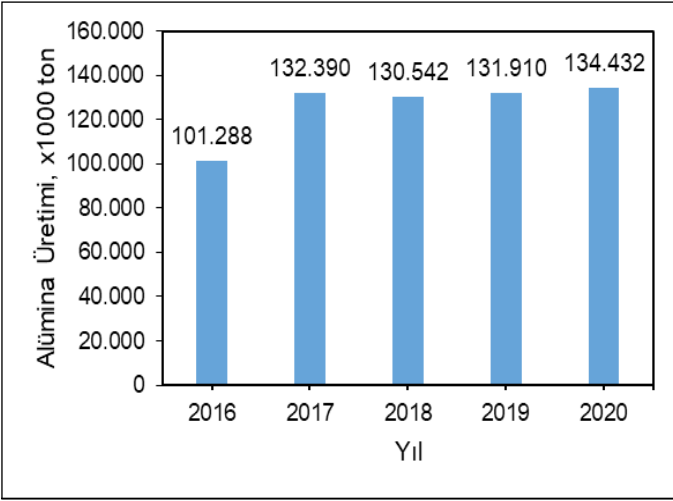
Keywords: Alumina Production, Pumice, Acid Leaching, Mechanical Activation**Giriş**

Hızla tükenen ve ekonomik olarak değerlendirilemeyen yeraltı zenginliklerimizin değişen ihtiyaçlar ve artan maliyetler neticesinde daha efektif şekilde değerlendirilmesi gerekliliği or-

taya çıkmıştır. Günümüzde boksit cevherinden üretilmekte olan alümina miktarı artmakta ancak boksit rezervleri ise hızla azalmaktadır. 2016 yılında 27,8 milyar ton olan Dünya boksit rezervi 2020 yılı sonunda 26,3 milyar tona gerilemiş (Talsad, 2021),

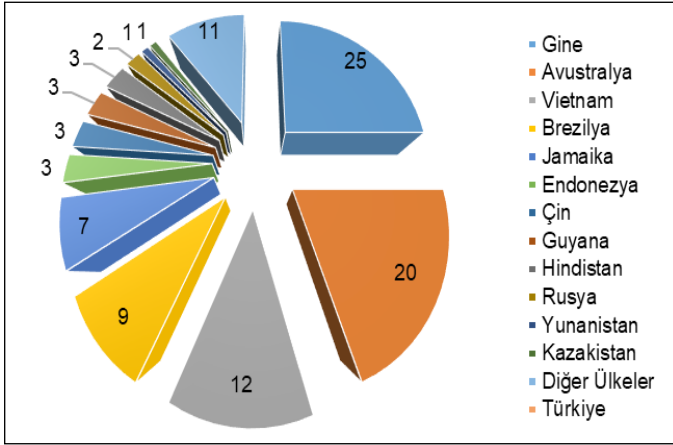
* Sorumlu yazar / Corresponding author: aydemir.kursat@outlook.com • <https://orcid.org/0000-0003-0846-4355>** murat.erdemoglu@inonu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-2922-7965>

buna karşın aynı yıl aralıklarında alümina üretimini 101,3 milyon tondan 134,5 milyon tona yükselmiştir (Şekil 1) (World Aluminum, 2021).



Şekil 1. Yıllara göre dünya alümina üretimi (World Aluminum, 2021)

Ayrıca alümina üretiminde ana kaynak olan boksit rezervinin Dünyaya eşit olarak dağılmadığı ve Çin, Kanada gibi gelişmiş ülkelerde ve ülkemizde oldukça az olduğu görülmektedir (Şekil 2) (Talsad, 2021).



Şekil 2. Dünya boksit rezervinin ülkelere dağılımı (%) (Talsad, 2021)

Şekil 2 incelendiğinde alümina üretiminde ön sıralarda bulunan Çin ve Rusya gibi ülkelerin boksit rezervinin tüm dünya rezervinin yalnızca %4'üne karşılık geldiği görülmektedir. Bu nedenle alümina üretiminde söz sahibi olan bu ülkelerin boksite alternatif kaynak arayışları başlamış ve boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi gündeme gelmiştir. Ülkemiz boksit rezervinin de düşük olduğu göz önünde bulundurulduğunda, nefelin siyeni (Bondin, 1979), kaolen (Al-Ajeel ve Al-Sindy, 2006), pirofillit (Erdemoğlu vd. 2020) gibi alüminyum silikatlı minerallerden olduğu kadar pomza gibi alüminyum içeriği olan kaynaklardan da alümina üretimi olanaklarının araştırılması önem arz etmektedir. Ülkemiz pomza rezervinin yüksek olması (3 milyar ton) (Elmastaş, 2012) ve pomzanın üretim maliyetlerinin düşük olması pomzadan alümina üretimi olanaklarının araştırılmasının önünü açmıştır.

Pomza, boşluklu, süngerimsi, volkanik olaylar sonucunda oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı volkanik bir kayadır (MTA, 2021). Tane boyutlarının artışıyla birlikte gözenekli yapıda da artış olmaktadır (Davraz ve Gündüz, 1997). Örneğin, aynı yatakta 0-2 mm'lik tane büyüklüğündeki pomzanın yoğunluğu 750 kg/m³ iken, 4-8 mm aralığında 650 kg/m³ ve 8-16mm aralığında ise 450 kg/m³ tür (Karabay, 2006). Gözenekliliğin değişimiyle ilgili olarak verilebilecek başka bir bilgi de, 24 saatlik su emme yüzdesinin ince agregada %20, iri agregada %30 civarında olmasıdır (Ünal vd. 2003).

Pomza genel olarak inşaat sektöründe kullanılmakta olup sektörde kullanım oranı Dünyada %70 iken ülkemizde %80'in üzerindedir (Orhan vd. 2017). Bunun yanında tekstil, tarım, kimya ve diğer endüstriyel alanlarda da kullanım alanı bulmaktadır (Umucu, 2004). Pomzanın kullanım alanını belirleyen en önemli faktör ise kimyasal içeriğidir. Pomza jeokimyasal kayaç sınıflaması bakımından asidik ve bazik pomza olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Çizelge 1) (Kılınç Aksay vd. 2016). Asidik kayaç karakterli pomza daha çok inşaat sektöründe tercih edilirken, bazik kayaç karakterli pomza ısı tutucu özelliği nedeniyle gazlı mangal ve ızgaralarda, rengi nedeniyle çevre düzenleme ve peyzaj çalışmalarında kullanılmaktadır (Eroğlu ve Şahiner, 2020).

