T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KIRMIZI ÇAMURDAKİ DEĞERLİ METALLERİN HİDROMETALURJİK PROSESLERLE KAZANILMASI

TUĞBA SELCEN ATALAY KALSEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÜRETİM PROGRAMI

DANIŞMAN
DR. ÖĞR. ÜYESİ IŞIL KERTİ

İSTANBUL, 2018

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KIRMIZI ÇAMURDAKİ DEĞERLİ METALLERİN HİDROMETALURJİK PROSESLERLE KAZANILMASI

Tuğba Selcen ATALAY KALSEN tarafından hazırlanan tez çalışması 19.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Işıl KERTİ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Hakan Burak KARADAĞ

Necmettin Erbakan Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Işıl KERTİ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sibel DAĞLILAR

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Faik Nüzhet OKTAR

Marmara Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yanımda olan, deneyimlerini benimle paylaşan danışman hocam Dr.Öğr.Üyesi Işıl KERTİ'ye teşekkürü bir borç bilirim. Bu mesleği seçmemi sağlayan, lisans hayatımdan bu yana desteğini esirgemeyen Dr. Ayfer KILIÇARSLAN ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübeleri ile beni aydınlatan, bakış açımı değiştiren Dr.Öğr.Üyesi Yasin Ramazan EKER'e ve Dr.Öğr.Üyesi Hakan Burak KARADAĞ'a, çalışma süresince değerli bilgilerini benimle paylaşan, yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr. Mehmet Muzaffer KARADAĞ'a, bana destek veren değerli çalışma arkadaşlarım Arş.Gör. Ahmet Burçin BATIBAY'a, Arş.Gör. Muhammed İhsan ÖZGÜN'e ve analiz çalışmalarıma katkıda bulunan Arş.Gör. Gökhan POLAT'a teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvarlarının kapılarını bana açan, bütün imkanlardan faydalanmamı sağlayan Prof.Dr. Haluk BİNGÖL'e, yardımları ve gösterdikleri sonsuz anlayış için Nisa BEKAR'a ve Funda ÇOPUR'a teşekkür ederim.

Her durumda yanımda olan, çalışma süresince karşılaştığım zorluklarla mücadele etmemi sağlayan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli ailem Mehmet Duran ATALAY, Melek ATALAY ve Ozan KALSEN'e teşekkür ederim.

Haziran, 2018

Tuğba Selcen ATALAY KALSEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vi

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

ÇİZELGE LİSTESİ x

ÖZET xi

ABSTRACT xiiiii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 3

BÖLÜM 2

LİÇ 5

2.1 Termodinamik Değerlendirmeler 5
2.2 Liç Prosesi 8
2.3 Liç Kinetiği 10
2.4 Liç Yöntemleri 11

BÖLÜM 3

KIRMIZI ÇAMUR 12

3.1 Bayer Prosesi 12
3.2 Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi 17
3.2.1 Kırmızı Çamur İçeriği 19
3.2.2 Metal Kazanım Yöntemleri 22

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 27

4.1 Kırmızı Çamurun Karakterizasyonu 27
4.1.1 Mineralojik Faz Analizi 27
4.1.2 Kimyasal ve Termal Analizi 30
4.2 Kırmızı Çamur Liçi 32
4.2.1 Hidroklorik Asit Liçi 33
4.2.2 Sitrik Asit Liçi 34

BÖLÜM 5

DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME 36

5.1 Hidroklorik Asit Liçi Deneyleri 36
5.1.1 Asit Konsantrasyonunun ve Liç Süresinin Etkisi 36
5.1.2 Sıcaklık Etkisi 41
5.2 Sitrik Asit Liçi Deneyleri 45
5.2.1 Asit Konsantrasyonu ve Liç Süresi Etkisi 45
5.2.2 Sıcaklık Etkisi 49
5.3 Liç Artıklarının Analizi 51
5.4 Kinetik Değerlendirme 55

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER 58

KAYNAKLAR 60

EK-A

XRD VERİLERİ 66

ÖZGEÇMİŞ 67

SİMGE LİSTESİ

E	Oksidasyon potansiyeli
dev	Devir
dk	Dakika
Ea	Aktivasyon enerjisi
n	Reaksiyon derecesi
A	Arrhenius sabiti
K	Hız sabiti
R	İdeal gaz sabiti
K	Kelvin
T	Sıcaklık
M	Molarite
t	Süre

KISALTMA LİSTESİ

ICP-MS	İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi
NTE	Nadir Toprak Elementleri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X Işını Difraktometresi
XRF	X Işını Floresans Spektrometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Fe-H_2O sistemi için E-pH diyagramı (298K, 10^{-4}M) 7
Şekil 3. 1 Küresel boksit yatak miktarları 13
Şekil 3. 2 Bayer prosesinin basit akım şeması 15
Şekil 3. 3 Farklı alüminyum minerallerinin DTA eğrileri a)sentetik gibsit b)doğal gibsit c)böhmit d)diyaspor 16
Şekil 3. 4 Seydişehir Kırmızı çamur barajı, Türkiye 18
Şekil 3. 5 Kırmızı çamurun potansiyel kullanımları 18
Şekil 3. 6 Sülfasyon, kavurma ve su liçi tekniği akım şeması 25
Şekil 3. 7 Liç sistemlerindeki silika jel oluşumunun şematik gösterimi 26
Şekil 4. 1 Kırmızı Çamur X ışınları Difraksiyon Analizi 28
Şekil 4. 2 Kırmızı çamur SEM görüntüsü ve X ışınları haritası 29
Şekil 4. 3 Kırmızı çamura ait termal bozunma eğrisi 31
Şekil 4. 4 a)kırmızı çamur b)liç deney düzeneği c)filtrasyon işlemi 33
Şekil 4. 5 a) liç çözeltileri b)liç artıkları 33
Şekil 4. 6 Sitrik asit yapısı 34
Şekil 4. 7 Limon tuzunun raman spektroskopisi 35
Şekil 5. 1 HCl konsantrasyonunun ve liç süresinin demir liç verimine etkisi (T:25°C) 37
Şekil 5. 2 HCl konsantrasyonunun ve liç süresinin titanyum liç verimine etkisi(T:25°C) 38
Şekil 5. 3 HCl konsantrasyonunun ve liç süresinin alüminyum liç verimine etkisi (T:25°C) 38
Şekil 5. 4 HCl konsantrasyonunun ve liç süresinin kalsiyum liç verimine etkisi 39
Şekil 5. 5 HCl konsantrasyonunun ve liç süresinin Si ve Na liç verimine etkisi 40
Şekil 5. 6 NTE liç verimlerinin HCl konsantrasyonu ve liç süresine bağlı değişimi 41
Şekil 5. 7 Liç sıcaklığının demir liç verimine etkisi (t:3 saat) 41
Şekil 5. 8 Liç sıcaklığının titanyum liç verimine etkisi (t:3 saat) 42
Şekil 5. 9 Liç sıcaklığının alüminyum liç verimine etkisi (t:3 saat) 43
Şekil 5. 10 Liç sıcaklığının kalsiyum liç verimine etkisi (t:3 saat) 43
Şekil 5. 11 Liç sıcaklığının silisyum ve sodyum liç veriminlerine etkisi (t:3 saat) 44
Şekil 5. 12 Liç sıcaklığının nadir toprak elementleri liç verimine etkisi (t:3 saat) 45
Şekil 5. 13 Sitrik asit miktarının ve liç süresinin alüminyum liç verimine etkisi 46
Şekil 5. 14 Sitrik asit miktarının ve liç süresinin kalsiyum liç verimine etkisi (T:25°C) 47
Şekil 5. 15 Sitrik asit miktarının ve liç süresinin Si ve Na liç verimine etkisi 47

Şekil 5. 16 1 M sitrik asit çözeltisi içerisindeki iyon türleri miktarının pH ile değişimi.. 48
Şekil 5. 17 Sitrik asit liç çözeltilerinden elde edilen jel yapı 49
Şekil 5. 18 Liç sıcaklığının titanyum liç verimine etkisi (t:3 saat)..... 50
Şekil 5. 19 Liç sıcaklığının alüminyum liç verimine etkisi (t:3 saat) 50
Şekil 5. 20 Liç sıcaklığının kalsiyum liç verimine etkisi (t:3 saat) 51
Şekil 5. 21 Liç sıcaklığının silisyum ve sodyum liç verimine etkisi (t:3 saat)..... 51
Şekil 5. 22 HCl liç artığının X-ışınları haritası 52
Şekil 5. 23 Sitrik asit liç artığının X-ışınları haritası 53
Şekil 5. 24 Liç artıkları ve ham kırmızı çamurun XRD paternleri 54
Şekil 5. 25 Metallere ait aktivasyon enerjileri (4M HCl, T: 25-50-100°C)..... 56

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 Metal kazanımına yönelik bazı proseslerin avantaj ve dezavantajları 2
Çizelge 3. 1 Farklı ülkelerdeki boksit cevheri sınıfları 15
Çizelge 3. 2 Farklı tesislere ait kırmızı çamur içerikleri 21
Çizelge 3. 3 Kırmızı çamur bileşenlerinin bulunduğu mineraller ve yapıları 22
Çizelge 4. 1 Kırmızı çamurun kompozisyonu 29
Çizelge 4. 2 Kırmızı çamur içerisinde bulun nadir toprak elementleri miktarları 31
Çizelge 5. 1 Fe, Al, Ti hız sabitleri ve belirleme katsayıları (T:25 °C) 55

ÖZET

KIRMIZI ÇAMURDAKİ DEĞERLİ METALLERİN HİDROMETALURJİK PROSESLERLE KAZANILMASI

Tuğba Selcen ATALAY KALSEN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Işıl KERTİ

Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hakan Burak KARADAĞ

Bayer prosesi küresel alümina üretimin neredeyse tamamında kullanılmaktadır. Süreç boyunca boksit cevheri kostik soda ile çözündürülmektedir. Cevher içerisindeki alüminyumun önemli bir kısmı çözeltiye alınarak filtrasyon ile atık sınıfında olan kırmızı çamurdan ayrılmaktadır. Başlangıç cevher kütlesinin en az %35 oranını oluşturan kırmızı çamur başta demir olmak üzere, alüminyum, titanyum ve nadir toprak elementleri gibi değerli metaller içermektedir. Elementlerin bir kısmının radyoaktif olması, pH değerinin yüksek olması ve geniş depolama alanları gerektirmesi nedeniyle birçok çalışmanın odak noktasında bulunmaktadır. Metallerin uygun yöntemlerle kazanılması, farklı endüstriyel uygulamalar için alternatif hammadde kaynağı oluşturabilmektedir böylece artan çevresel kaygıların azalmasını sağlayacaktır.

Bu çalışmanın amacı, hidrometalurjik proseslerle kazanılmasına yönelik kırmızı çamurda bulunan metallerin çözünme davranışlarını incelemektir.

Seydişehir Alüminyum tesisinden alınan kırmızı çamur örneklerinin içeriği fiziksel ve kimyasal karakterizasyon yöntemleri ile belirlenmiştir. Mevcut metallerin çözeltiye alınması için farklı konsantrasyon, sıcaklık ve işlem süresi gözetilerek hidroklorik asit ve sitrik asit kullanılmıştır. Her iki asit için liç süresinin önemli bir etkisinin olmadığı, fakat konsantrasyonun önemli bir parametre olduğu saptanmıştır. Sıcaklığın etkisi ise mineral asit liçi için yüksek olmakla birlikte, organik asit liçinde farklı davranış

göstermektedir. 100°C sıcaklıkta 8M HCl çözeltisi ile kırmızı çamur içerisindeki demirin tamamı, alüminyumun %84'ü, titanyumun ise %69'u çözeltiye alınmıştır. Ayrıca bazı nadir toprak elementleri (Sc, La, Ce, Nd, Y) liç verimleri maksimum %8 olarak bulunmuştur. Sitrik asit liçinde, asit konsantrasyonu arttıkça metal liç verimleri azalmıştır. Böylece 25°C sıcaklıkta 50 ml saf su içerisinde 10 gram sitrik asit çözdürülerek 5 saat sonunda %59 alüminyum ve %53 kalsiyum liç verimleri elde edilmiştir. Nadir toprak elementleri ve demir liç verimlerinin ise %1'den daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmalar sonucunda, kırmızı çamur içerisindeki minerallerin hidroklorik asit ve sitrik asit içerisindeki çözünme davranışları ortaya konulmuştur. Sitrik asit ile alüminyum ve kalsiyum seçici olarak çözeltiye alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kırmızı çamur, liç, sitrik asit, hidroklorik asit, hidrometalurji

ABSTRACT

RECOVERY OF VALUABLE METALS FROM RED MUD WITH HYDROMETALLURGICAL PROCESSES

Tuğba Selcen ATALAY KALSEN

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr.Işıl KERTİ

Co-Adviser: Assist. Prof. Dr. Hakan Burak KARADAĞ

The Bayer process is the most common way in global alumina production. During the process, the bauxite ore is dissolved with caustic soda. A considerable part of aluminium in the ore is leached out then separated from the red mud which is considered as waste by filtration. The red mud, which constitutes at least 35% of the ore body, contains mainly iron, valuable metals such as aluminium, titanium and rare earth elements. Red mud is at the focal point of most of the works because some of the elements in residue are radioactive, the pH value is high and they require large storage areas. Recovery of metals by suitable methods can provide an alternative source of raw materials for different industrial applications, thus reducing the environmental concerns.

The purpose of this study is to investigate the behaviour of metals in red mud for the recovery with hydrometallurgical processes.

The composition of red mud samples taken from Seydişehir Alumina Plant has been determined by physical and chemical chracterization methods. For the removal of the existing metals, hydrochloric acid and citric acid were used with different concentration, temperature and process time. For both acids, it has been determined that the leaching time does not have a significant effect on dissolution, but

concentration is an important parameter. While the effect of temperature is high for mineral acid leaching, it exhibits different behavior for organic acid leaching. All of the iron, 84% of titanium and 69% of aluminium in the red mud have been dissolved in 8M HCl solution at 100°C. In addition, leaching efficiencies of some rare earth elements (Sc, La, Ce, Nd, Y) have been found to maximum 8%. Leaching efficiencies of metals in citric acid have decreased as acid concentration increased. The efficiencies of aluminium and calcium at the end of 5 hours have been obtained as 59% and 53% respectively in dissolved 10 g citric acid in 50 mL distilled water. However, rare earth elements and iron leaching yields have been found to be lower than 1%.

As a result of the study, the dissolution behavior of the minerals in red mud in hydrochloric acid and citric acid has been revealed. Aluminium and calcium were selectively dissolved in citric acid solution.

Keywords: Red mud, leaching, citric acid, hydrochloric acid, hydrometallurgy

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Alüminyum, düşük yoğunluk, yüksek iletkenlik ve korozyon direnci ile birçok alanda yer edinmiş önemli bir metaldir. Birincil kaynaktan üretimi, boksit cevherinin Bayer prosesi ile alümina üretimi ve sonrasında elektrolitik prosesler yoluyla sağlanmaktadır. Bayer prosesi, boksit cevherinin yüksek sıcaklıklarda kostik soda ile çözündürülmesi, çözünmeyen fraksiyonların (kırmızı çamur) filtre edilmesi ve metal yüklü çözeltiden alüminyum hidroksit kristallerinin çöktürülerek kalsine edilmesi aşamalarını içermektedir. Cevherin kalitesine göre değişmesiyle birlikte proses sonunda üretilen yaklaşık kırmızı çamur kütlesi başlangıçta kullanılan cevher miktarının yarısı kadardır. Çözündürme işlemi kostik (NaOH) ile gerçekleştirildiğinden, kırmızı çamur yüksek alkaliniteye yani yüksek pH değerine sahiptir. Aynı zamanda, yüksek miktarlarda olması bu atıkların depolanması, bertarafı ve değerlendirilmesi önemli sorunlar oluşturmaktadır. 4 Ekim 2010 tarihinde Macaristan'da bir alüminyum üretim tesisinde (Ajka) bulunan kırmızı çamur dolu baraja ait duvarların çatlaması ve yaklaşık olarak 1,3 milyon m^3 boksit atığının dağılması sonucunda 120'den fazla yaralı ve 10 can kaybı yaşanmıştır [1]. Bu endüstriyel felaket ile, Tuna nehrine dahi yayılan aşırı bazik çamur, birçok canlının yaşaması için gerekli denge koşullarını bozmuştur [1], [2]. Avrupa tarihinin en önemli kazalarından olan Ajka felaketi sonrasında bir çok araştırmacı kırmızı çamurun değerlendirilmesi hususunda bir çok önemli çalışmalar yapmışlardır.

Atık miktarının yüksek olmasıyla beraber, kırmızı çamurun başka bir özelliği zengin metal ve nadir toprak elementleri içermesidir. Boksit yataklarının kompozisyonuna

göre değişkenlik gösteren atıkların geri kazanımı için literatürde farklı prosesler ön görülmüştür. Örneğin demir kazanımında manyetik ayırma [3], [4], pirometalurjik [5] veya hidrometalurjik teknikler [6], [7] teklif edilmiştir. Geri kazanım proseslerinin verimini artırmak için hibrit yöntemler de sunulmuştur [8]. Fakat bunlar yüksek enerji gerektirdiğinden ve katkı maddeleri/redüktant gibi ek madde ihtiyacına yol açmasından sanayici açısından cazibesini yitirmektedir. Kırmızı çamurda bulunan başlıca elementlerin geri kazanımı için sunulan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.1 'de verilmiştir [2].

Çizelge 1. 1 Metal kazanımına yönelik bazı proseslerin avantaj ve dezavantajları [2]

Metal	Proses	Avantajları	Dezavantajları
Fe	• Manyetik Ayırma	• Düşük enerji girişi	• İnce partiküller ve demir minerallerinin diğer minerallerle bir arada bulunması sebebiyle düşük verim
Fe	•Hidrometalurji • Pirometalurji	• Verimin iyileştirilmesi • İndirgenmiş metalik demir veya pik demirin çelik endüstrisinde kullanım potansiyeli	• Seçici olmaması • Yüksek enerji girişi • Alümina ve alkali oksitlerin giderilmesi için ön işlemlerin gerekli olması • Saf katı demir yönünden zengin ürünün elde edilmesinin zor olması
Al	•Hidrometalurji	• Yüksek verim • Bakteri liçi ile çevreye dost proses	• Biyoliçin uzun zaman alması
Ti	•Hidrometalurji	• Yüksek verim	• Asit ve solvent atıklarının olması
NTE	•Çeşitli Teknikler	• Var olan prosese değer kazandırma • Ekonomik gelir	• Proseslerin kompleks olması • Başka kimyasallara gereksinim

Literatürde, çeşitli solventlerin kırmızı çamurdan demir, alüminyum, titanyum ve nadir toprak elementleri gibi metallerin hidrometalurjik kazanımlarında kullanılabilirliği incelenmiştir [9], [10], [11], [12]. Yapılan bazı çalışmalar sonucunda, hidroklorik asitin demir liçi için, sülfürik asitin ise titanyum kazanımında etkili olduğu görülmüştür [9], [10]. Aynı zamanda, Pepper vd. [13], nitrik asitin alüminyum ve silisyum içeren minerallerin çözünmesinde daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Kullanılan solventlerin, selektif bir ayırım sağlayamaması ve yeni atık çözeltiler oluşturması devam proseslerini zorlaştırmakta ve ekolojik bir çözüm sunmamaktadır.

Sitrik asit suda kolayca çözünebilen, aerobik ve anaerobik ortamlarda kolayca bozunabilen bir organik asittir. Bu sebeple, atık çözeltileri kolayca işlem görebilir. Yapılan çalışmalar, sitrik asitin hammaddelerden veya atıklardan çinko, bakır, nikel, kobalt, lityum, magnezyum gibi metallerin kazanımında etkili olduğunu göstermiştir [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20]. Shabani vd. [20], malahit cevherinin 40°C sıcaklıkta, 0,2M sitrik asit liçi ile %91 bakır liç verimi elde etmişlerdir. Bir başka çalışmada ise 2M sitrik asit kullanılarak 75°C sıcaklıkta yapılan manyezit cevherinin liçinde 2 saat sonunda %99 ekstraksiyon değerine ulaşılmıştır[15].

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde birincil hammadde kaynaklarının azalması ile, ikincil hammadde niteliği taşıyan üretim atıklarından metal kazanımı büyük önem kazanmıştır. Hidrometalurjik prosesler ile atıklarda bulunan metaller uygun solventlerle seçici olarak çözeltiye alınabilmektedir. Bu tezin amacı, kırmızı çamurda bulunan metallerin mineral asit ve organik asit içerisindeki çözünme davranışlarını inceleyerek, kazanıma yönelik optimum liç parametrelerini belirlemektir.

1.3 Hipotez

Liç işlemlerinde genellikle, kuvvetli ve ekonomik olmaları sebebiyle mineral asitler tercih edilmektedir. Ancak, karmaşık yapıya sahip cevherlerin veya atıkların çözünmesinde, seçicilik sağlayamamaktadır. Mineral asitlere kıyasla daha zayıf olan organik asitlerin liç işlemlerinde bazı metallere etkisi yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur. Kırmızı çamurun kompleks içeriği sebebiyle, çok adımlı liç işlemleri

gerektirmektedir. Mineral asit olan hidroklorik asit ve organik asit olan sitrik asit ayrı ayrı metal kazanımı sağlayabileceği gibi, sürdürülebilir bir kazanım prosesinin öngörüsünü sağlayabilir. Aynı zamanda, atıklardan metal kazanımında organik asitlerin kullanımı, birçok ekolojik çözümün de önünü açacaktır.

BÖLÜM 2

LİÇ

Metallerin, minerallerden ayırılmasında kullanılan genellikle hidrometalurji ve pirometalurji olmak üzere iki kimyasal proses vardır. Pirometalurji, yüksek sıcaklık işlemlerine dayanırken, hidrometalurjide ise sulu ortamlardan faydalanılır. Katı bir malzemede bulunan çözülebilir maddeyi, bir çözücü yardımı ile çözündürme işlemi, liç işlemine verilen en popüler tanımdır [21]. En yaygın haliyle liç, genellikle cevher veya konsantreden değerli mineral veya mineralleri / atık gibi ikincil maddeleri, sulu çözeltiler aracılığıyla çözmektir [21]. İdeal durumda liç işleminde; değerli minerallerden büyük oranda temizlenmiş katı atık ve ileri proseslerde kullanılmak üzere ayırılan metal yüklü çözelti olmak üzere iki adet faz elde edilir. Ancak bazı durumlarda, katı bir malzemede istenmeyen fazların çözünmesinde de kullanılabilir. Bunun sonucunda, istenilen doğrultuda zenginleşmiş veya konsantre edilmiş bir katı faz elde edilir. Bu prosese, hidrometalurjik zenginleştirme denilebilir. Liç işlemlerinde, çözünmenin selektifliği yani seçiciliği sulu sistemlerin termodinamiği hakkında bilgi veren Pourbaix diyagramları aracılığıyla ön görülebilir. Aynı zamanda, liç proseslerinin verimliliği, konsantrasyon, sıcaklık gibi değerleri esas alan bazı kinetik değerlendirmeler gerektirmektedir.

2.1 Termodinamik Değerlendirmeler

Termodinamik değerlendirmeler, liç işlemlerinde istenilen reaksiyon ile ilişkili serbest enerji değişimlerinin tespit edilmesi, reaksiyona giren maddelerin ve konsantrasyonlarının belirlenmesi açısından önemlidir. Pourbaix diyagramları, pH ve

potansiyel olmak üzere iki bağımsız değişken temel alınarak yapılır ve 25°C sıcaklıktaki veriler ile üretilen metal-su sistemleri en basit şemaları oluşturur.

Potansiyel-pH diyagramlarındaki sınırlar, belirli türlerin kararlı olduğu alanları tanımlar ve Nernst eşitliği (2.1) ile belirlenir [22].

