

**BAYER GİBSİTİ VE ALÜMİNYUM TUZLARINDAN YÜKSEK SAFLIKTA
ALÜMİNYUM HİDROKSİT VE ALÜMİNA ÜRETİMİ**

Yasemen GÜLDOĞAN

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Şubat-2014

**Bu tez çalışması 1201F005 no'lu BAP projesi kapsamında Anadolu
Üniversitesi ve ayrıca ENTEKNO End. Tek. ve Nano Malzemeler Ltd.
tarafından desteklenmiştir.**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yasemen GÜLDOĞAN'ın "**Bayer Gibsitinden ve Alüminyum Tuzlarından Yüksek Saflıkta Alüminyum Hidroksit ve Alümina Üretimi**", Yüksek Lisans Tezi tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Ender SUVACI
Üye	: Doç. Dr. Emel ÖZEL
Üye	: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Bayer Gibsiti ve Alüminyum Tuzlarında Yüksek Safılıkta Alüminyum Hidroksit ve Alümina Üretimi

Yasemen GÜLDOĞAN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI

2014, 95 sayfa

Bu çalışmada, Bayer gibsiti ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ve alüminyum tuzlarından ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çeşitli yöntemler ile yüksek saflıkta alümina üretimi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda, hidrotermal sentez, yanma sentezi ve asit ile çözündürme-tekrardan çöktürme yöntemleri kullanılmıştır. Üç farklı yöntem ile sentezlenen alüminalarda farklı saflık dereceleri elde edilmesi amaçlanmıştır. Atritör değirmende öğütülen Bayer gibsitinden ve aynı zamanda $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzundan saf su ortamında 200°C 'de hidrotermal sentez ile böhmit fazı çöktürülmüş ve daha sonra da 1250°C 'de kalsine ederek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazı elde edilmiştir. Yanma sentezinde $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, üre ve sitrik asit gibi kimyasallar ile çözelti oluşturularak 600°C 'de 20-30dk. da amorf alümina ve amorf alüminanın 1200°C 'de kalsinasyonu ile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ elde edilmiştir. Son olarak Bayer gibsitininin derişik HCl (%37) ile çözdürülmesi ve çözücü buharlaştırma ile elde edilen AlCl_3 tuzunun 1200°C 'de kalsinasyonu ile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ elde edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen her bir alümina tozunun saflık derecesi analiz edilmiştir ve yukarıda bahsedilen yöntemler ile elde edilen alüminalar arasında saflık açısından farklılık gözlemlenmemiştir. Elde edilen saflık dereceleri ortalama %99.95 civarındadır. Elde edilen alümina tozları arasında ki farklılıklar daha çok morfoloji ve tane boyutları arasında olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bayer gibsit, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, hidrotermal sentez, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , kalsinasyon, yanma sentezi, yüksek saflık

ABSTRACT

Master of Science Thesis

Synthesis of High Purity Aluminium Hydroxide and Alumina from Bayer's Gibbsite and Aluminium Salts

Yasemen GÜLDOĞAN

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Advanced Technologies Program – Nanotechnology

Supervisor: Prof. Dr. Ender SUVACI
2014, 95 pages

In this study, high purity alumina was produced from Bayer's gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) and aluminum salts ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) via hydrothermal synthesis, combustion synthesis and precipitation from acid solution. From these different types of synthesis systems, different level of purity of alumina was aimed. Hydrothermal synthesis was performed at 200°C with both grinded Bayer's gibbsite and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, and as a result boehmite (AlOOH) was precipitated. Then, boehmite powder was calcined at 1250°C to obtain $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. At combustion synthesis; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, urea and citric acid were used to have a desired solution. Mixed solution was put into 550°C heated furnace and waited there approximately 20-30 min. to obtain alumina. After this step, obtained alumina was calcined at 1200°C and amorphous alumina change into crystallized and pure $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. At last, Bayer's gibbsite was dissolved in concentrated HCl (37%) acid and then AlCl_3 salt was obtained by evaporation from the solution. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was formed by calcination at 1200°C from the AlCl_3 salt. After these studies, all alumina powders' purity level was analyzed and there is no differences between purity level of these alumina powders. Purity level of these formed alumina powders was around 99.95%. Only difference has been monitored between these alumina powders was particle morphology and particle size.

Keywords: Bayer gibbsite, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, hydrothermal synthesis, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , calcination, combustion synthesis, high purity

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince ilgili projelerde bulunmamı sağlayarak disiplinli bir araştırma ortamında tecrübe kazanmamı sağlayan ve bu süreç boyunca desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ender Suvacı'ya teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca motive edici ve yol gösterici desteği, verdiği güven her zaman yanımda olmuştur.

Ayrıca çalışmalarına değerli görüş ve yardımları ile katkıda bulunan Prof. Dr. Yücel Şahin'e ve Doç. Dr. Emel Özel'e teşekkür ederim. Çalışmalarımı destekleyen, sanayi ortamında denemeler yapmamı sağlayan Eti Alüminyum A.Ş.'ye ve alümina ile ilgili kapsamlı projeler içersinde yer almamı sağlayan ve bu süreçte destek veren ENTEKNO End. Tek. ve Nano Malzemeler Ltd.'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarına başladığım dönemlerde laboratuvar ortamında sağladığı katkılardan ve arkadaşlığından dolayı Kahraman Keskinbora'ya teşekkür ederim. Yüksek lisansa programına kayıt olmama yardımcı olan ve neşeli arkadaşlığını esirgemeyen sevgili arkadaşım Eda Küçükoğlu'na teşekkür ederim. Bilimsel anlamdaki yaptığımız sohbetler ile, laboratuvar cihazlarını öğrenmem için gösterdikleri çabalar ile, zor ve stresli dönemlerdeki içten arkadaşlıkları ile her zaman yanımda olan Güneş Alp Yakaboylu ve Yasemin Çelik'e teşekkürü bir borç bilirim. Ofisteki içten arkadaşlıkları ve desteklerinden dolayı A. Murat Avcı ve Özcan Özmen'e teşekkür ederim. Stresli ve zor günlerde hep omuz omuza çalıştığım ve her konuda bilgi alışverişi yapabildiğim sevgili dostum Cem Açıksarı'ya teşekkür ederim. Ofiste gerçekleştirdiğimiz bilimsel tartışmalarımız ve beraber öğrendiklerimiz, laboratuvar çalışmalarımız, uzun süren hidrotermal sentezi çalışmalarımızdaki reaktör başı muhabbetlerimiz, BET ile gerçekleştirdiğimiz mücadelelerimiz hiç bir zaman unutulmayacak.

Son olarak bu süreç içerisinde beni sonsuz sabır ve anlayış ile destekleyen, yüksek lisans eğitimimin boyunca karşılaştığım zorlukları aşmamı sağlayan, aldığım her kararda arkamda duran sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. ALÜMİNYUM HİDROKSİT	4
2.1. Alüminyum Hidroksit-Alümina Faz Dönüşümleri.....	7
2.1.1 Gibsit-böhmit faz dönüşümü.....	10
2.1.2 Böhmit-ara faz alümina faz dönüşümü.....	10
2.1.3 Ara faz alümina-alfa alümina faz dönüşümü.....	10
2.2 Alümina (Al ₂ O ₃).....	10
2.2.1 Ergitilmiş alümina.....	11
2.2.2 Tabular alümina.....	11
2.2.3 Kalsine alümina.....	12
2.2.4 Aktif alümina.....	12
2.2.5 Yüksek saflıkta alümina.....	13
2.3 Yüksek Saflıkta Alümina ve Üretiminde Önemli Parametreler.....	16
2.4 Bayer Gibsitinin Saflaştırma Nedenleri.....	16
2.5 Seramik Toz Sentezleme Yöntemleri.....	19
2.5.1 Mekanik yöntemler.....	19
2.5.2 Kimyasal yöntemler.....	21
2.5.2.1 Katı hal reaksiyonları.....	22
2.5.3 Hidrotermal sentez.....	29
2.5.3.1 Hidrotermal sentez ile alüminyum hidroksit ve alümina sentezi.....	33
2.5.4 Asit ile çözdürme-çöktürme.....	36

2.5.5 Yanma sentezi.....	37
--------------------------	----

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
3.1 Bayer Gibsitiinin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	40
3.2 Öğütme Çalışmaları.....	42
3.3 Yıkama Çalışmaları.....	43
3.4 Hidrotermal Sentez Çalışmaları.....	43
3.4.1 A serisi hidrotermal sentez çalışmaları.....	47
3.4.2 B serisi hidrotermal sentez çalışmaları.....	49
3.4.3 A ve B serisi hidrotermal sentez ürünlerinin kalsinasyon çalışmaları.....	51
3.5 Alüminyum Tuzu ile Hidrotermal Sentez.....	52
3.6 Asit ile Çözdürme-Çöktürme çalışmaları.....	53
3.7 Yanma Sentezi Çalışmaları.....	55
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	58
4.1 Bayer Gibsitiinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	58
4.2 Öğütme Çalışmaları Sonuçları.....	60
4.3 Yıkama Çalışmaları.....	62
4.4 Gibsit → Alfa Alümina Kalsinasyon Çalışmaları.....	64
4.5 Hidrotermal Sentez Çalışmaları Sonuçları.....	69
4.5.1 Bayer gibsitinden gerçekleştirilen çalışmalar.....	69
4.5.2 Alüminyum nitrat tuzundan gerçekleştirilen çalışmalar.....	78
4.6 Asit ile çözdürme-çöktürme çalışmaları sonuçları.....	79
4.7 Yanma Sentezi Sonuçları.....	83
5. SONUÇ	88
6. REFERANSLAR	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

1. Projede amaca ulaşabilmek için izlenen yollar.....	2
2. Alüminyum hidroksit sınıflandırması.....	4
3. Gibsitin kristal yapısı.....	6
4. Gibsit aglomere tanesinin SEM görüntüsü.....	6
5. Gibsit çözünürlük-pH diyagramı.....	6
6. Gibsitten alfa alüminaya faz dönüşüm yolları.....	7
7. Böhmite kristal yapısı (Ortorombik).....	8
8. Gama alümina kristal yapısı.....	9
9. Alfa alümina kristal yapısı.....	9
10. Aktif alüminanın havadaki nem ile etkileşimi.....	13
11. Sıcaklığa bağlı olarak yüzey alanı ve yoğunluk değişim.....	13
12. Yüksek saflıkta alümina tüketim talep miktarları ve üretim büyüme yüzdeleri.....	15
13. Bayer prosesi.....	17
14. Öğütme çeşitleri ve tane boyut aralıkları.....	20
15. Bilyalı değirmen sistemi.....	21
16. Kuru ve yaş öğütme karşılaştırılması.....	21
17. Gibsit dekompozisyon reaksiyonu.....	22
18. İki farklı tozun katı hal reaksiyonu ile yeni faz oluşturması.....	23
19. Çözünürlük-sıcaklık ilişkisi.....	25
20. Gibbs serbest enerji değişimi – çekirdek yarı çapının çekirdeklenmeye etkisi.....	26
21. Yüzey reaksiyonu kontrollü büyüme.....	27
22. La Mer diyagramı.....	28
23. Farklı pH-hidrotermal sentez çalışmaları, a)pH=6, b)pH=6, c)pH=8, d)pH=10.....	31
24. Suyun sıcaklık ve basınç grafiği.....	32
25. Alüminyum hidroksit basınç-sıcaklık diyagramı.....	33
26. Çözelti içerisindeki kristalin şematik büyüme gösterimi, a) çözünmüş molekülün hareketi, b)her bir dönüşüme karşılık gelen enerji değişimi.....	35

27. Yanma sentezi.....	37
28. Yanma sentezi ile elde edilen tozların SEM görüntüleri.....	38
29. A serisi hidrotermal sentez çalışmaları akış şeması.....	45
30. B serisi hidrotermal sentez çalışmaları akış şeması.....	46
31. Yıkama, öğütme ve hidrotermal sentez aşamaları gösterimi.....	50
32. Gibsit → Alfa alümina kalsinasyon sırasında faz dönüşümünü gösteren XRD grafiği.....	52
33. AlCl ₃ çözeltisinin görüntüsü.....	54
34. AlCl ₃ .6H ₂ O'nun kalsinasyon rejimi.....	55
35. Yanma sentezi süreç akış şeması.....	56
36. Yanma sentezi fırın rejimi.....	57
37. Başlangıç tozu (gibsit) tane boyut dağılımı, d ₅₀ :58µm.....	58
38. Başlangıç tozu (gibsit) SEM görüntüsü.....	59
39. Başlangıç tozu (gibsit) XRD grafiği.....	60
40. Bilya-toz oranına göre tane boyut değişimi.....	62
41. Yıkama ve öğütmenin sodyum safsızlığı üzerinde etkisi.....	62
42. Gibsitten Alfa alümina'ya faz dönüşüm sırası.....	64
43. Al(OH) ₃ numunesinin TG-DTA grafiği.....	65
44. Kalsinasyon sonucu oluşan gibsit, böhmit ve alfa alümina XRD grafiği.....	66
45. Böhmit (AlOOH) XRD grafiği (LCPDS: 00-021-1307).....	67
46. Ara faz alümina XRD grafiği.....	68
47. Alfa alümina XRD grafiği.....	68
48. Gibsit (1A) ve böhmit (2A) XRD grafik karşılaştırılması.....	71
49. 1B, 2B ve 3B (böhmit) tozlarının XRD grafik karşılaştırılması.....	72
50. Sırasıyla 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 1B, 2B, 3B tozlarının SEM görüntüleri.....	74
51. 2B böhmit ve Solvay böhmit numunesi TEM görüntüsü.....	77
52. ANHS-1, ANHS-2 ve ANHS-3 çalışmaları ile elde edilen böhmit tozu XRD grafiği (JCPDS: 00-021-1307).....	78
53. AlCl ₃ tuzunun XRD analiz sonucu.....	80
54. AlCl ₃ tuzunun 1200°C'de kalsinasyonu sonucu elde edilen Al ₂ O ₃ XRD grafiği.....	80
55. AlCl ₃ 'den elde edilen Al ₂ O ₃ tozunun SEM görüntüsü.....	82

56. CS alışmaları ile kalsinasyon sonucu elde edilen tozların XRD grafiği.....	83
57. Yanma sentezi-kalsinasyon sonrası elde edilen tozların miktarları.....	85
58. Yanma sentezi alışmaları SEM görüntüleri.....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

1. Alüminyum hidroksit kristal yapıları.....	5
2. Yüksek saflıkta ve kalsine alümina ekonomik karşılaştırılması.....	14
3. Yüksek saflıkta alümina üreten firmalar ve üretim rakamları.....	16
4. Kimyasal yöntemler.....	21
5. İdeal toz özellikleri.....	29
6. Hidrotermal sentez ve diğer yöntemlerin karşılaştırılması.....	31
7. Asit ile çözdürme-çöktürme çalışması sonuçları.....	37
8. Yanma sentezinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	39
9. A serisi hidrotermal çalışmalar.....	48
10. A serisi yıkama çalışmaları.....	49
11. B serisi yıkama çalışmaları.....	51
12. Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O ile gerçekleştirilen hidrotermal sentez çalışmaları, ANHS: Alüminyum nitrat hidrotermal sentez.....	53
13. HCl asit ile gibsit çözdürme çalışmaları.....	54
14. Yanma sentezi deneysel çalışmalar, CS : Yanma sentezi.....	56
15. Başlangıç tozu Al(OH) ₃ XRF sonucu.....	59
16. Öğütme süreci gibsit besleme miktarı, süre ve bilya boyutu.....	61
17. Atritör değirmen ile öğütme sürecinin parametreleri.....	61
18. Gibsit tozu yıkama çalışmaları.....	63
19. Sentez öncesi gibsit yıkama çalışmaları XRF sonuçları (SS:sıcak su, Etoh: Etanol).....	63
20. Kalsine tozların XRF analiz sonuçları.....	69
21. A serisi hidrotermal sentez çalışmaları ile elde edilen fazlar.....	70
22. A serisi hidrotermal sentez çalışmaları ile elde edilen fazlar.....	71
23. A ve B serisi hidrotermal sentez çalışmalarının XRF sonuçları.....	72
24. A ve B serisi tozlarının kalsinasyon sonrası XRF sonuçları.....	73
25. Alüminyum nitrat tuzundan gerçekleştirilen çalışmalar ve fazları.....	78
26. ANHS çalışmaları XRF analiz sonuçları.....	79
27. AlCl ₃ 'den elde edilen α-Al ₂ O ₃ ve başlangıç Al(OH) ₃ tozunun XRF sonuçları.....	81
28. CS çalışmaları XRF analiz sonuçları.....	84

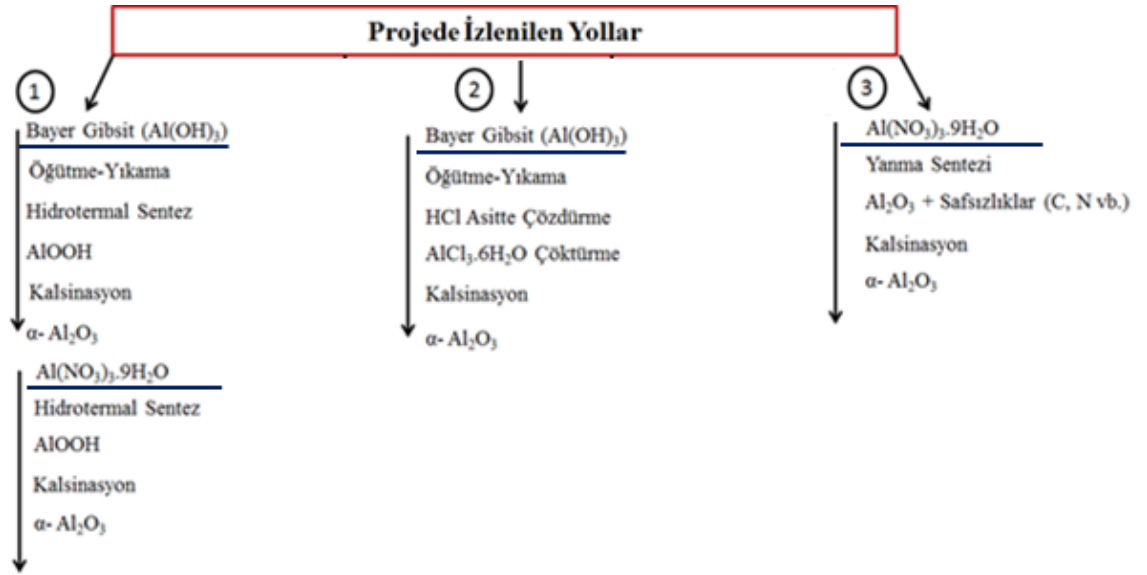
1. GİRİŞ

İleri teknoloji seramik tozları günümüzde bir çok alanda temel hammadde ya da kompozit malzemelerde ikincil madde olarak yüksek miktarda kullanılmaktadır. Bu inorganik oksitlere, magnezyum oksit (MgO), çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO₂), alüminyum oksit (Al₂O₃) vb. örnek olarak verilebilir. Bu tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri nihai kullanım alanlarını belirlemektedir. Bu yüzden son yıllarda inorganik tozların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrol edilerek istenilen amaca yönelik üretilmesi konusunda pek çok çalışma mevcuttur. Bu kapsamda nano boyutta ya da mikron altı boyutlarda ve yüksek saflıkta toz üretimi önemli bir konu haline gelmiştir. Bunun yanında, morfoloji kontrolü, homojen tane boyut dağılımı gibi konular da üzerinde sıkça çalışılan konulardır.

Tüm bu inorganik oksitlerden çok yönlü özelliklere sahip ileri teknoloji seramik tozu olan alümina (Al₂O₃), Bayer prosesi ile boksit mineralinden üretilmektedir ve bu üretilen alümina tozlarının büyük bir bölümü metalurjik alümina olarak üretilip, elektroliz yöntemi ile alüminyum metali üretmek için kullanılmaktadır. Alümina ve alüminyum hidroksit metal sektörü harici birçok alanda da kullanılmaktadır. Bu malzemenin kullanım alanının geniş olmasının en büyük sebepleri; alüminanın yüksek ergime sıcaklığı (2054°C), yüksek sertliği, aşınmaya karşı direnci, kimyasal korozyona karşı kararlılığı ve dayanıklılığı, seramik malzemelere göre yüksek ısı iletkenliği (20W/m.K), elektriksel olarak yalıtkanlık gibi özellikleridir. Alümina'nın α ve γ fazları ve gipsit (Al(OH)₃), böhmite (AlOOH) gibi alüminyum hidroksit fazları; elektroseramikler, biyoseramikler, refrakter tuğlalar, katalizör taşıyıcılar, kesici uçlar, aşındırıcı aletler, kozmetik, yanma geciktirici, pigment, ilaç sektörü ve aşınma direnci yüksek seramikler gibi birçok alanda kullanılmaktadır [1,2]. Kullanım alanlarında alüminanın ve alüminyum hidroksitin safsızlık içeriği, kristal yapısı, tane boyutu ve yüzey alanı gibi karakteristik özellikleri önemli parametrelerdir. Bu parametreler kontrol edilerek ileri teknoloji seramik alanlarında kullanılmak üzere nitelikli alümina ve alüminyum hidroksit tozları üretilmektedir.

Hem alümina ve alüminyum hidroksitin kullanım alanlarının genişliği hem de son zamanlarda ileri teknoloji kullanımlarda yüksek saflığın önemi göz önünde bulundurularak projemizde, Bayer prosesi ile üretilen gipsitten ve/veya alüminyum

tuzlarından ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 vb.) üretilen alüminyum hidroksit ve alümina tozlarının Na_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 vb. safsızlıklarının giderilmesi ya da en aza indirilmesi öncelikli amaç olarak belirlenmiştir. Yüksek saflık, kontrollü tane boyut, kontrollü kristal yapıya ve istenilen faza sahip seramik toz üretimi hidrotermal sentez, derişik asit ile çözdürme-çöktürme, homojen çöktürme, yanma sentezi gibi yöntemler ile sağlanabilmektedir. Yüksek saflıkta alümina, inorganik alüminyum tuzlarından, alüminyum alkoksitlerden ekstra süreçler eklenmeden (yıkama, liçleme vb.) üretilebilmektedir. Fakat, Bayer prosesi ile çöktürülmüş $\text{Al}(\text{OH})_3$ tozu, elde edilme aşamasında kostik soda (NaOH) ile muamele edildiğinden dolayı yüksek safsızlık (Na_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 vb.) içermektedir ve ekstra bir proses olmadan Bayer gibsitinden yüksek saflıkta alümina sentezlenmesi mümkün olmamaktadır. Bu amaç ile projemizde izlenmesi planlanan 3 farklı yol Şekil 1’de sunulmaktadır.



Şekil 1. Projede amaca ulaşmak için izlenilen yollar

Projenin ilk aşamasında yüksek saflıkta alümina sentezlemek için, Bayer prosesi ile çöktürülmüş gibsitinden yüksek saflıkta alümina elde edilmesine çalışılmıştır ve hidrotermal sentez yöntemine ek olarak safsızlığı gidermek amaçlı, prosesler ilave edilmiştir. Bu prosesler; yıkama ve öğütme olarak belirtilebilir. Bayer gibsite ülkemizde Eti Alüminyum A.Ş tarafından üretilmektedir ve temini mümkündür. Projenin ilk bölümünde yapılan çalışmalar ile Bayer gibsitinden yüksek saflıkta alümina üretimi için gerekli temel bilgi oluşturulmuştur.

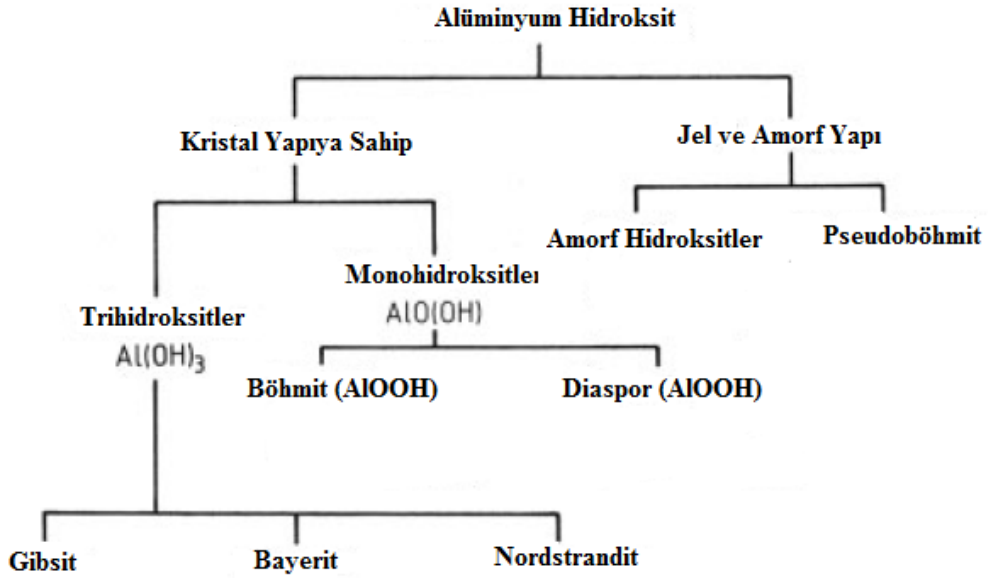
Projenin ikinci aşamasında ise Bayer gibsitinin HCl asit vb. kuvvetli asitler ile çözdürülerek alüminyum tuzu olarak çöktürülmesi ve bu tuzdan yüksek saflıkta alümina elde edilmeye çalışılmasına ek olarak ticari alüminyum tuzundan ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) hidrotermal sentez ve yanma sentezi çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

Projeyi oluşturan bu üç farklı çalışmanın sonunda laboratuvar koşullarında saflık olarak elde edilen sonuçlar sentez yöntemlerine göre karşılaştırılmıştır. Elde edilen ve kütlece yüzde olarak hesaplanan saflık derecesi açısından sentez yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları tartışılmıştır. Ayrıca, sentez yöntemlerinin sanayi ortamında uygulanabilirliği ve ekonomik boyutları da, bilimsel özelliklerine ek olarak irdelenmiştir.

2. ALÜMİNYUM HİDROKSİT

Alüminyum hidroksit, alüminanın dehidrasyona uğramadan önceki hali olarak belirtilebilir. Sahip oldukları hidroksit yapılarına göre sınıflandırılan alüminyum hidroksitlerden, belirli kristal yapıya sahip trihidroksitler ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Gibsit, Bayerit ve Nordstrandit; monohidroksitler ise ($\text{AlO}(\text{OH})$), Böhmit ve Diaspor olarak belirtilebilir. Belirli bir kristal yapıya sahip olmayan alüminyum hidroksit fazları da literatürde yer almaktadır [1, 3].

Doğada bol miktarda bulunan alüminyum hidroksit formları *gibsit*, *böhmit* ve *diaspor* yapılarıdır. Bayerit ise gibsit ile aynı yapıya sahiptir. Alüminyum hidroksitlerin sınıflandırılmış çeşitleri Şekil 2’de incelenebilir. Alüminyum hidroksit kristal yapıları için ayrıntılar ise Tablo 1’de verilmiştir.



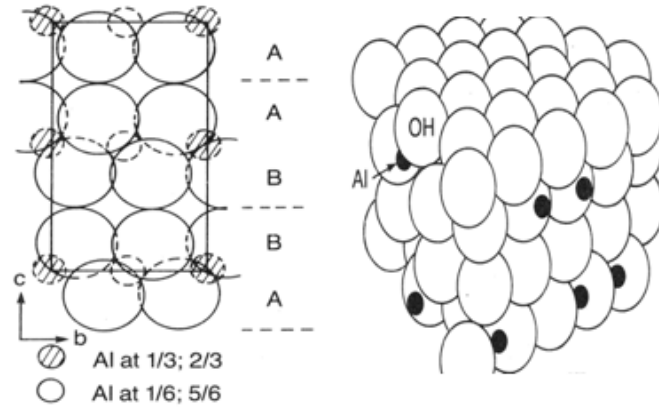
Şekil 2. Alüminyum hidroksit sınıflandırması [1]

Tablo 1. Alüminyum hidroksit kristal yapıları [1, 4].

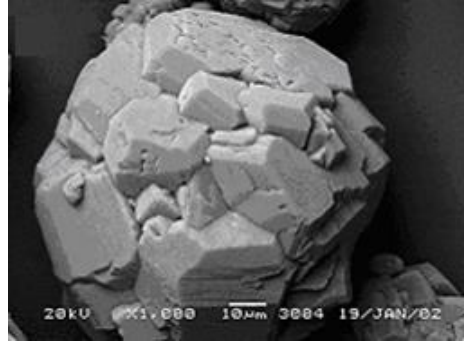
Faz	Formül	Kristal Sistem	Birim Hücre Molekül	Birim Hücre Parametreleri (Å)		
				a	b	c
Gibsit	Al(OH) ₃	Monoklinik	4	8.680	5.070	9.720
Bayemit	Al(OH) ₃	Monoklinik	2	5.060	8.670	9.730
Nordstrandit	Al(OH) ₃	Triklinik	4	8.750	5.070	10.240
Böhmit	AlOOH	Ortorombik	2	2.868	12.227	3.700

Projemizde genel olarak Bayer prosesi ile üretilen alüminyum hidroksit ve alümina üzerinde çalışıldığı için, bu süreçten elde edilen alüminyum hidroksit çeşitleri üzerinde durulacaktır. Ülkemizde Bayer prosesi ile boksitten üretilen alüminyum hidroksit çeşiti *gibsit*dir.

Bayer prosesi ile çöktürülen gibsit partikülleri genelde tabular ve prizmatik kristaller olarak elde edilir. Ayrıca, çöktürme esnasında gibsit kristaline sodyum ve potasyum gibi iyonlar girişim yapabilir ve kristal yapı oluşumunu etkileyebilirler [5]. Gibsit yapısı çift OH tabakasına ve bu tabakanın oktahedral boşluklarının 2/3'ünün Al iyonları ile doldurulması ile oluşmuştur. OH iyonlarının dizilimi AB-BA-AB-BA şeklinde oluşmaktadır. Gibsitin kristal yapısı Şekil 3'de sunulmaktadır. Bayer prosesi ile çöktürülen gibsit partikülleri aglomereler halinde elde edilir. Prizma ve tabular yapıların aglomerasyonu sonucu oluşan gibsit tanesinin SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüsü Şekil 4'te gösterilmektedir.

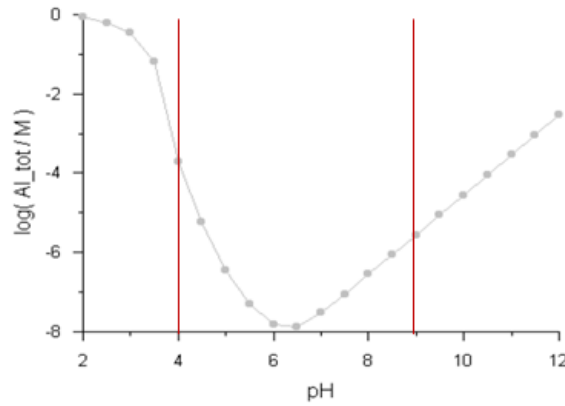


Şekil 3. Gibsitin kristal yapısı [1].



Şekil 4. Gibsit aglomere tanesinin SEM görüntüsü [2].

Gibsit, %65.4 alümina, %34.6 su molekülü içermektedir. Derişik asit ve baz ortamında çözdürülebilir. Fakat, pH 4 -9 değerleri arasında çözünme değeri sıfıra yakındır [1, 2]. pH-çözünme diyagramı Şekil 5'te incelenebilir.

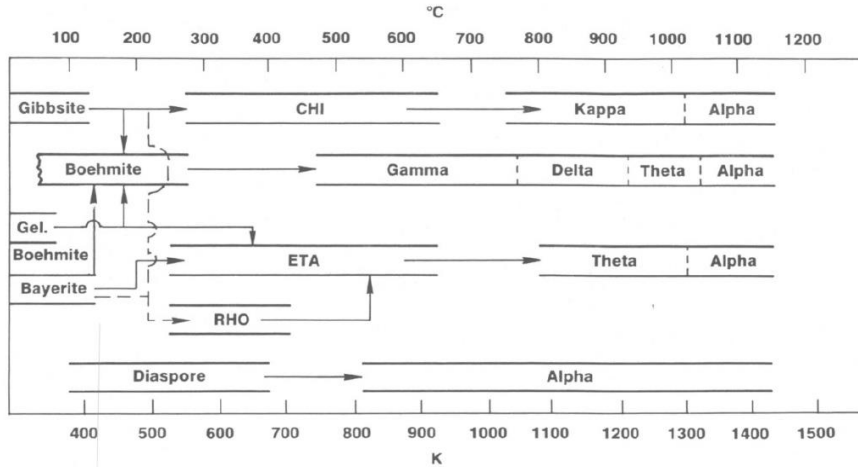


Şekil 5. Gibsit çözünürlük - pH diyagramı [1, 2].