Çizelge 1. Asidik ve bazik pomzanın kimyasal bileşimi (Kılınç Aksay vd. 2016)

Bileşim	Asidik Pomza	Bazik Pomza
SiO ₂	70	45
Al ₂ O ₃	14	21
Fe ₂ O ₃	2,5	7
CaO	0,9	11
MgO	0,6	7
Na ₂ O + K ₂ O	9	8

Kimyasal içeriğinin yanı sıra pomzanın mineralojik yapısının aydınlatılması amacıyla yapılmış olan çalışmalar da mevcuttur. Buna göre pomzanın çoğunlukla amorf yapı sergilediği görülmüş ancak albit, anortit gibi feldspat minerallerine ait piklere de rastlanmıştır (Aydemir, 2021).

Pomza hakkında daha önce yapılmış çalışmalar incelendiğinde, çalışmaların genellikle pomzadan puzolonik malzeme üretimine ve inşaat sektöründe kullanımına yönelik olduğu görülmüştür (Özkan ve Tuncer, 2001). Ayrıca pomzadan alkali liç yöntemiyle amorf silika üretimiyle ilgili bir çalışmaya da rastlanmıştır (Aydm, 2020). Ancak pomzadan hidrometalurjik yöntemlerle alümina üretimi konusunda herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, pomzanın hidrometalurjik süreçlerle değerlendirilerek alümina üretiminde kullanılabilirliği ilk kez araştırılmıştır.

1. Malzeme ve Yöntem

1.1. Malzeme

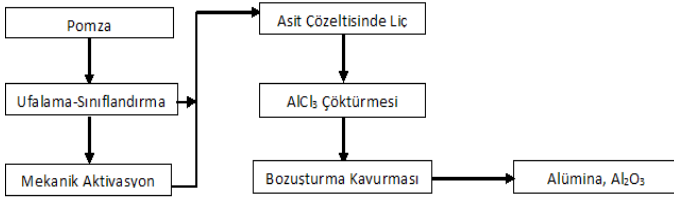
Çalışmada Kayseri, Talas ilçesi Kamber köyünde işletilen asidik karakterli pomza kullanılmıştır. Mabimssan Malatya Bims Sanayi tarafından temin edilen 5-10 cm parça iriliğindeki pomzanın tipik görünümü Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Çalışmada kullanılan pomzanın tipik görünümü

1.2. Yöntem

Çalışmada pomzadan alümina üretimi amacıyla ufalama ve sınıflandırma gibi cevher hazırlama, mekanik aktivasyon için aşırı öğütme, asit liçi, $AlCl_3$ tuzu çöktürmesi amacıyla evaporasyon, pomza alüminası eldesi için bozuşturma kavurması işlem basamakları uygulanmış ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için çeşitli analiz yöntemleri kullanılmıştır. Uygulanan işlemleri gösteren bir akım şeması Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Pomzadan alümina üretimi çalışmaları genel akım şeması

1.2.1. Ufalama-Sınıflama

Ocakta üretildikten sonra 5-10 cm parça iriliğinde sınıflandırılmış stoktan alınan pomza örneği, çeneli kırıcıyla önce -10 mm sonra -4,75 mm tane boyuna ufalanmış; seramik tamburlu ve bilyalı değirmende ASTM standardı test elekleri yardımıyla kontrolü olarak -75 µm tane boyuna öğütülmüştür. Mekanik aktivasyon amacıyla aşırı öğütme çalışmalarında ve tüvenan pomzanın liçinde bu tane boyundaki cevher kullanılmıştır.

1.2.2. Mekanik aktivasyon için aşırı öğütme

Aşırı öğütme işlemi, gezegensel bilyalı değirmende (Fritsch Pulverisette 6 Mono Mill), iç hacmi 250 cm³ olan tungsten karbür (WC) öğütme havanı ve 10 mm çapında WC bilyalar kullanılarak; 2-60 dk aralığında değişik sürelerde ve önceki çalışmalarda elde edilen sonuçlara dayalı olarak (Aydoğmuş, 2019; Uysal, 2018; Erdemoğlu vd. 2018a) seçilmiş olan 20/1 bilya-cevher oranında ve 400 devir/dk havan dönme hızında kuru olarak gerçekleştirilmiştir.

Öğütme öncesi örneklerin yüzey neminin uzaklaştırılması amacıyla 105°C'de, 24 saat süreyle etüvde kurutma yapılmıştır. Öğütme sırasında havanda meydana gelen aşırı ısınmanın önüne geçmek amacıyla öğütme işlemi ardışık olarak 15 dk öğütme ve ardından 15 dk bekletme/soğutma şeklinde uygulanmıştır.

1.2.3. Liç

Tüvenan ve farklı sürelerde aşırı öğütülmüş pomza örnekleri, sabit bir liç sıcaklığı, asit derişimi ve liç süresinde; su ve farklı asitlerle liç edilmiş ve yüklü liç çözeltisinde alüminyum kazanımı hesaplanmıştır. Böylece alüminyum kazanımının en yüksek olduğu asit türü ve aşırı öğütme süresi belirlenmiştir. Ardından liç süresi, asit derişimi ve liç sıcaklığı gibi bağımsız değişkenlerin alüminyum kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Su ile liç işlemi neredeyse hiç alüminyum kazanımı sağlamadığından daha sonraki incelemelerde suda liç işlemi uygulanmamıştır. Liç işlemlerinde incelenen koşullar Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Liç işlemlerinde incelenen koşullar

İncelenen Koşullar	Çalışılan Değerler
Aşırı Öğütme Süresi, dk	0*, 15, 30, 60**
Liç Çözeltisi	Su, HCl**, H ₂ SO ₄ , HNO ₃
Liç Süresi, saat	3, 6**, 12, 24
Asit Derişimi, Molar	2, 3, 4**, 5
Liç Sıcaklığı, °C	30, 60, 80, KS**
Karıştırma Hızı, devir/dk	600***
Çözelti/Katı Oranı (ml/g)	20 (Sabit tutulmuştur.)