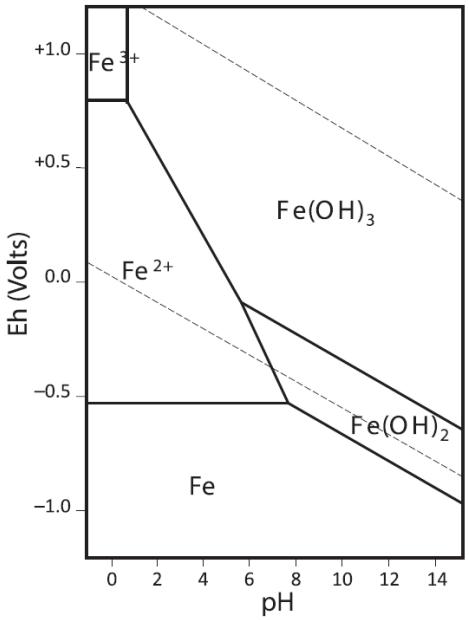
$$E=E_0 + (0{,}0592/n) \log[M_1^{+n}/ M_2^{+n}] \quad (2.1)$$

Standart koşullarda, M_1^{+n} /M_2^{+n} iyon çifti için Nernst eşitliği (2.1) verilmiştir. Burada, **E**:metalin potansiyelini, $\mathbf{M_1^{+n}/M_2^{+n}}$:metal iyon konsantrasyonlarını ve **n**:iyon değerliğini vermektedir. Şekil 2.1'de 298K sıcaklıkta Fe-H_2O sistemi için E-pH diyagramı verilmiştir. Şekil 2.1'de verilen diyagramdaki eğimli kesikli çizgiler (H_2 ve O_2 çıkışı çizgileri), suyun termodinamik kararlılık alanlarını temsil ederler. Üst kesikli çizgide, suyun oksidasyonu eşitlik (2.2) göre ilerlerken, aşağıda kalan hat, eşitlik (2.3) verildiği gibi suyun redüksiyonuna göre ilerlemektedir [21].

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + ½\ O_2 + 2e^- \quad (2.2)$$

$$2\ H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ OH^- + H_2 \quad (2.3)$$

Termodinamik olarak, diyagramın esas alanı bu hatlar arasında uzanır ve çözeltinin potansiyeli, saf oksijen ile 1 atm basınçta dengedeyse üst sınırda, saf hidrojen ile 1 atm basınçta dengedeyse alt sınırda olacaktır. Suyun ayrışması, altta bulunan hattan daha negatif (daha redükleyici) hidrojen oluşumuyla gerçekleşir. Aynı zamanda suyun ayrışması, üst sınırdan daha pozitif (daha oksitleyici) potansiyellerde gerçekleşir.



Şekil 2. 1 Fe-H_2O sistemi için E-pH diyagramı (298K, 10^{-4}M) [23]

Şekil 2.1'de görüleceği üzere, +2 yükseltgenme basamağına sahip olan demir iyonları (Fe^{+2}), yüksek asidik ve hafif alkali ortam koşullarında yani geniş bir pH aralığında çözülebilirdir. Fe^{+3} iyonları ise sadece asidik çözeltiler içerisinde (pH<3) ve yükseltgeyici koşullarda (Eh>0,77 V) çözülebilirdir. Bu koşulların dışında, oda sıcaklığında $Fe(OH)_3$ veya alkali redükleyici koşullarda $Fe(OH)_2$ olarak bulunurlar [23].

Bazı metaller, normalde bilinen güçlü asitler ile yapılan liç işlemine yanıt vermezler. Ancak, metal-su sistemlerine ait potansiyel-pH diyagramları yüksek kararlılığa sahip kompleks iyonlarının oluşumu ile değiştirilerek yeni ve daha çok çözülebilir alanları karşımıza çıkarır. Bu yaklaşım, normal şartlarda kompleks yapıcı maddelerin bulunmadığı çözeltilere dirençli metallerin çözünmesinde etkilidir ve uygun liç koşullarının gelişmesine olanak sağlar.

Pourbaix diyagramlarının kullanımında bazı sınırlamalar vardır. Kompleks iyonlarının varlığı, sulu çözeltilerdeki metal iyonlarının termodinamiği üzerinde önemli etkiye sahiptir. Örneğin, amonyak çözeltilerinde, nikel, kobalt ve bakır, hidratlı iyonlardan farklı kararlılıkları ile karakterize edilen kompleks iyonlar halinde bulunurlar. Bu durumda, basit metal-su sistemleri için potansiyel-pH diyagramları doğrudan uygulanamaz. Pourbaix diyagramları reaksiyon hızlarını iyileştirmek amacıyla yapılan

yüksek sıcaklıklardaki çalışmalarda, 25°C sıcaklıktaki termodinamik denge değişeceği için geçerli değildir.

Özet olarak, belirli bir liç reaksiyonunun uyarlanması ve arzu edilen yönde ilerletilebilmesi için potansiyel-pH diyagramları ipucu niteliği taşımaktadır. Ayrıca, bir Pourbaix diyagramındaki çeşitli kararlılık bölgeleri sıcaklık değiştikçe değişeceği için istenen etkilere ulaşabilmek adına üçüncü bir etken sağlar. Bir başka değişken ise, çözeltideki iyonları stabilize eden kompleksleştirici maddelerin (CN^-, NH_3 ve Cl^- gibi) konsantrasyonudur.

2.2 Liç Prosesi

Liç prosesi, katı, sıvı bazen de gaz fazlarını içeren heterojen reaksiyonların önemli örneklerinden biridir. Liç, fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal ve elektrolitik prosesler altında gruplandırılabilen, her biri belirli iyi tanımlanmış özelliklere sahip olan çeşitli prosesler yoluyla gerçekleşmektedir.

Katı bir maddenin çözülmesi için en basit proses, sulu fazın su olduğu ve kimyasal dönüşümün gerçekleşmediği, fiziksel işlemdir. Su en yaygın çözücü olmakla birlikte, korozif olmayan bir ortam sağladığı için ideal olarak değerlendirilir. Ancak, suyun durumu, hidrojen bağlarının su moleküllerini birbirine bağlı tutma eğiliminde olması sebebiyle normal çözücülerden daha karmaşıktır.

Bir hidrojen iyonu (H^+), elektronunu bırakan bir hidrojen atomudur ve bu nedenle bir protondur. Kendisini bir veya daha fazla su molekülüne bağlayarak hidronyum (H_3O^+) iyonu oluşturur. Bir protonun kendiliğinden sulu çözelti içerisinde var olamayacağını vurgulamak adına suyun iyonlaşma reaksiyonu eşitlik (2.4) gibi yazılır [21].

$$2\ H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_3O_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad (2.4)$$

Sulu çözeltilerdeki diğer anyonlar gibi, hem hidronyum hem de hidroksit iyonları hidratlanır ve hidrojen bağları da su moleküllerini hidronyum ve hidroksit iyonlarına çekmek için uğraşır. Her iki durumda da üç su molekülü sıkı bir şekilde tutunur. Ancak, kolaylık sağlamak amacıyla proton genellikle H^+ formunda oluşmuş gibi değerlendirilir. Bunun yanında, hidroksit iyonları (OH^-) da hidratlanmış iyonlar olarak da karşımıza

çıkmaktadır. Ancak, hidratlanmamış gibi yazılırlar. Bu sebeple, suyun iyonizasyon reaksiyonu eşitlik (2.5) gibi yazılabilir.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (2.5)$$

Suya ait iyonik bileşimsel değerlendirmeler, liç ajanı olarak oynadığı rol açısından oldukça önemlidir. Su ile gerçekleştirilen liç işlemlerinde, bileşiklerin çözünürlük farklılıklarından faydalanılır. Çözünen bileşiklerin bulunduğu sulu faz filtre edilerek, saf bileşik haline dönüştürülür. Hidratasyon temelli bu fiziksel çözünme reaksiyonuna örnek olarak sodyum klorürün su içerisinde çözünmesi verilebilir [21], [24].

Genel olarak kimyasal işlemlerde katı faz, kısmen iyonik, kısmen kovalent veya esas olarak kovalent bağlı olabilir. Birinci türe, oksit, hidroksit, sülfit, sülfat, bazı halid ve karbonat bileşikleri dahil edilebilir. Ancak ikinci tür, esas olarak silika ve silikatları kapsamaktadır. Bu maddelerin tümü suda çözünmezliği ile karakterize edilir. Bazı metal kompleksleri, diğer türlerinin çözünürlüklerinden daha fazladır. Bu durumda, mineral içerisindeki metal, klorür, siyanür, karbonat vb. kompleksleştiriciler yardımıyla çözeltiye alınır. Kurşun sülfatın, sodyum klorür çözeltisi içerisinde çözünmesi kompleks oluşumuna dayalı çözünmeye örnektir. Yükseltgenme esasına dayanan çözünmelerde ise çözünürlüğün, metalin yükseltgenme basamağına bağlı olarak değişiminden faydalanılır. Sülfürlü mineraller, suda çözünmüş oksijen varlığında yükseltgenerek, çözeltiye alınır [24].

Hem alkali, hem de asit içerisinde çözünme kabiliyetine sahip alüminyum hidroksit ise amfoterik hidroksit olarak tanımlanır. Bir asit veya alkali varlığında, alüminyum hidroksitin çözünmesi nötralizasyon esasına dayanan çözünme reaksiyonlarına bir örnektir. Saf suda, alüminyum hidroksitin çözünürlüğü düşüktür (2.6).

$$Al(OH)_3(katı) \rightleftharpoons Al^{+3}_{(aq)} + 3\ OH^-_{(aq)}\ K=1{,}9x10^{-33} \quad (2.6)$$

Asit eklendiğinde ise, OH^- iyonları nötralize olacaktır ve konsantrasyonu düşecektir. Bu durum, eşitliği değiştirerek daha çok alüminyum hidroksitin çözünmesine olanak verir (2.7).

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{+3} + 3H_2O \quad K=1{,}9x10^{9} \quad (2.7)$$

Aluminyum hidroksit asit gibi davranabildiği için, çözünme prosesi alkali içerisinde de oluşabilir (2.8).

$$Al(OH)_3 \text{ (katı)} \rightleftharpoons AlO(OH)_{2\,(aq)}^{-} + H^{+}_{(aq)} \qquad K=4x10^{-13} \tag{2.8}$$

Alkali eklendiğinde, H^+ iyonları nötralize olarak, dengeyi sağa kaydırır ve hidroksit çözünmesini arttırır (2.9).

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO(OH)_2^- + H_2O \quad K=40 \tag{2.9}$$

Bu şekilde bir nötralizasyon reaksiyonu, malzemenin çözünmesini arttırabilir.

2.3 Liç Kinetiği

Genellikle hidrometalurjik proseslerin ilk aşaması olan liç işlemi, prosesin verimliliği açısından büyük öneme sahiptir. Liç işlemlerinde gerçekleşen, çözünme reaksiyonları ve bu reaksiyonların kinetiği, işlemin performansını optimize etmek için önemli parametrelerdir. Reaksiyon hızı ve kinetik mekanizmanın anlaşılması, çözünme mekanizmasını hızlandıran veya yavaşlatan unsurların bilinmesini sağlar. Reaksiyon hızı, yavaş olan basamağa göre belirlenir ve bu basamak, "hızı belirleyen basamak" olarak adlandırılır. Bu basamak dışındakiler, genel reaksiyon hızı üzerinde çok az etkisi vardır ve daha az önem taşır. Mekanizmayı belirlemek için kinetik parametrelere ihtiyaç vardır. Çözünme hızı veya liç reaksiyonları, çözeltideki maddelerin konsantrasyonu ve sıcaklıktan etkilenirler. Bahsi geçen iki kinetik parametre, eşitlikte (2.10) verildiği gibi aktivasyon enerjisi ve reaksiyon derecesidir.

$$\text{Hız}=k[c]^n \exp(-Ea/RT) \tag{2.10}$$

Burada, **[c]**:reaktant konsantrasyonu (mol/m^3), **k**:hız sabiti, **n**:reaksiyon derecesi, **Ea**:aktivasyon enerjisi (J/mol), **R**:gaz sabiti (J/$mol^{-1}K^{-1}$), **T**:sıcaklık(K)'tır. Aktivasyon enerjisi, reaksiyon hızının ne kadar sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir. Yüksek aktivasyon enerjisi, hızın sıcaklıktan daha fazla etkilendiğini gösterir [25]. Reaksiyon derecesi ise, reaksiyon hızının çözelti içerisindeki madde konsantrasyonuna bağlılık türünü belirler. Reaksiyon derecesi, reaksiyon mekanizmasının değerlendirilmesinde büyük önem taşır.

Kimyasal reaksiyonlar, aynı fazdan oluşan homojen reaksiyonlar ile çok fazlı sistemler olan heterojen reaksiyonlar olarak ayrılabilmektedir. Liç işlemi, heterojen reaksiyonların en büyük örneği niteliğindedir. Kimyasal kontrollü liç işlemlerinde, kimyasal reaksiyon hızı, difüzyon hızından daha yavaştır. Difüzyon kontrollü liçte ise, katı yüzeyi ile reaktan arasında oluşan difüzyon, kimyasal reaksiyon hızından daha yavaştır. Sulu çözeltiler içerisinde difüzyon kontrollü reaksiyonlarda aktivasyon enerjisi genellikle 20 kJ/mol'ün altındayken, kimyasal kontrollü reaksiyonlarda 40kJ/mol'ün üzerindedir [26].

2.4 Liç Yöntemleri

Cevher ve konsantrelerdeki metallerin çözünmesi için çeşitli teknikler mevcuttur. Liç yöntemleri genel olarak iki sınıfa ayrılabilir. Bunlar, süzülme liçi ve karıştırmalı liç'tir [21]. Süzülme liçinde, liç çözeltisi, cevherden aşağıdan yukarıya veya yukarıdan aşağıya doğru geçirilir. Yerinde liç, yığın liçi ve tank liçi bu sınıfa dahil edilebilir [21]. Karıştırmalı liç de ise, öğütülmüş cevher, mekanik veya pnömatik olarak karıştırılarak liç edilir. Karıştırmalı liç, süzülme liçine göre kısa zamanda daha çok metal kazanımı sağlar ancak ilk yatırım maliyeti yüksektir. Bu yönteme dahil olan basınç liçinde, yüksek sıcaklık ve basınç altında çözünme gerçekleşir.

Yerinde liç yönteminde, yer altındaki cevhere liç çözeltisi pompalanarak, metal yüklü çözelti tekrar yüzeye pompalanır. Genellikle, uranyum gibi düşük tenörlü cevherlere uygulanır. Yığın liçinde ise, geçirimsiz bir zemin üzerinde bulunan malzemeye liç maddesi gönderilerek metalik değerler kazanılmaya çalışılır. Yığın liçinde, cevherin tane boyutunu küçültme veya büyütme amaçlı öğütme veya topaklaştırma işlemleri uygulanabilir (*heap leaching*). Diğer yandan, cevher herhangi bir ön işlem uygulanmaksızın doğrudan çözelti ile işleme dail edilebilir (*dump leaching*). Gümüş, altın, uranyum içeren cevherlere uygulanabildiği gibi küçük rezervli yataklar veya artıkların liçinde kullanımı büyük ekonomiklik sağlar [21].

Tank liçinde, cevher bir veya daha tanklara yüklenerek üzerine liç çözeltisi pompalanır. Diğer yöntemlere kıyasla daha karmaşıktır ancak liç koşullarının kontrol edilebilirliği ve düşük reaktif kullanımı açısından avantaj sağlamaktadır.

BÖLÜM 3

KIRMIZI ÇAMUR

Aluminyum, düşük yoğunluğu, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, çoğu ortamda gösterdiği mükemmel korozyon direnci sayesinde bir çok uygulama alanında vazgeçilmez hale gelmiştir. Giderek artan ve özel pazarları oluşan alumina ve aluminyum uygulama alanları, üretimi arttırırken proses atıklarını da beraberinde getirmektedir. Aluminyum metalik olarak, boksit cevherinden bayer prosesi ve daha sonrasında ergimiş tuz elektrolizini kapsayan bir dizi işlem ile üretilmektedir. 4 ton kuru boksitten 2 ton alumina ve 2 ton aluminadan 1 ton aluminyum üretilmektedir. Bu değerler baz alındığında, boksitten alumina eldesinde uygulanan Bayer prosesi esnasında yaklaşık 2 ton kırmızı çamur meydana gelmektedir.

3.1 Bayer Prosesi

Alüminyum, litosferde oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan üçüncü elementtir [27] . Günümüzde tek ticari alüminyum kaynağı %30-60 oranlarında aluminyum oksit (Al_2O_3) içeren boksit cevheridir. Boksit, adını Fransa'nın güneyindeki Les Baux kasabasından almıştır. İlk olarak 1821 yılında kimyacı Pierre Berthier tarafından, silika, demir oksit, titanyum içeren ve alüminyum hidroksitten (kimyasal su ile bağlı alüminyum oksit) oluşan bir malzeme olarak bulunmuştur [28].

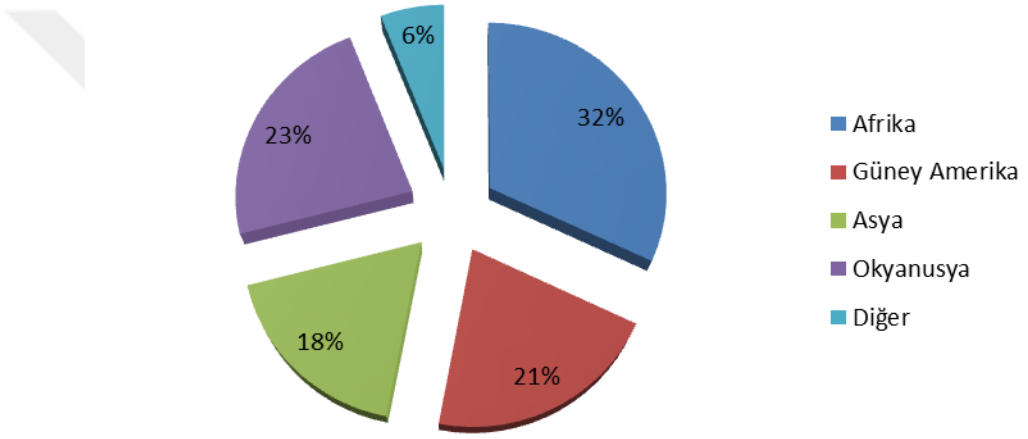
Boksit oluşumunda en baskın faktör iklimdir. Buna ek olarak topografya, yeraltı suyu hareketi, kısmen kimyasal ve mekanik erozyon, bitki örtüsü, ana kayaç matriksi boksit cevherlerinin kalitesini kontrol eden en önemli faktörlerdendir [29] . Boksit cevherleri alkalindir ve küçük partiküllerden (<10µm) oluşur [30]. Bu cevherler üç farklı açıdan sınıflandırılabilir:

* Genetik ilkelere göre: Metamorfik ve volkanik kayaçlardaki boksitler, sedimentlerdeki karbonatlı kayaçlar (karstik) ve klastik tabakalardaki boksitler.

* Jeolojik çağlara göre: Paleozoik, mezozoik, senozoik boksitler

* Minerolojik Bileşimine göre: Gibsitik, böhmitik ve diyasporik boksitler [31].

Ekonomik açıdan önemli boksit yatakları, genellikle Ekvator yakınlarındaki büyük kara kütleleri üzerinde, yüksek yağış alanlarında bulunmaktadır [28]. Bilinen boksit rezervleri 55-75 milyar ton kadardır. Bunlar; Afrika (%32), Okyanusya (%23), Güney Amerika (%21), Asya (%18) ve diğer yerlerde (%6) konumlanmıştır (Şekil 3.1) [32].



Şekil 3. 1 Küresel boksit yatak miktarları [32]

Boksit cevherinde bulunan aluminyum mineralleri, gibsit ($Al(OH)_3$), böhmit (γ-AlO(OH) ve diyaspor (α-AlO(OH))'dur. Bu bileşenler genellikle, farklı kristal yapısına, sertliğe ve dehidrasyon sıcaklığına sahiptirler. Boksit cevherinde aynı zamanda ağırlıkça %15-23 Fe_2O_3, %3-7 SiO_2, %2-3 TiO_2, %1-3 CaO ve az miktarlarda galyum, vanadyum, zirkonyum, aktif karbon ve NTE'ler bulunmaktadır. Bahsi geçen mineraller, farklı kimyalara sahiptirler ve ekstraksiyon proseslerinde farklı davranış sergilerler. Dolayısıyla bu mineral çeşitliliği, boksit cevherinden alümina kazanım verimlerini etkileyen önemli faktörlerdendir. Buna ek olarak, proses esnasında yüksek miktarlarda alüminyum ve sodyum kaybının önlenmesi için boksit cevherinde, %Al_2O_3'nın %SiO_2

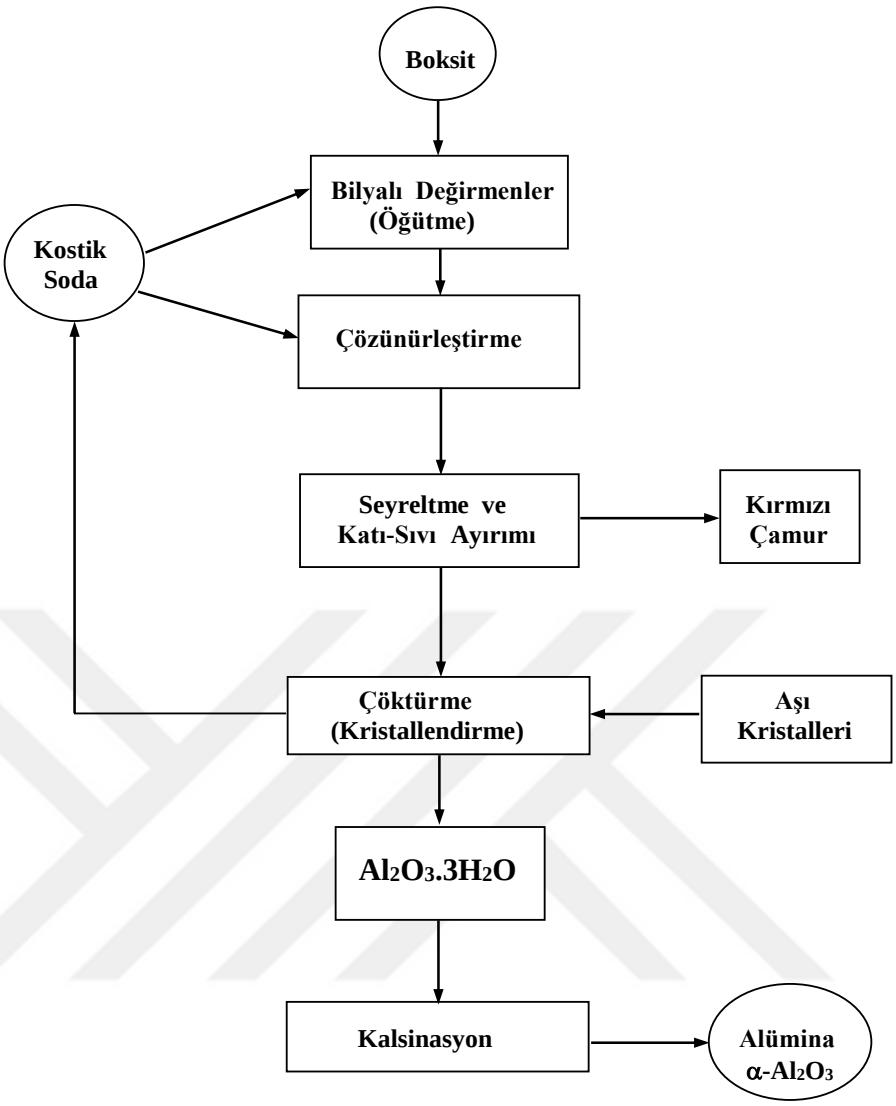
oranını temsil eden silis modülünün (M_{Si}) 7 veya daha büyük olması istenir. Çizelge 3.1'de farklı ülkelerde bulunan boksit cevheri sınıfları verilmiştir.

