ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Seda DEMİRCİ

ALUNİT CEVHERİNDEN TERMAL VE MEKANİK AKTİVASYON İLE ALÜMİNA ELDESİNİN ARAŞTIRILMASI

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA-2023

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALUNİT CEVHERİNDEN TERMAL VE MEKANİK AKTİVASYON İLE ALÜMİNA ELDESİNİN ARAŞTIRILMASI

Seda DEMİRCİ

DOKTORA TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 03/03/2023 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği / ~~Oyçokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

.....…….……	……..……	……..……
Prof. Dr. Hüseyin VAPUR	Prof. Dr. Özen KILIÇ	Prof. Dr. Osman GÜLNAZ
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE
…….....	……..……..	
Prof. Dr. Öner Yusuf TORAMAN	Dr. Öğr. Üyesi Onur GÜVEN	
ÜYE	ÜYE	

Bu Tez Enstitümüz Maden Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FDK-2015-5308

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

ALUNİT CEVHERİNDEN TERMAL VE MEKANİK AKTİVASYON İLE ALÜMİNA ELDESİNİN ARAŞTIRILMASI

Seda DEMİRCİ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin VAPUR
Yıl: 2023, Sayfa: 274
Jüri : Prof. Dr. Hüseyin VAPUR
: Prof. Dr. Özen KILIÇ
: Prof. Dr. Osman GÜLNAZ
: Prof. Dr. Öner Yusuf TORAMAN
: Dr. Öğr. Üyesi Onur GÜVEN

Bu çalışmada, ülkemizde Eti Maden İşletmelerine ait Kütahya-Şaphane Bölgesinde bulunan alunit cevherinin termal ve mekanik aktivasyon yöntemi ile alümina eldesi araştırılmıştır. Deneyler yüzey yanıt yöntemi-merkezi kompozit dizayn kullanılarak tasarlanmıştır. Termal aktivasyon işlemleri kalsinasyon sonrası NaOH, KOH liçi ve alunit+NaOH, alunit+KOH karışımlarının farklı sıcaklıklarda termal bozundurma sonucu su liçi ile çözeltiye Al ve K alma işlemi olarak gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon deneylerinde dik karıştırmalı değirmende öğütülen alunitin farklı derişimlerde NaOH, KOH ve değirmen içerisinde alunit+NaOH, alunit+KOH karışımının birlikte öğütülmesi sonrası su liçi yapılmıştır. Böylece çözeltiye Al ve K'in geçmesi amaçlanmıştır.

Ön çalışmalarla elde edilen sonuçlara bakılarak 800^{o}C kalsinasyon sonrası 60 dk su liçi yapılarak %85,16 verimle potasyum çözeltiye alınmıştır. 600^{o}C de numune+NaOH karışımın kalsinasyonu sonrası 100^{o}C'de 65 dk 900 rpm ve %15 katı oranı ile yapılan su liçi sonucunda en yüksek verimde çözeltiye alüminyum geçtiği belirlenmiştir. Çözeltiye geçen Al kazanmak için HCl asit ile çöktürme sonucu oluşan çökelti 1100^{o}C 4 saat kalsinasyon yapılarak %89,89 verim, % 91,24 tenör ile alümina, % 98,32 verim, %99,67 tenörle potasyum elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alunit, Termal Aktivasyon, Mekanik Aktivasyon, Karıştırmalı Değirmen, Yüzey Yanıt Yöntemi, Merkezi Kompozit Tasarım.

ABSTRACT

PhD THESIS

EXAMINING ALUMINA OUT OF ALUNITE ORE THROUGH THERMAL AND MECHANICAL ACTIVATION

Seda DEMİRCİ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF MINING ENGINEERING

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin VAPUR
Year : 2023, Pages: 274
Jury : Prof. Dr. Hüseyin VAPUR
: Prof. Dr. Özen KILIÇ
: Prof. Dr. Osman GÜLNAZ
: Prof. Dr. Öner Yusuf TORAMAN
: Assist. Prof. Dr. Onur GÜVEN

In this study, the extraction of alumina from the alunite ore, found in the Kutahya/Turkey-Saphane Mining deposit belonging to Eti Mining Operations General Directorate, by thermal and mechanical activation methods was investigated. The experiments were designed using the Response Surface Methodology with Central Composite Design option. Thermal activation processes involved NaOH, KOH leaching after calcination, and thermal degradation of alunite + NaOH, alunite + KOH mixtures at different temperatures to absorb Al and K into the solution by water leaching. In the mechanical activation experiments, water leaching was carried out after grinding the alunite milled in the vertical stirred mill at different concentrations of NaOH, KOH and the mixture of alunite + NaOH, alunite + KOH in the mill. Thus, it is aimed to pass Al and K into the solution.

As a result of these works, calcination at 30 min/800^{o}C with water leaching was performed for 60 minutes, and potassium solution was recovered with 85.18% efficiency. After the calcination of the sample + NaOH mixture at 600^{o}C, it was determined that the highest-yield absorption into the solution was achieved because of water leaching at 100 ^{o}C for 65 minutes at 900 rpm and 15% solid ratio. To recover Al that passed into the solution, formed the precipitated yield with HCl was calcined at 1100 ^{o}C for 240 min. and alumina was extracted with 89.89% recovery rate and 91.24% of Al grade, and 98.32% recovery rate and 99.67% of K grade.

Keywords: Alunite, Thermal Activation, Mechanic Activation, Stirred Mill, Leach, Response Surface Method, Central Composite Dizayn.

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Alümina, sert, erime noktası yüksek, korozyona, aşınmaya, termal ve mekanik şoklara dayanıklı olması nedeniyle dünyada en yaygın kullanılan oksidanlar arasındadır. Dünyada alümina Bayer prosesi kullanılarak boksit cevherinden elde edilmektedir. Ancak artan alümina üretimi boksit rezevlerini azaltmaktadır. 2016 yılında 28,7 milyar ton rezervi bulunan boksitin 2020 yılında 26,3 milyar ton rezerve gerilediği görülmektedir (Talsad; 2021). Bu verilerle birlikte alümina üretimi de aynı yıllarda 101,3 milyon ton'dan 134,5 milyon ton'a yükselmiştir (World Aluminium; 2021). Dünyada boksit rezervinin eşit dağılmaması nedeniyle boksit rezervi azalan ve olmayan ülkeler boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi için çalışmalar yapmaktadır. Bu nedenle yerkürede bol miktarda bulunan kil, nefelit, profillit ve alunit gibi hammaddelerden alümina üretimi için çalışmalar yapılmaktadır. Bu nedenlerden dolayı ülkemizde yaklaşık 32 milyon ton rezerve sahip olan alunit cevheri kullanılarak alümina elde edilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmada Kütahya-Şaphane bölgesinden temin edilen alunit cevherinden alümina elde etmek için termal ve mekanik aktivasyon yöntemleri kullanılmıştır

Kütahya-Şaphane bölgesinden getirilen numune kırma, öğütme ve sınıflandırma ile boyut küçültme işleminin ardından XRD, XRF, FTIR, TGA-DTA analizleri yapılarak alunit cevherinin karakterizasyonu belirlenmiştir. Analizler sonucunda numune içerisinde alunit kaolinit ve kuvars mineral fazları görülmüştür. Tane büyüklüğü 75 mikron'un altına indirilen temsili örnek kül fırını içerisinde 400-1000^{o}C sıcaklık aralığında kalsinasyon sonrası su liçi yapılmıştır. Su liçi sonuçlarının değerlendirilmesi ile 600, 700 ve 800^{o}C kalsinasyon sonrasında %38,56 Al_2O_3 verimle liç katısında kaldığı ve %85,18 K'un verimle çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. Bunun üzerine termal aktivasyon için iki farklı baz ve çalışma düzeneğinde testler yapılmıştır. Deney gruplarında çalışmalar yüzey yanıt

yönteminden merkezi kompozit dizayn deney düzeneği belirlenen çalışma şartları dışında alt ve üst seviyede deney yapma imkanı da sağladığı için tercih edilmiştir. Liç deneyleri için NaOH ve KOH kimyasalları kullanılmıştır. Birinci grup 600, 700, 800^{o}C kalsinasyon sıcaklığı, %10, 15, 20 katı oranı, 1, 2, 3 molar derişim; 600, 900, 1200 rpm karıştırma hızı, 65, 95, 125 dk karıştırma süresi ve 40, 60, 80^{o}C liç sıcaklığı parametreleri kullanılarak deney düzeneği oluşturulmuştur. İkinci grup çalışmamızda alunit + NaOH, alunit + KOH karışımlarının 1:1 oranında karıştırılarak 600, 700 ve 800^{o}C'de termal bozundurma işlemi yapılmıştır. Termal bozundurma sonrası %10, 15, 20 katı oranında, 40, 60, 80^{o}C liç sıcaklığında 35, 65, 95 dk liç süresi, 600, 900, 1200 rpm karıştırma hızı ayarlanarak su liçi gerçekleştirilmiştir.

Mekanik aktivasyon çalışmaları da iki grup olarak gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon için kullanılan dik karıştırmalı değirmende 700, 800, 900 ve 1000 devirde 10, 20 ve 30 dk öğütme işleminin ardından öğütülen numune üzerine Mastersizer yapılarak tane boyutları belirlenmiştir. Öğütülen alunit cevheri su liçi yapılarak %55,94 Al 'un verimle katıda kaldığı %25,69 K'un verimle çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. Yüzey yanıt yöntemi merkezi kompozit tasarıma (RSM-CCD) göre deney düzeneği oluşturulmuştur. İlk grupta dik karıştırmalı değirmende öğütülen alunit cevheri 1, 2, 3 molar derişimde NaOH/KOH, 600, 900 ve 1200 rpm karıştırma hızında 35, 65, 95 dk karıştırma süresi ve 40, 60, 80^{o}C liç sıcaklığı parametreleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. İkinci grupta ise 1:1 oranında alunit + NaOH, alunit + KOH karışımları dik karıştırmalı değirmende yaş olarak öğütülerek derişim, liç süresi ve karıştırma hızı parametrelerine dikkate alınarak liç gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda termal aktivasyonu bazik liç ile mekanik aktivasyondan daha verimli olduğu görülmüştür. Termal aktivasyonda ise alunit + NaOH karışımının kalsinasyonunun verim açısından daha etkili olduğu görülmüştür. Deneyler sonucunda yüksek verim ile elde edilen deney şartlarının kül fırını içerisinde 1:1 oranında alunit + NaOH karışımının termal bozundurma ile

%15 katı oranı kullanılarak 65 dk, 100^{o}C sıcaklık ve 900 rpm çalışma hızında %86,06 Al, %68,48 K verimle kazanıldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre termal bozundurma sonrası liç deneyinde etkili olan parametreler; sıcaklık ve karıştırma hızıdır.

Alümina elde etmek için hazırlık çalışmaları dikkate alarak oluşturulan akım şemasına göre alunit numunesi 800^{o}C 30 dk kalsinasyon sonrası 60 dk su liçi yapılara potasyumun %85,16 verimle çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Kalıntı içerisinde kalan Al için en yüksek verimde değerler elde edilen numune + NaOH karışımının 600^{o}C'de kalsinasyon sonrası 100^{o}C'de %15 katı oranı 900 rpm ve 65 dk su liçi yapılarak kazanılmıştır. Çöktürme için %15'lik HCl asit ile pH 13,32'den 7,04'e düşürülerek çökelmesi sağlanmıştır. Oluşan çökelti etüvde kurutulduktan sonra 700, 1000 ve 1100^{o}C'de 4 saat kalsinasyon ardından test sonuçlarının değerlendirilmesi ile %89,89 verim ve % 91,24 tenör ile alümina, % 98,32 verim ve %99,67 tenörle potasyum elde edildiği belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin VAPUR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezim süresince bilgilerinden yararlandığım değerli Doktora Tez İzleme Komitesi Üyeleri Sayın Prof. Dr. Özen KILIÇ ve Sayın Prof. Dr. Osman GÜLNAZ'a ve ikinci danışman hocam Prof. Dr. Osman SİVRİKAYA' ya katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora çalışmam sırasında yol gösterici bilgileri ile beni destekleyen Sayın Doç. Dr. Mahmut ALTINER' e, Dr. Öğr. Üyesi Nil YAPICI' ya, Arş. Gör. Dr. Soner TOP'a, Öğr. Gör. Dr. Zehra ÇETİNKAYA'ya, Arş. Gör. Burçin KAYMAKOĞLU'na, Arş. Gör Dr. Esma KAHRAMAN'a, Yüksekokul Sekreteri Murat İZCİ'ye, Öğr. Gör. Ercüment BİLGER'e, Maden Teknikeri Nevzat ÜSTÜNTAŞ'a, Maden Teknikeri Ayhan KAR'a, teşekkür ederim. Ayrıca bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü ve Aladağ Meslek Yüksekokuluna teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı gerçekleştirmeme destek olan Eti Maden Genel Müdürlüğü yetkililerine ve özellikle Jeoloji Mühendisi Turgut YÜCEL'e teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında maddi destek veren Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürü borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca beni her zaman sevip kollayan, bugünlere gelirken beni her zaman destekleyen, mutluluk ve üzüntümü paylaşan; öncelikle değerli anneannem Hacer SEĞMENOĞLU, büyükbabam Hacıveli SEĞMENOĞLU ve isimlerini sayfalara sığdıramayacağım ailemin her bir ferdine içten sevgilerimi sunar ve minnettar olduğumu belirtirim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR VII
İÇİNDEKİLER VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ XII
ŞEKİLLER DİZİNİ XVIII
1. GİRİŞ 1
1.1. Alunit Hakkında Genel Bilgi 4
1.2. Alunitin Genel Oluşumu 5
1.3. Dünya ve Türkiye'deki Alunit Yatakları 6
1.4. Alunitin Kullanım Alanları 7
1.5. Alunit Cevherinden Elde Edilen Ürünler 8
1.5.1. Şap ($Al_2(SO_4)_3K_2SO_4.24H_2O$) 8
1.5.2. Alüminyum Sülfat ($Al_2(SO_4)$) 9
1.5.3. Potasyum Sülfat (K_2SO_4) 9
1.5.4. Alümina (Al_2O_3) 10
1.6. Alümina Üretiminde Liç Öncesi Yapılan İşlemler 10
1.6.1. Termal Aktivasyon 10
1.6.2. Mekanik Aktivasyon 11
1.6.2.1. Mekanik Aktivasyon İçin Kullanılan Ekipmanlar 13
1.6.2.2. Mekanik Aktivasyon Sonucu Minerallerin Kristal Yüzey Yapıları ve Artan Çözünme Bölgeleri 16
1.7. Alunit Cevherinin Çözünürlüğü 17
1.8. Alunitten Al_2O_3 Üretim Yöntemleri 17
1.8.1. Asit Liçi ile Al_2O_3 Üretimi 18
1.8.2. Alkali Liç ile Çözündürme 19

1.8.2.1. Kalsinasyon Öncesi NH_3 Çözeltisi ile Liç 19
1.8.2.2. Kalsinasyon Öncesi NaOH Çözeltisi ile Liç 19
1.8.2.3. Kalsinasyondan Sonra NH_4OH Çözeltisi ile Liç 20
1.8.2.4. Kalsinasyondan sonra NH_4OH ve NaOH Çözeltileri ile Liç 20
1.8.2.5. Kalsinasyondan sonra Ca $(OH)_2$ Çözeltileri ile Liç 21
1.8.3. Alunit Cevherinin İndirgen Atmosferde Dekompizasyon ile Üretim 21
1.8.4. Alkali Metal Sülfür Eritişi ile Üretim 21
1.8.5. Kömür Eritişi ile Üretim 21
1.8.6. NaCl ve KCI ile Kavurma 22
1.8.7. Diğer Metotlarla Üretim 22
1.9. Deney Tasarımı 22
1.10. Tasarım Teknolojisi 23
1.11. Yüzey Yanıt Yöntemi (YYY)(RSM) 23
1.12. Tasarım Çeşitleri 24
1.13. Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) 24
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 27
3. MATERYAL VE METOD 35
3.1. Alunit Temini ve Hazırlanması 35
3.2. Alunit Numunesine Uygulanan Analizler 36
3.2.1. Tane Boyut Analizi 36
3.2.2. Bilyeli Değirmen Öğütme Testleri 38
3.2.3. Kimyasal İçeriklerinin Belirlenmesi 40
3.2.4. Numunelerin Mineralojik Olarak Tanımlanması 42
3.2.4.1. XRD Analizi 42
3.2.4.2. FT-IR Analizi 42
3.2.4.3. TGA (Termogravimetrik Analiz), DTA (Diferansiyel Termal Analiz) Analizi 44

3.2.4.4. Yüzey Morfolojisi Özelliklerinin Belirlenmesi (SEM)..... 45
3.2.4.5. İnce Kesit Analizi 47
3.2.5. Karıştırmalı Değirmen Sonucu Partikül Boyut Analizi Cihazı 47
3.3. Metod..... 50
3.3.1. Termal Aktivasyon için Kalsinasyon Testleri..... 50
3.3.2. Alunit+NaOH ve Alunit+KOH Karışımlarının Kalsinasyonu..... 51
3.3.3. Mekanik Aktivasyon İçin Dik Karıştırmalı Değirmende Öğütme..... 51
3.3.4. Karıştırmalı Liç Deneyleri 52
3.3.5. Çökeltme ve Alümina Eldesi Çalışmaları 54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI..... 57
4.1. Kalsinasyon ve Mekanik Aktivasyon Sonrası Su liçi Deney Sonuçları 57
4.2. Kalsinasyon Deneyleri..... 59
4.2.1. 600 ^{0}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonuçları 59
4.2.2. 700^{o}C ’de Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonuçları 69
4.2.3. 800^{o}C Kalsinasyon Sonra NaOH Liçi Sonuçları 77
4.2.4. 600^{o}C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçi 85
4.2.5. 700^{o}C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçi 93
4.2.6. 800 ^{o}C Kalsinasyondan Sonra KOH Liçi 101
4.2.7. Alunit+ NaOH Karışımının 600^{o}C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi..... 109
4.2.8. Alunit+ NaOH Karışımının 700^{o}C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi..... 116
4.2.9. Alunit+ NaOH Karışımının 800^{o}C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi..... 123
4.2.10. Alunit+ KOH Karışımının 600^{o}C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Su Liçi Sonuçları..... 130
4.2.11. Alunit+ KOH Karışımının 700^{o}C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi..... 137

4.2.12. Alunit+ KOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi 142
4.2.13. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH liçi Deney Sonuçları 149
4.2.14. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçi Deney Sonuçları 157
4.2.15. Karıştırmalı Değirmen İçerisinde NaOH Liçi Deney Sonuçları 165
4.2.16. Karıştırmalı Değirmen İçinde KOH Liçi Deney Sonuçları 172
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 191
5.1. Sonuçlar 191
5.2. Öneriler 192
KAYNAKLAR 195
ÖZGEÇMİŞ 205
EKLER 206

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. Dünya Boksit Rezervi ve Alümina Üretimi 2
Çizelge 1.2. Saf Alunit Mineralinin Kimyasal Bileşimi 4
Çizelge 1.3. Alunit Mineralinin Fiziksel Özellikleri 5
Çizelge 1.4. Alunitten Elde Edilen Ürünlerin Fiziksel Özellikleri 8
Çizelge 3.1. Alunit Numunesinin Kuru Elek Analizi Sonuçları 37
Çizelge 3.2. Öğütme Testi 39
Çizelge 3.3. Temsili numune XRF sonuçları 41
Çizelge 3.4. Termal ve Mekanik Aktivasyon Sonrası Liç Deney Parametreleri 53
Çizelge 3.5. Alunit+KOH/NaOH Karışımlarının Termal Aktivasyonu Sonrası Liç Deneye Parametreleri 53
Çizelge 4.1. Kalsinasyon Derecelerine Göre Su Liçi Verim Sonuçları 58
Çizelge 4.2. Karıştırmalı Değirmen Öğütme Sonucu Çalışma Hızına Göre Su Liçi Sonuçları 59
Çizelge 4.3. 600^{o}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçlar 60
Çizelge 4.4. 600^{o}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9849; R_{adj}: 0,9574 Std. Sap: 0,9802) 63
Çizelge 4.5. 600^{o}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9100; R_{adj}: 0,7464 Std. Sap: 2,30) 68
Çizelge 4.6 700^{o}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları 69
Çizelge 4.7. 700^{o}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,8928; R_{adj}: 0,6979 Std. Sap: 2,44) 71

Çizelge 4.8. 700°C Kalsinasyon sonrası NaOH liçinde CCD modelinde ikinci dereceden % K verimi için anova sonuçları (R_2: 0,9010; R_{adj}: 0,7209 Std. Sap: 2,05)..... 76
Çizelge 4.9. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları 78
Çizelge 4.10. 800°C Kalsinasyon sonrası NaOH liçinde CCD modelinde ikinci dereceden % Al verimi için anova sonuçları (R^2: 0,8581; R_{adj}: 0,6000 Std. Sap:5,51)..... 79
Çizelge 4.11. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9742; R_{adj}: 0,9272 Std. Sap:1,83)..... 84
Çizelge 4.12. .600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları 86
Çizelge 4.13. 600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9675; R_{adj}: 0,9083 Std. Sap:3,14)..... 87
Çizelge 4.14. 600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9355; R_{adj}: 0,8182 Std. Sap:1,68)..... 92
Çizelge 4.15. 700°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları 94
Çizelge 4.16. 700°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9388; R_{adj}: 0,8277 Std. Sap:5,18)..... 95
Çizelge 4.17. 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2:0,9518; R_{adj}: 0,9066 Std. Sap:2,56) 100
Çizelge 4.18. 800°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları 102

Çizelge 4.19. 800°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,7859; R_{adj}: 0,5851 Std. Sap:3,01)..... 103
Çizelge 4.20. Dereceden % K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9862; R_{adj}: 0,9611 Std. Sap:2,34)..... 108
Çizelge 4.21. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Alkali Reaktif ile Kavurma işlemi Liç Düzeneği..... 110
Çizelge 4.22. 600°C Alunit+NaOH Karışımı Kalsinasyonu Sonrası Su Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9961; R_{adj}: 0,9914 Std. Sap:0,6316)..... 111
Çizelge 4.23. Alunit+ NaOH Karışımının 600 °C Kalsinasyon Sonrası Su Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,7697; R_{adj}: 0,5010 Std. Sap:12,29)..... 115
Çizelge 4.24. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Alkali Reaktif ile Kalsinasyonu işlemi Liç Düzeneği..... 117
Çizelge 4.25. Alunit+ NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,8867; R_{adj}: 0,7544 Std. Sap: 3,65)..... 118
Çizelge 4.26. Alunit+ NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9038; R_{adj}: 0,7916 Std. Sap:2,52)..... 122
Çizelge 4.27. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Alkali Reaktif ile Kalsinasyon işlemi Liç Düzeneği..... 124
Çizelge 4.28. Alunit+ NaOH Karışımının 800 °C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,6112; R_{adj}: 0,3883 Std. Sap: 3,92)..... 125
Çizelge 4.29. Alunit+ NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,8583; R_{adj}: 0,6931; Std. Sap:6,68) 129

Çizelge 4.30. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Alkali Reaktif ile Kalsinasyon işlemi Liç Düzeneği..... 131
Çizelge 4.31. Alunit+ KOH Karışımının 600^{o}C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9202; R_{adj}: 0,8287 Std. Sap:2,35)..... 132
Çizelge 4.32. Alunit+ KOH Karışımının 600^{o}C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD modelinde ikinci dereceden % K verimi için anova sonuçları (R_2: 0,9831; R_{adj}: 0,9635 Std. Sap:0,51)..... 136
Çizelge 4.33. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Alkali Reaktif ile Kalsinasyon işlemi Liç Düzeneği..... 138
Çizelge 4.34. Alunit+ KOH Karışımının 700^{o}C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,8225; R_{adj}: 0,7902 Std. Sap:0,9780)..... 139
Çizelge 4.35. Alunit+ KOH Karışımının 700 ^{o}C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,6592; R_{adj}: 0,5973Std. Sap: 1,41)..... 142
Çizelge 4.36. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Alkali Reaktif ile Kalsinasyon işlemi Liç Düzeneği..... 144
Çizelge 4.37. Alunit+ KOH Karışımının 800^{o}C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,8107; R_{adj}: 0,7763 Std. Sap:1,91)..... 145
Çizelge 4.38. Alunit+ KOH Karışımının 800^{o}C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,6592; R_{adj}: 0,5973Std. Sap: 1,41)..... 148
Çizelge 4.39. Karıştırmalı değirmen sonrası NaOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları 150
Çizelge 4.40. Karıştırmalı Değirmen sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9619; R_{adj}: 0,9263 Std. Sap:2,20) 151

Çizelge 4.41. Karıştırmalı Değirmen sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9043; R_{adj}: 0,7303 Std. Sap:8,13) 156
Çizelge 4.42 Karıştırmalı değirmen sonrası KOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları 158
Çizelge 4.43. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,8831; R_{adj}: 0,6707Std. Sap:4,61)..... 159
Çizelge 4.44. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9197; R_{adj}: 0,77363 Std. Sap:1,36)..... 164
Çizelge 4.45. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Mekanik Aktivasyon Sırasında Liç Düzeneği NaOH 166
Çizelge 4.46. Karıştırmalı Değirmen İçinde NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R^2: 0,9737; R_{adj}: 0,9399; Std. Sap:1,51)..... 167
Çizelge 4.47. Karıştırmalı Değirmen İçinde NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,8387; R_{adj}: 0,6313; Std. Sap:5,16)..... 171
Çizelge 4.48. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Mekanik Aktivasyon Sırasında Liç Düzeneği KOH..... 173
Çizelge 4.49. Karıştırmalı Değirmen İçinde KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R^2: 0,9132; R_{adj}: 0,8015; Std. Sap:2,07)..... 174
Çizelge 4.50. Karıştırmalı Değirmen İçinde KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi İçin Anova Sonuçları (R_2: 0,9132; R_{adj}: 0,8015; Std. Sap:2,07)..... 178
Çizelge 4.51. Optimum Çalışma Şartları 179

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Alunit Cevheri 4
Şekil 1.2. Saf Alunitin Kristal Yapısı 6
Şekil 1.3. Magma Plazma Modeli 12
Şekil 1.4. Mekanik Aktivasyon Şematik Gösterimi 13
Şekil 1.5. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıstırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpısma..... 14
Şekil 1.6. Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri..... 15
Şekil 1.7. Mineral Yüzeylerinde Oluşan Teras, Basamak ve Köşe Bölgesi..... 16
Şekil 1.8. Basamaklar, Çözünen Uç Bölgeler ve Yeni basamak Oluşumu Şematik Görünümü 17
Şekil 1.9. CCD Modellemesinde Faktörler ve Yıldız Noktalar..... 25
Şekil 1.10. CCD'nin Üç Farklı Türünün Diyagramsal Gösterimi..... 26
Şekil 3.1. Yer Bulduru Haritası 35
Şekil 3.2. Kütahya- Şaphane Alunit Cevherleşmesi..... 36
Şekil 3.3. Kırma işlemleri Sonrası Alunit Numunesi 36
Şekil 3.4. Alunit Numunesin Elek Altı ve Elek Üstü Eğrisi 38
Şekil 3.5. Bilyeli Değirmende Öğütme 39
Şekil 3.6. Öğütme Testi Sonuç Grafiği 40
Şekil 3.7. Minipal 4 Panalytical X Işını floresans (XRF) Cihazı 41
Şekil 3.8. Alunit Numunesi XRD Diyagramı..... 42
Şekil 3.9. Alunit Numunesi FT-IR Analizi 43
Şekil 3.10. Alunit Numunesinin TGA-DTA Analizi..... 44
Şekil 3.11. Alunit Numunesinin SEM Görüntüsü 46
Şekil 3.12. Alunit Numunesinin (Şekil 3.11'da X ile belirtilen nokta) Mikro Kimyasal Analiz (EDX) Sonucu 46
Şekil 3.13. Alunit İnce Kesit Mikroskop Görüntüsü..... 47

Şekil 3.14. Karıştırmalı Değirmende 700 dev- 10, 20 ve 30 dk Öğütme Sonucunda Örneklerin Partikül Dağılımı 48
Şekil 3.15. Karıştırmalı Değirmende 800 dev- 10, 20, 30 dk Öğütme Sonucunda Örneklerin Partikül Dağılımı 49
Şekil 3.16. Karıştırmalı Değirmende 900 dev- 10, 20, 30 dk Öğütme Sonucunda Örneklerin Partikül Dağılımı 49
Şekil 3.17. Karıştırmalı Değirmende 1000 dev- 10, 20, 30 dk Öğütme Sonucunda Örneklerin Partikül Dağılımı 50
Şekil 3.18. Proterm Marka PLF Model Kül Fırını 51
Şekil 3.19. Dik Karıştırmalı Değirmen 52
Şekil 3.20. Karıştırmalı Liç Deneyi 54
Şekil 3.21. Deneylerin Akım Şeması 55
Şekil 4.1. Ana Numune ve Kalsinasyon Yapılan Numunelerin XRD Grafikleri 57
Şekil 4.2. 600^{o}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde Artıklar İçin Olasılık Grafiği. 64
Şekil 4.3. 600^{o}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde Tahmini Değer-Gerçek Değer (TD-GD) Grafiği 64
Şekil 4.4. 600^{o}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonucunda Al Ekstraksiyonu İçin Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi 65
Şekil 4.5. 700^{o}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %Al İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği 72
Şekil 4.6. 700^{o}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT) 72
Şekil 4.7. 700^{o}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonucunda Al Ekstraksiyonu İçin Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi 73

Şekil 4.8. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %Al İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği. 80
Şekil 4.9. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT). 80
Şekil 4.10. 800°C kalsinasyon sonra NaOH liçi sonucunda Al ekstraksiyonu için parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerine etkisi 81
Şekil 4.11. 600 °C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %Al İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği. 88
Şekil 4.12. 600 °C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT). 88
Şekil 4.13. 600°C Kalsinasyon Sonra KOH Liçi Sonucunda Al Ekstraksiyonu İçin Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi. 89
Şekil 4.14. 700°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %Al çin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği 96
Şekil 4.15. 700°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT) 96
Şekil 4.16. 700°C Kalsinasyon Sonra KOH Liçi Sonucunda Al Ekstraksiyonu İçin Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi 97
Şekil 4.17. 800°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %Al İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği 104
Şekil 4.18. 800°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT). 104
Şekil 4.19. 800°C Kalsinasyon Sonra KOH Liçi Sonucunda Al Ekstraksiyonu İçin Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi. 105
Şekil 4.20. Alunit+ NaOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi deneyinin CCD Modelinde %Al İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği..... 112

Şekil 4.21. Alunit+ NaOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi deneyinin CCD Modelinde %Al İçin Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği 112
Şekil 4.22. Alunit+ NaOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Sonucunda %Al Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi 113
Şekil 4.23. Alunit+ NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi deneyinin CCD Modelinde %Al İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği..... 119
Şekil 4.24. Alunit+ NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi deneyinin CCD Modelinde %Al İçin Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği 119
Şekil 4.25. Alunit+ NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Sonucunda %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi..... 120
Şekil 4.26. Alunit+ NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi deneyinin CCD Modelinde %Al İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği..... 126
Şekil 4.27. Alunit+ NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi deneyinin CCD Modelinde %Al İçin Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği 126
Şekil 4.28. Alunit + NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Sonucunda %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi..... 127
Şekil 4.29. Alunit+ KOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği..... 133

Şekil 4.30. Alunit+ KOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi deneyinin CCD Modelinde %Al İçin Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği 133
Şekil 4.31 Alunit+ KOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Sonucunda %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi 134
Şekil 4.32. Alunit+ KOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği 139
Şekil 4.33. Alunit+ KOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al İçin Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği 140
Şekil 4.34. Alunit+ KOH Karışımının 700°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Sonucunda %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi 140
Şekil 4.35. Alunit+ KOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği 145
Şekil 4.36. Alunit+ KOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al İçin Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği 146
Şekil 4.37. Alunit + KOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Sonucunda %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi 146
Şekil 4.38. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH liçi CCD Modelinde %Al İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği 152
Şekil 4.39. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH Liçi CCD Modelinde %Al İçin Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği 152

Şekil 4.40. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH Liçi %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi 153
Şekil 4.41. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH liçi CCD Modelinde %Al İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği 160
Şekil 4.42. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçi CCD Modelinde %Al İçin Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği 160
Şekil 4.43. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçi %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi 161
Şekil 4.44. Karıştırmalı Değirmen İçerisinde NaOH Liçi CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artık Değerler Olasılık Grafiği 168
Şekil 4.45. Karıştırmalı Değirmen İçerisinde NaOH Liçi CCD Modelinde %Al için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği..... 168
Şekil 4.46. Karıştırmalı Değirmen İçinde NaOH Liçi %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi 169
Şekil 4.47. Karıştırmalı Değirmen İçerisinde KOH Liçi CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artık Değerler Olasılık Grafiği 175
Şekil 4.48. Karıştırmalı Değirmen İçerisinde KOH Liçi CCD Modelinde %Al için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği..... 175
Şekil 4.49. Karıştırmalı Değirmen içinde KOH Liçi %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi 176
Şekil 4.50. Akım Şeması..... 180
Şekil 4.51. 700 ^{o}C de 60 dk ve 120 dk Kalsinasyon Sonucu Oluşan Ürünün Zamana Bağlı SEM Görüntüleri 181
Şekil 4.52. 700 ^{o}C de 180 dk ve 240 dk Kalsinasyon Sonucu Oluşan Ürünün Zamana Bağlı SEM Görüntüleri 182
Şekil 4.53. 1000 ^{o}C de 60 dk ve 120 dk Kalsinasyon Sonucu Oluşan Ürünün Zamana Bağlı SEM Görüntüleri 183
Şekil 4.54. 1000 ^{o}C de 180 dk ve 240 dk Kalsinasyon Sonucu Oluşan Ürünün Zamana Bağlı SEM Görüntüleri 184

Şekil 4.55. 1100 °C de 60 dk ve 120 dk Kalsinasyon Sonucu Oluşan Ürünün Zamana Bağlı SEM Görüntüleri 185
Şekil 4.56. 1100 °C de 180 dk ve 240 dk Kalsinasyon Sonucu Oluşan Ürünün Zamana Bağlı SEM Görüntüleri 186
Şekil 4.57. 700, 1000 ve 1100 °C'de Kalsinasyon Sonrası Ürün XRD Paterni. . 187
Şekil 4.58. Nihai Ürünün SEM ve Mapping Görüntüleri..... 188
Şekil 4.59. Nihai Ürünün EDX Analiz Grafiği 188
Şekil 4.60. 1100 °C'de 4 saat kalsinasyon sonucunda oluşan ürünün TGA-DTA grafiği..... 189

1. GİRİŞ

Endüstri için önemli elementler içerisinde yer alan alüminyumun araştırmalar sonucunda 250'den fazla minerali olduğu belirlenmiştir. Korozyona olan direnci, elektrik ve ısı iletkenliğinin yüksek olması ve düşük yoğunluk gibi birçok önemli özelliğe sahip olması endüstride kullanım alanını büyük ölçüde artmasına neden olmuştur. Alüminyumun yanı sıra alümina (Al_2O_3) da teknik özellikleri sayesinde kullanım alanı büyük oranda artış göstermiştir (Alp, 1990; Özdemir, 1978; Liddel, 1945). Dünya da Alümina üretimi 2005 yılında 64.667.000, 2015 yılında 115.247.000 iken 2019 yılında yaklaşık 132 milyon ton olarak belirlenmiştir(http://talsad.org.tr).

Alümina ve Alüminyum üretiminde en önemli mineral boksittir. Boksit ($Al_2O_3.NH_2O$) 2020 yılında kritik hammaddeler arasına alınarak önemini daha da arttırmıştır. Bu nedenle alümina ve alüminyumun kullanım alanının yaygınlığı boksit dışında elde edilmesine olanak sağlayan alüminyum değeri yüksek olan alunit minerali üzerine çalışmalar yapılmasını sağlamıştır.

Dünyada bilinen en büyük iki alunit yatağı da Amerika Birleşik Devletleri'ndedir. Utah ve Colarado'da bulunan iki yatakta yaklaşık %10 tenörden fazla Al_2O_3 içermektedir. Utah'da 118 milyon ton Colarado 'da ise 20 milyon ton rezerve sahiptir. Bu yataklar dışında önemli rezerve sahip ülkeler; Kafkasya, Özbekistan, Rusya, Fransa, Macaristan, İtalya, Çin, Japonya, Avustralya, Azerbaycan ve İspanya'dır (Madencilik Çalışma ve İhtisas, 2001). Ülkelerde bulunan boksit miktarı, alümina üretimi Çizelge 1.1'de gösterilmektedir.

Kimyasal formülü $KAl_3(SO_4)_2\ (OH)_6$ olan alunit; potasyum ve alüminyum içeren bir tür sülfat tuzu ve jarosit minerali olarak bilinmektedir (Wang ve ark., 1965; Stroffregen ve ark., 2000; Maubec ve ark., 2012; Li ve ark., 2018). İçeriğinde $Al_2(SO_4)_3$ ve K_2SO_4 bileşikleri bulunur. Ancak yapısından kaynaklı suda kolay çözünme özelliği göstermezler (Miller ve ark., 1980).

Çizelge 1.1. Dünya Boksit Rezervi ve Alümina Üretimi (https://www.etialuminyum.com, 2020)

	Alümina (Bin ton)		Boksit (Bin ton)		Rezerv (Ton)
	2018	**2019***	**2018**	**2019****	
ABD	1,570	1,600			20,000
Avustralya	20,400	20,000	86,400	100,000	6,000,000
Brezilya	8,100	8,900	29,000	29,900	2,600,000
Kanada	1,570	1,500			
Çin	72,500	73,000	79,000	75,000	1,000,000
Gine	80	300	57,000	82,000	7,400,000
Hindistan	6,430	6,700	23,000	26,000	660,000
Endonezya	1,000	1,000	11,000	16,000	1,200,000
Jamaika	2,480	2,100	10,100	8,900	2,000,000
Malezya			500	900	110,000
Rusya	2,760	2,700	5,650	5,400	500,000
Suudi Arabistan	1,770	1,800	3,890	4,100	200,000
Vietnam	1,310	1,300	4,100	4,500	3,700,000
Türkiye	162	170	500xx	500xx	422,000
Diğer Ülkeler	11,400	12,000	17,000	15,000	5,000,000
*Tahmini					
**Alümina üretimi için işlenen miktar, ihraç rakamları hariç					

Alunit; rombohedral ve hegzagonal kristal sisteminde alüminyum, demir, titanyum, magnezyum ve kalsiyum safsızlıklarını içermektedir (Özdemir ve Çetişli; 2004). Volkanik kayaçların hidrotermal alterasyonu ile kayaçlar içerisinde damar ve cep şeklinde riyolit ve dasit türü şeklinde oluşmaktadır. Genellikle beyaz ve kırmızımsı toprak renkte bulunan alunit taneli, lifsi ve parlak camsı yapıdadır. Isıya maruz kaldığında içeriğindeki suyu kaybeder (Bentli ve ark., 2009).