* : Aşırı öğütme işlemine tabi tutulmamış tüvenan pomza örneği

** : Diğer parametrelerin etkisi incelendiğinde kullanılan değer

*** : Kaynama sıcaklığından çalışıldığından karıştırma hızı parametresi incelenmemiştir

KS : Kaynama sıcaklığı (~ 108°C)

Sıcaklık etkisinin incelenmediği liç işlemleri için balon ısıtıcı içerisine yerleştirilmiş 500 ml'lik ve üç boyunlu borosilikat cam balon kullanılmıştır. Buharlaşmadan kaynaklanabilecek çözelti kaybını engellemek için liç işlemleri su soğutmalı cam bir yoğuşturucu varlığında yapılmıştır. Karıştırma manyetik karıştırıcı ile yapılmıştır. Liç sıcaklığının etkisinin incelendiği liç deneylerinde ısıtıcı su sirkülatörüyle ısıtılan bir ceketli liç reaktörü kullanılmıştır. Liç süresinin bitiminden hemen sonrasında yüklü çözelti vakum süzme yardımıyla çözünmeyen katılardan ayrılmıştır.

1.2.4. $AlCl_3$ çöktürmesi için evaporasyon işlemi

En yüksek alüminyum kazanımı sağlanan şartlarda yapılan liçten elde edilen yüklü çözeltiden $AlCl_3$ çöktürmek üzere çözelti bir evaporasyon işlemiyle elden geçirilmiştir. Buharlaşarak çözeltiden ayrılan gazlar su soğutmalı bir yoğuşturucuyla ayrı bir kapta toplanmıştır.

1.2.5. Alümina üretimi için $AlCl_3$ 'ün bozuşturma kavurması

Evaporasyon işlemi ile elde edilen sulu $AlCl_3$ tuzu 1200°C'de bir tüp fırında (Protherm PTF 14/105/45) pomza alüminası üretilmiştir. Fırın içerisinde bulunan silindirik mullit tüpün içerisine, fırına gaz beslenmesi ve kavurma sırasında oluşan gazların toplanması ve uzaklaştırılmasını sağlayan vanalara sahip kuvars bir tüp yerleştirilmiştir. Zararlı gazlar vakum kaynağına bağlanmış olan ve içerisinde alkali bir çözelti bulunan bir asit yıkama şişesinden geçirilerek zararsız bir biçimde ortamdan uzaklaştırılmıştır.

1.2.6. Malzemelerin tanımlanması

Araştırmada kullanılan veya elde edilen tüm katıların mineralojik ve kristalografik özelliklerini belirlemek üzere Rigaku RadB-MMAX II model X-ışınları difraktometresi (XRD); katıların

mikromorfolojik özelliklerini tanımlamak için Leo marka Evo40 model taramalı elektron mikroskobu (SEM); katıların tane boyu dağılımı belirlemek için Malvern Mastersizer 2000 model tane boyu analiz cihazı; katıların BET özgül yüzey alanını belirlemek üzere Micromeritics gemini VII 2390 model BET Yüzey alanı analiz cihazı; Katıların kimyasal içeriği Bureau Veritas Inc. (Kanada) aracılığıyla eritme ve ardından ICP-ES yöntemiyle belirlenmiştir. Yüklü liç çözeltisindeki alüminyum derişimi ise Thermo marka 3000 series model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılarak belirlenmiştir. Yüklü liç çözeltisinde alüminyum kazanımı Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

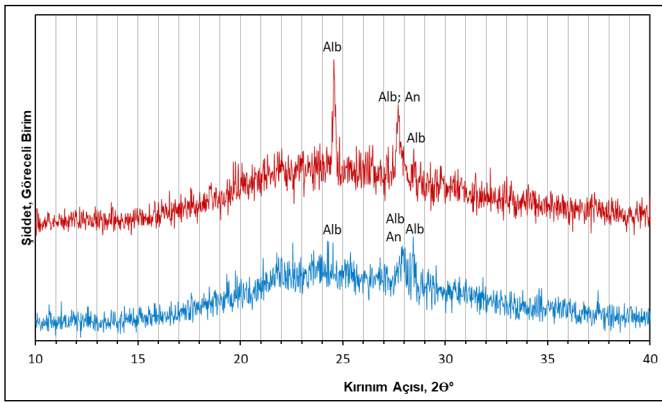
$$\text{Al Kazanımı, \%} = \frac{\text{Yüklü liç çözeltisindeki Al, g}}{\text{Beslemedeki Al, g}} \times 100 \quad (1)$$

2. Bulgular ve Tartışma

2.1. Pomzanın karakterizasyonu

Alümina üretimi için kullanılan pomzanın ana oksitler olarak kimyasal içeriği Çizelge 3'te verilmiştir. Genel bir sınıflama yapmak üzere, kullanılan pomzanın yaklaşık %65 SiO₂ içeriyor olması onun asidik özellikte bir kayaç olduğunu göstermektedir (Özçelik, 1985). Al₂O₃ içeriği yaklaşık %15 olmakla birlikte üretilecek alüminanın saflığını olumsuz etkileyecek olan Fe₂O₃ ve CaO içeriğinin yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan Na₂O ve K₂O içerikleri de alümina saflığına olumsuz etki edecek değerlerdedir.