Çizelge 3. 1 Farklı ülkelerdeki boksit cevheri sınıfları [32]

Gibsitik	**Böhmitik**	**Diyasporik**
Avustralya, Brezilya, Hindistan(doğu), Jamaika, Malezya, Surinam, Venezuella, Guyana, Sierra Leone	Avustralya, Gine, Macaristan, Yugoslavya, Hindistan(merkez), Sovyetler Birliği	Çin, Yunanistan, Gine, Romanya, Türkiye

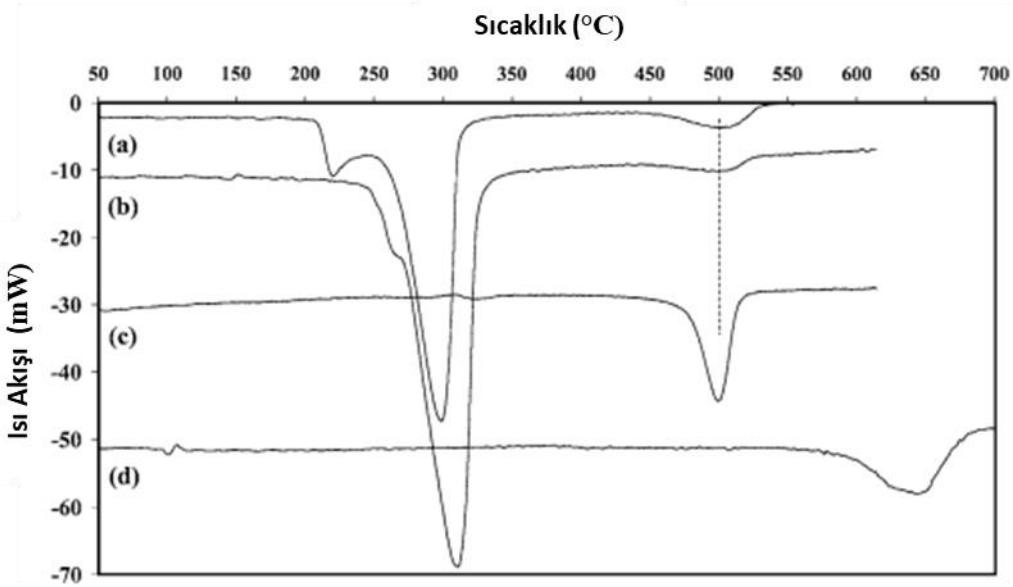
1887 yılında Avusturyalı kimyacı Carl Joseph Bayer tarafından, boksit cevherindeki aluminyum içeren minerallerin sıcak kostik soda çözeltisi içerisinde çözünmesi ve aluminyum hidroksitlerin, kullanılabilir kristal formlarda çöktürülmesi esasına dayanan Bayer prosesi geliştirilmiştir. Bulunuşunun esas amacı, dönemin tekstil endüstrisine alümina sağlamak olan Bayer prosesi, günümüzde halen büyük değişimlere uğramadan alüminyum üretiminin ilk aşaması olarak boksit cevherinden alümina üretiminde kullanılmaktadır.

Bayer prosesi, boksit cevherinden başlayarak dört farklı aşamada gerçekleşir. Bunlar; Liç, filtrasyon, çöktürme(kristallendirme) ve kalsinasyon aşamalarıdır. Şekil 3.2'de Bayer prosesinin temel kademelerini içeren bir şema verilmiştir.



Şekil 3. 2 Bayer prosesinin basit akım şeması

İlk aşamada öğütülmüş boksit, sıcak kostik çözeltisi ile karıştırılır ve liç tankına gönderilir. Aluminyum içeren oksitlerin, hidroksitlerin ve silikatların çözünmesi, cevherin doğasına göre özelleştirilmiş sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Gibsitik cevherler, nispeten düşük sıcaklıklarda hatta atmosferik koşullarda işlenebilirken, böhmitik ve diyasporik cevherler daha yüksek sıcaklıklarda ve basınçta çözünmektedir. Şekil 3.3'te verilen gibsit, böhmit ve diyaspor minerallerinin termal bozunma davranışları bu çözünme koşulları hakkında bilgi vermektedir [33].



Şekil 3. 3 Farklı alüminyum minerallerinin DTA eğrileri a)sentetik gibsit b)doğal gibsit c)böhmit d)diyaspor [33]

Yüksek basınç ve sıcaklıkta, boksit cevherindeki alüminyum mineralleri kostik soda içerisinde çözdürülür. Bu süreç esnasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir (3.1-3.3) [34]:

$$NaOH \rightarrow Na^{+} + OH^{-} \quad (3.1)$$

Gibsit: $Al(OH)_3 + OH^{-} \rightarrow Al(OH)_4^{-}$ (3.2)

Böhmit: $AlOOH + OH^{-} + H_2O \rightarrow Al(OH)_4^{-}$ (3.3)

Liç esnasında, aluminasilikat minerallerinin çözünmesi de gerçekleşebilmektedir. Ancak, silikat iyonları, Bayer çözeltisindeki pH aralığında kararsız olduğundan desilikasyon ürünü olarak çökmektedir. Bu işlem eşitlikte (3.4-3.5) verilen kaolinit çözünmesi ile ifade edilebilir. Burada X, bir anyon dizisi olabilir ama genellikle karbonat veya sülfattır [28].

$$Al_2O_32SiO_22H_2O+6OH^{-} \rightarrow 2Al(OH)_4^{-} + 2SiO_3^{-2} + H_2O \quad (3.4)$$

$$6AlOH_4^{-} + 6SiO_3^{-2} + 8\ Na^{-} \rightarrow (Na_2OAl_2O_32SiO_2xH_2O)_3\ .\ Na_2X \quad (3.5)$$

Sodyum alüminat çözeltisi, çözünmeyen mineralleri ve desilikasyon ürünlerini içeren katı fazdan filtrasyon ile ayırılır. Bu aşamada elde edilen yüksek demir içeriğinden dolayı kırmızı-kahverengi renkte olan katı faza, “kırmızı çamur” denir. Sodyum alüminat

çözeltisi ise alümina üretimi için çöktürme tanklarına gönderilir. Çöktürme işleminde, çözeltiyi aşırı doymuş hale getirmek amacıyla çözelti soğutulur ve aşı kristalleri eklenir (3.6). Vakum filtreleri ile ayırılan alüminyum hidroksit, yıkanır ve kostikten temizlenir. Daha sonra ise yaklaşık 1000°C sıcaklıkta alümina oluşumu için kalsine edilir (3.7).

$$NaAlO_2 + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NaOH \quad (3.6)$$

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2O\ \uparrow(buhar) \quad (3.7)$$

Üretilen alüminanın %94'ü metal üretimi için hammadde olarak kullanılır. Birincil alüminyum üretimi ise ergiyik kriyolit (Na_3AlF_6) banyosunda gerçekleştirilen elektroliz işlemi ile elde edilir. Bu proses Hall-Heroult prosesi olarak adlandırılır [28].

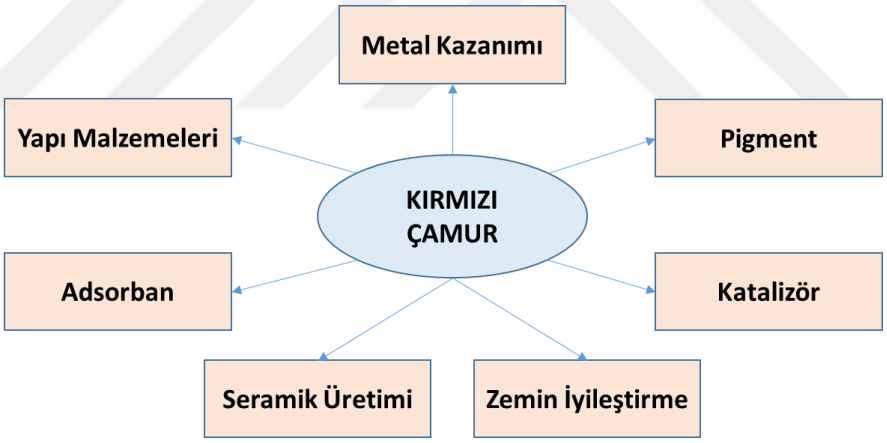
3.2 Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi

Dünyada kırmızı çamur birikimi yılda 120 milyon ton oranla artmaktadır ve hali hazırda 3,5 milyar ton birikmiştir [27], [30], [35]. Alumina üretiminin büyük ölçekte devam etmesi ve proses atığı olarak oluşan kırmızı çamurun artması, birçok araştırmacı için odak noktası haline gelmiştir. Kırmızı çamur, toksik malzeme olarak sınıflandırılmamıştır ancak üretilen kırmızı çamur miktarının çok fazla olması ve kostikliği çevresel kaygılara sebep olmuştur[36]. Kırmızı çamur, hemen hemen tüm dünyada mevcut tesislere ve çevreye bağlı olarak bertaraf edilmeye çalışılmıştır. Örneğin, Fransa, İngiltere, Almanya ve Japonya gibi ülkelerde denize boşaltılmaktadır. Yakınlarında serbest arazisi mevcut olan tesislerde ise kırmızı çamur, bu amaç için inşa edilmiş havuzlara veya barajlara pompalanmaktadır (Şekil 3.4). Ancak, önerilen uygulama alanları, lojistik, atık prosesi ile ilişkili olan maliyetleri yükseltmektedir. Ek olarak, depolama nötralizasyonu, temizleme ve imha ile ilgili maliyetler de sorunu daha da arttırmıştır.



Şekil 3. 4 Seydişehir kırmızı çamur barajı, Türkiye

Şekil 3.5'te kırmızı çamurun potansiyel kullanım alanları verilmiştir. Kırmızı çamur değerlendirilmesi için tuğla, çimento, beton gibi yapı malzemeleri üretimi, seramik üretimi, zemin iyileştirme, katalizör, renklendirici madde, adsorban gibi birçok alan sağlanmış olsa da bu uygulamaların çok azının ekonomik olarak uygunluğu kanıtlanmıştır [37]. Bunun sebebi ise, birçok alanın tamamen sudan arındırma veya kurutma gibi ek masraflara yol açan işlemlere dayanmasıdır.



Şekil 3. 5 Kırmızı çamurun potansiyel kullanımları [37]

Portland çimentosunun üretiminde boksit atıklarının kullanılması 75 yıldan beri araştırma konusu olmuştur. Kırmızı çamurda bulunan alüminyum ve demir içeriği, çimentonun mukavemet ve çökme özelliklerini iyileştirmektedir. Ancak, yüksek miktarlarda bulunan sodyum ve krom problem yaratabilmektedir [30]. Kırmızı çamur bileşiminin, çimento matriksine mukavemet kazandıran kalsiyum sülfoaluminat ($(CaO)_4(Al_2O_3)_4SO_3$) ile benzerliği bu konuda yapılan çalışmalara ilham kaynağı olmuştur [34]. Jeopolimerler, portland çimentosuna kıyasla daha avantajlıdırlar. Yüksek alkali

koşullar altında kırmızı çamur ve alkali metal çözeltisi arasındaki kimyasal reaksiyon jeopolimerizasyon olarak adlandırılır. Bu reaksiyonun ürünü olan yarı kristalli amorf polimerik yapı, başlangıçtaki granül malzemeyi kompakt ve kuvvetli hale getirerek, kırmızı çamur parçacıklarını bağlamaktadır [32]. Pontikes ve Angepoulas, kırmızı çamura %10 sodyum silikat ekleyerek, yüksek kırılma tokluğuna sahip, mukavemetli bir jeopolimer üretmişlerdir [38]. Yol yapımında, uygun bir bağlayıcı ile karıştırılmış susuz kırmızı çamur kullanılabilmektedir. Avustralya'da bulunan Alcoa tesisine ait kırmızı çamur, daha önce bir otoyol inşa etmek için kırmızı kum olarak adlandırılan uygun bir ürüne dönüştürülmüştür [39]. Karasu [40], Seydişehir tesisinden aldıkları kırmızı çamuru, Cr_2O_3, Al_2O_3, CoO ve ZnO ile karıştırarak kalsine etmişlerdir. Elde ettikleri ürünü, yer ve duvar karosu sırında renklendirici madde (pigment) olarak kullanmışlardır. Demir vd. [15], %5 ve %10 kırmızı çamur katkısı yaptıkları tuğla kilini 900°C sıcaklıkta pişirmişlerdir ve kırmızı çamurun basınç mukavemetini arttırdığını tespit etmişlerdir.

Kırmızı çamurun yüksek alkaliliği, malzemenin iyi bir nötrleştirme kapasitesine sahip olmasını sağlar. Toprağa %5 gypsum eklenmesi su tutma ve besin kullanım kapasitesini arttırmaktadır. Alcoa, karbondioksit kullanarak kırmızı çamurdan karbonatlı bir atık yapmıştır ve Alcoloam adındaki bu ürün fosfor tutma kabiliyeti sağlamıştır. Kırmızı çamur, aynı zamanda florür, arsenik ve ağır metaller için bir adsorban olarak da kullanılmaktadır [41], [42].

Literatürdeki değerlendirme çalışmalarında farklı tesislerden alınan kırmızı çamur numuneleri, farklı sonuçlar vermiştir. Bu durum hiç şüphesiz ki, kırmızı çamurun değişen içeriği sebebiyledir. Sonuç olarak, bu yüksek miktarlarda ortaya çıkan proses atıklarının değerlendirilmesi, ilk aşamada nitelikli bir karakterizasyon ile sağlanabilir.

3.2.1 Kırmızı Çamur İçeriği

Kırmızı çamurun partikül boyutu, proses teknolojilerine, operasyonel parametrelere ve boksit kaynağına bağlı olarak 2 µm - 2000 µm arasında değişmektedir ve %80-90'ı çamur halinde geri kalanı ise kum formunda bulunmaktadır [8], [27]. Spesifik yüzey alanı 10 ile 25 m^2/g olarak değişebilmektedir [37]. Kırmızı çamur, çoğunlukla demir oksitten ve desilikasyon ürünleri olarak anılan silikanın giderilememiş fraksiyonlarını

örneğin, sodyum aluminyum silikatlar, kankrinit veya kaolinit içerir. Bazı kırmızı çamur örneklerinde gibsit, diyaspor veya aluminagotit halinde aluminyum da bulunur [30]. Kırmızı çamur içeriği, proses parametrelerine ve boksit cevherinin genetik yapısına göre değişiklik göstermektedir. Çizelge 3.2'de çeşitli ülkelerdeki alumina üretim tesislerinden üretilen kırmızı çamur örneklerinin başlıca metal oksit içerikleri verilmiştir. Çizelge 3.1 de göz önüne alındığında boksit cevherinin gibsitik, böhmitik ve diasporik olması kırmızı çamur içeriğindeki aluminyum oranını önemli ölçüde etkilediği öngörülebilir.

Çizelge 3. 2 Farklı tesislere ait kırmızı çamur içerikleri [32]

Ülke	**Tesis**	**İçerik (Ağ.%)**					
		Fe_2O_3	**Al_2O_3**	**TiO_2**	**SiO_2**	**Na_2O**	**CaO**
İtalya	Eurallumina	35,2	20	9,2	11,6	7,5	6,7
Türkiye	Seydişehir	36,94	20,39	4,98	15,74	10,1	2,23
İngiltere	ALCAN	46	20	6	5	8	1
Fransa	Aluminum Pechiney	26,62	15	15,76	4,98	1,02	22,21
Kanada	ALCAN	31,6	20,61	6,23	8,89	10,26	1,66
Avustralya	AWAAK	28,5	24	3,11	18,8	3,4	5,26
Brezilya	Alunorte	45,6	15,1	4,29	15,6	7,5	1,16
Almanya	AOSG	44,8	16,2	12,33	5,4	4	5,22
İspanya	Alcoa	37,5	21,2	11,45	4,4	3,6	5,51
ABD	RMC	35,5	18,4	6,31	8,5	6,1	7,73

Çizelge 3.3'de kırmızı çamurda bulunan başlıca elementlerin bulunduğu mineraller ve yapıları verilmiştir. Kırmızı çamurun değerlendirilmesi ve kullanılması için içerisinde bulunan mineralojik yapıların özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır.

Çizelge 3. 3 Kırmızı çamur bileşenlerinin bulunduğu mineraller ve yapıları

Bileşen	**Mineralojik Adı**	**Yapısı**
Al_2O_3	Gibsit	$Al(OH)_3$
	Böhmit	γ-AlOOH
	Diyaspor	α-AlOOH
	Sodalit	$Na_4(Si_3Al_3)O_{12}Cl$
	Kankrinit	$Na_8Al_6Si_6O_{24}(CO_3)(H_2O)_2$
	Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Fe_2O_3	Hematit	Fe_2O_3
	Gotit	FeOOH
	Manyetit	Fe_3O_4
	İlmenit	$FeTiO_3$
SiO_2	Kuvars	SiO_2
	Sodalit	$Na_4(Si_3Al_3)O_{12}Cl$
	Kankrinit	$Na_8Al_6Si_6O_{24}(CO_3)(H_2O)_2$
TiO_2	Rutile	TiO_2
	Perovskit	$CaTiO_3$
	Anataz	TiO_2
Na_2O	Sodalit	$Na_4(Si_3Al_3)O_{12}Cl$
	Diğer Sodyum Bileşikleri	NaOH, $NaHCO_3$
CaO	Kalsit	$CaCO_3$
	Kalsiyum Silikat	$CaSiO_4$
	Perovskit	$CaTiO_3$

Günümüzde kritik metal grubuna giren bazı nadir toprak elementlerinin kırmızı çamur içerisindeki miktarları bazı araştırmacılar tarafından hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesine sebebiyet vermiştir. Nadir toprak elementleri (NTE), Sc, Y ve 15 elementlik lantanit grubunu (La,Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) kapsayan spesifik özelliklere sahip 17 metalik element grubudur [43]. NTE'ler yüksek yoğunluğa, ergime noktası ve ısıl iletkenliğe sahiptirler. Eşsiz özellikleri ile de kritik ve ileri teknoloji uygulamalarında önemli rol oynarlar [44]. Kırmızı çamurda ekstrakte edilebilir oranda Sc, La, Ce, Y gibi önemli nadir toprak elementleri bulunmaktadır. Bayer prosesi esnasında üretilen kırmızı çamur miktarı göz önüne alındığında, kırmızı çamur içerisinde bulunan NTE değerlerinin önemli miktarda NTE ihtiyacını karşılayabilir olduğu aşikardır. Bu durumda uygulanacak prosesin, enerji tüketimi düşük, çevreye dost ve yüksek seçimli olması büyük önem taşımaktadır. Kırmızı çamur, çoğu kompleks ve farklı mineral içeriğinden dolayı metal kazanımları, piro/hidro/biyometalurjik yöntemlerle hibrit teknikler oluşturularak uygulanabilir veya birkaç adımlı prosesler denenerek maksimum verim sağlanabilmektedir.

3.2.2 Metal Kazanım Yöntemleri

Oksit formunda bulunan Fe, Al, Na, Ca, Ti kırmızı çamur bileşiminin büyük çoğunluğunu oluşturur. Ek olarak, kırmızı çamur içerisinde Nb, Sc, V, Th ve nadir toprak elementleri gibi ekstrakte edilebilir değerli metaller de bulunmaktadır.

Demirin, hemen hemen her kırmızı çamurda oksit/oksihidroksit olarak büyük miktarlarda bulunması sebebiyle, demir kazanımı bir çok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Geçmişte denenilen başlıca yöntemler, demirli bileşenlerin indirgenmesi sonrasında manyetik ayırıcılar yardımıyla ayırılmasına dayanmaktadır. Ancak, işlenmemiş kırmızı çamurda bulunan yüksek miktarda soda, alümina, titanya, fosfor ve vanadyum sebebiyle demir üretimi için doğrudan kullanılabilir bir seçenek değildir [45]. Bu sebeple, bu bileşenleri çıkarmak için genellikle bir ön zenginleştirme aşaması gereklidir. Yüksek demir içeren (>%45 Fe_2O_3) kırmızı çamur numuneleri, yüksek duyarlılıktaki manyetik seperatörler kullanılarak ayırılmıştır [46]. Daha sonrasında HCl veya H_2SO_4 ile nötralize edilmiştir. Filtre edilen kısım ise kurutularak manyetik ayırıcılara beslenmiştir. Manyetik kısım kurutularak peletlenmiş ardından demir yapımı

için stoklanmıştır. Manyetik olmayan fraksiyon ise tuğla, blok, fayans ve harç kullanımında değerlendirilmiştir [46].

Bayer prosesi esnasında oluşan desilikasyon ürününde, sodyum, alüminyum ve kalsiyum; sodalit ve kankrinit olarak bulunur [47]. Li vd. [46] sodalit ve kankrinit yapısını bozarak hidrogarnet üretmişlerdir. Hidrogarnet prosesinde, desilikasyon ürünündeki alüminyum, demir ile yer değiştirmiştir. Bu reaksiyonu etkileyen en önemli parametreler, sıcaklık, süre, sodyum konsantrasyonu ve Na_2O/Al_2O_3 oranıdır. Yazarlar, bu prosesin kırmızı çamur içerisindeki demirin %20'sini işlemede başarılı olduğunu belirtmişlerdir. Zhong vd. [47] ise alkali kazanımı için, geri kazanılan kısmın hidrolizinden önce alümina elde etmek amacıyla ek bir adım kullanarak desilikasyon ürününü $NaCaHSiO_4$'e dönüştürmüşlerdir. Bu yöntem kullanılarak, %88'lik Al_2O_3 ve %90 Na_2O geri kazanılmıştır.

Kırmızı çamurdan alüminyum kazanımı için, kostik ile hidrotermal proses gerçekleştirilmiş ve sodyumalüminat hidrat üretilmiştir. Yüksek basınçlı bir liç işlemini içeren iki aşamalı bu proses sonucunda, %87,8 Al_2O_3 ve %96,4 Na_2O ekstrakte edilmiştir. Sodyumdan arınmış (%1 Na_2O) katı atık ise inşaat malzemelerinde kullanılabilme potansiyeline sahiptir [47].

Zhou vd. [48] alüminayı, sodyum alüminat olarak kazanmak amacıyla, redükleyici soda-kireç sinter prosesini geliştirmişlerdir. Kırmızı çamur içerisindeki hematit, metalik demir/wüstit ve kısmen manyetit formuna getirilmektedir. Daha sonrasında demir, manyetik ayırıcılar yardımıyla ayrılmıştır. Proses için yaklaşık 75µm boyutunda kırmızı çamur partiküllerine ihtiyaç vardır. Su liçi sonrasında %75,7 Al ve %80,7 Na verimi elde edilmiştir. Redüksiyon sonrasında elde edilen alüminosilikat içeren faz (larnit), az miktarda kalsiyum alüminoferrit, melilit ve wüstit içermektedir [48]. Bu çalışmada, optimimum Ca/Si oranı önemlidir çünkü CaO, sodyum alüminosilikat fazlarındaki Si içeriğini indirgeyerek Al ve Na çözünmesini sağlamaktadır.