Alunit içerisindeki yan taşlardan temizlenerek alümina eldesinin sağlanması için birçok zenginleştirme yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en önemlisi kimyasal liçtir. Su, asit, baz ve tuz gibi çözücüler kullanılarak kimyasal liç işlemleri yapılmaktadır. Kimyasal liç işlemleri sonucunda oluşan alüminyum hidroksitin de kalsine edilmesi sonucunda alümina üretimi yapılmaktadır. Ancak öncesinde alunitin çözücülerle reaksiyona girme yeteneğini arttırmak için termal aktivasyon uygulanmaktadır. Termal aktivasyon yaparak alüminyum silikat içerisinde bulunan suyu uzaklaştırarak kristal yapının bozunmasını sağlanıp çözünme veriminin artması beklenmektedir (Toy; 2021).

Daha önce yapılan çalışmalarda yapısından dolayı alunitten alümina elde etmek için liç ve çökeltme aşamalarında çeşitli kimyasal ürünler kullanılmış ve kalsinasyon sıcaklığının alümina eldesinde etkili olduğu görülmüştür (Özdemir ve Çetişli; 2005).

Bu çalışmada Kütahya-Şaphane bölgesinden alınan alunit örneklerinin kalsinasyon sonrası farklı derişimlerde NaOH ve KOH ile liç yapılması ve NaOH ve KOH ile kül fırının da kalsine yapılarak su liçi sonucunda alümina eldesinin araştırılması konusu irdelenmiştir. Deneysel çalışmalarda liç düzeneğinin sağlanması için Statease Dizayn Expert 13. Programı Merkezi Kompozit Dizayn Yüzey Yanıt Yöntemi (Responce Surface Method) kullanılmıştır.

1.1. Alunit Hakkında Genel Bilgi

Alunitin kimyasal bileşimi Çizelge 1.2'de, fiziksel özellikleri ise Çizelge1.3'te sunulmaktadır (Gülensoy, 1968; Madencilik Özel ihtisas Komisyon Raporu, 2001; Aksay ve ark., 2004). Şekil 1.1'de alunit cevherinin genel görünüşü gösterilmektedir.

Çizelge 1.2. Saf Alunit Mineralinin Kimyasal Bileşimi (Kılınç ve ark., 2004)

Molekül Ağırlığı 414.21 g.		
Potasyum	9,44 (K) g.	%11,37 (K_2O)
Alüminyum	19,54 (Al) g.	%36,92 (Al_2O_3)
Hidrojen	1,46 (H) g.	%13,05 (H_2O)
Kükürt	15,48 (S) g.	%38,66 (SO_3)
Oksijen	54,08 (O) g.	-



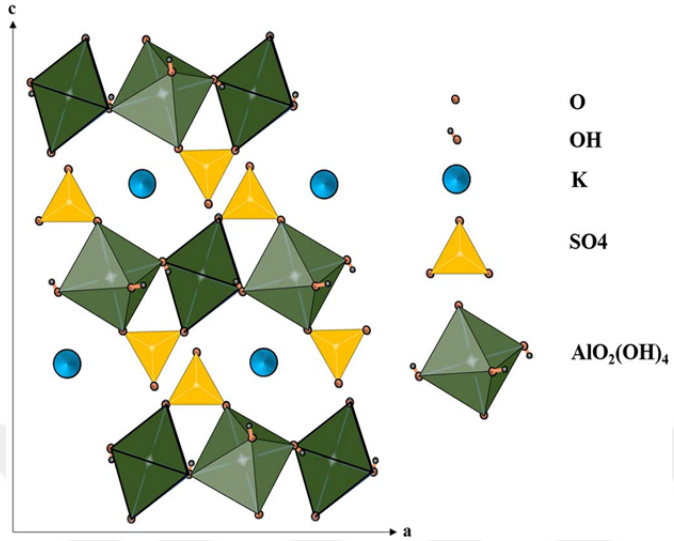
Şekil 1.1. Alunit Cevheri

Çizelge 1.3. Alunit Mineralinin Fiziksel Özellikleri (Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu; 2001).

Özellikler	
Renk	Beyaz, gri, sarımsı gri, kırmızımsı gri, sarımsı beyaz
Yoğunluk	2,58-2,75 g/cm^3
Saydamlık	Saydam-yarısaydam
Kırılma	Düzensiz
Kırınım	İyi
Doğası	Toprağımsı-sönük, kristal yapı göstermeyen kil görünümü vardır. Lifsi- fiber şeklinde lifsi yapıya sahip olabilmektedir. Masif – taneli olarak görülmektedir. Genel dokusu granit ve diğer magmatik kayaçlarda görülmektedir.
Sertlik	3.5-4
Özgül Ağırlık	Ortalama 2.6 - 2.9 (Yarısaydam Mineral Ortalamasında)
Işıldama	Yok
Parlaklık	Seramiğimsi, incimsi
Çizgi Rengi	Beyaz

1.2. Alunitin Genel Oluşumu

Alunitler riyolit ve riyolitik tüflerin çatlaklarında oluşmaktadır. İki tip cevherleşme gösteren alunitlerde birinci tipte; 3-10 cm boyutlarında çatlak dolgu şeklinde görülürken ikinci tipinde ise masif ve kirli beyaz renkte alkali feldspat içeren kayaçlarda ramplasman oluşumu görülmektedir (Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu; 2001). Şekil 1.2'de saf alunit kristalinin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.2. Saf Alunitin Kristal Yapısı (Luo ve ark., 2017)

Genellikle yan kayaç olarak kuvarsla birlikte, feldispat, hematit, limonit, demir oksit, pirit, rutil, volkanik cam, pirofilit bulunabilmektedir.

Alunit cevheri içeriğinde suda çözünmesi kolay olan bileşikler içermesine rağmen yapısından dolayı kalsine edilmeden suda, asidik ve bazik ortamlarda çözünme eğilimi göstermezler. Çözünme olabilmesi için öncelikle alunit cevherine termal dekompozisyon işlemi uygulanması gerekmektedir.

1.3. Dünya ve Türkiye'deki Alunit Yatakları

Dünyada bilinen en büyük iki alunit yatağı da Amerika Birleşik Devletleri'ndedir. Utah'da 118 milyon ton, Colorado'da ise 20 milyon ton rezerve sahiptir. Bu yataklar dışında önemli rezerve sahip ülkeler; Kafkasya, Özbekistan, Rusya, Fransa, Macaristan, İtalya, Çin, Japonya, Avustralya, Azerbaycan ve İspanya'dır (Madencilik Çalışma ve İhtisas, 2001).

Yaklaşık 32 milyon ton rezerve sahip olan Türkiye 'deki önemli alunit yatakları Giresun – Şebinkarahisar 'da (15-20 Milyon Ton) Kütahya – Gediz'de,

Kütahya - Şaphane (7 Milyon Ton) ve İzmir – Foça bölgesinde (5 Milyon Ton) bulunan yataklar olarak sıralanmaktadır.

Kütahya-Şaphane Bölgesi alunit yatakları 15-20 km'lik bir alana yayılmıştır. Volkanik kayaçlar iki defa silişleşmeye uğraması sonucunda alunit cevheri oluşmaya başlamıştır. Petrografik olarak riyolit tüflerinden oluşurken trakit ve tarakiandezitik kayaçlar da yapısında görülmektedir. Yatağın genel özelliklerinde alunitleşme, silisleşme, ile kil mineralleri de görülmektedir (Madencilik Çalışma ve İhtisas Grubu 2001; Kılınç ve ark., 2004; Bentli ve ark., 2009; Mohammadi ve ark., 2013).

İzmir-Foça alunit yatakları, İzmir'in 45 km kuzeybatısında volkanik kayaçlardan oluşmuşlardır. Bu bölgede andezit, trakit, liparit formasyonlarının pirit içerdikleri için suların etkilemesiyle dekompoze olarak demir oksit ve serbest sülfat asidi oluşmuştur. Sülfat asidi kayaçların feldspata etki yapması ile alunit yatakları oluşmuştur (Gülensoy, 1971).

Giresun-Şebinkarahisar alunit yatakları yaklaşık 100-120 km^2 lik bir alanı kapsamaktadır. Gehedor, Sarıkaya, Harmankaya, Seydersi ve Abdon bölgelerinde yataklanma görülmüştür. Bu bölgedeki volkanik kayaçlar altereasyona uğrayarak alunit oluşumları, limonitleşme ve silisleşme ile gerçekleşmiştir (Gülensoy, 1969).

1.4. Alunitin Kullanım Alanları

Mühendislik yapılarının mukavemetinde kullanılan mühendislik yapılarında ikinci sırada alüminyum metali üretiminde kullanılmaktadır. Bunun dışında potasyum sülfat (K_2SO_4) oranının yüksek olması sebebiyle gübre ve kimya sanayisinde de kullanılmaktadır. Çimentonun dayanıklılığını arttırmak amacıyla çimento endüstrisinde kullanılmaktadır. Seramik sanayisinde dolomit ve kireç taşında ya da manyezit üretiminde katkı maddesi olarak, refrakter malzeme yapımında ve atık sularının içerisindeki fosfatın uzaklaştırılıp suyun saflaştırılmasında çöktürme kimyasalı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca özellikle

arıtma, deri, kozmetik, boya ve vernik üretimi yapımında kullanıldığı bilinmektedir (Kılınç ve ark., 2004; Bentli ve ark., 2009).

1.5. Alunit Cevherinden Elde Edilen Ürünler

Alunit cevherinden şap, alüminyum sülfat, potasyum sülfat ve alümina olarak dört ürün elde edilmektedir. Çizelge 1.4'te alunitten elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 1.4. Alunitten Elde Edilen Ürünlerin Fiziksel Özellikleri (Lidey ve Gambi, 1973).

Özellik	Şap	Alüminyum sülfat	Potasyum sülfat	Alümina
Formül	$Al_2(SO_4)_3K_2SO_4.24H_2O$	$Al_2(SO_4)$	K_2SO_4	Al_2O_3
Mol ağırlık	943,76	342,12	174,25	101,94
Renk	Renksiz	Beyaz	Renksiz	Renksiz
Kristal şekli	Monoklonik	Kristal	Rombik	Hegzagonal
Kırılma indisi	1,4564	-	1,4947	1,678
Yoğunluk (g/cm^3)	1,76	2,71	2,662	3,99
Erime noktası ^oC	92	770	588	1999-2032
Kaynama noktası ^oC	64,5	-	-	-
Soğuk suda çözünme	5,7	31,3	7,35	Çözünmez
Sıcak suda çözünme	93	89-100	24,1-100	Çözünmez

1.5.1. Şap ($Al_2(SO_4)_3K_2SO_4.24H_2O$)

Uzun yıllardır kullanılan şap; $X_2(SO_4)Y_2(SO_4)_3.24H_2O$ formülü ile gösterilmektedir. X yerine; potasyum, sodyum, amonyum; Y yerine ise, alüminyum, krom ve demir gibi minerallerin eklenmesiyle kimyasal formüllerinde farklılıklar olmaktadır.

Alunitin suda çözünme özelliği olmamasına rağmen ekonomiktir. Şaplar içerisine eklenen minerallerle farklı renklerde oluşmaktadır. Örneğin; Metal şaplar renksiz, demir içerikli olanlar pembe, kromlu olanlar da mor renkte oluşmaktadır.

Alunitten şapa dönüşme işlemlerinde 500-750^{o}C'de kalsine edildikten sonra sülfürik asit ile çözündürülmektedir. Elde edilen çözelti filtre edilerek sıvı kısmının buharlaştırılarak kristallenmesi sonucunda elde edilir.

Boksit içerisinde demir oranının fazla olmasından dolayı ülkemizde boksitten şap elde edilememektedir.

1.5.2. Alüminyum Sülfat ($Al_2(SO_4)$)

Havadan nem çeken bir madde olan alüminyum sülfatın kimyasal formülü $Al_2(SO_4)_3.nH_2O$ dir. Isıya maruz kaldığından kristal suyunu kaybeder. Alüminyum sülfat yağ endüstrisinde renk ve koku gidermede kullanılmaktadır.

Alunit kalsine edildikten sonra sülfürik asit ile belirli sıcaklıklarda liç edilerek K ve Al sülfatları şeklinde çözünür duruma gelirler. Başka bir yöntemde ise alunitten alümina hidrat veya alümina üretilerek ardından alüminyum sülfat üretimi yapılabilmektedir (Şengül ve Gülensoy, 1989).

1.5.3. Potasyum Sülfat (K_2SO_4)

Potasyum sülfat üretimi için; asidik ve bazik çözündürme, indirgen atmosferde bozundurma, alkali metal sülfür ve kömür eritişi, sodyum klorür veya potasyum klorür ile kalsinasyon gibi metotlar kullanılarak yapılmaktadır (Gülensoy ve Şengül, 1989).

950^{o}C'de 12 saat kalsine edilen alunitin suda çözündürülmesiyle %92 verimle potasyum sülfat üretilmektedir (Gülensoy, 1977).

1.5.4. Alümina (Al_2O_3)

Alümina korendon dışında alunitten de üretilmektedir (Valdivieso ve ark., 1986) Alüminanın alunitten üretimesi için 600-650 ^oC de kalsine edildikten sonra atmosferde bozundurma, alkali eritiş, bazik çözeltide çözündürülmesi ile elde edilen alüminyum hidroksit kristallerinin kalsine edilmesi ile alümina fazları oluşmaktadır (Gülensoy ve Şengül, 1989).

1.6. Alümina Üretiminde Liç Öncesi Yapılan İşlemler

Alümina üretiminde boksit dışı kullanılan hammaddelerden kil mineralleri, nefelit ve alunit için termal aktivasyon olarak bilinen kalsinasyon işlemi yapılarak liç esnasında reaksiyon hızını çözünme veriminin arttırılması sağlanır. Yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon kavurma yapılarak termal aktive işlemi için kullanılan cevherin içerisinde $CaCO_3$, $MgCO_3$ gibi varsa uygulanabilmektedir. Yapılan Farklı çalışmalar sonucunda alüminyum silikat minerallerinin aşırı öğütme yoluyla da aktifleştirilebildiği anlaşılmıştır. Yüksek enerji kullanılarak işlem yapılan değirmenlerde de mekanik aktivasyon yapılarak liç öncesi aktifleştirme sağlanabilmektedir (Erdemoğlu ve ark., 2016; Erdemoğlu ve ark., 2017).

1.6.1. Termal Aktivasyon

Termal aktivasyon olarak bilinen kalsinasyon işlemi özellikle sıcaklık ve zaman parametreleri kullanılarak yapısında bulunan bazı bileşenlerin gazlaşarak uzaklaşması sağlanmaktadır. Bu işlem kalsinasyon veya dehidrasyon olarak da adlandırılmaktadır. Alunit içerisinde bulunan kolay çözüme özelliği olmasına rağmen yapısından kaynaklı çözünmeyen alüminyum silikatlardaki suyun buharlaştırılarak (dehidroksilasyon) kristal yapısının bozunmasını sağlayıp, asit ve baz ile tepkimeye girmeye uygun amorf ve gözenekli bir katı oluşur (Habashi, 1999).

Liç öncesi yapılan termal işlemlerden sonra asit ya da baz ile liç yapıldığında metal içerikleri çözeltiye geçerek katı kısımdan uzaklaştırılması sağlanır. Kalsinasyon sıcaklığı yüksek olduğunda mineral tekrar kristalleşerek kimyasal liç işleminden çözünmeme durumu ortaya çıkmaktadır. Yüksek derişimle asit kullanıldığında ise içeriğindeki silikatların yapısı bozularak susuzlandırma işlemleri sırasında tıkanmaya sebep olur.

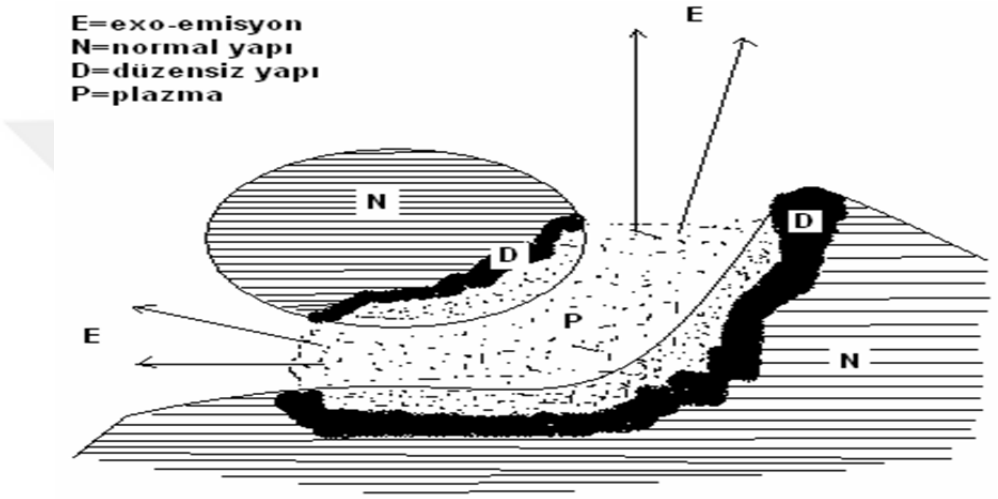
1.6.2. Mekanik Aktivasyon

Liç işlemlerinde yüksek sıcaklık gerektiren kalsinasyon aşaması aynı zamanda maliyetli bir işlemdir. Bu amaçla maliyeti azaltmak için kalsinasyon yerine daha düşük sıcaklıklarda liç işlemlerinde reaksiyonun artması için kullanılacak aktifleştirme işlemelerine gerek duyulmaktadır. Aktifleştirme işlemi kimyasal yollarla yapılabileceği gibi mekanik yollarla da yapılabilmektedir. Minerallerin verilen enerjinin ortama değil minerale aktarıldığı enerji verimi yüksek değirmenlerde öğütülmesi ile mekanik aktivasyon yapılarak aktifleştirme işlemi sağlanmaktadır.

Kimyanın bir dalı olarak tanınan mekanokimya; bilim adamları tarafından mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri olarak tanımlanmaktadır (Webmineral, 2017). Ayrıca fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal değişikliklerin mekanik olarak yüksek yoğunlukta aktarımıdır (Balaz, 1996). Mekanokimyanın ön işlem proseslerinden olan mekanik aktivasyon aşırı öğütme ile özgül yüzeyi arttırarak yeni ortaya çıkan yüzeylerin reaktiflerle temasa girmesini kolaylaştırmaktadır. Bu işlemler yüksek yoğunluklu enerji üretimi yapan değirmenlerde gerçekleşmektedir (Balaz, 1996; Wang ve Forssberg, 2007). Çalışma sırasında ortaya çıkan enerjinin büyük kısmının minerale aktarılmasıyla mekanik aktifleşme gerçekleşir.

Mekanik aktivasyonun teorisi; 1960'lı yıllarda Thiessen isimli bilim adamı tarafından magma plazma modelinin ortaya atılmasıyla başlamıştır. Bu teoriye göre birbiri ile çarpışan taneciklerin temas ettikleri noktada yüksek oranda enerji ortaya

çıkmakta ve bu enerji ile katı maddenin enerji seviyesi bir üst aşamaya atlamaktadır. Birbirleri ile temas halinde olan parçaların yüzey sıcaklıkları 10000^{o}K değerlerine çıkmaktadır. Bu esnada yüzeylerde meydana gelen reaksiyonların plazma reaksiyonu Şekil 1.3'te Magma Teorisinin modeli olarak gösterilmektedir.

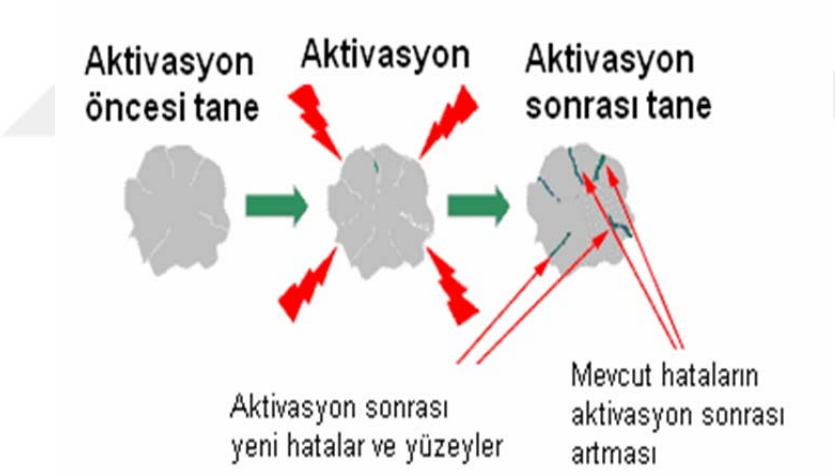


Şekil 1.3. Magma Plazma Modeli (Balaz, 2000)

Mekanik aktivasyon yapılan minerallerin yoğun mekanik enerji aldıkları için genel olarak yapısal düzensizlik, rahatlama ve hareketlilik ortaya çıkmaktadır. Parçalanma ve kırılma sonucunda; yüzey alanının genişleme, mikro çatlak oluşumu, yüzeysel agregasyon ve oksitlenme, aşınma ile katı taneler arasında malzeme geçişleri, plastik deformasyon, noktasal, çizgisel ve elektron kusurlar, yapısal değişiklikler de artış görülmüştür. Kristallerin amorf haline gelmesi ile mikrotopografik farklılıklar, alfa yapıdan beta yapıya dönüşüm fazların oluşumu ve ısının etkisiyle indirgenmeye yatkınlığı ve liç işlemi sırasında çözücünün seçimli çözünme veriminin ve çözücünün etkinliğinin artması ile tepkime hızında da artış görülmektedir (Tkacoya ve ark., 1993; Balaz, 1996; Warris ve ark., 1997; Tromans

ve ark., 1999; Welham, 2001; Pourghahramani ve ark., 2007; Erdemoğlu, 2009, Şener, 2012; Uysal ve ark., 2016).

Tesislere reaksiyon öncesinde sisteme eklenecek yoğun enerji aktarmalı değirmenler kullanılarak üretim basamaklarında kısalma, standart yöntemlerle elde edilemeyen ürün eldesinin saplanmasında, ucuz maliyetli kimyasal çözücülerle de tepkimeye girebilme durumu, daha hızlı reaksiyon, daha ucuz ve basit reaktörlerin kullanılması sağlanmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi uygulandığında reaksiyonların daha hızlı gerçekleşir. Bunun yanı sıra reaksiyon öncesi uygulanan kavurma, kalsinasyon gibi işlemler sonucunda ortaya çıkan doğaya zararlı gazların mekanik reaksiyon işlemi kullanıldığında bu işlemlere gerek kalmadığı için ekolojik olma bakımından da avantajlıdır. Şekil 1.4'te mekanik aktivasyonun şematik gösterimi görülmektedir.

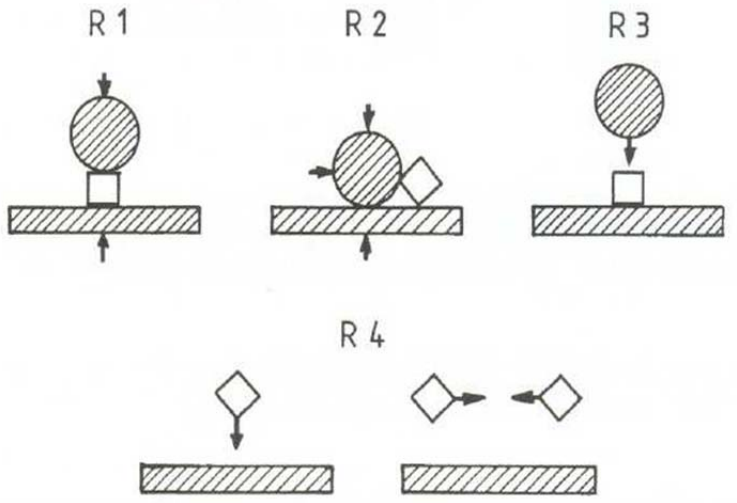


Şekil 1.4. Mekanik Aktivasyon Şematik Gösterimi (http://www.energomar-nord.com.pl)

1.6.2.1. Mekanik Aktivasyon İçin Kullanılan Ekipmanlar

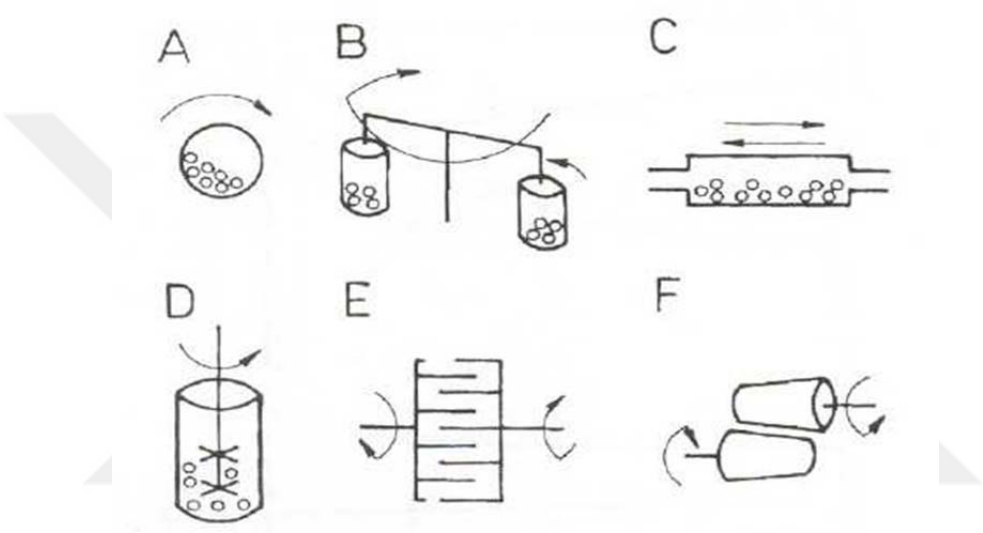
Geleneksel olarak kullanılan değirmenler enerjisinin çoğunu, öğütme ortamı ve değirmen gövdesinin döndürülmesine harcamaktadır. Bilyelerin çok

küçük çapta olmaması nedeni ile çarpma enerjisini yeterince aktaramamaktadırlar. Bu nedenle mekanik aktivasyonun istediği enerjiyi, minerale aktarma işlemini sağlayamamaktadır. Mekanik aktivasyon uygulanması için kullanılan gerilme şekilleri; sıkıştırma, kesme (atrisyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışmadır (Şekil 1.5). Bu işlemleri yapabilecek teçhizat ise; yoğun enerjili değirmenlerdir. Klasik değirmenlerden farkı, enerjiyi öğütülen minerale aktarmasıdır. Bu amaçla kullanılan değirmenler; gezegensel değirmen, karıştırmalı değirmen (Stirring media), santrifüj değirmen, eksantrik titreşimli değirmen (Eccentiric vibrating), jet değirmen ve vibrokinetik enerji değirmenleridir (Wang ve ark., 2007; Göktaş, 2013). Karıştırmalı bilyeli değirmenlerde klasik değirmenlere göre bilyelerin birbirleri ile temasının fazla olması nedeniyle yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca iri öğütmede klasik değirmenlere göre % 30 daha az enerji tüketmektedir (Toraman; 2022).



Şekil 1.5. Değirmenlerdeki Temel Gerilim Tipleri, R1-Sıkıstırma, R2-Kesme, R3-Çarpma, R4-Çarpısma (Balaz; 2000)

Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmenler; gezegensel (planeteri) değirmen, karıştırmalı değirmenler, santrifüj değirmenler, eksantrik titreşimli değirmenler, jet değirmenler, vibrokinetik enerji değirmenler, milli ve haddeli değirmenler (Wang ve ark., 2007; Göktaş, 2013). Şekil 1.6 şematik olarak değirmen gösterilmiştir.

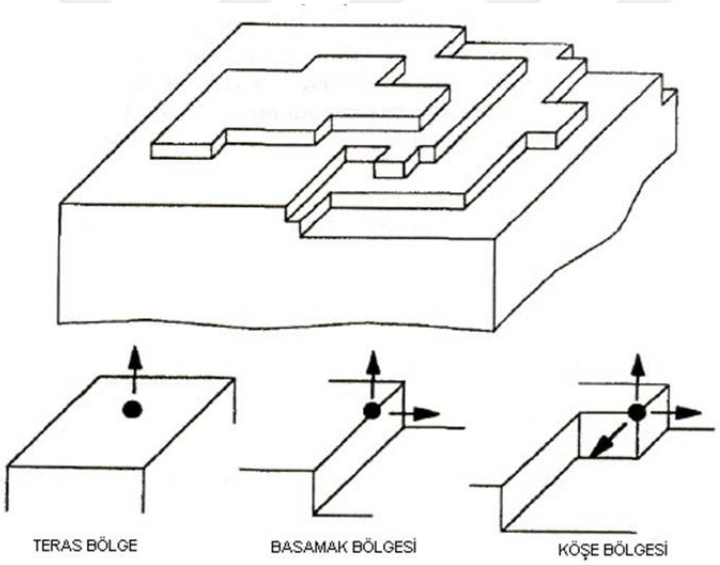


Şekil 1.6. Mekanik Aktivasyon İçin Kullanılan Değirmen Tipleri, A-Bilyali Değirmen, B-Gezegensel Değirmen, C-Titresimli Değirmen, D-Karıstırmalı Bilyalı Değirmen (atritör), E-Milli Değirmen ve Haddeli Değirmen (Balaz; 2003)

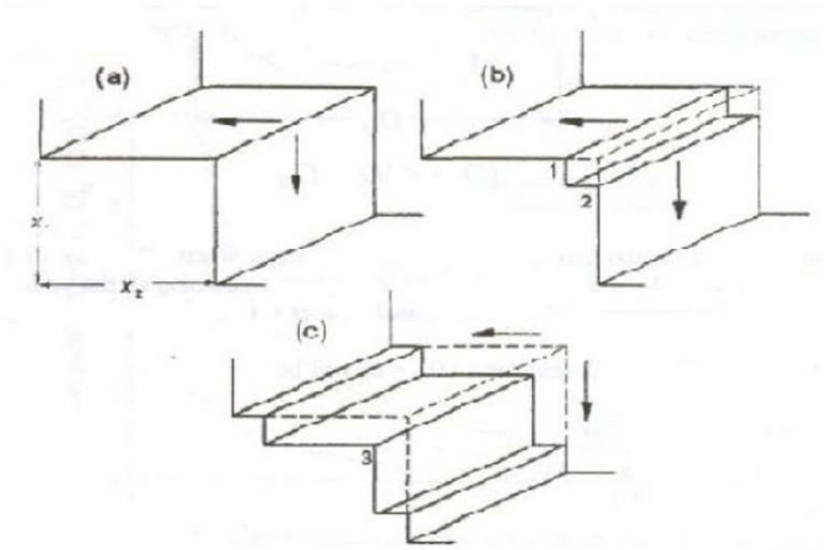
Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden faktörleri; öğütme tipi, malzemesi, atmosferi, sıcaklığı, süresi ve türü, değirmen tipi ve hızı, bilya ve aktivite olacak mineralin malzeme boyut ve ağırlık oranı olarak sıralayabiliriz (Erkuş, 2006; Yıldız ve Alp, 2005; Balaz, 2003).

1.6.2.2. Mekanik Aktivasyon Sonucu Minerallerin Kristal Yüzey Yapıları ve Artan Çözünme Bölgeleri

Atomik olarak pürüzsüz olmayan kristal yüzeylerin migrotopografik özellikleri bulunmaktadır. Şekil 1.7 ve 1.9'da gösterildiği gibi toz boyuttaki mineral yüzeylerinde meydana gelen kırılma ve değişen yüzeylerde teras, basamak ve köşe oluşumlarını göstermektedir. Yüzeylerde belirtilen oklar çok atomlu yüzeye sahip yapıların çözünme yönlerini göstermektedir. Partiküllerde depolanan enerji ve amorf-polimorf dönüşümler nedeniyle düz basamaklara göre köşe ve uç kısımlar daha hızlı reaksiyona girmektedir (Yıldız ve ark., 2005; Tromans ve ark., 1999).



Şekil 1.7. Mineral Yüzeylerinde Oluşan Teras, Basamak ve Köşe Bölgesi (http://www.activationresources.com)



Şekil 1.8. Basamaklar, Çözünen Uç Bölgeler ve Yeni Basamak Oluşumu Şematik Görünümü (Yıldız ve ark., 2005)

1.7. Alunit Cevherinin Çözünürlüğü

İçerisinde $Al_2(SO_4)_3$ ve K_2SO_4 bulunan alunit herhangi bir işlem yapılmadan suda çözünmemektedir. Ancak 500^oC derecenin üstünde kalsine edildikten sonra içerisindeki $Al(OH)_3$ yapısında bozunmalar başladığı için sudaki çözünürlüğü giderek artmaktadır. 700^oC derecede en iyi çözünürlükte olduğu, daha yüksek sıcaklıklarda çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir (Gülensoy, 1968).

1.8. Alunitten Al_2O_3 Üretim Yöntemleri

Alunit cevheri liç, flotasyon vb. gibi yöntemler kullanılarak Al_2O_3'ün üretimi yapılmaktadır. Kullanılan liç yöntemlerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- Asit liçi
- Alkali liç
- İndirgen atmosferde dekompozisyon
- Alkali metal sülfürleri ile kavurma

- Kömür ile kavurma
- NaCl ve KCl kullanarak kalsinasyon
- Diğer yöntemler (Erkuş, 2006; Küçük, 2006).

1.8.1. Asit Liçi ile Al_2O_3 Üretimi

Asit kullanılarak yapılan alunit cevheri farklı kalsinasyon sıcaklıkları kullanılarak liç işlemi yapılmaktadır. Öncelikle cevher öğütülür ve 450-750^oC sıcaklıklar da kalsinasyon işlemine maruz bırakılır daha sonra derişik çözelti halinde sülfürik (H_2SO_4) asit kullanılarak liç yapılmaktadır. 42 mikron'a kadar öğütülen alunit eleme işleminde 42 mikron üstü sisteme dahil edilmemesi durumunda ise silisyum dioksit (SiO_2) değerinde azalma görülmektedir. Ayrıca sülfürik asit liçinden sonra silisli katı artık olarak ayrıştırılmaktadır. Liç sonucunda Al ve K elementleri sülfatlar halinde çökelerek çözeltiye karışmaktadır. Silis miktarı yüksek ise; bazı flokülantlar kullanılarak çöktürülmesi sağlanmaktadır. Silis çöktürülerek ayrıldıktan sonra K-şapı kristalleştirmek için çözeltiye (NH_4) SO_4 veya K_2SO_4+$(NH_4)_2SO_4$ karışımı da ilave edilebilir. Ardından kalan çözeltide $Al_2(SO_4)_3$ yoğunlaştırılarak kazanılır (Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

Kristalleşerek ayrılan K-Şapı otoklavda bazik tuz haline getirilir. Bazik tuz 950-1000^oC sıcaklıkta kalsine edilerek sıcak su liçinden sonra Al_2O_3 ve K_2SO_4 bileşikleri birbirinden ayrılır. Sülfürik asit ekstraksiyonundan sonra çözelti NH_4OH, NaOH ve Na_2CO_3 ile nötrolize ederek Na-aluminat elde edilir. Eğer cevherde oranı fazla ise Al_2O_3 saf olarak elde edilemez. Bu durumda kalsinasyon 550^oC'de daha uzun yapılarak ya da magnetik seperatör kullanılarak uzaklaştırılmaktadır (Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

750-1250^oC sıcaklıklara kalsinasyon yapıldıktan sonra sıcak su ile muamele edilerek K_2SO_4 bileşiği çözeltiye alınarak kristalleştirilir. Katı kısım %2 derişimli sülfürik asit kullanılarak $Al_2(SO_4)_3$ elde edilir. Bunun yerine %30 derişimli hidroklorik asit ile muamele ederek $AlCl_3$ üretimi de yapılabilmektedir.

Ancak kalsinasyon yapılırken 1000^{o}C sıcaklıktan sonra bileşenlerde bozulmalar meydana gelmektedir (Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

Başka bir yöntem ise cevher kalsine olmadan %30 derişimli sülfürik asit ile karıştırılarak hamur haline getirilir. 150-300^{o}C sıcaklıkta 3 saat pişirilir ve ılık su ile liç edilerek çözünmeyen katı olarak silis ve diğer bileşenler ayrıştırılır. 360^{o}C'den yüksek sıcaklıklarda Fe_2O_3 ekstraksiyonu azalmaktadır. Bu şekilde %95 verimle Al_2O_3 elde edilmektedir (Gülensoy ve Şengül, 1989).

%15'lik sülfürik asit ile cevher hamur haline getirilerek 1 saat boyunca 103^{o}C'de ısıtılmaktadır. 500-820^{o}C'de akışkan yataklı fırınlarda kalsinasyon yapılmaktadır. Ardından NaOH ilavesiyle sodyum alüminat olarak çöktürülüp $Al(OH)_3$ elde edilmektedir. Bu yöntem ile %90-98 verimle Al_2O_3, %80-85 verimle de K_2SO_4 elde edilmektedir (Gülensoy ve Şengül, 1989).

1.8.2. Alkali Liç ile Çözündürme

NH_3 veya NaOH kullanılarak farklı şekilde alkali liç yapılmaktadır. Bunları iki grup altında kalsinasyon yapılarak ve kalsinasyon yapılmadan liç olarak ayırabiliriz.