Projenin bir bölümünde Bayer gibsitinin saflaştırılması yolu ile yüksek saflıkta alüminyum hidroksit ve alümina üretimi amaç edinildiği için, gibsitin içerdiği safsızlıkların çeşitleri, gibsitin çözünürlük özellikleri, faz dönüşüm sıcaklıkları, süresi ve faz dönüşümünde oluşan fazların sıralaması gibi özelliklerinin belirlenmesi önem kazanmıştır ve üzerinde çalışılmıştır.

2.1 Alüminyum Hidroksit - Alümina Faz Dönüşümleri

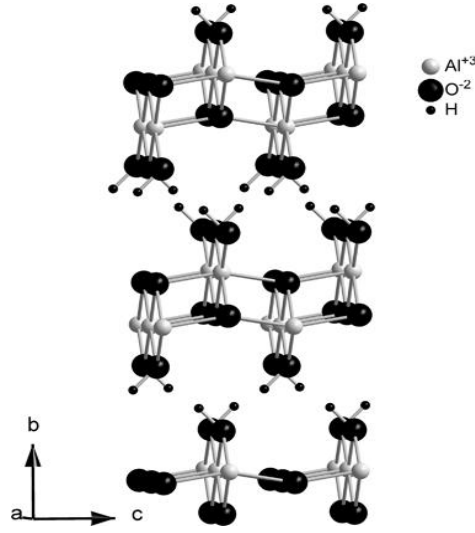
Alüminyum hidroksit kararlı fazı olan gibsitten, alüminanın (Al_2O_3) termodinamik açıdan kararlı fazı olan $\alpha-Al_2O_3$ 'ya geçiş gibsitin dehidrasyonu ile gerçekleşmektedir. Dehidrasyon süreci $Al(OH)_3$ 'ün su moleküllerini kaybederek alüminaya dönüşmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu süreçte gibsit farklı yollar izleyerek kararlı alfa alümina fazına geçiş yapabilmektedir [1, 2, 6]. Gibsitten alfa alüminaya faz dönüşümü sırasında izleyebileceği yollar Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Gibsitten alfa alüminaya faz dönüşüm yolları [1].

Şekil 6'da verilen faz dönüşümlerini ayrıntılı olarak incelersek, gibsit-böhmit dönüşümünün gerçekleştiğini ve daha sonra da farklı yollar izleyerek ara faz alüminalara dönüşerek son olarak ta alfa alüminaya dönüştüğünü söyleyebiliriz.

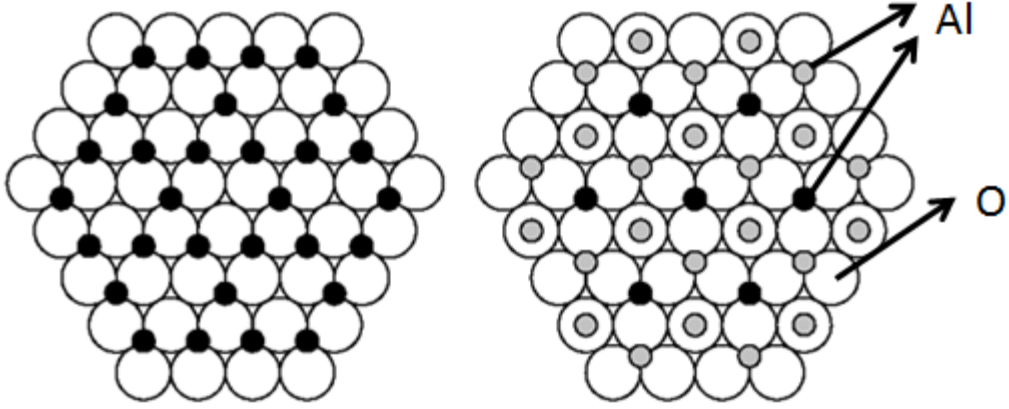
Böhmit ($AlOOH$), %85 alümina, %15 su molekülü içermektedir. Gibsit tozundan kalsinasyon sistemi ile dehidrasyona uğratarak böhmit tozu üretilmektedir. Gibsitten dehidrasyon ile böhmite dönüşen yapı monoklinik yapıdan ortorombik yapıya dönüşmektedir [1, 7]. Böhmit kristal yapısı Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Böhmit kristal yapısı (Ortorombik) [1].

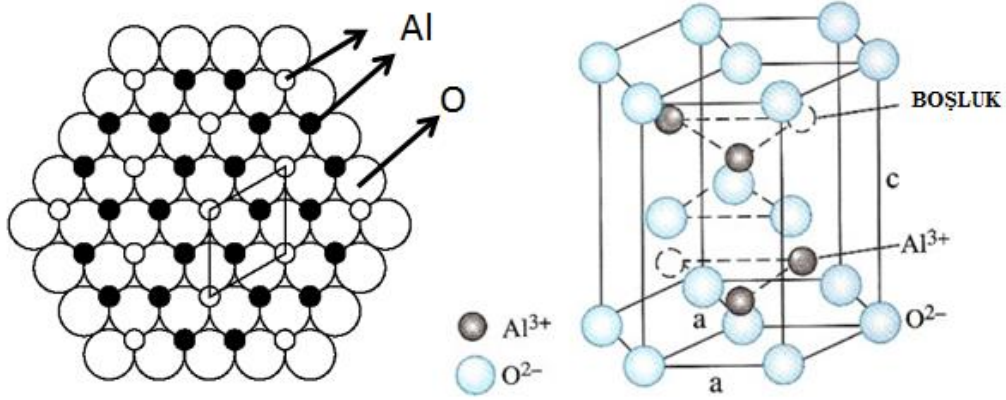
Ara faz alüminalar, böhmit fazının dehidrasyona uğraması ile elde edilen ve termodinamik açıdan kararlı olmayan alümina reaktif alümina fazlarıdır. Bu ara fazlara γ , κ , δ , χ , θ vb. örnek olarak verilebilir. Reaktif alüminalar, yüzey alan değerinin yüksekliğinden ve bu yüzden yüzey alanının aktifliğinden dolayı bu isimi almıştır. Literatürde üzerinde çalışmaların yoğun olduğu ara faz γ - Al_2O_3 olarak belirtilebilir. Gama alümina genellikle rafinasyon süreçlerinde katalizör ya da desikant olarak kullanımı ile gündemdedir [2].

Gama alümina yapısında %52,9 alüminyum, %47,1 oksijen içerir. Kristal yapısı FCC (yüzey merkezli kübik) ve oksijen atomlarının ABCABC dizilimi ile alüminyum atomlarının oktahedral ve tetrahedral boşlukları doldurması ile oluşur. Gama alümina kristal yapısı Şekil 8’de incelenebilir. Şekil 8’de verilen siyah renkli Al atomları oktahedral boşlukların 2/3’ünü doldurmaktadır ve gri Al atomlar da tetrahedral boşluklarda oturmaktadır [8].



Şekil 8. Gama alümina kristal yapısı [8].

Nihai olarak ulaşılan *alfa alümina* fazı, alüminanın termodinamik olarak her sıcaklıkta kararlı olan tek fazıdır. Mineral adı “*Korund*” olarak geçmektedir. Alfa alümina trigonal kristal yapısından hegzagonal sıkı paket yapıya sahiptir. Şekil 9’da alfa alümina kristal yapısı incelenebilir.



Şekil 9. Alfa alümina kristal yapısı [1, 8].

Gibbsitten başlayarak alfa alüminaya kadar değişik faz oluşumlarının gerçekleştiği faz dönüşüm sürecinde oluşan her bir fazın kendine özgü kristal yapısı ve buna bağlı olarak değişen özellikleri vardır. Her bir alümina fazı ve alüminyum hidroksit fazı daha öncede bahsedildiği üzere farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere ve buna bağlı olarak farklı kullanım alanlarına sahiptirler. İsteddiğimiz özelliklerde ve fazda alümina tozu üretebilmemiz için faz dönüşüm

sırasında gerçekleşen reaksiyonları ve bu reaksiyonların gerçekleştiği koşulları belirlememiz gerekmektedir.

2.1.1 Gibsit-böhmit faz dönüşümü

Gibsit fazı dehidrasyona uğrayarak 3 molekül sulu yapısından ~1 molekül sulu yapıya geçer. Her bir hammadde için (farklı gibsit tozları için) gibsit-böhmit faz dönüşüm sıcaklığı, çok büyük olmasada farklılıklar göstermektedir. Bu yüzden faz dönüşümü çalışmalarından önce gibsit tozunun TG-DTA (termal analiz) gerçekleştirilerek dönüşüm için gerekli sıcaklık belirlenmelidir.



2.1.2 Böhmit – ara faz alümina faz dönüşümü

Böhmit fazı dehidrasyona uğrayarak sahip olduğu ~1 molekül suyu kaybederek ara faz alümina (kararsız geçiş fazı) yapısına geçer. Faz dönüşümü sırasında kristal yapı ortorombik yapıdan yüzey merkezli kübik yapıya geçmektedir. Bu dönüşüm ile tozun yüzey alanında artış ve dolayısıyla aktifliğinde büyük değişim yaşanmaktadır [9].



2.1.3 Ara faz alümina – alfa alümina faz dönüşümü

Termodinamik açıdan kararsız ara faz alümina 1000°C <T<1300°C sıcaklıkta kalsine edildiğinde termodinamik açıdan kararlı faz olan alfa alüminaya dönüşmektedir. Dönüşüm sırasında alüminanın yoğunluğu $d_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} : 3.56 \text{ g/cm}^3$ değerinden $d_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} : 3.98 \text{ g/cm}^3$ değerine yükselmektedir [1, 10].

2.2 Alümina (Al₂O₃)

Kimyasal ve ısıl kararlılığı, mekanik özellikleri, ısıl ve elektriksel yalıtkanlığı ve bol miktarda üretim kolaylığı alüminayı mühendislik uygulamaları için önemli

bir malzeme haline getirmiştir. Alümina (Al_2O_3) doğada da bulunabilen ve korund olarak adlandırılan bir mineraldir. Alümina amfoterik bir malzemedir ve γ , κ , χ , δ - Al_2O_3 gibi geçiş fazları ve α - Al_2O_3 kararlı fazı bulunmaktadır. Alümina, dünyanın en çok kullanılan oksit malzemeleri arasındadır. Boksit cevherinden Bayer prosesi ile üretilen alüminanın yaklaşık % 93'ü alüminyum metali eldesinde, geriye kalan kısmı ise özel alümina kimyasalları ve kalsine alümina üretiminde kullanılmaktadır [3, 11].

Alümina tozundan kullanım alanlarına göre farklı özellikler beklenmektedir. Bu özelliklere göre farklı fazlarda (γ , κ , χ , δ , α - Al_2O_3), farklı özelliklerde alümina tozları üretilmektedir. Bunlar, ergitilmiş alümina, tabular alümina, kalsine alümina, aktif alümina, yüksek saflıkta alümina vb. alümina çeşitleridir. Her bir alümina çeşiti üretim parametrelerinin farklılığından dolayı farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmaktadır [1-3].

2.2.1 Ergitilmiş Alümina

Ergitilmiş alümina, yüksek sıcaklık fırınlarında kalsine alüminanın ergitilmesi ile elde edilmektedir. Bu süreçte, elektrik ark ocakları kullanılmaktadır. Elektrik ark ocaklarında, dikey durumda bulunan karbon elektrotlar arası akım verilerek ısı üretilmesi ve pota içindeki alüminanın erimesini sağlamaktadır. Bir seferde 3-20 ton aralığında alümina ergitilebilmektedir. Ergitilerek üretilen alümina, yüksek yoğunluğa dolayısıyla düşük poroziteye, düşük geçirgenliğe ve yüksek refrakter özelliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı, refrakter sanayisinde ve aşındırıcı olarak kullanılmaktadır [12].

2.2.2 Tabular alümina

Tabular alümina, tekrardan kristallendirilmiş ya da sinterlenmiş alfa alüminadan oluşmaktadır. Tabular alümina ismini, tanelerinin morfolojisinin 50-500 μ m boyutları arasında düz plaka şekline sahip olmasından almaktadır. İstenilen şekile peletleme, presleme ile ulaşıldıktan sonra bu şekillerin sinterlenmesi (1750-1800°C) ile tabular alümina üretilmektedir. Sonuç olarak direkt bu haliyle kullanıldığı gibi elde edilen büyük parçaların kırılması ve daha düşük boyutlara indirilmesi ile elde edilen küçük taneler şeklinde de kullanılabilir [1, 13].

Sinterlendikten sonra tabular alümina yüksek saflığa (>99.8%), düşük poroziteye, yüksek yoğunluğa ($d > 3.55 \text{ g/cm}^3$), yüksek sertlik değerine ve mekanik dayanıma, düşük geçirgenliğe, yüksek aşınma direncine, yüksek kimyasal dayanıma ve yüksek refrakter özelliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı, katalizör altığı olarak kullanıldığı gibi yoğun olarak refrakter sanayisinden kullanılmaktadır.

2.2.3 Kalsine Alümina

Kalsine alüminalar, Na_2O içeriklerine ve toplam safsızlık içeriklerine göre ikiye ayrılmaktadır. Normal sodyum içerikli ve düşük sodyum içeren alüminalar Bayer prosesi ile üretilen alüminyum hidroksitin kalsine edilmesi ile üretilmektedir. Bayer prosesi sonucu kalsine edilerek elde edilen alüminaların soda ve diğer safsızlık içerikleri başlangıç hammaddesi olan boksitin içeriğine ve sürecin parametrelerine göre değişiklik göstermektedir. Kalsinasyon süreci genel olarak döner fırında gerçekleştirilmektedir. Dünyada kalsinasyon ile alümina üretimi yılda yaklaşık 35 milyon tona ulaşmaktadır [2, 14].

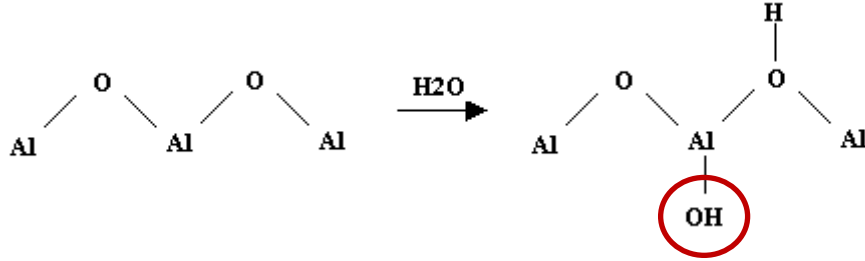
Sodyum içeriği %0,1'den yüksek olan kalsine alüminaya normal sodalı, %0,1'den düşük olan alüminaya ise düşük sodalı alümina denilmektedir. Kalsine alüminalar, aşındırıcılarda, düşük sodalı olan kalsine alüminalar elektronik ve mekanik kullanım alanlarından, camlarda, beyaz eşyalarda ve refrakter malzemeler gibi alanlarda geniş kullanım hacmine sahiptir. Ayrıca kalsine alüminaların büyük bir bölümü elektroliz sisteminde alüminyum metali üretmek için kullanılmaktadır [2, 15].

2.2.4 Aktif Alümina

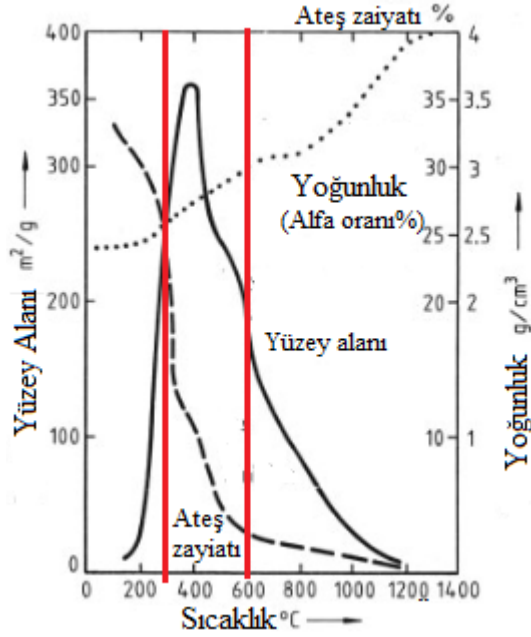
Aktif alüminalar alüminyum hidroksitin dehidrasyonu ile elde edilmektedir. Aktif alümina, ara faz alümina olarak ta adlandırılmaktadır. Bu anlamda dehidrasyon süreci, alfa kararlı fazı elde edilmeden ara faz alümina bölgesinde kesilerek kapp, gama gibi ara faz alüminalar elde edilmektedir.

Aktif alüminanın yüzey alanı diğer alüminalara ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tabular alümina vb.) göre daha yüksek değere sahiptir. Yüzey alanının yüksekliğinden ve buradan da yüzeyin aktifliğinden dolayı havadaki nem ile etkileşime girerek nemi tutma

özelliğine sahiptir [1, 2, 16]. Etkileşim Şekil 10’da incelenebilir. Sıcaklığa bağlı olarak gibsitten oluşan aktif alüminanın oluştuğu bölgelerde yüzey alanı değişimi Şekil 11’de incelenebilir.



Şekil 10. Aktif alüminanın havadaki nem ile etkileşimi [1].



Şekil 11. Sıcaklığa bağlı olarak yüzey alanı ve yoğunluk değişimi [1].

Havadaki su molekülünden gelen OH^- iyonu Al^{+3} iyonu ile etkileşime girerek aktif alüminanın yüzeyine bağlanmaktadır. Bu özelliğinden dolayı aktif alüminalar desikant olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek yüzey alanı ve yüksek aktiflik özelliğinden dolayı aktif alüminalar katalizör olarak ta kullanılmaktadır.

2.2.5 Yüksek Safılıkta Alümina

Yüksek safılıkta alümina, günümüz teknolojisinde bir çok alanda kullanılan ileri teknoloji inorganik oksittir. Safılık derecesi 99.95-99.99% Al_2O_3 seviyesinde olan alümina tozları için yüksek safılıkta ya da özel alüminalar olarak adlandırılmaktadır. Bu safılık seviyesini yakalamak için genelde çalışmalar alüminyum tuzlarından ($Al(NO_3)_3$, $AlCl_3$ vb.) yüksek safılıkta alümina üretimi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bayer prosesi ile üretilmiş gibsit tozundan başlanarak gerçekleştirilen çalışmalarda safsızlıkların giderilmesi için ekstra çalışmaların yapılması gerekmektedir. Bayer gibsitinden üretilen alüminalarda bulunabilecek başlıca safsızlıklar;

- **Sodyum**; Bayer ile üretilen alümina tozunda yaklaşık 3000 ppm seviyesinde sodyum, proses sırasında alümina tozu kristal yapısına ya da tanelerde oluşan topaklar arasına girmektedir [3].

- **Demir**; Bayer prosesinin hammaddesi olan boksit mineralinin içerdiği demir, gibsit çöktürme aşamasında çekirdek görevi görerek $Al(OH)_3$ tanelerinin demir üzerine çökmesine neden olmaktadır ve gibsitten kalsinasyon ile üretilen alümina tozununda demir içermesine neden olmaktadır. Bayer süreci ile üretilen alümina yaklaşık 200 ppm seviyesinde demir içermektedir.

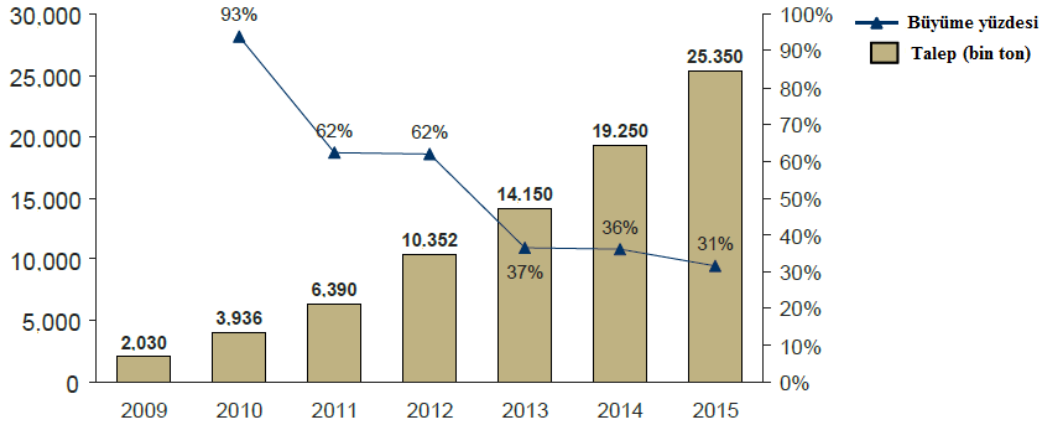
- **Silisyum**; boksit mineralinden alümina üretim sürecinde mineralde bulunan kilden alüminaya geçen safsızlıklardan biridir. Bayer prosesinde silis giderilmesi için basamaklar vardır fakat hiçbir zaman %100 silisyum giderilmesi gerçekleştirilemez. Silisyum, genel olarak 100 ppm seviyesinde alümina içerisinde bulunmaktadır [17].

Sonuç olarak, yüksek safılıkta alümina üretilebilmesi için yukarıda belirtilen safsızlıkların minimum seviyeye indirilmesi gerekmektedir. Bunun için çok titiz çalışarak, üretim sürecinin kontrollü gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Yüksek safılıkta üretilen alümina, diğer alümina çeşitlerine göre daha ileri teknoloji ürünler için kullanılmaktadır ve ekonomik olarak ta değeri diğer alüminalara göre yüksektir. Tablo 2’de yüksek safılıkta alümina ve normal alüminanın ekonomik değeri arasındaki fark incelenebilir.

Tablo 2. Yüksek saflıkta ve kalsine alümina ekonomik karşılaştırması [18, 19].

Özellikler	Yüksek Saflıkta Alümina	Kalsine Alümina
Al ₂ O ₃ %	99.95-99.99	99.95>
ABD Dolar/ton	30000	1052

Tablo 2’de görüleceği üzere ülkemizde üretilen kalsine metalurjik alümina ile Orbite firmasında üretilen yüksek saflıkta alüminanın fiyatları arasında çok büyük bir fark bulunmaktadır. Kalsine alüminanın içerdiği sodyum, silisyum ve demir gibi safsızlıklardan dolayı kimyasal ve fiziksel özellikleri yüksek teknoloji için beklenen seviyeye çıkamamaktadır ve bu yüzden ekonomik olarak değeri düşüktür. Ülkemizde yüksek saflıkta alümina üretimi yapılmadığı için ihtiyaç durumunda yurt dışından ithalatına mecbur kalınmaktadır. Ülkemizde üretimi mevcut olmayan yüksek saflıkta alüminaya ihtiyaç ise gelişen teknoloji ile birlikte gün geçtikçe artış göstermektedir. Şekil 12’de senelere göre yüzde olarak yüksek saflıkta alümina üretim büyüme yüzdesi ve talep artışları *Orbite* firmasının 2012’de genel olarak gerçekleştirdiği araştırmalar referans alınarak verilmiştir.



Şekil 12. Yüksek saflıkta alümina tüketim talep miktarları ve üretim büyüme yüzdeleri [18].

Şekil 12’de görüldüğü üzere, dünya çapında yüksek saflıkta alüminaya talep artmaktadır ve üretim miktarları yetersiz kalmaktadır. Dünya çapında yüksek saflıkta alümina pazarında ülkemizde yer alması için metalurjik alümina olarak

üretile alüminanın saflığı arttırılmalı ya da Bayer sürecinde farklı bir yöntem ile yüksek saflıkta alümina üretilmelidir. Yüksek saflıkta alümina, özel alümina üretiminde Japonya, Çin gibi uzakdoğu ülkeleri pazarda büyük paylara sahiptir. Tablo 3'te firmaların 2013 ve 2015 yılları için tahmini kapasite ve üretim rakamları verilmiştir [18].

Tablo 3. Yüksek saflıkta alümina üreten firmalar ve üretim rakamları [18].

ÜRETİCİ FİRMA	ÜLKE	KAPASİTE (Bin TON)		ÜRETİM (Bin TON)	
		2013P	2015P	2013P	2015P
Sumitomo Chemical	Japan	4,000	6,000	2,900	5,000
Hebei Pengda Advanced Materials Technology	China	3,000	4,500	2,300	3,500
Zibo Xinfumeng Chemicals	China	2,500	4,000	1,900	3,200
Orbite Aluminae	Canada	1,050	3,500	n/a	n/a
Dalian Rall Fine Ceramics	China	600	1,100	480	980
WEC Superabrasives	Taiwan	550	900	400	680
Zibo Xinmeiyu Alumina	China	400	900	220	660
Zibo Hengji Tianli Industry & Trade	China	300	560	250	440
Hong Fu Crystal Technology	China	360	600	270	480
Ally Corporation	China	260	450	190	340

2.3 Yüksek Saflıkta Alümina Üretiminde Önemli Parametreler

Yüksek saflıkta alüminanın özellikleri sadece saflık derecesinden değil morfoloji, tane boyut dağılımı gibi parametrelerden de etkilenmektedir. Üretim koşullarının, istenilen özellikte toz üretilmesi için kontrollü gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Örneğin, Bayer gibsite başlangıç malzemesi olarak kullanılıyorsa gibsitein safsızlık seviyesinin düşürülmesi ve tane boyut, morfoloji gibi özelliklerin özel alümina üretebilmek için geliştirilmesi gerekmektedir.

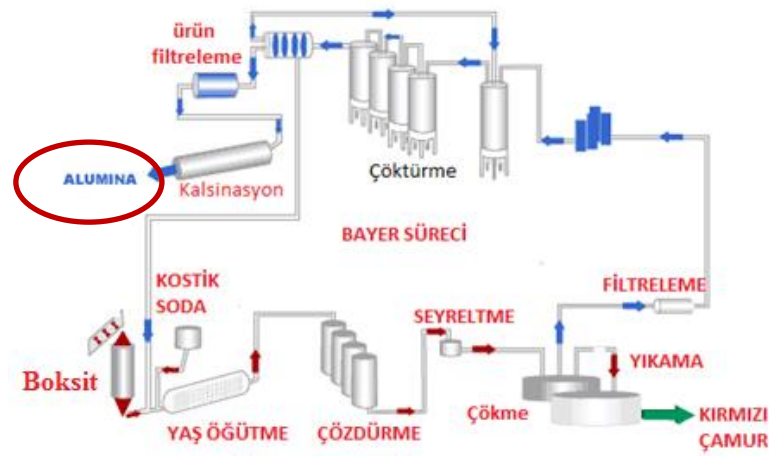
Yüksek saflıkta alümina diğer bir adıyla özel alüminadan beklenen özellikler, yüksek saflık, dar tane boyut dağılımı, uygulanacak alana göre yüksek yüzey alanı ya da düşük yüzey alanı sağlayacak tane morfolojisidir

Yüksek saflıkta, ideal inorganik toz üretimi için bir çok üretim yöntemi vardır. Bunlar, hidrotermal sentez, sol-jel, homojen çöktürme, yanma sentezi vb. yöntemlerdir [20, 21].

2.4 Bayer Gibsitiinin Safılaştırma Nedenleri

Projede yüksek saflıkta alümina sentezi gerçekleştirilmek için Bayer prosesi ile üretilen gibsit kullanılmıştır. Bayer prosesi ile üretilen gibsit tozu Bölüm 1.3.5'te anlatıldığı gibi sodyum, silisyum, demir vb. safsızlıkları içermektedir. Bu safsızlıklardan dolayı Bayer gibsitinden direkt olarak yüksek saflıkta böhmit ya da yüksek saflıkta alümina üretilmemektedir.

Bayer prosesi ile üretilen gibsit tozundan metalurjik alümina üretilmektedir ve safsızlık seviyesi metalurjik alümina için yüksek saflıkta alümina da olduğu kadar önemli değildir. Boksit cevherinden Bayer prosesi ile üretilen alüminanın yaklaşık % 93'ü alüminyum metali eldesinde kullanılmaktadır [6]. Bayer prosesi boksit cevheri ile başlayan ve metalurjik-kalsine alümina eldesi ile sonuçlanmaktadır. Bayer prosesi Şekil 13'te gösterilmektedir.



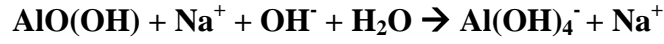
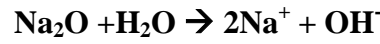
Şekil 13. Bayer prosesi

Kısaca Bayer prosesi, boksit mineralinden kostik soda (NaOH) ile alümina liçlenmesi ve çöktürücü tanklarda alüminyum hidroksit olarak çöktürülmesidir. Ayrıntılı olarak değineceğimiz Bayer prosesi temel basamakları şunlardır;

- Çözdürme

- Çöktürme
- Kalsinasyon

Çözdürme; bu aşamada boksit içerisindeki alüminyum içeren mineraller kostik soda (NaOH) içerisinde çözündürülür. Cevherin cinsine göre bu aşamada meydana gelen reaksiyon da farklılaşır. Dünyada *gibsitik*, *böhmitik* ve *diasporik* boksit bulunabildiği gibi Türkiye'deki madenlerin çoğunluğu böhmit esaslı böhmitik boksit türüdür. Bayer prosesi sırasında çözdürme işlemi aşağıdaki şekilde gerçekleşir:



Boksit mineralinin kalitesine bağlı olarak işlem öncesi madenin yıkanması, elenmesi vb. işlemler yapılabilir. Hazırlanan mineral ham pulp ile karıştırılarak basınçlı ısıtıcılara çözündürülmek üzere gönderilir. Çözündürücülerin hangi koşullarda çalışacağı mineralin tipine göre belirlenir. İçerisinde yüksek oranda gibsitik boksit bulunduran madenler 140°C'de çözündürülebilirken, böhmitik boksit içeren madenler 200°C ila 250°C arasında çözündürülebilmektedir. Çözündürme aşamasından sonra alüminyum içeren likör (sıvı kısım) ve boksit içerisindeki çözünmeyen katı malzemeler dinlendirme denilen aşamada ayrılır. Burada ayrılan çözünmeyen kısımlara *kırmızı çamur* denir ve kırmızı çamur havuzlarına gönderilir. Alüminyum içeren likörde çöktürme aşaması için sisteme verilir.

Çöktürme; alüminyum iyonu içeren Bayer likörü çöktürme aşaması için çöktürme tanklarına beslenir ve burada aşağıda belirtilen reaksiyon sonucu alüminyum hidroksit kristalleri oluşarak çökme gerçekleşir.



Bu aşamada çöktürme, kontrolü ve istenilen özelliklerde alüminyum hidroksit çöktürebilmek için, sisteme kontrollü bir şekilde çekirdek ilavesi gerçekleştirilir. Bu şekilde çöktürülen hidrat kristalleri tane büyüklüklerine göre ayrılarak ince olanlar aşılama için çöktürme aşamasına geri gönderilirken kalan kısım kalsinasyon fırınlarına gider. Bu aşamalar Şekil 13'te incelenebilir.

Kalsinasyon; diğer aşamalardan sonra dekompozörlerde (çöktürme tankları) çöktürülen alüminyum hidroksit, döner fırında kalsinasyon sonucu belirli oranda alfa ve gama fazı karışımı içeren metalurjik alümina elde edilmektedir. Elde edilen metalurjik alümina ile elektroliz süreci sonrasında ise alüminyum metali üretilmektedir. Metalurjik alüminada irdelenmesi gereken en önemli özelliklerden biri ateş zayıyatıdır. Elektroliz sürecinden yüksek verim alabilmek için %1'in altında ateş zayıyatı istenmektedir. Ateş zayıyatı yüzdesini kontrol eden parametre metalurjik alümina içerisindeki γ - α faz oranıdır. Metalurjik alüminanın ara faz yüzdesi alfa alümina yüzdesine göre daha düşük olmalıdır ki Şekil 11'de gösterildiği gibi düşük ateş zayıyatı elde edilebilsin [6]. Özel alümina üretimi yani metalurjik amaç dışı kullanılacak alümina üretimi için belirlenen kalsinasyon koşullarında süreç gerçekleştirilir.

2.5 Seramik Toz Sentezleme Yöntemleri

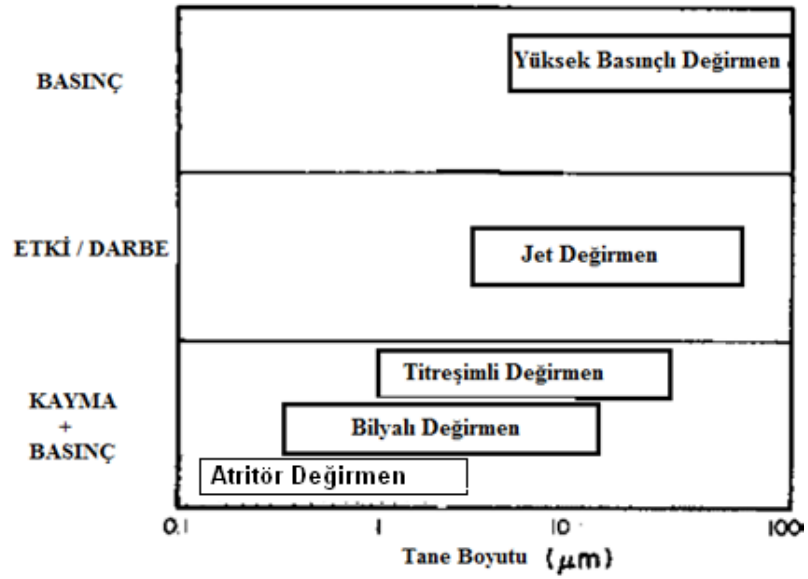
Seramik toz üretim yöntemleri mekanik ve kimyasal yöntemler olarak iki sınıfa ayrılabilir. İstenilen toz özelliklerine (saflık, tane boyut, morfoloji vb.) göre bu ana üretim yönteminden biri seçilir. Kaba toz üretmek için genelde mekanik yöntemler kullanılırken, ileri teknoloji seramik tozu üretmek için kimyasal yöntemler kullanılır [22, 23].