Vachon [12], sülfürik asit, sitrik asit ve okzalik asit gibi inorganik ve organik asitler kullanarak kırmızı çamurdan alüminyum ekstraksiyonunu araştırmıştır. PH değeri 1,5 olan 2:1 oranında sitrik ve okzalik asit karışım çözeltisinde %96 alüminyum liç verimi elde edilmiştir. Ayrıca, organik ve inorganik asit karışımlarında, şelasyon ve H+

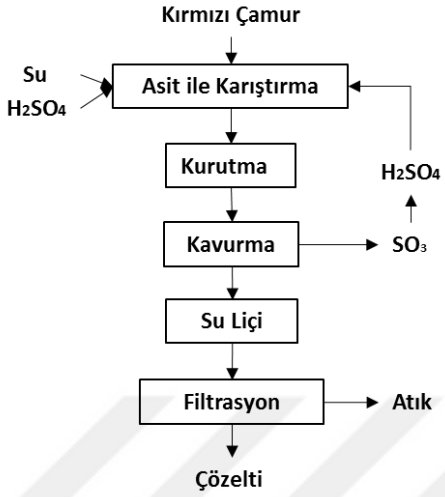
kombinasyonunun alüminyum çözünme kabiliyetini arttırdığını belirtmişlerdir. Aynı araştırmacı, *aspergillus niger*, *penicillium notatum*, *penicillium simplicissimum* ve *trichoderma* gibi bakteriler kullanarak biyohidrometalurjik yöntemlerle %75 oranında alüminyumu ekstrakte etmiştir.

Kırmızı çamurda titanyum içeriği ağırlıkça %2,5 - %22,6 olarak değişmektedir [49]. 60°C sıcaklıkta 6N asit konsantrasyonunda 1:20 katı:sıvı oranında, sülfürik asit liçi ile %64,5 Ti verimi elde edilmiştir [50]. Aynı zamanda %46 demir ve %37 aluminyum kazanımı da sağlanmıştır. Kırmızı çamurdan titanyum kazanımı araştırılan bir başka çalışmada ise, H_2SO_4, HCl ve bu asitlerin kombinasyonu kullanılmıştır [9]. Sülfürik asitte 2 saat süresince yapılan liç işlemlerinde %67,3 Ti verimi elde edilmiştir. Çalışmanın önemli bir çıktısı ise, titanyum oksitlerin demir baskın oksitlerde tutunduğunun belirlenmesi ve yüksek titanyum çözünmesini sağlamak için öncelikle belli miktarlarda demirin çözünmesi gerektiğidir. Bazı araştırmacılar, organik asitler ile mineral asitleri bir arada kullanmışlardır. Zhu vd. [51] metal kazanımı için, sülfürik asit çözeltisine farklı oranlarda sitrik asit eklemişlerdir. 90 °C sıcaklıkta 5 mL/g sıvı: katı oranında, %5 sitrik asit içeren 5 M H_2SO_4 asit çözeltisi içerisinde bir saat süresince yapılan liç işlemi sonucunda %81,36 Ti, %66,72 V, %78,42 Fe ve %71,64 Al verimi elde edilmiştir.

Borra vd. [10], Yunanistan tesislerinden alınan kırmızı çamur örneklerinden, NTE'lerin ve diğer majör içeriklerin ekstraksiyon verimlerini incelemek için farklı asit çözeltileri (HNO_3, HCl, H_2SO_4, sitrik, asetik, metanosulfonik asit ile liç işlemleri gerçekleştirmişlerdir. 6N HCl çözeltisinde 25°C sıcaklıkta ve 24 saat süren liç işleminde %70-80 NTE verimi ve %60 Fe verimi elde edilmiştir . Alüminyum, titanyum ve silisyum verimlerinin ise %30-50 olduğunu belirtmişlerdir. Buna ek olarak, asit konsantrasyonu ve liç sıcaklığının artmasıyla metal ekstraksiyon verimlerinin arttığını tespit etmişlerdir. Borra vd. [52], bu çalışmaya ek olarak sülfasyon, kavurma ve liç tekniklerini bir arada kullanmışlardır (Şekil 3. 6). Demir içeren bileşenlerin ilk aşamada kararlı hale getirilerek atıkta kalması, ardından nadir toprak elementlerinin su liçi ile kazanımı amaçlanmıştır. Asit ile karıştırma ve sonrasındaki kurutma (Sülfasyon) sürecinde, çoğu oksit kendi respektif sülfatlarına dönüşmektedir. Örneğin, 600-700 °C kavurma sıcaklığında, Fe(III) sülfat gibi düşük termal kararlılığa sahip olan sülfatlar, suda çözünmeyen oksitlerini verebilmek için bozunur (3.8). 1:1 sülfürik asit: kırmızı çamur oranında, 1 saat 700 °C

sıcaklıkta kavurma sonrasında, 9 gün boyunca yapılan liç deneyleri sonucunda %80'in üzerinde Sc ve diğer NTE liç verimleri elde edilmiştir.

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3 \quad (3.8)$$



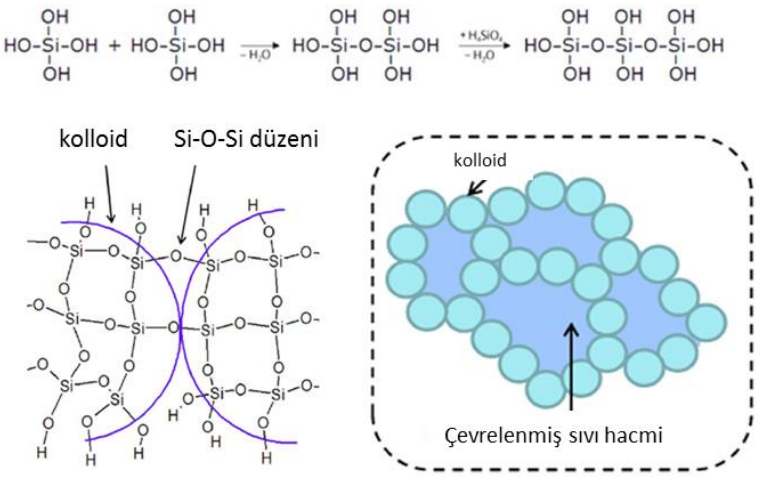
Şekil 3. 6 Sülfasyon, kavurma ve su liçi tekniği akım şeması [52]

Pepper vd. [13], Avustralya kırmızı çamuruna, farklı asitlerle kullanarak uyguladıkları liç işlemleri sonucunda, selektif bir kazanım sağlanamadığını belirtmişlerdir. Ayrıca, 25°C sıcaklıkta 1M fosforik asit çözeltisi içerisinde, 24 saat sonunda %50 alüminyum liç verimi elde etmişlerdir.

Kırmızı çamurun içeriği daha önce de belirtildiği gibi boksit tipi ve proses parametrelerine göre değişmektedir. Bunun sonucunda, farklı kırmızı çamur örneklerine uygulanan metal kazanım işlemleri sonucunda farklı verimler, farklı veriler elde edilmiştir. Dolayısıyla, verimli bir metal kazanım prosesi için kırmızı çamur içeriklerinin doğru bir şekilde belirlenmesi ve buna bağlı olarak ekonomik bir sürecin geliştirilmesi önemlidir.

Boksit cevherinin silisyum içerikli yapısı ve bu minerallerin Bayer prosesi esnasında çöktürülmesi sebebiyle, kırmızı çamurda silisyum miktarı yüksektir. Boksit atığından, hidrometalurjik yöntemlerle metal kazanımında en çok karşılaşılan problem, silisyum içerikli bileşiklerin çözünmesi sebebiyle oluşan polimerik yapıdır. Asidik koşullarda, çözülebilir silika, silisik asit olarak bulunur. Bu monomerler, birbirlerine bağlanarak polisilisik asidi oluşturur ve ardından kolloidal formdaki bu yapılar bir araya gelerek jeli

meydana getirir [53]. Bu oluşum Şekil 3.7'de şematize edilmiştir [53], [54]. Silika jel, partiküllerin yüzeyine adsorbe olarak metal ekstraksiyonunu engellemektedir [55].



Şekil 3. 7 Liç sistemlerindeki silika jel oluşumunun şematik gösterimi [53], [54]

Düşük pH değerlerinde, örneğin HCl ortamında, silikanın hidrolizi (3.9-3.10) hızlı olduğu için H_4SiO_4 ve $H_3SiO_4^-$ gibi silika monomerleri, polimerize olurlar (3.11-3.12). Bu oligomerler, jel ağlarını oluşturana dek etkileşime devam ederler.

$$M_2SiO_{4(k)} + 4HCl_{(s)} + H_2O_{(s)} \rightarrow 2MCl_{2(aq)} + H_2O_{(s)} + H_4SiO_{4(aq)} \quad (3.9)$$

$$H_4SiO_{4(aq)} + H_2O \rightarrow H_3SiO_4^- + H_3O^+ \quad (3.10)$$

$$H_3SiO_4^- + H_4SiO_4 \rightarrow OH^- + H_2Si_2O_7 \quad (3.11)$$

$$Si_nO_mOH + H_4SiO_4 \rightarrow Si_{n+1}O_{m+2}OH + 2H_2O \quad (3.12)$$

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

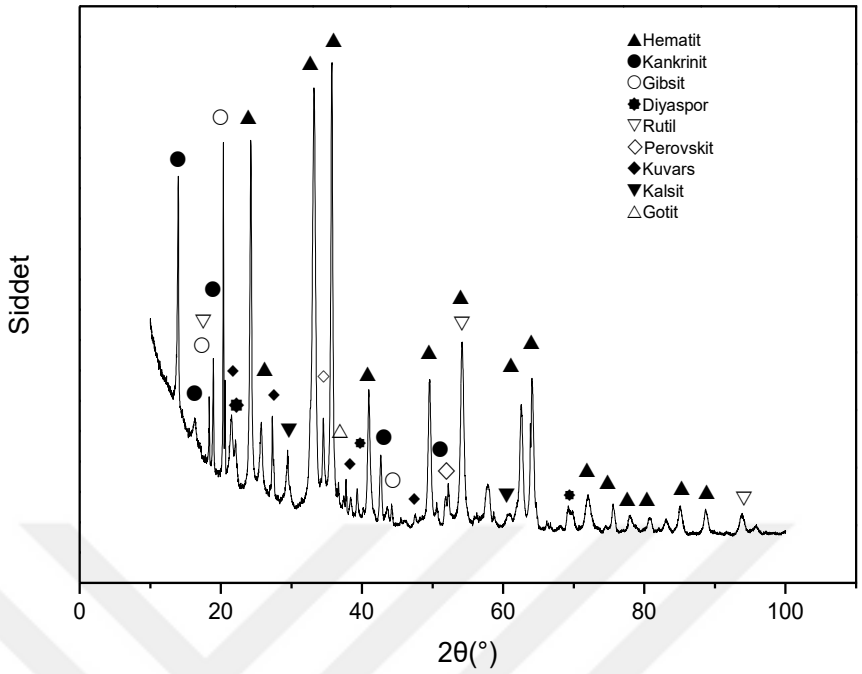
Deneysel çalışmaların ilk aşamasında kırmızı çamur numuneleri içerisindeki metallerin hangi formda ve ne kadar bulunduğunu tespit etmek amacıyla bir dizi karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise mineral asit olan hidroklorik asit ve organik asit olan sitrik asit ile farklı koşullarda liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Liç işleminin ardından liç artıklarının karakterizasyonu yapılarak, kırmızı çamur içerisinde bulunan minerallerin çözelti içerisindeki davranışları değerlendirilmiştir.

4.1 Kırmızı Çamurun Karakterizasyonu

Liç işlemlerinde kullanılan kırmızı çamur numuneleri, Seydişehir Alüminyum Tesisinden temin edilmiştir. Prosesin verimliliği açısından, numuneler 500µm altına elenmiş ve liç işlemlerinde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Öncelikle içerisinde hangi minerallerin bulunduğunu tespit etmek amacıyla X-ışınları analizleri yapılmıştır. Az miktarda bulunan elementlerin tespiti için ise kimyasal analiz yöntemleri uygulanmıştır. Buna ek olarak, kırmızı çamurdaki minerallerin sıcaklık ile davranışını tespit etmek amacıyla, termogravimetrik ve diferansiyel termal analizleri yapılmıştır.

4.1.1 Mineralojik Faz Analizi

500µm altına elenen kırmızı çamur içerisindeki fazlar, Bruker D8 Advance model X-ışınları difraksiyonu cihazı ile (1 derece/dk, Cu K-α) analize tabi tutulmuştur. Şekil 4.1'de kırmızı çamur numunesine ait X-ışınları difraksiyon analizi verilmektedir.



Şekil 4. 1 Kırmızı Çamur X ışınları Difraksiyon Analizi

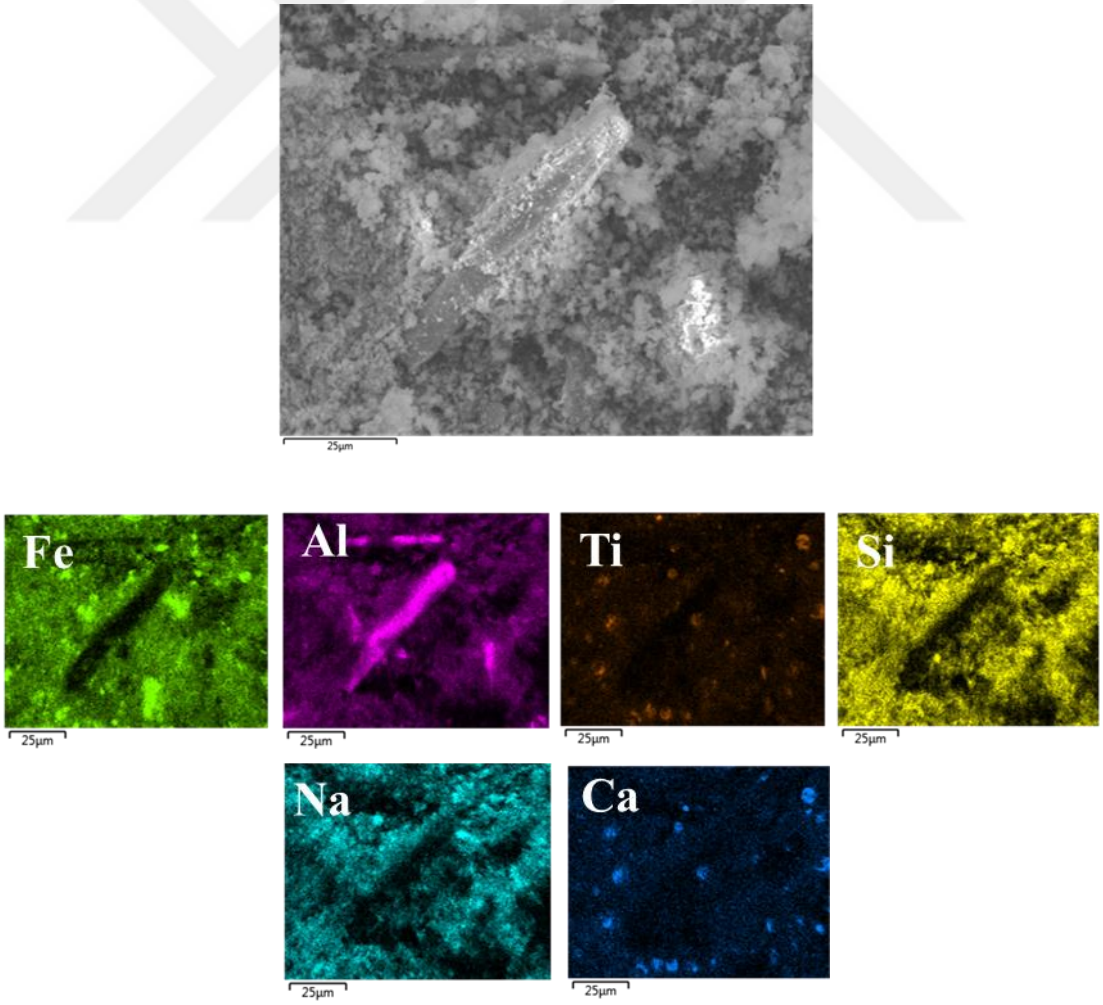
Şekil 4.1'de görüldüğü üzere, kırmızı çamur içerisinde esas olarak hematite(Fe_2O_3) ve desilikasyon ürünü olan kankrinit ($Na_8Al_6Si_6O_{24}(CO_3)(H_2O)_2$) bulunmaktadır. Bayer prosesi koşullarına bağlı olarak bazı aluminyum mineralleri de (gibsit-diyaspor) artık fazına geçmiş oldukları görülmektedir. Titanyum içeren mineraller ise rutil ve perovskit olarak bulunmaktadır. Minerallere ait kart numaraları 01-079-0007 (hematit), 00-001-0401 (gotit), 00-001-0265 (gibsit), 01-089-8047 (kankrinit), 01-072-1652 (kalsit), 00-004-0551 (rutil), 01-075-2099 (perovskit), 01-081-0066 (kuvars), 01-088-2351 (diyaspor)'dir.

Kırmızı çamurun kompozisyonunu tespit etmek amacıyla Canada-ACME laboratuvarlarında XRF analizi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.1'de XRF analiz sonuçları verilmiştir. Çizelge 4.1'de verildiği üzere, kırmızı çamur numunesinin büyük çoğunluğunu (%35,65) demir oksit oluşturmaktadır. Alüminyum oksit miktarı ise %20,38 olarak belirlenmiştir. Dünyada bulunan diğer kırmızı çamur numunelerine kıyasla Seydişehir tesisinden alınan numunelerin sodyum içeriğinin yüksek olduğu dikkat çekmektedir (%10,41).

Çizelge 4. 1 Kırmızı çamurun kompozisyonu

Bileşen	**Ağ.%**
Fe_2O_3	35,65
Al_2O_3	20,38
SiO_2	15,97
Na_2O	10,41
TiO_2	5,77
CaO	1,42

Şekil 4.2'de kırmızı çamura ait SEM görüntüsü ve X ışınları haritası verilmiştir.



Şekil 4. 2 Kırmızı çamur SEM görüntüsü ve X ışınları haritası

SEM analizleri için Necmettin Erbakan Üniversitesi Merkez Laboratuvarında HITACHI SU 1510 model (Oxford X-act) taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Şekil 4.2'de verilen X ışınları haritasında, alüminyum içeren bazı partiküllerin belirli bir şekile sahip olduğu görülmektedir. Wang vd. [56] yaptıkları çalışmada benzer şekillerdeki minerallerin diyaspor olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 4.2'de titanyumun kalsiyumla birlikte ve sadece titanyum içeren fazlar halinde bulunduğu tespit edilmiştir. Bunlar X-ışınları difraksiyon analizi ile de belirlenen rutil (TiO_2) ve perovskit ($CaTiO_3$) olduğu düşünülmektedir. Demir, silisyum ve sodyum ince partiküller halinde dağılmıştır.

4.1.2 Kimyasal ve Termal Analizi

Kırmızı çamur numunelerinin kimyasal analizleri Canada ACME laboratuvarlarında ICP-MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2'de içerisinde bulunan nadir toprak elementlerin miktarı verilmiştir.

Çizelge 4. 2 Kırmızı çamur içerisinde bulunan nadir toprak elementleri miktarları

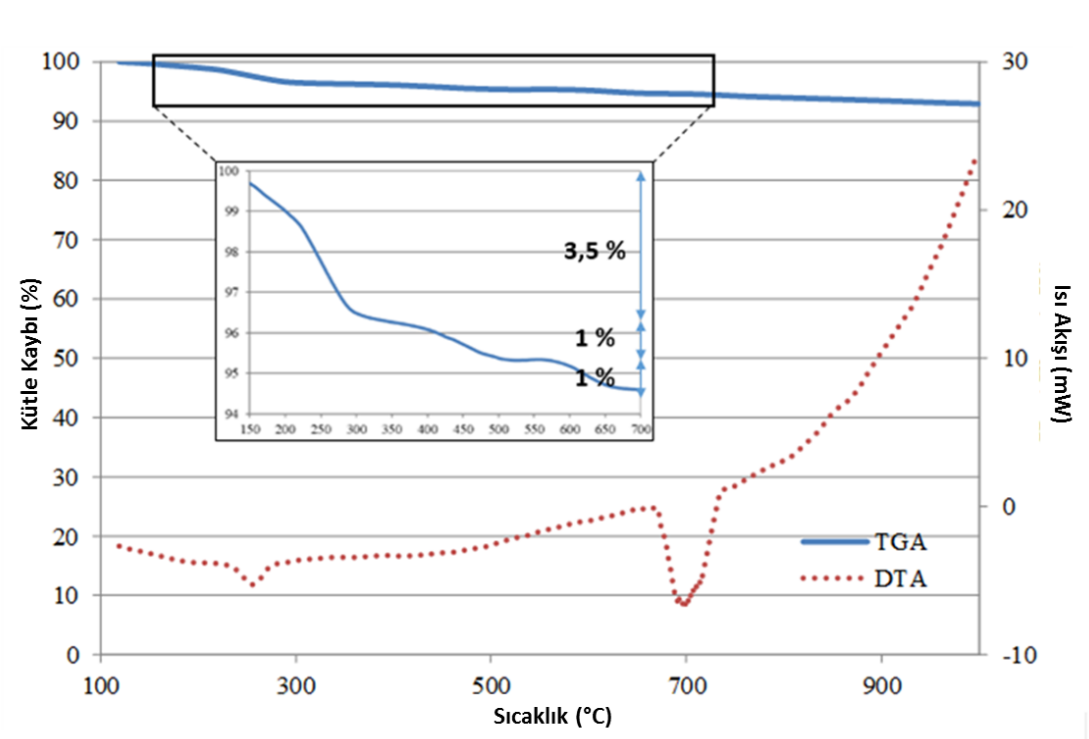
Element	**Konsantasyon (ppm)**
Sc	129
Y	148,5
La	188,1
Ce	663,6
Pr	43,52
Nd	160,5
Sm	33,27
Eu	6,54
Gd	27,91
Tb	4,43
Dy	27,29
Ho	5,57

Çizelge 4. 2 Kırmızı çamur içerisinde bulunan nadir toprak elementleri miktarı (Devamı)

Er	17,02
Tm	2,77
Yb	19,52
Lu	2,96

Çizelge 4.2'ye ek olarak, kırmızı çamur içerisinde 474 ppm vanadyum ve 1098,6 ppm zirkonyum bulunmaktadır.

Kırmızı çamur numunelerinin termal davranışı, LABSYS Evo model termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz cihazı kullanılarak 25°C - 1000°C aralığında 5°C/dk ısıtma hızında azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3'de kırmızı çamur termal analiz grafiği verilmiştir.



Şekil 4. 3 Kırmızı çamura ait termal bozunma eğrisi

Termal analiz sonucunda, toplam kütle kaybı %7 oranındadır ve üç aşamadan oluşmaktadır. DTA eğrilerinde ise 2 belirgin pik tespit edilmiştir. TGA verilerine bakıldığında 250°C'ye kadar olan kütle kaybının (%3,5), kankrinit mineralindeki suyun

giderilmesi ve eşitlikte (4.1-4.2) verildiği gibi kırmızı çamur içerisinde bulunan gibsit mineralinin bir kısmının böhmit fazına dehidroksilasyonu ile açıklanabilir[57], [58]. 350 °C'deki kütle kaybı götit fazının dehidroksilasyonu (4.3) ile 450 °C'de görülmekte olan kütle kaybı ise eşitlikte (4.2) verildiği üzere oluşan böhmit fazının bozunması ile ilişkilidir [59], [60], [61]. DTA eğrisinde görülmekte olan 700 °C sıcaklıktaki keskin pik ise eşitlikte (4.4) verilen kalsit fazının bozunması ile açıklanabilir.

$$Al(OH)_{3(k)} \rightarrow AlO(OH)_{(k)} + H_2O_{(g)} \quad (4.1)$$

$$2\ \gamma\text{-}AlO(OH) \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3 + H_2O \quad (4.2)$$

$$2FeO(OH)_{(k)} \rightarrow Fe_2O_{3(k)} + H_2O_{(g)} \quad (4.3)$$

$$CaCO_{3(k)} \rightarrow CaO_{(k)} + CO_{2(g)} \quad (4.4)$$

Şekil 4.3'ten elde edilen verilere göre, kırmızı çamur sadece oksitlerden oluşmamaktadır, aynı zamanda hidroksitler ve farklı yapılar içermektedir.