1.8.2.1. Kalsinasyon Öncesi NH_3 Çözeltisi ile Liç

Öğütülmüş cevher kalsine edilmeden NH_4OH çözeltisi ile liç yapılır. Liç sonucunda K_2SO_4 ve $(NH_4)_2SO_4$ üretilir. Bu karışım gübre olarak kullanılır. Çökeltide ise %45-50 Al_2O_3, %25-30 SiO_2 ve %10-15 (Fe_2O_3+nem) kalır. Kalıntıdaki alümina sodyum alüminata dönüştürüldükten sonra CO_2 ile $Al(OH)_3$ üretilir (Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

1.8.2.2. Kalsinasyon Öncesi NaOH Çözeltisi ile Liç

Alunit cevherinin 80^{o}C sıcaklıkta 30 dk, farklı derişimlerde NaOH veya KOH çözeltisiyle liç yapılması ile cevherdeki Al_2O_3, alüminat olarak çözeltiye geçmiştir. Çözelti süzüldükten sonra CO_2 ile karıştırarak $Al(OH)_3$'ü alüminat

halinde çöktürülür. Katıdaki $Al(OH)_3$ süzülerek ayrılır. Çözeltideki K_2SO_4 kristalleştirilerek kazanılır (Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

1.8.2.3. Kalsinasyondan Sonra NH_4OH Çözeltisi ile Liç

500-600^oC sıcaklıkta 4-6 saat arasında kalsine edilen cevher %8 derişimle NH_4OH çözeltisi ile 800^oC de 50-70 dk liç yapılır. Liç işleminden sonra katı da Al_2O_3, SiO_2, ve Fe_2O_3, sıvıda ise $(NH_4)_2SO_4$, ve K_2SO_4. elde edilir. Katı kısımda kalan Al_2O_3'ü alabilmek için ağırlıkça değerinin 20 - 400 katı oranında su ile 60-70^oC de 3-5 saat sürede SO_2 gazı ile karıştırılarak %90 verimle Al- Sülfiti çözündürür. 100 ^oC sıcaklıkta SO_2 uzaklaştırılıp çökeltide kalan Al- Sülfit 900^oC sıcaklığa ısıtılarak son ürün olan Al_2O_3 elde edilir. Sıvıdaki kalan bileşikler ise; CaO ile reaksiyona girdirilerek NH_3 açığa çıkarır. $CaSO_4$ çökelerek K_2SO_4 çözeltide kalır. $CaSO_4$, NH_4OH ve CO_2 ile karıştırılarak $(NH_4)_2SO_4$ üretilir. Filtreleme yapılarak çözelti kristalleştirilir. İşlem sonucunda sırasıyla; %97, %86 verimle K_2SO_4 ve $(NH_4)_2SO_4$ üretilmiştir (Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

1.8.2.4. Kalsinasyondan Sonra NH_4OH ve NaOH Çözeltileri ile Liç

500-650^oC de 6 saat kalsine edilen alunit cevheri %5-12 derişimli NH_3 çözeltisi ile 100^oC sıcaklıkta 120 dk liç yapılır. Bu işlem ile SO_3 ün %94 den fazlası ekstrakte edilmiş ve K_2SO_4 ile $(NH_4)_2SO_4$ elde edilmiş olur. Katı çökelti ile Al_2O_3 ayrılır. Çökeltiyi 2 saat 80-100^oC de 300 g NaOH/litre konsantrasyonundaki derişik bir çözeltiyle muamele edilir. Böylece Al_2O_3 ün %93'ten fazlası sodyum alüminat olarak çözeltiye geçer. 90-200^oC de, 7 atm basınçta SiO_2 silikat olarak çöktürülür. Düşük oranda SiO_2 içeren sodyum alüminattan $Al(OH)_3$ ayrılır. $Al(OH)_3$'den de metalik Al üretimine uygun nitelikte Al_2O_3 elde edilir (Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

1.8.2.5. Kalsinasyondan Sonra Ca $(OH)_2$ Çözeltileri ile Liç

500-600^oC de kalsine edilen alunit cevheri $Ca(OH)_2$ çözeltisiyle liç yapılır. %91-95 verimle K_2O çözeltiye geçer. Katı kısım ise NH_3 ve CO_2 ile reaksiyona girerek %92-98 oranında sülfat $(NH_4)_2SO_4$ şekline dönüşür. Kalan çökeltideki Al_2O_3, SO_2 gazı ile Al-sülfit olarak çözündürülür. Filtrasyon işleminden sonra ısıtılarak SO_2 uzaklaştırılır ve alüminyum sülfitin çökmesi sağlanır. 900^oC de kalsine edilerek, bu tuzdan Al_2O_3 elde edilir (Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

1.8.3. Alunit Cevherinin İndirgen Atmosferde Dekompozisyon ile Üretimi

Ortalama 520-540^oC de sıcaklık altında susuzlandırılan alunit cevheri 540-560^oC sıcaklıkta indirgen bir ortama maruz bırakılır. Çalışmalar sonucunda optimum şartlar olarak belirlenen 98^oC de 45 dk süre ile, 100-150 g/litre NaOH çözeltisi ile muamele edilir. Oluşan alüminat çözeltisi 105^oC'de silikat uzaklaştırılarak, $Al(OH)_3$ çöktürülür. $Al(OH)_3$ kalsine edilerek Al_2O_3 üretilir(Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

1.8.4. Alkali Metal Sülfür Eritişi ile Üretim

Na_2S veya (kömür+Na_2SO_4) ile karıştırılan alunit cevheri sinterlenmiş yapı oluşturur. Sinterlenmiş yapı su ile karıştırıldıktan sonra CO_2 gazı geçirilerek Al_2O_3 çöktürülür. Al_2O_3 ayrıldıktan sonra çözeltide K_2SO_4 ve K_2CO_3 bileşikleri bulunur. Bu çözelti daha sonra ısıtılarak yüksek saflıkta K_2SO_4 üretilir (Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

1.8.5. Kömür Eritişi ile Üretim

100 mesh boyutuna öğütülen alunit cevheri yaklaşık %10 oranında kok ile karıştırılıp 580-800^oC de ısıtılır. Isıtılma sırasında 430^oC de SO_2 gazı çıkışı başlar. SO_2 çıkışı tamamlanınca malzeme soğutulur. Su ile karıştırılarak K_2SO_4 ekstrakte

edilir. Kalan kısım, 900°C'de Na_2CO_3 veya CaO-Na_2CO_3 karışımı ile ısıtılarak Al_2O_3 üretimi yapılır (Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

1.8.6. NaCl ve KCI ile Kavurma

590°C sıcaklıkta NaCl ve KCl ile kavrulan cevher sıcak su ile karıştırılarak çözeltiye K_2SO_4 alınır. Kalıntıdaki Al_2O_3 derişik çözelti halindeki HCl ile muamele edilen çözelti de $AlCl_3$ oluşur. Kalsine edilerek, Al_2O_3 ve HCl elde edilir (Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

1.8.7. Diğer Metotlarla Üretim

$(NH_4)_2SO_4$ ile karıştırılan alunit cevheri 400-500°C de ısıtılır. Isıtmadan sonra su ile muamele edilir.

Yapılan farklı bir çalışmada ise 400- 800°C de kalsine edilen alunit cevheri derişik çözelti halinde olan $CaCl_2$ ile karıştırılarak %98,9 verimle Al_2O_3 kazanılır. 575°C de kalsine edilen alunit cevheri K_2CO_3 çözeltisi ile liç yapılır. Reaksiyon sonucunda K_2SO_4 oluşur.

Borik asit ile karıştırılan alunit cevheri 1100°C'de kalsine edilir. Çökelti sıcak su ve basınç altından muamele edilerek K_2SO_4 ve H_3BO_3 çözeltiye geçer. Çökelti Bayer metodu kullanılarak Al'un çözeltiye geçmesi sağlanır (Erkuş, 2006; Gülensoy ve Şengül, 1989).

1.9. Deney Tasarımı

Deneysel tasarım aynı zamanda istatistiksel tasarım en kısa zaman ve en az maliyetle en verimli, anlamlı verilerin oluşturulması için kullanılan bir yöntemdir. Bağımsız değişkenler arasındaki ilişki araştırılarak önemi belirlenmektedir. İlk aşamada sistemi etkileyen parametrelerin belirlenmesi sağlanarak, hangi seviyelerde kullanılacağı belirlenmektedir. Çok sayıda sistemi etkileyen faktörün deney sonucu üzerindeki etkinliği ve faktörlerin birbiri üzerindeki etkisini açığa çıkarmak için istatistiksel analiz geliştirilmiştir. Ayrıca bu sonuçlara dayanarak

sistemde yapılacak değişiklikler hakkında da bilgi edinilmektedir (Lazik, 2004; Cochran ve Cox, 1957; Açıkalın, 2010; Turan ve Altundoğan, 2011).

1.10. Tasarım Teknolojisi

İstatistiksel tasarımda sonuçları etkileyen birbiri ile ilgisiz parametrelere bağımsız değişken adı verilir. Kalitatif ve kantitatif ölçekli parametreler olmak üzere iki kısma ayrılmaktadırlar. Ayrıca her parametrenin de kendi içinde farklı seviyeleri bulunmaktadır. Sonuçlardan elde edilen ölçümlere yanıt adı verilmektedir (Lundstedt ve ark, 1998: Kuehl, 2000; Açıkalın, 2010; Turan ve Altundoğan, 2011).

1.11. Yüzey Yanıt Yöntemi (YYY)(RSM)

1951 yılında Box ve Wilson'un geliştirdiği yöntem ilk olarak kimya endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. Yöntem, eleme denemeleri, bölge araştırması ve işlemin optimizasyonu olarak 3 aşamadan oluşmaktadır. En son aşamada optimizasyon sağladığında optimum nokta etrafında oluşan eğrinin tanımlanmasında genellikle üsttel ifadeler olan polinom modelleri belirlenir. En uygun model seçilerek en iti sonuçların olduğu nokta araştırılmaktadır (Mead and Pike 1975; Turan ve Altundoğan, 2011).

Regresyon analizi sonucunda oluşan model; çalışılan faktörün diğer faktörler üzerinde etkisinin ne derece önemli olduğunu regresyon katsayılarını kullanarak tanımlar. İki veya daha fazla faktörün etkileri belirlenerek en iyi sonuçların alındığı aralıklar bulunur. Ardından üç boyutlu grafikler çizilerek kontur haritaları çıkartılıp, az sayıda deneysel kombinasyonlarla, test edilemeyen değerlerde de tahminler yapılabilir (Walker ve Parkhurst 1984; Joglekar ve May, 1987; Turan ve Altundoğan, 2011).

Yanıt yüzey oluşturmada deneysel çalışmalar sonucunda belirlenen etkili parametrelere dayanarak bir tahmin yapılır. Tahmin sonucu ortaya çıkan fonksiyonlarla modele uygunluğu irdelenmektedir. Bu amaçla Eşitlik 1'e göre liç yapılmaktadır.

$$Y = f(X1, X2, X3\ldots\ldots.., Xn) + \varepsilon \quad (1)$$

Y: bağımlı yanıt değişkeni

f: bağımsız değişken fonksiyonu

X1, X2, Xn : kantitatif değişkenler

ε: tesadüfi hata terimi olarak nitelendirilmektedir.

1.12. Tasarım Çeşitleri

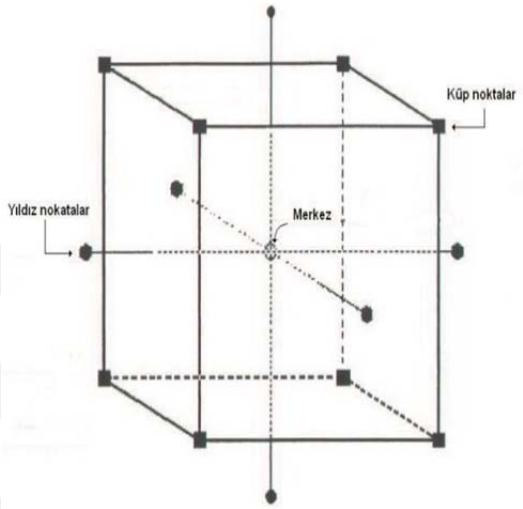
Deneysel tasarım paket programlar kullanılarak ihtiyaca uygun olacak şekilde çeşitlere ayrılmışlardır. Bunlar; faktöriyel tasarım, merkezi kompozit dizayn (CCD- Central Composite Design). Box- Behnken, 3 düzeyli tasarım, hibrid tasarım, pentogonal tasarım, bir faktörlü tasarım, hegzagonal tasarım, d-optimal tasarım gibi isimlerle sınıflandırılmışlardır (Montgomery, 2001; Lazıc, 2004; Antony, 2003; Turan ve Altundoğan, 2011).

1.13. Merkezi Kompozit Tasarım (CCD)

Merkezi kompozit tasarım; merkez noktalarının merkezden uzaklığı ± 1 birim olacak şekilde genişletilmesi sonucunda grafikler oluşturarak deneysel tasarım yapılmasını sağlayan bir yöntemdir. Yıldız noktalarda bu uzaklık ± α birim olarak belirlenir. Buradaki α değeri etkili faktör sayısı ve tasarım için önemli bazı özelliklere bağlı olarak değişmektedir.

CCD modelinde küp şeklinde deneysel tasarım noktaları bulunmaktadır. Ancak diğer tasarımlardan farklı modelleme noktaları dışında da deneysel tasarım yapılmasına izin verilmektedir. CCD modelinin kullanılmasında matematiksel

ikinci dereceden polinom oluşturmaktadır. Ayrıca başka modellemelere geçiş bu yöntemden yapılabilir. Genel olarak da yanıt değerleri doğrusal ve ikinci dereceden modeller tarafından seçilen faktörlere bağlı olarak Eşitlik 2'ye göre hesaplanır. Şekil 1.9'da örnek bir CCD modeli görülmektedir (Turan ve Altundoğan, 2011).



Şekil 1.9. CCD Modellemesinde Faktörler ve Yıldız Noktalar

$$\eta = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_j \, x_j \; + \sum_{j=1}^{k} \beta_j \, x_j^2 + \sum_i \sum_{<j=2}^{k} \beta_j \, x_i x_j + e \qquad (2)$$

η : tahmini yanıt

X_i ve X_j : yanıt değerleri

β_0 :sabit katsayı

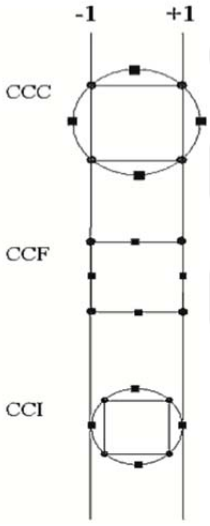
β_j:lineer etkileşim katsayısı

β_{jj} : ikinci derecede etkileşim katsayısı

β_{ij} : iki terimli etkileşim katsayıları

e: hata değeri

CCD nin üç farklı türü bulunmaktadır. Çevrimsel tasarım olan CCC (Central Composite Circumscribed), ve CCI (Central Composite Inscribed) sırasıyla tanımlamak gerekirse; CCD nin orijinal formu olan CCC de yıldız noktaları bağımsız değişken sayısı ve istenilen tasarıma bağlı olarak α birim mesafededir. CCI ise; yıldız noktaları olarak her bir faktör α ile bölünmesi sonucu oluşmaktadır. CCF; yıldız noktalar faktöriyel boşluğun her yüzey merkezinde $\alpha = \pm 1$ olarak seçilmiştir. Diyagram olarak gösterimi Şekil 1.10'da gösterilmektedir.



Şekil 1.10. CCD'nin Üç Farklı Türünün Diyagramsal Gösterimi

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Genel olarak değerlendirildiğinde alunit cevheri için yapılan çalışmalar, flotasyon, liç, manyetik ayırma, flokülasyon zenginleştirme yöntemlerini içermektedir.

Ogburn ve Stere tarafından 1932 yılında Utah'daki alunit rezervlerinden alınan numuneler kullanılarak farklı bir çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmada -400 μm'ye kırılmış olan numune, öncelikle sıcaklık arttıkça oluşan kütlesel değişimin incelenmek istendiği belirtilmiştir. Bunun için 100-850°C'de numunelerin kavrulduğu açıklanmaktadır. 805°C'de kavurma işleminin ardından kalan kükürt trioksit %16,78 olarak belirlendiği ve bu içeriğin de potasyum oksit ve sodyum oksit ile birleşerek sülfat oluşumunu sağlaması için gerekli olduğu belirtilmektedir. Bu çalışmada potasyumun sülfat yapısının kavurma ile bozunmadığı vurgulanmıştır. %5 katı oranı, 90°C'de 2 saat boyunca su liçi ile potasyum sülfatın %97 verim ile %99,26 tenörde alındığı belirtilmektedir. Yapılan su liçinin ardından çözünmeyen kısımın büyük oranda alüminyum oksit, daha az oranda ise silika, demir oksit ve magnezyum oksit içerdiği belirtilmektedir.

Mccullough'ın 1938'de yaptığı çalışmada cevher kalsinasyona tabi tutularak içerisindeki nemin azaltılması sağlanmıştır. Kalsine edilen cevher sülfürik asitte çözündürmeye maruz bırakılmakta, böylece alüminyum oksit (Al_2O_3)'in alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$)'a, cevherin içerisinde safsızlık olarak bulunan demir ve diğer metalik tuzların da çözünebilir sülfata çevrildiği belirtilmektedir. Sonrasında çözünmeyen silika (SiO_2) filtre edilip uzaklaştırılmaktadır. İçeresindeki potasyum hidroksit (KOH) miktarına göre alüminyum hidroksit (AlOH) veya potasyum hidroksit (KOH) olarak çökeldiği görülmüştür. Bu yöntemde reaksiyonlar sonucu oluşan $Fe(OH)_2$'in çözünemediği için filtre edilerek uzaklaştırıldığı belirtilmektedir. Çözelti içinde oluşan potasyum hidroksiti sülfürik asit ile nötralize edip alüminyum içeriğini $Al_2(SO_4)_3$ olarak

çökelmesine izin vermeden $Al(OH)_3$ olarak çökeltilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen $Al(OH)_3$ filtre ile alındıktan ve su ile yıkandıktan sonra alüminyum oksite (Al_2O_3) çevirmek amacıyla kalsine edilmektedir. Filtre altına geçen çözünen kısmın ise sadece potasyum sülfat içerdiği düşünülmektedir. Bu ürün ise elektrolize maruz bırakılarak sülfirik asit ve potasyum hidroksit ayrımının yapıldığı belirtilmektedir.

Gabriel ve Dasher'ın 1942 yılında yapmış oldukları çalışmada Enumclaw'daki ve Utah alunit yataklarından alınan numuneler kullanılmıştır. Alınan numunelerin ortalama alunit içeriğinin %41,9 olduğu belirtilmiştir. -150 µm' ye öğütülen cevher toplayıcı olarak kırmızı yağ, oleik ve hindistan cevizi yağ asitleri kullanılarak flotasyona tabi tutulmuştur. Oleik asidin diğer toplayıcılara göre seçim işleminde kuvvetli olduğu görülmüştür. Utah'dan alınan alunit cevherinden %64,7 verim ile %66,6 alunit tenörüne; Enumclaw'dan alınan alunit mineralinde ise aynı flotasyon koşulları altında %79 verimle, %76,5 tenörle kazanıldığı belirtilmiştir.

Haff'ın 1946'da yaptıkları çalışmada 595 µm'ye kırılan ve elenen cevher içerisindeki alüminaya bağlı olan sülfür trioksiti ayırmak için cevher 750-950°C arasında sıcaklığa, daha sonra potasyum sülfat ayrımı için kalan kısım su liçine maruz bırakılmaktadır. Çözünmeyen kısımda yer alan alümina, silika, demir ve titanyum karışımı bileşik asit çözeltisi içerisinde ısıtıldığı belirtilmektedir. Asit içerisinde çözünmeyen alüminyumu sodyum veya potasyum alüminat olarak çözünebilmesi ve çözünmeyen hidroksitlerin uzaklaştırılabilmesi için içerisine potasyum veya sodyum hidroksit eklendiği vurgulanmaktadır. Çözünmeyen demir çözelti içerisinden süzülerek ayrıldıktan sonra çözelti içerisinde kalan sodyum veya potasyum alüminatı, çözünebilir sodyum veya potasyum karbonata ve çözünmeyen alüminyum hidroksite çevirebilmek amacıyla çözeltiye karbondioksit eklenmektedir.

Stevens ve arkadaşlarının 1975 yılındaki çalışmasında ise alunit cevherinden alüminyum hidroksit elde etmek için 3 aşamalı 400–850°C'de, 6 saate kadar kavurma işlemi gerçekleştirilmektedir. Kavurma ürünü, potasyum sülfatı

elde etmek için 500 μm'ye öğütülüp %25 katıda, 75-80°C'de 1 saat boyunca su veya alkalin liçine tabii tutulmaktadır. Su liçinde çözünmeyen kısım ayrılıp, %30' luk sodyum ve potasyum hidroksitli (alkali metal hidroksitler) karışım içerisinde atmosferik basınç altında, 80–110°C'de, 5–120 dakika süresince çözünmesi sağlanmaktadır. Alkali liçi içerisinde çözünmeyen sodyum alüminyum silikat içeriği uzaklaştırıldıktan sonra soğutma ile alüminyumlu içerik çökeltilmekte ardından bu ürüne kavurma yapılarak alümina elde edilmektedir. Beslemeden %52 verimle alümina elde edildiği vurgulanmaktadır.

Nasyrov ve arkadaşlarının 1975 yılında, alunit cevherine 60°C'de potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) kullanarak sodyum alüminatı çözeltiye almaya çalışmışlardır. Ardından çözeltiye geçen ürünün çöktürülmesiyle birlikte alümina eldesi için kavurma işlemine tabii tutulduğu belirtilmektedir. Çözdürüldükten sonra kostik alkali çözeltisinde çözünmeyen ve çoğunlukla potasyum ve sodyum sülfat içeren kısmın filtre edilmiştir. Ardından sıcak su ile çözündürülmeye çalışılan bu kısmın içerisinden ise potasyum sülfat ve sodyum sülfatın, bu kısmın üzerine 30-40°C'deki sodyum hidroksit potasyum çözeltisi eklenip, yıkanıp elde edilmeye çalışıldığı anlatılmaktadır. Yine çökelmesi sağlanan ürünün potasyum sülfat olarak alındığı belirtilmektedir. İşlemin sonucunda alümina veriminin de %34,5'e ulaştığı belirtilmiştir

Stevens ve arkadaşlarının 1975'te yaptığı çalışmada ise 2,38 mm'nin altına öğütüldükten sonra 500-650°C arasında 6 saate kadar kavurma işlemi yapılmıştır. Amonyum hidroksitli, alkali metal hidroksitli bazik çözelti ve potasyum hidroksit ile 100°C sıcaklıkta, 8 ile 12 pH aralığında iki liç işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında filtre edilerek çözünmeyen kısmı atmosferik basınçta 80-110°C sıcaklık arasında iki saate kadar sodyum karbonata maruz bırakılmıştır. Tekrar filtre edilerek çözünen ürünün içerisindeki silikatı da uzaklaştırmak amacıyla, çözelti ya ısıtılarak ya da çözeltinin içerisine sodyum alüminyum silikat eklenerek 90°C sıcaklıkta 1 saat boyunca atmosfer basıncı altında reaksiyon oluşmuştur. Ardından alüminyum hidroksit çökeltisi almak için çözelti içerisine alüminyum hidroksit

kristalleri karıştırılmakta ve bu yöntemle soğutulan çözelti içerisinde alüminyum hidroksit kristalleşmesinin hızlandırıldığı belirtilmektedir. Ürün olarak alınan alüminyum hidroksitin ısıl işlem sonucunda alümina (Al_2O_3)'ya dönüştürüldüğünün düşünüldüğü belirtilmektedir. Bu yöntemler sayesinde cevherin içerisinde bulunan potasyum sülfatın (K_2SO_4) %92,5 oranında, alüminanın (Al_2O_3) ise %88 oranında kazanıldığı belirtilmektedir.

Loest'in 1976 yılında kırma işleminden sonra sülfürü ayırmak ve alüminyum sülfatı alüminyum okside çevirmek amacıyla cevherin 800-850°C'de 0,5-2 saat boyunca oksidasyon kavurmasına maruz bırakıldığı açıklanmaktadır. Cevher içerisinde kalan sülfatın (SO_4^{-2}) çözünebilir potasyum sülfata çevrilip uzaklaştırılabilmesi için potasyum hidroksit eklendiği belirtilmiştir. Bu işlem sırasında alınan SO_3 gazının sülfürik aside dönüştürülerek proses içerisine tekrar beslendiği belirtilmektedir. Kalsine edilen beslemeden potasyum sülfatı alabilmek için 1,4 mm' ye öğütülen ve öğütme sürecinde de çözündüğü tahmin edilen cevher 90° C' de %50 katıda su ile sonrasında alüminayı (Al_2O_3) tekrar çözünebilir alüminyum sülfata ($Al_2(SO_4)$) çevirebilmek ve çözünemeyen silisyum dioksiti (SiO_2) ayırmak için kalan kısmın 120-180°C sıcaklık aralığında, %10-35'lik sülfürik asitte, %20 katıda çözünmesi sağlanmaktadır. Silisyum dioksiti sıcak alüminyum sülfattan ayırdıktan sonra alüminyum sülfatı alüminaya çevirmek için sülfür dioksit (SO_2) olarak içeriğinden alınıyor. Çözelti kristalize edilip alınan kristal yapının 1 L/dk hava girişi olan fırında 900-1100°C'de kavrulması gerektiği söylenmektedir. Kalsine edilmiş olan alümina Bayer prosesine tabii tutulup, basınç altında 180°C'de sodyum hidroksit veya diğer alkali metal hidroksit çözündürülmesi ile yüksek oranlı alüminyum/kostik çözeltisi elde edildiği belirtilmektedir. Ardından ferik hidroksit gibi içeriğinde bulunan kirletici maddelerin filtre yapılarak uzaklaştırıldığı belirtilmektedir. Sonrasında ince taneli alüminyum hidroksit ürünü çökeltilip, yüksek oranlı alüminyum/kostik Bayer liç çözeltisinden alındığı vurgulanmaktadır.

Miller ve Ackerman'ın 1980 yılında Utah alunit yataklarından alınan numune üzerine kavurma, su liçi ve ardından alunit minerali için modifiye edilmiş Bayer prosesi sonucunda daha temiz potasyum sülfat (K_2O) ve alümina (Al_2O_3) ürünü elde edebilmek amaçlanmıştır. İlk olarak flotasyon çalışması yapılarak numune içerisindeki silikat içer azaltılmaya çalışılmıştır. Toplayıcı potasyum oleat, bastırıcı sodyum silikat pH 8 değerinde çalışma yapılmıştır. %58 verimle %95 alunit tenörü elde edilmiştir.

Karantzavelos tarafından 1985 yılında pilot ölçekli flotasyon tesisinde yapılan çalışmasında, toplayıcı olarak Aeropromoter 723 ve 845 kullanılmıştır. Flotasyonun pH değeri 9,5-10,5 arasında tutularak, kuvarsı bastırmak için ise tekrar sodyum silikat (Na_2SiO_3) eklenmiştir.

Hwang ve arkadaşlarının 1985 yılında yapılan çalışmalarında kullanılan alunit cevherinin %45 alunit, %55 kuvars minerali içerdiği belirtilmiştir. Manyetik ayırma ile zenginleştirme işlemi sonucunda %80 verimle alümina elde edilmiştir.

1998 yılında Gebhardt ve arkadaşları tarafından İtalya/Tuscany'deki Piloni–Tormiella bölgesindeki alunit yatağından alınan numune üzerine dağıtma, koagülasyon, flokulasyon ve flotasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu testlerde pH 7-11 aralığında, anyonik polimer olan (Super-floc A-150) bir flokulant kullanılmıştır. Bu çalışmada toplayıcı olarak 1,7 g/t AP765 (oleik ve linoleik asit ve az miktarda çam sakızı içeren saflaştırılmış yağ asidi) ve 0,8 g/t AP845 (alkali anionik), bastırıcı olarak sodyum silikat kullanıldığı vurgulanmaktadır pH değerinin 6,5 değerine ayarlandığı ve %15 katı ile flotasyonun gerçekleştirildiği belirtilmektedir. %65 verim ile %50 tenörlü alunit konsantresi alındığı, diğer numune için verimin %85 değerlerine çıktığı tenörün ise %60 olduğu belirmiştir.

Özdemir ve Çetişli'nin 2004 yılında yaptığı çalışmada kesikli reaktörde sülfürik asit ve hidroklorik asitin alunit cevheri üzerindeki ekstraksiyon kinetiği incelenmiştir. Sülfürik asit ve hidroklorik asit kullanılarak 0,25-0,3 molar derişimde, 35-95^oC sıcaklık arasında liç sonrası 100-900^oC kalsinasyon sıcaklığında 15-60 dk kalsinasyon yapılarak 0,15-0,90 KF/Al_2O_3 oranının da

çalışma yapılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı asit konsantrasyonu ve partikül boyutunun ekstraksiyonda etkili olduğu belirlenmiştir. Maksimum reaksiyonun verimi sülfürik asitte %85, hidroklorik asitte %83 olarak elde edilmiştir.

Frost ve arkadaşlarının 2005'te yaptığı çalışmada, 3 farklı yapay alunit numunesi kullanılarak 920°C'ye kadar ısıtılan cevherlerde termal bozunma sonrasında O_2, S, SO_3, SO_2, OH ve H_2O gazları analiz edilmiş ve 3 farklı bozunma mekanizması oluştuğu belirlenmiştir.

Bentli ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptığı çalışmada Kütahya /Şaphane Bölgesinden alınan alunit numunesi kullanılmıştır. Cevher %50,69 oranında alunit, %43,21 kuvars ve %8,83 oranında ise kuvars içermektedir. Tane boyu, toplayıcı, pH ve katı oranı farklılıkları kullanılarak flotasyon testleri yapılmıştır. Optimum çalışma şartları- 75 µm'de, 3500 g/t K – oleat, 1000 g/t Sodyum silikat (Na_2SiO_3), pH=9, %20 katı ve 10 g/t çam yağı olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak alunit konsantresi %50,1 verimle %77,05 tenörle elde edilmiştir.

Zhao ve arkadaşlarının 2015 yılında alunit artığına yapılan asit kalsinasyonlu-su liçi çalışmasında 300^oC'de %30 H_2SO_4 2/1 katı sıvı oranı ile yapılan kalsinasyon işleminden sonra 80^oC'de yapılan su liçi sonucunda alüminyum ve potasyum liç verimleri sırasıyla; %87,2 ve %85,3 olarak bulunmuştur.

Luo ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları çalışmada; alunit atığıyla 90^oC sıcaklıkta 13,5 mol KOH kullanılarak liç yapılmıştır. Kinetik enerjisi hesaplanarak yapılan deneylerde en iyi sonuç 44,48 kj/mol^{-1} dir.

Luo ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları çalışmada gradyanlı bir liç işlemi kullanılarak alunit atıkları içerisindeki alüminyum ve potasyumun alınması amaçlanmıştır. 30-120^oC sıcaklık aralığında liç işleminde alunit atıklarının potasyum hidroksit reaksiyonları termodinamik analiz ile incelenmiştir. Liç işleminde potasyum hidroksit ana minerali potasyum alunit ekstrakte edilir. Liç atıklarında kuvars ve kaolinit kalır. Bu işlemlerde yanıt yüzey metodu kullanılarak

optimizasyon işlemleri sağlanır. Optimal değerler; alkali/cevher kütle oranı 3/1; sıcaklık 81,8^{o}C; 41,6 dk süre; ağırlıkça potasyum hidroksit konsantrasyonu %53,9; liç işlemleri sonucunda potasyum ve alüminyum kazanma oranları %99,5 ve %84 olarak belirlenmiştir.

Kocausta'nın 2018 de yapmış olduğu tez çalışmasında Kütahya/Şaphane den alınan iki farklı tenördeki cevher üzerine flotasyon çalışması yapılmıştır. Flotasyon çalışmalarında farklı yağ asitleri toplayıcı olarak, bastırıcı ve pH ayarlayıcı olarak da sodyum karbonat ve sodyum silikat kullanılmıştır. Yüksek tenörlü cevherde %45,61 verimle %97,59 alunit elde edilmiştir. Düşük tenörlü cevherden ise %69,73 verimle %85,36 alunit elde edilmiştir. Flotasyon testleri ardından her iki numuneye de son ürün eldesi için su liçi ve kostik liçi uygulaması yapılmış ancak ayrıntılı test çalışması yürütülmemiştir. Su liçi ile potasyum sülfatta (K_2 (SO_4)) %99,96 verimle %99,55 tenörlü ürüne ulaşılmıştır.

Li ve arkadaşlarının 2018 yılında yapılan çalışmasında alunit konsantresinden alümina ve potasyum oksit kazanılmaya çalışılmıştır. Kükürt giderme işleminde %75 başarı sağlanmıştır. Hidro-liç işlemi ile potasyum oksit %86 verimle elde edilmiştir. Hidro-liç kalıntısında yapılan 150^{o}C, 140g/L Na_2O kullanılarak yapılan liç sonucunda alümina %80 verimle kazanılmıştır.

Xue ve arkadaşlarının 2019 da yapmış oldukları çalışmada; güçlü alüminat çözeltilerinden potasyum hidroksitin çözücü özütlenmesi sistematik olarak araştırılmıştır. Organik faz, faz dengesi, çok aşamalı akım çıkarma /sıyırma mekanizması üzerine odaklanılmıştır. Alkil fenölün umut verici bir çözücü olduğu bulunmuştur. Güçlü alkali potasyum alüminat çözeltilerinden ekstrasyonun 3 farklı aşamada çalışılmış 40^{o}C de ekstraksiyon sonucunda 3,7 mol/L Al içeren potasyum alüminat ($K_2Al_2O_4.3H_2O$) çözeltisindeki KOH konsantrasyonu $Al(OH)_3$ çökeltme koşullarını sağlayarak 528g/L den 312g/L'ye düşürülmüştür.

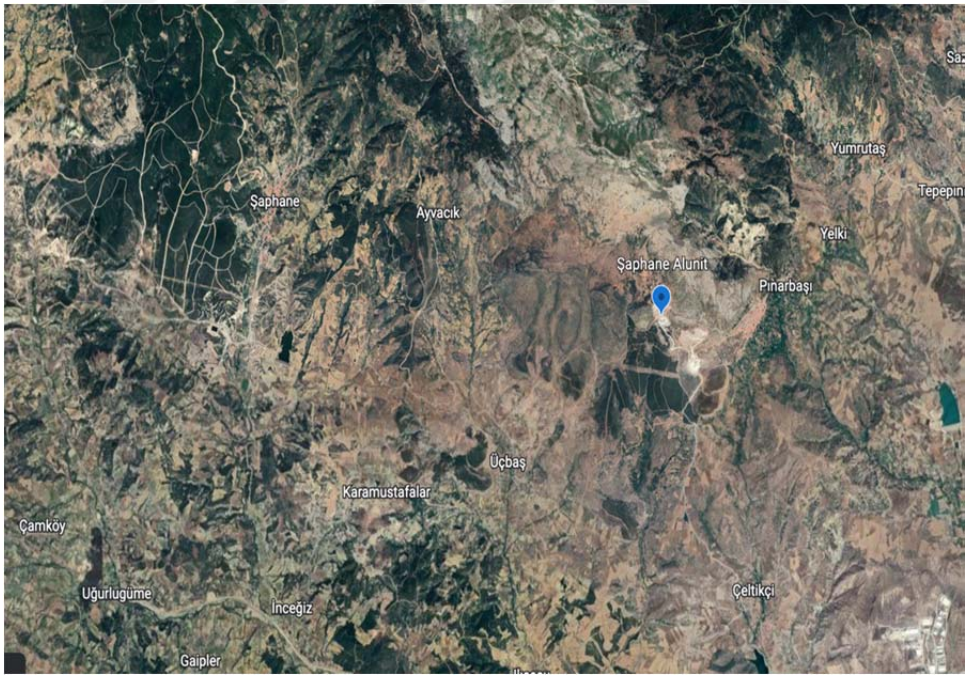
3. MATERYAL VE METOD

3.1. Alunit Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan alunit Kütahya-Şaphane Bölgesi Eti Maden İşletmelerinin sahasından yetkililer tarafından temin edilmiştir. Şekil 3.1'de bölgenin yer bulduru haritası verilmiştir.

Sahadan alınan temsili numuneler yaklaşık 100 kg, iri parçalar halinde olan alunit örneği nemli olmaları nedeniyle etüvde kurutulmuştur. Ardından homojen olacak şekilde karıştırılmış ve numune azaltma yöntemleri kullanılarak temsili numune alınmıştır. Şekil 3.2'de temsili örnek alan sahanın cevherleşme görüntüsü verilmiştir. Kalan örnekler arşiv olarak ayrılmıştır.

Mikroskop altında ince kesitler halinde incelemek amacıyla iri parçalardan örnekler alınmıştır.



Şekil 3.1. Yer Bulduru Haritası



Şekil 3.2. Kütahya- Şaphane Alunit Cevherleşmesi

3.2. Alunit Numunesine Uygulanan Analizler

3.2.1. Tane Boyut Analizi

Analiz ve deneysel çalışmalarda kullanılacak numunenin ayarlanabilmesi için boyut küçültme işlemi yapılmıştır. Alunit numunesi çeneli kırıcıdan geçirildikten sonra farklı elek açıklıklarına sahip eleklerde elek analizine tabii tutulmuştur (Şekil 3.3).