Çalışmada kullanılan pomzaya ait iki farklı örneğin Şekil 5'de verilen XRD desenleri incelendiğinde, pomzanın çoğunlukla amorf halde olan minerallerden oluştuğu; bunun yanında albit (NaAlSi₃O₈) ve anortit (CaAl₂Si₂O₈) minerallerine ait birer tane keskin pik bulunduğu belirlenmiştir. Böylelikle pomzadaki alüminyum, kalsiyum ve sodyumun kaynakları arasında bu feldspat minerallerinin de olduğu anlaşılmaktadır. Bu arada, pomzadaki bazı koyu renkli tanelerin ferromanyetik özellik gösterdiği anlaşılmış ve düşük alan şiddetli bir manyetik ayırma işlemiyle bu mineraller ayrılarak tanımlaması yapılmıştır. XRD analizi bulgularına göre (Aydemir, 2021), manyetik özellikteki bu malzemenin Fe₂TiO₅ (ya da (Fe³⁺, Fe²⁺)₂(Ti, Fe²⁺)O₅) mineralojik formülüyle gösterilen psödobrokit içerdiği ve böylece Kayseri Talas bölgesi pomzalarındaki demir ve titanyumun kaynağı da olduğu ilk kez bu çalışmada ortaya çıkarılmıştır.



Şekil 5. Tüvenan pomzadan alınmış olan iki farklı örneğe ait XRD deseni (Alb: Albit, An: Anortit)

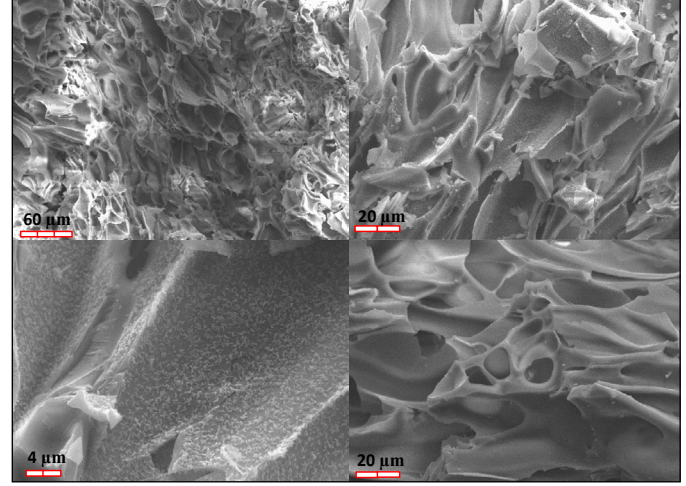
Çizelge 3. Tüvenan pomzanın kimyasal içeriği

Ana Oksit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	A.K.*
%	64,64	14,85	3,90	0,83	2,41	3,74	3,28	0,77	0,15	0,07	5,2

*A.K.: Ateşte kayıp (1000 °C)

SEM ile elde edilen mikromorfolojik görüntülere (Şekil 6) göre kullanılan pomza tamamıyla gözenekli ve kristal olmayan yani amorf bir yapıya sahiptir. Gözenekler genel olarak küresel ve elipsoidal biçimli ve gaz kabarcığı şeklinde olup kırılma kenarları keskindir. SEM ile incelenen taneler arasında XRD deseninde ortaya çıkan albit ve anortite ait olabilecek herhangi bir kristal biçimli tane rastlanmamıştır.

Aşırı öğütme süresinin pomzanın özgül yüzey alanına etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen BET özgül yüzey alanı analizi sonuçlarına göre (Çizelge 4), aşırı öğütme süresi artışıyla birlikte özgül yüzey alanı da beklenildiği gibi artmaktadır.

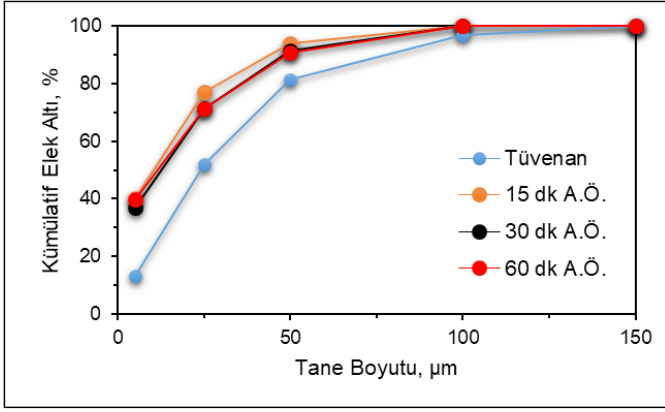


Şekil 6. Kullanılan pomzanın mikromorfolojik görüntüleri

Çizelge 4. BET yüzey alanı

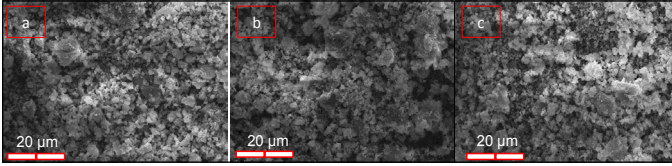
Pomza Örneği	BET Yüzey Alanı, m ² /g
0 dk (Aşırı Öğütülmemiş)	2,852
15 dk Aşırı öğütülmüş	6,897
30 dk Aşırı öğütülmüş	7,855
60 dk Aşırı öğütülmüş	9,734

Yüzey alanındaki artışın sebebi olarak gösterilen tane boyundaki değişimin ortaya çıkarılması amacıyla, tüvenan pomza ve aşırı öğütme işlemleri sonucunda elde edilen pomza örneklerinin tane boyu dağılımları belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Aşırı öğütmeyle birlikte tane boyunun tüvenan pomzaya göre küçüldüğü ancak aşırı öğütme süresi artışıyla birlikte kümülatif elek altı miktarında 15 dk öğütmeye göre azalma olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun sebebi olarak, öğütme süresinin artışıyla birlikte, özgül yüzey alanında 0-15 dk arasındaki artış hızına göre 15-60 dk arasındaki artış hızında azalmaya sebep olacak biçimde, ince ve çok ince tanelerin topaklanma eğiliminde oldukları yorumu yapılmıştır. Benzer bulgular, Godočíková vd. (2007) ve Erdemoğlu vd. (2018a) tarafından yapılan çalışmalarda da ortaya çıkmıştır.