4.2 Kırmızı Çamur Liçi

Kırmızı çamurdan metal kazanımını sağlamak için inorganik asit olarak hidroklorik asit ve organik asit olarak da sitrik asit kullanılmıştır. Liç deneyleri, Şekil 4.4b'de verilen reflaks sistemi yardımıyla, manyetik karıştırıcılarda gerçekleştirilmiştir. Liç çözeltileri Şekil 4.4c'de verildiği gibi filtre kağıdı kullanılarak yapılan vakumlu filtrasyon işleminin ardından elde edilen metal yüklü çözeltilerin (Şekil 4.5a) ICP-MS kimyasal analizi ve liç artıklarının (Şekil 4.5b) X-ışınları difraksiyonu ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.



a) b) c)

Şekil 4. 4 a)kırmızı çamur b)liç deney düzeneği c)filtrasyon işlemi



a) b)

Şekil 4. 5 a) liç çözeltileri b)liç artıkları

Liç çözeltilerinin kimyasal analizi neticesinde seyreltmeler göz önünde bulundurularak eşitliğe (4.5) göre her bir metale ait liç verimi (%) hesaplanmıştır.

$$\text{Metal liç verimi} = \frac{\text{Çözeltiye geçen metal miktarı}\left(\frac{g}{L}\right))}{\text{Kırmızı çamurda bulunan metal miktarı}\left(\frac{g}{L}\right)} \text{ x } 100 \qquad (4.5)$$

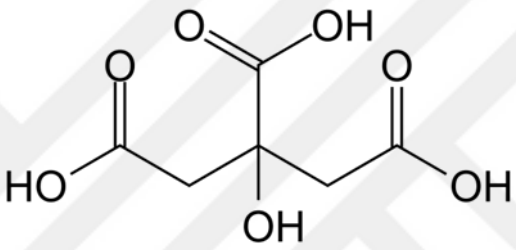
4.2.1 Hidroklorik Asit Liçi

Hidroklorik asit liçi deneylerinde, %37'lik (Merck) HCl kullanılarak, 8 Molar, 4 Molar ve 1 Molar asit konsantrasyonlarına sahip liç çözeltileri hazırlanmıştır. HCl liç deneyleri öncelikle 25°C sıcaklıkta 1M, 4M, 8M asit konsantrasyonlarında 1 saat, 3 saat ve 5 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 3 saat süresince bütün asit

konsantrasyonlarında 50°C ve 100°C sıcaklıkta liç deneyleri yapılarak sıcaklığın metal liç verimlerine etkisi incelenmiştir. Bütün HCl liç deneylerinde, 1/10 (g/mL) katı/sıvı oranı uygulanmış olup, çözeltiler manyetik balıkçık yardımıyla, manyetik karıştırıcılarda 300 dev/dk hızla karıştırılmıştır.

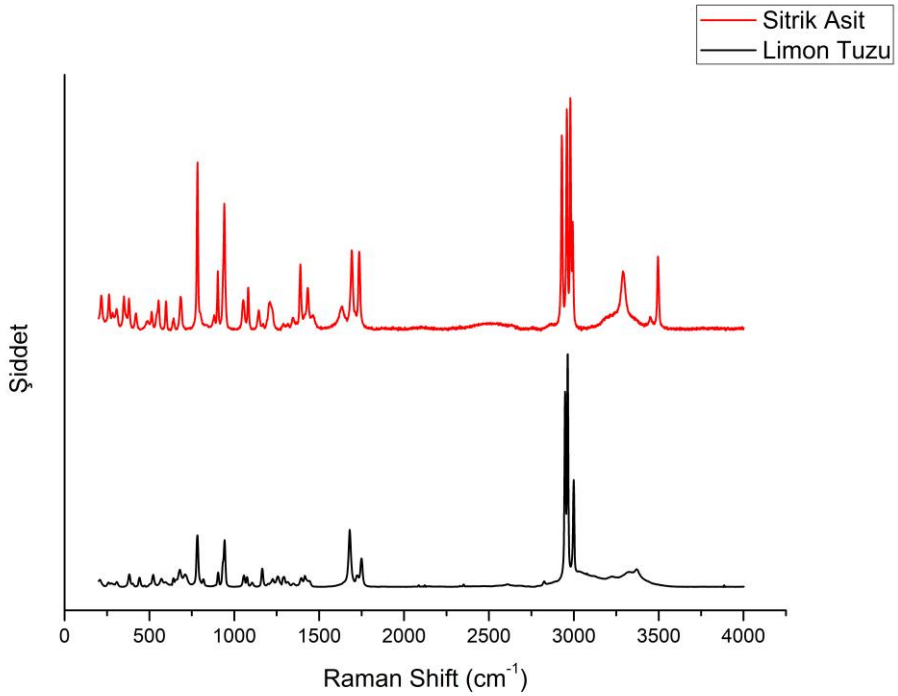
4.2.2 Sitrik Asit Liçi

Sitrik asit pKa_1=3,13, pKa_2=4,76 ve pKa_3=6,40 olmak üzere üç asit fonksiyonuna sahiptir [62]. Şekil 4.6'da yapısı verilen sitrik asit (2-hidroksipropan-1,2,3,-trikarboksilik asit) diğer tipik karboksilik asitlere kıyasla daha kuvvetlidir.



Şekil 4. 6 Sitrik asit yapısı

Liç deneylerinde, sitrik asiti temsilen ticari (E330) limon tuzu kullanılmıştır. Liç çözeltileri, 50 mL'lik saf su içerisinde 10 gram, 30 gram ve 50 gram limon tuzu çözdürülerek hazırlanmıştır. Her bir asit konsantrasyonundaki çözeltiler (1,04M, 3,13M, 5,21M) içerisine 100 g/L pulp yoğunluğunu sağlayacak şekilde kırmızı çamur eklenerek, ilk aşamada 25°C sıcaklıkta 1 saat, 3 saat ve 5 saat süresince ikinci aşamada ise 50°C ve 100°C sıcaklıkta 3 saat boyunca 300 dev/dk karıştırma hızında liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak, ticari limon tuzu ve sitrik asitin (Sigma Aldrich %99) raman analizleri (Renishaw inVia Reflex) gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7'de verilmiş olan raman spektrumları, sitrik asitin şiddetli pikleri ile limon tuzunun uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 7 Limon tuzunun raman spektroskopisi

BÖLÜM 5

DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

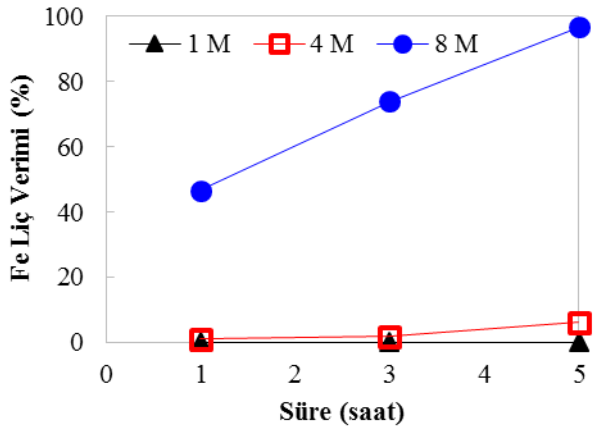
Kırmızı çamurdan metal kazanımına yönelik yapılan liç işlemlerinde, HCl ve sitrik asit kullanılmıştır. Asit çözeltileri içerisindeki minerallerin çözünme davranışları, farklı sıcaklık, süre ve asit konsantrasyonlarında incelenmiştir.

5.1 Hidroklorik Asit Liçi Deneyleri

Hidroklorik asit kullanılarak gerçekleştirilen liç deneylerinde, 50 mL'lik 1M, 4M ve 8M asit konsantrasyonlarına sahip çözeltilere 5 gram kırmızı çamur eklenerek 1 saat, 3 saat ve 5 saat boyunca karıştırılmıştır.

5.1.1 Asit Konsantrasyonunun ve Liç Süresinin Etkisi

Şekil 5.1'de kırmızı çamur kullanılarak yapılan deneylerde demir liç veriminin asit konsantrasyonuna ve liç süresine bağlı olarak değişimi verilmiştir. Şekil 5.1'de görüleceği üzere 25°C sıcaklıkta, HCl konsantrasyonu arttıkça demir liç verimi önemli oranda artmaktadır. 1M HCl konsantrasyonuna sahip liç çözeltisinde, kırmızı çamur içerisindeki demir minerallerinin çözünmesi için gerekli pH şartları sağlanamadığı için 1, 3 ve 5 saat süresince hiç çözünme gerçekleşmediği söylenebilir. 4 M HCl çözeltisinde 5 saat sonunda maksimum demir liç verimi %6,17'dir. Ancak 25°C sıcaklıkta, 1M, 4M ve 8M asit çözeltilerinde demir liç verimleri sırasıyla, %46,61 %73,93 ve %96,67'dir. Verilerden anlaşılacağı üzere 8M konsantrasyona sahip liç çözeltilerinde demir liç verimleri, artan liç süresi ile birlikte artmaktadır. Liç süresinin, ancak yüksek asit konsantrasyonlarında çözünmeye önemli oranda katkı sağlayacağı söylenebilir.



Şekil 5. 1 HCl konsantrasyonunun ve liç süresinin demir liç verimine etkisi (T:25°C)

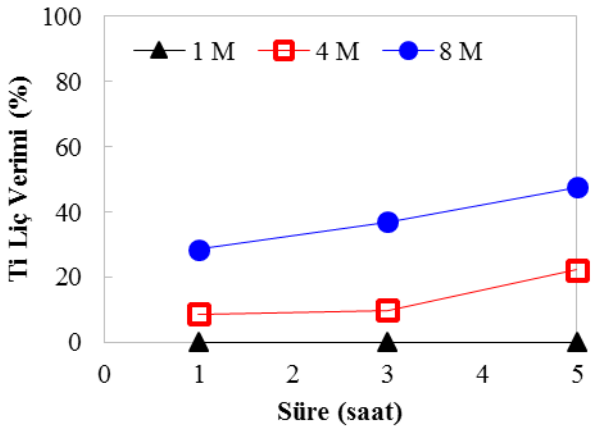
Kırmızı çamur içerisinde demir kaynakları hematit ve götit mineralleridir (4.6-4.7) [63]. Cornell ve Schwertmann [64] belirttiği üzere, demir oksitlerin hidroklorik asit içerisinde çözünme mekanizması; hidronyum iyonlarının demir oksit yüzeylerine adsorbe olarak, demir-oksijen bağlarını zayıflatması ve iyonları ayırması ile açıklanabilmektedir. Bu tanıma göre, asit konsantrasyonu arttıkça, proton konsantrasyonu artmakta ve mekanizmanın hızlanmasına olanak sağlanmaktadır. Düşük asit konsantrasyonlarında, kırmızı çamurun yüksek alkaliliği sebebiyle (pH=11), çözelti içerisindeki asit kaynaklı protonlar ilk aşamada nötralizasyon için harcanmakta ve eşitlik (4.6) ve (4.7)'de verilen çözünme mekanizmasını olumsuz etkilemektedir.

$$FeO(OH) + 3H^{+} \rightarrow Fe^{+3} + 2H_2O \quad (4.6)$$

$$Fe_2O_3 + 6H^{+} \rightarrow 2Fe^{+3} + 3H_2O \quad (4.7)$$

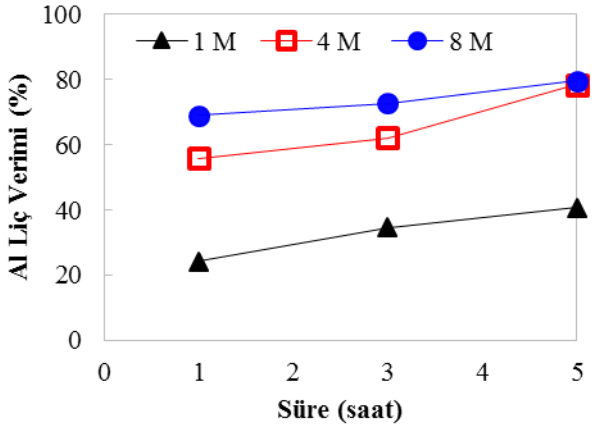
Şekil 5.2'de asit konsantrasyonu ve liç süresinin titanyum kazanma verimine etkisi verilmiştir. Şekil 5.2'ye göre 1M HCl çözeltisinden gerekli proton sağlanamamış ve herhangi bir çözünme gerçekleşmemiştir. 25°C sıcaklıkta asit konsantrasyonu artıkça, titanyum liç verimi artmıştır. 5 saat sonunda 4M ve 8M HCl konsantrasyonunda elde edilen Ti verimleri sırasıyla, %22,16 ve %47,62'dir. Her iki konsantrasyonda da liç süresi arttıkça Ti liç verimi artmıştır. Titanyum oksit minerallerinin hidroklorik asit içerisinde çözünme reaksiyonu eşitlik (4.8)'de verilmiştir[65].

$$TiO_2 + 4HCl \rightarrow TiCl_4 + 2H_2O \quad (4.8)$$



Şekil 5. 2 HCl konsantrasyonunun ve liç süresinin titanyum liç verimine etkisi (T:25°C)

Şekil 5.3'te alüminyum kazanma verimine HCl konsantrasyonu ve liç süresinin etkisi görülmektedir. HCl konsantrasyonu arttıkça alüminyum verimi artmaktadır. 25°C sıcaklıkta 1 saat liç işleminin ardından 1M, 4M ve 8M HCl konsantrasyonuna ait liç çözeltilerinde sırasıyla %24,13 %55,76 ve %68,93 alüminyum liç verimi elde edilmiştir. Maksimum Al liç verimi 8M HCl konsantrasyonunda 5 saat liç süresi sonunda %79,67 olarak elde edilmiştir. Liç süresi arttıkça her bir asit konsantrasyonunda alüminyum çözünme verimleri artmıştır. HCl liçi ile elde edilen demir, titanyum ve alüminyum ekstraksiyon verimleri literatür ile uyumludur [10], [13].



Şekil 5. 3 HCl konsantrasyonunun ve liç süresinin alüminyum liç verimine etkisi (T:25°C)

Kırmızı çamur içerisinde alüminyum içeren mineraller, gibsit, diyaspor ve desilikasyon ürünü olan kankrinit mineralleridir. Gibsit ve kankrinit fazlarının asidik çözelti içerisinde çözünme reaksiyonu eşitlikte (4.9-4.10) verilmiştir [66], [67].

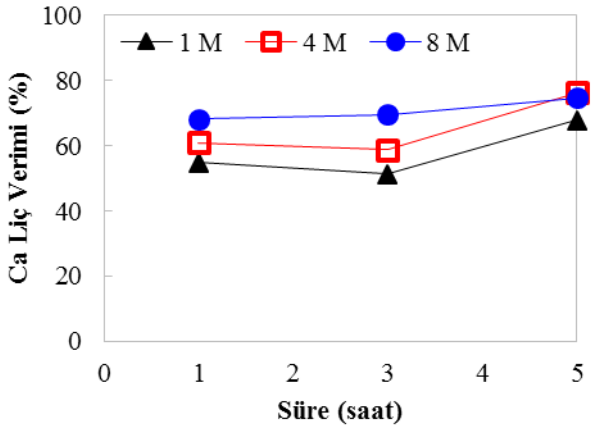
$$Al(OH)_3 + 3\ H^+ \rightarrow Al^{+3} + 3H_2O \quad (4.9)$$

$$Na_8Al_6Si_6O_{24}(CO_3)(H_2O)_2+7H^+ +16H_2O \rightarrow 8Na^+ +6Al(OH)_3+6H_4SiO_4^- +HCO_3^- \quad (4.10)$$

Şekil 5.4'te kırmızı çamur liçi sonrası elde edilen kalsiyum liç verimlerinin HCl konsantrasyonu ve liç süresi ile değişimi verilmiştir. Şekil 5.4'e göre artan HCl konsantrasyonu ile kalsiyum liç verimi artmıştır. Şekil 5.4'teki çözünme eğrileri dikkate alındığında 3 saat sonunda 1M ve 4M HCl konsantrasyonuna sahip liç çözeltilerinde Ca içerikli minerallerin çözünme hızının arttığını söylemek mümkündür. Kırmızı çamur içerisindeki kalsiyumlu fazlar, kalsiyum titanyum içeren perovskit minerali, karbonat bileşiği olan kalsit ve kankrinit minerali olduğu düşünülmektedir. Kalsit, perovskite minerallerinin asidik çözeltilerde çözünme reaksiyonu reaksiyon (4.11) ve (4.12) verilmiştir [68].

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{+2} + CO_2 + H_2O \quad (4.11)$$

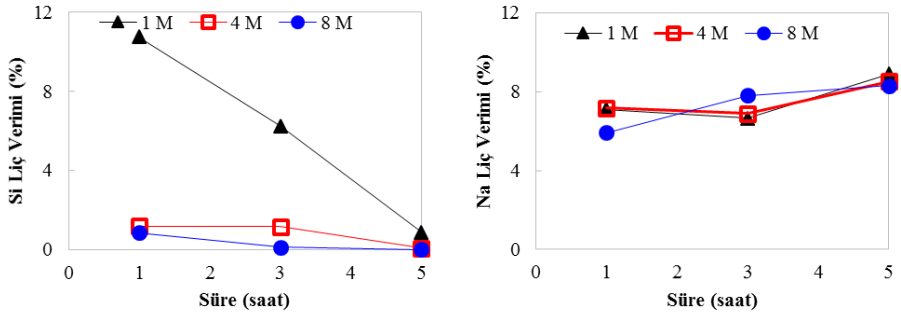
$$CaTiO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{+2} + TiO_2 + H_2O \quad (4.12)$$



Şekil 5. 4 HCl konsantrasyonunun ve liç süresinin kalsiyum liç verimine etkisi (T:25°C)

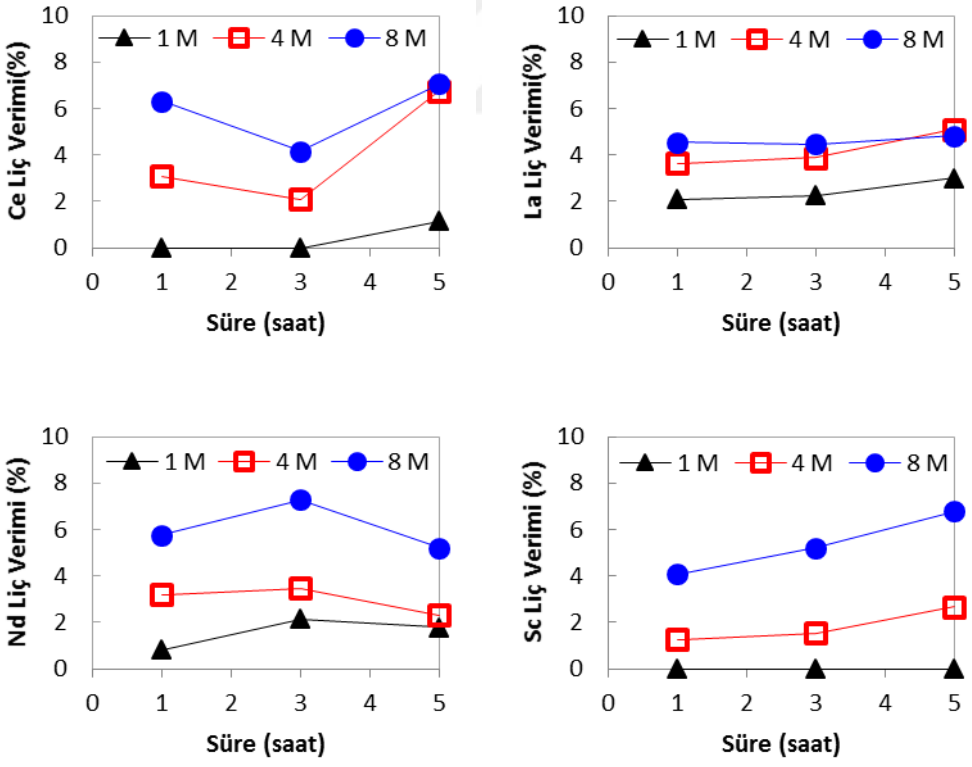
Desilikasyon ürünü olan kankrinit mineralinde ise alüminyum, silisyum, sodyum gibi elementlerle bir arada bulunmaktadır. Şekil 5.5'de silisyum ve sodyum liç verimlerinin, artan HCl konsantrasyonu ve liç süresi ile değişimi verilmiştir. Şekil 5.5'de verildiği

üzere artan HCl konsantrasyonu ile silisyum çözünme verimi azalmaktadır. Bu durum silisyumun asidik koşullar altındaki silika jel olarak adlandırılan polimer yapıdaki hidroksitlerini oluşturarak çökmesi ile açıklanabilir.

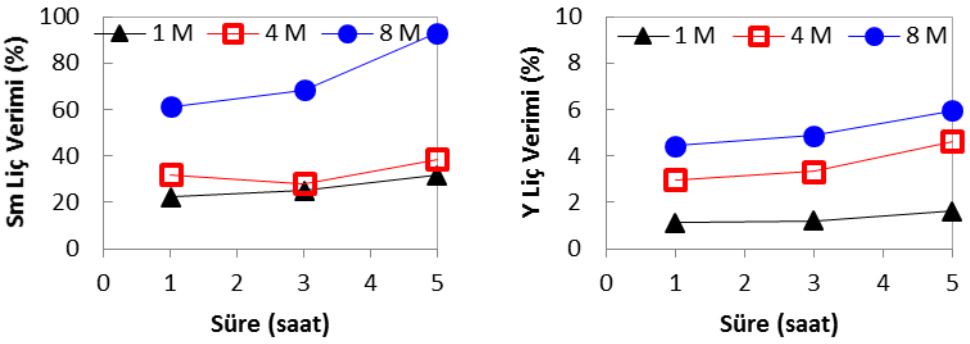


Şekil 5. 5 HCl konsantrasyonunun ve liç süresinin silisyum ve sodyum liç verimine etkisi (T:25°C)

Sodyum çözünme veriminin asit konsantrasyonu ile önemli ölçüde değişmediği görülmektedir.



Şekil 5. 6 NTE liç verimlerinin HCl konsantrasyonu ve liç süresine bağlı değişimi

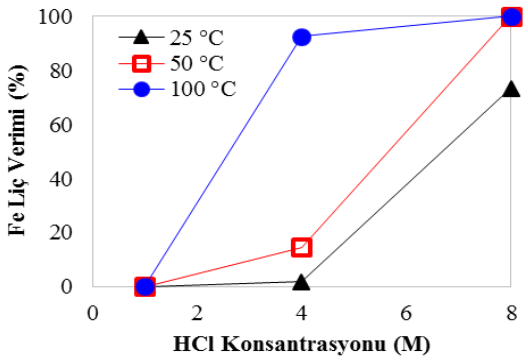


Şekil 5. 6 NTE liç verimlerinin HCl konsantrasyonu ve liç süresine bağlı değişimi (Devamı)

Şekil 5.6'da Bazı NTE'lerin liç verimlerinin HCl konsantrasyonu ve liç süresine bağlı olarak değişimi verilmiştir. Şekil 5.6'da görüldüğü üzere Sm hariç, diğer NTE'lerin liç verimleri %10'u geçmemiştir. Samaryum da ise yüksek verimlerin sebebi, kırmızı çamurda çok az miktarda bulunması (33 ppm) ile açıklanabilir. Diğer metaller dikkate alındığında, düşük verimlere rağmen, artan asit konsantrasyonunun liç verimine olumlu etkisi olduğu söylenebilir.