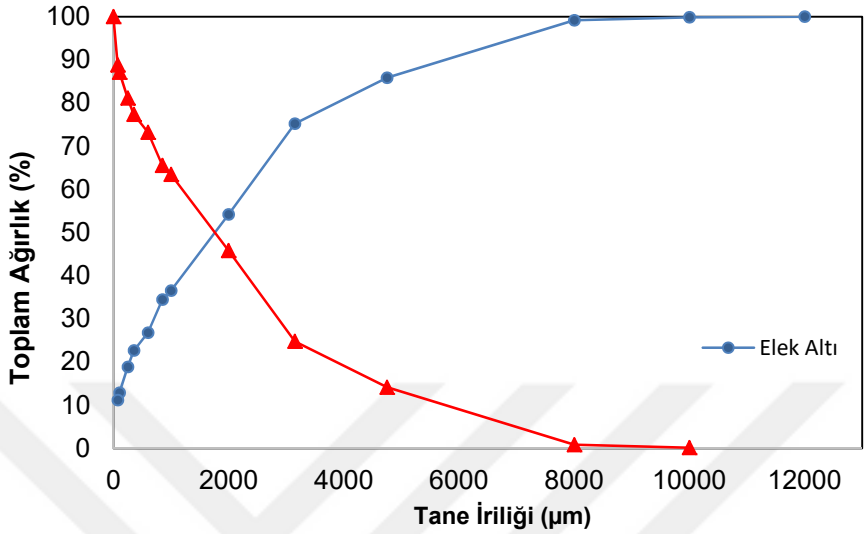


Şekil 3.3. Kırma İşlemleri Sonrası Alunit Numunesi

Alunit cevheri karakterizasyonu tane boyutu dağılım ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Sahadan temin edilen numune üzerinde yapılan elek analizi sonucu Çizelge 3.1'de ve Şekil 3.4'te EA- EÜ eğrileri gösterilmektedir. EA-EÜ grafiğine göre d_{80} değeri 4 mm olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 3.1. Alunit Numunesinin Kuru Elek Analizi Sonuçları

Tane İriliği (mm)	Ağırlık (%)	Kümülatif Dağılım		Normal Dağılım Oranı	Δd
		E.A. (%)	E.Ü (%)		
+10	0,15	100,00	0,15	0,00	-
-10+8	0,69	99,85	0,84	0,34	2
-8+4,75	13,31	99,16	14,14	0,21	3,25
-4,75+3,15	10,63	85,86	24,78	6,65	1,6
3,15+2	21,02	75,22	45,80	9,25	1,15
-2+1	17,65	54,20	63,45	17,65	1
-1+0,850	2,08	36,55	65,53	117,67	0,150
-0,850+0,600	7,68	34,47	73,21	30,71	0,250
-0,600+0,355	4,13	26,79	77,35	31,34	0,245
-0,355+0,250	3,79	22,65	81,13	36,07	0,105
-0,250+0,106	5,98	18,87	87,11	26,30	0,144
-0,106+0,075	1,70	12,89	88,81	54,92	0,031
-0,075	11,19	11,19	100,00	22,70	0,075
Toplam	100				



Şekil 3.4. Alunit Numunesinin Elek Altı ve Elek Üstü Eğrisi

3.2.2. Bilyeli Değirmen Öğütme Testleri

Kimyasal analizler ve liç deneyleri için kullanılmak üzere numuneler laboratuvar ölçekli çeneli kırıcıdan geçirildikten sonra bilyeli değirmende -75 mikron altına öğütülmüştür. Bilyeli değirmende yapılan öğütme işleminde bilye hacmi değirmen hacminin %40'ına denk gelecek şekilde ayarlanmıştır. Öğütme işleminde kullanılacak değirmenin çapı 17 cm olarak belirlenmiştir. Değirmen çapından yararlanılarak kritik hız hesaplanmıştır. Kritik hız değerinin %70 i kullanılmıştır.

$$\text{Kritik Hız} = 423/\sqrt{D} \quad (1)$$

Kritik hız yaklaşık olarak 103 dev/dk olarak hesaplanmıştır. Kritik hızın %70'i kullanılacağı için değirmen dönüş hızı 72 dev/dk olarak belirlenmiştir. Öğütme süreleri 10, 20 ve 30 dk olarak ayarlanmıştır. Öğütme işlemi sonrasında elek altı ve elek üstü eğrileri oluşturularak d_{80} değeri belirlenmiştir. Hem öğütme hem de eleme işlemleri yaş olarak gerçekleştirilmiştir.

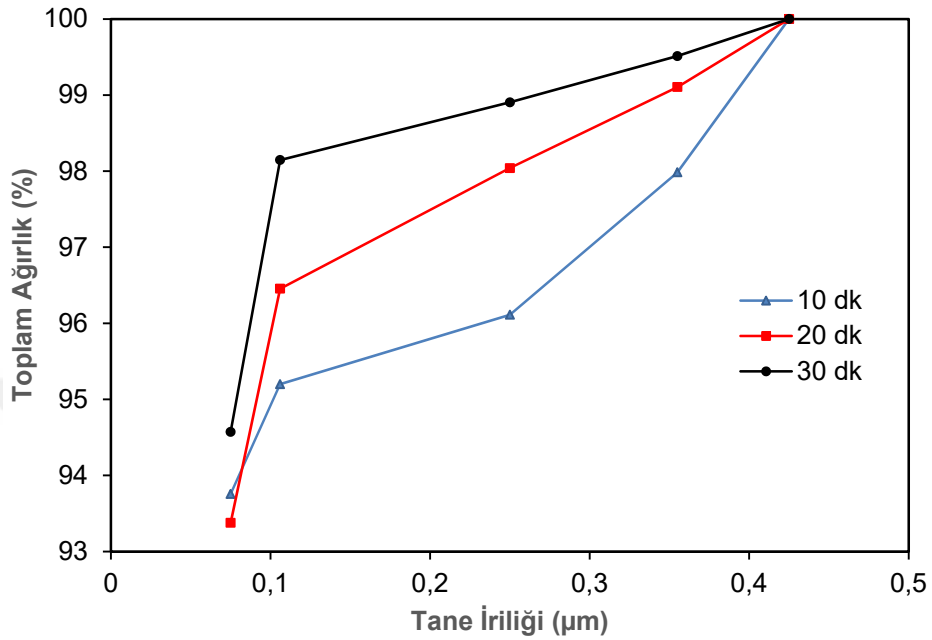


Şekil 3.5. Bilyeli Değirmende Öğütme

Termal aktivasyon işlemleri öncesinde kırılan numunenin bilyeli değirmende öğütme testi sonuçları Çizelge 3.2'de ve öğütme testi sonucu oluşan zamana bağlı öğütme grafiği Şekil 3.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Öğütme Testi

Tane İriliği (mm)	**Elek Altı (%)**		
	Öğütme Süresi		
	10 dk	**20 dk**	**30 dk**
-0,425+0,355	100	100	100
-0,355+0,250	97,98	99,10	99,51
-0,250+0,106	96,11	98,03	98,90
-0,106+0,075	95,19	96,45	98,14
-0,075	93,756	93,37	94,57



Şekil 3.6. Öğütme Testi Sonuç Grafiği

3.2.3. Kimyasal İçeriklerinin Belirlenmesi

Kimyasal analiz için konileme-dörtleme yöntemi ile ayrılan temsili numunenin Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Laboratuvarlarında Minipal 4 Panalytical X ışını floresans (XRF) cihazı ile kimyasal analizi gerçekleştirilmiştir. Numune ve bağlayıcı ($C_{38}H_{76}N_2O_2$) 5:1 oranında karıştırılarak pelet haline getirilerek analiz yapılmıştır. Analiz sonuçları ayrıca atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) cihazı kullanılarak ve MTA Laboratuvarlarında Termo ARL Marka XRF cihazından alınan ve yapılan yaş analiz sonuçları ile yakın değerlerle doğrulanmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Minipal 4 Panalytical X Işını Floresans (XRF) Cihazı

Bu çalışmada alunitten alümina eldesi için termal ve mekanik aktivasyon sonucunda NaOH ve KOH kimyasalları kullanılarak liç işlemi yapılmıştır. Çalışmalar başlamadan önce ilk olarak numunenin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Çalışma için kullanılan alunit cevherine yapılan kimyasal analiz sonucu Çizelge 3. 3'te görülmektedir.

Çizelge 3.3.Temsili Numune XRF Sonuçları

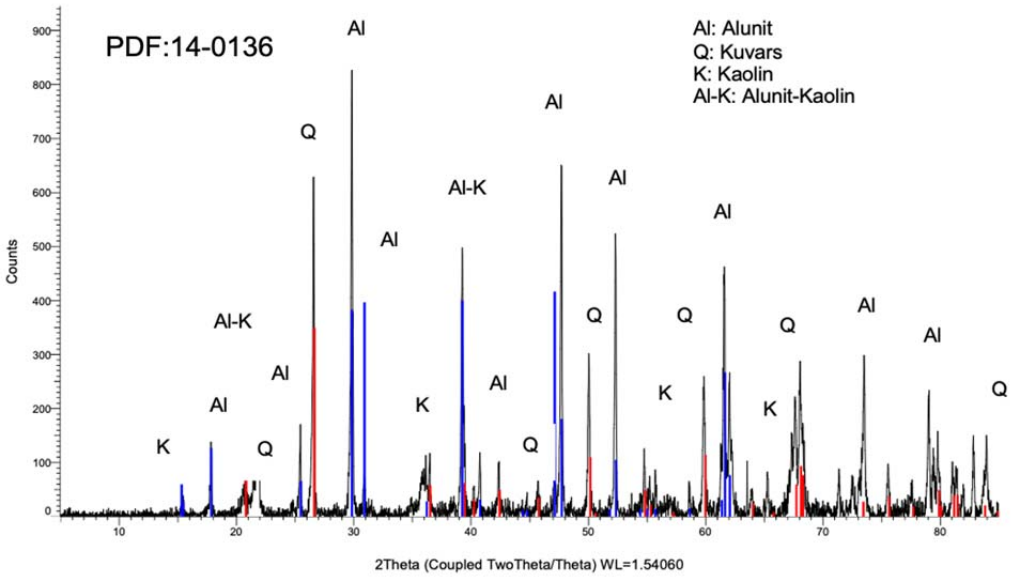
Bileşen	**% İçerik**
Al_2O_3	14,2
CaO	0,2
SiO_2	45,1
Fe_2O_3	0,9
K_2O	3,3
MgO	0,2
MnO	0,1
Na_2O	0,1
P_3O_5	0,1
SO_3	14,4
Ti_2O	0,3
K. K*	20,85

*Kızdırma Kaybı

3.2.4. Numunelerin Mineralojik Olarak Tanımlanması

3.2.4.1. XRD Analizi

Alunit numunelerinin mineralojik bileşiminin saptanması amacıyla optik mikroskopik çalışmalarının yanı sıra Rigaku Minflex II X-ışını difraktogramı (XRD) cihazı kullanarak 2θ, 5-85^{o} arasında dakikada 2^{o} tarama hızıyla Cu Kα ışıması kullanılarak yapılmıştır. Veriler PDXL XRD analiz yazılımı kullanılarak oluşan piklerin yorumlanmasında kullanılmıştır. Alunit cevherine yapılan XRD analizleri sonucu elde edilen difraktogram ve belirlenen mineral fazları alunit cevheri içerisinde alunit, kaolinit, kuvars pikleri Şekil 3.8'de gösterilmektedir.



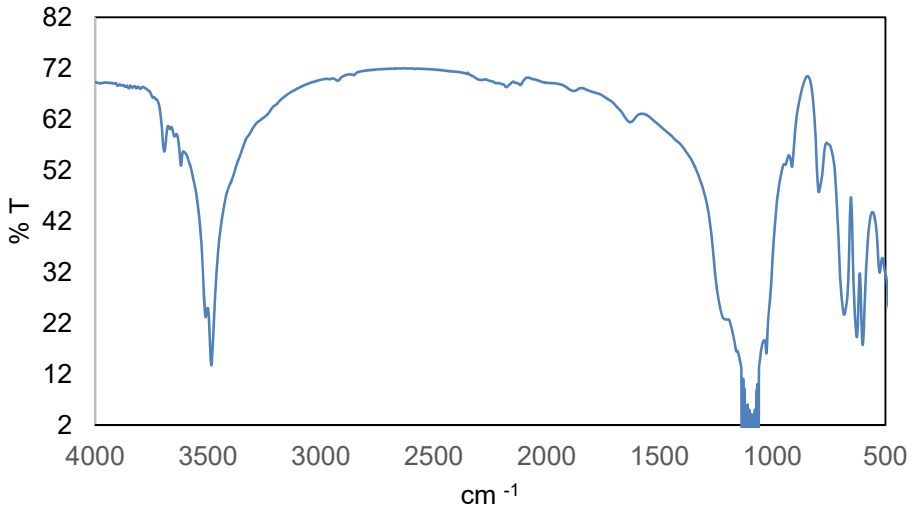
Şekil 3.8. Alunit Numunesinin XRD Diyagramı

3.2.4.2. FT-IR Analizi

Farklı tipteki malzemelerin moleküller seviyedeki bağlarının çeşitliliğini ayırt etmede kullanılan yardımcı analiz yöntemi olan FT-IR analizi sahadan gelen temsili örnek üzerinde Maden Tetkik Arama Laboratuvarlarında PerkinElmer

İnfrared Spectroscopy cihazı kullanılarak 450-4000 cm^{-1} tarama aralığında uygulanmıştır.

Alunit numunesi için yapılan FT-IR spektroskopisi analizi Şekil 3.9'da 3400-3700 cm^{-1} seviyesindeki piklerin simetrik titreşim bandında yapıya bağlı su molekülleri olduğunu göstermektedir (Lee and Van Devende; 2002). 913,6 -794 cm^{-1} bulunan pikler ise Al atomlarının altılı koordinasyonunu belirtmektedir (Yunsheng et al; 2007). 795-600cm^{-1} bulunan dalga piklerinde Si görülmektedir. 600-626 cm^{-1} pikinde Al görülmektedir (Yıldızay ve ark., 2014). 599,2 cm^{-1}, 627,4 cm^{-1}, 1029,1 cm^{-1}, 1082,1 cm^{-1}, 3483 cm^{-1} ve 3505,9 cm^{-1} Potasyum alunit sülfat ve hidroksil grupları, 471,8 cm^{-1}, 913,7 cm^{-1}, 1006,7, cm^{-1}, 3620,7cm^{-1}, 3652,4 cm^{-1} banlarında kaolinit 529,0 cm^{-1}, 776,7 cm^{-1}, 1222,2 cm^{-1} kızılötesi bandlarında kuvars olduğu Şekil 3.9'da gösterilmektedir (Breitingerve ark., 1997; Forst ve Wain, 2008; Makreski ve ark., 2005; Bougeared ve ark., 2000; Lee ve Wachs, 2008).

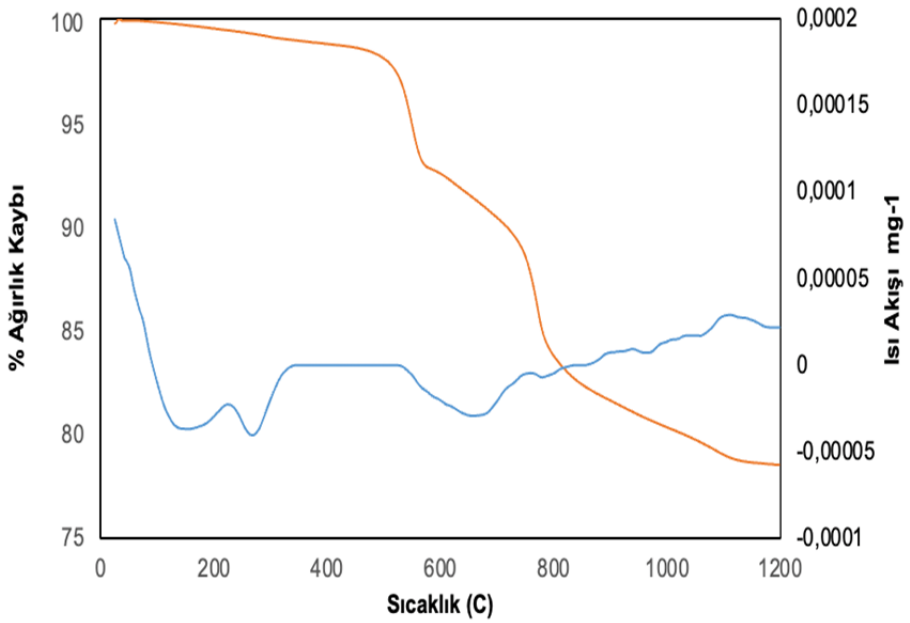


Şekil 3.9. Alunit Numunesi FT-IR Analizi

3.2.4.3. TGA (Termogravimetrik Analiz), DTA (Diferansiyel Termal Analiz) Analizi

Alunit numunesinin üzerinde yapılan DTA-TGA çekimleri MTA ve Çukurova Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. 30-1200°C aralığında azot atmosferinde, 20°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik yöntem ile alunitin kalsinasyon sıcaklıklarında değişimleri gösterilmek istenmiştir.

Şekil 3.10'da Alunit cevherinin DTA ve TGA analizine göre; 1200°C'ye kadar uygulanan DTA dalgalarında iki büyük endotermik pik gösterilmektedir. Birinci pik 557°C'de güçlü ve keskindir. Suyun alunitten ayrılarak sap ve alfa alümina oluşumuna aittir. Bu alanda dehidratasyondan dolayı ağırlık azalması olmaktadır. İkinci endotermik pik 801-810°C'de gösterilmektedir. İkinci ağırlık kaybının desülfatasyondan kaynaklandığı sülfat trioksitin dönüşümünün gerçekleştiği sıcaklığı göstermektedir (Küçük ve Gülaboğlu, 2002).



Şekil 3.10. Alunit Numunesinin TGA-DTA Analizi

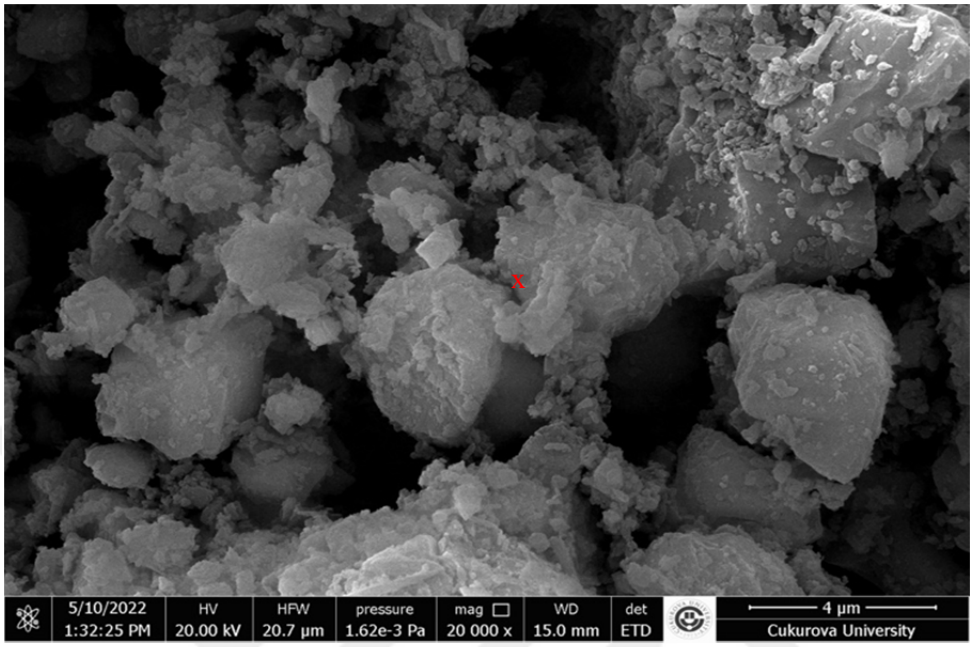
TGA eğrisi iki endotermik pikin ağırlık kayıplarını göstermektedir. Birinci endotermik pikte yaklaşık %6,173, ikinci pikte %13,673 ağırlık kaybı toplamda ise %23,509 ağırlık kaybı olduğu görülmektedir. Değerlere göre mevcut sülfatın bir kısmının kaybına karşılık gelmektedir. Önceki yapılan çalışmalarda 557^{o}C'de endotermik reaksiyon sonucunda susuz şap amorf Al_2O_3'e ve sıcaklığın artması ile $K_3Al(SO_4)_3$, K_2SO_4 ve amorf $Al_2(SO_4)_3$'a dönüşmektedir. Ardından SO_3 emisyonu ile parçalanarak 800^{o}C'den sonra kristal form γ-Al_2O_3'e dönüşmektedir (Gülensoy ve Şengül; 1989; Küçük ve Gülaboğlu; 2002).

3.2.4.4. Yüzey Morfolojisi Özelliklerinin Belirlenmesi (SEM)

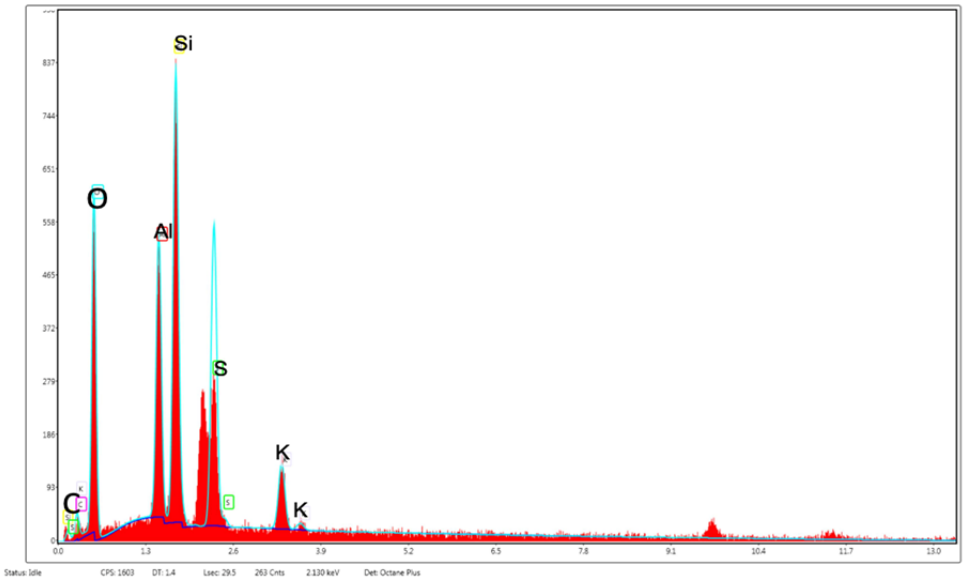
Alunit örneğinin mineralojik bileşim ile yüzey morfolojisinin belirlenmesi için Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan FEI marka Quanta 650 Field Emission cihazında polarizan mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemeleri yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemeleri için çalışma alanında taze yüzeyler oluşturularak örnekler alınmış ve numunenin yapısı ve dokusunu temsil eden yüzeyler elde edilmiştir.

Alunit numunesi SEM incelemelerinde, XRD analiz sonuçlarında olduğu gibi alunit, kaolinit ve kuvars mineralleri görülmektedir. EDX spektrumlarında ölçülen karbon ise SEM ölçümünde kaplama için kullanılmasından kaynaklı görülmektedir.

Şekil 3.12'de Alunit örneğine ait EDX spektrumlarında (Şekil 3.11'de x ile belirtilen nokta) element içeriği olarak Al, Si, C, O ve K partiküllerinin bulunduğu analiz ile belirlenmiştir. Al, Si, K ve O alunit partikülünü pürüzsüz katı yüzeyi olarak belirtir. Kaolinit de ise Al, Si ve O bakımından zengindir.



Şekil 3.11. Alunit Numunesinin SEM Görüntüsü

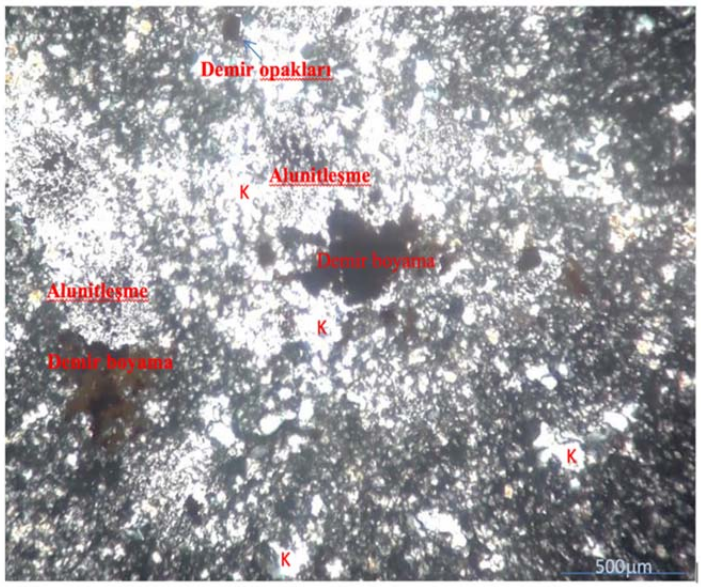


Şekil 3.12. Alunit Numunesinin (Şekil 3.11'de X Noktası) Mikro Kimyasal Analiz (EDX) Sonucu

3.2.4.5. İnce Kesit Analizi

Kayaç minerolojisi için Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği laboratuvarlarında yapılan ince kesitler mikroskop altında incelenmiştir.

Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvarlarında yapılan İnce kesit analizinde kuvars oldukça bol miktarda yarı öz şekilli ve öz şekilsiz görünümündedir. Demir hem opak şeklinde hem de sıvama ile ikincil oluşumludur. Alterasyon izleri oldukça belirgin olarak görülmektedir. Alterasyon sonucu K-zengin feldspatlar tamamen alunite dönüşmüştür. Feldspatlar aynı zamanda killeşmiştir. Şekil 3.13'te alunit numunesi ince kesit görüntüsü verilmiştir.



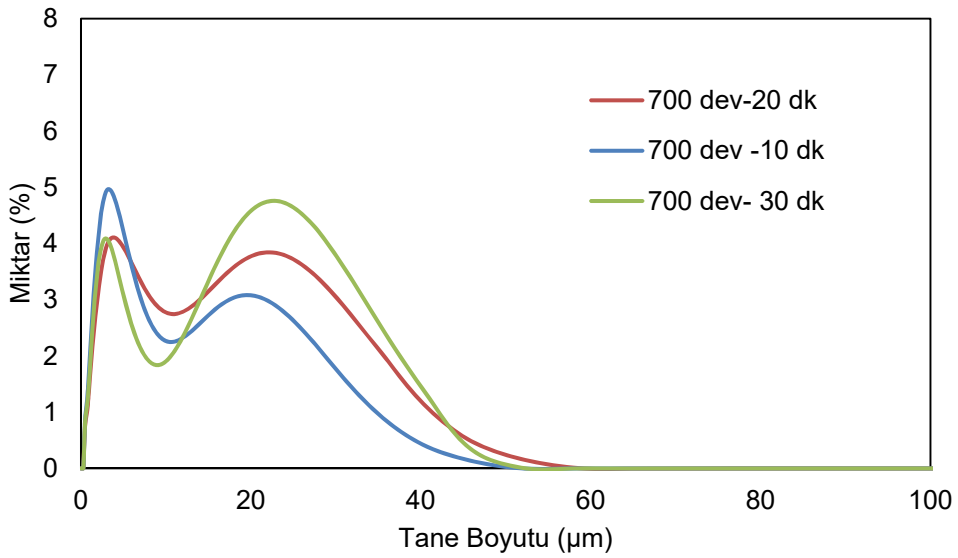
Şekil 3.13. Alunit İnce Kesit Mikroskop Görüntüsü

3.2.5. Karıştırmalı Değirmen Sonucu Partikül Boyut Analizi Cihazı

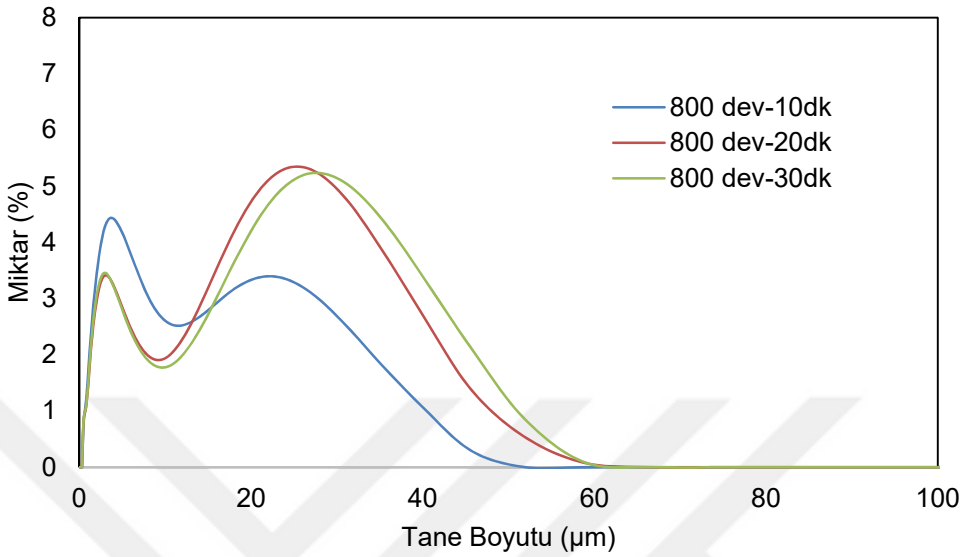
Alunit numunesi karıştırmalı değirmen de öğütüldükten sonra partikül boyut dağılım analizleri Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Maden Mühendisliği Laboratuvarında Malvern Mastersizer 3000 cihazı ile

yapılmıştır. Cihazdan alınan sonuçlar değerlendirilerek örneklerin partikül boyut dağılımları ve ortalama partikül büyüklükleri belirlenmiştir.

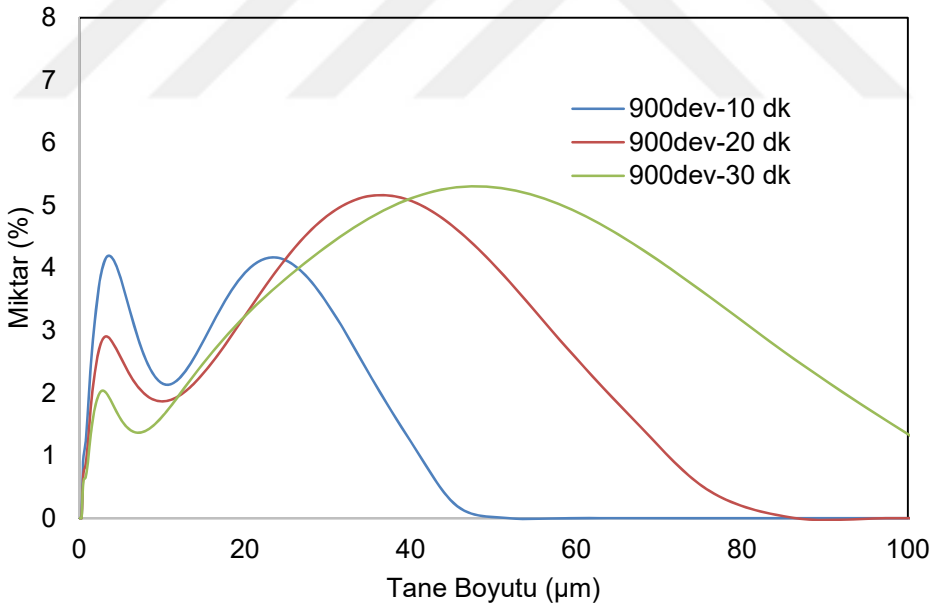
Mekanik aktivasyon için kullanılan dikey karıştırmalı değirmende 700, 800, 900 ve 1000 devirde 10, 20 ve 30 dk süre ile gerçekleştirilen öğütme sonucu partikül dağılım Şekil 3.14, 3.15, 3.16 ve 3.17'de grafik olarak gösterilmektedir. 700 devirde sırasıyla ortalama tane boyutları 5,82 µm, 5,46 µm ve 4,26 µm olarak gösterilmektedir. 800 devirde; 7,82 µm, 7,52 µm ve 5,13 µm'dur. 900 devirde 24,2 µm, 22,14 µm ve 5,28 µm'dur. 1000 devirde 23,7 µm, 19,1 µm ve 8,40 µm'dur. Liç işlemlerinde kullanılan karıştırmalı değirmende öğütülen alunit numunesi partikül boyutları üzerinde yapılan grafik çalışmasında bimodal (çift tepeli) olduğu görülmektedir. Bimodal dağılım olarak görülmesi homojen dağılımda olmadığını göstermektedir. Bu farklılıkların devir sayısı ve süresi arttıkça numunenin parçacıklarının birleşmesi ve bilyelerden kaynakladığı söylenebilir.



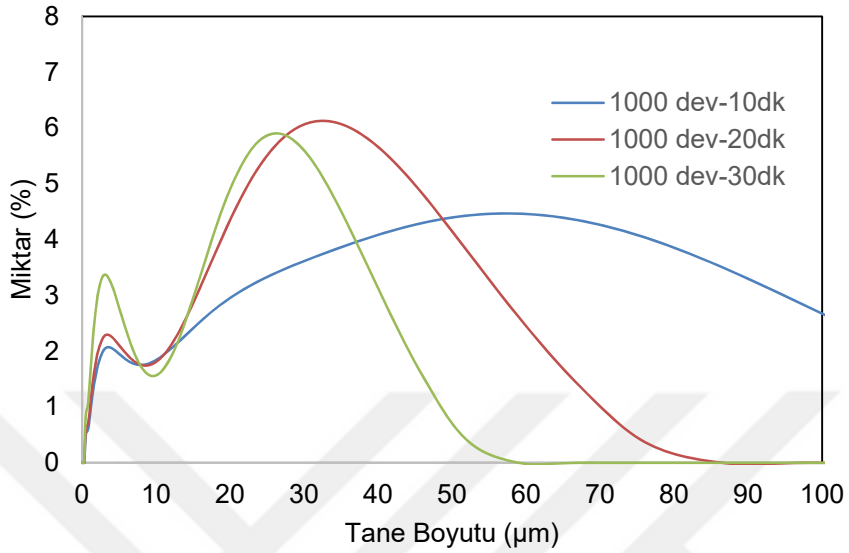
Şekil 3.14. Karıştırmalı Değirmende 700 devir, 10, 20 ve 30 dk Öğütme Sonucunda Örneklerin Partikül Dağılımı



Şekil 3.15. Karıştırmalı Değirmende 800 devir, 10, 20, 30 dk Öğütme Sonucunda Örneklerin Partikül Dağılımı



Şekil 3.16. Karıştırmalı Değirmende 900 devir, 10, 20, 30 dk Öğütme Sonucunda Örneklerin Partikül Dağılımı



Şekil 3.17. Karıştırmalı Değirmende 1000 devir, 10, 20, 30 dk Öğütme Sonucunda Örneklerin Partikül Dağılımı

3.3. Metod

3.3.1. Termal Aktivasyon Testleri

Kalsinasyon öncesinde alunit numunesi kırma ve öğütme ekipmanları kullanılarak tane boyutu 75 mikron altına indirilmiştir. Kalsinasyon, sıcaklıkları 100'er santigrat derece arttırılarak 400-900^{o}C arasında, 30, 60, 90 ve 120 dk sürelerde Protherm Marka kül fırında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.18).

Termal aktivasyon işlemi için porselen kroze içerisindeki 15 gr numune ısıtılmıştır. Kalsinasyondan sonra kalsinasyon yapılan tüm numunelere 60 dk süre ile su liçi uygulanmıştır. Su liçi sonucunda en yüksek %Al ve K kazanma verimi değerine sahip olan kalsinasyon aralığı seçilerek kimyasal liç çalışma aralıkları belirlenmiştir.



Şekil 3.18. Proterm Marka PLF Model Kül Fırını

3.3.2. Alunit+NaOH ve Alunit+KOH Karışımlarının Kalsinasyonu

Alunit+KOH/Alunit+NaOH karışımları porselen kroze kullanılarak Protherm marka PLF model kül fırını içerisinde 600, 700 ve 800^{o}C sıcaklıklarda yüzey yanıt yöntemlerinden merkezi kompozit dizaynda oluşturulan deney düzeneğine göre 1/1 oranında NaOH/KOH karıştırılarak termal bozundurma yapılmıştır. Karışıma kül fırınında kalsine işlemi yapıldıktan sonra 60 dk su liçi yapılmıştır.

3.3.3. Dik Karıştırmalı Değirmende Mekanik Aktivasyon

Mekanik aktivasyon kalsinasyon da olduğu gibi mineral içerisinde bulunan suyu uzaklaştırmaz. Yapısındaki alümina silikat kristal kafesini bozunmaya uğratarak amorflaşmayı sağlayıp kafes bağlarının zayıflamasını sağlamaktadır (Erdemoğlu ve ark., 2018).

Çeneli kırıcıda kırılarak -1 mm tane boyutu altına indirilen alunit enerji verimi yüksek su soğutmalı olarak tasarlanmış dik karıştırmalı değirmende 2 mm çaplı 2000 gr paslanmaz çelik bilye kullanılarak öğütülmüştür (Şekil 3.19).

Katı/sıvı oranı %40 olarak ayarlanarak yaş öğütme ile mekanik olarak aktive edilmesi sağlanmıştır. Öğütme işleminde 700, 800, 900 ve 1000 dev/dk hızlarda 10, 20 ve 30 dk sürelerde çalışılarak çıkan numunelerin su liçi yapılması sonucunda çalışılacak aralıklar belirlenmiştir. Çalışmalar iki grup halinde gerçekleştirilmiştir. Birinci grup karıştırmalı değirmende mekanik aktive olan numune NaOH/KOH reaktifleri ile liç yapılmıştır. İkinci grup çalışmasında ise, NaOH/KOH ile liç işlemi karıştırmalı değirmen içerisinde mekanik öğütme esansında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.19. Dik Karıştırmalı Değirmen

3.3.4. Karıştırmalı Liç Deneyleri

Liç çalışmaları alunitten alümina ve potasyum oksit eldesi için en önemli aşamalardan biridir. Cevherin NaOH, KOH çözeltilerinde liç yapılarak en yüksek miktarda çözeltiye Al ve K kazanılması hedeflenmiştir. Yüzey yanıt yöntemi merkezi kompozit dizayn tasarımına (RSM-CCD) göre yapılan deneyler ile bu

aşamada en iyi sonucu veren optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Deney tasarımında kullanılan parametreler Çizelge 3.4 ve 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Termal ve Mekanik Aktivasyon Sonrası Liç Deney Parametreleri

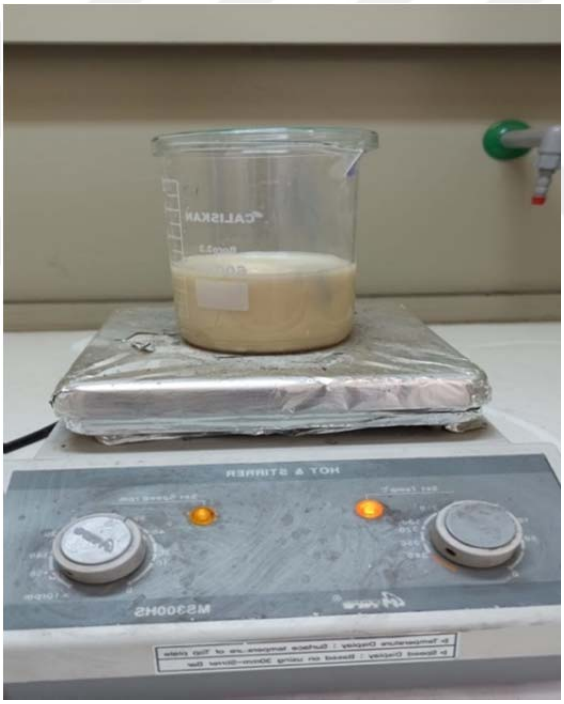
Değişkenler	**Kod**	**-α**	**-1**	**0**	**+1**	**+α**
Katı Oranı (%)	A	5	10	15	20	25
Derişim (M)	B	0	1	2	3	4
Liç Sıcaklığı (°C)	C	20	40	60	80	100
Karıştırma Hızı (rpm)	D	300	600	900	1200	1500
Liç Süresi (dk)	E	5	35	65	95	125

Çizelge 3.5. Alunit+KOH/NaOH Karışımlarının Termal Aktivasyonu Sonrası Liç Deneye Parametreleri

Değişkenler	**Kod**	**-α**	**-1**	**0**	**+1**	**+α**
Katı Oranı (g)	A	5	10	15	20	25
Liç Sıcaklığı (C^0)	B	20	40	60	80	100
Karıştırma Hızı (rpm)	C	300	600	900	1200	1500
Liç Süresi (dk)	D	5	35	65	95	125
Katı Oranı (g)	A	5	10	15	20	25

Kalsinasyon çalışmalarında 400-900^{o}C sıcaklık ve 30-60-90-120 dakika da gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon sonrasında su liçi yaparak en yüksek verimin elde edildiği parametrelere göre çalışılmıştır.