2.5.1 Mekanik Yöntemler

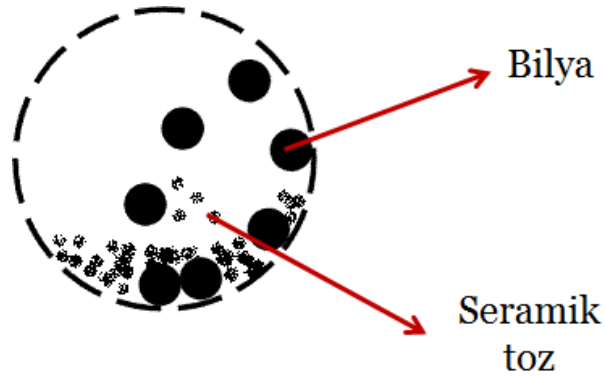
Diğer toz üretim yöntemlerinde olduğu üzere mekaniksel yöntemlerde de temel prensip enerji kullanmak suretiyle yeni serbest yüzeylerin oluşturulmasıdır. Mekanik yöntemlerde temel süreç öğütme işlemidir. Öğütme, tane boyut küçültmesi yapılmasının yanında yüzey alanı, toz bünyesindeki topaklanmaların kontrolü gibi birçok alanda etkilidir. Bir katının öğütülmesiyle toz üretildiği zaman, öğütülmüş maddenin yüzey enerjisi, taneciğin yüzeyinde düzensizliğin artması ile de artar [22].

Geleneksel ürünler için mekanik yöntemler ile toz üretimi yeterli olurken, ileri teknoloji seramik sistemleri için mekanik yöntemler ile üretilen toz özellikleri yeterli olamayabilmektedir. Bu yüzden kimyasal yöntemlere ya da kimyasal + mekanik (mekanokimyasal) yöntemlere başvurulmaktadır.

Öğütme prosesinde kullanılan ve sonucunda farklı sürelerde farklı tane boyutlarının elde edildiği öğütme sistemlerine yüksek basınçlı bilyalı değirmenler, jet değirmenler, atritör değirmenler, bilyalı değirmenler vb. Bu değirmenler ile farklı tane boyutlarında ve dağılımlarına farklı sürelerde ulaşılabilmektedir. Şekil 14'te birkaç öğütme sisteminin inebileceği tane boyut aralığı ile ilgili grafik gösterilmektedir. Öğütme çeşitlerinden bilyalı değirmenin çalışma prensibi basit bir şekil ile de sunulmaktadır (Şekil 15).

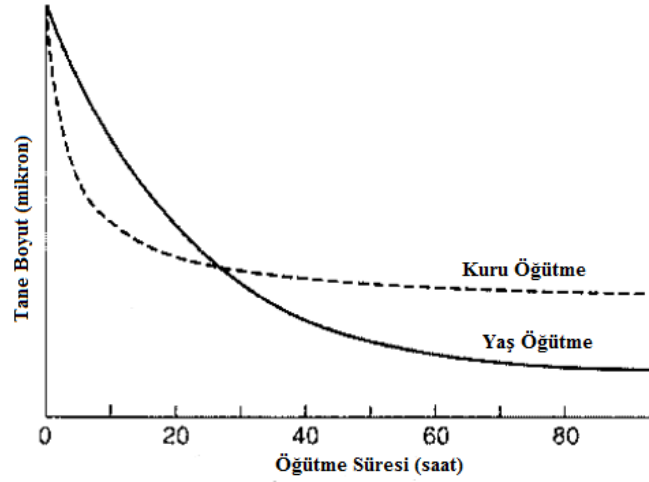


Şekil 14. Öğütme çeşitleri ve tane boyut aralıkları [22].



Şekil 15. Bilyalı değirmen sistemi

Şekil 14’te de görüleceği üzere bilyalı değirmen hem darbe hem de kayma kuvveti uygulayarak diğer değirmen sistemlerine göre daha ince tane boyut aralıklarına ulaşabilmektedir. Öğütme sistemlerinde öğütme süresi, bilya boyutu ve tipi, öğütme ortamı (yaş ve kuru öğütme ortamı), öğütme hızı vb. parametreler elde edilen tane boyutlar için belirleyicidir. Örnek olarak yaş ve kuru ortamın öğütme sonucunu nasıl etkilediği Şekil 16’da incelenebilir [22]. Şekil 16’ya göre yaş ortamda (etanol, propanol, su vb.) öğütme, kuru ortamda öğütmeye göre aynı sürede daha ince tane boyut elde edilmesine imkan vermektedir. Bunu sebebi ise kuru ortamda öğütülen tozların belirli bir boyutun altına düşürüldüğünde tekrardan topaklanma olasılıklarının daha yüksek olması ve topaklanma sonucu tane boyutunun düşürülememesidir.



Şekil 16. Kuru ve yaş öğütme karşılaştırılması [22].

2.5.2 Kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemler ile ideal toz özellikleri mekanik yöntemlere göre istenilene yakın özelliklerde elde edilebilmektedir. Projemizde de Bayer gibsi ve ticari alüminyum tuzlarının saflaştırılarak yüksek saflıkta böhmit ve alümina eldesinde hem mekanik hem de kimyasal yöntemler belirli kombinasyonlarda kullanılmaktadır. Bu bölümde ağırlıklı olarak projemizde kullanılan kimyasal yöntemler olmak üzere kısaca tüm kimyasal yöntemlerden ve toz sentezini etkileyen parametrelerden bahsedilecektir.

Kimyasal yöntemler katı hal reaksiyonları, çözeltilerden üretim ve gaz fazından toz sentezi olmak üzere 3 ana başlığa ayrılmaktadır [22, 23]. Bu ana başlıklar altında sıralayabileceğimiz yöntemler ise Tablo 4’te verilmiştir.

Tablo 4. Kimyasal yöntemler [22].

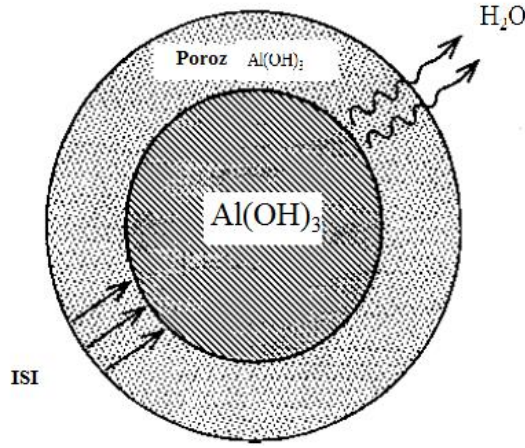
KİMYASAL YÖNTEMLER		
Katı hal reaksiyonları	Çözeltilerden üretim	Gaz fazından üretim
Dekompozisyon	Sıvı fazın buharlaştırılması	Gaz-katı etkileşimi
Katılar arası kimyasal reaksiyon	Çözeltiye kimyasal reaktif katılması ile çöktürme	Gaz- sıvı etkileşimi
İndirgeme	Sol-jel	Gaz-gaz arası etkileşim

2.5.2.1 Katı hal reaksiyonları

Katı hal reaksiyonları dekompozisyon, katılar arası kimyasal reaksiyon ve indirgeme gibi prosesleri içeren kimyasal seramik toz üretim yöntemidir. Genelde hidroksitler, karbonatlar, nitratlar vb. maddelerden oksit üretim sürecinde dekompozisyon rol almaktadır.

Katı hal reaksiyonlarından *dekompozisyon* süreci, Bayer prosesinde kalsinasyon aşamasında, gibsitin alümina üretiminde rol almaktadır. Bayer gibsitinden alümina üretmek için uygulanan konvensiyonel kalsinasyon sürecinde gerçekleşen reaksiyon şematik olarak Şekil 17’de gösterilmektedir.

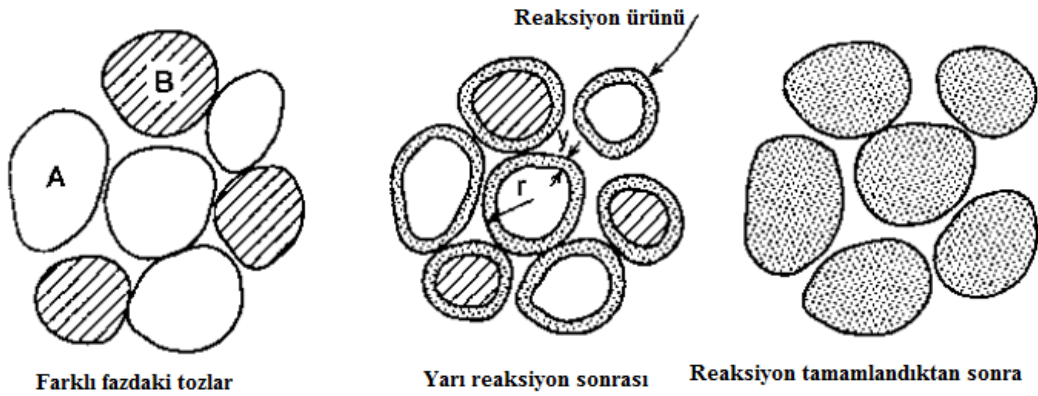




Şekil 17. Gibsit dekompozisyon reaksiyonu [22].

Şekil 17’de de görüleceği üzere, dekompozisyon süreci için ısı enerjisi gerekmektedir. Bir katı hal reaksiyonu olan dekompozisyonda hidrat, karbonat, nitrat gibi hammaddelere ısı enerjisi verilerek bünyelerindeki sırasıyla su, karbondioksit, nitrat gibi kimyasalların uzaklaştırılması gerçekleştirilmektedir [24, 25].

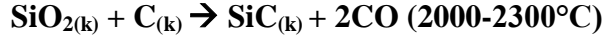
Diğer katı hal reaksiyonu olan kimyasal yöntemler ise iki katı fazın ısı enerjisi etkisi altında birbirleriyle reaksiyona girerek ya da birbirleri içerisinde difüze olarak yeni bir faz oluştururlar [22, 23]. Isı enerjisi etkisiyle birbirleriyle reaksiyona giren iki farklı tozun şematik gösterimi Şekil 18’de incelenebilir.



Şekil 18. İki farklı tozun katı hal reaksiyonu ile yeni faz oluşturması [22].

Katı hal reaksiyonuna örnek verilecek olursa SiO_2 ve karbonun reaksiyonu sonucu SiC oluşumu gösterilebilir. Karbürler, aşağıda verilen reaksiyon gibi metal

oksitler ile karbonun reaksiyona girmesi ve oksitin indirgenmesi sonucu oluşmaktadır.



2.5.2.2 Çözeltiden toz sentezi

Sıvı fazdan toz sentezi üç farklı şekilde gerçekleşmektedir. Bu sentez yöntemleri;

- ❖ Sıvı fazın buharlaştırılması ile toz çöktürülmesi
- ❖ Çözelti ile reaksiyona giren bir kimyasal ilavesi ile tozun çöktürülmesi
- ❖ Sol jel yöntemi

Bu iki sentez çeşidinde de tane boyut, tane morfolojisi, kimyasal yapısı vb. özellikleri belirli parametreler ile gerçekleştirilmektedir. Bu parametreler çözelti sıcaklığı, pH, sentez süresi vb. parametrelerdir [22, 23].

Özel tozların hazırlanması için kullanılan yöntemlerden biri olan *sıvı fazın buharlaştırılması*, istenilen iyonların sıvının içine dispers edilmesi ile çözelti oluşturulması ile hazırlanmaktadır. Daha sonra ısı ile belirli bir sıcaklıkta kontrollü olarak çözücü buharlaştırma yoluyla uzaklaştırılır ve toz çöktürülür. Atomik boyutta homojen toz üretmek açısından oldukça avantajlı bir yöntemdir.

Çözeltiye çöktürücü kimyasal ekleyerek istenilen fazda tozun çöktürülmesi süreci ise, çöktürülmek istenen toza göre reaksiyona girecek iki kimyasalın çödürülerek belirli sıcaklıkta reaksiyona sokularak çökelek elde edilmesi şeklinde gerçekleştirilir. Bu sürece örnek olarak, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzuna üre ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$) ekleyerek belirli sıcaklıkta $\text{Al}(\text{OH})_3$ tozu çöktürülmesi verilebilir.

Sol jel süreci ise metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektro kimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın zamanla büyüüp

sistem içerisindeki bütün noktalar ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir.

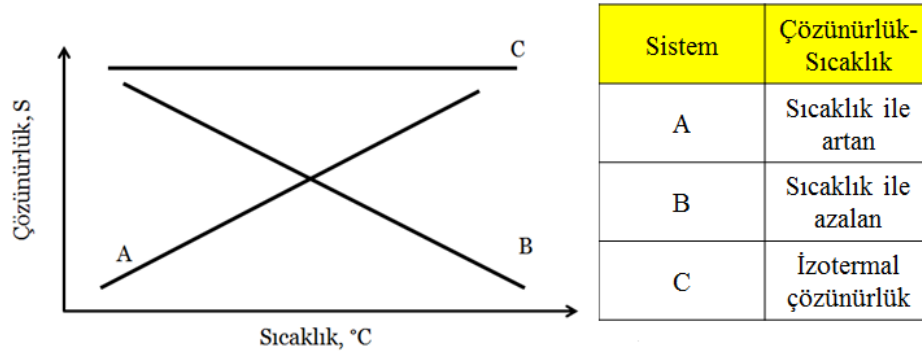
Tüm bu anlatılan çözümlerden kimyasal yöntemler ile toz üretme sistemlerinde çöktürme süreci temel süreçtir. Bu yüzden çöktürme sistemi ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Çöktürme; istediğimiz katyonu içeren çözeltiye sıcaklık ve basınç değişimi ya da çekirdekleştirici ilavesi yoluyla malzemenin çözünürlük oranları etkilenebilir. Çökelek oluşturmak için çözeltiye çöktürücü reaktif ilave edildiğinde (*gümüş klorür çöktürmek için klorür çözeltisine gümüş nitrat ilavesi gibi*), çökelek bir seri adım sonunda oluşur. İlk çöktürücü ilavesi ile “**aşırı doymuş**” çözelti oluşur. Aşırı doygunluk kararsız bir durumdur ve çökmenin olabilmesi için **çekirdekleşme, tanecik büyümesi ve topaklanma** gerçekleşir.

Literatür araştırmalarında sıkça rastlanan çöktürme yöntemiyle üretilen seramik tozlarının başlangıç maddeleri; **sülfatlar, okzalatlara, karbonatlar, hidroksitler** vb. Daha sonra bu ara ürünlerden kalsinasyon yoluyla seramik oksit tozları üretilmektedir. Çöktürme yoluyla elde edilen oksit malzemeleri geleneksel yöntemlerle üretilenlere göre daha yüksek saflıkta elde edilmektedir [22, 26].

Çöktürme yöntemi, *homojen çöktürme ve heterojen çöktürme* olmak üzere ikiye ayrılır. *Homojen çöktürme*, çöktürücü reaktifin çözelti içerisinde, bir kimyasal reaksiyon sonucu yavaş ve homojen bir şekilde oluşturulmasıdır. Böylece oluşan reaktif analit ile hemen tepkimeye girer, çözeltinin herhangi bir yerinde reaktif fazlalığı olmaz. *Heterojen çöktürme* ise içerisinde ikincil bir fazın varlığı ile gerçekleşen çekirdeklenme sonucu çökelek oluşumu ve bu yolla çöktürme sistemidir. Aşırı doymuş çözeltide birden çok iyon, atom ya da molekül bir araya gelerek **çekirdek** adı verilen kararlı bir katı oluştururlar. Çökelek oluşumu bundan sonra yeni çekirdeklerin oluşması veya bu çekirdeklere daha fazla sayıda iyon, atom ya da molekül bağlanması ile gerçekleşmektedir.

Çöktürme işleminde çözünürlüğe etki eden parametreler; sıcaklık, basınç, pH gibi parametrelerdir. Eğer bir sistem için sıcaklık çözünürlük için önemli bir parametre değil ise, buharlaştırma aşırı doygunluğu yakalamak için kullanılır. Eğer sıcaklık çözünürlük için önemli bir parametre ise soğutma, sistemi aşırı doymun hale getirecektir [22, 23]. Çözünürlüğe sıcaklığın etkisi Şekil 19’da incelenebilir.



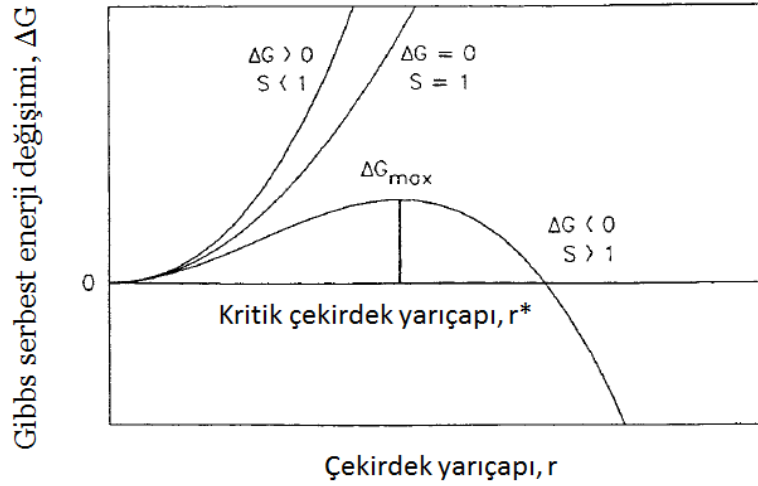
Şekil 19. Çözünürlük-sıcaklık ilişkisi [23].

Çözeltilerden çöktürme sürecinde iki önemli basamak vardır, ince tanelerin oluşması (çekirdeklenme) ve bunların yüzeyine çöken yeni iyon, atom ve moleküllerin birleşmesi ve/veya eklenmesi ile oluşan tane büyümesidir. Eğer ki oluşacak çökeleğin-tozun karakteristiğini kontrollü olarak oluşturulması isteniyorsa, çekirdeklenme ile ilgili aşağıda verilen iki basamak iyi bir şekilde kontrol edilmelidir.

Homojen Çekirdekleşme; ileri teknoloji tozlarında genelde tercih edilen çekirdekleşme tipidir. Homojen çekirdekleşmenin avantajı, çözelti içerisinde bir tek çöktürmek istediğimiz fazın bulunması ve sisteme safsızlık getirecek herhangi bir başka fazın ya da safsızlığın bulunmamasıdır.

Heterojen Çekirdekleşme, homojen çekirdekleşmenin tam tersine çözelti sisteminin içerisinde safsızlık olarak adlandırabileceğimiz herhangi bir ikinci fazın bulunmasında ortaya çıkar.

Çekirdekleşme termodinamik bir olaydır. Gibbs serbest enerjisi ile çekirdek yarı çapı arasındaki ilişki Şekil 20’de incelenebilir. Şekil 20’de bulunan S, aşırı doymunluğu temsil etmektedir. Aşırı doymunluk, çözeltiye çözebileceğinden fazla katı madde eklenmesi ile elde edilen çözeltidir. Grafiğe göre; $\Delta G < 0$ ise katı çökelek oluşması kendinden gerçekleşir, eğer $\Delta G > 0$ ise katı çökelek kendiliğinden gerçekleşmez [22, 27, 28].



Şekil 20. Gibbs serbest enerji değişimi – çekirdek yarı çapının çekirdeklenmeye etkisi [23].

İstenilen ideal tozun çöktürme işlemi ile üretilmesi sürecinde çekirdek oluşumundan sonra iki tip büyüme aşaması vardır. Bunlar;

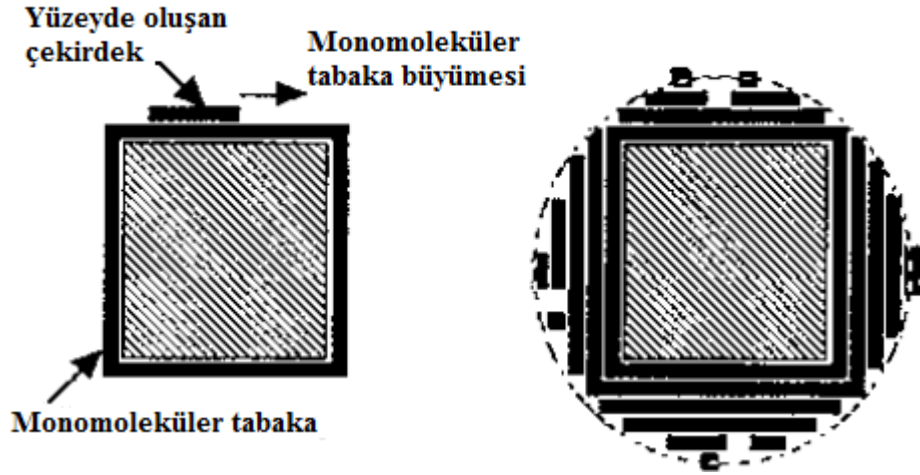
- ❖ Taneye doğru gerçekleşen difüzyon
- ❖ Yüzey reaksiyonu (yüzey enerjileri ile) taneye yeni tanelerin eklenmesi

gibi aşamalardır [22].

Difüzyon kontrollü büyüme, çözelti içerisinde bulunan taneler birbirinden uzak durumdan Fick 1. Yasasına göre birbirlerine doğru difüze olarak birleşmektedir ve büyümektedirler. Fick'in 1. yasası aşağıda belirtilmiştir. Eşitlikde **D** difüzyon kat sayısını, **C** konsantrasyonu, **x** difüzyonun mesafesini ve **J** ise akışı temsil etmektedir [22, 23].

$$J = 4\pi x^2 D (dC/dx)$$

Yüzey reaksiyonu kontrollü büyüme, çözelti içerisinde oluşan çekirdeğin üzerinde heterojen çekirdeklenme mantığı ile yeni taneler oluşmaktadır ve bu yüzeyde oluşan yeni taneler ile ilk oluşan tane büyümektedir. Yüzeyde oluşan yeni taneler ile gerçekleşen büyüme süreci Şekil 21'de verilmiştir [22, 23].

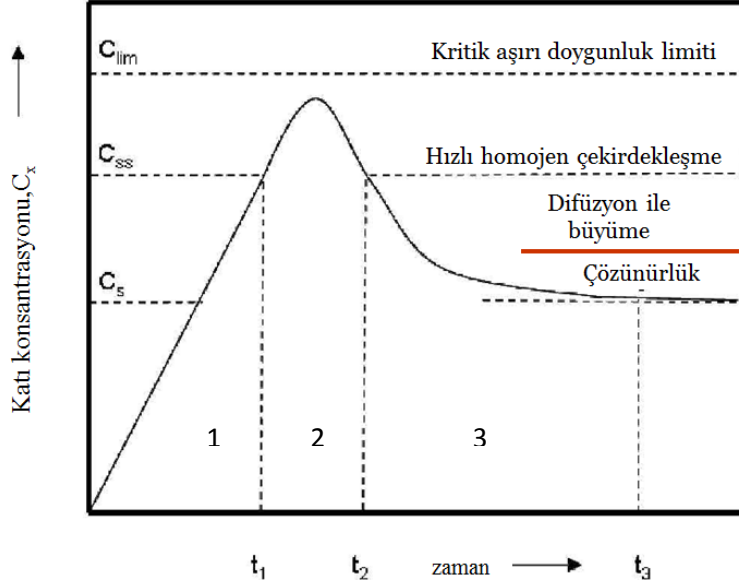


Şekil 21. Yüzey reaksiyonu kontrollü büyüme [22].

Şekil 21’de verilen görüntüde ilk büyüme tekil çekirdek ile büyümeyi temsil etmektedir. İkinci görüntü ise bu tekil çekirdeklerin çoğalması ve birleşmesi ile gerçekleşen çoğul çekirdek ile büyümeyi temsil etmektedir.

Bu iki ana büyüme yanısıra temel mekanizmaları baz alan Ostwald Ripening sistemi ile büyüme, agregasyon ile büyüme gibi mekanizmalarda yer almaktadır. Ostwald Ripening küçük/ince tanelerin çözünmesi ve büyük/kaba tanelerin üzerine çökmesiyle büyüme gerçekleşmektedir. Agregasyon, ince tanelerin birbiriyle birleşmesi ile büyümenin gerçekleşmesini sağlamaktadır [22, 23].

Çöktürme süreci ile toz sentezinde zamana bağlı katı konsantrasyon değişimi ve takibi oldukça önemlidir. La Mer diyagramı zamana bağlı katı konsantrasyon değişiminin belirlenmesi ve çökmenin başlayabileceği noktayı görmemiz açısından kullanılmaktadır. Kısaca, La Mer diyagramı 3 ayrı bölümde incelenebilir. 1 no’lu bölge çekirdeklenme süreci başlayana kadar konsantrasyondaki (C) artışı göstermektedir. 2 no’lu bölge, maksimum doygunluğa ulaşılmasını ve çekirdeklenme gerçekleştiği bölgeyi temsil etmektedir. Son olarak 3. bölge ise, çözünürlük seviyesine kadar konsantrasyondaki düşüşü göstermektedir [29]. La Mer diyagramı Şekil 22’de incelenebilir.



Şekil 22. La Mer diyagramı [22].

Kimyasal ve mekanik toz üretme yöntemlerinin temel mekanizmalarından hangisinin ideal toz sentezine uygun olduğu, ideal tozda istenilen özelliklere göre değişmektedir. İdeal tozdan istenen fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 5’te gösterilmektedir [20, 22].

Tablo 5. İdeal toz özellikleri [20].

No	Özellikler
1	İnce toz eldesi (yaklaşık 1µm den az)
2	Yumuşak topak yada hiç topaklanmadan elde edilen toz
3	Dar tane boyut dağılımı
4	Kimyasal kompozisyon kontrollü
5	Mikro yapı kontrollü
6	Mikro yapı hatasız, yoğun taneler
7	Yüksek sinterlenebilme özelliği

İdeal toz için Tablo 5’de de verildiği gibi ince tane boyut ve dar tane boyut aralığı, kimyasal kompozisyon kontrolü (yüksek saflık), mikro yapı kontrolü vb. zor kontrol edilebilen özellikler istenmektedir. Bu özellikleri daha önce de bahsettiğimiz gibi geleneksel yöntemler (kalsinasyon, öğütme vb.) özellikler ile elde

etmek mümkün değildir. Bu yüzden ileri teknoloji ideal toz üretmek için sol-jel, hidrotermal sentez, homojen çöktürme, çözeltiden yanma süreci ile toz sentezi vb. süreçler gerçekleştirilmektedir. Projemizde hidrotermal sentez, yanma sentezi gibi süreçler üzerine çalışılmıştır. Bu süreçlerde hammadde özellikleri, sentez süresi, konsantrasyon, sıcaklık gibi parametreler kontrol edilerek ideal toz elde edilmeye çalışılmıştır.

2.5.3 Hidrotermal sentez

İleri teknoloji inorganik malzemelerin sentezi konusunda, hidrotermal sentez önemli bir yöntem haline gelmiştir ve sürecin avantajlarından dolayı elektroseramik tozlarından biyoseramik tozlarının üretimine kadar birçok uygulaması vardır. Mikron altı TiO_2 , $PbTiO_3$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 vb. seramik oksitler hidrotermal sentez yöntemi ile üretilmektedir [30].

Sir Roderick Murchison (1792-1871), yüksek sıcaklık ve basınç altında suyun davranışlarını anlatan hidrotermal sentez terimini 19. yüzyılın ortalarında literatüre kazandıran kişidir. 1845 yılında yayınlanan ilk hidrotermal sentez yayınından bu yana hidrotermal sentez süreci ve sürecin gerçekleştirildiği otoklav dizaynı ile ilgili büyük gelişmeler yaşanmıştır. Hidrotermal sentez ile ilgili çalışmalarda 19. yüzyıldan beri en çok yayını bulunan ülkeler A.B.D., Japonya, Çin vb. ülkeler bu alanda baskın duruma geçmiştir. Sayısal verilerden bahsedilecek olursa, 1899-1999 yılları arasında ideal toz sentezini içeren genel bilimsel yayınların %55'ini hidrotermal sentez çalışmaları oluşturmaktadır ve bu yayınların %23'ü A.B.D.'ye, %19'u Japonya'ya ve %13'ü de Çin'e aittir [30, 31].

Japonya'da yapılan araştırmalarda, hidrotermal sentez çalışmaları seramik toz üretimine adapte edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalarda hidrotermal sentez ile ince tane boyutlu, yüksek saflıkta, dar tane boyut dağılımına sahip ve morfoloji kontrollü üretim gerçekleştirilebildiği kanıtlanmıştır [31].

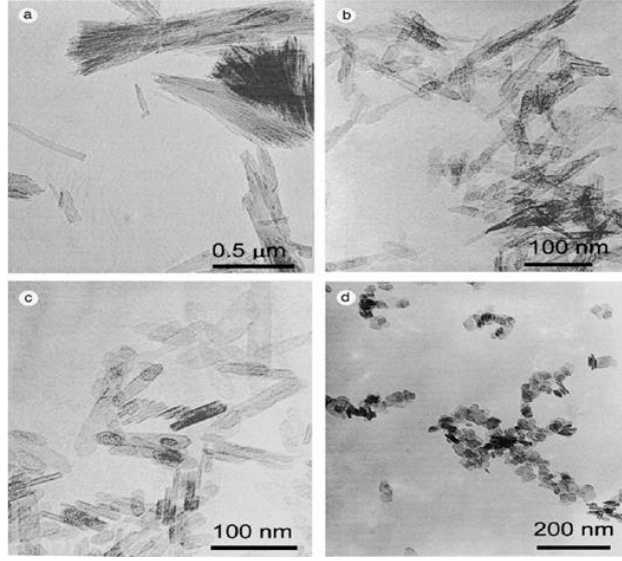
Yüksek saflıkta metal oksit sentezi hidrotermal sentez ile diğer yöntemlere göre daha düşük sıcaklıkta basınç yardımı ile üretilebilmektedir. Bu avantajdan dolayı, daha az enerji tüketimi ile toz üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca, diğer tüm yöntemlerde metal hidroksit üretimi gerçekleştirilerek kalsinasyon yöntemi ile oksit fazına geçilmektedir, hidrotermal sentezde ise direkt olarak

düzenli kristal yapıya sahip oksit fazı üretilebilmektedir ve toz üretim süreci kısaltılmakta dolayısıyla enerji tüketimi azaltılmaktadır. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozlarda istenilen faz dönüşümü tamamen çözelti içerisinde gerçekleştirilebileceği için kalsinasyon gibi yüksek enerji tüketen ekstra bir sistem gerektirmemektedir [32-35]. Tablo 6’da hidrotermal sentez ile diğer üretim yöntemlerinin karşılaştırması incelenebilir.

Tablo 6. Hidrotermal sentez ve diğer yöntemlerin karşılaştırılması [30].

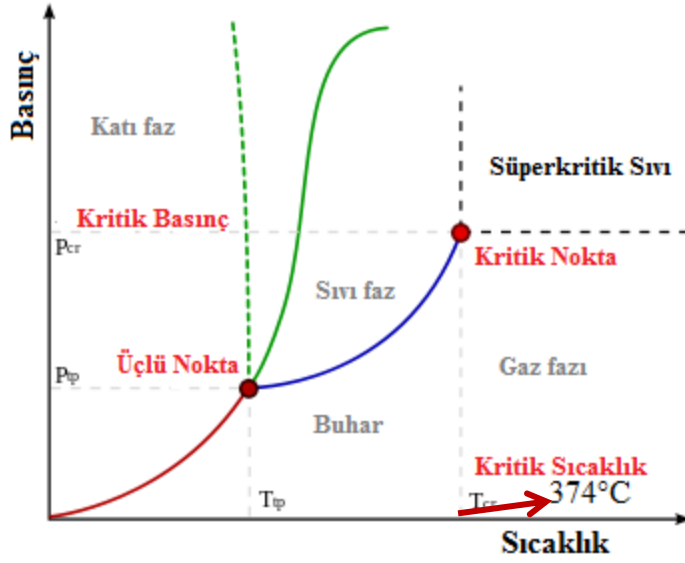
	Kalsinasyon	Çöktürme	Hidrotermal
Maliyet	Yüksek	Orta	Orta
Kompozisyon Kontrolü	Zayıf	İyi	İyi-Mükemmel
Morfoloji Kontrolü	Zayıf	Orta	İyi
Toz Reaktifliği	Zayıf	İyi	İyi
Safılık	99.5>	99.5<	99.5<
Kalsinasyon	Evet	Evet	Hayır
Öğütme	Evet	Evet	Hayır

Hidrotermal sentez yöntemi, istenen iyonlara sahip çözeltinin reaktör haznesine yüklenerek gerçekleştirilebileceği gibi fazını değiştirerek üretmek istediğimiz nihai toza geçişi ile de gerçekleştirilebilir. Yüksek sıcaklık ve basınç altında, pH kontrolü ve karıştırma işlemi ile sentezlenmesi istenilen tozun morfolojisi de kontrol edilebilir [20, 36-38, 40]. Örneğin, Şekil 23’te *Kaya* ve *He* tarafından yapılan çalışmada hidrotermal sentez ile farklı pH değerlerinde çalışılarak farklı morfolojilerde elde edilen alüminyum hidroksit (AlOOH) tozların TEM görüntüleri sunulmaktadır.