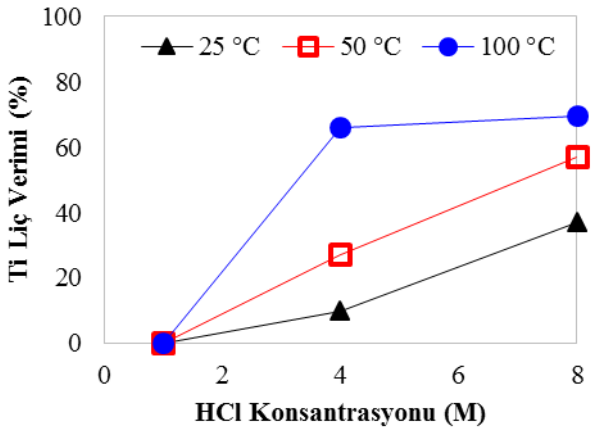
5.1.2 Sıcaklık Etkisi

Kırmızı çamurdan metal kazanımı amaçlanan liç işlemlerinde, sıcaklığın etkisi incelenmek üzere 50 mL'lik 1 M, 4 M ve 8 M HCl konsantrasyonuna sahip çözeltiler içerisine 5 gram kırmızı çamur eklenerek 3 saat süresince 25°C, 50°C ve 100°C sıcaklıklarda metal çözünme verimleri incelenmiştir. Şekil 5.7'de liç sıcaklığının demir liç verimine etkisi verilmiştir.



Şekil 5. 7 Liç sıcaklığının demir liç verimine etkisi (t:3 saat)

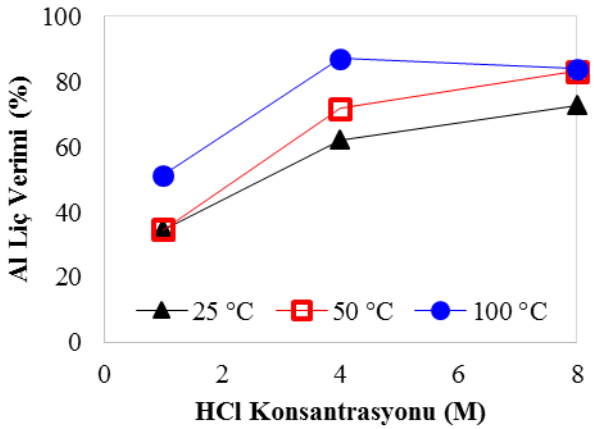
Şekil 5.7'ye göre liç sıcaklığının önemli derecede demir liç verimine etkisi mevcuttur. 4M derişime sahip HCl çözeltisinde, 25°C, 50°C ve 100°C'de elde edilen demir liç verimleri sırasıyla, %1,97 %15,64 %98,86'dır. Özellikle 50°C üzerine çıkıldığında demir minerallerinin çözünmesi önemli derecede artmıştır. Maksimum verim sağlanan 8M'lik HCl çözeltisi içerisinde, 50°C ve 100°C'ta kırmızı çamur içerisindeki demir içeriği tamamen çözeltiye alınmıştır. Şekil 5.8'de ise liç sıcaklığının titanyum liç verimine etkisi verilmiştir. 4M ve 8M HCl çözeltileri içerisinde sıcaklık 50°C'den 100°C'ye arttıkça titanyum çözünme verimi artmış ve maksimum titanyum liç verimi 8M HCl'de %69,56 olarak elde edilmiştir. Demir ve titanyum liç verimlerine bakıldığında, sıcaklık, 8M konsantrasyona kıyasla, 4M HCl çözeltisi içerisindeki çözünmeyi daha çok etkilediğini söylemek mümkündür.



Şekil 5. 8 Liç sıcaklığının titanyum liç verimine etkisi (t:3 saat)

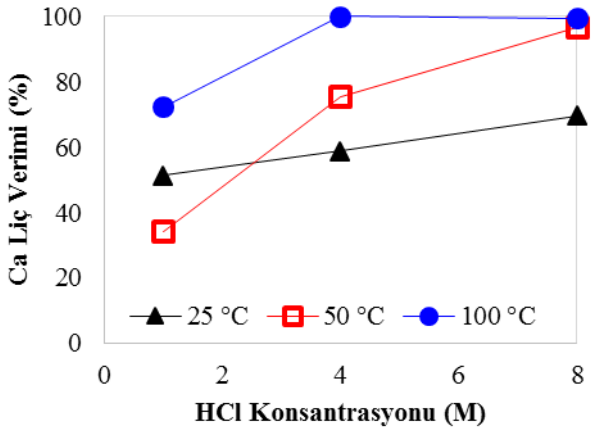
Kırmızı çamurda bulunan demir içeriğinin tamamen giderilmesine karşılık gelen koşullarda titanyumun yaklaşık %30'unun artıkta kalması bu iki elementin farklı mineraller içerisinde bulunduğunun da bir kanıtıdır.

Şekil 5.9'da alüminyum çözünme verimlerine, liç sıcaklığının etkisi verilmiştir. Şekil 5.9'da görüldüğü üzere liç sıcaklığı arttıkça alüminyum çözünme verimleri artmıştır. 4M HCl konsantrasyonunda, 3 saat liçin ardından 25°C, 50°C ve 100°C sıcaklıkta sırayla, %62,07 %71,80 ve %87,15 alüminyum liç verimleri elde edilmiştir. Demir minerallerinin çözünmesinin aksine, alüminyum ve titanyumda %100 liç verimine ulaşılamamıştır.



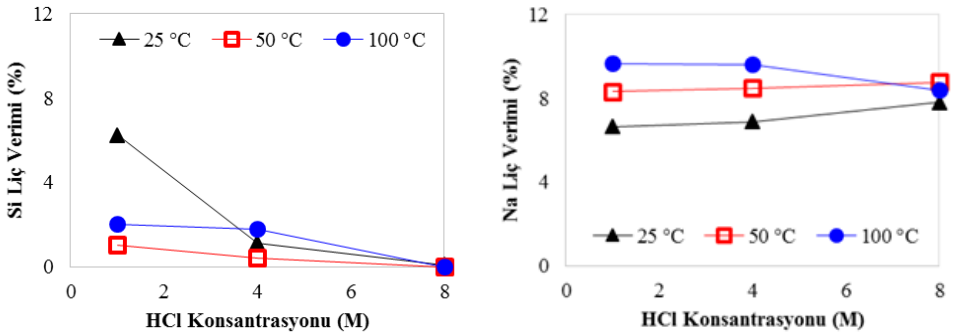
Şekil 5. 9 Liç sıcaklığının alüminyum liç verimine etkisi (t:3 saat)

Şekil 5.10'da farklı asit konsantrasyonlarında kalsiyum liç verimlerinin, liç sıcaklığına bağlı olarak değişimi verilmiştir. 100°C sıcaklıkta, 4M ve 8M asit konsantrasyonlarında kırmızı çamur içerisindeki kalsiyum tamamen çözeltiye alınmıştır. 4M asit konsantrasyonunda, 25°C, 50°C ve 100°C sıcaklıkta elde edilen kalsiyum liç verimleri sırasıyla %58,72 %75,54 ve %100'dür.



Şekil 5. 10 Liç sıcaklığının kalsiyum liç verimine etkisi (t:3 saat)

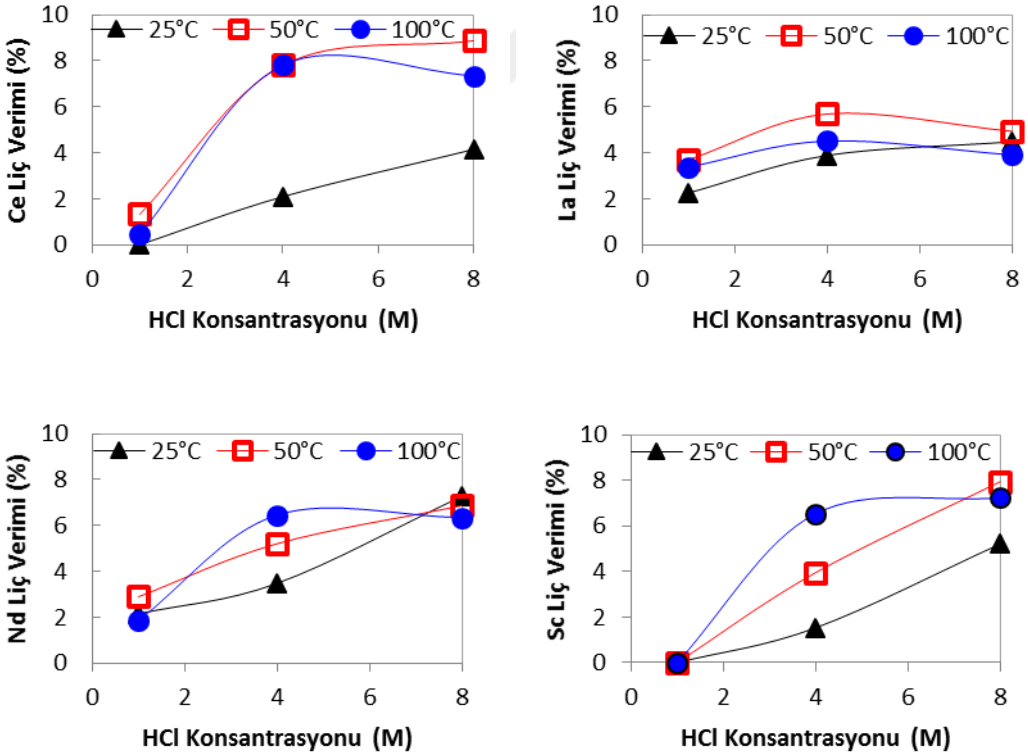
Şekil 5.11'de liç sıcaklığının, silisyum sodyum liç veriminlerine etkisi verilmiştir. Şekil 5.11'de görüleceği üzere, 1M HCl konsantrasyonunda 25°C sıcaklıkta, silisyum liç verimi %6,25 iken 100°C'de bütün asit konsantrasyonlarında çözeltide silisyum tespit edilememiştir.



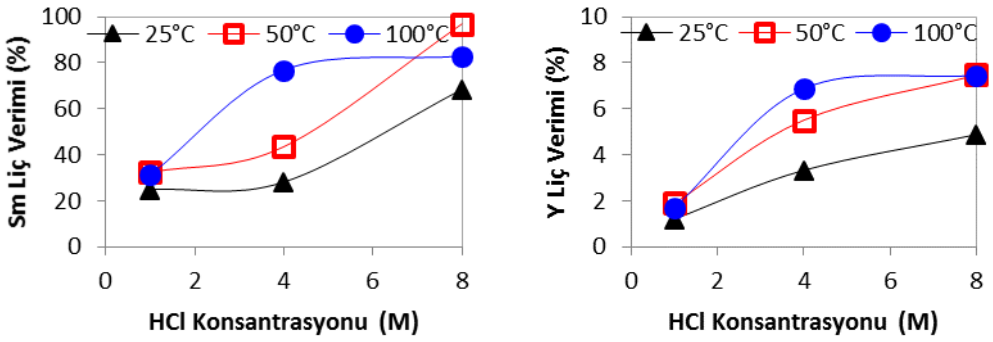
Şekil 5. 11 Liç sıcaklığının silisyum ve sodyum liç veriminlerine etkisi (t:3 saat)

Şekil 5.11'e göre düşük HCl konsantrasyonlarında (1M ve 4M), sıcaklık arttıkça sodyum liç verimi artmıştır. 4M HCl içerisinde, 25°C, 50°C ve 100°C sıcaklıklarda sırasıyla, %6,88 %8,48 ve %9,63 sodyum liç verimleri elde edilmiştir. Ancak, 100°C'de bütün asit konsantrasyonlarında %Na yaklaşık %8 olarak tespit edilmiştir.

Şekil 5.12'de liç sıcaklığının, kırmızı çamur içerisinde bulunan La, Ce, Nd, Sc, Y, ve Sm nadir toprak elementlerinin liç verimlerine etkisi verilmiştir.



Şekil 5. 12 Liç sıcaklığının nadir toprak elementleri liç verimine etkisi (t:3 saat)



Şekil 5. 12 Liç sıcaklığının nadir toprak elementleri liç verimine etkisi (t:3 saat) (Devamı)

Şekil 5.12'de görüleceği üzere, 1M HCl konsantrasyonunda 25°C sıcaklıkta, bütün nadir toprak elementleri hemen hemen aynı davranışı sergilemişlerdir. 4M HCl çözeltisinde ise, sıcaklık arttıkça Ce, Sm, Y, Nd ve Sc liç verimleri artmıştır. Samaryum harici diğer metallerde, liç verimi %10'u aşmamıştır. 100°C sıcaklıkta, 8M HCl çözeltisi kullanılarak 3 saat süresince gerçekleştirilen liç işlemlerinde kırmızı çamur içerisindeki samaryum (33 ppm) tamamen çözeltiye geçmiştir.

5.2 Sitrik Asit Liçi Deneyleri

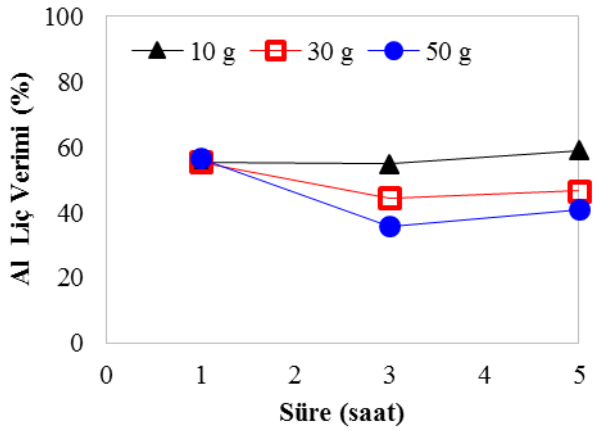
Kırmızı çamurdan metal kazanımına yönelik liç çalışmalarında, organik asit olarak sitrik asitin metal çözünürlüğüne etkisi incelenmiştir. Sitrik asiti temsilen, ticari limon tuzu kullanılarak gerçekleştirilen liç deneylerinde, sırasıyla 10 gram, 30 gram ve 50 gram limon tuzu 50 mL'lik saf su içerisinde çözülmüştür. 1,04M-3,13M-5,21M asit konsantrasyonlarına tekabül eden liç çözeltileri içerisine 5 gram kırmızı çamur eklenerek, farklı sıcaklıklarda ve liç sürelerinde metal liç verimleri hesaplanmıştır.

5.2.1 Asit Konsantrasyonu ve Liç Süresi Etkisi

Limon tuzu hazırlanarak yapılan sitrik asit çözeltilerinin (10 gr, 30 gr, 50 gr) pH değerleri sırasıyla 1,82-1,31-0,8 olarak ölçülmüştür. Ölçülen pH değerleri dikkate alındığında, 1M konsantrasyona sahip hidroklorik asit çözeltisinin pH değerinden (0,21) daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bölüm 5.1.1'de 1M HCl çözeltisi içerisinde gerekli proton sağlanamadığı için demir çözünmesinin gerçekleşmediği belirtilmişti. Bu bilgiler ışığında, liç işlemlerinin ardından metal yüklü sitrik asit çözeltisinde, demir kazanımı

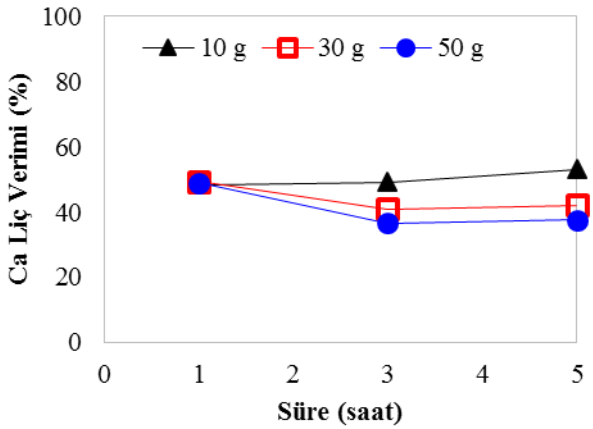
sağlanamamıştır (<%1). Bu sebeple, sitrik asit ile yapılan liç deneylerinde, demir liç verimleri şematize edilmemiştir. Aynı durum, 25 °C sıcaklıkta elde edilen titanyum liç verimleri için de geçerlidir.

Şekil 5.13'de alüminyum liç verimlerinin, sitrik asit miktarı ve liç süresine bağlı olarak değişimi verilmiştir. Şekil 5.13'de görüldüğü üzere, 1 saatten daha uzun süren liç işlemlerinde alüminyum liç verimi, artan asit miktarı ile azalmıştır. 3 saat liç işlemi sonunda, 10g, 30g ve 50g sitrik asit içeren çözeltilerden elde edilen alüminyum liç verimleri sırasıyla, %54,79 %44,55 %35,89'dur. Maksimum alüminyum liç verimi ise 10g limon tuzu içeren çözeltide, 5 saat sonunda %59,05 olarak elde edilmiştir. Düşük asit konsantrasyonlarında yapılan deneylerde, liç süresinin alüminyum liç verimlerine önemli bir etkisi yoktur.



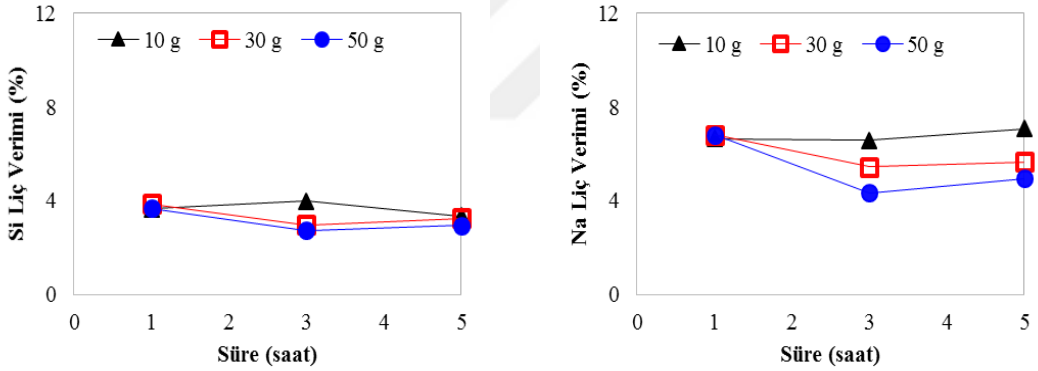
Şekil 5. 13 Sitrik asit miktarının ve liç süresinin alüminyum liç verimine etkisi (T:25°C)

Şekil 5.14'te kalsiyum liç veriminin, sitrik asit miktarı ve liç süresi ile değişimi verilmiştir. Şekil 5.14'ten de görüleceği üzere, artan sitrik asit konsantrasyonu ile kalsiyum liç verimi azalmıştır. 5 saat süre sonunda, 10 gr, 30 gr ve 50 gr sitrik asit içeren çözeltilerden elde edilen liç verimleri sırasıyla, %53,10 %42,04 %37,52'dir.



Şekil 5. 14 Sitrik asit miktarının ve liç süresinin kalsiyum liç verimine etkisi (T:25°C)

Sitrik asit konsantrasyonu ve liç süresinin silisyum ve sodyum liç verimine etkisi Şekil 5.15'te verilmiştir. Şekil 5.15'ten görüleceği üzere, hidroklorik asitte olduğu gibi, sitrik asit çözeltilerinde de silisyum temelli polimer yapıların oluşumu söz konusudur. Sodyumun çözelti içerisindeki davranışı, alüminyum ve kalsiyuma benzemektedir.



Şekil 5. 15 Sitrik asit miktarının ve liç süresinin silisyum ve sodyum liç verimine etkisi (T:25°C)

Çözünme Mekanizması: 1 mol sitrik asit ($C_6H_8O_7$), su içerisinde ayrıştığında teorik olarak 3 mol H^+ üretilir[19]. Sitrik asitin ayrışma reaksiyonları (4.13-4.15) verilmiştir.

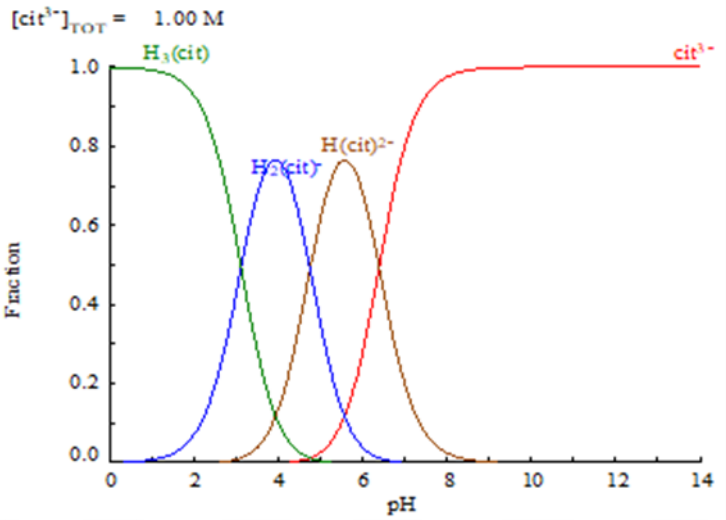
$H_3Cit = H_2Cit^- + H^+ \quad Ka_1 = 7{,}4x10^{-4}$ (4.13)

$H_2Cit = HCit^{-2} + H^+ \quad Ka_2 = 1{,}7x10^{-5}$ (4.14)

$HCit = Cit^{-3} + H^+ \quad Ka_3 = 4{,}0x10^{-7}$ (4.15)

Metal liç verimlerinin, artan sitrik asit konsantrasyonu ile azalması, sitrik asit çözeltisindeki moleküler H_3Cit ve H_2Cit^-, $HCit^{-2}$, Cit^{-3} iyonik türlerinin bulunması ile açıklanabilir.

H_2Cit^-, $HCit^{-2}$, Cit^{-3} iyonlarının çözeltideki miktarı, pH'a dolayısıyla sitrik asit konsantrasyonuna bağlıdır [69]. Bu durum, Medusa programı yardımıyla 1M sitrik asit çözeltisi temel alınarak çizilen Şekil 5.16'da açıkça görülmektedir.

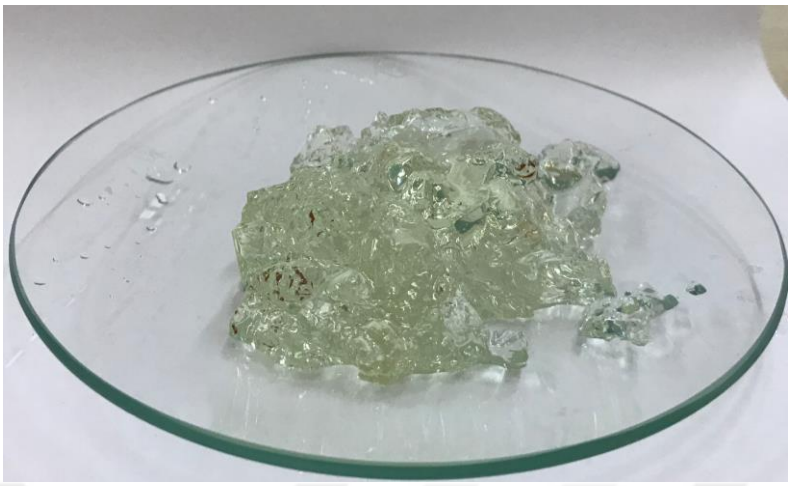


Şekil 5. 16 1 M sitrik asit çözeltisi içerisindeki iyon türleri miktarının pH ile değişimi

Şekil 5.16'da görüleceği üzere, asidik çözeltilerde, iyonize olmamış türler daha baskındır. Bu durumun aksine, çözeltinin pH değeri arttığında, H_2Cit^-, $HCit^{-2}$, Cit^{-3} iyonik türlerinin konsantrasyonları da artmaktadır[70]. Kararlı iyon-metal komplekslerinin oluşumu, iyonize türlerin varlığıyla sağlanmakta ve dolayısıyla iyonize olmamış türler, metallerle etkileşime girmemekte, çözünürlüğü azaltmaktadır. Bu durum, Şekil 5.13, Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te açıkça görülen sitrik asit konsantrasyonu arttıkça Al, Ca, Si ve Na liç verimlerinin azalmasının sebebi olarak belirtilebilir.