Şekil 7. Tüvenan ve aşırı öğütülmüş pomza örneklerinin kümülatif elek altı eğrisi (A.Ö.: Aşırı öğütme)

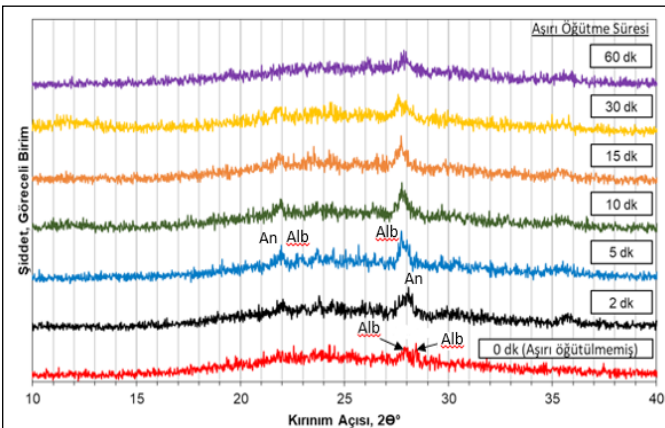
Hem tane boyundaki ve böylece özgül yüzey alanındaki değişimi hem de mikromorfolojik yapıdaki değişimi göstermek amacıyla aşırı öğütülmüş pomza örneklerinin SEM mikrofotografı (Şekil 8) elde edilmiştir. Aşırı öğütülmüş pomza örneklerinin, öğütülmemiş pomzanın aksine küresel gözeneklerin artık hiç izlenmediği bir yapı kazandıkları ve uzun süre aşırı öğütmeden kaynaklı olarak ince tanelerin topaklanması sonucu aglomeratlar içerdikleri görülmektedir.



Şekil 8. Aşırı öğütülmüş pomza örneklerinin SEM görüntüleri (a: 15 dk A.Ö., b: 30 dk A.Ö., c: 60 dk A.Ö.)

2.2. Mekanik aktivasyon için aşırı öğütme

Pomzanın suda ve asitlerde çözünürlüğünü ortaya çıkarmak üzere gerçekleştirilen ön denemelerde anlamlı bir alüminyum kazanımı elde edilememiştir. Bu sebeple pomzadaki mineralleri mekanik olarak aktifleştirerek tepkimeye girme isteklerini arttırmak amacıyla aşırı öğütme yapılmıştır. Aşırı öğütme sonunda pomzadaki mineralojik yapının değişimi XRD analizi ile izlenmiştir. Öğütülmüş örneklerin XRD desenleri tüvenan pomzankiyle karşılaştırılmıştır (Şekil 9).



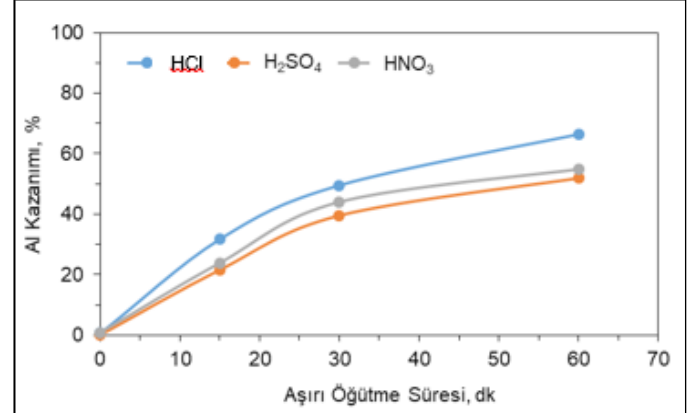
Şekil 9. Tüvenan ve aşırı öğütülmüş pomza örneklerinin karşılaştırmalı XRD deseni (Alb: Albit, An: Anortite)

Şekil 9'daki karşılaştırmalı XRD desenleri incelendiğinde, 27,9° ve 28,3° 2θ açılarında albite ait piklerin ve 28,1°'de anortite ait bir pikin 2 dk aşırı öğütmeden itibaren önce daha görünür hale geldiği; 60 dk aşırı öğütmeyle birlikte anortit pikinin neredeyse kaybolduğu; 27,9° 2θ'da görülen albite ait pikin şiddetinin azaldığı görülmüştür. Bu arada, öğütme süresi artışıyla birlikte albite ait pikin, kristal deformasyonunun işareti olarak (Baláz, 2008) sağ yönde 27,5°'ye doğru kaydığı tespit edilmiştir. Öğütme süresiyle birlikte albite ait bu pikin ve 5 dk öğütülmüş pomzada 22° kırınım açısında ortaya çıkan albit ile birlikte anortite de ait olduğu anlaşılan pikin daha belirgin hale gelmesinin sebebi olarak, zaten çoğunlukla amorf olan pomza yapısının aşırı öğütmeyle daha fazla ince tane boyuna ufalanması ve anortitin de amorflaşmaya başlamasıyla amorf yapı miktarının artması sonucu albit piklerinin belirginleştiği yorumu yapılmıştır. 60 dk aşırı öğütmeyle birlikte pomzanın neredeyse tamamen XRD-amorf bir yapı sergilediği görülmektedir.

2.3. Pomzanın Liçi

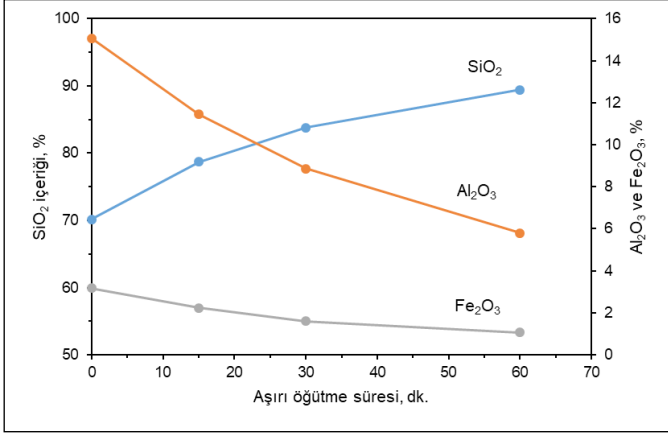
2.3.1. Asit türü ve aşırı öğütme süresi etkisi

Pomza, Çizelge 2'e açıklanan liç koşullarında su ve farklı türlerde asitlerle liç edilmiştir. Tüvenan ve çeşitli sürelerde aşırı öğütülmüş pomza örneklerinin suyla çeşitli sürelerde liçi sonucunda alüminyum kazanımı sağlanamamıştır. Tüm asit türlerindeki liç işlemlerinde en yüksek alüminyum kazanımı 60 dk aşırı öğütülmüş pomzayla elde edilmiştir (Şekil 10). Asit türünün etkisine bakıldığında ise %66,40 ile en yüksek alüminyum kazanımı 60 dk aşırı öğütülmüş pomza örneğinin HCl ile yapılan liçle elde edilmiştir.