Şekil 23. Farklı pH-hidrotermal sentez çalışmaları, a)pH=2, b)pH=6, c)pH=8 ve d)pH=10 [38].

Şekil 23’de de görüldüğü üzere, pH seviyesi 2 civarında gerçekleştirilen hidrotermal sentezde fibril şekline sahip taneler üretilirken, pH 6-8 civarında çubuk yapısına sahip, pH 10 da ise rombik plaka olarak adlandırılan morfolojiye sahip taneler üretilebilmektedir [20, 38]. Hidrotermal sentez sürecinde çözültide çözücü olarak su kullanılmaktadır. Otoklav içerisine çözülti yüklendikten sonra yüksek sıcaklığa ve basınca maruz kalan çözültide bulunan iyonlardan çekirdeklenme ve çökeltme meydana gelmektedir. Bu aşamada, her bir farklı hammadde için sıcaklık ve basınç değeri farklıdır. Fakat, bu farklı sıcaklık ve elde edilen basınç değerleri reaktörün güvenli çalışabileceği maksimum seviyeyi geçmemektedir. Su için çalışılabilecek maksimum sıcaklık ve basınç Şekil 24’te verilmiştir. Şekil 24’te görüleceği üzere belirli bir sıcaklık ve basınç altında maddenin bulunduğu fazları göstermektedir. Burada sıvı fazın hangi sıcaklıkta hangi basınç değerine sahip olduğu sunulmuştur.

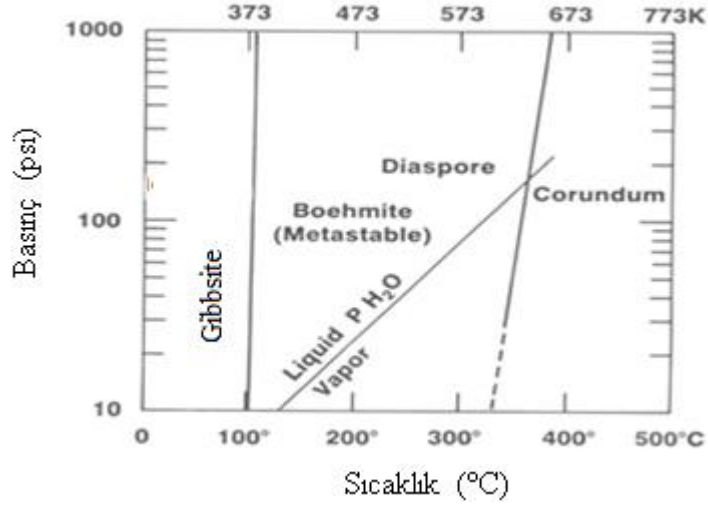


Şekil 24. Suyun sıcaklık ve basınç grafiği [30].

Şekil 24'ten de anlaşılacağı üzere 374°C'den sonra suyun basınç değerleri hızlanarak artmaktadır ve hidrotermal reaktörlerde bu değer üstüne çıkılması güvenli çalışma sınırının aşılmasına sebep olmaktadır [30]. Bu yüzden laboratuvarımız da güvenli çalışabilmek için 250°C'nin üstüne çıkılmamıştır ve kritik sıcaklık değerine yaklaşımadan çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

2.5.3.1 Hidrotermal sentez ile alüminyum hidroksit ve alümina sentezi

Yüksek saflıkta alüminyum hidroksit ve alümina üretimi basınç-sıcaklık kontrolü ile gerçekleştirilebilmektedir. Gibsit tozunun hangi sıcaklık ve basınçta çözüldüğü ve hangi sıcaklık ve basınç değerlerinde böhmit olarak çöktüğünü belirlemek için Şekil 25'te verilen sıcaklık-basınç diyagramı referans alınmıştır. Şekil 25'e göre, gibsit 100°C'nin üzerinde böhmit fazına dönüşümü başlamaktadır. Sentez sırasında gibsit tozları yüksek sıcaklık ve basınç altında çözünerek Al^{+3} iyonlarına sahip çözeltiyi oluşturmaktadır ve bu çözeltiden böhmit fazına sahip toz çökmektedir [1].



Şekil 25. Alüminyum hidroksit basınç-sıcaklık diyagramı [1].

Hidrotermal sentez sırasında **kristal büyüme mekanizması**, sistem içerisindeki çekirdeklerin üzerine gelen yapı üniteleri (atom veya moleküller), kimyasal potansiyelleri kristalin kimyasal potansiyeli ile eşitlendiği durumda kristalin bir parçası haline gelmesi durumunda başlamaktadır. Kimyasal potansiyel eşitliği sonucunda birleşim konumunda (kink position) bulunan molekül veya atom, kuvvetli bağ ile kristal yüzeyine bağlanarak kristal yapısına katılır. Bunun haricinde zayıf bağlar ile kristal yüzeyine adsorplanan moleküller için kimyasal potansiyel eşitliği sağlanamadığından, kristal büyümesi kapsamında değerlendirilemez. Büyüme süreci kristalin, sadece kimyasal potansiyeli kristalden daha yüksek olan aşırı doyumluğa ulaşmış çözelti içerisinde bulunması sonucu gerçekleşmektedir [39].

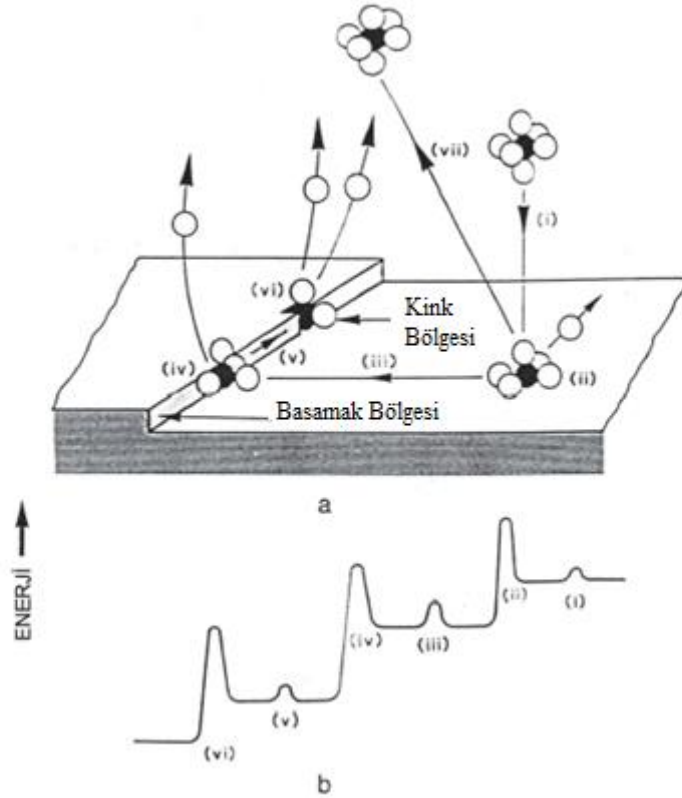
Kristal büyüme süreci moleküler, mikroskobik ve makroskopik gibi farklı boyutlarda incelenebilir. Makroskopik seviyede kristal büyümesini kontrol eden en önemli parametre kütle taşınımıyken, moleküler boyutta;

- i. büyüme ünitelerinin kristal yüzeyine difüzyon ile taşınımı
 - ii. yüzey ile bağlanması
 - iii. yüzey üzerinde difüzyonu ve sonuç olarak kristal yapıya katılması
- şeklinde gerçekleştiği görülür.

Kristal büyüme aşamaları; ideal koşullar altında kristal büyüme süreci aşağıdaki basamakları kapsamaktadır.

- Çözünmüş ünitelerin çözültiden kristal yüzeyine tasınımlı
- ii. Kristal yüzeyine adsorpsiyon
- iii. Yüzey üzerine difüzyon
- iv. Basamak (step) bölgesine bağlanma
- v. Basamak boyunca difüzyon
- vi. Girift bölgesinde kristal ile bütünleşme
- vii. Kristal yüzeyinden uzaktaki çözücü molekül katmanının difüzyonu
- viii. Kristalizasyon enerjisinin serbest bırakılması ve kristal yüzeyinden tasınımlı

Çözünmüş üniteler genellikle çözücü atomlar (veya diğer iyonlar) tarafından çözülmüş iyonlardır. Kristal yüzeyinde büyüme işlemi çözülmüş iyonun yüzey üzerine adsorpsiyonu, basamak bölgesine bağlanması ve girift bölgesinde kristal yapı ile bütünleşmesi adımlarından oluşmaktadır. Yukarıda anlatılan bu basamaklar Şekil 26'da incelenebilir.



Şekil 26. Çözülti içerisindeki kristalin şematik büyüme gösterimi, a) çözünmüş molekülün hareketi, b) her bir dönüşüme karşılık gelen enerji değişimi [39].

Hidrotermal sentez sırasında gerçekleşen kinetik reaksiyonlar ve bu reaksiyonları tetikleyen, kontrol eden sıcaklık, mekanik karıştırma vb. parametreler, kullanılan hidroksit ve elde edilmesi istenilen oksit malzemesine göre ayarlanarak istenilen tane boyut, morfoloji vb. özellikler elde edilmektedir. Şekil 26’da belirtilen basamaklar kontrol edildiğinde tanenin kristal yapısı, yüzey alanı vb. özellikler geliştirilip ideal toz elde edilebilmektedir. Projemizde bu parametreler kontrol edilerek yüksek saflıkta böhmit (AlOOH) ve alümina (Al_2O_3) elde edilmesi için seçilen temel proseslerden biri *hidrotermal sentez* olarak belirlenmiştir.

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozlardan elde edilen sonuçları geliştirmek, farklı süreçlerin aynı hammadde üzerindeki etkilerini incelemek ve farklı hammaddeler ile daha iyi özelliklere sahip ileri teknoloji tozları elde etmek amacıyla *yanma sentezi* ve *asit ile çözündürme-çöktürme* prosesleri de denenmiştir.

2.5.4 Asit ile çözündürme-çöktürme

Asit ile çözündürme-çöktürme, çözültiden çöktürme ile toz üretiminin kapsadığı bir yöntemdir. Bu yöntem projede uygulandığı için ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Asit ile çözündürme-çöktürme sistemi ile istenilen oksit tozu üç basamakta üretilmektedir;

- ❖ Hammaddenin derişik asit içerisinde çözündürülmesi (HCl , H_2SO_4 vb.)
 - ❖ Çözültiden tuz çöktürülmesi
 - ❖ Çöktürülen tuzdan kalsinasyon süreci ile istenen tozun üretilmesi
- şeklinde gerçekleştirilmektedir.

Asit ile çözündürme-çöktürme süreci ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda safsızlık içeren hammaddelerin safsızlıklarının çözüleceği, hammaddenin ise çözünmeden kalacağı ortam sağlanarak hammaddenin safsızlıkların uzaklaştırılması gerçekleştirilebilmektedir. Bunun tam tersi olarak sadece hammaddenin çözüneceği, safsızlıkların ise çözünmeden kaldığı sistemde hazırlanabilmektedir. [17, 41, 42].

Asit çalışmalarında istenmeyen safsızlıkların çözüneceği pH aralığı belirlenmektedir ve bu pH aralığında hammadde belirli bir sıcaklık ayarlanarak

mekanik olarak karıştırılmakta ve hammaddenin çözünerek safsızlıklardan ayrılması gerçekleştirilmektedir ve bu süreç asit ile çözdürüp çöktürme sürecinin ilk aşamasını oluşturmaktadır.

İkinci aşamada ise safsızlıklarından belirli seviyede arındırılan ve çözelti haline getirilen hammadde buharlaştırma, çöktürücü ilavesi gibi yöntemler ile tekrardan çöktürülmektedir. Projemizde buharlaştırma yöntemi tercih edilmiştir.

Üçüncü aşama ise tuz olarak buharlaştırma yöntemi ile çöktürülen tozun kurutulması ve kalsinasyon yöntemi ile istenilen oksit tozun üretilmesi olarak belirtilebilir [43]. Tablo 7’de literatürde belirtilen asit ile çözdürme-çöktürme çalışmalarından elde edilen sonuçlardan örnek verilmiştir.

Tablo 7. Asit ile çözdürme-çöktürme çalışması sonuçları [42].

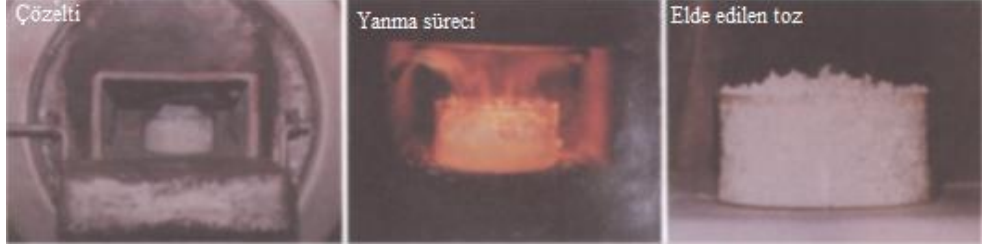
Deney No.	Sıcaklık (°C)	HCl Konsantrasyon (%)	Na ₂ O (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)
1	-	-	0.45	0.20	0.06
2	45	30	0.12	0.06	0.02
3	70	30	0.09	0.002	0.02
4	90	29	0.006	0.004	0.006
5	110	14	0.006	0.004	0.01

Tablo 7’de de görüleceği üzere, derişik HCl asit ile muamele edilen gibsit tozunun sodyum, demir ve silis safsızlık değerleri belirli bir seviyeye kadar düşürülmüştür ve bu değerler ile gibsit %99.98 saflık seviyesine ulaştırılmıştır [42].

2.5.5 Yanma sentezi

İnorganik toz sentezi yöntemlerinden biride yanma sentezidir. Yanma sentezi ile kimyasal hammaddelerden istenilen oksit ve hidroksit tozu üretilebilmektedir. Kimyasal hammaddelerin saflık değeri, proses sırasındaki ortam gibi etkenler elde edilecek olan oksit tozunun saflık durumunu etkilemektedir.

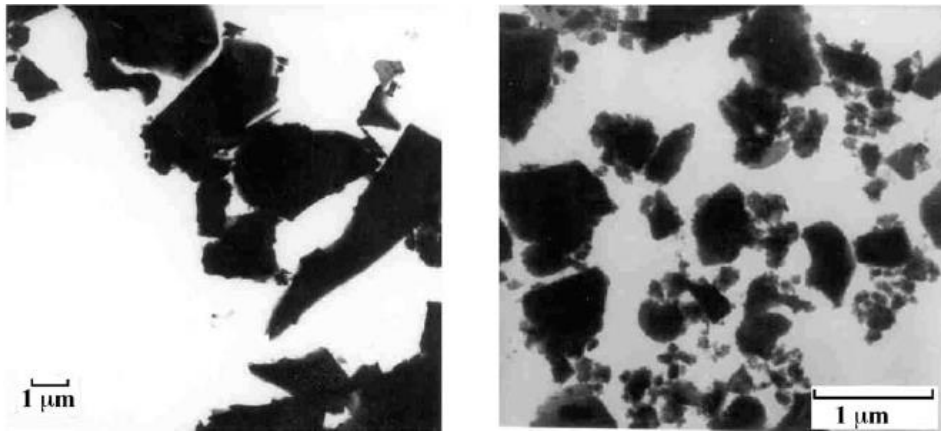
Yanma sentezinin gerçekleştirilmesi için yakıt olarak görev yapacak kimyasal (üre, sitrik asit vb.) ve oksit tozunun hammaddesi olan kimyasal ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vb.) maddelerin sıcaklık yardımı ile reaksiyona sokulması sonucu gerçekleştirilmektedir [44, 45]. Şekil 27’de yanma sentezi sırasında alınan görüntüler örnek olarak verilmiştir.



Şekil 27. Yanma sentezi [44].

Yanma sentezi için en kritik nokta kimyasal dengenin reaksiyonun oluşması için minimum hata ile ayarlanmasıdır. Kimyasal dengeye göre elde edilen toz miktarı da değişmektedir. Toz sentezinde tozun kalitesinin önemi kadar üretim verimliliği de önemlidir.

Ayrıca, yanma sentezinde elde edilen tozun tane boyut miktarı da oldukça önemlidir. Genellikle yanma sentezi ile elde edilen tozlar daha sonra öğütme işlemine tabi tutulmaktadır. Yanma sentezi ile elde edilen tozların SEM görüntüleri Şekil 28’de incelenip elde edilen tane boyutu incelenebilir.



Şekil 28. Yanma sentezi ile elde edilen tozların SEM görüntüleri (L. C. Pathak ve ark., 2002)

Şekil 28’de de incelenebileceği üzere, yanma sentezi ile elde edilen tozların tane boyutları yaklaşık 1-10 µm arası değişmektedir. Bu değişkenlik yanma sentezi için hazırlanan çözeltinin pH seviyesine göre yani çözelti için kullanılan kimyasallara ve miktarlarına göre değişkenlik göstermektedir. Örneğin, pH 2-4 aralığında tane boyut aralıkları 10 mikron civarında iken pH seviyesi 6-10 arasına geldiğinde tane boyutları 1-5 mikron civarında olmaktadır [46]. Yanma sentezinde çoğunlukla kullanılan kimyasalların özellikleri ile birlikte formülleri Tablo 8’de verilmiştir. Bu kimyasalların dekompozisyon sıcaklığı gibi özellikleri yanma sentezinde kimyasallar arası reaksiyonların oluşacağı sıcaklığı belirlemektedir.

Tablo 8’de görüleceği üzere yakıt olarak kullanılan kimyasalların ana hammadde ile reaksiyona girmesi için en az 130°C ve civarına ısıtılması gerekmektedir. Bu sıcaklıkta dekompoze olarak reaksiyona hazır hale gelmektedir.

Tablo 8. Yanma sentezinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri [47].

Kimyasal	Formüller	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Dekompozisyon Sıcaklığı (°C)
Sitrik Asit	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{HO-C-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$	192.1	175
Üre	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{O=C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	60.1	135
Alanin	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H-C-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	80.1	314

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar 3 ana başlık altında toplanabilir. Bunlardan *birincisi* ve üzerinde yoğun olarak çalışılan konu hidrotermal sentez yöntemi ile Bayer gibsitinden ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ve/veya alüminyum tuzlarından ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vb.), yüksek sıcaklık ve basınçtan yararlanılarak yüksek saflıkta böhmite (AlOOH) ve alümina (Al_2O_3) üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda Bayer gibsite Eti Alüminyum A. Ş.'den temin edilmiştir.

Eti Alüminyum'dan alınan gibsit tozu daha önce de bahsedildiği üzere kostik soda ile üretildiğinden dolayı yüksek Na_2O (kütlece % 0.45) safsızlığına sahiptir. Çalışmalarımızdaki saflık hedefi ise % 99.95-99.99 olarak belirlenmiştir ve dolayısıyla sodyum safsızlığı kütlece % 0.04 değerinin altına düşürülmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, hidrotermal senteze ek olarak safsızlık giderme ve/veya tane boyut kontrolü amaçlı ekstra süreçler yapılmıştır. Bunlar; yıkama, öğütme gibi süreçlerdir.

İkinci olarak belirtilebilecek çalışma da Bayer gibsit tozunun derişik (%37) HCl asit ile çözdürme-çöktürme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çözdürme sonrası AlCl_3 çözeltisi elde edilmiştir. Bu tuz çözeltisinden buharlaştırma ile çöktürme yöntemiyle alüminyum klorür hegzahidrat ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzu üretilmiştir. Daha sonra $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu belirli sıcaklık programı ile kalsine edilerek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tozu elde edilmiştir.

Üçüncü ve son olarak ta çeşitli kimyasallar ile alüminyum tuzlarından yanma sentezi ile yüksek saflıkta alümina sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez süreci ile elde edilen ve karbon içerikli geçiş alümina fazı belirli bir sıcaklık programı ile kalsine edilerek hem karbon içeriğinden arındırılmış hem de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kararlı fazına dönüştürülmüştür.

3.1 Bayer Gibsitinin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Projemize başlamadan önce Eti Alüminyum'dan alınan gibsit tozu hem fiziksel açıdan hem de kimyasal açıdan karakterize edilmiştir.

Öncelikle gipsit tozunun tane boyut dağılımının incelenmesi için tane boyut ölçüm cihazında¹ analizi gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm sonucunda alınan değerlere göre öğütme süreci parametreleri ayarlanmıştır ve istenilen tane boyutuna inilmiştir.

Projemizin temel konusu olan yüksek saflığın, yapılan çalışmalar ile ne kadar değiştiğini gözlemleyebilmek için Eti Alüminyum'dan alınan gipsitin kimyasal analizi XRF² (x ışını floransı) ile gerçekleştirilmiştir. Bu analiz için gipsit tozu el presi³ ile 4 tonluk kuvvette pelet basılarak numune haline getirilmiştir. Bayer gipsitinin sodyum, demir ve silisyum safsızlıklarının, ileri teknoloji uygulamalar için oldukça yüksek olduğu literatürde belirtilmiştir [48]. Bu yüzden elimizdeki gipsitin XRF ile karakterizasyonu bu safsızlıklar açısından durumumuzu bize bildirerek saflaştırma için gerçekleştirmemiz gereken süreçlerin planlanmasına yardımcı olmuştur. Bu aşamada gipsit tozundan alümina fazı üretilirken ayrıca saflaştırma işlemleri de gerçekleştirilmesi gerekmiştir. Bu safsızlıkların giderilmesi için her bir safsızlığın çözüneceği fakat alüminanın çözünmeyeceği çözelti oluşturulmuştur.

Kimyasal analizden sonra elimizdeki başlangıç tozu olan alüminyum hidroksit tozunun hangi tipte alüminyum hidroksit olduğunu belirlemek için, XRD⁴ (x-ışını difraktometresi) metodu ile faz analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz 10° ile 80° aralığında 1°/dak tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

Tane boyutu, kimyasal içeriği ve fazı belirlenen başlangıç tozunu son olarak da morfolojik açıdan incelemek ve aynı zamanda tane boyut dağılımını görsel olarak gözlemlemek açısından SEM⁵ (taramalı elektron mikroskobu) ile analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizde hem morfoloji ayrıntılı olarak incelenmiştir hem de tane boyut dağılımı görsel olarak incelenerek Malvern Mastersizer ölçümleri desteklenmiştir.

¹ Malvern Mastersizer, İngiltere

² Rigaku ZSX Primus, Japonya

³ El presi, Riken Seiki, Çin

⁴ Rigaku-Rint 2200 XRD, Nagoya, Japonya

⁵ Zeiss EVO 50 EP

Başlangıç tozuna yapılan karakterizasyon çalışmalarının sonucu olarak yüksek saflıkta alümina tozu elde etmek için yapılması gereken süreçler belirlenmiştir. Bu çalışmalar, hem tane boyut kontrolünü hem de safsızlıkların optimum seviyede giderilmesini sağlamıştır. Hidrotermal sentez, asit ile çözdürme-çöktürme, yanma sentezi gibi ana çalışmalar haricinde gerçekleştirilen bu yan süreçler;

- *Öğütme*
- *Yıkama* şeklinde sıralanabilir.

3.2 Öğütme Çalışmaları

Öğütme çalışmalarında gipsit tozu toprakların kırılarak tane boyutunun küçültülmesi ve tane boyut dağılımının daraltılması için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Öğütme sürecinde, daha etkin olması sebebi ile atritör değirmen kullanılmıştır. Bu seçim için literatürde gerçekleştirilen çalışmalar referans alınmıştır [49].

Öğütme sürecinde öğütücü ortam olarak İtriyum katkılı 3mm zirkonya bilya ve etanol kullanılmıştır. Öğütme sürecinde bilyadan safsızlık gelmemesi için öğütme süresi kısa tutulmuştur. Öğütme sürecinde alümina bilya ($d: 3.986 \text{ g/cm}^3$) yerine zirkonya bilya ($d: 6.0 \text{ g/cm}^3$) kullanılmasının amacı ise öğütme süresinde toza daha yüksek darbe etkisi yaratarak, öğütme verimini artırmaktır. Ayrıca, bilyadan safsızlık gelmemesi için 99.99% saflıkta zirkonya bilya kullanılmıştır. Öğütme sürecinde, tane boyut değişimi takibi, 30 dakikalık aralıklar ile alınan numuların analizi ile gerçekleştirilmiştir. Öğütme çalışmalarında öğütme süresi ve inilen tane boyut ilişkisinde en verimli noktaya ulaşmak için farklı besleme miktarları, öğütme süreleri ve bilya boyutları denenmiştir. Bu çalışmaya ek olarak atritör değirmen ve bilyalı değirmen karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Bunun amacı ise öğütme sürecimiz için iki sistemden birinden etkili olanın seçilerek kullanılmasıdır.

Ayrıca, öğütme ortamı olarak saf su ile etanol karşılaştırılmıştır fakat kurutma sırasında su sert toprakların oluşumuna sebebiyet verdiği için etanol süreç için öğütme ortamı olarak seçilmiştir.

Etanol ile öğütme gerçekleştirildikten sonra, etanolün geri kazanımı için öğütme haznesinden alınan çamur vakumlu kurutucuda⁶ kurutularak etanol buharlaştırılarak farklı bir hazneye yoğunlaştırılarak geri kazanılmıştır.

Atritör değirmen de öğütme sürecinde izlenen yol, *M. Yang ve ark.* tarafından gerçekleştirilen çalışmalardan örnek alınarak gerçekleştirilmiştir.

3.2 Yıkama Çalışmaları

Yıkama çalışmaları, başlangıç tozu öğütüldükten sonra hem tozun yüzeyine adsorbe olan safsızlıkların giderilmesi hem de öğütme sırasında kırılan topakların arasındaki safsızlıkların giderilmesi amaçlı gerçekleştirilmiştir. Yıkama süreci, etanol, sıcak su ($80^{\circ}\text{C} < T < 85^{\circ}\text{C}$), HCl asit, asetik asit ve soğuk su (25°C) ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Yıkama sürecinde farklı sıcaklıkların Na_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 vb. çözünürlüğüne etkisi incelendiği gibi yıkama süresi etkisi ve farklı çözücünün safsızlık giderimi üzerinde etkisi de incelenmiştir.

Yıkama çalışmalarından sonra, yıkama gerçekleştirilen tozların safsızlık analizi XRF'de gerçekleştirilmiştir. Tozların XRF numuneleri normal eritiş yöntemi ile değil pres ile pelet basılarak hazırlanmıştır. Buradaki amaç, eritiş sırasında ergitici tuz olan lityum tetra borattan ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) gelebilecek safsızlıkların engellenmesi ve yanlış sonuçlar elde edilmesinin engellenmesidir. Pelet hazırlama süreci, tozların bağlayıcı (Polivinil alkol, PVA) ile karıştırılması ve el presinde⁷ 4 tonluk kuvvet ile basılarak tamamlanmıştır.

3.3 Hidrotermal sentez çalışmaları

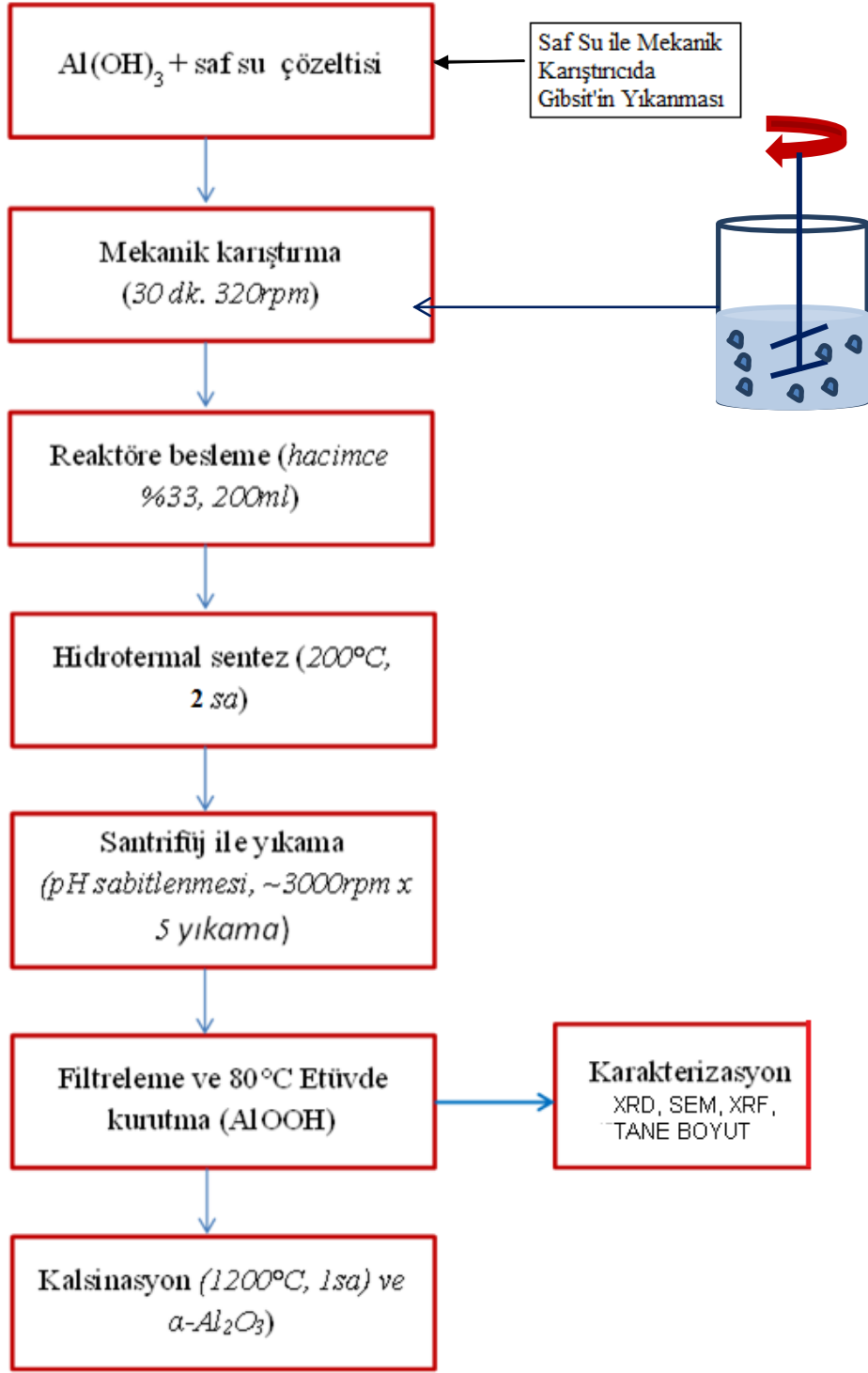
Hidrotermal sentez çalışmaları projede üzerinde yoğun olarak çalışılmış süreçtir. Bu süreç de daha önce de bahsedildiği üzere ham madde olarak Bayer prosesi ile üretilmiş gipsit kullanılmıştır. Bayer gipsiti Eti Alüminyum A.Ş.'den temin edilmiştir.