Silika Jel: 25°C sıcaklıkta, 10 gram limon tuzu içeren çözeltinin 5 saat süresince liç işleminin ardından %3,35 silisyum liç verimi elde edilmiştir. Yani, kırmızı çamur içerisindeki silisyum içeriğinin yaklaşık %3,5'i çözeltiye alınmıştır. Filtrasyon sonrası elde edilen bu metal yüklü çözelti içerisinde, 6370 ppm Al, 250 ppm Si, 546 ppm Na ve 538 ppm Ca bulunmaktadır. Liç çözeltisi, içerisinde çözünen silisyumlar zamanla polimerize olmakta ve silika jeli oluşturmaktadır. Belirtilen koşullarda gerçekleştirilen

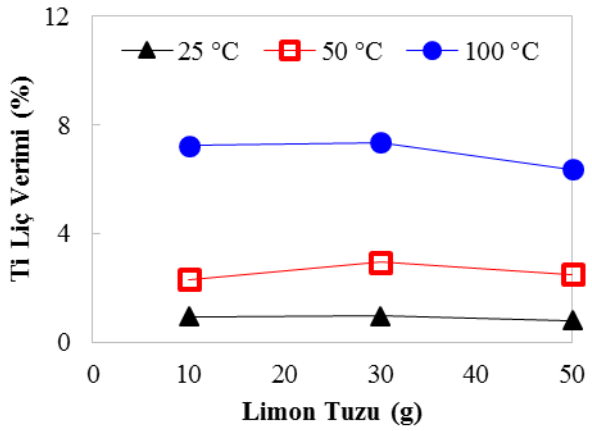
liç işleminden elde edilen çözelti, yaklaşık 4 gün sonra tamamen jel formuna ulaşmıştır. Elde edilen jel yapının görüntüsü, Şekil 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5.17 Sitrik asit liç çözeltilerinden elde edilen jel yapı

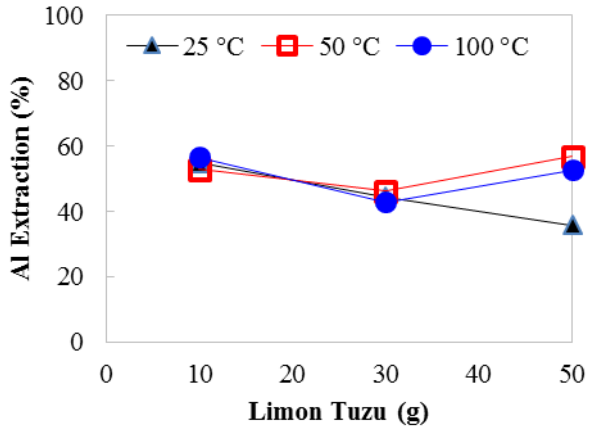
5.2.2 Sıcaklık Etkisi

Sitrik asit liç deneylerinde, farklı sitrik asit konsantrasyonuna sahip liç çözeltileri, 25°C, 50°C ve 100°C sıcaklığında 3 saat süresince karıştırılarak, çözeltiye geçen metal miktarları belirlenmiştir. Şekil 5.18'de titanyum liç veriminin liç sıcaklığı ile değişimi verilmiştir. 25°C sıcaklıkta çözeltiye geçen titanyum miktarı %1'den az iken, artan liç sıcaklığı ile birlikte titanyum çözünmesi artmıştır. 10 gram sitrik asit kullanıldığında, 25°C, 50°C ve 100°C'de titanyum liç verimleri sırasıyla, %0,94 %2,32 ve %7,24 olarak elde edilmiştir. Sitrik asit ayrışma prosesinin endotermik olması sebebiyle, sıcaklık arttıkça çözeltiye daha fazla H^+ iyonu geçmektedir. Bu sebeple liç sıcaklığı arttıkça titanyum liç verimleri artmaktadır. Aynı durum diğer elementler için de söylenebilir.



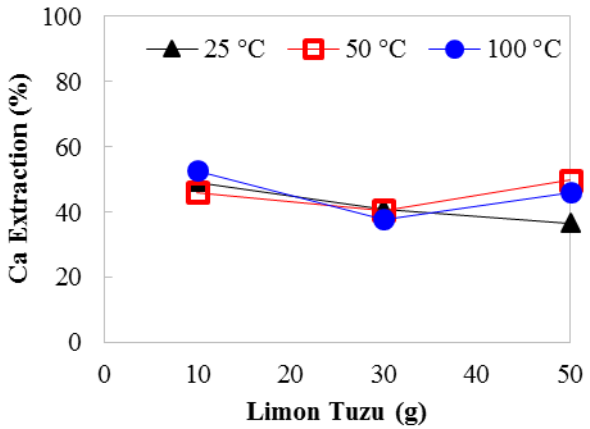
Şekil 5. 18 Liç sıcaklığının titanyum liç verimine etkisi (t:3 saat)

Şekil 5.19'da liç sıcaklığının alüminyum liç verimine etkisi verilmiştir. Şekil 5.19'a göre liç sıcaklığının büyük oranda etkisi 50g sitrik asit içeren çözeltide görülmüştür. 50g'lık sitrik asit çözeltisi içerisinde, 25°C, 50°C ve 100°C sıcaklıklarda sırasıyla alüminyum liç verimleri, %35,89 %56,78 ve %52,61 olarak elde edilmiştir. Bazı araştırmacılar, 90°C üzerindeki liç sıcaklıklarında, sitrik asitin çözeltiden uzaklaştığını ve bu sebeple çözünmenin azaldığını belirtmişlerdir [10], [19].



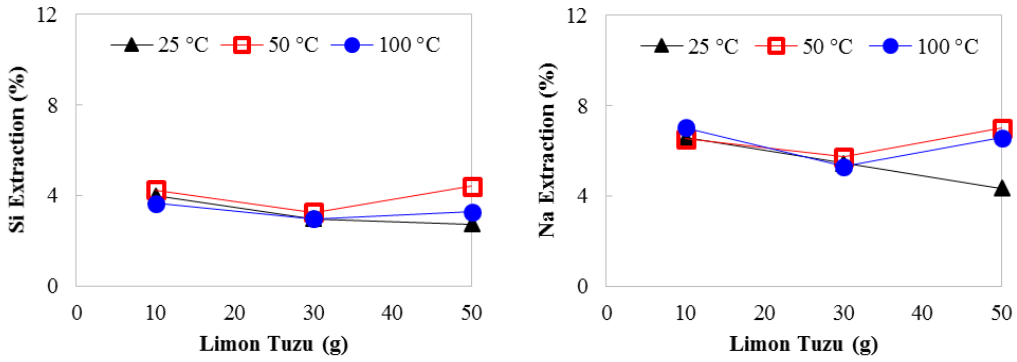
Şekil 5. 19 Liç sıcaklığının alüminyum liç verimine etkisi (t:3 saat)

Şekil 5.20'de liç sıcaklığının kalsiyum liç verimine etkisi verilmiştir. Şekil 5.20'de görüleceği üzere, sitrik asit içerisinde alüminyum ve kalsiyum çözünme davranışı çok benzerdir. Aynı şekilde, Şekil 5.21'de de silisyum ve sodyum liç verimlerinin, sıcaklığa bağlı olarak değişimi verilmiştir.



Şekil 5. 20 Liç sıcaklığının kalsiyum liç verimine etkisi (t:3 saat)

Sodyum çözünme trendinin alüminyumunkine benzemesi, iki elementin bir arada bulunduğu kankrinit mineralinin çözünmesi ile ilişkili olduğu söylenebilir. Bu durum liç artıklarının analizi başlığı altında incelenecektir.

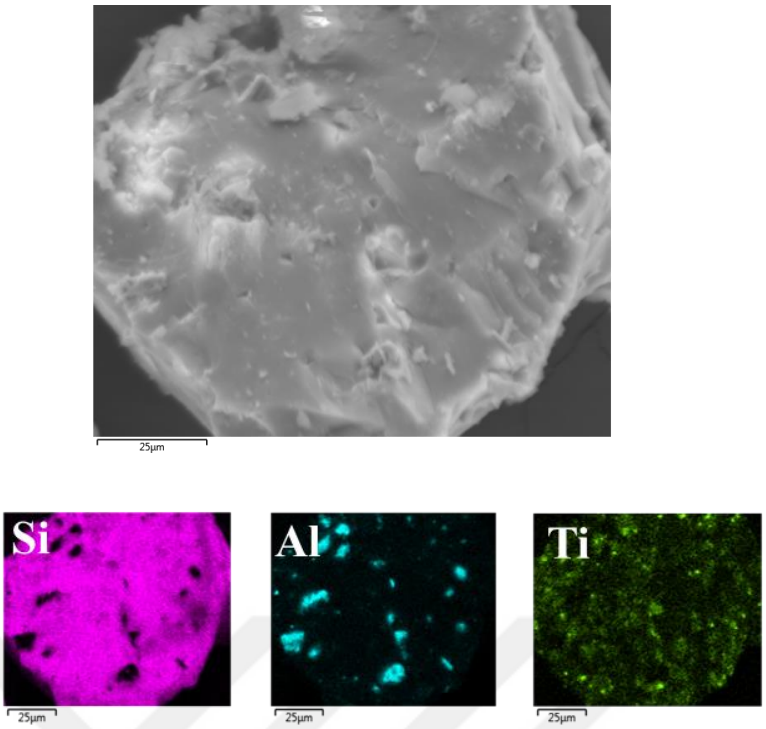


Şekil 5. 21 Liç sıcaklığının silisyum ve sodyum liç verimine etkisi (t:3 saat)

Şekil 5.21 göz önüne alındığında, sodyum ve silisyum, alüminyum ekstraksiyon verimlerine benzer bir davranış göstermiştir.

5.3 Liç Artıklarının Analizi

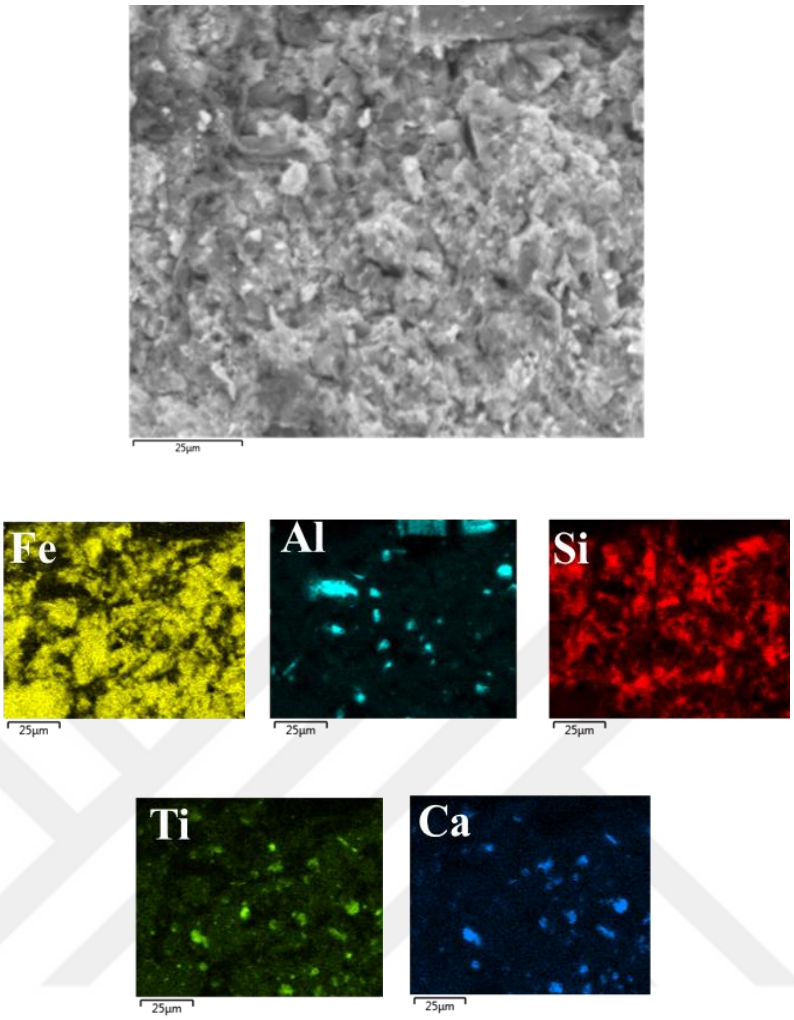
Kırmızı çamur içerisindeki demir içeriklerinin tamamen çözündüğü, 8M HCl konsantrasyonundaki çözeltiler ile 100°C sıcaklıkta gerçekleştirilen liç deneylerinin ardından filtrasyon işlemi sonrasında elde edilen katı fazın X-ışınları haritası Şekil 5.22'de verilmektedir.



Şekil 5. 22 HCl liç artığının X-ışınları haritası

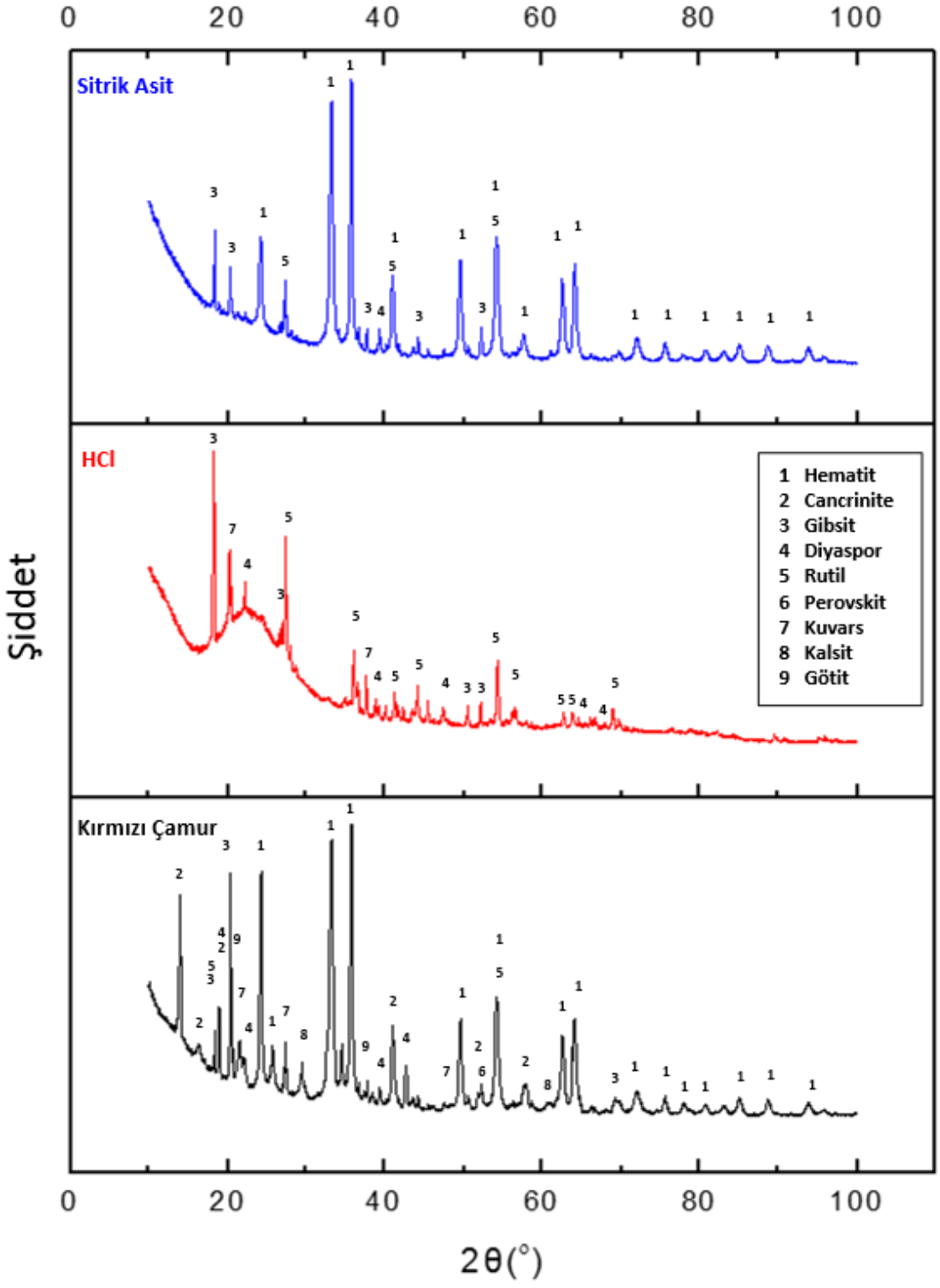
Şekil 5.22'de görüleceği üzere, 100°C sıcaklıkta 8M HCl çözeltisi ile demir ve kalsiyum içeriği tamamen çözünmüştür. Liç artığının büyük bir çoğunluğu, silisyumdan oluşmaktadır. Ham kırmızı çamurda bulunan kalsiyum titanyum içerikli fazlar tamamen çözeltiye alınmıştır. Aynı şekilde, alüminyum ve kalsiyumun bir arada bulunduğu mineraller, liç artığında tespit edilememiştir.

Şekil 5.23'te 100°C sıcaklıkta 50 gr sitrik asit miktarı içeren çözelti ile gerçekleştirilen liç işlemlerinden elde edilen liç artığının X-ışınları haritası verilmiştir. İşlem görmemiş ham kırmızı çamur ile kıyaslandığında, alüminyumun silisyum ile birlikte bulunduğu fazların çözeltiye alındığını söylemek mümkündür. Kalsiyum ve titanyum içeren mineraller ise sitrik asit çözeltisinden elde edilen liç atığında da tespit edilmiştir.



Şekil 5. 23 Sitrik asit liç artığının X-ışınları haritası

Liç artıklarının enerji dağılım spektrumları, belirtilen koşullarda gerçekleştirilmiş olan liç deneylerinden elde edilen metal çözünme verimlerini desteklemektedir. Aynı koşullardan elde edilen liç artıklarında bulunan minerallerin tayini için, X-ışınları difraksiyonu analizi gerçekleştirilmiştir. Her iki asit kullanılarak yapılan liç deneyleri artıkları ve deneylerde kullanılan ham kırmızı çamurun XRD paternleri Şekil 5.24'te verilmiştir.



Şekil 5. 24 Liç artıkları ve ham kırmızı çamurun XRD paternleri

Şekil 5.24'te görüleceği üzere sitrik asit liç artığında, kankrinit minerali bulunmamaktadır. Dolayısıyla, sitrik asit liç deneylerinde, çözeltiye alınan alüminyumun kaynağı kankrinit mineralidir. Diyaspor, gibsit gibi diğer alüminyum

mineralleri ise belirtilen koşullarda sitrik asit çözeltisinden etkilenmemiştir. HCl liç artığının XRD paternlerine bakıldığında ise demir içeren, hematit ve gotit minerallerinin tamamen çözündüğü saptanmıştır. Aynı zamanda, 8M HCl konsantrasyonu titanyum ve kalsiyum içeren perovskit fazının çözünmesi için yeterli olmuştur. Ancak, rutil mineralinin çözünmesi için 100°C ve 8M HCl konsantrasyonu gerekli koşulları sağlamamıştır.

5.4 Kinetik Değerlendirme

Deneysel çalışmalara göre, kırmızı çamur içerisindeki metal katyonlarının hidroklorik asit içerisinde çözünme verimleri, sıcaklık ve süre ile birlikte değişmektedir. Dolayısıyla, liç oranları kinetik parametrelerden etkilenmektedir. Metal kazanım amacıyla yapılan deneysel koşullar, süre açısından tam bir kinetik değerlendirme için yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple, reaksiyonlara ait dereceler literatüre göre belirlenmiş olup maksimum liç sınırlarına ulaşmayan, yüksek çözünmüş katyonlarla sınırlı hesaplamalar yapılmıştır. 25°C-50°C-100°C sıcaklıklarında demir çözünme kinetiği için 4M HCl, alüminyum ve titanyum çözünme kinetiği için 4M-8M HCl çözeltileri esas alınmıştır. Demir ve titanyum çözünme reaksiyonları birinci dereceden iken, alüminyum ait reaksiyon ikinci derecedendir [65], [71]. Birinci dereceden ve ikinci dereceden tepkimelerin hız sabitlerinin hesaplanmasında sırasıyla (4.16) ve (4.17) kullanılır.

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt \quad (4.16)$$

$$1/[A] = 1/[A]_0 - kt \quad (4.17)$$

Burada [A]: tepken molaritesi (mol L^{-1}), k: hız sabiti (k: dk^{-1} – k: $mol.l^{-1}dk^{-1}$) , t:süre (dk)'yi temsil etmektedir. Eşitlik (4.16) ve (4.17)'ye göre, birinci dereceden tepkimeler için ln[A]'ya karşılık süre verileri ile çizilen grafiğin eğimi hız sabitini verecektir. İkinci dereceden reaksiyonlar için ise her bir süreye karşılık 1/[A] verileri ile çizilen doğrunun eğimi hız sabitini verecektir. Çizelge 5.1'de 25°C sıcaklıkta, 4M ve 8M HCl içerisindeki demir, alüminyum ve titanyumun çözünme verileri kullanılarak elde edilen hız sabitleri ve belirleme katsayıları verilmiştir. Çizelge 5.1'de görüleceği üzere 4M HCl'de demir ve titanyuma ait hız sabitleri, alüminyumdan düşüktür. Ancak, HCl konsantrasyonu

arttığında, alüminyum için hız sabiti neredeyse sabit kalırken, titanyum için hız sabiti neredeyse 3 kat artmıştır.

Çizelge 5. 1 Fe, Al, Ti hız sabitleri ve belirleme katsayıları (T:25 °C)

HCl kons.	**Element**	**Fe**	**Al**	**Ti**
4 M	**k**	2.10^{-4} dk^{-1}	$2{,}72.10^{-2}$ $mol.l^{-1}dk^{-1}$	7.10^{-4} dk^{-1}
	R^2	0.893	0.9264	0.8968
8 M	**k**	-	$2{,}83.10^{-2}$ $mol.l^{-1}dk^{-1}$	19.10^{-4} dk^{-1}
	R^2	-	0.8476	0.8853

Liç işlemlerinde, metallerin çözünme verimleri sıcaklık ile birlikte değişmektedir. Buna bağlı olarak, kimyasal tepkimelerin hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimi Arrhenius bağıntısıyla gösterilir (4.17).