Şekil 10. Al kazanımının aşırı öğütme süresi ve asit türüne bağlı değişimi (Liç işlemleri, kaynama sıcaklığında, 6 saat liç süresinde, 20 C/K oranında, 600 devir/dk karıştırma hızında ve 4M asit derişiminde gerçekleştirilmiştir)

Asit türünün ve aşırı öğütme süresinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda ortaya çıkan liç atıklarının da kimyasal analizi yapılarak, atıklardaki SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ içeriklerinin aşırı öğütme süresiyle değişimi incelenmiştir. Şekil 11 sadece HCl liçle elde edilen atıklardaki bu oksitlerin aşırı öğütme süresiyle değişimini göstermektedir. Aşırı öğütme süresinin artışıyla birlikte HCl liçi atıklarındaki SiO₂ içeriğinin artış gösterdiği, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ içeriklerinin ise azaldığı görülmüştür. Böylece aşırı öğütme süresinin liç verimine olumlu etki yaptığı atık içeriklerinden de anlaşılmıştır. Liç atıklarının tam kimyasal analizine göre Al ve Fe yanında Mg, Ca, Na ve K'un da %90'dan fazla miktarda çözeltiye geçtiği saptanmıştır (Aydemir, 2021).



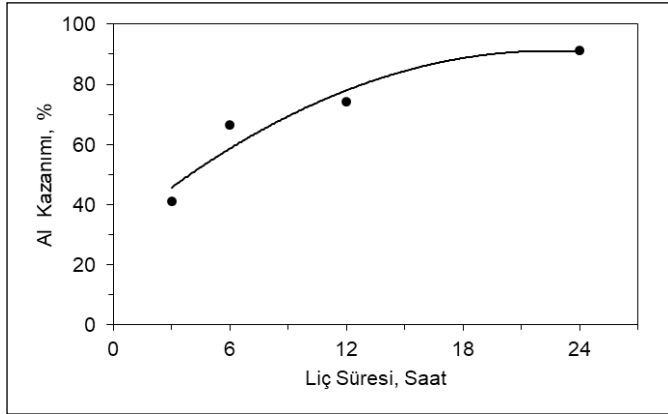
Şekil 11. HCl liçiyile elde edilen atıklardaki SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ içeriklerinin aşırı öğütme süresiyle değişimi.

Boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi amacıyla yapılan çeşitli çalışmalarda (Uysal, 2018; Erdemoğlu vd. 2018b; Aydoğmuş, 2019) mekanik aktifleştirme sonrası uygulanan asit liçiyile alüminyum kazanımında anlamlı artışlar meydana geldiği ortaya çıkarılmıştır.

Diğer liç koşulları değişkenlerinin araştırılmasında asit türü olarak HCl ve 60 dk aşırı öğütülmüş pomza örnekleri kullanılmıştır.

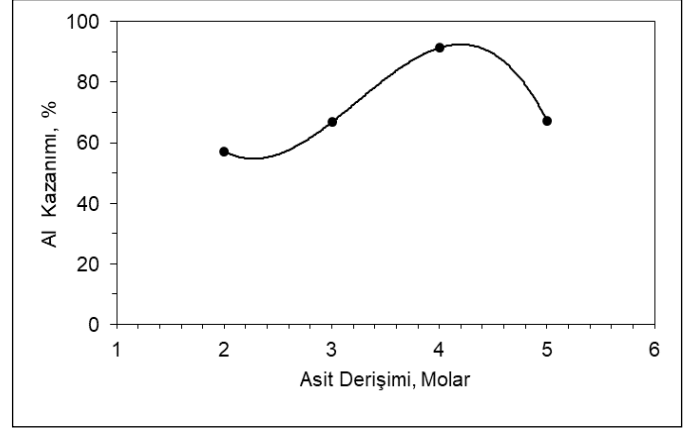
2.3.2. Çeşitli değişkenlerin etkisi

60 dk aşırı öğütülmüş pomza örneği 4 M HCl çözeltisiyle çeşitli sürelerde liç edilmiştir. En yüksek alüminyum kazanımı %91,37 ile 24 saat liç süresinde elde edilmiştir (Şekil 12).



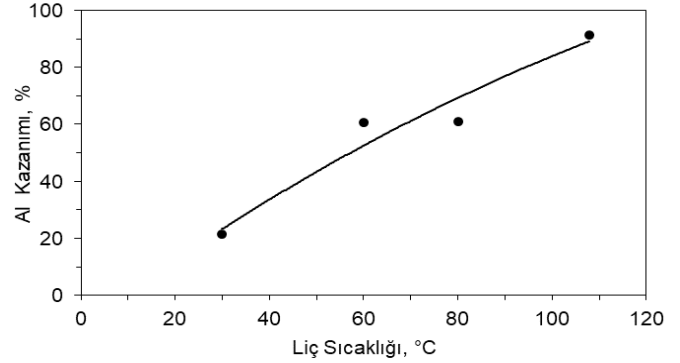
Şekil 12. Al kazanımının liç süresine bağlı değişimi (Liç işlemleri, kaynama sıcaklığında, 20 Ç/K oranında, 600 devir/dk karıştırma hızında ve 4M HCl ile gerçekleştirilmiştir.)