⁶ Vakumlu kurutucu, Heidolph Laborata 4001 Efficient, A. B. D

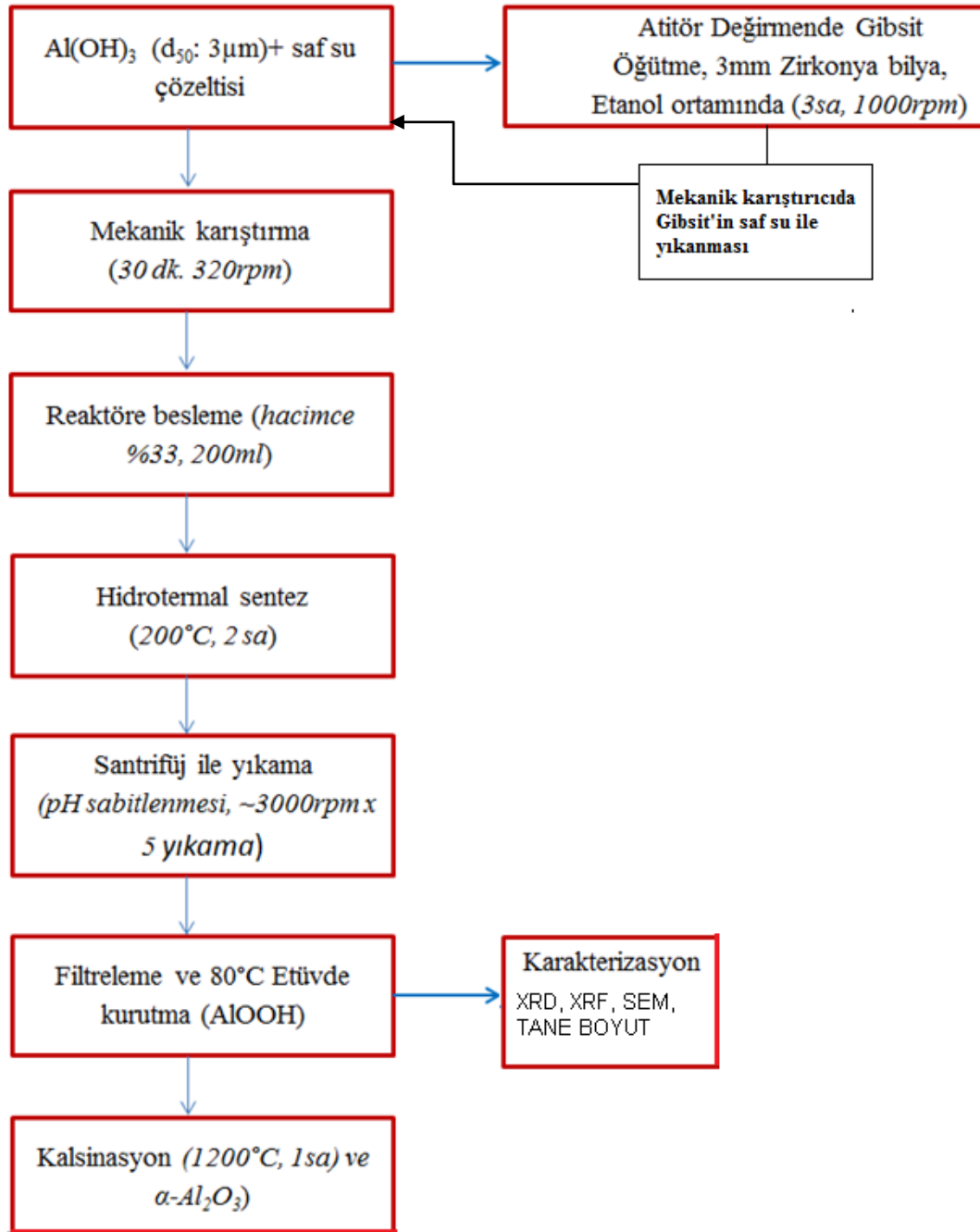
⁷ El presi, Riken Seiki, Çin

Bayer gipsiti kullanılmasındaki amaç, yüksek soydum safsızlığına sahip gipsit tozu saflaştırılarak Türkiye'ye yüksek saflıkta alümina üretim know-how'ının kazandırılmaya çalışılmasıdır ve Bayer gipsitinin değerini arttırmaktır. Hidrotermal sentez çalışmalarında hem üretilen tozun safsızlık seviyesine hem de morfolojik ve tane boyut kontrolüne dikkat edilmiştir. Buradaki amaç sadece yüksek saflıkta değil ileri teknoloji ürünlerde kullanılabilir kalitede alümina üretmektir.

Hidrotermal sentez çalışmalarında A ve B serisi olmak üzere iki tip çalışma gerçekleştirilmiştir. A serisi çalışmalarda gipsit tozu öğütmeden (d_{50} : 58 μ m) direkt olarak kullanılmıştır. B serisi çalışmalarda ise gipsit tozu atritör değirmende öğütülerek (d_{50} ~1-3 μ m) hidrotermal sentez için hazırlanmıştır. B serisindeki amaç öğütmenin sentezlenecek olan alüminanın saflık derecesi üzerindeki etkiyi gözlemlemek ve saflık seviyesini arttırmaktır. A ve B serisi hidrotermal sentez çalışmalarının akım şeması sırası ile Şekil 29 ve Şekil 30'da verilmiştir.



Şekil 29. A serisi hidrotermal sentez çalışmaları akış şeması



Şekil 30. B serisi hidrotermal sentez çalışmaları akış şeması

Şekil 29 ve 30'da gösterilen akış şemalarına göre A ve B serisi arasındaki tek fark başlangıç tozu gibsitin tane boyutlarının farklı olmasıdır. B serisinde ekstrasdan atritör değirmen ile öğütme süreci gerçekleştirilmektedir.

3.4.1 A serisi hidrotermal sentez çalışmaları

Eti Alüminyum firmasından temin edilen gipsit (d_{50} : 58 μ m), %5 nem oranına sahiptir. Sentez için bu tozlardan çözelti hazırlamadan önce, gipsit tozu 80°C lik etüv⁸ içerisinde 1 gün bekletilerek kurutulmuştur. A serisi çalışmalarda gipsit tozu öğütülmemiştir. Önemli parametrelerden biri olan başlangıç molaritesi belirlenerek gipsit tozundan saf su ile çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan farklı derişimlerdeki çözeltiler Tablo 9'da gösterilmektedir. Çözelti 200 ml saf su içerisinde hazırlanarak 30dk. boyunca 320 rpm'de mekanik karıştırıcıda⁹ karıştırılmıştır. Karışım reaktöre¹⁰ beslenmeden önce pH ölçer¹¹ ile pH seviyesi belirlenmiştir. pH belirlemenin iki sebebi bulunmaktadır. Birincisi, pH değerinin sentezlenecek tozun morfolojisine etki etmesi [37, 40, 49], ikincisi ise reaktörün paslanmaz çelik haznesine aşırı asidik ya da bazik çözeltilerin zarar vermesidir.

Bu yüzden genellikle $4 < \text{pH} < 10$ ayarlanarak reaktöre çözelti yüklenir. Bizim çalışmamızda ise gipsit tozu Bayer prosesi ile bazik bir çözeltiden üretildiği için saf su ile çözelti hazırlandığında pH=10 seviyesi elde edilmektedir. pH değerini düşürmek istiyorsak HCl, CH₃COOH vb. asitler çözeltiliye kontrollü bir şekilde ilave edilir, yükseltmek içinse NH₄OH ilave edilmektedir. Bu işlem sırasında çözeltilinin pH seviyesi sürekli kontrol edilmektedir.

Çözelti molarite ve pH değeri açısından hazır hale getirildikten sonra reaktörün çelik haznesine aktarılmaktadır. Aksi belirtilmedikçe hidrotermal sentezler 200°C'de gerçekleştirilmiştir. Sentez sırasında çözeltide dibe çökme yaşanmaması ve homojenliğin korunması için 100 rpm'de kapalı sistemde mekanik olarak karıştırılmıştır.

⁸ Nüve KD-200, Türkiye

⁹ Eurostar Power-b, IKA WERKE, Almanya

¹⁰ PARR, Model 4563

¹¹ Thermo, Orion 4 Star, A. B. D

Tablo 9. A serisi hidrotermal çalışmalar

Numune	Saf Su (mL)	Çözelti Molaritesi (M)	Hidrotermal Sentez Sıcaklığı (°C)
1A	200	0.6	100
2A	200	0.6	200
3A	200	0.8	200
4A	200	0.7	200
5A	200	0.7	200

Tablo 9’da da görüleceği üzere hidrotermal sentez A serisi denemeleri sadece molariteler değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç farklı molariteler de sentezlenen tozların nasıl bir morfoloji, tane boyut ve saflıkta oluşacağını gözlemleyerek istenilen optimum noktaya ulaşmaktır.

Sentez sonrası elde edilen çökelti santrifüj¹² cihazında yıkama suyunun pH değeri sabitlenene kadar saf su ile yıkanmaktadır. Yıkama sırasında ayrıca yıkama suyunun iletkenliği de kontrol edilmiştir ve sabitlendiği noktada yıkama aşaması bitirilmiştir. A serisi için gerçekleştirilen yıkama çalışmaları Tablo 10’da incelenebilir.

¹² Hettich Znetrifugen-Universal 32, Almanya

Tablo 10. A serisi yıkama çalışmaları

Numune	Yıkama Ortamı (Çözücü)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak.)
	Saf Su		
1A	√	25	30
2A	√	25	30
3A	√	25	30
4A	√	25	30
5A	√	80<T<85	90

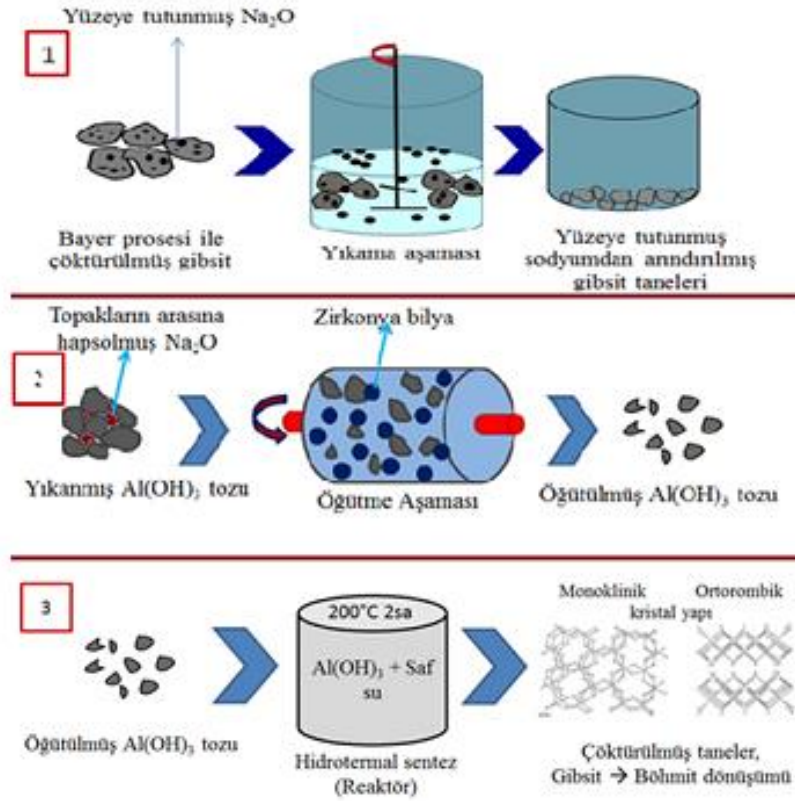
Yıkama aşamasından sonra çöktürülen toz *Büchner hunisi* ile filtrelenerek 80°C’de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan tozun özellikleri yapılan çalışmalardaki farkları gözlemek için çeşitli karakterizasyonlar için hazırlanmıştır. Bu karakterizasyonlar XRD, XRF, SEM, tane boyut vb. çalışmalardır. Çöktürülen tozun fazının belirlenmesi, morfoloji kontrolü, safsızlık derecesinin belirlenmesi gibi amaçlar ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Son olarak, kurutulan toz yüksek sıcaklık fırınında¹³ alfa alümina üretmek için 10°C/dak. ile ısıtılarak 1200°C’de 1saat kalsine edilmiştir. Kalsine edilen toz için de aynı karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir (SEM, XRD, XRF, Tane boyut vb.). Kalsinasyon sıcaklığını belirlemede daha önce gerçekleştirilen gibsit → alfa alümina kalsinasyon ile faz dönüşümü çalışmaları referans olarak alınmıştır.

3.4.2 B Serisi hidrotermal sentez çalışmaları

B serisi deneysel çalışmalarda Eti Alüminyum’dan temin edilen gibsit (d_{50} : 58 μ m) sentez öncesi atritör değirmende öğütülerek tane boyutu düşürülmüştür. Öğütme çalışmaları 2.2’de ayrıntılı olarak belirtilmiştir. Eti Alüminyum gibsitinden üretilen alüminanın safsızlık oranının düşürülmesi için B serisi çalışmalarda belirli parametreler takip edilmiştir. Bu parametreler sentez öncesi, sentez sırasında ve sentez sonrasında şeklinde sınıflandırılabilir. Şekil 31’de bu parametrelere göre gerçekleştirilen süreç verilmiştir.

¹³ Carbolite CWF-1100, İngiltere



Şekil 31. Yıkama, öğütme ve hidrotermal sentez aşamaları gösterimi

Şekil 31’de de incelenebileceği gibi B serisi hidrotermal sentez çalışmalarında aşağıdaki basamaklar takip edilmiştir.

- ❖ Gibsit tozu, Bayer prosesi sırasında oluşan topakların yüzeyine adsorbe olan sodyumun uzaklaştırılması için yıkama işlemi gerçekleştirilmektedir.
- ❖ Yıkama aşamasından sonra, öğütme ile gibsit tozunun topakları kırılarak, topak yapısında taneler arasına sıkışmış olan sodyum safsızlığının uzaklaştırılması amaçlanmıştır.
- ❖ Son olarak da gibsit tozunun kristal yapısında hapsolmüş sodyum safsızlığının giderilmesi amacı ile çözündürme çöktürme (hidrotermal sentez) aşamasında gibsiti çözdürüp böhmite olarak çöktürmek amaçlanmıştır. Burada faz dönüşümü sırasında kristal yapı da değiştiği için, kristal yapıdaki sodyumun uzaklaştırılması ihtimalide artmaktadır.

B serisinde gerçekleştirilen yıkama çalışmaları Tablo 11’de incelenebilir. B serisi çalışmalarda başlangıç molaritesi sabit tutularak gibsit tozunun tane boyutu ve yıkama aşamasında kullanılan çözücünün tipi değiştirilmiştir. Burada çözücü tipi ve tane boyutunun safsızlık üzerinde etkisine bakıldığı gibi aynı zamanda yıkama aşamasında kullanılan çözücülerin sıcaklıkları da değiştirilerek çalışılmıştır. İlk yıkama 25°C’de diğer çalışmalar ise 80°C<T<85°C arasında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık değişiminin gerçekleştirilmesindeki amaç, sodyum çözünürlüğünü etkileyerek safsızlık oranını etkin bir biçimde düşürmektir.

Tablo 11. B serisi yıkama çalışmaları

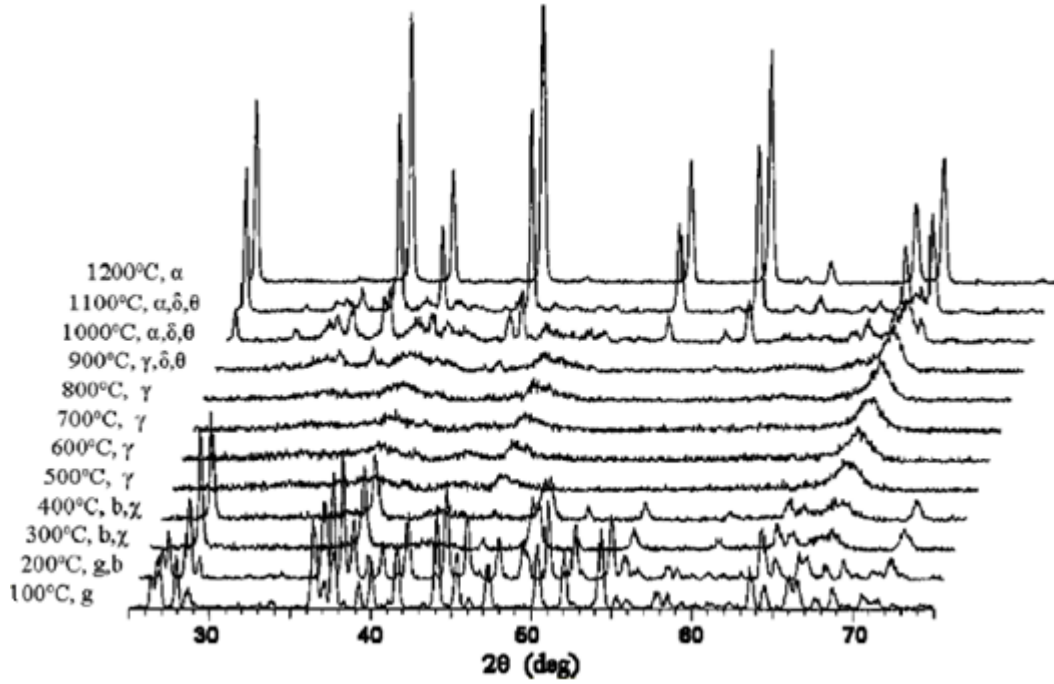
Numune	Başlangıç Çözeltisi Molarite (M)	Ortalama Tane Boyut (d ₅₀ , µm)	Yıkama Süreci		
			Çözücü	T (°C)	t (dak.)
1B	0.7	3.8	Saf su	23 ⁰ C	30
2B	0.7	3.8	Saf su	85 ⁰ C	45
3B	0.7	5.0	Asetik asit	80 ⁰ C	45

Tablo 11’de verilen veriler ile gerçekleştirilen yıkama çalışmaları sonucunda XRF analizleri sonucu referans alınarak en iyi verimi (safsızlığı) sağlayan çalışma B serisi yıkama çalışması için seçilmiştir. Bu çalışmalarda yapılan karşılaştırmada sıcak ve oda sıcaklığında saf su ve organik asit karşılaştırılmıştır.

3.4.3 A ve B serisi hidrotermal sentez ürünlerinin kalsinasyon çalışmaları

Hidrotermal sentez çalışmalarında Parr otoklavda güvenlik sebeplerinden dolayı su ile maksimum 250°C’ye çıkılabilmektedir. Yapılan çalışmalar 200°C’de gerçekleştirmiştir ve bu sıcaklıkta alfa alümina fazına ulaşamamaktadır. Bu yüzden üretilen tozlar daha sonra alfa alümina oluşturmak için laboratuvar tipi yüksek sıcaklık fırınında kalsine edilmiştir. Kalsinasyon çalışmasında artan sıcaklık ile değişen fazlar ve alfa alüminaya ulaşılan sıcaklık Şekil 32’de incelenebilir.

Hidrotermal sentez sonucu üretilen tozların kalsinasyon ile alfa alüminaya dönüşümü, kalsinasyon çalışmalarında elde edilen sıcaklık bilgilerine göre gerçekleştirilmiştir. Reaktörden alınan toz 1 saat süresinde kalsine edilmiştir. Kalsinasyon çalışmalarının ayrıntıları Bölüm 3.4’de gerçekleştirilen çalışmalar referans olarak alınmıştır.



Şekil 32. Gibsit → Alfa Alümina kalsinasyon sırasında faz dönüşümünü gösteren XRD grafiği [24].

Şekil 32’den görüleceği üzere, gibsit tozu %100 α - Al_2O_3 ’ya dönüştürülmesi için oda sıcaklığından 1250°C’ye çıkarılmaktadır. Bu kalsinasyon süresinde herhangi bir karıştırma gerçekleştirilmemektedir. Bu çalışma,

Hidrotermal sentez sonucu üretilen tozların fazının belirlenmesi ve kalsinasyon sonucunda üretilen tozun fazının belirlenmesi amacı ile tozlara x-ışını difraktometresinde $\text{Cu K}\alpha_1$ ışınları kullanılarak 10-80° aralığında, 2°/dk. tarama hızı ile yapılmıştır.

3.4 Alüminyum Tuzu ile Hidrotermal Sentez

Hidrotermal sentez ile yüksek saflıkta alümina üretimi çalışmaları Bayer gibsite ile gerçekleştirildikten sonra, elde edilen yüksek saflık derecelerini

geliştirmek için alüminyum tuzları ile çalışmalar devam ettirilmiştir. Alüminyum tuzları Bayer gibsitine göre daha yüksek saflığa sahip olduğu için, bu tuzlar ile gerçekleştirilen sentezden elde edilen alümina tozlarının daha yüksek saflığa sahip olacağı düşünülmüştür [5]. Alüminyum tuzlarından gerçekleştirilen çalışmalarda $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ alüminyum nitrat tuzu kullanılmıştır. Alüminyum nitrat tuzu Merck firmasından temin edilmiştir. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzunun saflık derecesi $> \%95$ olarak belirtilmiştir. Alüminyum nitrat tuzu ile gerçekleştirilen hidrotermal sentez çalışmaları Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ile gerçekleştirilen hidrotermal sentez çalışmaları, ANHS: Alüminyum nitrat hidrotermal sentez

Deneme	Başlangıç Çözeltisi Molarite (M)	Çöktürücü Tipi	Çöktürücü Molaritesi (M)	Sentez Sıcaklığı (°C)	Sentez Süresi (dk.)	Çözelti pH
ANHS-1	0.8	Üre	1.6	200	120	4
ANHS-2	0.8	Üre	1.6	200	120	4-5
ANHS-3	0.8	Üre	1.6	200	120	4

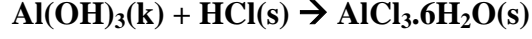
Tablo 12’de verilen çalışmalar, sentezlenen tozun safsızlık seviyesinin bir kaç üretim de tekrarlanabilirliğinin ispatı için gerçekleştirilmiştir. Üre hidrotermal reaktöre alüminyum nitrat çözeltisini yüklemeye önce pH ayarlamasını yapmak ve AlOOH çöktürmek için eklenmiştir.

3.6 Asit ile Çözdürme-Çöktürme Çalışmaları

Literatürde Bayer prosesinden üretilen gibsitte çok alüminyum tuzundan üretilen yüksek saflıkta alümina çalışmalar bulunmaktadır [50-53]. Bizim çalışmamızda ise amaç Bayer prosesinden üretilen gibsitte yüksek saflıkta böhmite ve alümina üretimi olduğu için, tuz çalışmaları projemize göre uyarlanmıştır. Gibsit tozundan öncelikle tuz üretimi ve sonra alüminyum tuzundan alümina üretimi olarak adapte edilmiştir. Bu çalışmanın amacı, gibsit tozundan tuz üreterek gidilen çalışmada elde edilen alümina tozu ile direkt olarak gibsit

tozunun hidrotermal reaktöre beslenerek üretilen alümina tozunun safsızlık seviyesini karşılaştırmaktır.

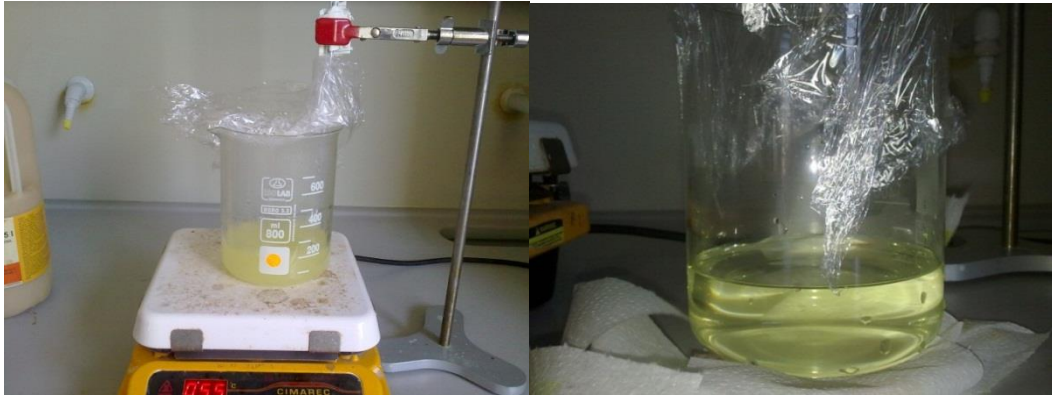
Çalışmamızda gipsit tozu çeşitli derişimlerde HCl (Riedel De Haen) asit ile %100 çözdürülmeye çalışılmıştır ve elde edilen alüminyum klorür çözeltilisinden alüminyum klorür (AlCl₃) tuzu elde edilmiştir.



Gibsit tuz oluşturma çalışmasında %37 lik HCl asit kullanılmıştır. %37lik HCl asit ~12M derişime sahiptir. Gibsit tozunu HCl asitte çözdürme çalışmalarının derişimleri Tablo 13'te verilmiştir. Üç farklı derişimde 80-85°C arasında manyetik karıştırıcıda 50 dk. sürekli karıştırılarak gerçekleştirilen çözdürme çalışmalarında %100 çözünmeyi gerçekleştiren H₂SO₄ ve HNO₃ asitlerinden ve seyreltik HCl asit çözeltilerinden daha etkin çözünme sağlayan 12M'lık HCl asit olmuştur. %100 çözünmenin gerçekleştirilerek hazırlanan AlCl₃ çözeltilisinin görüntüsü Şekil 33'de incelenebilir.

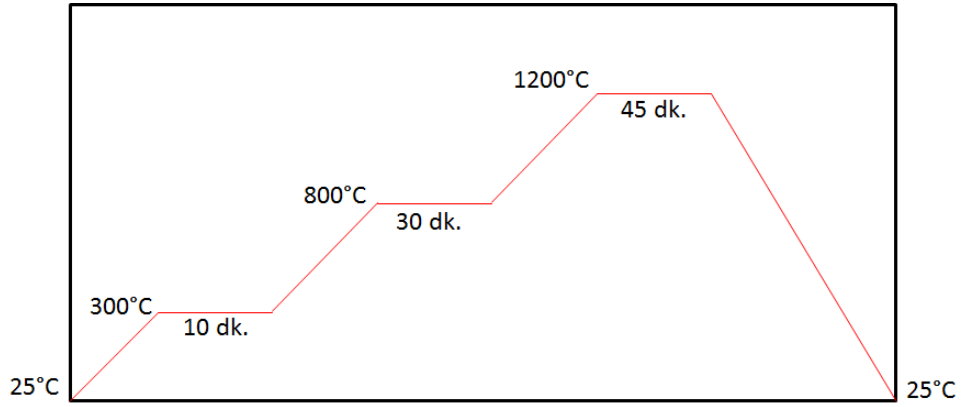
Tablo 13. HCl asit ile gipsit çözdürme çalışmaları

Deney No.	HCl Molarite (mol/L)	Al(OH) ₃ (g)	Çözelti Hacmi (L)
1	5	15	0,2
2	10	15	0,2
3	12	15	0,2



Şekil 33. AlCl₃ çözeltilisinin görüntüsü

Şekil 33’de gösterildiği gibi HCl asit ile gipsit %100 çözdürülerek $AlCl_3$ çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti hazırlandıktan sonra çözücünün buharlaştırma yöntemi ile uzaklaştırılması ile $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ tozu elde edilmiştir. Bu tozdan alfa alümina üretebilmek için kalsinasyon yöntemi ile Cl^- iyonunun uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir ve böylece sonuç olarak alfa alümina tozu elde edilmiştir [17, 42, 51]. Kalsinasyon yüksek sıcaklık fırınında belirli bir rejim ile gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon rejimi Şekil 34’de incelenebilir. $300^\circ C$ ’de alüminyum tuzunda bulunan su molekülleri uzaklaştırılmaktadır, $800^\circ C$ ’de Cl^- iyonları uzaklaştırılması gerçekleştirilmektedir ve son olarak $1200^\circ C$ ’de tozun alfa alümina fazına dönüşmesi gerçekleştirilmektedir.



Şekil 34. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 'nun kalsinasyon rejimi

Şekil 34’de gerçekleştirilen kalsinasyon rejiminde $300^\circ C$ ’de 10dk. bekletme ile $AlCl_3$ tozunun içerdiği suyun giderilmesi gerçekleştirilmektedir. $800^\circ C$ ’de 30dk. bekletmede ise $AlCl_3$ tozundaki Cl^- iyonlarının uzaklaştırılması gerçekleştirilmektedir. Bu basamak özellikle havalandırması sağlıklı olarak çalışan bir laboratuarda gerçekleştirilmelidir, aksi takdirde açığa çıkan klor gazı insan sağlığını kötü etkilemektedir. $1200^\circ C$ ’de 45dk. bekletme süresinde ise nihai $\alpha-Al_2O_3$ fazı elde edilmektedir.

Çöktürmeden sonra ve kalsinasyondan sonra elde edilen tozlar XRD ve XRF ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Hem elde edilen tozların fazları teyit edilmiş hem de safsızlık durumları incelenmiştir.

3.7 Yanma Sentezi Çalışmaları

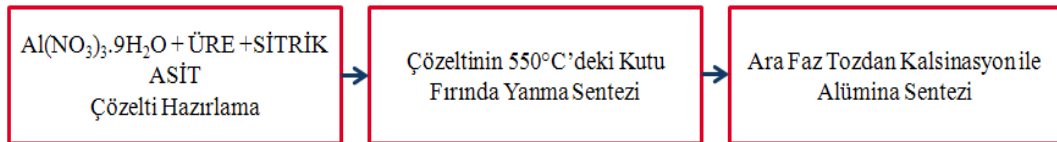
Yanma sentezi ile yüksek saflıkta alümina üretimini gerçekleştirmek için, hammadde olarak $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve yakıt olarak üre ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) ve sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) Merck firmasından temin edilmiştir. 99.95% saflıkta olan bu kimyasallar ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Yanma sentezi çalışmalarında deney sistematığı iki farklı parametre üzerinde kurulmuştur. Bu parametrelerden biri kimyasalların çözelti içerisinde molarite değerleri, bir diğeri ise yanma sentezine girecek kimyasalların çeşitliliğidir. Deneylerde gerçekleştirilen çalışmaların bilgileri Tablo 14'de gösterilmiştir.

Tablo 14. Yanma sentezi deneysel çalışmalar, CS: Yanma sentezi

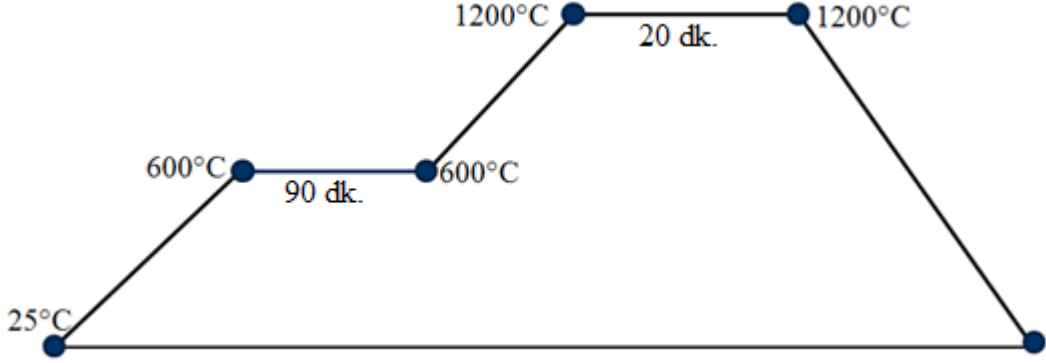
Kimyasal	Üre Sitrik asit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Üre $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
CS-1	X (%75 Sitrik asit + %25 Üre)	
CS-2	X (%50 sitrik asit + % üre)	
CS-3		X (%100 Üre)

Tablo 14'de de görüleceği üzere, farklı kimyasal kombinasyonları ve molariteleri, farklı verim değerleri elde etmemizi sağlamıştır. Bu çalışmalardan sonra, yüksek verim elde ettiğimiz çalışma toz üretimi için seçilmiştir. Yanma sentezi için izlenen süreç akış şeması Şekil 35'de verilmiştir.



Şekil 35. Yanma sentezi süreç akış şeması

Şekil 35’de de görüleceği üzere, prosesin ilk basamağında kimyasallar manyetik karıştırıcıda karıştırılarak belirli bir sıcaklıkta çözelti haline getirilmektedir. İkinci basamak da ise çözelti cam beher içerisinde 550°C’ye getirilmiş kutu fırın içerisine yerleştirilerek 20-25dk. da yanma sentezi gerçekleştirilmektedir. Şekil 36’da yanma sentezinden sonra elde edilen tozun kalsinasyon rejimi verilmiştir.