Kalsinasyon sonrası NaOH ve KOH ile yapılan liç işlemleri 250 mL hacimli cam beherler içerisinde 100 ml çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.20.) Liç işlemlerinden sonra sıvılar filtre edilerek katı kısım sıcak distile su ile yıkanmıştır. Filtre kağıdında kalan katı kısım kurutulmuş ve ardından XRF analizi yapılmıştır. Yüklü sıvı çözelti AAS de okuma yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.



Şekil 3.20. Karıştırmalı Liç Deneyi

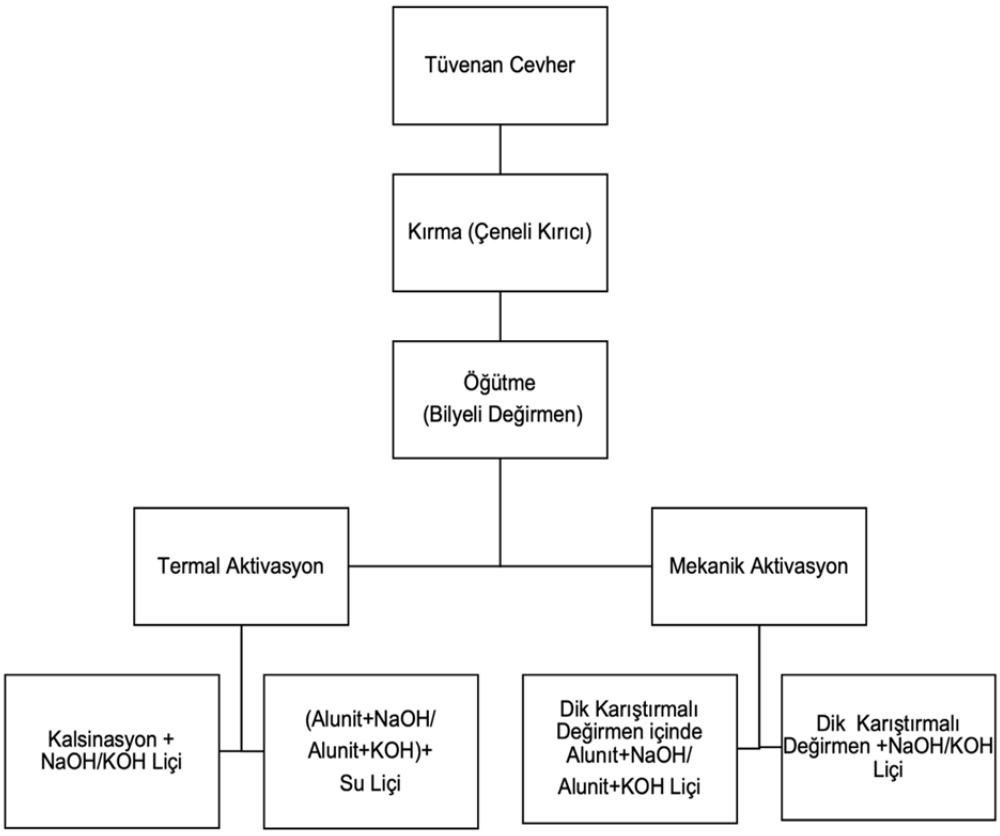
3.3.5. Çökeltme ve Alümina Eldesi Çalışmaları

Termal ve mekanik aktivasyon çalışmaları sonucunda en yüksek verimin elde edildiği parametreye göre 2000 ml stok çözelti hazırlanmıştır. pH değeri

yaklaşık 13,7 olan yüklü liç çözeltisine %15'lik HCl eklenerek pH'ı 7'ye düşürülmüştür. Çözelti 300 rpm de karıştırılarak reaksiyon sona erdiğinde hidroksit olarak çökeltilen çözelti; filtre kâğıdı kullanılarak katı/sıvı ayrımına tabii tutulmuştur.

Oluşan çökelti sıcak su ile yıkandıktan sonra kurutulup ardından 700, 1000 ve 1100 derecede kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

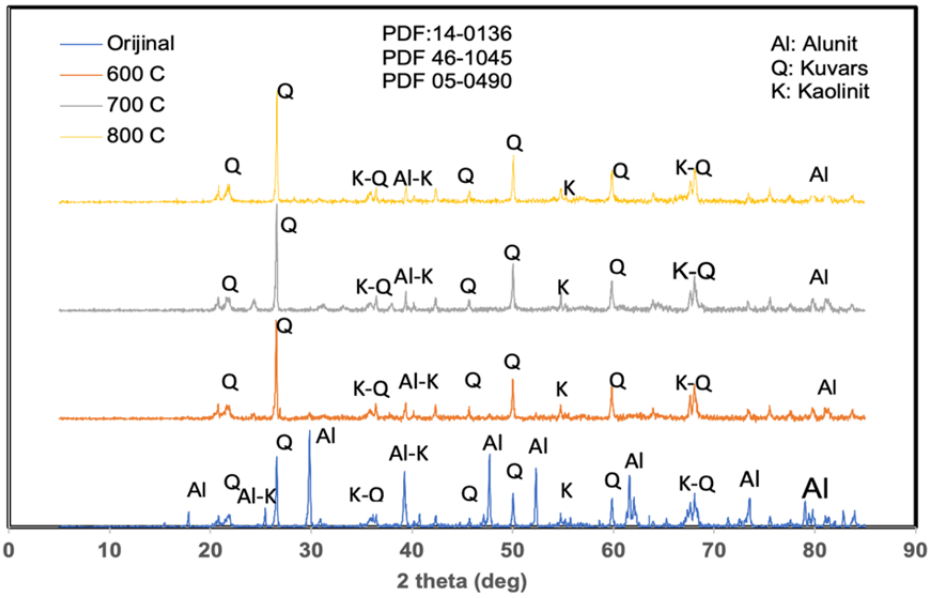
Oluşan ürünün XRD, SEM, EDX ve Mapping analizleri yapılarak değerlendirilmiştir. Deneyleri aşamalarını gösteren akım şeması şekil 3.21'de gösterilmektedir.



Şekil 3.21. Deneylerin Akım Şeması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Alunit numunesinin 600, 700, 800°C de yapılan kalsinasyon çalışmaları sonucunda XRD grafikleri Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Sıcaklık arttıkça amorflaşmanın artması ve bunun sonucunda alunit piklerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.1. Ana Numune ve Kalsinasyon Yapılan Numunelerin XRD Grafikleri

4.1. Kalsinasyon ve Mekanik Aktivasyon Sonrası Su liçi Deney Sonuçları

Alunit cevheri kalsinasyon ve mekanik aktivasyon sonrası su liçi yapılarak ön sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır. Sonuçlara göre kimyasal liç yapılacak aralıklar belirlenmiştir.

600, 700 ve 800°C sıcaklıkta kül fırını içerisinde kalsine edilen alunit 60 dk su liçi sonucunda verim hesapları yapılmıştır. Çizelge 4.1'de hesaplanan $\%Al_2O_3$ ve % K değerleri gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Kalsinasyon Derecelerine Göre Su Liçi Verim Sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Verim (%) Al	Verim (%) K
400	30	34,69	20,88
	60	35,24	21,15
	90	35,79	21,20
	120	35,86	21,25
500	30	36,20	19,80
	60	36,29	28,68
	90	36,48	29,61
	120	36,86	33,57
600	30	36,87	46,37
	60	37,01	46,74
	90	37,21	45,47
	120	37,40	45,39
700	30	37,51	45,40
	60	37,57	49,23
	90	37,68	48,24
	120	37,78	56,95
800	30	38,09	85,18
	60	38,56	84,21
	90	38,15	82,37
	120	36,81	78,51
900	30	36,34	65,02
	60	35,59	47,70
	90	34,73	36,92
	120	33,99	29,99

Karıştırmalı değirmende 700, 800, 900 ve 1000 dev/dk'da öğütme sonrası alunit cevherine su liçi yapılarak sonuçları değerlendirilmiştir. Çizelge 4.2'de en iyi sonuçların 700, 800 ve 900 dev/dk öğütme sonucu gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 4.2. Karıştırmalı Değirmen Öğütme Sonucu Çalışma Hızına Göre Su Liçi Sonuçları

Değirmen Hızı (dev/dk)	Zaman(dk)	Verim (%) Al	Verim (%) K
700	10	47,96	16,18
	20	48,51	17,81
	30	50,13	17,12
800	10	51,48	18,01
	20	51,23	25,07
	30	51,26	25,13
900	10	51,70	25,57
	20	55,94	25,69
	30	51,71	24,48
1000	10	51,25	24,61
	20	51,10	17,32
	30	44,27	16,82

4.2. Kalsinasyon Deneyleri

Ön denemeler için yapılan su liçi ile verim artışlarının olduğu sıcaklık aralıkları belirlenmiştir. İncelenecek parametre aralıklarının geniş olmasından kaynaklı RSM-CCD yöntemi kullanılarak bir model oluşturulmuştur. Bu model ile uç noktalarda deneyler yapılarak sonuçların daha iyi değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Merkez uzaklıkta belirli faktör sayısı ve tasarımın modeline bağlı olarak oluşturulan katsayılarla uzaklıklar belirlenmektedir.

4.2.1. 600 ^{o}C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonuçları

Kalsinasyon çalışmaları sonrasında su liçi yapılan alunit cevheri, çıkan sonuçlara dayanılarak 600, 700 ve 800^{o}C de 60 dakika kalsinasyon işleminin ardından NaOH ve KOH kullanılarak beş farklı bağımsız parametreye göre liç çalışmaları tabii tutulmuştur.

RSM-CCD dizayn yöntemine göre yapılan çalışma sonucu Çizelge 4.3'te %61,4 Al ve %94,39 K verimle çözeltiye geçtiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.3. 600°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçlar

No	Katı Oranı (%) (A)	NaOH (M) (B)	Sıcaklık (°C) (C)	Karıştırma Hızı (rpm) (D)	Liç Süresi (dk) (E)	Verim Al %	Verim K %
1	15	2	60	1500	65	48,07	94,13
2	10	1	80	1200	95	60,52	93,31
3	25	2	60	900	65	55,28	88,69
4	10	3	40	1200	95	53,66	88,67
5	20	1	80	1200	35	52,16	89,36
6	10	3	80	1200	35	59,59	94,14
7	10	1	40	600	95	50,17	87,46
8	20	1	40	600	35	51,2	84,99
9	15	0	60	900	65	45,54	86,83
10	15	2	60	900	125	59,14	87,97
11	10	3	40	600	35	58,91	90,18
12	20	1	40	1200	95	51,84	86,79
13	10	1	40	1200	35	48,13	77,89
14	20	3	80	1200	95	43,79	75,24
15	15	4	60	900	65	47,46	80,13
16	10	3	80	600	95	48,76	88,51
17	15	2	100	600	65	59,55	93,18
18	15	2	60	900	65	57,17	90,19
19	15	2	60	900	65	57,05	90,19
20	20	3	40	900	35	55,33	93,84
21	5	2	60	1200	65	61,4	94,39
22	20	3	80	900	35	56,93	94,09
23	15	2	60	600	65	57,13	90,19
24	20	1	80	900	95	56,5	89,87
25	15	2	60	300	65	51,61	92,18
26	15	2	60	600	65	57,16	90,19
27	15	2	60	900	65	57,11	90,19
28	15	2	60	900	65	56,98	90,19
29	20	3	40	600	95	50,72	84,8
30	15	2	20	900	65	55,62	89,02
31	10	1	80	600	35	57,34	92,03
32	15	2	60	900	5	60,59	85,88

RSM programı model kaynağı olarak lineer, ikinci dereceden (kuadratik) veya kübik model önerisinde bulunmaktadır. 600^{o}C sıcaklıkta kalsinasyon sonrası NaOH ile yapılan liç sonucunda Al ve K için Stat-Ease Design Experiment programı tarafın model kaynağı olarak kuadratik modelin uyduğu belirlenmiştir.

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında %Al verimi açısından ANOVA (Analysis of Variance değişken analizi) değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 değeri 0,9849'dir. Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} değeri ise 0,9574 değerine sahip olması nedeniyle model uyumunun yüksek olduğunu belirtmektedir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelge 4.4'te bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir. Yapılan analiz sonucuna göre A, C, D, E, AB, AC, AD, BC, BE, CE DE B^2, D^2, E^2 kodları ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 600^{o}C kalsinasyon sonrasında NaOH liçinde katı oranı, sıcaklık, karıştırma hızı ve liç süresi doğrusal olarak etkilenmektedir. Derişim (B^2), karıştırma hızı (D^2) ve liç süresinin (E^2) sonuç üzerinde üstel bir etkisi olduğunu, değişim olduğunda sonuç üzerinde karesi şeklinde yansımaktadır. Adequate Precision değeri 22,43'tür. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen sonuçların model tarafından oluşturulan tahmini değerler arasındaki fark artık olarak adlandırılmaktadır. Kullanılan modelin yeterliliğinin tespit edilebilmesi için Normal olasılık değerleri ile artıkların oluşturduğu grafik çizilmiştir.

Şekil 4.2'de 600^{o}C kalsinasyon sonrası NaOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.3'te ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Çözeltideki %Al verimi için oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

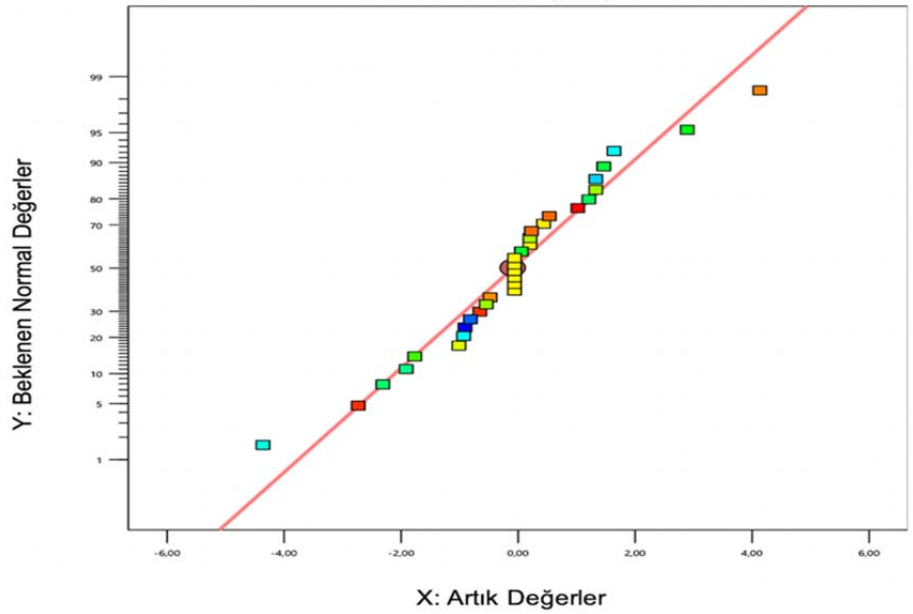
$$\%Al = -7,91 + 1,002xA + 25,32xB + 0,46xC + 0,042xD + 0,045xE - 0,12xAxB - 0,009xAxC - 0,0007xAxD - 0,0007xAxE - 0,11xBxC - 0,000081xBxD - 0,092xBxE - 0,000015xCxD - 0,00096xCxE + 0,000089xDxE + 0,0103xA^2 - 2,70xB^2 - 0,00017xC^2 - 0,00002xD^2 + 0,0007xE^2$$

Parametrelerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve sonuç üzerindeki etkileri üç boyutlu grafikler ve eş yükselti grafiklerinde oluşan elipsler ile anlaşılmaktadır.

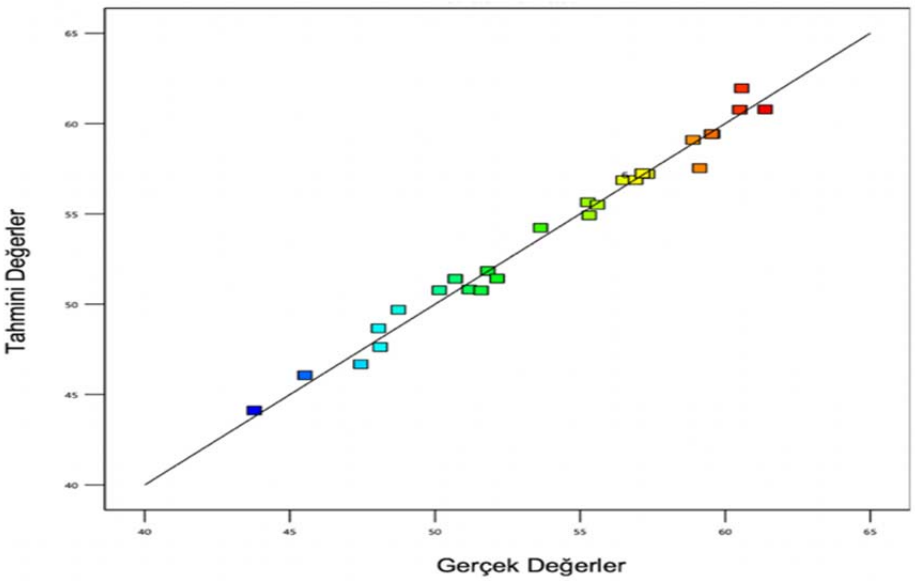
Şekil 4.4'te a, b, c, e, ı ve i kodlu grafiklerin verim üzerinde ve kendi aralarında her iki parametre açısından da etkileşimli oldukları görülmektedir. Ayrıca bu etkileşim de Prob>F değerlerinin 0,05'ten küçük olması ile desteklenmektedir. Etkileşimin az olduğu verim üzerinde fazla etkili olmayan ikili parametreler d, g ve h kodlu grafiklerde gösterilmektedir. Karıştırma hızı ve derişim parametrelerinin verim üzerinde etkisini gösteren f grafiğinde ise etkileşimin olduğu ve aynı zamanda alt bölgede görülen elips eğrilerinden optimum şartların parametrelerde yakalandığı görülmektedir. 600^{o}C derecede yapılan NaOH liçinde en yüksek Al ekstraksiyon verimin %61,4 olduğu ve bu değeri 2 molar derişim %5 katı oranı, 60^{o}C sıcaklık, 1200 rpm ve 65 dk'da yapılan liç sonucu elde edildiği saptanmıştır.

Çizelge 4.4. 600°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi İçin Anova Sonuçları (R^2: 0,9849; R_{adj}: 0,9574 Std. Sap: 0,9802)

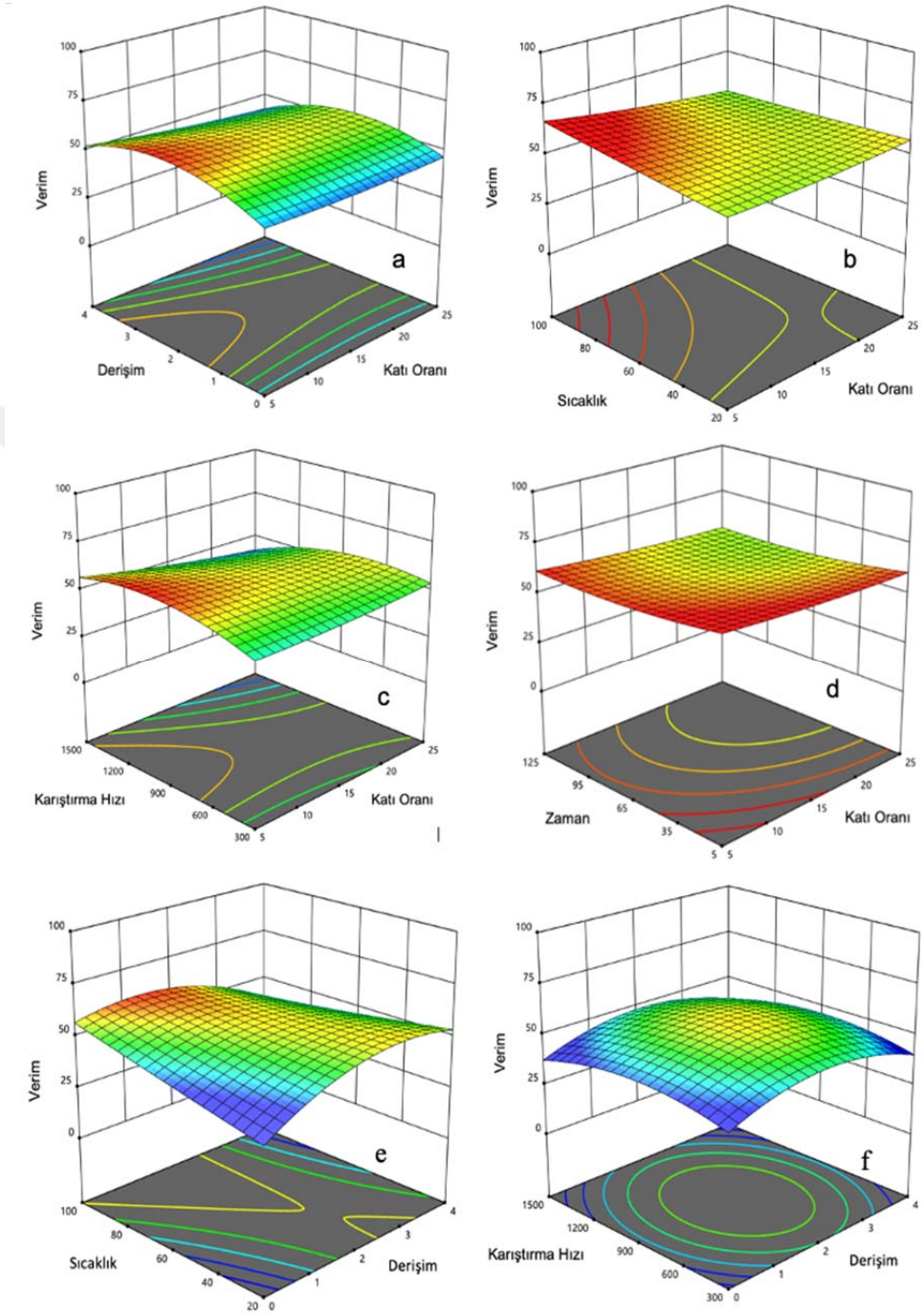
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	688,75	20	34,44	35,84	0,0001
A	39,65	1	39,65	41,27	0,0001
B	0,56	1	0,5621	0,5851	0,4604
C	22,98	1	22,98	23,92	0,0005
D	6,60	1	6,60	6,87	0,0238
E	29,33	1	29,33	30,53	0,0002
AB	5,86	1	5,86	6,10	0,0306
AC	14,16	1	14,16	14,74	0,0027
AD	22,44	1	22,44	23,35	0,0005
AE	0,23	1	0,2287	0,23	0,6341
BC	75,40	1	75,40	78,48	0,0001
BD	0,0094	1	0,0094	0,01	0,9229
BE	121,18	1	121,18	126,13	0,0001
CD	0,13	1	0,1283	0,14	0,7208
CE	5,37	1	5,37	5,59	0,0371
DE	10,28	1	10,28	10,70	0,0073
A^2	1,95	1	1,95	2,03	0,2037
B^2	214,14	1	214,14	222,88	0,0001
C^2	0,1411	1	0,1411	0,15	0,7660
D^2	102,24	1	102,24	106,41	0,0001
E^2	11,99	1	11,99	12,48	0,0053
Artan	10,57	11	0,9608		
Uyum Eksikliği	10,54	6	1,76	332,78	0,0001
Saf Hata	0,03	5	0,0053		
Genel Kareler Toplamı	699,31	31			



Şekil 4.2. 600°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde Artıklar için Olasılık Grafiği.

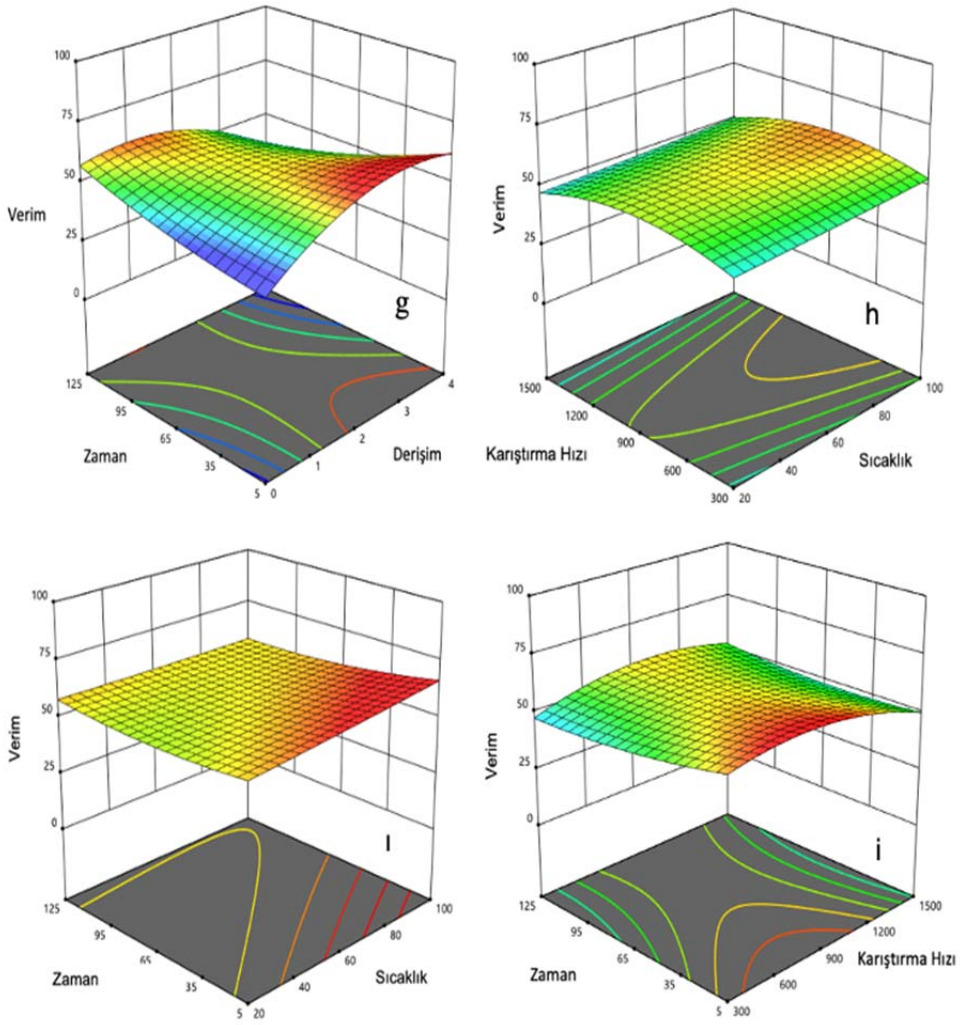


Şekil 4.3. 600°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde Tahmini Değer-Gerçek Değer (TD-GD) Grafiği



Şekil 4.4. 600°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonucunda Al Ekstraksiyonu için Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

Şekil 4.4'ün devamı



600°C kalsinasyon sonrası NaOH liçi sonucunda çözeltiye geçen %K verimi RSM-CCD tasarım yöntemine göre kuadratik model uyumunlu olduğu görülmektedir. Ayrıca R^2 0,9100, Radj 0,7464 değerleri ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Çizelge 4.5'te Anova çizelgesinde Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu ve C, AC, AE, BC, BE, CE, B^2, E^2 ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 600^{o}C kalsinasyon sonrasında NaOH liçinde sıcaklık doğrusal olarak etkilenmektedir. Derişim (B^2) ve liç süresi(E^2) sonuç üzerinde üstel bir etkisi vardır. Adequate Precision değeri 10,69 ile uyum hassasiyetinin yeterli olduğu görülmektedir. Uyum eksikliği değeri modelde önemlidir.

Kullanılan modelin yeterliliğinin tespit edilebilmesi için normal olasılık değerleri ile artıkların oluşturduğu grafik çizilmiştir. Ek 1'de 600^{o}C kalsinasyon sonrası NaOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 2'de ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 3'te b, d, f, h ve ı kodlu grafikler de parametreler birbirleri ile olan etkileşimleri ve çözeltiye geçen K üzerine etkileri görülmektedir. Prob>F değerleri etkileşimli olduklarını desteklemektedir. Kodları a, c, e, g ve i olan grafiklerin parametreleri arasında etkileşimin çok az olduğu görülmektedir. En yüksek verimin %94,39 olduğu parametre değerleri 2 molar derişim %5 katı oranı, 60^{o}C sıcaklık, 1200 rpm ve 65 dk da elde edildiği belirlenmiştir.

Çözeltideki %K verimi için oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\%K = +13,26+1,83xA+22,12xB+0,76xC-0,003xD +0,65xE-0,17xAxB-0,02xAxC-0,0002xAxD-0,012xAxE-0,103xBxC+0,00028xBxD-0,1004xBxE-0,000127xCxD-0,0024xCxE-4,027xDxE+0,0076xA^2-1,82xB^2 +0,0002xC^2 +6,60xD^2 -0,00107xE^2$$

Çizelge 4.5. 600°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %K Verimi İçin Anova Sonuçları (R^2: 0,9100; R_{adj}: 0,7464 Std. Sap: 2,30)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	587,32	20	29,37	5,56	0,0028
A	25,17	1	25,17	4,77	0,0516
B	1,32	1	1,32	0,2492	0,6275
C	38,15	1	38,15	7,23	0,0211
D	3,24	1	3,24	0,6138	0,4499
E	13,05	1	13,05	2,47	0,1442
AB	12,01	1	12,01	2,27	0,1598
AC	41,15	1	41,15	7,79	0,0175
AD	1,17	1	1,17	0,2209	0,6475
AE	53,58	1	53,58	10,15	0,0087
BC	67,82	1	67,82	12,84	0,0043
BD	0,1089	1	0,1089	0,0206	0,8884
BE	145,20	1	145,20	27,50	0,0003
CD	9,30	1	9,30	1,76	0,2113
CE	34,57	1	34,57	6,55	0,0266
DE	0,0210	1	0,0210	0,0040	0,9508
A^2	1,07	1	1,07	0,2025	0,6615
B^2	97,60	1	97,60	18,48	0,0013
C^2	0,1920	1	0,1920	0,0364	0,8522
D^2	10,37	1	10,37	1,96	0,1886
E^2	27,19	1	27,19	5,15	0,0444
Artan	58,09	11	5,28		
Uyum Eksikliği	58,09	6	9,68		
Saf Hata	0,0000	5	0,0000		
Genel Kareler Toplamı	645,41	31			

4.2.2. 700°C 'de Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonuçları

Yapılan kalsinasyon çalışmalarında 700°C'de kalsine edildikten sonra NaOH ile yapılan RSM-CCD metoduna göre deney sonuçları çizelge 4.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.6 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları

No	Katı Oranı (%)	NaOH (M)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	15	2	60	1500	65	54,8	90,04
2	10	1	80	1200	95	50,78	82,86
3	25	2	60	900	65	61,97	89,9
4	10	3	40	1200	95	55,6	90,85
5	20	1	80	1200	35	55,1	89,33
6	10	3	80	1200	35	48,5	88,46
7	10	1	40	600	95	52,72	88,32
8	20	1	40	600	35	47,97	84,91
9	15	0	60	900	65	51,27	75,56
10	15	2	60	900	125	56,46	86,58
11	10	3	40	600	35	55,89	90,88
12	20	1	40	1200	95	51,97	88,32
13	10	1	40	1200	35	55,47	85,25
14	20	3	80	1200	95	52,8	81,87
15	15	4	60	900	65	44,17	88,33
16	10	3	80	600	95	50,88	85,67
17	15	2	100	600	65	46,45	84,45
18	15	2	60	900	65	55,39	89,55
19	15	2	60	900	65	55,39	89,55
20	20	3	40	900	35	53,32	90,01
21	5	2	60	1200	65	62,9	92,2
22	20	3	80	900	35	51,15	87,47
23	15	2	60	600	65	55,39	89,55
24	20	1	80	900	95	47,16	77,65
25	15	2	60	300	65	46,31	83,86
26	15	2	60	600	65	55,39	89,55
27	15	2	60	900	65	55,39	89,55
28	15	2	60	900	65	53,03	89,55
29	20	3	40	600	95	42,99	80,94
30	15	2	20	900	65	53,05	89,26
31	10	1	80	600	35	54,22	86,35
32	15	2	60	900	5	51,69	87,06

700^{o}C kalsinasyondan sonra NaOH liçi sonucunda çözeltide oluşan Al ve K için model kaynağı olarak kuadratik modele uygun belirlenmiştir. R^2 0,8928 ve R_{adj} 0,6979 değerleri ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Çizelge 4.7'de ANOVA sonuçları gösterilmektedir. Analiz sonucuna göre D, AC, AD, A^2, B^2, C^2, D^2 ile belirtilen parametreleri modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre karıştırma hızı doğrusal olarak liçi etkilenmektedir. Katı Oranı (A^2), Derişim (B^2), Sıcaklık (C^2) ve karıştırma hızı (D^2) sonuç üzerinde üstel bir etkisi olduğu görülmektedir. Adequate Precision 10,1381 değeri ile model ayrımının iyi olduğunu yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.7'de a, d, e, f, g, h, ı, i, grafiklerinde parametreler arasındaki etkileşimin çok az olduğu görülmektedir. F testi tablosundan görülen Prob>F değerlerinin 0,05'ten büyük olması, ikili parametreler arasındaki etkileşimin Al ekstraksiyonu üzerinde etkili olmadıklarını göstermektedir. Ayrıca e, f, g, h ve ı grafiklerinde bazı testlerde optimum deney şartların yakalandığını oluşan elips çizgileriyle gösterilmektedir. Diğer b ve c grafiklerinde Prob>F değerlerinden de görüldüğü üzere parametreler arasındaki etkileşim ekstraksiyon üzerinde etkilidir.