60 dk aşırı öğütülmüş pomza HCl'nin çeşitli derişimlerinde de liç edilmiştir. 2-4 M aralığında asit derişimi artışıyla birlikte alüminyum kazanımının da arttığı ancak 5 M asit derişiminde alüminyum kazanımının düştüğü bulunmuştur (Şekil 13). Bu düşüşün AlCl₃'ün derişik HCl çözeltisinde çözünürlüğünün azalmasına bağlı olarak çözeltideki Al³⁺ iyonlarının katı AlCl₃ halinde çökmesi ve süzme işlemi sırasında atıktaki kalması sonucu meydana geldiği düşünülmektedir (Uysal, 2018; Aydemir, 2021).



Şekil 13. Al kazanımının asit derişimine bağlı değişimi (Liç işlemleri, kaynama sıcaklığında, 20 Ç/K oranında, 600 devir/dk karıştırma hızında ve 24 saat liç süresinde, HCl ile gerçekleştirilmiştir)

Sıcaklık artışı ile birlikte alüminyum kazanımının da arttığı ve en yüksek alüminyum kazanımı %91,37 ile kaynama sıcaklığında elde edildiği bulunmuştur (Şekil 14). Literatürde, çözelti kaynama sıcaklığında alüminyum kazanımının daha yüksek olduğunun bulunduğu çalışmalar da bulunmaktadır (Uysal, 2018; Aydoğmuş, 2019).



Şekil 14. Al kazanımının liç sıcaklığına bağlı değişimi (Liç işlemleri, 20 Ç/K oranında, 600 devir/dk karıştırma hızında ve 24 saat liç süresinde, 4M HCl ile gerçekleştirilmiştir)

Böylece pomzadan alümina üretimi çalışmalarında çeşitli bağımsız değişkenlerin alüminyum kazanımı üzerine etkisi ortaya çıkarılmıştır. %91,37 ile en yüksek alüminyum kazanımının elde edildiği liç koşulları Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. Asit liç çalışmaları sonucunda en yüksek Al kazanımının elde edildiği liç koşulları

Liç Parametresi	Belirlenen Değer
Asit Türü	HCl
Aşırı Öğütme Süresi, dk	60
Liç Süresi, saat	24
Liç Sıcaklığı, °C	~108
Asit Derişimi, Molar	4
Çözelti/Katı Oranı (ml/g)	20
Karıştırma Hızı, devir/dk	600

2.4. $AlCl_3$ çöktürmesi ve Kavurma

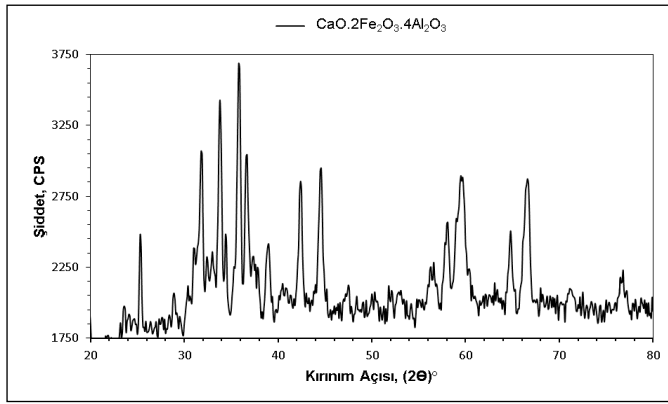
Liç çalışmaları sonucu en yüksek Al kazanımıyla üretilen yüklü liç çözeltisinin aşırı suyu ve asidi evaporasyon yoluyla uzaklaştırılmış; daha az sulu bir alüminyum klorür tuzu ($AlCl_3 \cdot nH_2O$) elde edilmiştir.

Evaporasyon işlemi ile elde edilen tuz $1200^\circ C$ sıcaklıkta 3 saat kavrularak (Aydemir, 2021) klorür formundan oksit formuna bozuşturulmuş ve pomza alüminası üretilmiştir. Pomza alüminasının kimyasal içeriği Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 6. Pomza alüminası kimyasal içeriği

Ana Oksit	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	Cr_2O_3
%	0,27	62,87	17,54	4,85	11,82	0,09	1,72	0,48	0,31	0,01

Pomza alüminasının XRD analizi sonucu Şekil 15'te verilmiştir. XRD deseni incelendiğinde tüm piklerin $4Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2Fe_2O_3$ mineralojik formülüyle gösterilen tek bir maddeye ait olduğu görülmüştür. Liç işlemi sırasında Al yanında Fe, Ca, Mg ve Ti'nin de çözeltiye geçmesi sonucu, pomza alüminasının Al_2O_3 tenörü düşük olmuştur. Bu safsızlıkların, yüklü liç çözeltisinin solvent ekstraksiyonla saflaştırılmasıyla giderilebileceği önerilmektedir (Aydemir, 2021).



Şekil 15. Pomza alüminası XRD deseni

Sonuçlar

Asidik kayaç karakterindeki bir pomza örneğinden asit liçle alümina kazanımı çalışmalarıyla elde edilen bulgulardan aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Kayseri Talas'ta işletilen bir ocaktan sağlanan ve Al_2O_3 tenörü %14,85 olan pomza genel olarak XRD- amorf bir yapıya sahip olmakla birlikte kristal halde albit, anortit ve psödobrokit içermektedir. Bu pomzanın su, HCl, H_2SO_4 ve HNO_3 gibi çözeltilerde liçle alüminyum kazanılamamıştır. İçerdiği minerallerin çözünürlüğünü ve alüminyum kazanımını artırmak üzere, pomza aşırı öğütülerek minerallerin mekanik olarak aktifleştirilmesi hedeflemiştir.

- Aşırı öğütme süresi arttıkça genelde amorf olan pomzada kristal halde tespit edilen albit ve anortit de amorflaşmakta, 60 dk öğütmeyle bu minerallerin pikleri neredeyse izlenemez duruma gelmektedir. 60 dk aşırı öğütülmüş pomzanın yine değişik asitlerle gerçekleştirilen liç çalışmalarına göre; 4 M HCl çözeltisinde, kaynama sıcaklığında 24 saat liç edilmiş pomza örneğinden %91,37 Al kazanımı sağlanmıştır. Liç sonunda yaklaşık %90 SiO_2 içerikli çözünmeyen bir katı geriye kalmakta; Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na ve K metallerinin %90'undan fazlası çözeltiye geçmektedir. Evaporasyonla yüklü liç çözeltisinden çöktürülen $AlCl_3$ 'ün $1200^\circ C$ 'de kav-

rulmasıyla %62,87 Al_2O_3 içerikli düşük saflıkta bir alümina elde edilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada, Türkiye'de rezervi bol ve ocak üretim maliyeti düşük olan pomzadan mekanik aktifleştirme ve asit liçi yöntemiyle alümina üretilbileceği gösterilmiştir.