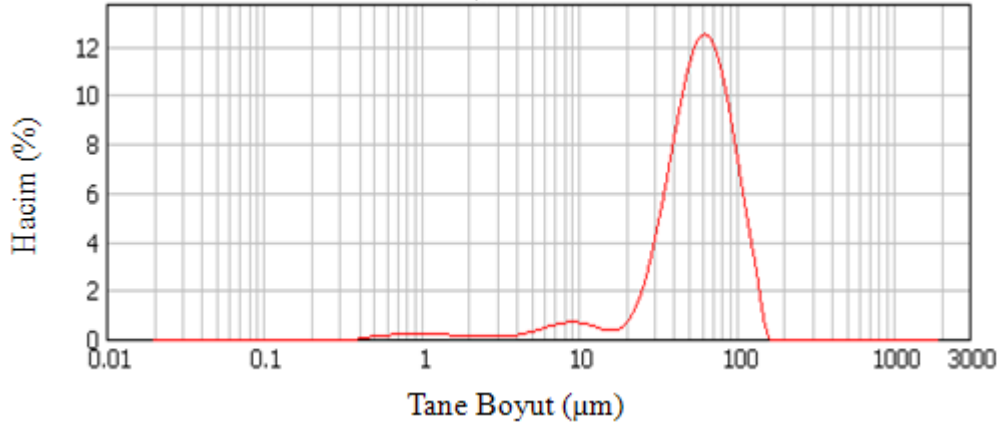
Şekil 36. Yanma sentezi fırın rejimi

Yanma sentezi sonrası karbon içeriği yüksek AlOOH tozu elde edilmektedir. Son basamakta ise hem tozun içerisindeki karbonun giderilmesi hem de alümina fazına geçiş için Şekil 36’da verilen programa göre kalsine edilmektedir. 600°C’de karbon giderilmesi için beklenmekte 1200°C’de ise faz dönüşümü gerçekleştirilmektedir. Yanma sentezi ile üretilen tozların kimyasal ve fiziksel özellikleri SEM, XRD, XRF vb. karakterizasyon yöntemleri ile belirlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1 Bayer Gibsitinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

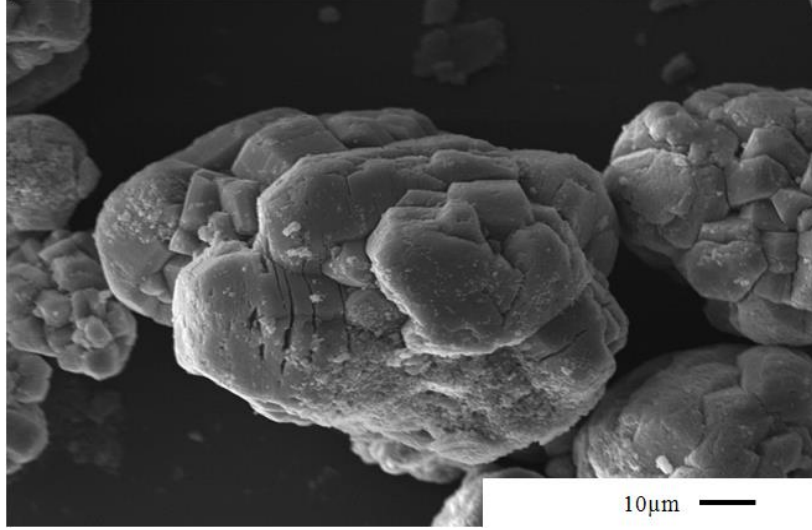
Çalışmalarda başlangıç tozu olarak kullanılan gipsit hem fiziksel açıdan hem de kimyasal açıdan incelenmiştir. Her bir çalışmada başlangıç tozunun değişen özellikleri takip edilmiştir. İleri teknoloji tozların saflık seviyeleri kadar tane boyutları ve dağılımları da önemlidir. Şekil 37’de başlangıç tozu olarak kullanılan gipsitin tane boyut dağılımı gösterilmektedir. Başlangıç tozu; d_{10} :15 μm , d_{50} :58 μm ve d_{90} :94 μm değerlerine sahip bir tane boyut dağılımına sahiptir. Bu dağılım ileri teknoloji tozlara göre daha geniş bir dağılıma sahiptir. İleri teknoloji seramik tozlarına baktığımızda ise genelde dar ve homojen tane boyut dağılımına sahip olmaları istenmektedir. Bunun avantajı ise kontrol edilebilir tane boyut aralığı, yani tane boyuttan etkilenen özelliklerin kontrol edilebilmesi demektir. Üretilen tozun özelliklerinin kontrol edilebilirliği ileri teknoloji uygulamalar için istenmektedir [6]. Bu yüzden kullanacağımız gipsitin tane boyut dağılımını dar ve homojen hale getirilmelidir.



Şekil 37. Başlangıç tozu (gipsit) tane boyut dağılımı, d_{50} : 58 μm

Ayrıca ileri teknoloji uygulamalar için ince tane boyutlu tozlar istenmektedir. Bu yüzden, Şekil 37’de verilen sonuca göre tane boyutun düşürülmesi için de çalışmaların yapılması gerektiği anlaşılmıştır.

Malvern Mastersizer tane boyut dağılım sonuçlarını desteklemesi açısından başlangıç tozunun SEM görüntüleri de alınmıştır. SEM görüntüleri ile hem tanelerin genel dağılımı görsel olarak gözlemlenmiş hem de morfolojik açıdan tozun yapısı incelenmiştir. SEM görüntüsü Şekil 38’de incelenebilir.



Şekil 38. Başlangıç tozu (gibsit) SEM görüntüsü

Şekil 38’de de görüleceği üzere başlangıç gibsit tozu tane boyut analizinde de olduğu gibi yaklaşık 50-60 µm civarında ortalama tane boyutuna sahiptir. Bayer gibsitinin taneleri literatürde de belirtildiği topaklardan (mozaik) oluşmaktadır [1-3, 7, 21].

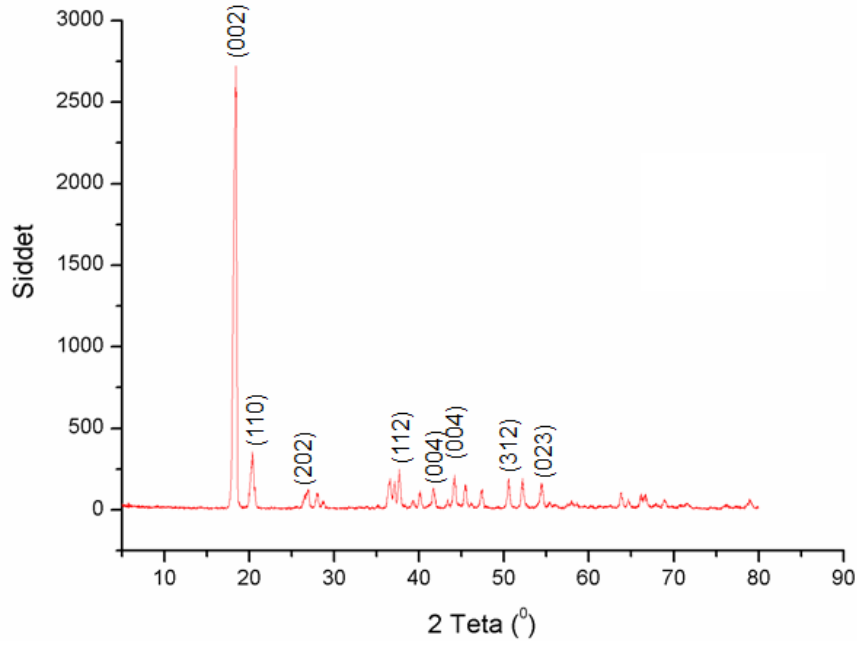
İleri teknoloji uygulamalarda en önemli kriterlerden biri olan yüksek saflığa çalışmalarımızda ulaşmak için başlangıç tozunun saflık durumu incelenmiştir. Pelet hazırlanarak XRF analizi yapılan gibsit tozundan alınan sonuçlar Tablo 15’de incelenebilir.

Tablo 15. Başlangıç tozu Al(OH)₃ XRF sonucu

Bileşik	Kütlece %
Al ₂ O ₃ (%)	99.4796
Na ₂ O (%)	0.3099
Fe ₂ O ₃ (%)	0.0257
SiO ₂ (%)	0,1226
CaO (%)	0.0367
K ₂ O (%)	0.0255

Tablo 15’de verilen bilgilere göre başlangıç tozu Bayer gibsi Na₂O, Fe₂O₃ ve SiO₂ (%) seviyeleri açısından yüksek saflık sınırından oldukça uzaktadır. Bu yüzden ileri derecede saflaştırma süreçlerinden geçmesi gerekmektedir. Projemizde çalışmalarımıza saflaştırma süreçleri bu sonuçlar referans alınarak eklenmiştir.

Kimyasal saflık derecesi, tane boyut dağılımı ve morfolojik açıdan incelenen başlangıç tozu gibsi, son olarak faz belirlenmesi yani gibsi fazının teyidi için XRD analizine tabi tutulmuştur. Şekil 39’da sunulan XRD analiz sonucunda gösterildiği gibi, Bayer prosesi ile üretilmiş başlangıç tozunun fazı gibsi (Al(OH)₃). Başlangıç tozu gibsi için gerçekleştirilen karakterizasyonlardan sonra projemizdeki amacımız için deney tasarımı gerçekleştirilmiştir. Projede gerçekleştirmemiz gereken süreçler bu aşamada belirlendikten sonra çalışmalara geçilmiştir.



Şekil 39. Başlangıç tozu (gibsit) XRD grafiği

4.2 Öğütme Çalışmaları Sonuçları

Hem istenilen tane boyuta inmek hem de topaklar arası safsızlıkları belirli seviyede gidermek için gerçekleştirilen öğütme çalışmalarında öncelikle değirmenler arası bir kıyaslama gerçekleştirilmiştir. Bu kıyaslama atritör değirmen ve bilyalı değirmen arasında gerçekleştirilmiştir. Denemelerin sonuçları Tablo 16’da verilmiştir.

Tablo 16. Öğütme süreci gibsit besleme miktarı, süre ve bilya boyutu

Numune	Öğütme Süreci				
	Al(OH) ₃ (g)	Öğütme tipi	Öğütme Süresi (sa)	Öğütme Ortamı	Tane Boyut d ₅₀ (µm)
1	25	Bilyalı Değirmen	17	Zirkonya Bilya (3 mm), 150 mL Etanol	3.8
2	25	Atritör Değirmen	3	Zirkonya Bilya (3mm), 150 mL Etanol	3.0

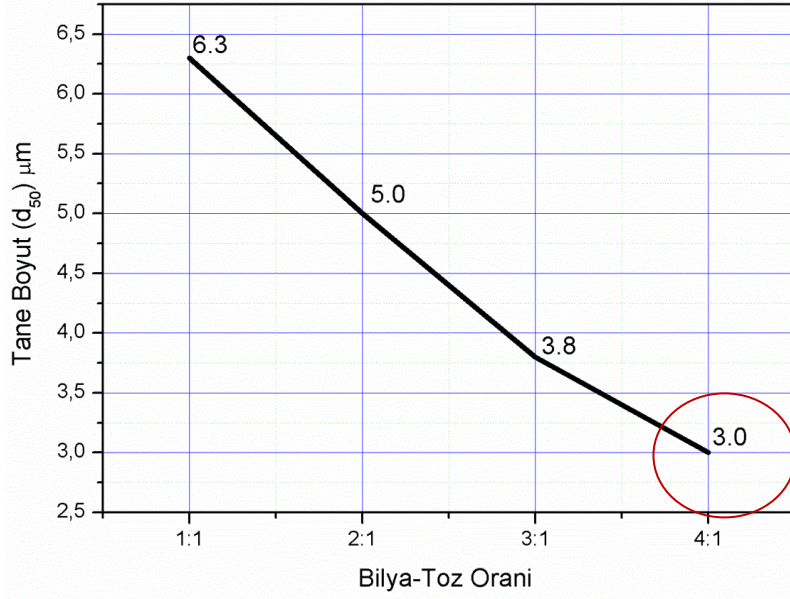
Tablo 16’da görüleceği üzere, projemizde başlangıç tozu olan gipsiti istediğimiz tane boyutuna indirmek için, aynı tip ve miktar bilya, aynı tip ve miktar ortam kullanılarak iki tip öğütme sistemi denenmiştir. Bunların sonuçları karşılaştırıldığında hem sürecin kısalığı hem de tane boyut indirmede daha etkin olduğu için atritör değirmen seçilmiştir.

Ayrıca, denenilen bilya-toz-etanol oranları Tablo 17’de incelenebilir. Tablo 9’da da görüleceği üzere, bilya-toz oranı arttırıldıkça öğütme verimi artmıştır. Bu artış görsel olarak incelenmesi açısından grafik olarak Şekil 40’ta verilmiştir.

Tablo 17. Atritör değirmen ile öğütme sürecinin parametreleri

Öğütme Denemesi	Bilya-Toz Oranı (g)	Toz-Etanol Oranı (g)	Süre (dak.)	d ₅₀ (µm)
1	1:1	1:1	180	6.3
2	2:1	1:1	180	5
3	3:1	1:1	180	3.8
4	4:1	1:1	180	3.0

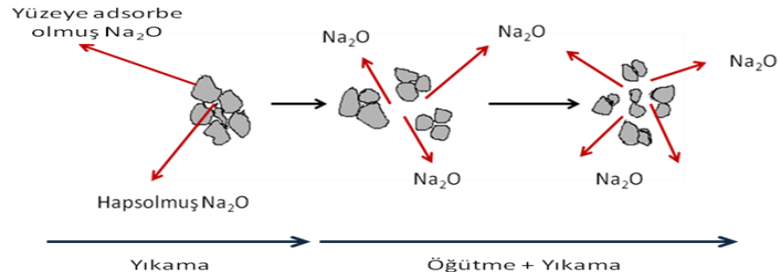
Şekil 40’da görüleceği üzere, aynı sürede gerçekleştirilen çalışmalardan bilya-toz oranı 4:1 olan denemede en düşük tane boyut seviyesine ulaşılmıştır. 180 dakikada atritör değirmende gerçekleştirilen bu çalışma projede temel öğütme çalışması olarak seçilmiştir.



Şekil 40. Bilya-toz oranına göre tane boyut değişimi

4.3 Yıkama Çalışmaları Sonuçları

Yıkama öğütme süreci sonrası topraklar arası safsızlıkları ve yüzeye adsorbe olmuş safsızlıkları gidermek amaçlı gerçekleştirilmiştir. Yıkamanın taneler üzerindeki etkisi Şekil 41’de inceleyebilir. Şekil 41’de görüleceği üzere belirli sıcaklık ve konsantrasyonda gerçekleştirilen yıkama çalışmaları kırılan toprakların arasında kalan safsızlıkları uzaklaştırabildiği gibi yüzeye adsorbe olmuş yıkanabilir safsızlıkların giderilmesini de sağlamaktadır.



Şekil 41. Yıkama ve öğütmenin sodyum safsızlığı üzerinde etkisi

Şekil 41'deki çalışmalarda ana mantık toprakları arası ve yüzeyde tutunan safsızlıklar olmakla birlikte bu safsızlıkların uzaklaştırılabileceği parametrelerde (sıcaklık, konsantrasyon, pH vb.) oldukça önem arz etmektedir. Bu parametreleri denemek için öğütülerek $d_{50}:3\mu\text{m}$ 'ye indirilmiş başlangıç tozu olan gipsit tozu üzerinde gerçekleştirilen yıkama çalışmalarının ayrıntıları Tablo 18'de, sonuçları ise Tablo 19'da incelenebilir. Sıcak su yıkamada SS harflerinin yanında belirtilen sayısal veriler gipsit / su oranını belirtmektedir.

Tablo 18. Gipsit tozu yıkama çalışmaları

Numune	Açıklama	Yıkama Ortamı	Yıkama Miktarı ve Süresi (dak.)
SS-0	1:1 katı-sıvı oranı	Sıcak su (85°C)	4 yıkama, 60
SS-0.17	1:6 katı-sıvı oranı	Sıcak su (85°C)	4 yıkama, 60
SS-0.25	1:4 katı-sıvı oranı	Sıcak su (85°C)	4 yıkama, 60
SS-0.33	1:3 katı-sıvı oranı	Sıcak su (85°C)	4 yıkama, 60
Etoh-0.25	1:4 katı-sıvı oranı	Etanol (25°C)	4 yıkama, 60
Etoh-0.33	1:3 katı-sıvı oranı	Etanol (25°C)	4 yıkama, 60
HCl (%1)	%1lik HCl çözeltisi	HCl asit (25°C)	2 yıkama, 60

Tablo 19. Sentez öncesi gipsit yıkama çalışmaları XRF sonuçları (SS: sıcak su, Etoh: Etanol)

Bileşik	Al(OH) ₃	SS-0	SS-0.17	SS-0.25	SS-0.33	Etoh-0.25	Etoh-0.33	HCl (%1)
Al ₂ O ₃	99,479	99,391	99,4162	99,691	99,7336	99,440	99,471	99,646
Na ₂ O	0,310	0,252	0,249	0,0213	0,020	0,254	0,207	0,20
Fe ₂ O ₃	0,0257	0,1872	0,1733	0,164	0,1810	0,176	0,1883	0,0232
SiO ₂	0,1226	0,0747	0,0710	0,0691	0,052	0,0561	0,0611	0,0842

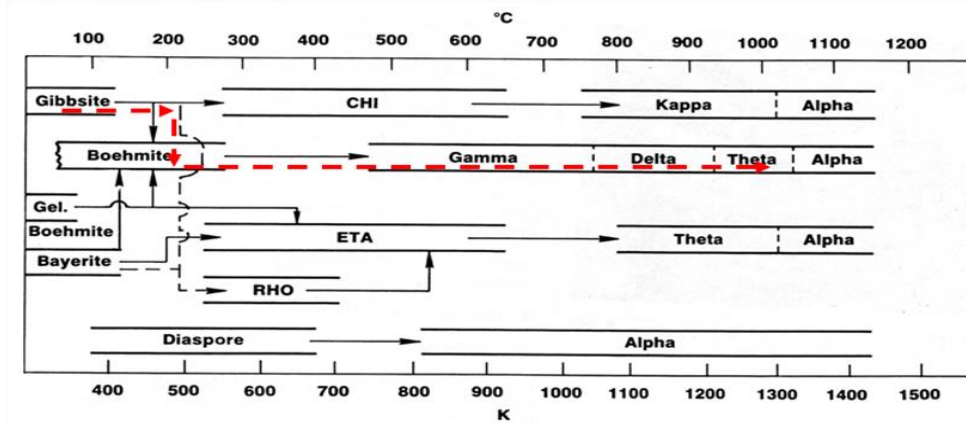
Tablo 19'da verilen XRF sonuçlarına göre, Bayer gipsitinde en yüksek safsızlık olan sodyumun giderilmesinde en etkili yıkama çalışmaları SS-0.25 ve SS-0.33 olmuştur. Bu denemeler 3 kez tekrarlanmıştır ve sonuç olarak gipsitin suya oranının arttığı çalışmalarda daha iyi sonuçlar alındığı görülmüştür. Öğütme sonrası sadece yıkama ile Na₂O% (kütlece yüzde) safsızlık seviyesi 0,310% dan 0,020% değerine %94'lük bir düşüş gerçekleştirilmiştir. Demir safsızlığında sıcak su ile

yıkamada herhangi bir değişim gözlemlenmezken, silisyum değerlerinde az da olsa bir düşüş görülmüştür.

HCl asit ile yıkamada da sodyum safsızlığı her ne kadar düşük elde edilmiş olsa da, yıkama sonrası elde edilen tozdaki kalıntı Cl⁻ iyonunu uzaklaştırmak için süreci oldukça uzatacak saf su ile yıkama gerçekleştirilmek zorunda kalınmıştır. Böylece hem proses maliyeti açısından hem de zaman açısından bu yıkama uygun görülmemiştir. Bu yüzden yıkama çalışmaları arasında en uygun SS (sıcak su) çalışmaları görülmüş ve bu süreç ele alınmıştır. Literatürde gerçekleştirilen yıkama, liçleme çalışmaları genelde asidik ya da bazik kimyasallar ile gerçekleştirilmiştir [17, 42, 51]. Bu çalışmanın avantajı hem proses süresinin kısalığı açısından hem de etanol gibi pahalı kimyasallar ile değil sadece saf su ile gerçekleştirilmesi ve maliyetin minimumda tutulabilmesidir.

4.4 Gibsit→ Alfa Alümina Kalsinasyon Çalışmaları

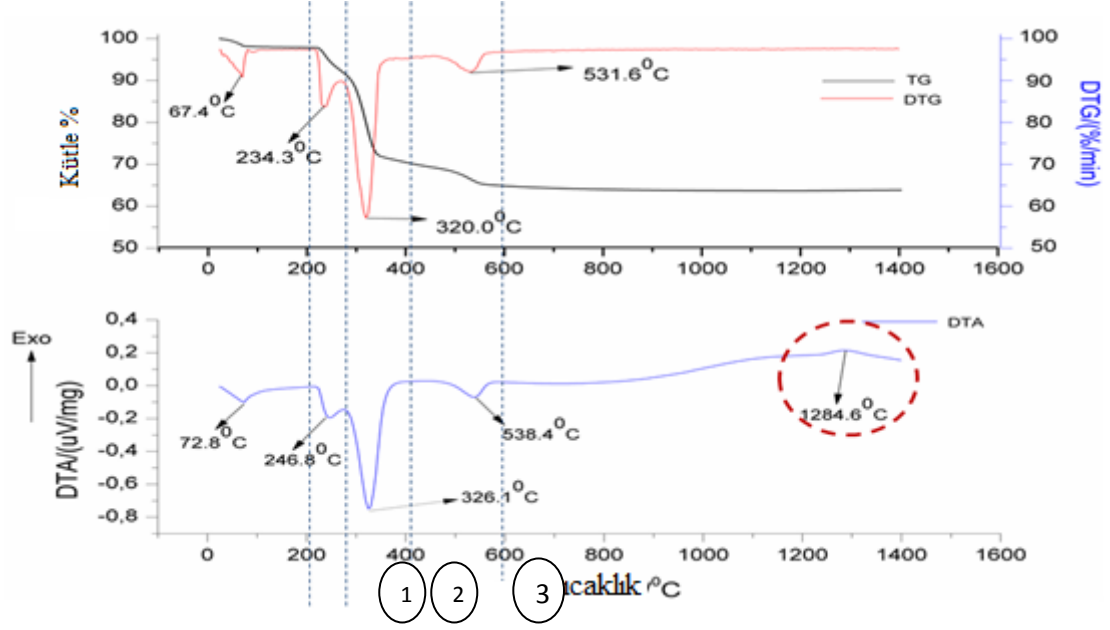
Kalsinasyon işlemi sırasında, Bayer prosesi ile elde edilen Al(OH)₃ dehidrasyona uğrayarak faz dönüşümüne uğramaktadır. Sırasıyla dönüştüğü fazlar Şekil 42’de incenebilir. Bu dönüşüm sıralaması kesikli kalsinasyon çalışması sonrası alınan tozlara uygulanan XRD analizleri sonucu belirlenmiştir



Şekil 42. Gibsitten Alfa alumina'ya faz dönüşüm sırası [1].

Karl Wefers ve ark.'nın çalışmaları referans alınarak öncelikle gibsit tozuna TG-DTA¹⁴ termal analizi uygulanarak hangi sıcaklıklarda faz dönüşümü ve su kaybına uğruyor belirlenmiştir. TG-DTA sonuçları Şekil 43’de incelenebilir.

¹⁴ Netzsch STA 409 PG TG/DTA, Almanya



Şekil 43. Al(OH)₃ numunesinin TG-DTA grafiği

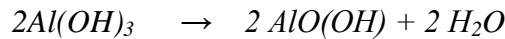
Şekil 43'de verilen termal analiz grafiğindeki bölgelerin açıklamaları maddeler halinde şu şekilde sıralanabilir;

1.Bölge;

- 230-270°C gerçekleşen ağırlık kaybında kimyasal suyun kaybedildiği literatür araştırmalarında görülmektedir.
- Hidroksil grupları birleşmesi sonucu, su molekülü oluşturarak 230-270°C arasında yüzeyden kimyasal su kaybı olarak uzaklaşır.

2.Bölge;

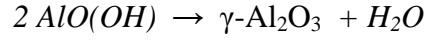
- Bu bölgede grafikten de görüldüğü üzere 326°C de endotermik bir reaksiyon oluşmuştur. Bu reaksiyon Gibsit'in Böhmit'e dönüşümü sırasında oluşan ağırlık kaybını temsil eder. Bu ağırlık kaybı Gibsit'ten Böhmit'e geçerken kristal su kaybı ile oluşur.



3.Bölge;

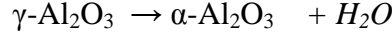
- Bu bölgede görülen ağırlık kaybı, böhmit'in kristal suyunu kaybedip ara fazlardan biri olan γ -Al₂O₃ 'e dönüşümünü temsil eder.

- Bu yapıdaki su, TG-DTA grafiğine göre 538.4°C de dehidrasyona uğrayarak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüşür.

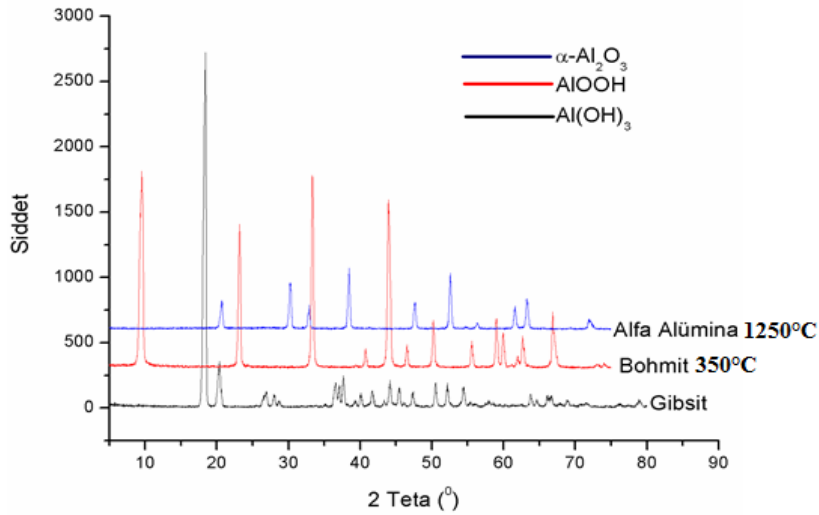


4.Bölge;

- Son olarak 1284.6°C deki ekzotermik reaksiyon ise Al_2O_3 'in kararsız ara fazlarının kararlı alfa fazına dönüşümünü göstermektedir.



TG-DTA analizi ile belirlenen dönüşüm sıcaklıklarında kesikli kalsinasyon denemeleri gerçekleştirilerek böhmit, ara faz alümina ve alfa alümina üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan sonra üretilen tozun fazının belirlenmesi için herbiri ayrı ayrı XRD analizine tabi tutulmuştur. Kalsine edilen tozların XRD analiz sonuçları Şekil 44'de verilmiştir.



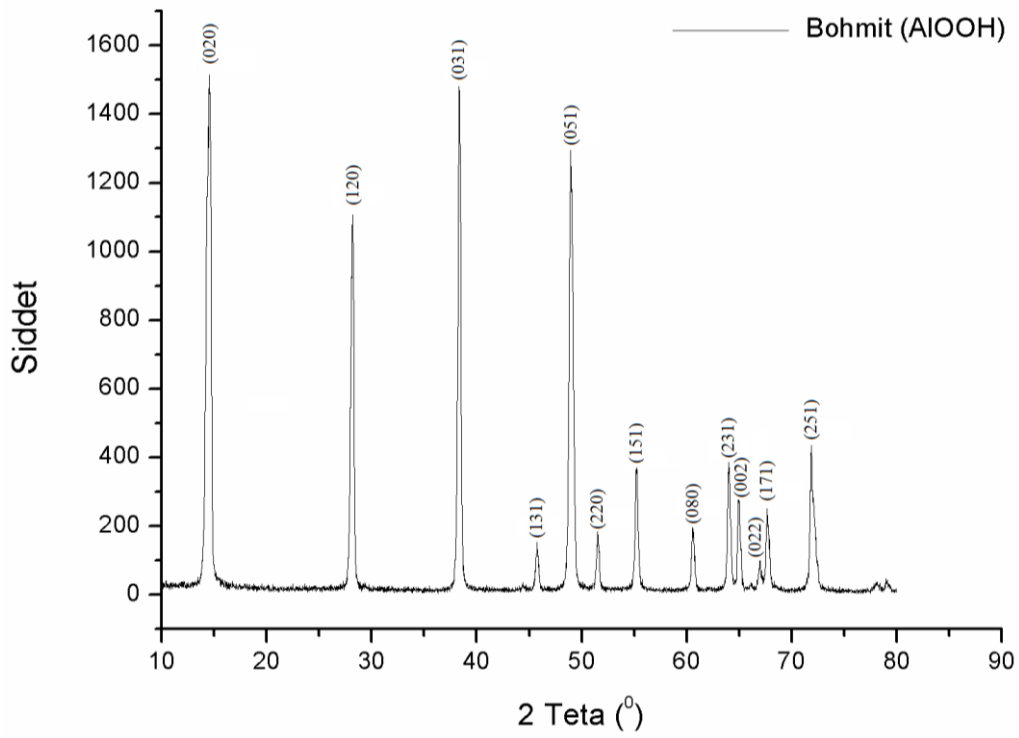
Şekil 44. Kalsinasyon sonucu oluşan gibsit, böhmit ve alfa alümina XRD grafiği

Şekil 44'te de görüleceği üzere, konvansiyonel yöntemler ile bizim kullandığımız gibsit hammaddesinden alfa alüminaya dönüşüm 1250°C'de kalsine edilmesi ile elde edilmektedir. Böhmit dönüşümü 350°C'de gerçekleşmektedir.

Kalsinasyon çalışmaları geleneksel yöntemler ile saflık hangi seviyede elde edilebilir konusu çalışılmıştır. Normalde Türkiye'de üretilen alümina yüksek

miktarlarda sadece kalsinasyon süreci ile elde edilmektedir. Kesikli kalsinasyon çalışmaları Şekil 43'te ki termal analiz sonuçlarına göre gerçekleştirilmiştir. Öncelikle termal analizde belirlenen sıcaklıklarda gipsit tozu tüp fırında kalsine edilmiş, kalsinasyon sonrasında ise XRD analizleri gerçekleştirilerek dönüştükleri fazları belirlenmiştir.

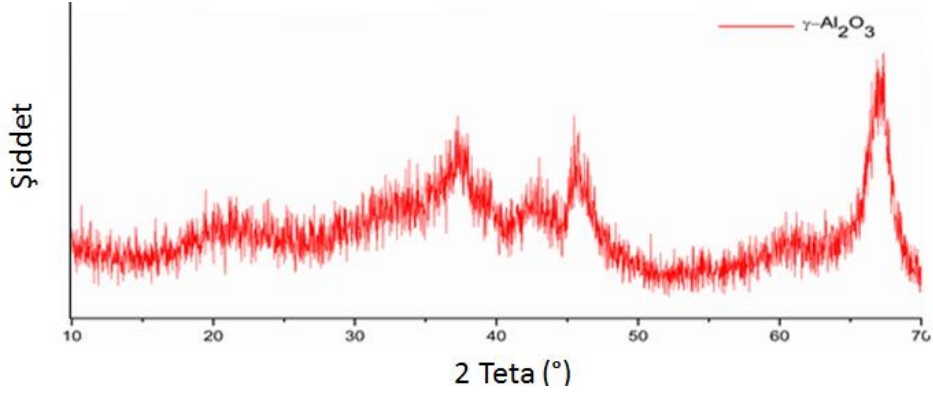
İlk çalışma gipsit fazından böhmit fazına geçiş için 350°C'de 1 saat tüp fırında kalsinasyon yapılarak gerçekleştirilmiştir. 350°C'de 1 saat kalsinasyon gerçekleştirildikten sonra alınan XRD analizi (1°-80° arası 2°/dak.) sonucu Şekil 45'te incelenebilir.



Şekil 45. Böhmit (AlOOH) XRD grafiği (JCPDS:00-021-1307)

Şekil 45'te verilen XRD grafiğine göre gipsit tozu 350°C'de su kaybına uğrayarak böhmit fazına geçmektedir. Bu aşamadan sonra termal analizde verilen sıcaklıklardan böhmit → ara faz alüminaya geçiş için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunun için gipsit tozu 550-600°C arasında 1 saat tüp fırında

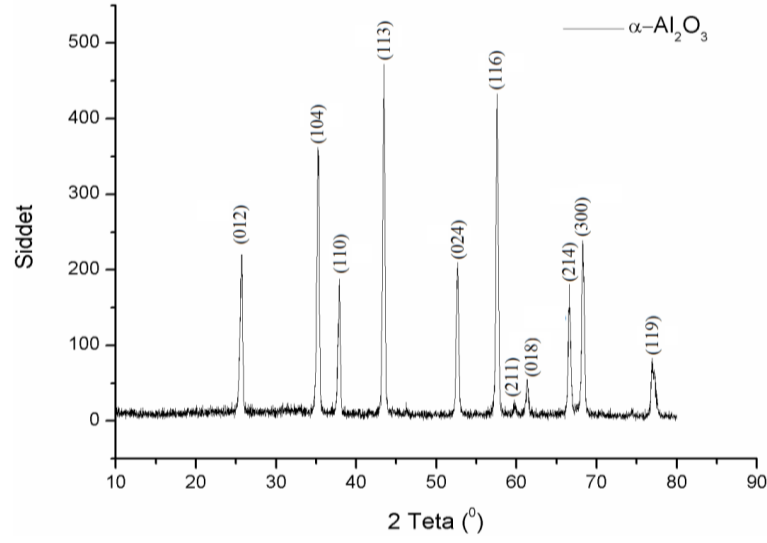
kalsine edilmiştir. Kalsine edilen toz XRD’de 1-80° arası 2°/dak. İle analiz edilmiştir. Elde edilen sonuç Şekil 46’da incelenebilir.



Şekil 46. Ara faz alümina XRD grafiği

Şekil 46’da görüleceği üzere 550-600°C arasından 1 saat kalsine edilen gibsit tozu amorf yapıda ara faz alümina oluşumuna dönüşmüştür. Ara faz alümina γ - Al_2O_3 olarak genelde en baskın olan gama fazı olarak alınmıştır.