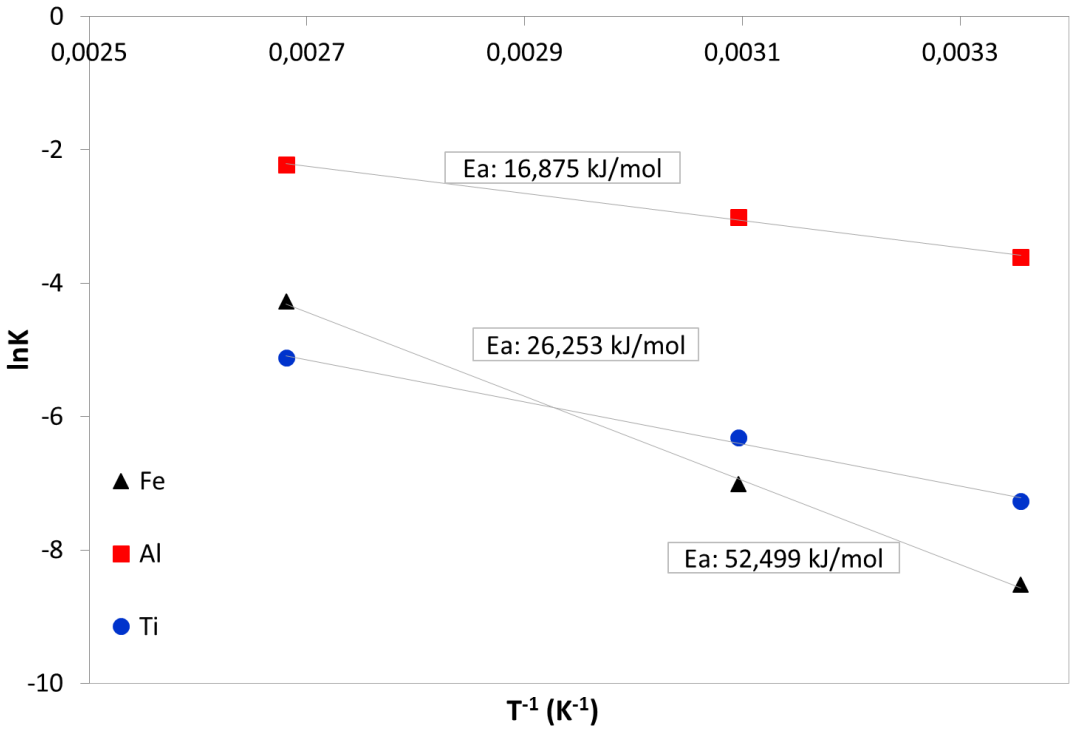
$$k=Ae^{-Ea/RT} \quad (4.17)$$

Eşitlik 4.17'de verilen k:hız sabiti (dk^{-1}) , A:Arrhenius sabiti, Ea: Aktivasyon enerjisi (J/mol), R: ideal gaz sabiti (8,314 J mol^{-1} K^{-1}), T ise sıcaklığı (K) göstermektedir. Eşitlik (4.17)'nin logaritması alındığında, lnk verilerinin 1/T verilerine karşılık çizilen doğrunun eğimi ile gaz sabitinin negatif çarpımı aktivasyon enerjisini vermektedir.

25-50-100°C sıcaklıklarda 4M HCl içerisindeki çözünme verileri ile hesaplanan demir, alüminyum ve titanyuma ait aktivasyon enerjileri Şekil 5.25'te verilmiştir. Şekil 5.25'te görüleceği üzere demire ait aktivasyon enerjisi 52,499 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Literatürde hematit kaynaklı demir çözünmesi için aktivasyon enerjileri, 62-79 kJ/mol [72], 81 kJ/mol [73], 54,83 kJ/mol [74] olarak verilmiştir. Kırmızı çamur içerisinde demir hematit ve gotit minerallerinde bulunmaktadır. Deneysel çalışmalar kapsamında hesaplanan aktivasyon enerjisi, literatürdeki değerlerle uyuşmamakta ancak yakınlık göstermektedir.

4M HCl çözeltisinden elde edilen liç verimleri esas alınarak titanyuma ait aktivasyon enerjisi 26,253 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Literatürde rutil mineralinin çözünmesine ait aktivasyon enerjisi 42,28 kJ/mol olarak elde edilmiştir[65]. Bu değerin yüksek olması kırmızı çamur liçi sonrasında çözünmeden kalan rutil minerallerini açıklamaktadır (Şekil

5.24). 4M HCl için alüminyum liç verileri ile hesaplanan aktivasyon enerjisi 16,875 kJ/mol'dür.



Şekil 5. 25 Metallere ait aktivasyon enerjileri (4M HCl, T: 25-50-100°C)

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Kırmızı çamurdaki metallerin hidrometalurjik proseslerle kazanımına yönelik yapılan liç işlemlerinde, metallerin hidroklorik asit ve sitrik asit çözeltileri içerisindeki davranışları incelenmiştir. İki asite ait çözeltiler farklı asit konsantrasyonlarında hazırlanarak, etkileri incelenmek üzere farklı liç süreleri ve sıcaklıklarda liç işlemleri gerçekleştirilmiştir.

- Hidroklorik asit liçinde, artan asit konsantrasyonunun metal liç verimlerine önemli derecede etki ettiği belirlenmiştir. Asit konsantrasyonu arttıkça metal liç verimleri artmaktadır. Düşük asit konsantrasyonlarında (1M HCl) ise demir ve titanyum çözeltiye alınamamıştır.
- 100°C sıcaklıkta, 8M HCl çözeltisi ile kırmızı çamurda bulunan demirin neredeyse tamamı, titanyumun ise %70'i çözeltiye alınmıştır. Özellikle 4M HCl'de liç sıcaklığı önemli etkiye sahiptir ve bu durum kinetik hesaplamalarla doğrulanmıştır.
- 4M HCl çözeltisinde 25°C-50°C-100°C sıcaklıklarda yapılan liç verileri ile demir, alüminyum ve titanyuma ait aktivasyon enerjileri sırasıyla 52,49 – 16,87- 26,25 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- HCl liçi ile hematit ve kankrinit minerallerinin çözündüğü, rutil mineralinin ise artıkta kaldığı X-ışınları analizleri ile saptanmıştır.
- Yüksek HCl konsantrasyonlarında ve yüksek sıcaklık koşullarında dahi Sc, Nd, La, Ce, Y gibi nadir toprak elementlerinin liç verimleri %10'un altındadır.

- Sitrik asit liçinde, artan asit konsantrasyonu ile metal liç verimleri düşmüştür ve kısa süren işlemlerde (1 saat) bu etki görülmemektedir. Bu durum çözelti pH'ı ile doğrudan ilişkilidir ve düşük pH'a sahip çözeltilerde sitrik asite ait iyonize türlerin azalması, çözünme mekanizmasını olumsuz etkilemektedir.
- Sitrik asit liçi ile, kırmızı çamur içerisinde bulunan alüminyum ve kalsiyumun yaklaşık %50'si çözeltiye alınmıştır. Bunun yanı sıra demir ve titanyum içeren mineralleri çözmede etkili olamamıştır.
- Sitrik asit liçi ile kırmızı çamur içerisindeki kankrinit minerali çözünürken, gibsit diyaspor gibi alüminyum mineralleri liç artığında kalmıştır. Bu durum liç artıklarının X-ışınları analizleri ile doğrulanmıştır.

Yapılan çalışmalar neticesinde, hidroklorik asitin metal çözünmesinde daha etkili olduğu ancak, metaller arasında seçici bir ayrımın olmadığı belirlenmiştir. Sitrik asit, kırmızı çamur içerisindeki kankrinit gibi minerallerin çözünmesini sağlayarak, alüminyum-kalsiyum gibi metallerin kazanılmasında etkin bir rol oynamıştır. Kırmızı çamurdan metal kazanımında, her iki asitin de dahil olabileceği sürdürülebilir çok adımlı prosesler uygulanabilir.

KAYNAKLAR

[1] Winkler, D., (2014). "Collembolan response to red mud pollution in Western Hungary", Applied soil ecology, 83: 219-229.

[2] Ndlovu, S. Simate, G.S. ve Matinde, E., (2017). Waste Production and Utilization in the Metal Extraction Industry: CRC Press.

[3] Li, Y. Wang, J. Wang, X. Wang, B. ve Luan, Z., (2011). "Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation", Physica C: Superconductivity, 471: 91-96.

[4] Peng, X. ve Huang, G., (2011). "Method for recovering iron concentrates from alumina red mud", Google Patents, China.

[5] Jayasankar, K. Ray, P. Chaubey, A. Padhi, A. Satapathy, B. ve Mukherjee, P., (2012). "Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology", International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 19: 679-684.

[6] Debadatta, D. ve Pramanik, K., (2013). "A study on chemical leaching of iron from red mud using sulphuric acid", RESEARCH JOURNAL OF CHEMISTRY AND ENVIRONMENT, 17: 50-56.

[7] Yu, Z.-l. Shı, Z.-x. Chen, Y.-m. Nıu, Y.-j. Wang, Y.-x. ve Wan, P.-y., (2012). "Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22: 456-460.

[8] Liu, Y. ve Naidu, R., (2014). "Hidden values in bauxite residue (red mud): recovery of metals", Waste management, 34: 2662-2673.

[9] Alkan, G. Schier, C. Gronen, L. Stopic, S. ve Friedrich, B., (2017). "A Mineralogical Assessment on Residues after Acidic Leaching of Bauxite Residue (Red Mud) for Titanium Recovery", Metals, 7: 458.

[10] Borra, C.R. Pontikes, Y. Binnemans, K. ve Van Gerven, T., (2015). "Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud)", Minerals Engineering, 76: 20-27.

[11] Rivera, R.M. Ulenaers, B. Ounoughene, G. Binnemans, K. ve Van Gerven, T., (2018). "Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching", Minerals Engineering, 119: 82-92.

[12] Vachon, P. Tyagi, R.D. Auclair, J.C. ve Wilkinson, K.J., (1994). "Chemical and biological leaching of aluminum from red mud", Environmental science & technology, 28: 26-30.

[13] Pepper, R.A. Couperthwaite, S.J. ve Millar, G.J., (2016). "Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si", Minerals Engineering, 99: 8-18.

[14] Astuti, W. Hirajima, T. Sasaki, K. ve Okibe, N., (2015). "Kinetics of nickel extraction from Indonesian saprolitic ore by citric acid leaching under atmospheric pressure", Minerals & Metallurgical Processing, 32: 176-185.

[15] Demir, F. ve Dönmez, B., (2008). "Optimization of the dissolution of magnesite in citric acid solutions", International Journal of Mineral Processing, 87: 60-64.

[16] Gharabaghi, M. Irannajad, M. ve Noaparast, M., (2010). "A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching", Hydrometallurgy, 103: 96-107.

[17] Irannajad, M. Meshkini, M. ve Azadmehr, A.R., (2013). "Leaching of zinc from low grade oxide ore using organic acid", Physicochemical Problems of Mineral Processing, 49: 547--555.

[18] Lazo, D.E. Dyer, L.G. ve Alorro, R.D., (2017). "Silicate, phosphate and carbonate mineral dissolution behaviour in the presence of organic acids: A review", Minerals Engineering, 100: 115-123.

[19] Li, L. Ge, J. Wu, F. Chen, R. Chen, S. ve Wu, B., (2010). "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant", Journal of Hazardous Materials, 176: 288-293.

[20] Shabani, M. Irannajad, M. ve Azadmehr, A., (2012). "Investigation on leaching of malachite by citric acid", International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 19: 782-786.

[21] Gupta, C.K., (2006). Chemical metallurgy: principles and practice: John Wiley & Sons.

[22] Havlík, T., (2014). Hydrometallurgy: Principles and applications: Elsevier.

[23] Monhemius, A., "The Iron Elephant: A Brief History of Hydrometallurgists' Struggles with Element No. 26".

[24] Habashi, F. ve Canbazoğlu, M., (1986). "Hidrometalurji", Bilimsel Madencilik Dergisi, 25: 39-52.

[25] Crundwell, F., (2014). "The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part I—A new theory of non-oxidation dissolution", Hydrometallurgy, 149: 252-264.

[26] Burkin, A.R., (1966). "chemistry of hydrometallurgical processes".

[27] Xue, S. Zhu, F. Kong, X. Wu, C. Huang, L. Huang, N. ve Hartley, W., (2016). "A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (Red mud)", Environmental Science and Pollution Research, 23: 1120-1132.

[28] King, J.R., (2001). The aluminium industry: Elsevier.

[29] Schellmann, W., (1994). "Geochemical differentiation in laterite and bauxite formation", Catena, 21: 131-143.

[30] Mishra, B. ve Gostu, S., (2017). "Materials sustainability for environment: Red-mud treatment", Frontiers of Chemical Science and Engineering, 11: 483-496.

[31] Valeton, I., (2010). Bauxites: Elsevier.

[32] Sutar, H. Mishra, S.C. Sahoo, S.K. ve Maharana, H., (2014). "Progress of red mud utilization: an overview".

[33] Kloprogge, J.T. Ruan, H.D. ve Frost, R.L., (2002). "Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore", Journal of materials science, 37: 1121-1129.

[34] Samal, S. Ray, A.K. ve Bandopadhyay, A., (2013). "Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review", International Journal of Mineral Processing, 118: 43-55.

[35] Klauber, C. Gräfe, M. ve Power, G., (2011). "Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization", Hydrometallurgy, 108: 11-32.

[36] Paramguru, R. Rath, P. ve Misra, V., (2004). "Trends in red mud utilization–a review", Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 26: 1-29.

[37] Wang, S. Ang, H. ve Tade, M., (2008). "Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes", Chemosphere, 72: 1621-1635.

[38] Pontikes, Y. ve Angelopoulos, G., (2013). "Bauxite residue in cement and cementitious applications: current status and a possible way forward", Resources, Conservation and Recycling, 73: 53-63.

[39] Power, G. Gräfe, M. ve Klauber, C., (2011). "Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices", Hydrometallurgy, 108: 33-45.

[40] Karasu, B. Çakı, M. Akgün, E., (2002) "Seydişehir alüminyum tesisi atığı kırmızı çamurdan üretilen pigmentlerin yer ve duvar karosu", The 2nd International Terra Cotta Symposium, Eskişehir, Türkiye.

[41] Liang, W. Couperthwaite, S.J. Kaur, G. Yan, C. Johnstone, D.W. ve Millar, G.J., (2014). "Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties", Journal of colloid and interface science, 423: 158-165.

[42] Liu, Q. Xin, R. Li, C. Xu, C. ve Yang, J., (2013). "Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production", Journal of Environmental Sciences, 25: 823-829.

[43] Krishnamurthy, N. ve Gupta, C.K., (2015). Extractive metallurgy of rare earths: CRC press.

[44] Jha, M.K. Kumari, A. Panda, R. Kumar, J.R. Yoo, K. ve Lee, J.Y., (2016). "Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals", Hydrometallurgy, 165: 2-26.

[45] Liu, W. Sun, S. Zhang, L. Jahanshahi, S. ve Yang, J., (2012). "Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe", Minerals Engineering, 39: 213-218.

[46] Li, G. Liu, M. Rao, M. Jiang, T. Zhuang, J. ve Zhang, Y., (2014). "Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts", Journal of Hazardous Materials, 280: 774-780.

[47] Zhong, L. Zhang, Y. ve Zhang, Y., (2009). "Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process", Journal of Hazardous Materials, 172: 1629-1634.

[48] Zhou, Q.-s. Fan, K.-s. LI, X.-b. Peng, Z.-h. ve Lıu, G.-h., (2008). "Alumina recovery from red mud with high iron by sintering process [J]", Journal of Central South University (Science and Technology), 1: 018.

[49] Gräfe, M. Power, G. ve Klauber, C., (2011). "Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry", Hydrometallurgy, 108: 60-79.

[50] Agatzini-Leonardou, S. Oustadakis, P. Tsakiridis, P. ve Markopoulos, C., (2008). "Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure", Journal of Hazardous Materials, 157: 579-586.

[51] Zhu, X.-b. Wang, L. ve Guan, X.-m., (2015). "Kinetics of titanium leaching with citric acid in sulfuric acid from red mud", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25: 3139-3145.

[52] Borra, C.R. Mermans, J. Blanpain, B. Pontikes, Y. Binnemans, K. ve Van Gerven, T., (2016). "Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching", Minerals Engineering, 92: 151-159.

[53] Alkan, G. Yagmurlu, B. Cakmakoglu, S. Hertel, T. Kaya, Ş. Gronen, L. Stopic, S. ve Friedrich, B., (2018). "Novel Approach for Enhanced Scandium and Titanium Leaching Efficiency from Bauxite Residue with Suppressed Silica Gel Formation", Scientific Reports, 8: 5676-5676.

[54] Friedrich, B. Vossenkaul, D. ve Stopic, S., (2017). "Gel Avoidance in Leaching of High Silica Containing Ores-A Case Study for Eudialyte Concentrates".

[55] Marin Rivera, R. Ulenaers, B. Ounoughene, G. Binnemans, K. ve Van Gerven, T., (2017). "Behaviour of Silica during Metal Recovery from Bauxite Residue by Acidic Leaching".

[56] Wang, X. Dai, S. Ren, D. ve Yang, J., (2011). "Mineralogy and geochemistry of Al-hydroxide/oxyhydroxide mineral-bearing coals of Late Paleozoic age from the Weibei coalfield, southeastern Ordos Basin, North China", Applied Geochemistry, 26: 1086-1096.

[57] Hassan, I., (1996). "The thermal behavior of cancrinite", The Canadian Mineralogist, 34: 893-900.

[58] Redaoui, D. Sahnoune, F. Heraiz, M. ve Raghdi, A., (2017). "Mechanism and Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition of Gibbsite Al (OH) 3 by Thermogravimetric Analysis", Acta Physica Polonica, A., 131.

[59] Atasoy, A., (2007). "The comparison of the Bayer process wastes on the base of chemical and physical properties", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 90: 153-158.

[60] Callister, W.D. Cutler, I.B. ve Gordon, R.S., (1966). "Thermal decomposition kinetics of boehmite", Journal of the American Ceramic Society, 49: 419-422.

[61] Pascual, J. Corpas, F. López-Beceiro, J. Benítez-Guerrero, M. ve Artiaga, R., (2009). "Thermal characterization of a Spanish red mud", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 96: 407-412.

[62] Linde, D., (1991). 1992. CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed^eds.: CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston.

[63] Han, K.N., (2002). Fundamentals of aqueous metallurgy: SME.

[64] Cornell, R.M. ve Schwertmann, U., (2003). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses: John Wiley & Sons.

[65] Baba, A.A. Adekola, F.A. Toye, E.E. ve Bale, R.B., (2009). "Dissolution kinetics and leaching of rutile ore in hydrochloric acid", Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 8: 787.

[66] Kong, X. Li, M. Xue, S. Hartley, W. Chen, C. Wu, C. Li, X. ve Li, Y., (2017). "Acid transformation of bauxite residue: conversion of its alkaline characteristics", Journal of Hazardous Materials, 324: 382-390.

[67] Palmer, S.J. ve Frost, R.L., (2009). "Characterisation of bauxite and seawater neutralised bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques", Journal of materials science, 44: 55-63.

[68] Nesbitt, H.W. Bancroft, G.M. Fyfe, W.S. Karkhanis, S.N. Nishijima, A. ve Shin, S., (1981). "Thermodynamic stability and kinetics of perovskite dissolution", Nature, 289: 358.

[69] Ribeiro, J. Moreira, T. Santana, I. Ferreira, S. Lelis, M. ve Freitas, M., (2018). "Sol-gel synthesis, characterization, and catalytic properties of Ni, Cd, Co, and Fe oxides recycled from spent Ni-Cd batteries using citric acid as a leaching agent", Materials Chemistry and Physics, 205: 186-194.

[70] Danks, A. Hall, S. ve Schnepp, Z., (2016). "The evolution of 'sol–gel'chemistry as a technique for materials synthesis", Materials Horizons, 3: 91-112.

[71] Majima, H. Awakura, Y. ve Mishima, T., (1985). "The leaching of hematite in acid solutions", Metallurgical Transactions B, 16: 23-30.

[72] Paspaliaris, Y. ve Tsolakis, Y., (1987). "Reaction kinetics for the leaching of iron oxides in diasporic bauxite from the parnassus-giona zone (Greece) by hydrochloric acid", Hydrometallurgy, 19: 259-266.

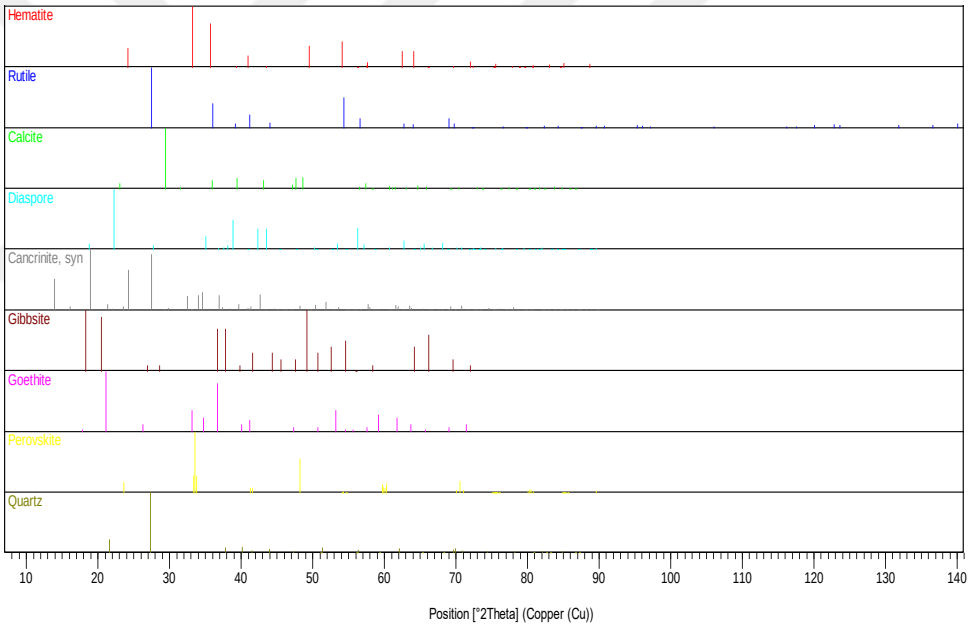
[73] Reddy, B. Mishra, S. ve Banerjee, G., (1999). "Kinetics of leaching of a gibbsitic bauxite with hydrochloric acid", Hydrometallurgy, 51: 131-138.

[74] Cui, L. Guo, Y. Wang, X. Du, Z. ve Cheng, F., (2015). "Dissolution kinetics of aluminum and iron from coal mining waste by hydrochloric acid", Chinese Journal of Chemical Engineering, 23: 590-596.

EK-A

XRD VERİLERİ

Malzeme karakterizasyonunda uygulanan X ışınları difraksiyon analizlerinde tespit edilen minerallere ait pikler aşağıda verilmiştir.



Şekil A. 1 XRD grafiklerinde kullanılan datalar

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tuğba Selcen ATALAY KALSEN

Doğum Tarihi ve Yeri : 05.10.1991, ANTALYA

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : t.selcenatalay@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lise	Fen	Hasan Çolak Anadolu Lisesi	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2017-	Necmettin Erbakan Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Kılıçarslan Şahin, A., Atalay, T.S., Atbakar, M., Sunguroğlu, N.Ö., Sarıdede, M.N. Sarıdede (2016).” Synthesis of novel ionic liquids and evaluation of their leaching performance in the recovery of copper and zinc from industrial brass slag”, Revista de Metalurgia, 52: 82-85.

2. Atalay, T. S., Kılıçarslan, A., Sarıdede, M. N. (2015). “İyonik Sıvıların Hidrometalurjik Uygulamaları”. Metalurji, 177: 30-36.

Bildiri

1. Atalay, T.S., Kerti, I., Karadağ, H.B., Eker, Y.R., Karadağ, M.M. (2018) “Extraction of Vanadium and Zirconium from Red Mud with Acidic Leaching”, II. International Conference on Engineering Technology and Innovation (ICETI), ISBN 978-605-67955-0-3, 07-11 March 2018, Budapest-Hungary

2. Atalay, T.S., Karadağ, H.B., Karadağ, M.M., Eker, Y.R. (2017) Leaching of Metals in Red Mud with Acidic Solutions, EUROMAT, 17-22 September 2017, Selanik-Yunanistan.

3. Atalay, T. S., Kılıçarslan, A., & Sarıdede, M. N. (2015). “Recovery of Metals From Waste Printed Circuit Boards By Leaching with 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Hydrogen Sulfate Ionic Liquid”. Energy Technology 2015: Carbon Dioxide Management and Other Technologies. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 144th Annual Meeting & Exhibition, Orlando, USA (201-207).