Teşekkür

Yazarlar; bu çalışmayı FYL-2020-1984 nolu proje kapsamında destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne; FAAS analizi konusunda destek olan Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU'na ve Dr. Hatice ÇAĞLAR YILMAZ'a teşekkür ederler.

Kaynaklar

- Al-Ajeel, A.W. A., Al-Sindy, S. I. 2006. Alumina recovery from Iraqi kaolinitic clay by hydrochloric acid route, *Iraqi Bulletin of Geology and Mining*, 2(1), 67-76.
- Aydemir, M.K. 2021. Pomzadan Alümina Üretiminin Hidrometalurjik Yöntemlerle Araştırılması. [Yüksek Lisans Tezi], [Malatya], İnönü Üniversitesi.
- Aydın, M.G. 2020. Pomza, Kuvarsit ve Diatomitten Üretilen Amorf Silikanın Sondaj Çamuruna Etkisi. [Yüksek Lisans Tezi], [Hatay], İskenderun Teknik Üniversitesi.
- Aydoğmuş, R. 2019. Zenginleştirilmiş Malatya-Pütürge Pirofillit Cevherinin Alümina Üretimi İçin Aktifleştirilmesi, [Yüksek Lisans Tezi], [Malatya], İnönü Üniversitesi.
- Baláz, P. 2008. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Springer, p152.
- Bondin.S.M. 1979. Alumina and Other Products from Nepheline by Treatment with Sulfuric Acid, Otkrytiya, Izobret, Prom, Obratzsky, Tovamyne Znaki, 46, 223.
- Davraz, M., Gündüz, L. 1997. Isparta Yöresi Pomza Taşının Hafif Yapı Elemanı Olarak Değerlendirilmesi Üzerine Bir Analiz. 1. *Isparta Pomza Sempozyumu*, (s. 61-70).
- Elmastaş, N. 2012. Türkiye İçin Önemi Giderek Artan Bir Maden: Pomza (Sünger Taşı). *Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi*, 5 (23), 198-206.
- Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T., Porgalı Tüzer, E., Barry, T. S. 2018a. Mechanical activation of pyrophyllite ore for aluminum extraction by acidic leaching. *Journal of Materials Science*, <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2606-8>
- Erdemoğlu M., Birinci M. ve Uysal T., 2018b. Kil minerallerinden alümina üretimi: güncel değerlendirmeler, *Politeknik Dergisi*, <https://doi.org/10.2339/Politeknik.386907>
- Erdemoğlu, M., Birinci, M., & Uysal, T. 2020. Thermal Behavior of Pyrophyllite Ore during Calcination for Thermal Activation for Aluminum Extraction by Acid Leaching. *Clays and Clay Minerals*, <https://doi.org/10.1007/s42860-019-00061-w>
- Eroğlu, G., Şahiner, M., 2020. Dünyada ve Türkiye'de Pomza, MTA Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara.
- Godočíková, E., Baláz, P., Takacs, L., Šepelák, V., Škorvánek, I., Gock, E. 2007. Sb/FeS nanocomposite prepared by mechanochemical reduction. *Kovove Materialy*, 45, 99-104.
- Karabay, D. 2006. Değişik oranlarda pomza, talk ve serpantin ilavelerinin fayans masse üzerine etkileri. [Yüksek Lisans Tezi], [Kütahya], Dumlupınar Üniversitesi.

- Kılınç Aksay, E., Akar, A., Cöcen, İ. 2016. Pomza Cevherinin Hazırlanması ve Zenginleştirilmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, <https://doi.org/10.5578/fmbd.25240>
- MTA. 2021. Pomza, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/pomza> [Erişim Tarihi: 21 Aralık 2021].
- Orhan, A., Dinçer, İ., Akın, M., Çoban, S. 2017. Nevşehir Pomza Endüstri-si'nin Genel Değerlendirilmesi. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, <https://doi.org/10.17100/nevbittek.354629>
- Özçelik, M. 1985. Malatya güneydoğusundaki Maden magmatik kayaçla-rının jeolojisi ve tektonik ortamına jeokimyasal bir yaklaşım. *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 28, 19-34.
- Özkan, Ş. G., Tuncer, G. 2001. Pomza madencilğine genel bir bakış. 4. *En-düstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 18-19.
- Talsad. 2021. Dünya Alüminyum Sektörü, <http://talsad.org.tr/wp-content/uploads/files/dunya-aluminyum-sektoru-ve-turkiye-talsad-a-lus08-2017.pdf> [Erişim Tarihi: 21 Aralık 2021].
- Umucu, Y. 2004. Isparta-Karakaya yöresi pomza yataklarının gravite ile zenginleştirme olanaklarının araştırılması ve tesis simülasyonu. [Yük-sek Lisans Tezi], [Isparta], Süleyman Demirel Üniversitesi..
- Uysal, T. 2018. Asit Liç Yöntemi İle Pirofillit Cevherinden Alümina Üreti-minde Aktifleştirme Koşullarının Araştırılması. [Doktora Tezi], [Malat-ya], İnönü Üniversitesi.
- Ünal, O., Demir, İ., Uygunoğlu, T. 2003. Pomza Ve Diyatomitin Hafif Blok Eleman Üretiminde Kullanılmasının Araştırılması. 3. *Ulusal Kırmataş Sempozyumu* (s. 3-4). İstanbul: Maden Mühendisleri Odası.
- World Aluminum. 2021. Alumina Production, <https://www.world-alu-minium.org/statistics/alumina-production/#data> [Erişim Tarihi: 21 Aralık 2021].