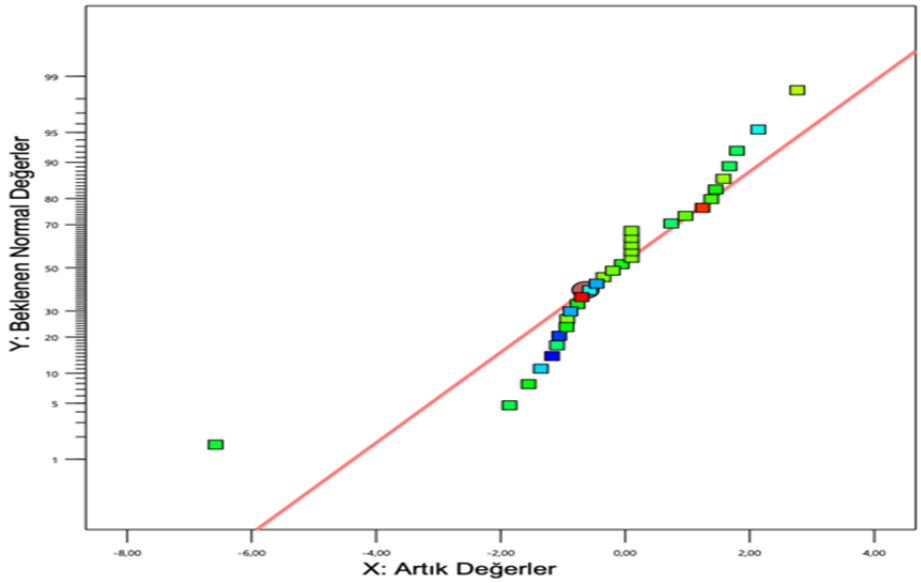
Normal olasılık değerleri ile artıkların oluşturduğu grafik çizilerek kullanılan modelin uygunluğu değerlendirilmektedir. Şekil 4.5'te 700^{o}C kalsinasyon sonrası NaOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.6'da ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Çözeltideki %Al verimi için oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

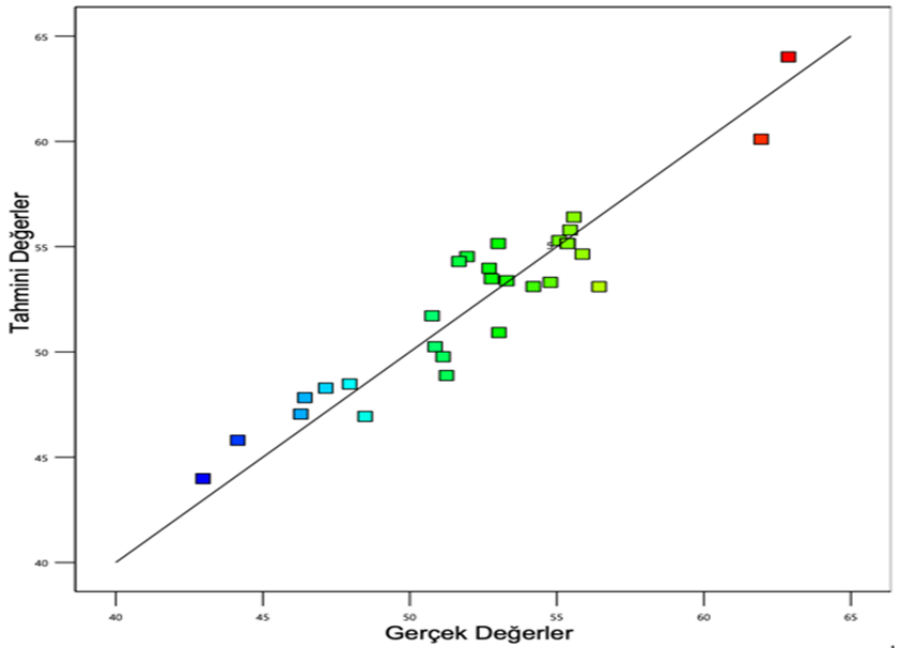
$$\%Al = +64,13-4,017xA+7,52xB+0,28xC+0,015xD -0,02xE + 0,004xAxB + 0,01xAxC + 0,001xAxD- 0,003xAxE + 0,01xBxC- 0,0004xBxD + 0,007xBxE- 0,0001xCxD + 0,0002xCxE + 0,00009xDxE + 0,06xA^2 - 1,95xB^2 - 0,003xC^2 - 0,00001xD^2 - 0,0004xE^2$$

Çizelge 4.7. 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,8928; R_{adj}: 0,6979 Std. Sap: 2,44)

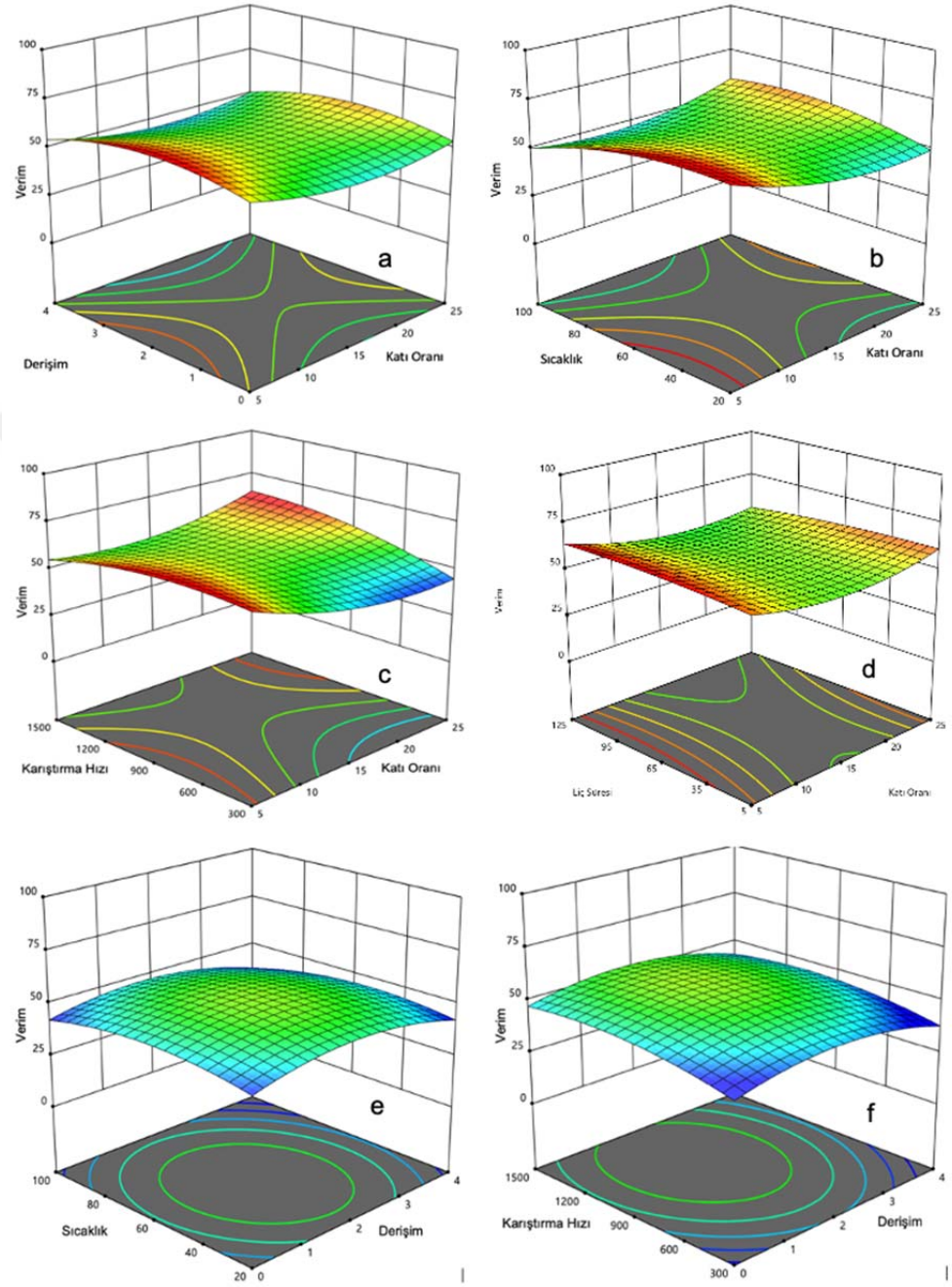
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	544,85	20	27,24	4,58	0,0064
A	22,93	1	22,93	3,86	0,0754
B	14,20	1	14,20	2,39	0,1506
C	14,32	1	14,32	2,41	0,1490
D	58,72	1	58,72	9,87	0,0094
E	2,15	1	2,15	0,3611	0,5601
AB	0,0090	1	0,0090	0,0015	0,9696
AC	39,88	1	39,88	6,70	0,0252
AD	46,51	1	46,51	7,82	0,0174
AE	4,54	1	4,54	0,7627	0,4011
BC	0,8100	1	0,8100	0,1362	0,7191
BD	0,2352	1	0,2352	0,0395	0,8460
BE	0,7832	1	0,7832	0,1317	0,7236
CD	10,60	1	10,60	1,78	0,2090
CE	0,2550	1	0,2550	0,0429	0,8397
DE	12,67	1	12,67	2,13	0,1723
A^2	87,53	1	87,53	14,71	0,0028
B^2	111,70	1	111,70	18,78	0,0012
C^2	61,15	1	61,15	10,28	0,0084
D^2	45,29	1	45,29	7,61	0,0186
E^2	3,86	1	3,86	0,6484	0,4377
Artan	65,43	11	5,95		
Uyum Eksikliği	60,79	6	10,13	10,91	0,0095
Saf Hata	4,64	5	0,9283		
Genel Kareler Toplamı	610,28	31			



Şekil 4.5. 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği

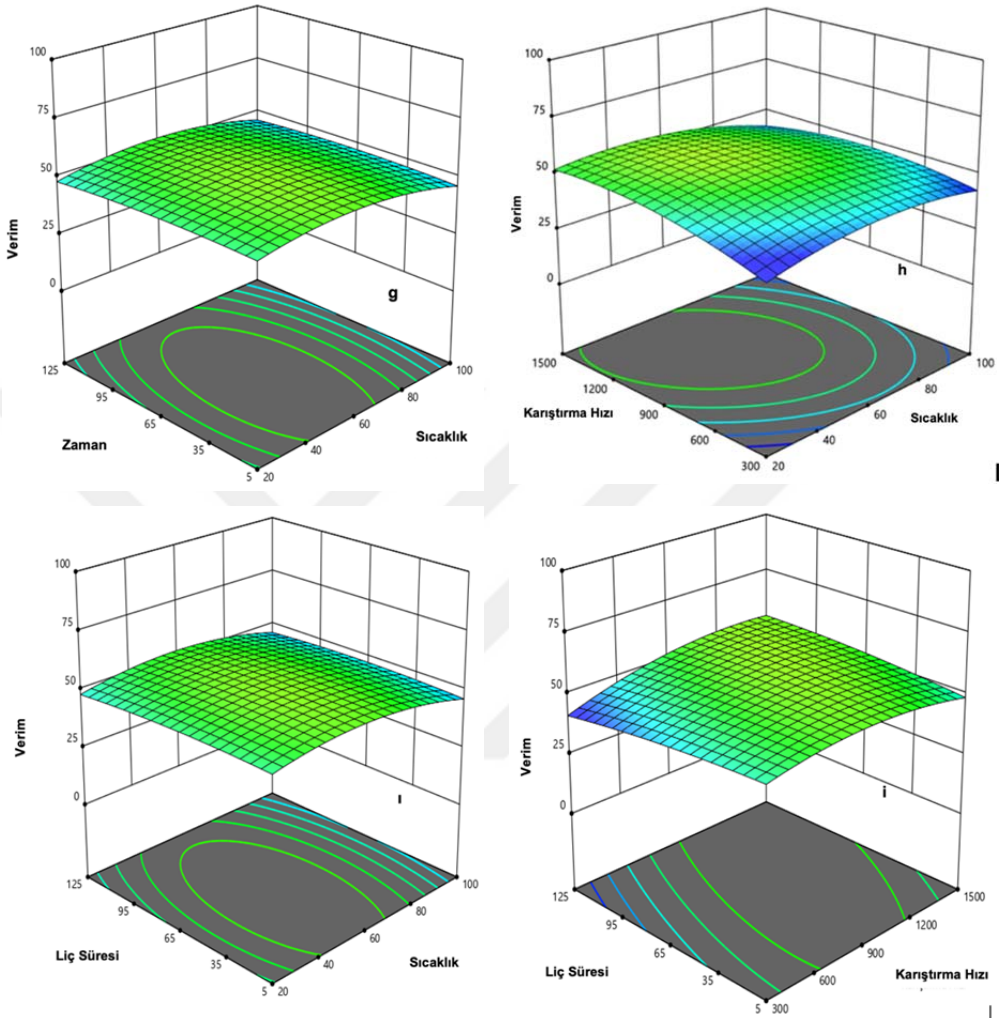


Şekil 4.6. 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT)



Şekil 4.7. 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonucunda Al Ekstraksiyonu için Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

Şekil 4.7'nin devamı



700°C kalsinasyon sonrası NaOH liçi sonucunda çözeltiye geçen K verimini CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki R^2 değeri 0,9010, R_{adj} değeri ise 0,7209 ile yüksek bir değer olup modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Çizelge 4.8'de ANOVA çizelgelerine göre Prob>F değerinin etkili olarak gösterdiği parametreler A, B, C, D, E, AD, AE, CE, B^2 olarak belirlenmiştir. Bu verilere göre 700^oC kalsinasyon sonrasında NaOH liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı ve zaman doğrusal olarak sonucu etkilemektedir. Derişimin (B^2) sonuç üzerinde üstsel bir etkisi olduğu, adequate precision değerinin 9,4884 olması, model ayrım hassasiyetinin yüksek olduğunu ve uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğunu göstermektedir.

Kullanılan modelin yeterliliğinin tespit edilebilmesi için normal olasılık değerleri ile artıkların oluşturduğu grafik çizilmiştir. Ek 4'te 700^oC kalsinasyon sonrası NaOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 5'te ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 6'da a, b, e, f, g, h ve i grafiklerinde parametreler arasında etkileşimin çok az olduğunu hem grafiklerden hem de Prob>F değerlerinin yüksekliğinden anlaşılmaktadır. Ayrıca e ve f grafiklerinde deney şartlarında optimum sonuçlara yaklaşıldığı elipslerden, c, d ve ı kodlu grafiklerinde olanlarda ikili parametrelerin birbirleri üzerinde etkili oldukları ve verim üzerinde etkili oldukları görülmektedir.

Çözeltideki %K verimi için oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\%K = +65{,}41667 - 0{,}812208xA + 12{,}88542xB + 0{,}263135xC + 0{,}002043xD + 0{,}297611xE - 0{,}162500xAxB + 0{,}002563xAxC + 0{,}000932xAxD - 0{,}008208xAxE + 0{,}004375xBxC - 0{,}000479xBxD - 0{,}018333xBxE - 0{,}000042xCxD - 0{,}002181xCxE + 0{,}000055xDxE + 0{,}016300xA^2 - 1{,}86875xB^2 - 0{,}001603xC^2 - 6{,}86111E\text{-}06xD^2 - 0{,}000722xE^2$$

Çizelge 4.8. 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9010; R_{adj}: 0,7209 Std. Sap: 2,05)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	419,33	20	20,97	5,00	0,0044
A	21,55	1	21,55	5,14	0,0445
B	62,40	1	62,40	14,89	0,0027
C	36,11	1	36,11	8,62	0,0136
D	30,65	1	30,65	7,31	0,0205
E	30,69	1	30,69	7,32	0,0204
AB	10,56	1	10,56	2,52	0,1407
AC	1,05	1	1,05	0,2507	0,6264
AD	31,25	1	31,25	7,46	0,0196
AE	24,26	1	24,26	5,79	0,0349
BC	0,1225	1	0,1225	0,0292	0,8673
BD	0,3306	1	0,3306	0,0789	0,7840
BE	4,84	1	4,84	1,15	0,3055
CD	1,0000	1	1,0000	0,2386	0,6348
CE	27,41	1	27,41	6,54	0,0266
DE	3,88	1	3,88	0,9261	0,3566
A^2	4,87	1	4,87	1,16	0,3041
B^2	102,44	1	102,44	24,44	0,0004
C^2	12,06	1	12,06	2,88	0,1179
D^2	11,18	1	11,18	2,67	0,1306
E^2	12,39	1	12,39	2,96	0,1135
Artan	46,10	11	4,19		
Uyum Eksikliği	46,10	6	7,68		
Saf Hata	0,0000	5	0,0000		
Genel Kareler Toplamı	465,42	31			

4.2.3. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonuçları

RSM programına göre bu çalışmada Al ve K için model kaynağı olarak kuadratik modele uyduğu belirlenmiştir.

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında %Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre R^2 0,8581 ve R_{adj} 0,6000 ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Çizelge 4.10 ANOVA çizelgesinde A, C, AC, C^2 ile belirtilen parametreleri modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 800 °C kalsinasyon sonrasında NaOH liçinde katı oranı ve sıcaklık doğrusal olarak etkilenmektedir. Sıcaklık (C_2)'nin sonuç üzerinde üstel bir etkisi olduğu görülmektedir. Adequate Precision değeri 7,7690 model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Kullanılan modelin yeterliliğinin tespit edilebilmesi için normal olasılık değerleri ile artıkların oluşturduğu grafik çizilmiştir. Şekil 4.8'de 800°C kalsinasyon sonrası NaOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.9'da ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.10'da a, c, d, e, f, g, h, ı ve i grafiklerinin parametreleri arasında etkileşimli olmadıkları ve verim üzerinde de etkili değillerdir. Prob>F değerlerinin yüksek olması ile de görülmektedir. Ayrıca e, g, h, ı grafiklerinde bazı deney sonuçların da optimum koşulları sağlayan en yüksek verimin elde edildiği görülmektedir. Katı oranı-sıcaklık parametrelerinin etkileşiminin incelendiği b grafiğinde Prob>F değerinin de 0,05'ten küçük olması sonucu parametrelerin etkileşiminin yüksek olduğu görülmektedir.

Çözeltideki %Al verimi için oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

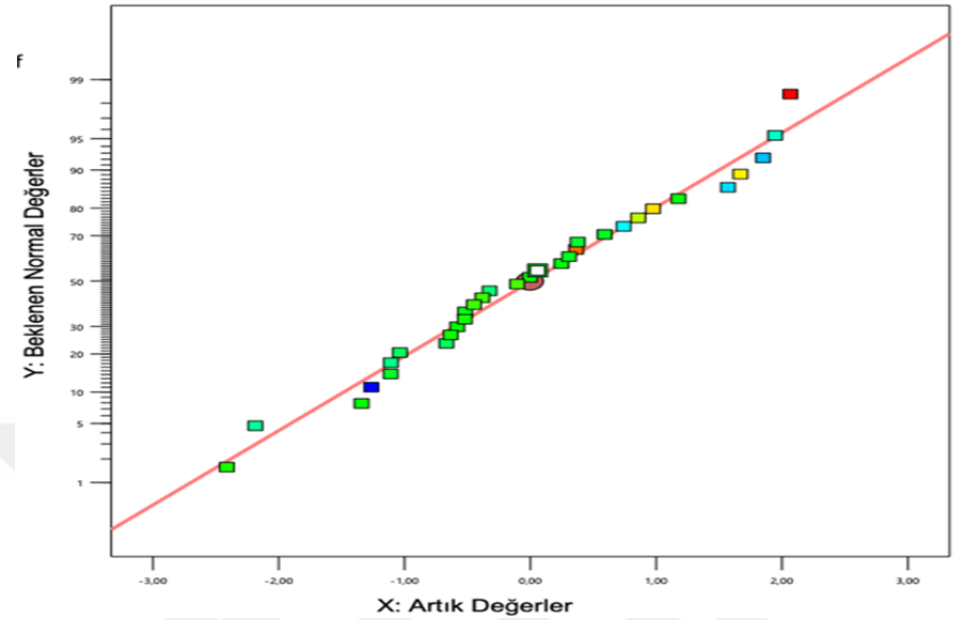
$$\%Al = -39{,}81363 + 1{,}84143xA + 2{,}94633xB + 1{,}60964xC + 0{,}025691xD + 0{,}773340xE - 0{,}177450xAxB - 0{,}047760xAxC - 0{,}000328xAxD - 0{,}004821xAxE + 0{,}016300xBxC + 0{,}007823xBxD - 0{,}056479xBxE + 0{,}000131xCxD - 0{,}001247xCxE - 0{,}000333xDxE + 0{,}039603xA^2 - 0{,}762432xB^2 - 0{,}009397xC^2 - 9{,}11035E - 06xD^2 - 0{,}001767xE^2$$

Çizelge 4.9. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları

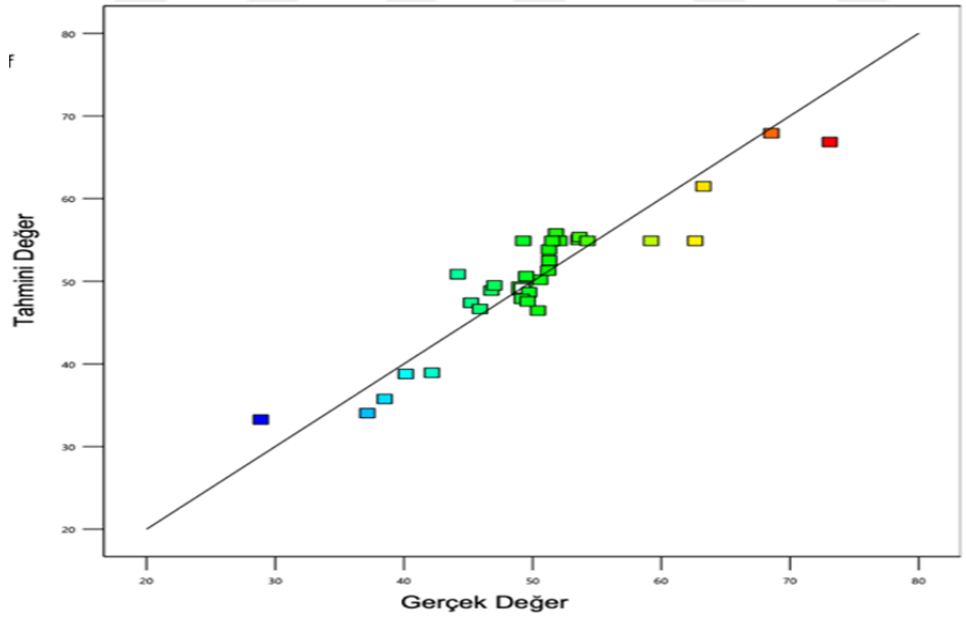
No	Katı Oranı (%)	NaOH (M)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	15	2	60	1500	65	53,69	85,9
2	10	1	80	1200	95	49,55	82,19
3	25	2	60	900	65	44,24	72,88
4	10	3	40	1200	95	51,31	86,5
5	20	1	80	1200	35	42,22	74,9
6	10	3	80	1200	35	68,60	91,54
7	10	1	40	600	95	51,88	81,03
8	20	1	40	600	35	50,64	79,56
9	15	0	60	900	65	49,77	71,96
10	15	2	60	900	125	49,66	94,52
11	10	3	40	600	35	45,26	81,46
12	20	1	40	1200	95	49,22	79,29
13	10	1	40	1200	35	46,85	80,12
14	20	3	80	1200	95	38,55	70,26
15	15	4	60	900	65	53,59	83,37
16	10	3	80	600	95	51,33	88,83
17	15	2	100	600	65	28,93	72,44
18	15	2	60	900	65	49,32	83,45
19	15	2	60	900	65	52,15	83,83
20	20	3	40	900	35	63,32	83,87
21	5	2	60	1200	65	73,14	87,84
22	20	3	80	900	35	37,21	70,78
23	15	2	60	600	65	51,58	84,77
24	20	1	80	900	95	40,19	67,99
25	15	2	60	300	65	49,21	78,47
26	15	2	60	600	65	62,68	87,83
27	15	2	60	900	65	59,25	87,21
28	15	2	60	900	65	54,31	85,79
29	20	3	40	600	95	51,26	81,09
30	15	2	20	900	65	50,46	80,86
31	10	1	80	600	35	45,96	80,45
32	15	2	60	900	5	47,08	94,16

Çizelge 4.10. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,8581; R_{adj}: 0,6000 Std. Sap:5,51)

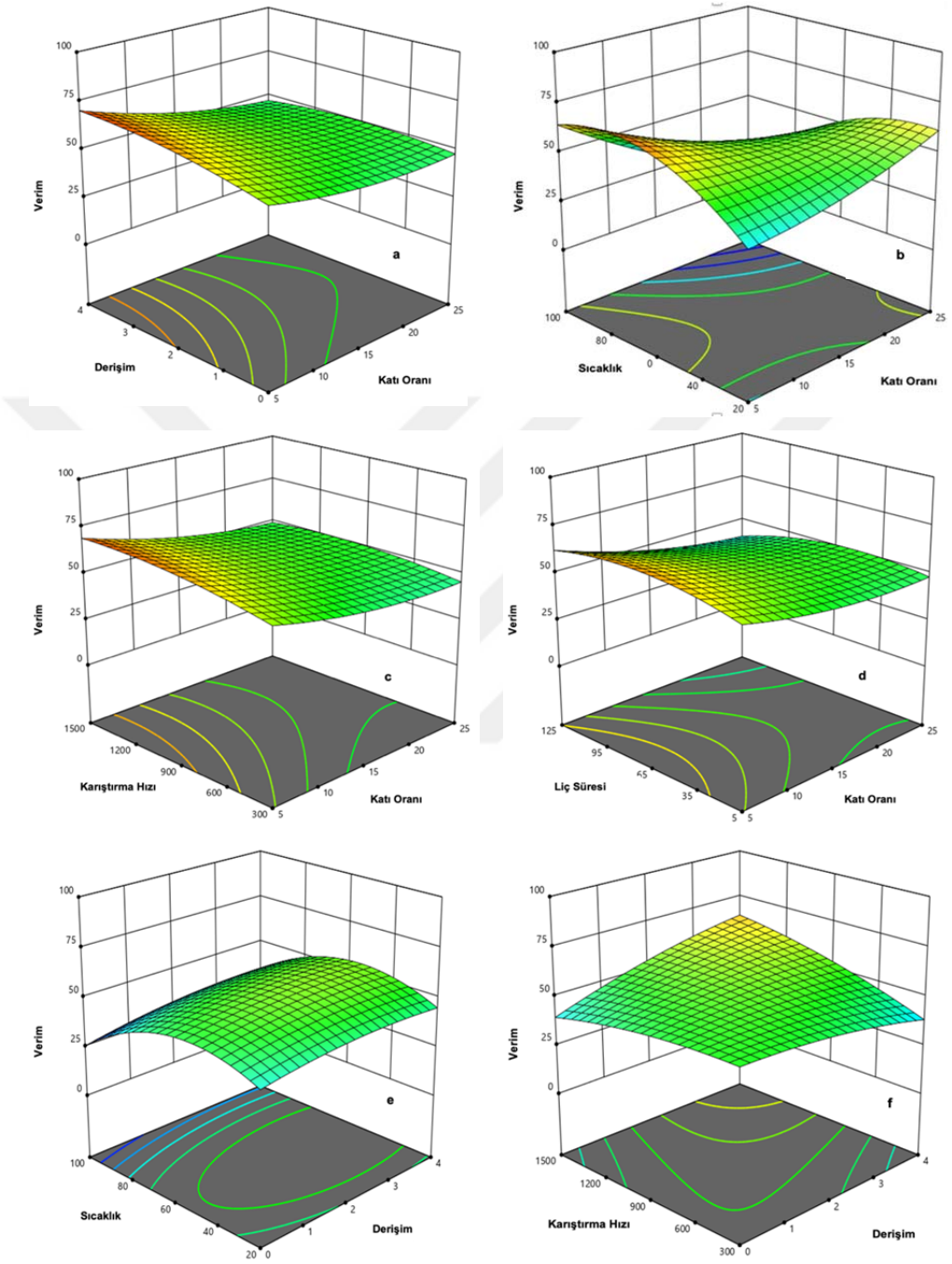
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	2016,26	20	100,81	3,32	0,0224
A	383,49	1	383,49	12,65	0,0045
B	60,09	1	60,09	1,98	0,1868
C	261,25	1	261,25	8,62	0,0136
D	83,81	1	83,81	2,76	0,1246
E	5,62	1	5,62	0,1852	0,6752
AB	12,60	1	12,60	0,4154	0,5325
AC	364,96	1	364,96	12,04	0,0052
AD	3,87	1	3,87	0,1277	0,7276
AE	8,37	1	8,37	0,2759	0,6098
BC	1,70	1	1,70	0,0561	0,8172
BD	88,13	1	88,13	2,91	0,1163
BE	45,93	1	45,93	1,51	0,2441
CD	9,88	1	9,88	0,3257	0,5797
CE	8,96	1	8,96	0,2953	0,5977
DE	143,74	1	143,74	4,74	0,0521
A^2	28,75	1	28,75	0,9483	0,3511
B^2	17,05	1	17,05	0,5624	0,4690
C^2	414,41	1	414,41	13,67	0,0035
D^2	19,72	1	19,72	0,6504	0,4371
E^2	74,15	1	74,15	2,45	0,1462
Artan	333,54	11	30,32		
Uyum Eksikliği	204,02	6	34,00	1,31	0,3915
Saf Hata	129,52	5	25,90		
Genel Kareler Toplamı	2349,79	31			



Şekil 4.8. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği.

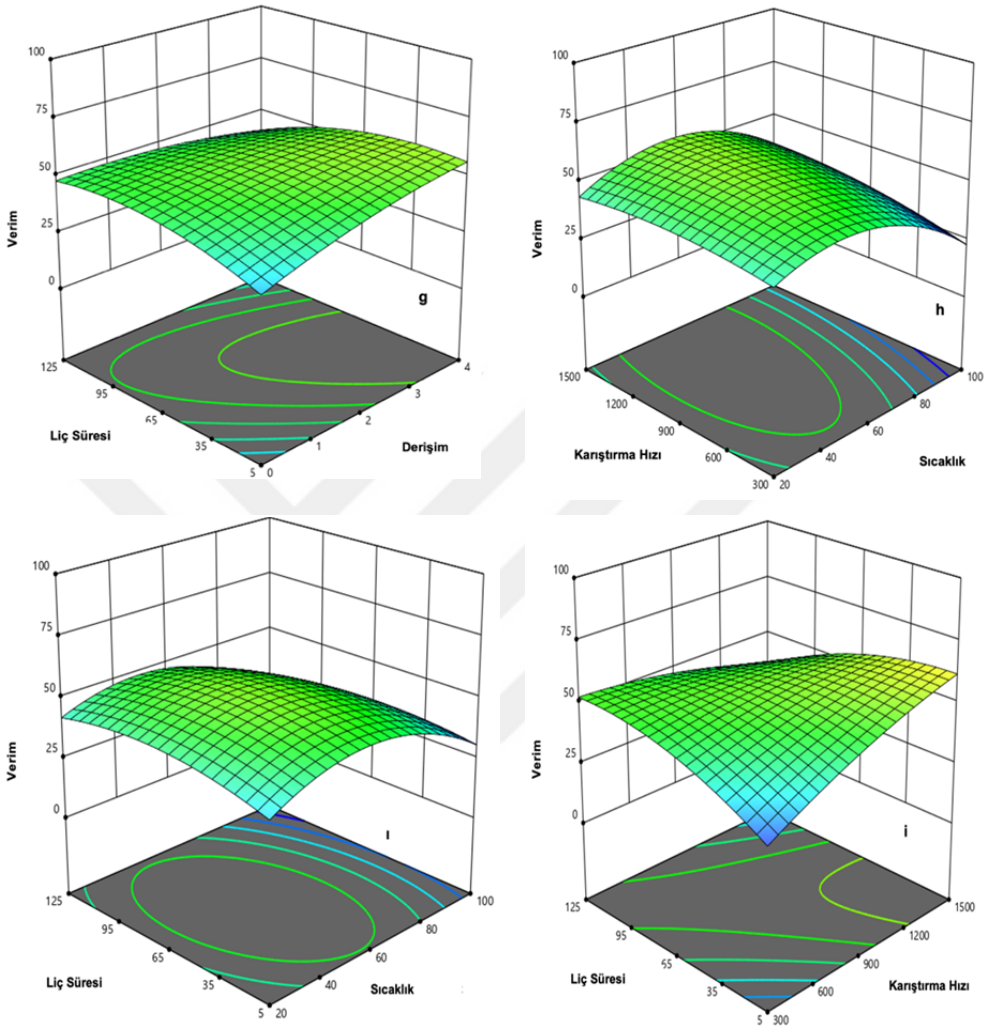


Şekil 4.9. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT).



Şekil 4.10. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonucunda Al Ekstraksiyonu için Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

Şekil 4.10'nun devamı



% K verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,9742, R_{adj} 0,9272 ile yüksek bir değer olup, buna göre modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Çizelge 4.11 ANOVA'da bulunan Prob>F değerine göre A, B, C, D, AB, AC, DE, A^2, B^2, C^2, D^2 ve E^2 ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 800^{o}C kalsinasyon sonrasında NaOH liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık ve karıştırma hızı doğrusal olarak etkilenmektedir.

Katı Oranı (A_2), Derişim (B^2), Sıcaklık (C_2), karıştırma hızı (D^2) ve zaman (E^2) sonuç üzerinde üsteletki göstermektedir. Adequate Precision değeri 17, 6205 ve bu değer model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Kullanılan modelin yeterliliğinin tespit edilebilmesi için normal olasılık değerleri ile artıkların oluşturduğu grafik çizilmiştir. Ek 7'de 800^{o}C kalsinasyon sonrası NaOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 8'de ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 9'da a, b, d ve i grafiklerinde parametreler arasında etkileşimin olduğu, optimum deney sonuçlarına grafiğinin yaklaştığı, c e, f, g, h ve ı ile gösterilen grafiklere göre iki parametreler arasında etkileşimin çok az olduğu ve verim üzerinde de etkili olmadıkları, ancak e, f ve h grafiklerinde bazı deneylerde optimuma yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Çözeltideki %K verimi için oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\%K = -1{,}42134 + 3{,}99469xA + 13{,}30049xB + 1{,}17438xC + 0{,}030840xD - 0{,}018124xE - 0{,}253413xAxB - 0{,}033608xAxC + 0{,}000014xAxD - 0{,}006445xAxE + 0{,}009272xBxC + 0{,}000531xBxD + 0{,}007402xBxE + 0{,}000044xCxD - 0{,}001178xCxE - 0{,}000131xDxE - 0{,}061688xA^2 - 2{,}21594xB^2 - 0{,}006174xC^2 - 0{,}000012xD^2 + 0{,}002170xE^2$$

Çizelge 4.11. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9742; R_{adj}: 0,9272 Std. Sap:1,83)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	1387,71	20	69,39	20,76	0.0001
A	370,58	1	370,58	110,85	0.0001
B	111,00	1	111,00	33,20	0,0001
C	76,42	1	76,42	22,86	0,0006
D	43,56	1	43,56	13,03	0,0041
E	0,9492	1	0,9492	0,2839	0,6047
AB	25,69	1	25,69	7,68	0,0182
AC	180,72	1	180,72	54,06	0.0001
AD	0,0067	1	0,0067	0,0020	0,9651
AE	14,95	1	14,95	4,47	0,0581
BC	0,5502	1	0,5502	0,1646	0,6928
BD	0,4055	1	0,4055	0,1213	0,7342
BE	0,7890	1	0,7890	0,2360	0,6366
CD	1,11	1	1,11	0,3309	0,5767
CE	7,99	1	7,99	2,39	0,1504
DE	22,29	1	22,29	6,67	0,0255
A^2	69,77	1	69,77	20,87	0,0008
B^2	144,04	1	144,04	43,09	0.0001
C^2	178,92	1	178,92	53,52	0.0001
D^2	34,59	1	34,59	10,35	0,0082
E^2	111,86	1	111,86	33,46	0,0001
Artan	36,77	11	3,34		
Uyum Eksikliği	20,72	6	3,45	1,08	0,4782
Saf Hata	16,05	5	3,21		
Genel Kareler Toplamı	1424,49	31			

4.2.4. 600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçi

600°C kalsinasyon sonrası KOH liçi yapılan alunit cevherinde %Al verimi için model kaynağı olarak kuadratik modele uyduğu belirlenmiştir. Model uyumunu gösteren varyasyonların bir ölçümü olan R^2 değeri 0,9675 ve R_{adj} değeri ise 0,9083 ile yüksek bir değer olup buna göre modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Çizelge 4.13 ANOVA çizelgesine göre Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenler A, B, AB, AC, A^2, B^2 ile belirtilen parametrelerdir ve modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 600°C kalsinasyon sonrasında KOH liçinde katı oranı, derişim, doğrusal olarak etkilenmektedir. Katı Oranı (A_2) ve derişimin (B^2) sonuç üzerinde üstel etkisi vardır. Adequate Precision değeri 14,5004 olduğu için model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.11'de 600°C kalsinasyon sonrası KOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.12'de ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4. 13'te a ve b grafiklerinde parametreler arasında etkileşim olduğu görülmektedir. Etkileşimin az olduğu parametreler c, d, e, f, g, h, ı ve i grafiklerinde gösterilmektedir. Verim üzerinde de etkili olmadığı da görülmektedir. Ancak i grafiğinde bazı deneylerin sonuçlarının optimum şartlara yaklaştığı görülmektedir.