Son olarak kararlı faz olan alfa alümina fazının oluşumu geleneksel yöntem ile oluşturulması çalışılmıştır. Bu kalsinasyon çalışması tüp fırında 1250°C’de tüp fırında 1 saat gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyondan sonra alınan tozun analizi 1-80° arası 2°/dak. Parametreleri ile XRD de gerçekleştirilmiştir. Sonuç Şekil 47’de sunulmuştur ve grafikten görüleceği üzere tozun alfa alümina fazına dönüşümü gerçekleşmiştir.



Şekil 47. Alfa alümina XRD grafiği

Yapılan kesikli kalsinasyon çalışmaları sonrası üretilen böhmit- ara faz alümina ve alfa alümina tozlarının safsızlık seviyelerine bakılmıştır. Pelet basılarak hazırlanan tozların XRF sonuçları Tablo 20’de incelenebilir.

Tablo 20. Kalsine tozların XRF analiz sonuçları

Bileşik (kütlece%)	Gibsit (Al(OH) ₃)	Böhmit (AlOOH)	Arafaz alümina	α -Al ₂ O ₃
Al ₂ O ₃	99,4796	99,640	99,665	99,705
Na ₂ O	0,3099	0,258	0,2346	0,2005
Fe ₂ O ₃	0,0257	0,0248	0,0248	0,0236
SiO ₂	0,1226	0,0772	0,0756	0,0709

Tablo 20’de yer alan safsızlık bilgilerine göre geleneksel yöntemler ile üretilen alümina ile ileri teknoloji kullanımlar için üretilen yüksek saflıktaki inorganik tozların seviyesine çıkmak mümkün gözükmemektedir. Bu çalışma gerçekleştirilerek, literatürden de bilindiği üzere ve beklediğimiz gibi ülkemizde üretilen alüminanın kalitesinin kalsinasyon süreci ile geliştirilemeyeceği ispat edilmiştir. İleri teknoloji uygulamalarda kullanmak üzere böhmit, alümina tozları

üretmek için parametreleri kontrol edilebilen, yüksek saflıkta toz üretilen yöntemlere geçiş yapılması gerekmektedir.

4.4 Hidrotermal Sentez Çalışmaları Sonuçları

4.5.1 Bayer gibsitinden gerçekleştirilen çalışmalar

Hammadde olarak Bayer süreci ile üretilmiş gibsit kullanılan hidrotermal sentez çalışmalarında reaktörde su sıcaklık-basınç ilişkisi araştırılmıştır. Bunun için Şekil 24'te verilen su sıcaklık-basınç diyagramındaki bilgiler referans olarak alınmıştır. Şekil 24'te gösterildiği gibi gibsit tozu 200°C'de elde edilen 200-400psi basınç altında böhmit fazına dönüştürülebilmektedir. Bu yüzden hidrotermal sentez çalışmalarında öncelikle bu sıcaklığa yakın daha düşük değer olan 100°C daha sonra da 200°C sıcaklıkta yani kritik sıcaklık altında çalışılmıştır. Böylece güvenli sıcaklık değerinde çalışılmıştır. Bayer gibsite ile gerçekleştirilen hidrotermal sentez çalışmaları detayları Tablo 21'de incelenebilir.

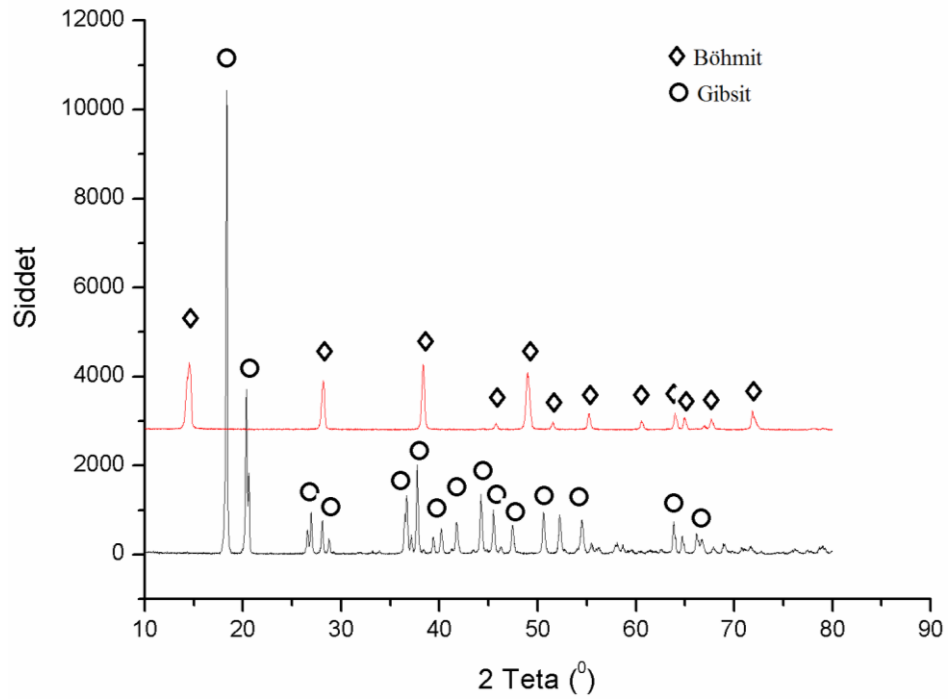
Tablo 12'de de gösterildiği üzere, A serisi hidrotermal sentez çalışmalarında sıcaklık ve basınç değerlerinin istediğimiz faza geçiş için yeterliliğinin tespit edilmesinde öncelikle 100°C seçilmiştir ve bu çalışmanın takibinde 200°C'de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen tozların fazları XRD ile analiz edilmiştir. Çalışmaların XRD grafikleri Şekil 48'de incelenebilir.

Tablo 21. A serisi hidrotermal sentez çalışmaları ile elde edilen fazlar

Deneme	Sıcaklık	Süre (saat)	Elde edilen faz
1A	100°C	2	Gibsit
2A	200°C	2	Böhmit
3A	200°C	2	Böhmit
4A	200°C	2	Böhmit
5A	200°C	2	Böhmit

Tablo 21’de de görüldüğü üzere, çalışmalarda 100°C’de reaktöre yüklenen gipsit tozu faz değiştirmeyen, sentez sıcaklığı 200°C’ye çıkarıldığında yüklenen gipsit tozu istediğimiz gibi böhmit fazına dönüşmüştür.

Şekil 48’de elde edilen 1A ve 2A tozlarının XRD grafiklerinin karşılaştırılması verilmiştir. Bu sonuçlara göre 100°C’de gipsit, 200°C’de gerçekleştirilen çalışmaları temsil eden 2A tozunun XRD grafiğinde ise böhmit fazı gözlemlenebilmektedir.

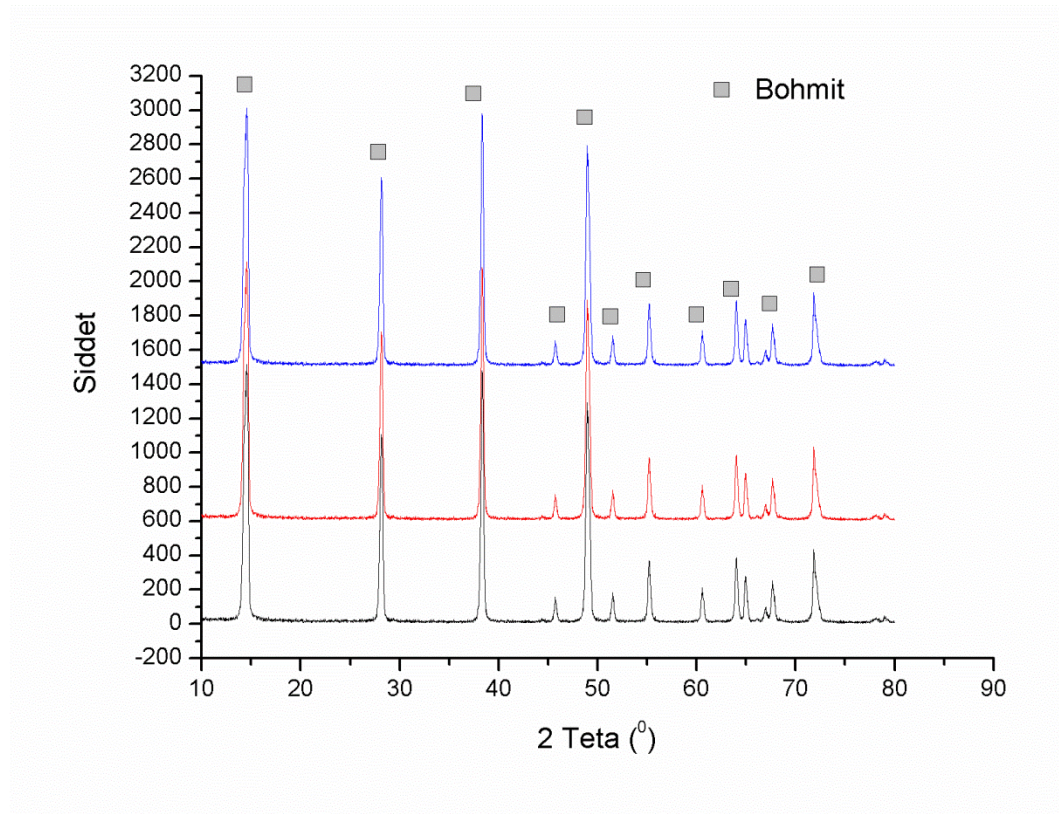


Şekil 48. Gipsit (1A) ve böhmit (2A) XRD grafik karşılaştırılması

B serisi hidrotermal sentez çalışmalarında A serisinde belirlenen 200°C sıcaklık da çalışılmıştır. B serisi çalışmalarından elde edilen tozların bilgileri Tablo 22’de verilmiştir. Sentez sonucu oluşan tozun fazını belirlemek ve aralarında karşılaştırmak için 1B, 2B ve 3B tozlarının XRD analizleri 1-80° arasında 2°/dk. ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen XRD analizinin sonuçları Şekil 49’da incelenebilir.

Tablo 22. A serisi hidrotermal sentez çalışmaları ile elde edilen fazlar

Deneme	Sıcaklık	Süre (saat)	Elde edilen faz
1B	200°C	2	Böhmit
2B	200°C	2	Böhmit
3B	200°C	2	Böhmit



Şekil 49. 1B, 2B ve 3B (böhmit) tozlarının XRD grafik karşılaştırılması (JCPDS:00-021-1307)

A ve B serisinde hidrotermal sentez ile elde edilen böhmit fazındaki tozlar nihai istenen faz olan α - Al_2O_3 fazına dönüşümü için proses parametrelerinin saflık açısından kontrol edildiği kalsinasyon süreci ile gerçekleştirilmiştir. A ve B serisi çalışmaları sonucunda elde edilen tozların XRF sonuçları Tablo 23'te sunulmaktadır.

Tablo23. A ve B serisi hidrotermal sentez çalışmalarının XRF sonuçları

Bileşikler	1A	2A	3A	4A	5A	1B	2B	3B
Al ₂ O ₃ (%)	99,6742	99,747	99,6998	99,8304	99,8980	99,93	99,945	99,950
Na ₂ O(%)	0,2182	0,20	0,195	0,0665	0,050	0,035	0,0312	0,030
Fe ₂ O ₃ (%)	0,0260	0,025	0,0290	0,0243	0,0220	0,0129	0,0110	0,010
SiO ₂ (%)	0,0359	0,028	0,0251	0,0496	0,0300	0,0221	0,0128	0,010
CaO(%)	0,0286	-	0,0337	0,0233	-	-	-	-
K ₂ O(%)	0,0172	-	0,0174	0,0059	-	-	-	-

Tablo 23'te de görüldüğü üzere, A serisi çalışmalarda (başlangıç tozu öğütülmemiş) saflık derecesi belirli bir seviyeye kadar getirilmiş fakat %99.9 seviyesine çıkarılamamıştır. B serisi çalışmalarda ise öğütmenin etkisi görülmektedir. B serisi çalışmalarda Bayer gibsitinden %99.95 saflık seviyesine kadar ulaşılmıştır. A ve B çalışmalarında da reaktöre toz beslenmeden önce yıkama gerçekleştirilmiştir. Yüksek saflık için ortaya koyduğumuz öğütme ile gibsitte topraklar arası safsızlıkların uzaklaştırılması hipotezimizde bu sonuçlar ile doğrulanmış olmaktadır.

Hidrotermal sentez ile Bayer gibsitinden elde edilen 1A, 2A, 2B ve 3B tozları kalsinasyon çalışmalarında da bahsedildiği üzere 1250°C'de 1 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon çalışmaları sonucu hidrotermal sentez ile böhmit olarak çöktürülen tozlar α -Al₂O₃ fazına dönüştürülmüştür. Kalsinasyon sonucu elde edilen tozların XRF sonuçları Tablo 24'te incelenebilir.

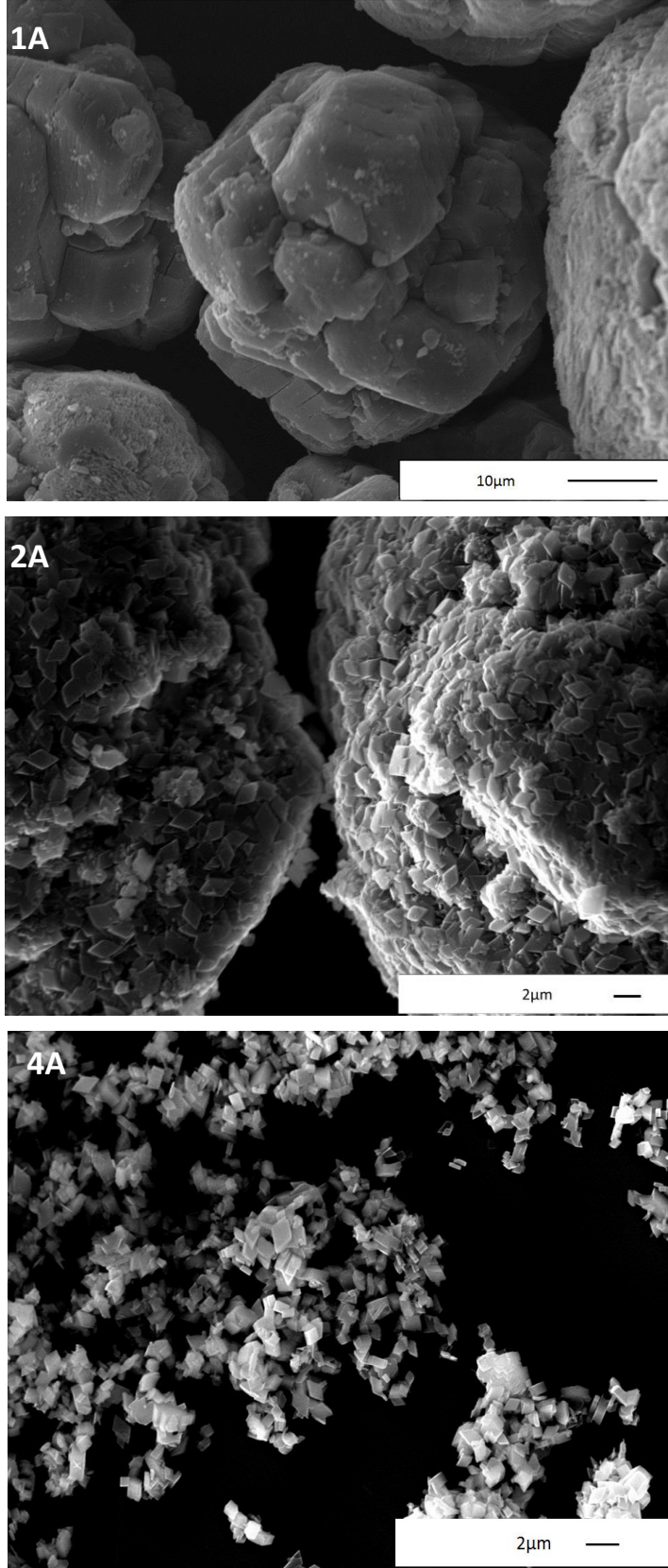
Tablo 24. A ve B serisi tozlarının kalsinasyon sonrası XRF sonuçları (K:kalsine)

Bileşikler	1A-K	2A-K	2B-K	3B-K
Al ₂ O ₃ (%)	99,70	99,9256	99,9545	99,96
Na ₂ O(%)	0,129	0,019	0,023	0,0188
Fe ₂ O ₃ (%)	0,107	0,0216	0,0103	0,0103
SiO ₂ (%)	0,0280	0,0131	0,0122	0,0108
CaO(%)	0,0200	0,0100	-	-
K ₂ O(%)	0,0160	0,0107	-	-

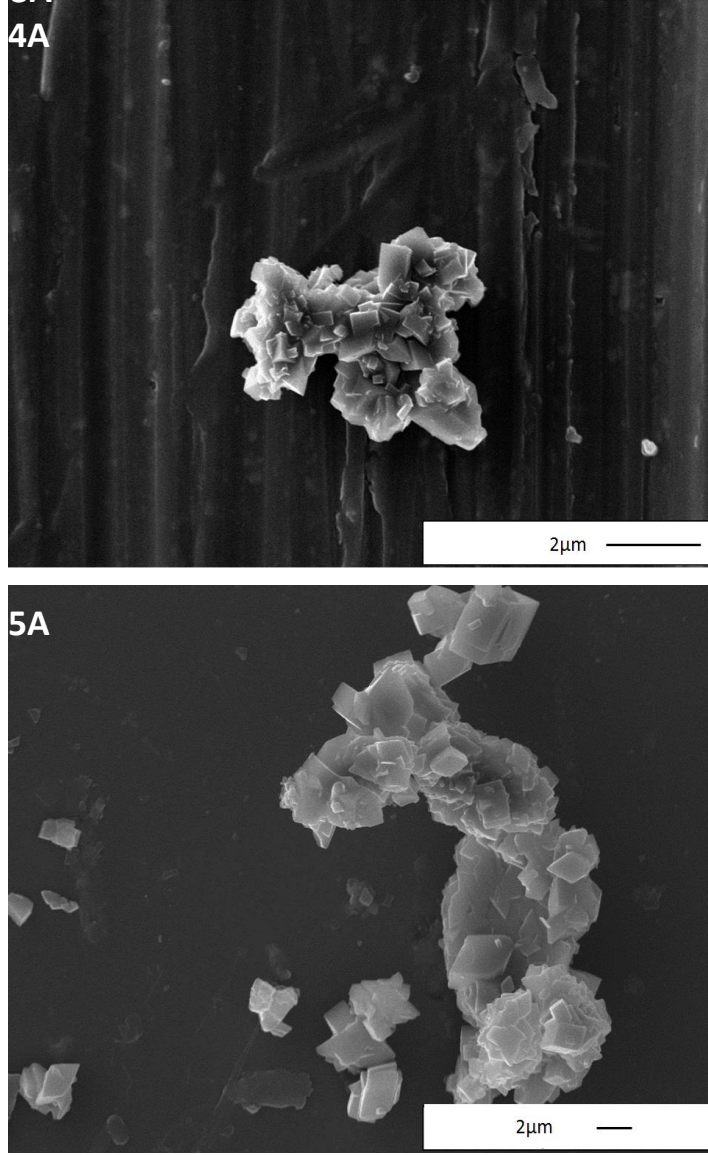
Tablo 24’te de görüldüğü üzere, kalsinasyon sonrası alfa alüminaya dönüşen tozların saflık seviyeleri sodyum safsızlığının azalması sonucu belirli bir miktar artış göstermiştir. Sodyum safsızlığın harici demir, silisyum vb. safsızlıklarda büyük bir fark oluşmamıştır. Sonuç olarak, hidrotermal sentez sentez ile böhmite dönüştürülen Bayer gibsite, kalsinasyon sonrası alfa alümina olarak %99.95’in üzerinde saflık seviyesine getirilmiştir. Bayer gibsite sadece geleneksel uygulamalar için kullanılırken, bu çalışma sonrasında ileri teknoloji uygulamalarda kullanılabilir duruma getirilmiştir ve değeri arttırılmıştır.

Saflık seviyesi analiz edilen hidrotermal sentezi ile Bayer gibsitinden yüksek saflıkta alümina tozuna dönüştürülen tozların SEM görüntüleri incelenmiştir ayrıca piyasada bulunan yüksek saflıkta böhmit ve alümina tozları ile karşılaştırılmıştır. Şekil 50’de tozların SEM görüntüleri incelenebilir

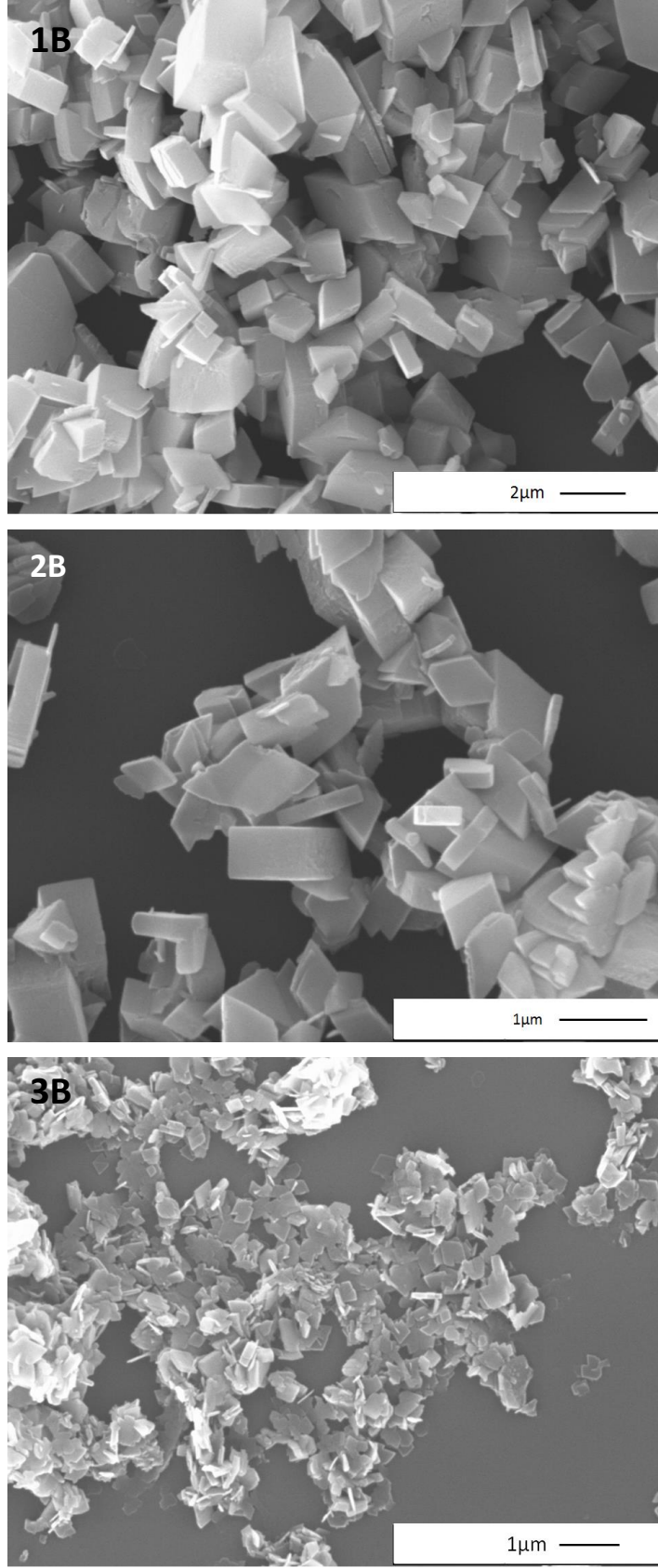
Şekil 50’de görüleceği üzere, 1A numunesi sentez sonrası faz dönüşümüne uğramadığı gibi başlangıç gibsitinin morfolojisi ile de aynı kalmıştır. Diğer böhmit olarak çöken tozlar literatürde rombik plaka adı verilen plakaların topaklar ve topaklanmadan ayrı görünen rombik plakalardan oluşmuştur [20]. Şekil 51’de ise ticari yüksek saflıkta böhmit tozu ile bizim ürettiğimiz böhmit tozunun SEM görüntülerinin karşılaştırılması incelenebilir.



Şekil 50. Sırasıyla 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 1B, 2B, 3B tozlarının SEM görüntüleri

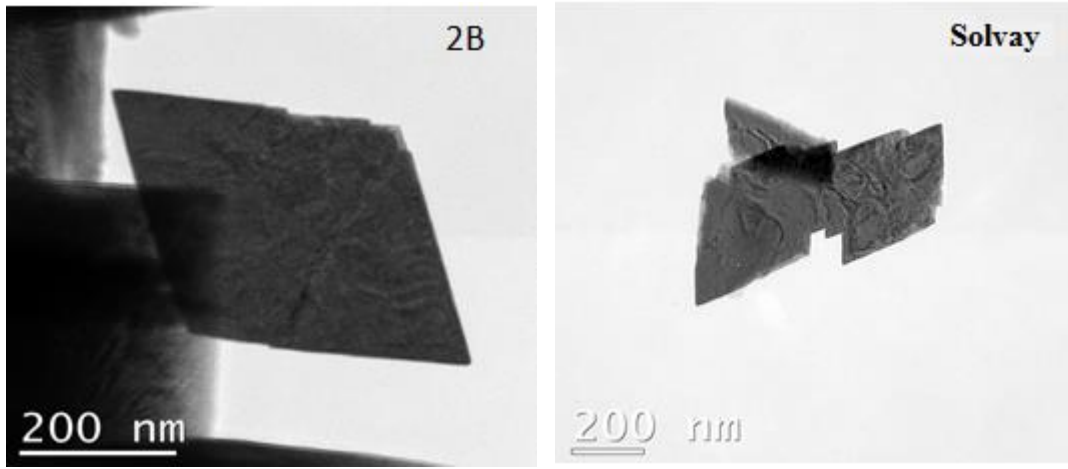


Şekil 50. Sırasıyla 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 1B, 2B, 3B tozlarının SEM görüntüleri (devam)



Şekil 50. Sırasıyla 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 1B, 2B, 3B tozlarının SEM görüntüleri (devam)

Gibsit tozundan başlanan hidrotermal sentez çalışmalarında elde edilen tozların ticari tozlar ile karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Bu karşılaştırmanın amacı daha önce safsızlık seviyesi olarak analiz edilen A ve B serisi tozların morfolojik açıdan da ticari tozlara göre değerlendirilmesini gerçekleştirmektir. Karşılaştırma çalışmasında B serisi üretilen tozlar ile Solvay firmasından temin edilen böhmit tozunun karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 51’de incelenebilir.



Şekil 51. 2B böhmit ve Solvay böhmit numunesi TEM görüntüsü

Öğütülerek başlatılmış B serisi çalışmalardan hidrotermal sentez ile üretilen 2B ve Solvay böhmit numuneleri daha ayrıntılı görüntülemek için TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 51’de 2B ve Sumitomo numunesinin TEM görüntüsü incelenebilir. Şekil 50’de SEM görüntüsünden daha ayrıntılı olarak 2B numunesinin oluşan rombik tabakayı açıkça görülüyor ve görüntüye göre oluşan tanelerin 300-400nm boyutunda olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 51’de verilen TEM görüntülerine göre ticari nano böhmit olarak piyasada bulunan böhmit tozu ile yaklaşık olarak aynı tane boyuta sahip ve aynı morfolojiye sahip böhmit tozu çalışmalarımızda üretilmiştir.

Literatürde alüminyum tuzlarından gerçekleştirilen hidrotermal sentez çalışmalarında elde edilen morfoloji ve boyutlar ile bizim Bayer gibsitinden başlanarak gerçekleştirilen çalışmalarda aynı sonuçlar elde edilmiştir [20, 35].

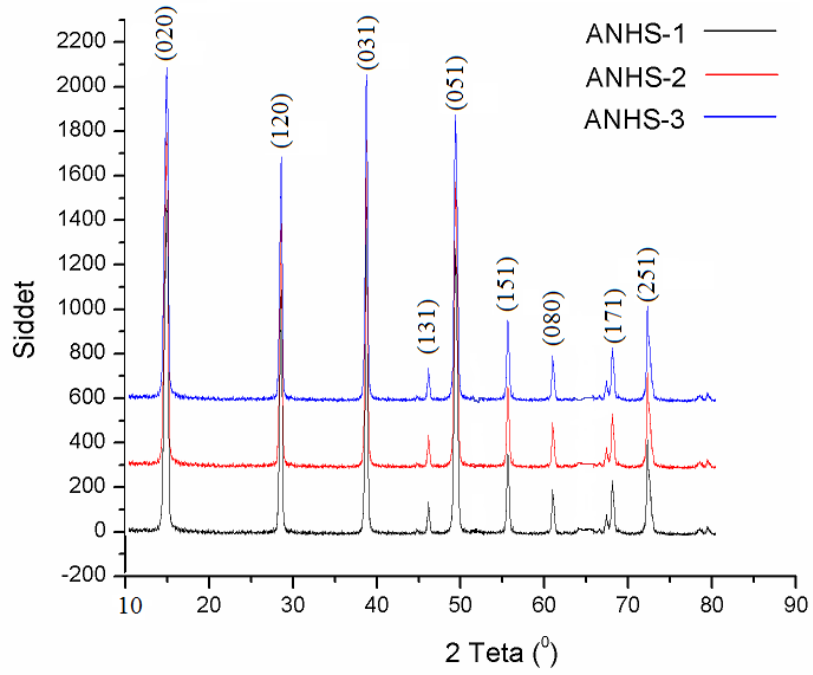
4.5.2 Alüminyum nitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) tuzundan gerçekleştirilen çalışmalar

Ticari alüminyum tuzundan gerçekleştirilen hidrotermal sentez çalışmaları %95 safsızlık seviyesindeki Merck firmasından temin edilen $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (alüminyum nitrat) tuzundan gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen fazların bilgileri Tablo 25’de incelenebilir.

Tablo 25. Alüminyum nitrat tuzundan gerçekleştirilen çalışmalar ve fazları

Deneme	Sentez Sıcaklığı (°C)	Sentez Süresi (dk.)	Çözelti pH	Çöktürülen Faz
ANHS-1	200	120	4	Böhmit
ANHS-2	200	120	4-5	Böhmit
ANHS-3	200	120	4	Böhmit

Gerçekleştirilen çalışmalar XRF, XRD, SEM gibi analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir ve sonuçlar Bayer gibsitinden gerçekleştirilen çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. ANHS-1, ANHS-2 ve ANHS-3 XRD grafikleri Şekil 52’de verilmiştir.



Şekil 52. ANHS-1, ANHS-2 ve ANHS-3 çalışmaları ile elde edilen böhmit tozu XRD grafiği (JCPDS:00-021-1307)

ANHS çalışmalarında her bir analiz en az iki defa tekrarlanarak XRF analizleri kimyasal içeriğin belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir ve tekrarlanabilirlik analiz edilmiştir. ANHS-1, ANHS-1 ve ANHS-3 çalışmalarından ve bu tozların kalsinasyonundan (1250°C) elde edilen tozlar ile gerçekleştirilen XRF çalışmasının sonuçları Tablo 26’da incelenebilir.

Tablo 26. ANHS çalışmaları XRF analiz sonuçları

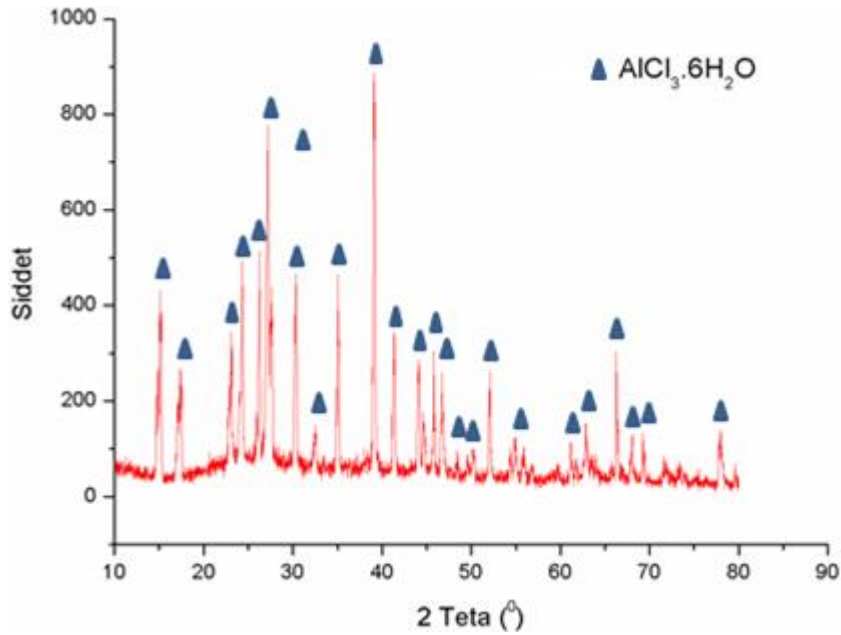
Bileşik	ANHS-1	ANHS-1 Kalsine	ANHS-2	ANHS-2 Kalsine	ANHS-3	ANHS-3 Kalsine
Al ₂ O ₃ (%)	99,9209	99,9522	99,8890	99,8638	99,931	99,959
Na ₂ O(%)	-	-	-	0,0294	-	-
Fe ₂ O ₃ (%)	0,0274	0,0211	0,0731	0,0748	0,039	0,02
SiO ₂ (%)	0,0517	0,0267	0,0379	0,0320	0,03	0,021

Tablo 26’da görüldüğü üzere ANHS çalışmalarında $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ile başlamak safsızlık açısından Bayer gibsite ile başlanan çalışmalar ile hemen hemen aynı saflık derecesi elde etmemizi sağlamıştır. Sonuçlar Tablo 24 ve Tablo 26 karşılaştırılarak kontrol edilebilir. ANHS çalışmalarının sonucunda elde edilen tozların XRF analiz sonuçlarına göre maksimum %99.959 saflık elde edilmiştir. Bu sonuç ANHS çalışması sonucu elde edilen böhmit fazındaki tozun 1250°C ’de 1 saat kalsinasyonu ile elde edilmiştir.

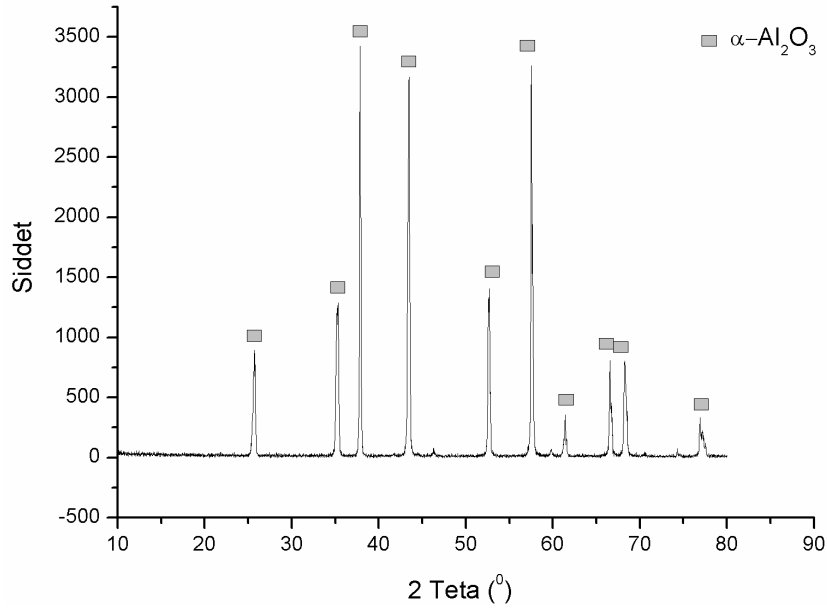
4.5 Asit ile Çözdürme-Çöktürme Çalışmaları Sonuçları

Asit ile çözdürme çöktürme çalışmalarında elde edilen AlCl_3 tuzlarından kalsinasyon yöntemi ile elde edilen tozların fazının belirlenmesi için XRD analizleri, saflık durumlarının belirlenmesi için de XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, çöktürülen AlCl_3 tuzundan elde edilen tozların morfolojilerinin belirlenmesi için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle Bayer gibsitinden HCl asit ile çözdürülüp çöktürülerek elde edilen alüminyum tuzunun XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 53’te XRD analizinin sonucu incelenebilir. Çöktürülen AlCl_3 tuzundan kalsinasyon süreci ile üretilen tozların fazlarının belirlenmesi için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analiz sonucu Şekil 54’te incelenebilir.



Şekil 53. AlCl_3 tuzunun XRD analiz sonucu



Şekil 54. AlCl₃ tuzunun 1200°C’de kalsinasyonu sonucu elde edilen Al₂O₃ XRD grafiği

Şekil 54’te de görüldüğü üzere, AlCl₃ tuzunun önce 300°C’de su buharının giderilmesi, daha sonra 800°C’de Cl⁻ iyonlarının uzaklaştırılması ve son olarak da 1200°C’de kalsinasyonu ile Al₂O₃’e dönüştüğü XRD analizi ile teyit edilmiştir.

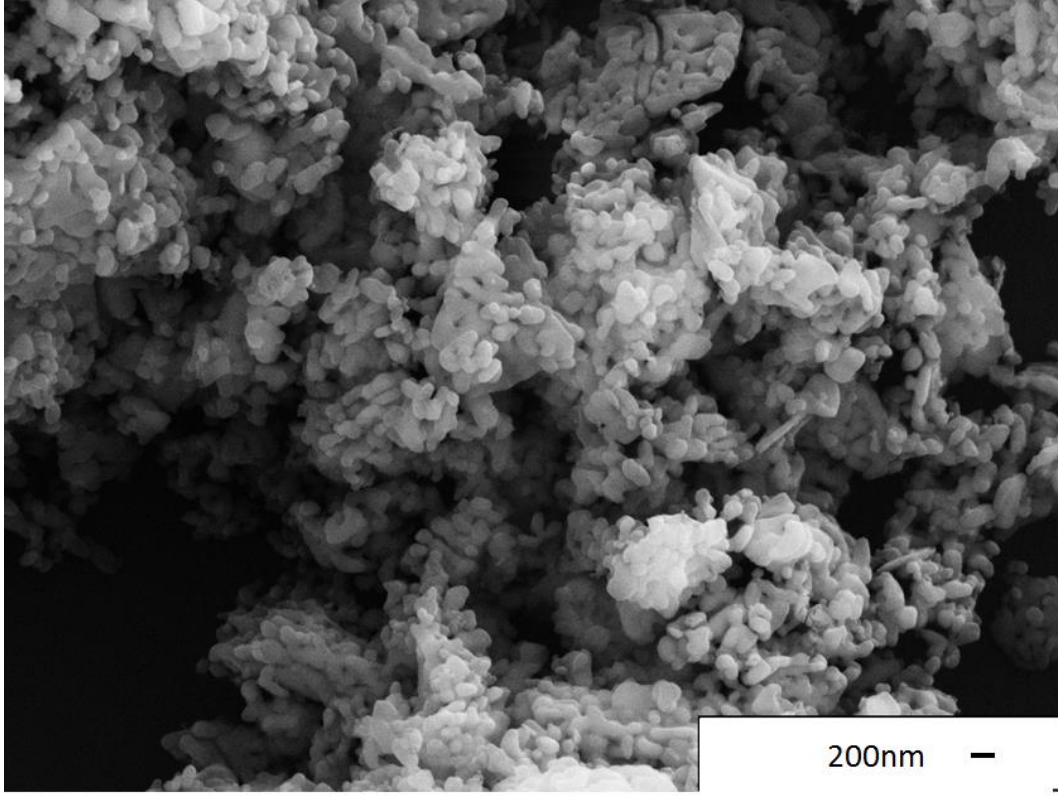
Bu çalışmanın sonuçları daha önce G. E. Davies’in (*Patent no: 4,560,541*) çalışmasında da görüldüğü üzere 1200°C’de kalsinasyonu sonucu alfa alüminaya dönüşmüştür. Davies’in çalışmalarında Bayer gibsitindeki %0.3 Na₂O oranı %0.002 Na₂O seviyelerine kadar düşürülmüştür. Bizim çalışmamızdaki saflık seviyesinin ne derece değiştiğini görmek için başlangıç tozunun Na₂O oranı ile kalsinasyon ile üretilen alfa alüminanın Na₂O oranı XRF analizi gerçekleştirilerek karşılaştırılmıştır. Tablo27’de sonuçlar incelenebilir.

Tablo 27. AlCl₃'den elde edilen α-Al₂O₃ ve başlangıç Al(OH)₃ tozunun XRF sonuçları

Bileşik	AlCl ₃ 'den Al ₂ O ₃	Başlangıç Gibsit
Al ₂ O ₃ (%)	99,851	99,4796
Na ₂ O(%)	0,102	0,3099
Fe ₂ O ₃ (%)	0,0125	0,0257
SiO ₂ (%)	0,0345	0,1226
CaO(%)	-	0,0367
K ₂ O(%)	-	0,0255

Tablo 27’de görüldüğü üzere Al(OH)₃’ün HCl asit ile çözdürülerek AlCl₃ tuzu olarak çöktürülmesi ve daha sonra kalsinasyon ile alfa alüminaya dönüştürülmesinde, başlangıçta sahip olduğumuz %0.3099 Na₂O safsızlığı %68 oranında azaltılarak %0.102 Na₂O oranına düşürülmüştür. İleri teknoloji uygulamalar için yeterli bir saflık seviyesine ulaşılamamış olunsada %68 gibi büyük oranda Na₂O safsızlığı düşürülmüştür ve Bayer gibsitinin değerinin artırılması ve metalurjik alüminadan daha kaliteli alümina üretilmesi için yeterli olabilecek bir süreç olduğu belirlenmiştir. Fakat, hidrotermal sentez çalışmalarının daha başarılı olduğu sonuçlardan görülmektedir.

Asit ile çözdürme-çöktürme çalışmalarının safsızlık giderme açısından performansı test ettikten sonra elde edilen tozun morfolojik olarak analiz ederek ticari tozlar ile kıyaslama gerçekleştirebilmek için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. SEM analiz sonucu Şekil 55’te sunulmuştur.



Şekil 55. $AlCl_3$ 'den elde edilen Al_2O_3 tozunun SEM görüntüsü

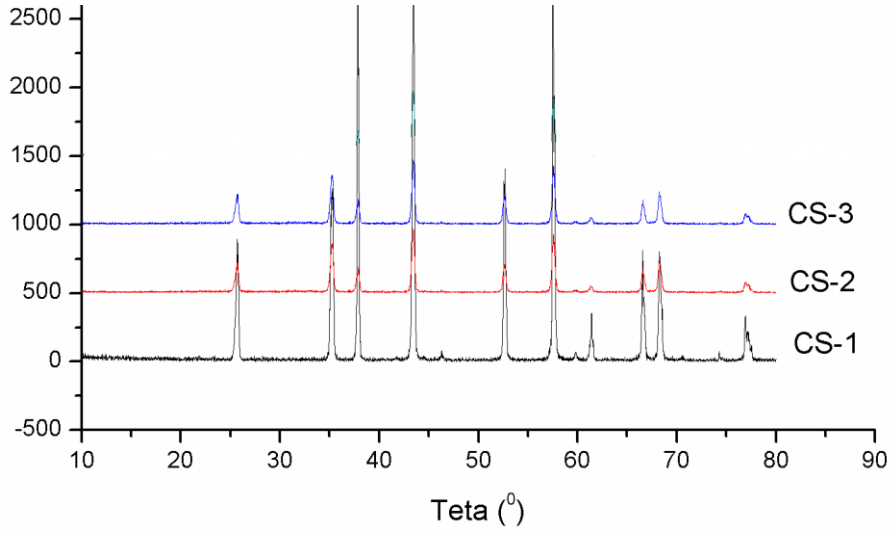
Kalsinasyon sırasında alfa alüminaya geçiş tozun tanelerinin birbirini arasında bağ oluşturduğunu ve bu oluşumun literatürde “vermicular” solucan yapı olarak geçtiğini Şekil 55'e bakarak söyleyebiliriz [9]. Şekil 55'te görüldüğü üzere kalsinasyon sırasında birbirine bağlanan taneler 200nm civarında olduğu görülmektedir. Bu tane boyutları ileri teknoloji uygulamalar için elde edilmesi gereken değerdir. İleri teknoloji uygulamalarda uygulanması açısından dezavantaj yaratan tek nokta taneler arasında oluşan bağlardır, bu da uygun öğütme sistemi belirlenerek kırılarak tanelerin elde edilmesi sağlanabilir.

Bayer gibsite $\rightarrow AlCl_3$ tuzu $\rightarrow \alpha-Al_2O_3$ tozu üretim süreci kullanılan kimyasallar (HCl asit vb.) nedenler yüzünden hidrotermal sentez gibi çalışmalara göre daha yüksek maliyetli süreçtir. Bu yüzden elde edilen değerler istenilen aralıkta çok iyi değerlere sahip olmadıkça tercih edilen bir süreç değildir.

4.6 Yanma Sentezi Sonuçları

Yanma sentezi çalışmaları hem sentez sonucunda elde edilecek tozun saflık derecesi hem de üretim verimliliği düşünülerek tasarlanmıştır. Üretim verimliliği açısından ve saflık değeri açısından karşılaştırmak için farklı oranlarda yakıt kimyasalları (üre, sitrik asit vb.) kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Üç farklı çalışmanın sonunda elde edilen toza XRD, XRF ve SEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir. CS-1, CS-2 ve CS-3 çalışmalarının XRD sonuçları Şekil 56'da sunulmuştur.



Şekil 56. CS çalışmaları ile kalsinasyon sonucu elde edilen tozların XRD grafiği

Şekil 56'da CS çalışmaları ile kalsinasyon sonucu elde edilen tozların α - Al_2O_3 fazına dönüştüğünü söyleyebiliriz. XRD grafiği ile kalsinasyon sonucu istenilen faz α - Al_2O_3 'ya dönüşümün gerçekleştiği ispat edilmiştir. Aynı şekilde kalsinasyon rejimi sırasında kimyasallardan gelen safsızlıkların durumu XRF analizi ile gerçekleştirilerek kontrol edilmiştir. XRF analiz sonuçları Tablo 28'de incelenebilir.

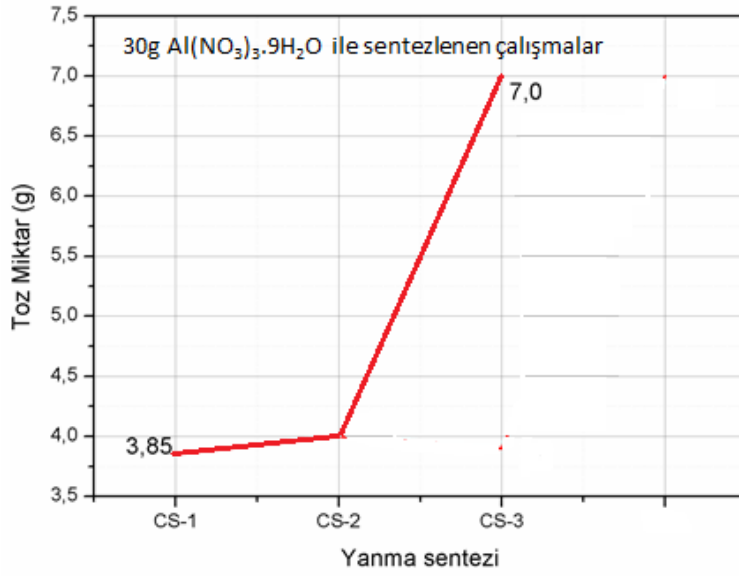
Tablo 28. CS çalışmaları XRF analiz sonuçları

Bileşik (%Kütlece)	Merck $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	CS-1	CS-2	CS-3
Al_2O_3	$99,5 \leq$	99.9526	99.9646	99.9814
SiO_2	-	0.0238	0.0132	-
Fe_2O_3	$\leq 0,002$	0.0191	0.0178	0.0186
K_2O	$\leq 0,002$	0.0045	-	-
MgO	-	-	0.0043	-
Na_2O	$\leq 0,005$			
		%75CA- %25Ü	%50CA- %50Ü	%100Ü

Tablo 28’de verilen XRF sonuçlarına göre %100 üre kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada elde edilen tozun saflık oranı ileri teknoloji uygulamalarda kullanılabilir seviyede elde edilmiştir. Bayer gibsit ile başlanılan hidrotermal sentez çalışmalarından oldukça yüksek bir değer olan %99.98 saflık değerine ulaşılmıştır.

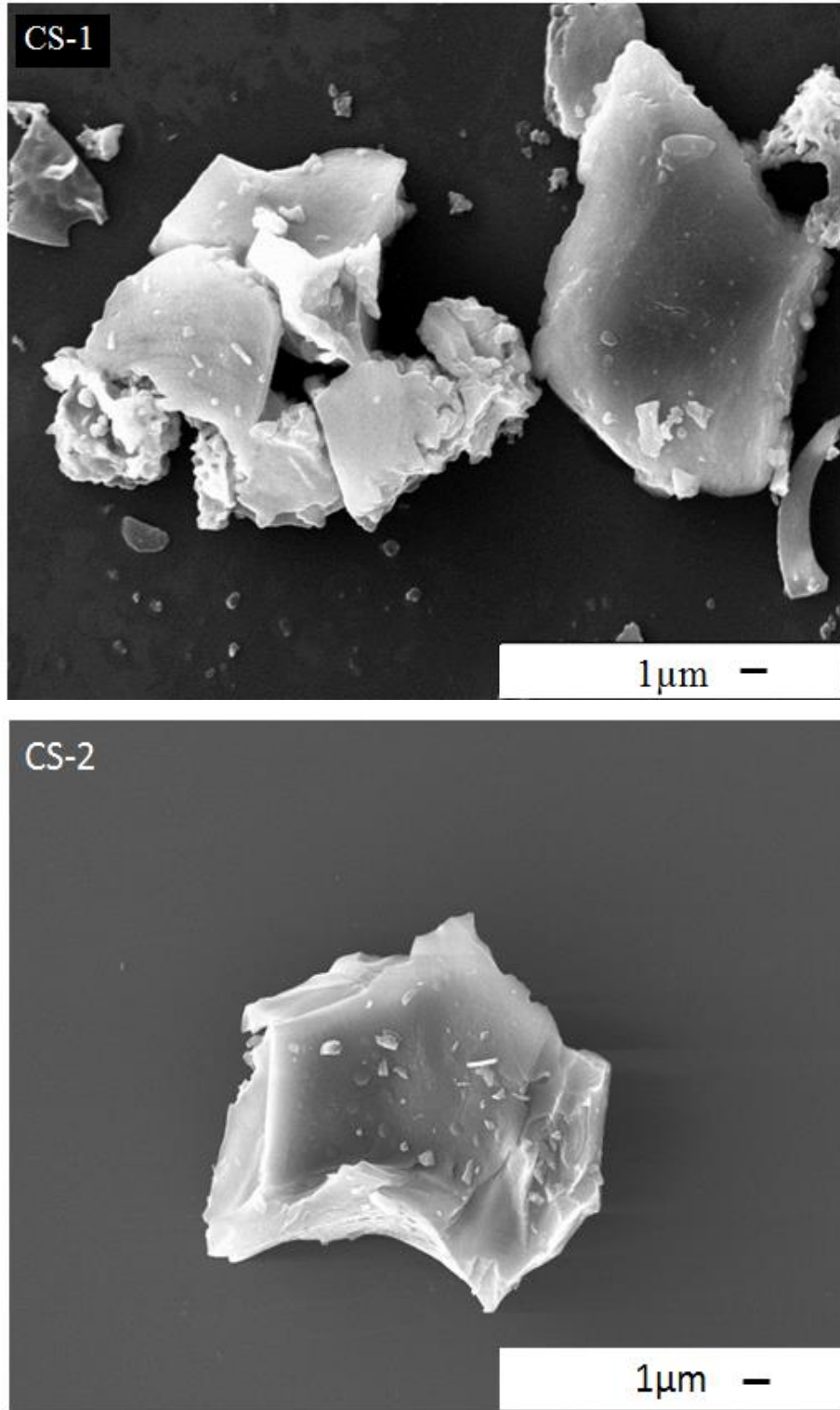
Yanma sentezi çalışmaları ile %99.95 saflık seviyesini geçmek mümkün olduğu sonuçlardan gözlemlenmektedir. Saflık seviyesi açısından avantajlı durumda olan yanma sentezi, üretim verimi ve tane boyutu açısından dezavantajlara sahiptir. Üretim verimi açısından bilgi sahibi olmamız için Şekil 57’de üretilen tozların miktarları ile ilgili grafik verilmiştir.

Şekil 57’de de görüldüğü üzere 30 gram alüminyum nitrat tuzundan başlanarak ve farklı oranlarda yakıt kimyasalları kullanılan çalışmalarda farklı miktarda tozlar elde edilmiştir. Her bir çalışmada aynı miktarda alüminyum tuzundan başlanmış olsa bile, elde edilen toz miktarı açısından en verimli çalışma %100 üre kullanılan çalışmada elde edilmiştir. Farklı oranlarda sitrik asit ve üre kullanılan çalışmalarda ise yüksek miktarda toz kaybı yaşanmıştır.

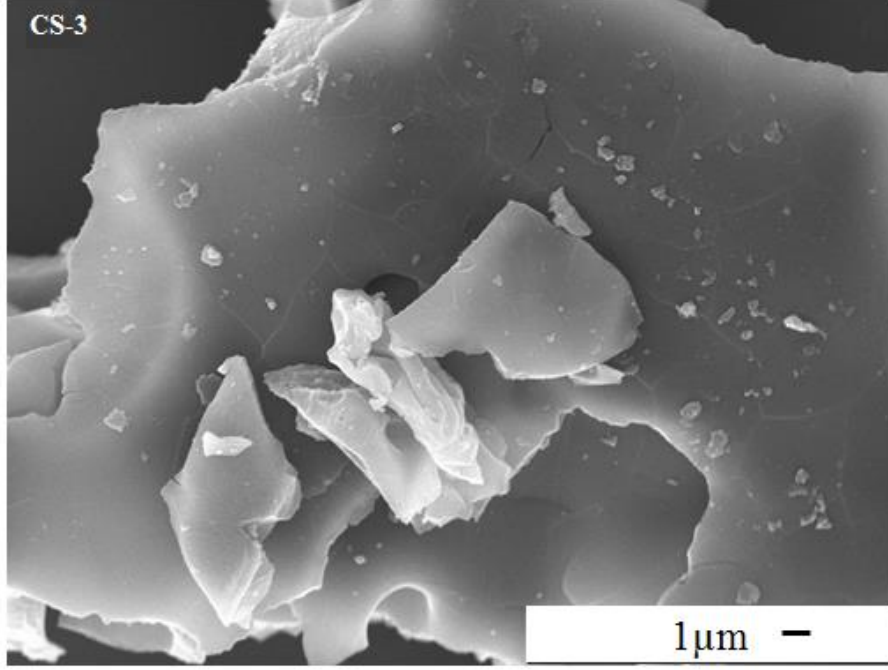


Şekil 57. Yanma sentezi-kalsinasyon sonrası elde edilen tozların miktarları

Tane boyutu ve morfoloji açısından incelemek için yanma sentezinden elde edilen tozlara SEM analizi uygulanmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 58’de sunulmuştur. Şekil 58’de görüldüğü üzere yanma sentezi ile elde edilen CS-1, CS-2 tozların tane boyutları 10µm civarında olduğu görülmektedir. %100 üre ile üretilen CS-3 tozunun ise tane boyutu diğer tozlara göre oldukça büyük bir değere sahiptir.



Şekil 58. Yanma sentezi çalışmaları SEM görüntüleri



Şekil 58. Yanma sentezi çalışmaları SEM görüntüleri (devam)

Yanma sentezi çalışmalarında safsızlık oranları, üretim verimi ve tane boyutlarının durumuna bakıldığında, verim durumu düşük ve tane boyutu açısından öğütme gibi bir ek iş gerektirmektedir ki bu da ek safsızlık getirebilir. Fakat, safsızlık seviyesinden dolayı ileri teknoloji uygulamalarda kullanılacak tozların üretiminde tercih edilecek bir üretim yöntemidir.

5. SONUÇ

Bayer gibsitinin safsızlaştırılarak ileri teknoloji uygulamalarda kullanımını sağlamak amacıyla başlanan tez çalışmalarında hem Bayer gibsite ile çalışmalar gerçekleştirilmiş hem de karşılaştırılması amacı ile alüminyum tuzlarıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sentez çalışmalarında Bayer gibsite %99.47 saflık oranından %99,95 saflıktaki α -Al₂O₃'ya oranına getirilerek değeri artırılmış olup hem de uygulama alanı metalurjik alüminadan ileri teknoloji uygulamalara dönüştürülmüştür. Karşılaştırılması amacı ile gerçekleştirilen alüminyum tuzundan çalışmalarda ise en yüksek saflık değeri % 99,98 saflık değeri ile yanma sentezi ile elde edilmiştir.

Alüminyum tuzundan başlanarak gerçekleştirilen çalışmalarda Bayer gibsitinden gerçekleştirilen çalışmalar ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Saflıktaki az miktarda farkın sebebi ise Bayer gibsitinin kostik soda (NaOH) çözeltisinden elde edilmesidir. Kostik çözeltisinde toz çöktürme aşamasında, oluşan toz topraklarının aralarına ve yüzeyine (Na₂O) sodyum safsızlığının tutunmasıdır. Yüze tutunan ve toprakların arasına sıkışan sodyum safsızlığının %100 giderilmesi mümkün olmadığı için, alüminyum tuzundan gerçekleştirilen sentezlerdeki tozların safsızlıkları ile Bayer gibsiteyle elde edilen tozlar arasında az miktarda olsa fark gözlenmiştir.

Yüksek saflık böhmit, alümina sentezi için yapılan çalışmalarda, yüksek saflık verimi hem Bayer gibsite ile başlanan hem de alüminyum tuzlarından başlanarak gerçekleştirilen hidrotermal sentez sürecinin avantajlarının olduğu kanıtlanmıştır. Hidrotermal sentezinin tek dezavantajı yüksek miktarlarda sanayi ortamında üretime adapte edilmesinin zorluklarıdır.

Yüksek saflıkta alümina sentezi için gerçekleştirilen hidrotermal sentezin verimliliğinin artırılması, sanayi ortamına adaptasyonu ve alümina tane yapısının kontrolünün ayrıntılı incelenmesi ileri dönemlerde üzerinde çalışılması gereken konulardır.

6. REFERANSLAR

- [1] Wefers K., Misra C. (1987) "Oxides and Hydroxides of Aluminium", ALCOA Technical Paper No. 19, Rev. ALCOA Labs
- [2] Walter H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material", The American Ceramic Society, Special Publication No. 4, pp. 43-73, 75
- [3] Hudson L. K., Misra C., Wefers K. (2005), "Aluminum Oxide", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, p. 32
- [4] Digne M. (2002), "Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study", J. Phys. Chem.
- [5] Misra C. (1986), "Industrial alumina chemicals", Alcoa Technical Center
- [6] Speirings A., "Smelter Grade of Alumina and its Fundamentals for Users", pp. 9,10,20
- [7] Tsuchida T. (2000), "Hydrothermal Synthesis of Submicrometer Crystals of Boehmite", Journal of European Ceramic Society, Vol.20, 1759-1764
- [8] Levin I., Brandon D. (1998), "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences", J. Am. Ceram. Soc., 81
- [9] Nordahl C. S. (1997), "Microstructural evolution and densification of transition aluminas", Doctor of philosophy thesis, Penn State University
- [10] Bagwell R. B. (1996), "Critical factors in the nucleation and growth of alpha alumina from boehmite gels", Doctor of philosophy thesis, Penn State University
- [11] Bell N. S. (1997), "Interfacial aspects glycothermally synthesized alpha-alumina", PhD Thesis, University of Florida
- [12] Tonne F. F. (1916), "Crystalline fused alumina and the manufacture thereof", US Patent No 1,192,709
- [13] Alumina all it forms, Rio Tinto Alcan, www.specialty-aluminas.alcan.com/gardanne/WebSpecialtyGlobal.nsf/vwUrl/MondeAlumine_Alumines_VI
- [14] Sarıdede M. H. ve Birol B., "Özel alüminalar, kalsine alüminalar", Yıldız Teknik Üniversitesi
- [15] Doremus R. H., "Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing, Alumina", p.7
- [16] Sohlberg K, Pennycook S. J. (1999), "Hydrogen and the structure of the transition aluminas", J. Am. Chem. Soc. 121
- [17] Davis G. E. (1985), "Production of low silica content, high purity alumina", US Patent No. 4,560,541
- [18] Cote M., Joanne T. (2012), "High purity alumina market potential and orbite's competitive advantages"
- [19] <http://www.etialuminyum.com/>
- [20] Adschiri T., Byrappa K. (2007), "Hydrothermal technology for nanotechnology", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, pp. 117-166
- [21] Richarson D. V. (1996), "Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing and Use in Design", pp.376-377
- [22] Rahaman M. N., "Ceramic processing and sintering", 2nd edition, Marcel Dekker Copyright

- [23] Ring T. (1996), “Fundamentals of *Ceramic Powder Processing and Synthesis: Chapter #1*”
- [24] Hill M. R., Bastow T. J. (2007), “Integrated study of calcination cycle from gibbsite to corundum”, *Chem. Mater.*
- [25] Metson J., Groutsa T. (2006), “Evolution of microstructure and properties of SGA with calcination of Bayer gibbsite”, *Light Metals*
- [26] Say R., Şahin Y. (2009), “Analitik Kimya”, Açıköğretim yayımları
- [27] Gibbs J.W. (1928), “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances”, *Collected Works Vol.1, Longmans, Green & Co.*
- [28] Volmer M., Weber A. (1926), “Nuclei formation in supersaturated states”, *Z. Phys. Chem.*, 119, 277
- [29] Mehranpoura H., Askaria M., Ghamsarib M. S. (2010), “LaMer theory approach to study the nucleation and growth of sol-gel derived TiO₂ nanoparticles”, *Journal of Nanomaterials*
- [30] Byrappa K., Yoshimura M. (2001), “Hydrothermal Technology for Crystal Growth (Materials Processing and Technology)”, Noyes Publications/William Andrew Publishing, New York, U.S.A., pp. 27-81
- [31] Palmer D.A., Fernandez-Prini R., Harvey A.H. (2004), “Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures”, Elsevier Academic Press, London, UK, pp. 717-720
- [32] Panda P.K., Jaleel V.A., Devi S.U. (2006), “Hydrothermal synthesis of boehmite and α -alumina from Bayer’s alumina trihydrate”, *J. Mater. Sci.*, 41, 8386-8389
- [33] Cho S. (1996), “Size and Shape Control of Alpha-Alumina Particles Precipitated from 1,4-Butanediol Solution”, PhD Thesis, University of Florida, The Department of Materials Science and Engineering, United States
- [34] Adair J.H., Cho S., Bell N.S., Perrotta A.J. (2001), “Recent Developments in Morphological Control of α -Al₂O₃ Particles Synthesized in 1,4-Butanediol Solution”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 22:2, 143-165
- [35] Wojciech L., Riman R. E. (2006), “Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders”, *Advances in Science and Technology Vol. 4*, pp. 184-19
- [36] Auerkari P. (1996), “Mechanical and Physical Properties of Alumina Ceramics”, VTT Tiedotteita Rearch Notes, p.8
- [37] He T., Xiang L. (2009), “Different nanostructures of boehmite fabricated by hydrothermal process: effects of pH and anions”, *CrystEngCom* pp. 1338-1342
- [38] Kaya C., He J. Y. (2002), “Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications”, *Microporous and mesoporous materials*, Vol.54, Issues 1-2
- [39] Elwell D., Scheel H.J. (1975), “Crystal Growth from High Temperature Solution”, Academic Press, London
- [40] Mathieu Y., Lebeau B. (2007), “Control of the Morphology and Particle Size of Boehmite Nanoparticles Synthesized under Hydrothermal Conditions”, *Langmuir*
- [41] Stowe V. M. (1944), “Purification of aluminium trihydrate”, US Patent No. 4,405,275

- [42] Cambridge E. L. (1987), "Production of High Purity Alumina", US Patent No. 4,634,581
- [43] Messner G. (1977), "Apparatus for the fabrication of pure alumina from Al_2O_3 and silica containing raw materials by leaching with hydrochloric acid", US Patent No. 4,056,363
- [44] T. Mimani, "Fire synthesis; preparation of alumina products", (2000)
- [45] Patil K. C., Aruna S. T. (2002), "Combustion synthesis: an update", Current Opinion in Solid State and Materials Science
- [46] Pathak L. C. (2002), "Effect of pH on the combustion synthesis of nanocrystalline alumina powder", Material Letters 52
- [47] Hwang C. (2004), "Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders", Materials Science and Engineering Vol. 111
- [48] Park Y. Y. (2006), "A study on the preparation of fine and low soda alumina", Int. J. Miner. Process
- [49] Zhu H. Y., Gau X.P., Song D. Y., Ringer S. P., Frost R. L. (2005), "Manipulating the Size and Morphology of Aluminium Hydrous Oxide Nanoparticles by Soft Chemistry Approaches", Microporous and Mesoporous Materials 85
- [50] Adschiri T., Hakuta Y. (2001), "Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions", Journal of Nanoparticle Research 3, pp. 227–235
- [51] Mishra D., Anand S. (2000), "Hydrothermal preparation and characterization of boehmites", Materials Letters 42, pp. 38–45
- [52] Mishra D., Anand S. (2002), "Effect of anions during hydrothermal preparation of boehmites", Materials Letters 53, pp. 133–137
- [53] Sharma P. K. (1998), "Hydrothermal Synthesis of Nanosize $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ from", Institut fuer Neue Materialien
- [54] Gitzen W. H. (1934), "Treatment of aluminum hydrate", US Patent No. 1,950,883
- [55] Tsukada T., Segawa H. (1999), "Crystallinity of Boehmite and its Effect on the Phase Transition Temperature of Alumina", J. of Materials Chemistry