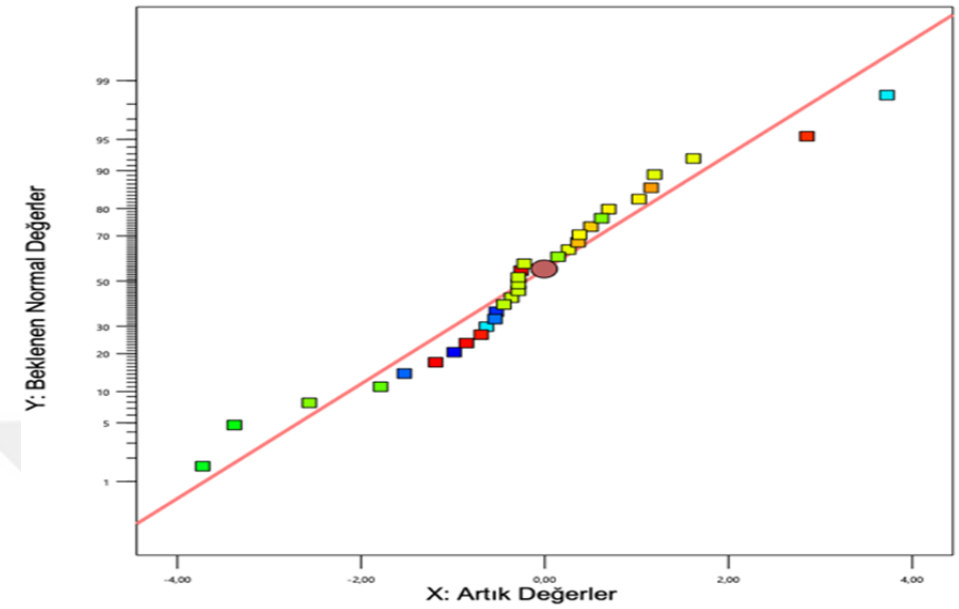
$$\%Al = +97{,}79422 - 1{,}82720xA + 5{,}77254xB - 0{,}053778xC - 0{,}010801xD - 0{,}089928xE + 0{,}534250xAxB + 0{,}018037xAxC - 0{,}000957xAxD + 0{,}007650xAxE - 0{,}014063xBxC + 0{,}003750xBxD - 0{,}024583xBxE + 0{,}000020xCxD + 0{,}000142xCxE + 0{,}000080xDxE - 0{,}056055xA^2 - 2{,}10886xB^2 - 0{,}001838xC^2 + 6{,}04040E\text{-}06xD^2 - 0{,}000704xE^2$$

Çizelge 4.12. 600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları

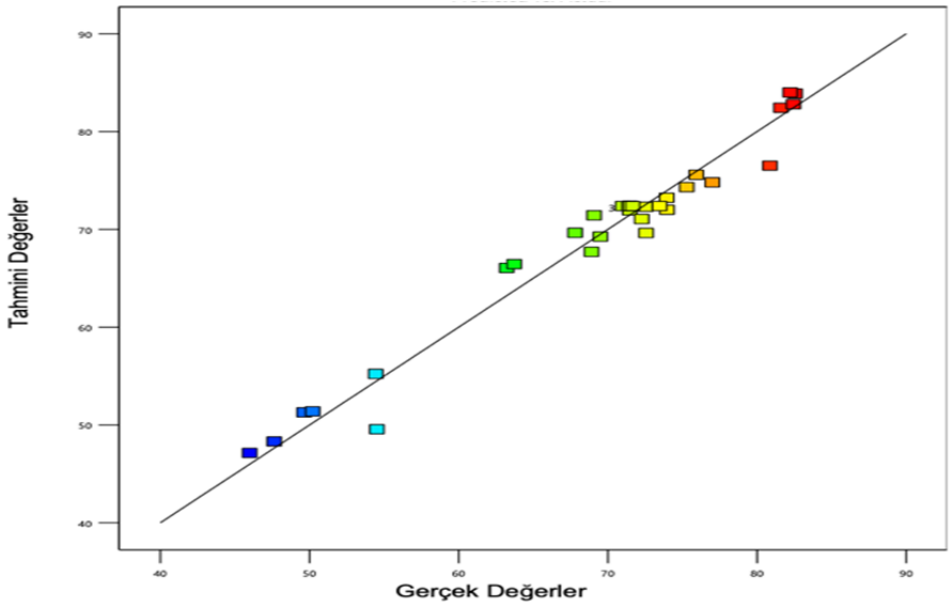
No	Katı Oranı (%)	NaOH (M)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	15	2	60	1500	65	75,33	64,76
2	10	1	80	1200	95	72,31	71,15
3	25	2	60	900	65	54,56	61,4
4	10	3	40	1200	95	81,64	68,91
5	20	1	80	1200	35	47,68	60,93
6	10	3	80	1200	35	82,49	69,09
7	10	1	40	600	95	72,58	77,32
8	20	1	40	600	35	49,68	67,25
9	15	0	60	900	65	50,25	69,63
10	15	2	60	900	125	68,95	69,41
11	10	3	40	600	35	82,59	69,78
12	20	1	40	1200	95	46,03	65,27
13	10	1	40	1200	35	75,97	70,46
14	20	3	80	1200	95	67,84	64,14
15	15	4	60	900	65	80,91	65,86
16	10	3	80	600	95	71,51	74,6
17	15	2	100	600	65	69,54	64,55
18	15	2	60	900	65	71,7	65,08
19	15	2	60	900	65	71,04	65,08
20	20	3	40	900	35	63,77	60,96
21	5	2	60	1200	65	82,26	72,94
22	20	3	80	900	35	69,12	65,8
23	15	2	60	600	65	73,51	65,08
24	20	1	80	900	95	54,48	69,39
25	15	2	60	300	65	77,05	69,48
26	15	2	60	600	65	71,51	65,08
27	15	2	60	900	65	71,51	65,08
28	15	2	60	900	65	71,51	65,08
29	20	3	40	600	95	63,26	68,69
30	15	2	20	900	65	72,61	72,53
31	10	1	80	600	35	73,99	73,58
32	15	2	60	900	5	74,01	67,08

Çizelge 4.13. 600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9675; R_{adj}: 0,9083 Std. Sap:3,14)

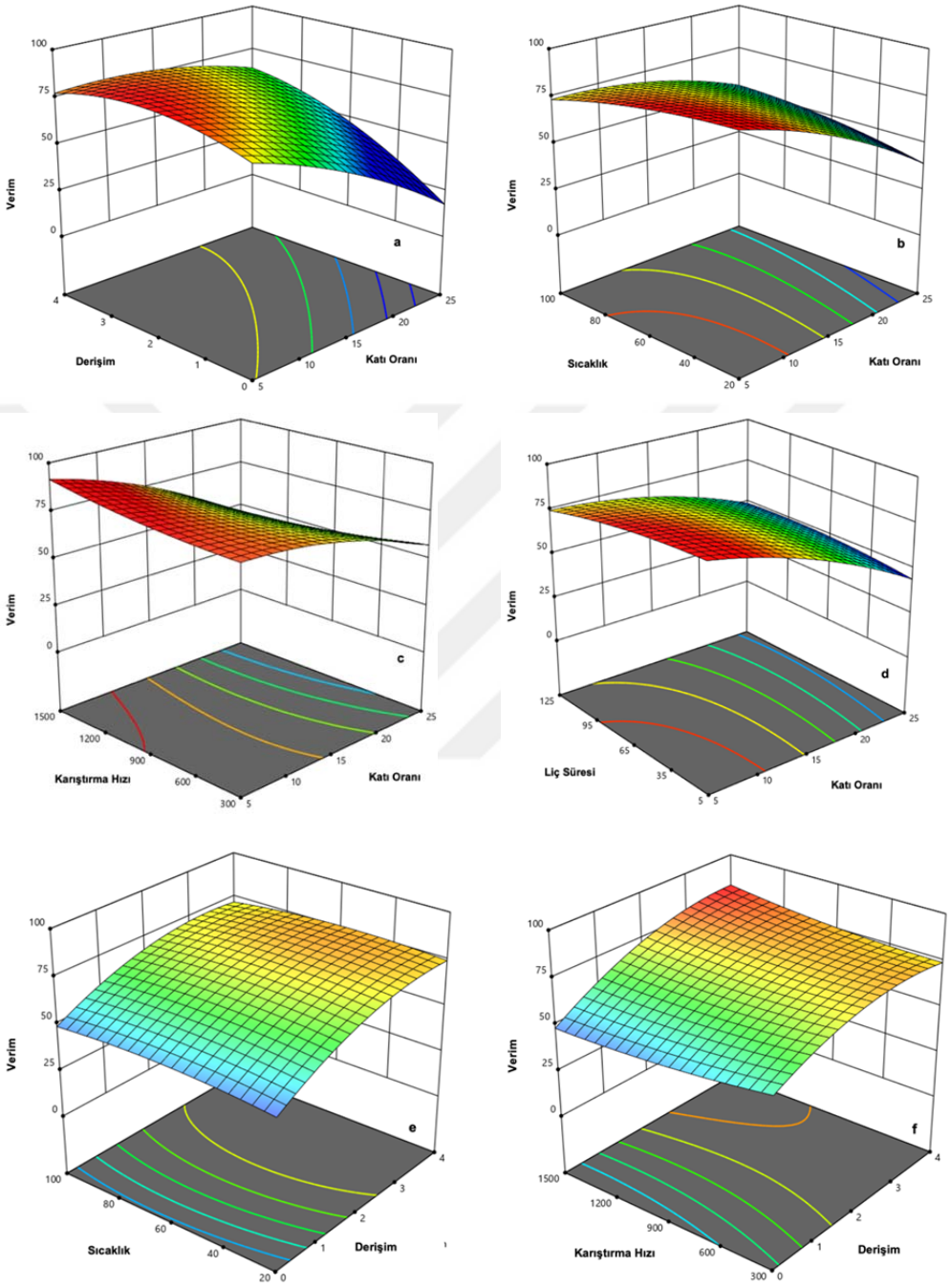
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	3221,00	20	161,05	16,35	0,0001
A	1778,83	1	1778,83	180,62	0,0001
B	947,78	1	947,78	96,24	0.0001
C	0,2091	1	0,2091	0,0212	0,8868
D	0,3553	1	0,3553	0,0361	0,8528
E	27,65	1	27,65	2,81	0,1220
AB	114,17	1	114,17	11,59	0,0059
AC	52,06	1	52,06	5,29	0,0421
AD	32,95	1	32,95	3,35	0,0946
AE	21,07	1	21,07	2,14	0,1715
BC	1,27	1	1,27	0,1285	0,7268
BD	20,25	1	20,25	2,06	0,1794
BE	8,70	1	8,70	0,8836	0,3674
CD	0,2304	1	0,2304	0,0234	0,8812
CE	0,1156	1	0,1156	0,0117	0,9157
DE	8,21	1	8,21	0,8335	0,3808
A^2	57,61	1	57,61	5,85	0,0341
B^2	130,45	1	130,45	13,25	0,0039
C^2	15,85	1	15,85	1,61	0,2307
D^2	8,67	1	8,67	0,8803	0,3683
E^2	11,79	1	11,79	1,20	0,2974
Artan	108,33	11	9,85		
Uyum Eksikliği	104,57	6	17,43	23,15	0,0017
Saf Hata	3,76	5	0,7528		
Genel Kareler Toplamı	3329,33	31			



Şekil 4.11. 600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği.

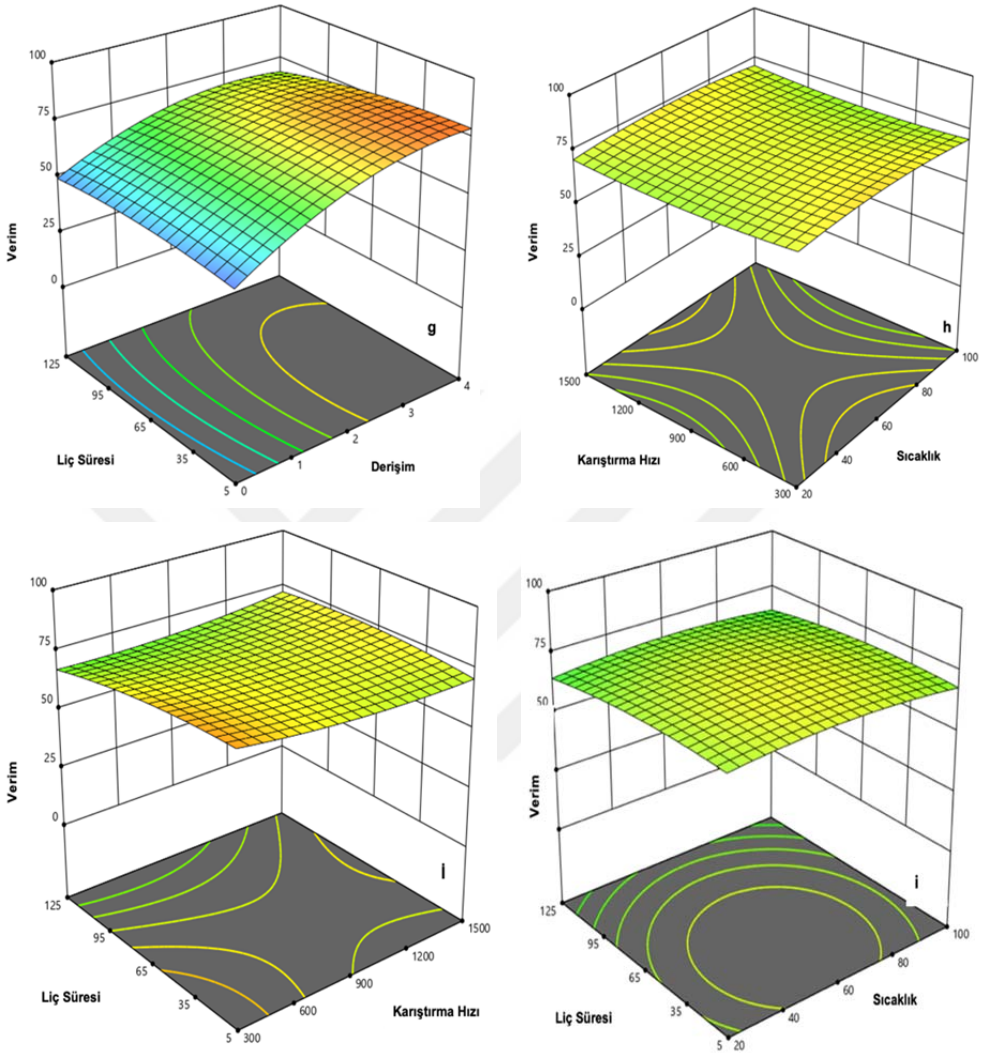


Şekil 4.12. 600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT).



Şekil 4.13. 600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçi Sonucunda Al Ekstraksiyonu için Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi.

Şekil 4.13'ün devamı



%K verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,9355 ve R_{adj} 0,8182 ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Çizelge 4.14 ANOVA çizelgesinde bulunan Prob>F değeri değişkenlerinin deneyler üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir. Yapılan analiz sonucuna göre A, B, D, E, B^2, C^2, E^2 ile belirtilen parametrelerinde modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 600 ^oC kalsinasyon sonrasında KOH liçinde katı oranı, derişim, karıştırma hızı ve liç süresi doğrusal olarak etkilenmektedir. Derişim (B^2), Sıcaklık (C^2), zaman (E^2) sonuç üzerinde üstelbir etkisi olduğu görülmektedir. Adequate Precision değeri 11,9474 model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Kullanılan modelin yeterliliğinin tespit edilebilmesi için normal olasılık değerleri ile artıkların oluşturduğu grafik çizilmiştir. Ek 10'da 600^oC kalsinasyon sonrası KOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 11'de ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 12'de a, b, c, d, e, f, g, h, ı ve i ile gösterilen grafiklerdeki parametrelerin birbirleri ile etkileşimlerinin çok az olduğu, ancak e, f, g, ı, i ve h grafiklerinde bazı deney sonuçlarının optimum sonuç verdiği görülmektedir.

$$\%K = +107{,}39096 - 1{,}25418xA - 7{,}62561xB - 0{,}311993xC - 0{,}013131xD - 0{,}056207xE + 0{,}086000xAxB - 0{,}002412xAxC - 0{,}000173xAxD + 0{,}001450xAxE + 0{,}032938xBxC + 0{,}000825xBxD - 0{,}000417xBxE - 6{,}45833E - 06xCxD - 0{,}000194xCxE - 0{,}000039xDxE + 0{,}021973xA^2 + 0{,}693068xB^2 + 0{,}002230xC^2 + 5{,}96465E - 06xD^2 + 0{,}000909xE^2$$

Çizelge 4.14. 600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9355; R_{adj}: 0,8182 Std. Sap:1,68)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	452,08	20	22,60	7,98	0,0005
A	237,76	1	237,76	83,91	0.0001
B	18,24	1	18,24	6,44	0,0276
C	10,56	1	10,56	3,73	0,0797
D	84,15	1	84,15	29,70	0,0002
E	28,78	1	28,78	10,16	0,0087
AB	2,96	1	2,96	1,04	0,3288
AC	0,9312	1	0,9312	0,3286	0,5780
AD	1,08	1	1,08	0,3817	0,5493
AE	0,7569	1	0,7569	0,2671	0,6155
BC	6,94	1	6,94	2,45	0,1458
BD	0,9801	1	0,9801	0,3459	0,5683
BE	0,0025	1	0,0025	0,0009	0,9768
CD	0,0240	1	0,0240	0,0085	0,9283
CE	0,2162	1	0,2162	0,0763	0,7875
DE	1,93	1	1,93	0,6819	0,4265
A^2	8,85	1	8,85	3,12	0,1048
B^2	14,09	1	14,09	4,97	0,0475
C^2	23,33	1	23,33	8,23	0,0153
D^2	8,45	1	8,45	2,98	0,1121
E^2	19,63	1	19,63	6,93	0,0233
Artan	31,17	11	2,83		
Uyum Eksikliği	31,17	6	5,19		
Saf Hata	0,0000	5	0,0000		
Genel Kareler Toplamı	483,25	31			

.

4.2.5. 700°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçi

700°C kalsinasyon sonrası KOH liçi çalışmaları sonucunda %Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre modellere uyumunu gösteren kuadratik modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 değeri 0,9388 ve R_{adj} değeri ise 0,8277 ile yüksek bir değer olup modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Çizelge 4.16 ANOVA çizelgesinde bulunan Prob>F değerinin yapılan analiz sonucuna göre A, B, AB, CE, B^2 ile belirtilen parametreleri modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 700°C kalsinasyon sonrasında KOH liçinde katı oranı, derişim, doğrusal olarak etkilenmektedir. Derişim (B^2) sonuç üzerinde üstel etkisi vardır ve değişim olduğunda sonuca karesi şeklinde yansımaktadır. Adequate Precision değerinin 11,4266 olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Kullanılan modelin yeterliliğinin tespit edilebilmesi için normal olasılık değerleri ile artıkların oluşturduğu grafik çizilmiştir. Şekil 4.14'te 700°C kalsinasyon sonrası KOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.15'te ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.16'da a ve ı grafiklerinde parametreler arasında etkileşim olduğu görülmektedir. Etkileşimin az olduğu grafikler b, c, d, e, f, g, h ve i olduğu görülmektedir.

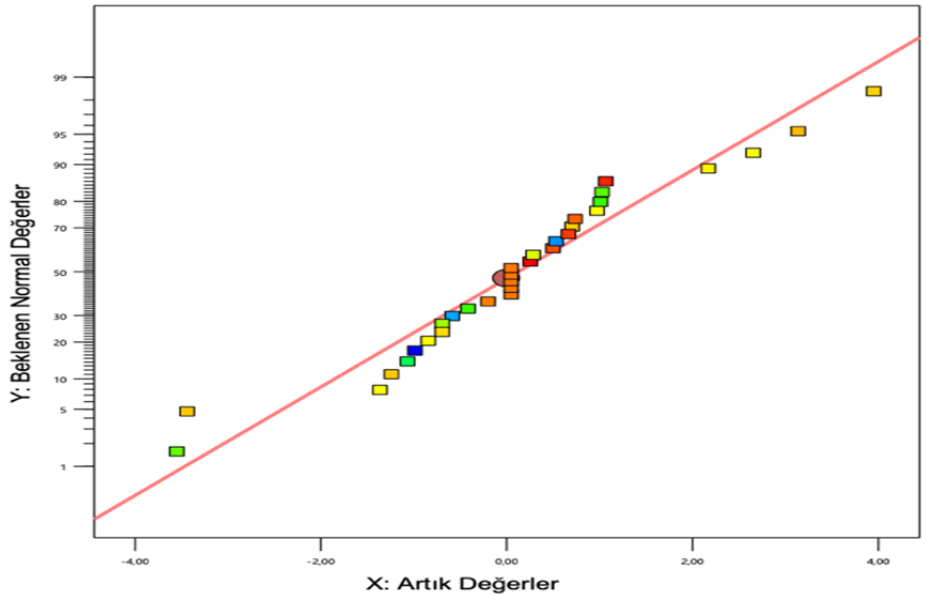
$$\%Al = + 25,86378 - 2,44703xA + 21,93715xB + 0,184892xC + 0,029793xD + 0,743307xE + 1,08566xAxB + 0,020203xAxC + 0,000979xAxD - 0,012647xAxE + 0,001047xBxC - 0,003864xBxD + 0,009194xBxE - 0,000047xCxD - 0,007208xCxE + 0,000022xDxE - 0,070517xA^2 - 7,16667xB^2 + 0,000129xC^2 - 0,000017xD^2 - 0,000759xE^2$$

Çizelge 4.15. 700°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları

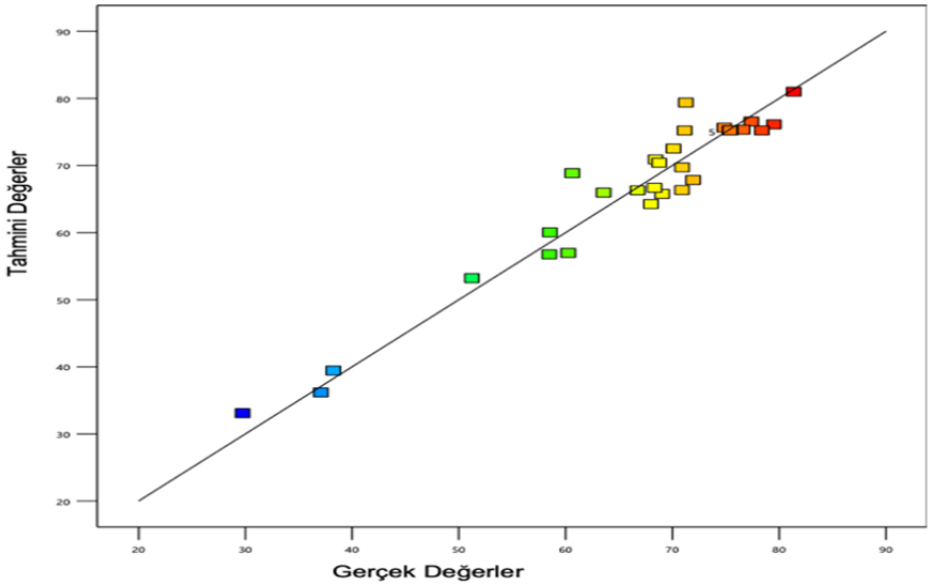
No	Katı Oranı (%)	NaOH (M)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	15	2	60	1500	65	70,16	92,85
2	10	1	80	1200	95	68,39	91,38
3	25	2	60	900	65	60,29	77,47
4	10	3	40	1200	95	81,43	86,53
5	20	1	80	1200	35	58,53	83,32
6	10	3	80	1200	35	72,001	92,87
7	10	1	40	600	95	77,45	73,9
8	20	1	40	600	35	37,13	67,66
9	15	0	60	900	65	29,8	75,5
10	15	2	60	900	125	79,57	81,78
11	10	3	40	600	35	69,106	66,08
12	20	1	40	1200	95	51,27	79,85
13	10	1	40	1200	35	68,05	82,41
14	20	3	80	1200	95	68,82	82,97
15	15	4	60	900	65	58,58	80,504
16	10	3	80	600	95	70,97	80,906
17	15	2	100	600	65	71,207	79,81
18	15	2	60	900	65	75,44	79,21
19	15	2	60	900	65	78,44	77,43
20	20	3	40	900	35	66,8	75,701
21	5	2	60	1200	65	71,32	74,82
22	20	3	80	900	35	76,64	73,87
23	15	2	60	600	65	75,44	74,84
24	20	1	80	900	95	38,3	67,34
25	15	2	60	300	65	63,6	58,24
26	15	2	60	600	65	75,44	74,84
27	15	2	60	900	65	75,44	74,84
28	15	2	60	900	65	75,44	74,84
29	20	3	40	600	95	68,48	62,71
30	15	2	20	900	65	74,92	69,35
31	10	1	80	600	35	70,96	63,18
32	15	2	60	900	5	60,68	69,73

Çizelge 4.16. 700°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9388; R_{adj}: 0,8277 Std. Sap:5,18)

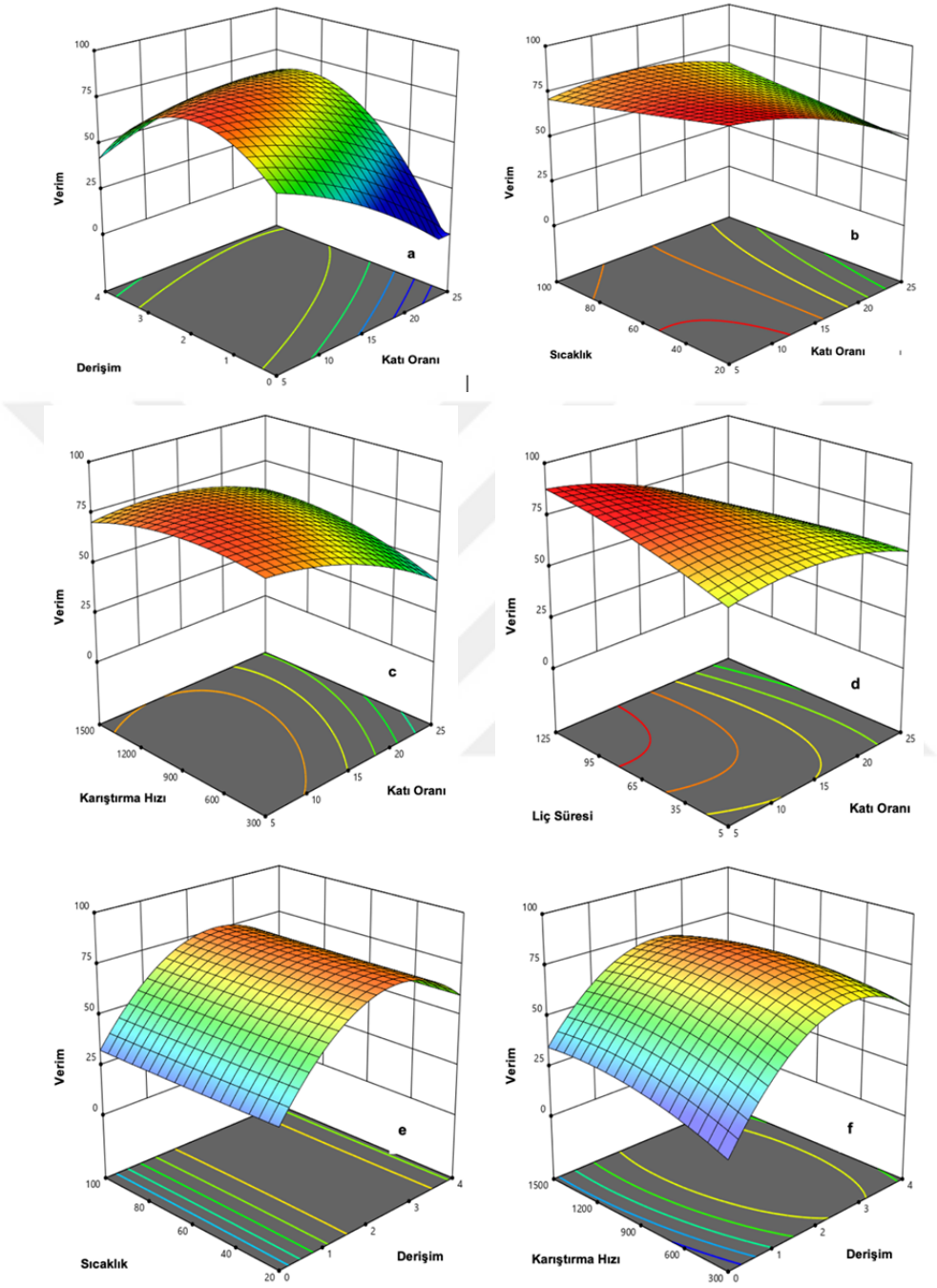
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	4525,05	20	226,25	8,44	0,0004
A	753,17	1	753,17	28,11	0,0003
B	1089,82	1	1089,82	40,67	0.0001
C	0,2669	1	0,2669	0,0100	0,9223
D	64,60	1	64,60	2,41	0,1488
E	79,47	1	79,47	2,97	0,1130
AB	471,47	1	471,47	17,59	0,0015
AC	65,31	1	65,31	2,44	0,1468
AD	34,47	1	34,47	1,29	0,2808
AE	57,58	1	57,58	2,15	0,1707
BC	0,0070	1	0,0070	0,0003	0,9874
BD	21,49	1	21,49	0,8022	0,3896
BE	1,22	1	1,22	0,0454	0,8351
CD	1,27	1	1,27	0,0475	0,8315
CE	299,25	1	299,25	11,17	0,0066
DE	0,6261	1	0,6261	0,0234	0,8813
A^2	91,16	1	91,16	3,40	0,0922
B^2	1506,59	1	1506,59	56,22	0.0001
C^2	0,0784	1	0,0784	0,0029	0,9578
D^2	65,49	1	65,49	2,44	0,1463
E^2	13,68	1	13,68	0,5105	0,4898
Artan	294,76	11	26,80		
Uyum Eksikliği	287,26	6	47,88	31,92	0,0008
Saf Hata	7,50	5	1,50		
Genel Kareler Toplamı	4819,81	31			



Şekil 4.14. 700°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği

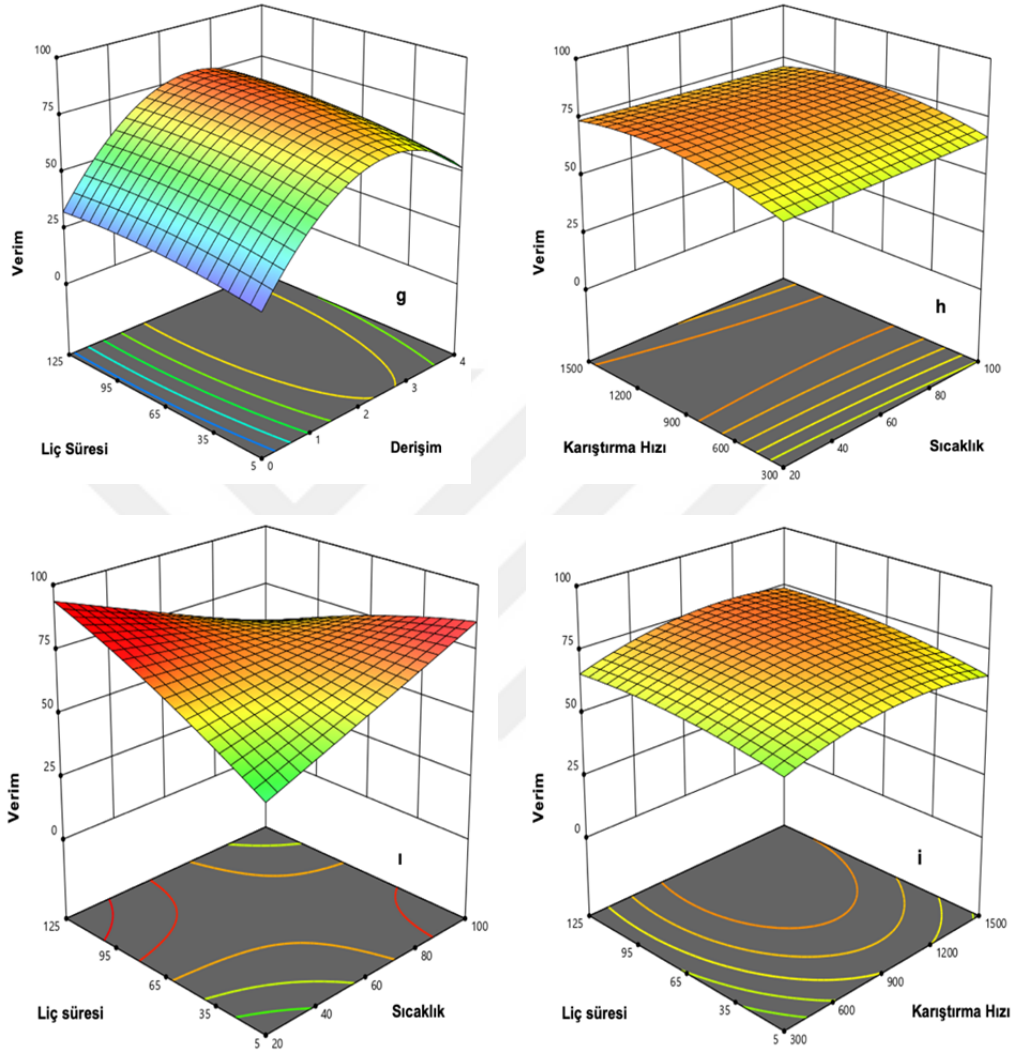


Şekil 4.15. 700°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT)



Şekil 4.16. 700°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçi Sonucunda Al Ekstraksiyonu için Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

Şekil 4.16'nın devamı



700°C kalsinasyon sonrası KOH liçinde %K verimi açısından ANOVA değerlerine göre lineer model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,9518 ve R_{adj} 0,9066 ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Çizelge 4.17'de ki ANOVA çizelgesinde bulunan Prob>F değerinin yapılan analiz sonucuna göre C, D, E, AE ve BC ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 700^{o}C kalsinasyon sonrasında KOH liçinde Sıcaklık, derişim, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 17,6769 olup model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Kullanılan modelin yeterliliğinin tespit edilebilmesi için normal olasılık değerleri ile artıkların oluşturduğu grafik çizilmiştir. Ek 13'te 700^{o}C kalsinasyon sonrası KOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 14'te ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 15'te parametreler arasında verim ile etkileşimleri gösterilmektedir. Etkileşimin az olduğu grafikler a, b, c, f, g, h, ı ve i'dir. Prob>F değeri de sonucu desteklemektedir. Parametreler arasında etkileşimin fazla olduğu grafikler d ve e'dir.

%K= + 34,69495 + 0,903490xA + 0,921119xB- 0,251225xC + 0,036869xD + 0,282688xE- 0,072032xAxB + 0,009272xAxC- 0,000258xAxD - 0,019987xAxE + 0,079758xBxC- 0,004802xBxD + 0,001679xBxE- 0,000016xCxD + 0,001076xCxE + 0,000031xDxE

Çizelge 4.17. 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %K Verimi için Anova Sonuçları (R^2:0,9518; R_{adj}: 0,9066 Std. Sap:2,56)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	2068,18	15	137,88	21,05	0.0001
A	24,31	1	24,31	3,71	0,0720
B	3,59	1	3,59	0,5474	0,4701
C	88,12	1	88,12	13,45	0,0021
D	1124,79	1	1124,79	171,73	0.0001
E	104,03	1	104,03	15,88	0,0011
AB	1,70	1	1,70	0,2597	0,6173
AC	11,28	1	11,28	1,72	0,2080
AD	1,96	1	1,96	0,2998	0,5916
AE	100,43	1	100,43	15,33	0,0012
BC	33,37	1	33,37	5,10	0,0383
BD	27,21	1	27,21	4,15	0,0584
BE	0,0283	1	0,0283	0,0043	0,9484
CD	0,1262	1	0,1262	0,0193	0,8913
CE	4,66	1	4,66	0,7108	0,4116
DE	0,8736	1	0,8736	0,1334	0,7197
Artan	104,80	1	6,55		
Uyum Eksikliği	87,07	1	7,92	2,23	0,1937
Saf Hata	17,73	1	3,55		
Genel Kareler Toplamı	2172,97	1			

4.2.6. 800°C Kalsinasyondan Sonra KOH Liçi

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında %Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre lineer model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 değeri 0,7859'dur. Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendiren R_{adj} değeri ise 0,5851 ile yüksek bir değer olup modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir. Yapılan analiz sonucuna göre B, D, AC, AE, ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 800 °C kalsinasyon sonrasında KOH liçinde derişim ve karıştırma hızı doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 8,4542'dir. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.17'de 800°C kalsinasyon sonrası KOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.18'de ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.19'da parametreler ve verim arasındaki etkileşim görülmektedir. Etkileşimin çok az olduğu grafikler a, b, c, f, g, h, ı ve i'dir. Prob>F değeri ile de sonuçlar desteklenmektedir. Parametreler arasında etkileşimin yüksek olduğu grafikler d ve e grafikleridir.

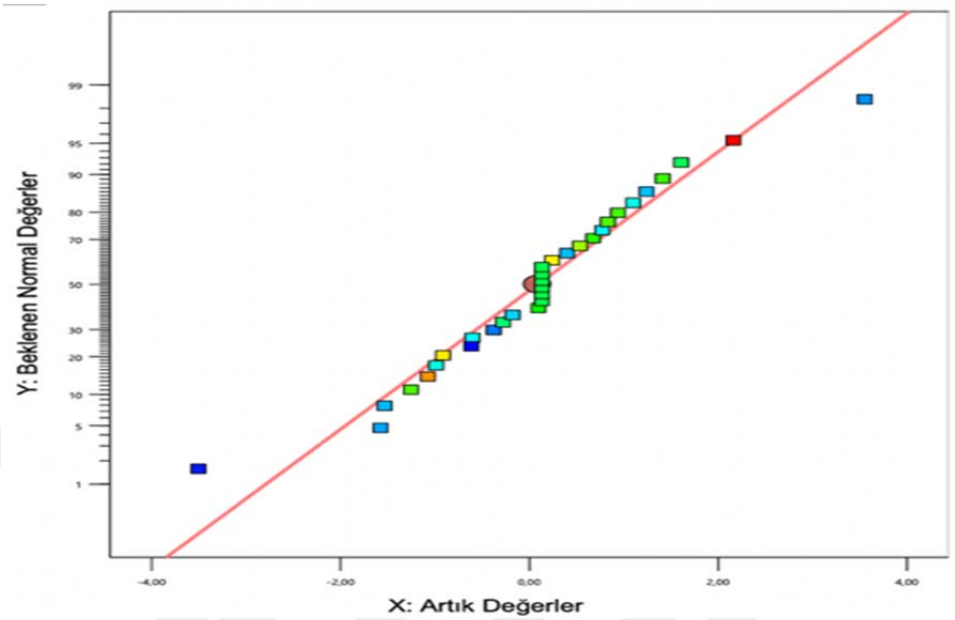
%Al=-0,728229 + 0,077354xA + 10,83698xB + 0,036589xC + 0,017711xD + 0,408563xE - 0,074625xAxB + 0,017694xAxC - 1,25000E-06xAxD - 0,016921xAxE - 0,040156xBxC - 0,004290xBxD - 0,005354xBxE - 0,000152xCxD - 0,001139xCxE - 0,000086xDxE

Çizelge 4.18. 800°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları

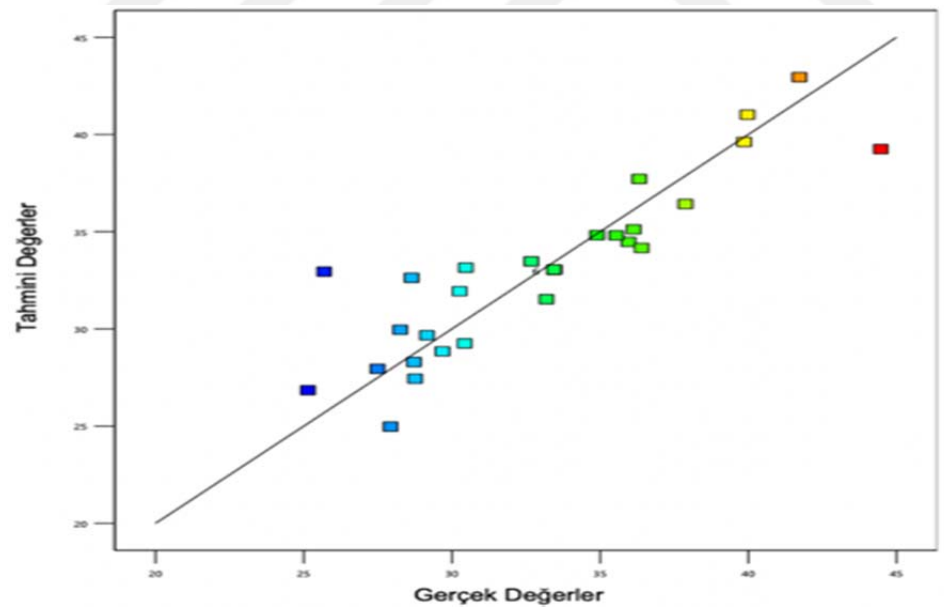
No	Katı Oranı (%)	NaOH (M)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	15	2	60	1500	65	29,18	90,24
2	10	1	80	1200	95	30,45	86,245
3	25	2	60	900	65	30,28	82,266
4	10	3	40	1200	95	39,88	88,156
5	20	1	80	1200	35	36,15	87,146
6	10	3	80	1200	35	28,28	89,26
7	10	1	40	600	95	35,98	82,56
8	20	1	40	600	35	28,78	87,14
9	15	0	60	900	65	25,16	80,11
10	15	2	60	900	125	25,71	73,24
11	10	3	40	600	35	36,34	61,25
12	20	1	40	1200	95	27,95	80,15
13	10	1	40	1200	35	29,7	65,34
14	20	3	80	1200	95	28,74	90,001
15	15	4	60	900	65	44,49	72,145
16	10	3	80	600	95	39,99	69,3
17	15	2	100	600	65	32,7	72,04
18	15	2	60	900	65	33,46	59,52
19	15	2	60	900	65	33,46	59,52
20	20	3	40	900	35	34,92	71,09
21	5	2	60	1200	65	36,42	79,75
22	20	3	80	900	35	41,75	69,6
23	15	2	60	600	65	33,46	59,52
24	20	1	80	900	95	33,21	80,24
25	15	2	60	300	65	37,9	69,18
26	15	2	60	600	65	33,46	59,52
27	15	2	60	900	65	33,46	59,52
28	15	2	60	900	65	33,46	59,52
29	20	3	40	600	95	35,56	66,75
30	15	2	20	900	65	28,66	60,04
31	10	1	80	600	35	27,51	57,15
32	15	2	60	900	5	30,49	49,22

Çizelge 4.19. 800°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,7859; R_{adj}: 0,5851 Std. Sap:3,01)

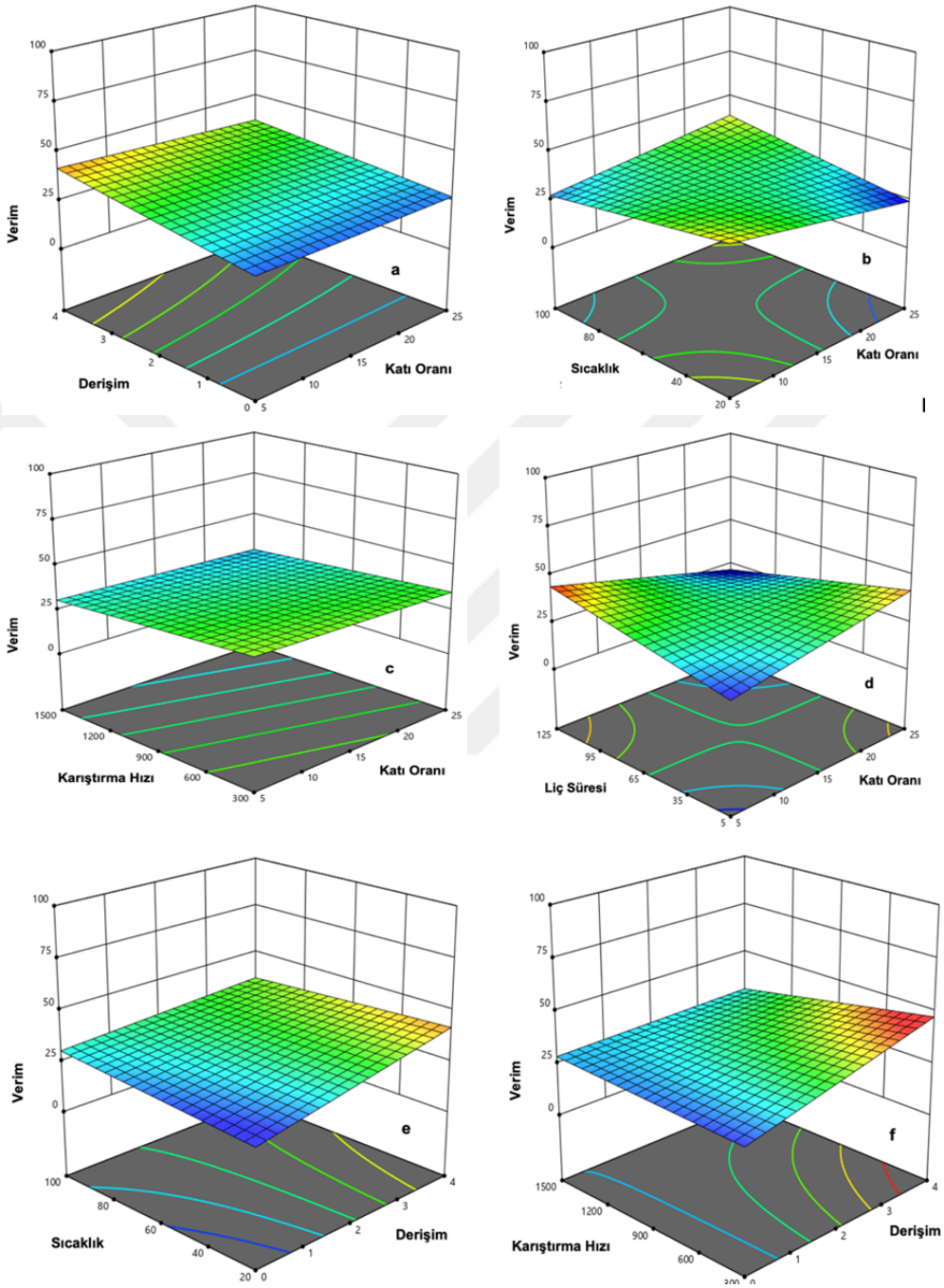
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	530,50	15	35,37	3,91	0,0050
A	7,43	1	7,43	0,8219	0,3781
B	230,58	1	230,58	25,52	0,0001
C	1,06	1	1,06	0,1176	0,7361
D	68,31	1	68,31	7,56	0,0142
E	0,0630	1	0,0630	0,0070	0,9345
AB	2,23	1	2,23	0,2465	0,6263
AC	50,09	1	50,09	5,54	0,0316
AD	0,0001	1	0,0001	6,226E-06	0,9980
AE	103,07	1	103,07	11,41	0,0038
BC	10,32	1	10,32	1,14	0,3010
BD	26,50	1	26,50	2,93	0,1061
BE	0,4128	1	0,4128	0,0457	0,8334
CD	13,38	1	13,38	1,48	0,2413
CE	7,47	1	7,47	0,8264	0,3768
DE	9,59	1	9,59	1,06	0,3181
Artan	144,56	16	9,04		
Uyum Eksikliği	144,56	11	13,14		
Saf Hata	0,000	5	0,000		
Genel Kareler Toplamı	675,06	31			



Şekil 4.17. 800°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği

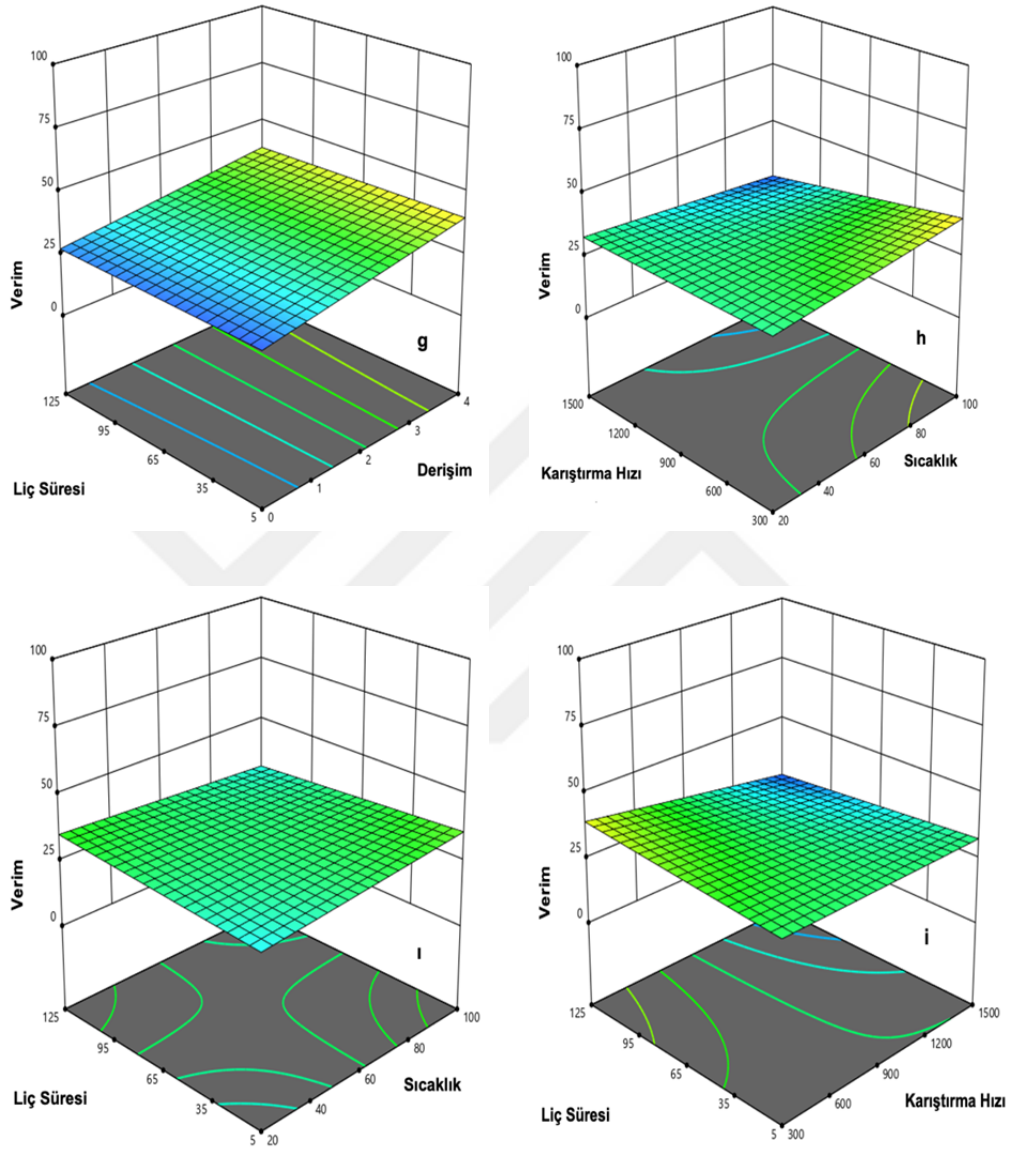


Şekil 4.18. 800°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %Al için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT).



Şekil 4.19. 800°C Kalsinasyon Sonra KOH Liçi Sonucunda Al Ekstraksiyonu için Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi.

Şekil 4.19'un devamı



% K verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren R^2 0,9518, R_{adj} 0,9066 ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Çizelge 4.20 ANOVA çizelgesine göre Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre de A, B, C, D, E, AB, AD, AE, BC, BD, CD, A^2, B^2, C^2, D^2 ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 800^{o}C kalsinasyon sonrasında KOH liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 19,7824'tür. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 16'da 800^{o}C kalsinasyon sonrası KOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 17'de ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 18'e göre a, c, d, e, f ve h kodlu grafiklerde parametrelerin arasındaki etkileşimin yüksek olduğu ve deneyler sonucunda optimum deney şartlarının sağlandığı görülmektedir. aralarında etkileşimin az olduğu grafikler b, g, ı ve i'dir.

$$\%K = + 179,44664 - 2,94353xA - 25,17564xB - 1,39128xC - 0,137034xD + 0,432688xE - 0,673825xAxB + 0,010755xAxC - 0,001420xAxD 0,021290xAxE + 0,110388xBxC + 0,012462\ xBxD - 0,019608xBxE + 0,000722xCxD - 0,001059xCxE + 0,000056xDxE + 0,220787xA^2 + 4,29956xB^2 + 0,004444xC^2 + 0,000058xD^2 + 0,000639xE^2$$

Çizelge 4.20. Dereceden % K Verimi İçin Anova Sonuçları (R^2: 0,9862; R_{adj}: 0,9611 Std. Sap:2,34)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	4316,63	20	215,83	39,29	0.0001
A	59,81	1	59,81	10,89	0,0071
B	55,49	1	55,49	10,10	0,0088
C	106,29	1	106,29	19,35	0,0011
D	656,45	1	656,45	119,49	
E	446,05	1	446,05	81,19	0,0001
AB	181,62	1	181,62	33,06	0,0001
AC	18,51	1	18,51	3,37	0,0936
AD	72,61	1	72,61	13,22	0,0039
AE	163,18	1	163,18	29,70	0,0002
BC	77,99	1	77,99	14,20	0,0031
BD	223,62	1	223,62	40,70	0,0001
BE	5,54	1	5,54	1,01	0,3370
CD	300,38	1	300,38	54,68	0,0001
CE	6,46	1	6,46	1,18	0,3014
DE	4,01	1	4,01	0,7292	0,4114
A^2	893,70	1	893,70	162,67	0,0001
B^2	542,26	1	542,26	98,70	0,0001
C^2	92,70	1	92,70	16,87	0,0017
D^2	791,70	1	791,70	144,11	0,0001
E^2	9,70	1	9,70	1,77	0,2107
Artan	60,43	11	5,49		
Uyum	60,43	6	10,07		
Saf Hata	0,0000	5	0,0000		
Genel Kareler Toplamı	4377,06	31			

4.2.7. Alunit+ NaOH Karışımının 600^{o}C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi

CCD modellemesi kullanılarak RSM çalışmalarında % Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,9961 ve modeldeki değişimin ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,9914 ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir. Yapılan analiz sonucuna göre B, C, D, AB, AD, BC, BD, CD, A^2, B^2, C^2, D^2 ile belirtilen parametreleri modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 600 ^{o}C kavurma sonrasında su liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 48,2331'dir. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Kullanılan modelin yeterliliğinin tespit edilebilmesi için normal olasılık değerleri ile artıkların oluşturduğu grafik çizilmiştir. Şekil 4.20'de 600^{o}C'de alunit+NaOH karışımlarının kalsinasyonu sonrası su liçinde normal ve artık değerlerin grafiği gösterilmektedir. Şekil 4.21'de ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.22'de a, c, d, e, f kodlu grafiklerin parametreleri arasında etkileşim olduğu, b grafiğindeki parametreler arasında ise etkileşimin az olduğu görülmektedir.

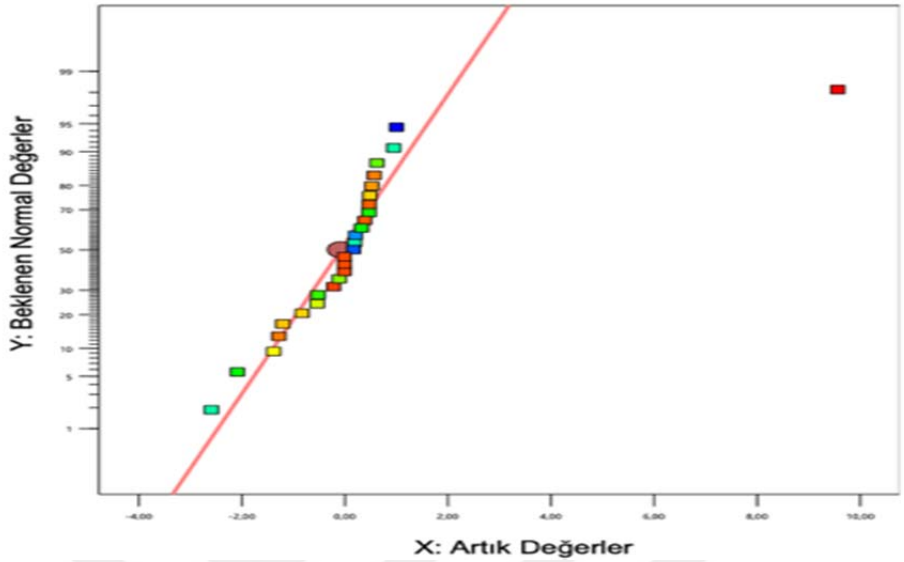
$$\%Al = +6,44362 + 1,59073xA + 0,855141xB - 0,005739xC + 1,21282xD - 0,004131xAxB - 0,000087xAxC - 0,011837xAxD + 0,000325xBxC - 0,006801xBxD + 0,000048xCxD - 0,017687xA^2 - 0,003968xB^2 - 0,000012xC^2 - 0,004797xD^2$$

Çizelge 4.21. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Alkali Reaktif ile Kavurma işlemi Liç Düzeneği

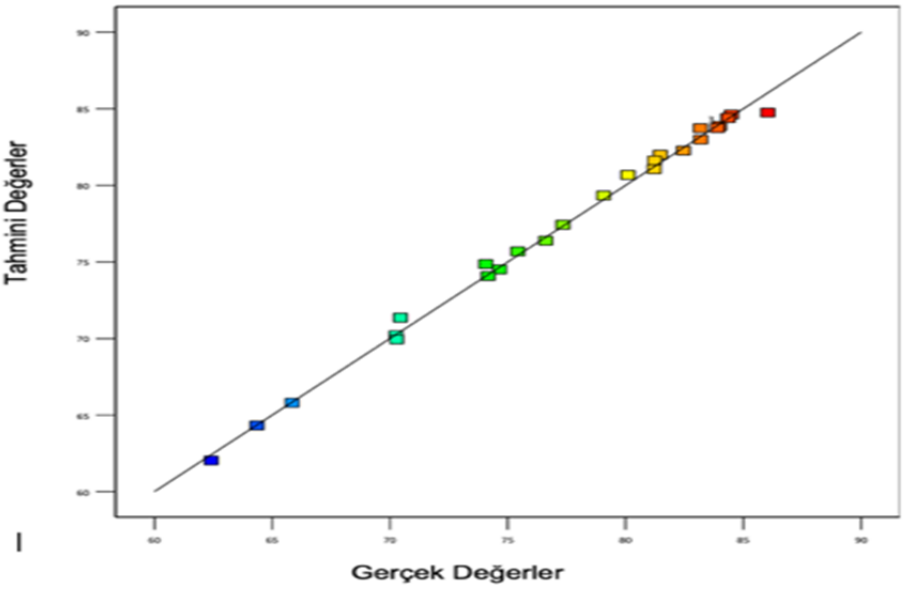
No	Katı Oranı (%)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	10	80	1200	35	81,26	64,81
2	10	40	1200	35	62,43	13,32
3	20	80	600	35	84,52	71,73
4	15	60	900	65	84,38	64,69
5	20	40	1200	95	74,2	27,98
6	15	60	900	5	64,38	11,69
7	5	60	900	65	83,21	76,3
8	15	100	900	65	86,06	68,48
9	15	20	900	65	70,47	33,24
10	20	80	1200	95	75,45	60,16
11	10	80	1200	95	80,12	56,18
12	20	80	1200	35	83,2	46,42
13	10	40	600	95	84,02	70,23
14	15	60	900	65	84,38	64,69
15	25	60	900	65	82,48	50,22
16	15	60	900	125	70,31	44,76
17	15	60	900	65	84,38	64,69
18	10	80	600	95	79,09	42,4
19	10	40	600	35	70,28	22,59
20	15	60	300	65	83,92	59,37
21	15	60	1500	65	76,63	55,52
22	20	40	600	35	74,68	54,13
23	10	40	1200	95	77,36	48,8
24	20	40	600	95	81,24	55,81
25	20	80	600	95	74,09	41,43
26	10	80	600	35	81,5	62,39
27	20	40	1200	35	65,87	38,54

Çizelge 4.22. 600°C Alunit+NaOH Karışımı Kalsinasyonu Sonrası Su Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden %Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9961; R_{adj}: 0,9914 Std. Sap:0,6316)

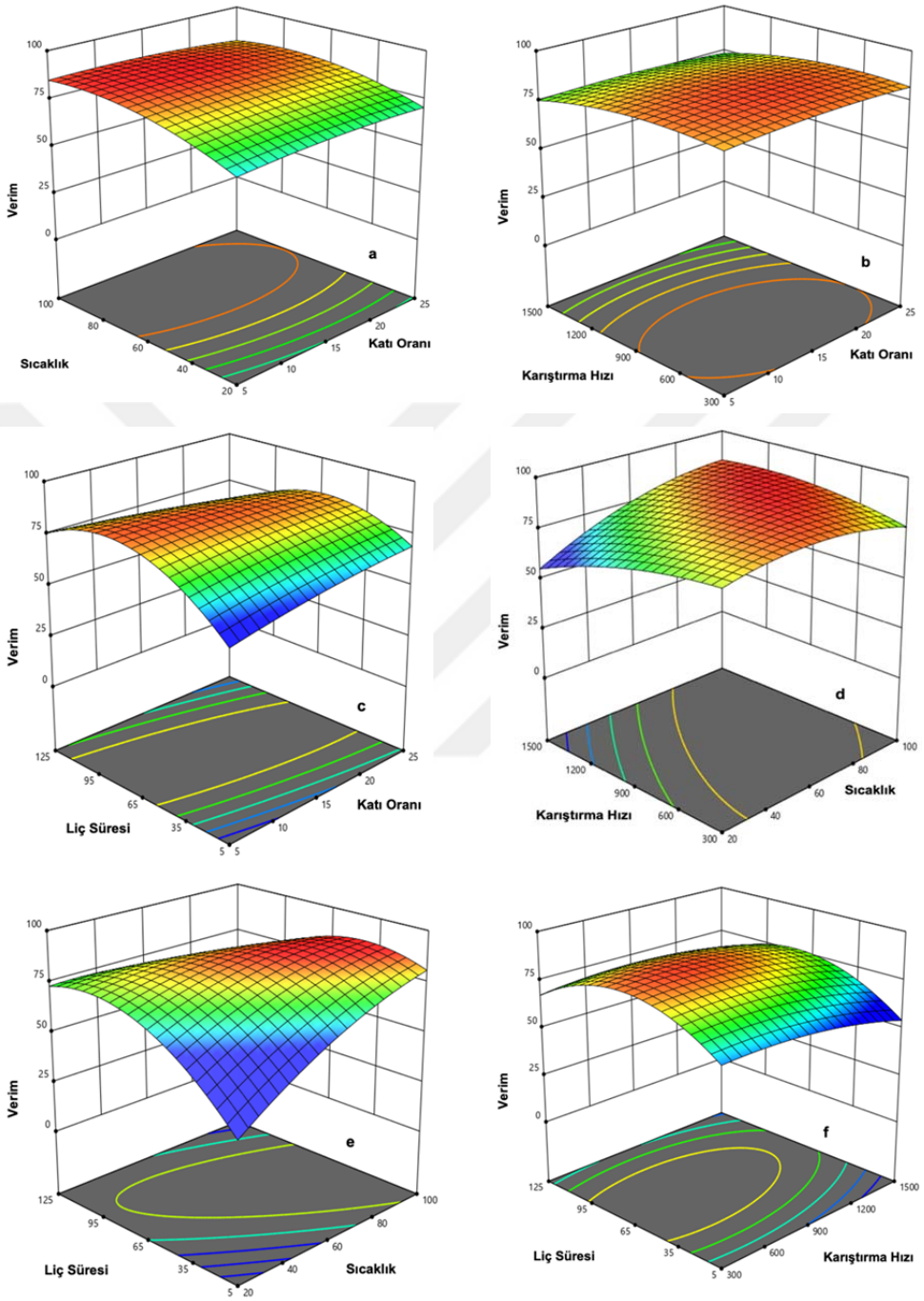
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob> F
Model	1208,07	14	86,29	216,29	0,0001
A	0,7597	1	0,7597	1,90	0,1928
B	268,87	1	268,87	673,94	0,0001
C	81,07	1	81,07	203,21	0,0001
D	47,29	1	47,29	118,54	0,0001
AB	2,73	1	2,73	6,84	0,0225
AC	0,2730	1	0,2730	0,6843	0,4243
AD	50,45	1	50,45	126,45	0,0001
BC	60,80	1	60,80	152,40	0,0001
BD	266,42	1	266,42	667,81	0,0001
CD	2,98	1	2,98	7,48	0,0181
A^2	4,17	1	4,17	10,46	0,0072
B^2	53,74	1	53,74	134,71	0,0001
C^2	25,10	1	25,10	62,91	0,0001
D^2	397,61	1	397,61	996,64	0,0001
Artan	4,79	12	0,3990		
Uyum Eksikliği	4,79	10	0,4787		
Saf Hata	0,0000	2	0,0000		
Genel Kareler Toplamı	1212,85	26			



Şekil 4.20. Alunit+ NaOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



Şekil 4.21. Alunit+ NaOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



Şekil 4.22. Alunit + NaOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Sonucunda %Al Parametrelerinin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % K verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,7697'dir. Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,5010 ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.23'te bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre ise B, BD, D^2 ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 600 ^oC kavurma sonrasında su liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 5,5802'tür. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 19'da 600^oC'de alunit+NaOH karışımlarının kalsinasyonların su liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 20'de ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 21'de a, b, c, d ve f grafiklerinde parametreler arasında etkileşimin çok az olduğu, liç Süresi ve liç sıcaklığının verim ile olan ilişkisini gösteren e grafiğinde ise parametreler arasında etkileşim olduğu görülmektedir.

$$\%K = + 110,90772+4,93113xA + 1,77322xB- 0,013312xC- 2,53473xD - 0,017225xAxB - 0,001479xAxC - 0,033308xAxD + 0,000872xBxC - 0,0124xBxD + 0,000215xCxD - 0,023567xA^2 - 0,009223xB^2 - 0,000023xC^2 - 0,010387xD^2$$

Çizelge 4.23. Alunit+ NaOH Karışımının 600°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,7697; R_{adj}: 0,5010 Std. Sap:12,29)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	6053,06	14	432,36	2,86	0,0376
A	56,06	1	56,06	0,3714	0,5536
B	1419,88	1	1419,88	9,41	0,0098
C	217,20	1	217,20	1,44	0,2534
D	377,63	1	377,63	2,50	0,1397
AB	47,47	1	47,47	0,3145	0,5852
AC	78,77	1	78,77	0,5219	0,4839
AD	399,40	1	399,40	2,65	0,1297
BC	438,27	1	438,27	2,90	0,1141
BD	891,32	1	891,32	5,91	0,0317
CD	60,06	1	60,06	0,3980	0,5400
A^2	7,41	1	7,41	0,0491	0,8284
B^2	290,35	1	290,35	1,92	0,1907
C^2	89,03	1	89,03	0,5899	0,4573
D^2	1864,18	1	1864,18	12,35	0,0043
Artan	1811,11	12	150,93		
Uyum Eksikliği	1811,11	10	181,11		
Saf Hata	0,0000	2	0,0000		
Genel Kareler Toplamı	7864,17	26			

4.2.8. Alunit+ NaOH Karışımının 700^{o}C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,8867'dir. Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,7544 ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.25'te bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir. Yapılan analiz sonucuna göre AB, A^2, B^2, C^2, D^2 ile belirtilen parametreleri modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 700^{o}C kavurma sonrasında su liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 10,0770'tür. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.23'te 700^{o}C'de alunit+NaOH karışımlarının kalsinasyonlarının su liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.24'te ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.25'te parametreler arasındaki etkileşim görülmektedir. Grafiklere göre a kodlu grafik de gösterilen katı oranı, liç sıcaklığı parametreleri arasında etkileşim olduğu ve optimum şartların parametrelerde yakalandığı, ancak b, c, d, e ve f grafiklerinde parametreler arasındaki etkileşimin az olduğu, bazı deneylerde ise optimum parametrelerin yakalandığı görülmektedir.

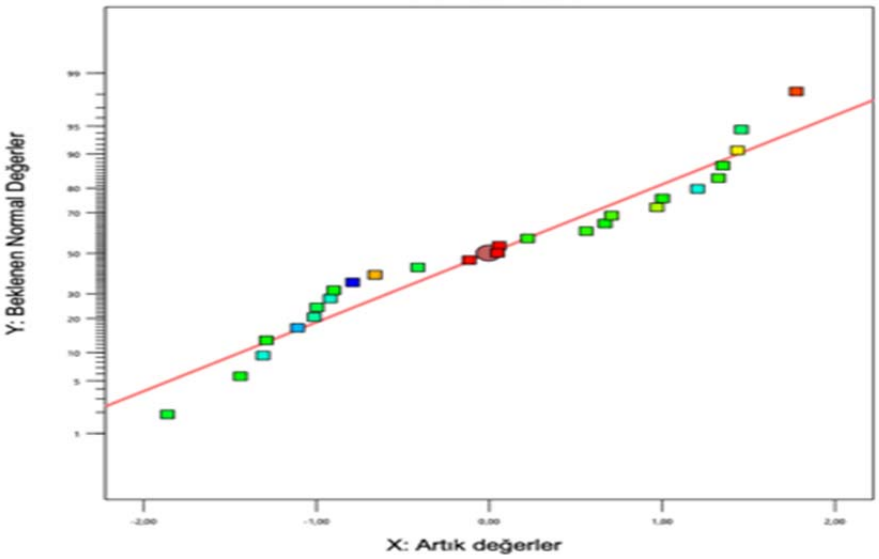
$$\%Al = +20,81076 - 0,068792xA + 0,239552xB + 0,041198xC + 0,561542xD + 0,024787xAxB + 0,000218xAxC + 0,009725xAxD + 0,000229xBxC + 0,000581xBxD + 0,000167xCxD - 0,083850xA^2 - 0,007575xB^2 - 0,000040xC^2 - 0,007106xD^2$$

Çizelge 4.24. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Alkali Reaktif ile Kalsinasyonu İşlemi Liç Düzeneği

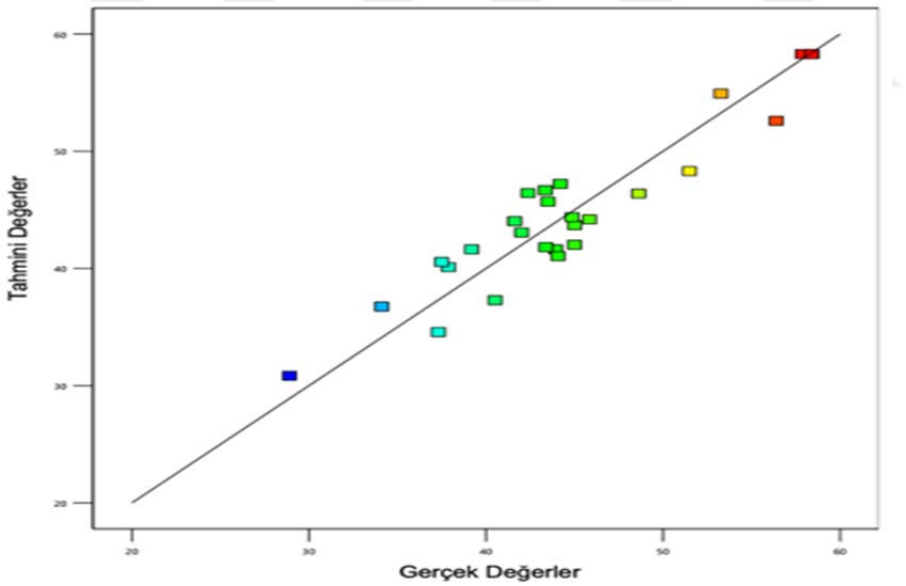
No	Katı Oranı (%)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	10	80	1200	35	39,22	56,26
2	10	40	1200	35	43,39	60,3
3	20	80	600	35	42,04	61,81
4	15	60	900	65	58,45	72,74
5	20	40	1200	95	37,91	57,84
6	15	60	900	5	37,34	58,38
7	5	60	900	65	56,43	71,16
8	15	100	900	65	41,66	70,13
9	15	20	900	65	51,53	68,19
10	20	80	1200	95	48,66	66,5
11	10	80	1200	95	37,53	58,08
12	20	80	1200	35	43,97	63,24
13	10	40	600	95	42,41	62,42
14	15	60	900	65	57,91	72,74
15	25	60	900	65	44,23	66,01
16	15	60	900	125	28,93	55,3
17	15	60	900	65	58,42	72,74
18	10	80	600	95	40,55	65,36
19	10	40	600	35	53,3	70,67
20	15	60	300	65	43,54	60,45
21	15	60	1500	65	45,03	55,06
22	20	40	600	35	45,04	63,97
23	10	40	1200	95	45,88	63,09
24	20	40	600	95	44,11	64,84
25	20	80	600	95	43,41	65,51
26	10	80	600	35	44,9	66,42
27	20	40	1200	35	34,14	58,11

Çizelge 4.25. Alunit + NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,8867; R_{adj}: 0,7544 Std. Sap: 3,65)

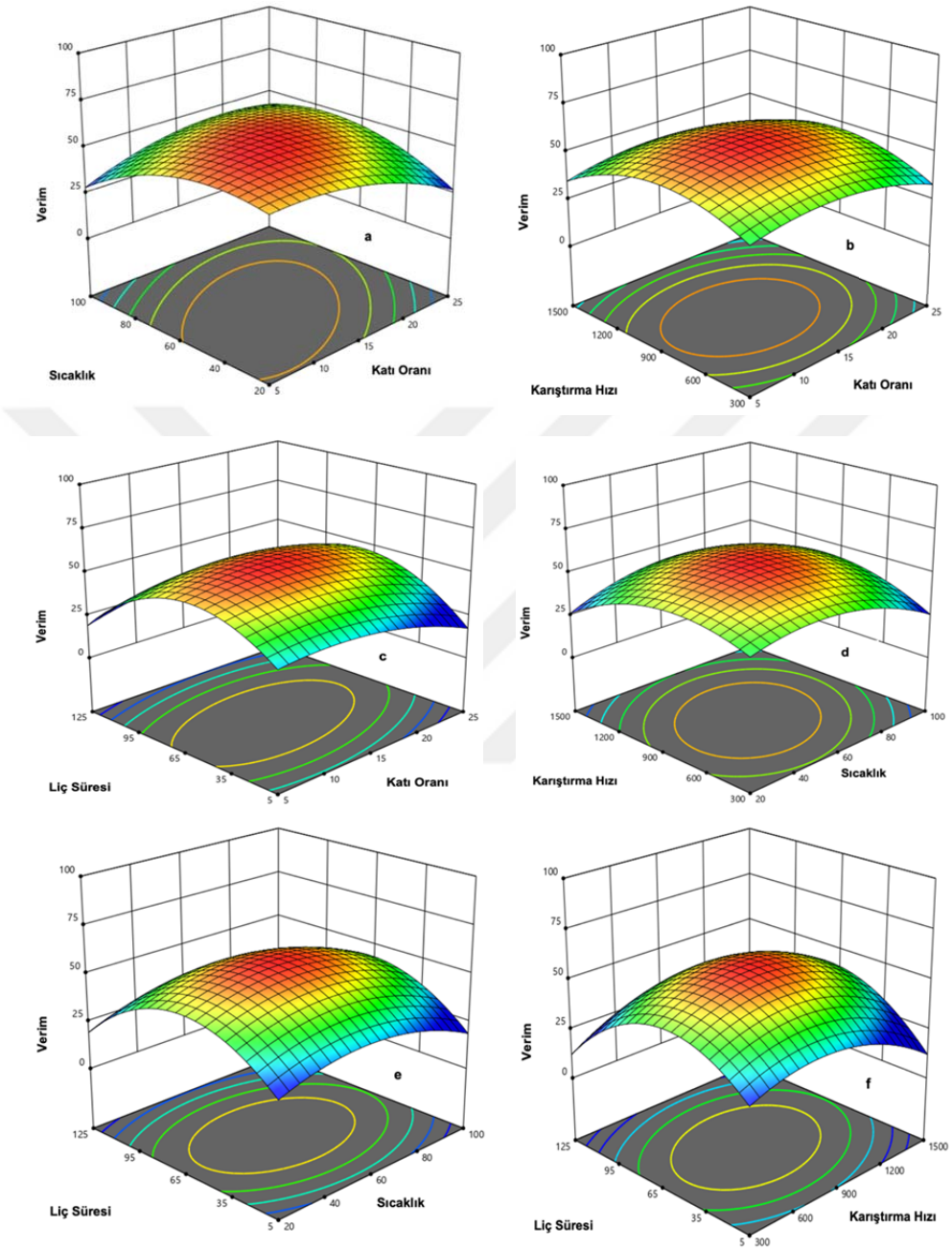
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	1253,34	14	89,52	6,71	0,0011
A	43,47	1	43,47	3,26	0,0963
B	27,39	1	27,39	2,05	0,1776
C	20,31	1	20,31	1,52	0,2410
D	20,83	1	20,83	1,56	0,2354
AB	98,31	1	98,31	7,36	0,0188
AC	1,70	1	1,70	0,1276	0,7272
AD	34,05	1	34,05	2,55	0,1363
BC	30,31	1	30,31	2,27	0,1578
BD	1,95	1	1,95	0,1458	0,7093
CD	36,18	1	36,18	2,71	0,1256
A^2	93,74	1	93,74	7,02	0,0212
B^2	195,86	1	195,86	14,67	0,0024
C^2	277,63	1	277,63	20,80	0,0007
D^2	872,45	1	872,45	65,35	0,0001
Artan	160,20	12	13,35		
Uyum Eksikliği	160,02	10	16,00	173,74	0,0057
Saf Hata	0,1842	2	0,0921		
Genel Kareler Toplamı	1413,54	26			



Şekil 4.23. Alunit+ NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



Şekil 4.24. Alunit+ NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



Şekil 4.25. Alunit + NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Sonucunda %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % K verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,9038'dir. Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,7916 ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.25'te bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir. Yapılan analiz sonucuna göre A, C, AB, C^2, D^2 ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 700^oC kavurma sonrasında su liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 10,2424'tür. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 22'de 700^oC'de alunit+NaOH karışımlarının kalsinasyon sonrası su liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 23'te ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 24'te katı oranı ve liç sıcaklığı parametrelerinin gösterildiği a grafiğinde parametreler arasında etkileşimin yüksek olduğu, optimum noktaların bazı deney şartlarında yakalandığı, b, c, d, e, f grafiklerinde ise parametreler arasında etkileşimin çok az olduğu ve bazı deneylerde optimum noktalara yaklaşıldığı görülmektedir.

$$\%K = +49{,}81468 - 0{,}592125xA - 0{,}072240xB + 0{,}048517xC + 0{,}344641xD + 0{,}014162xAxB + 0{,}000696xAxC + 0{,}005108xAxD + 0{,}000079xBxC + 0{,}001310xBxD + 0{,}000086xCxD - 0{,}043608xA^2 - 0{,}002366xB^2 - 0{,}000042xC^2 - 0{,}004474xD^2$$

Çizelge 4.26. Alunit+ NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9038; R_{adj}: 0,7916 Std. Sap:2,52)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	714,73	14	51,05	8,05	0,0004
A	5,12	1	5,12	0,8070	0,3867
B	1,41	1	1,41	0,2226	0,6455
C	97,45	1	97,45	15,37	0,0020
D	0,4538	1	0,4538	0,0716	0,7936
AB	32,09	1	32,09	5,06	0,0440
AC	17,43	1	17,43	2,75	0,1232
AD	9,39	1	9,39	1,48	0,2469
BC	3,55	1	3,55	0,5605	0,4685
BD	9,89	1	9,89	1,56	0,2354
CD	9,52	1	9,52	1,50	0,2440
A^2	25,36	1	25,36	4,00	0,0687
B^2	19,11	1	19,11	3,01	0,1081
C^2	307,68	1	307,68	48,54	0,0001
D^2	345,86	1	345,86	54,56	0,0001
Artan	76,07	12	6,34		
Uyum Eksikliği	76,07	10	7,61		
Saf Hata	0,0000	2	0,0000		
Genel Kareler Toplamı	790,80	26			

4.2.9. Alunit + NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Sonuçları

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,6112'dir. Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,3683 ile yüksek bir değer olup modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.27'de bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu ve değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre ise AC, AD ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 800 °C kavurma sonrasında su liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 6,4722'dir. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.26'da 800°C'de alunit+NaOH karışımlarının kalsinasyon sonrası su liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.27'de ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.28'de b ve c grafiklerinde parametreler arasında etkileşimin yüksek olduğu, a, d, e ve f grafiklerinde ise parametreler arasında ki etkileşimin çok az olduğu görülmektedir.

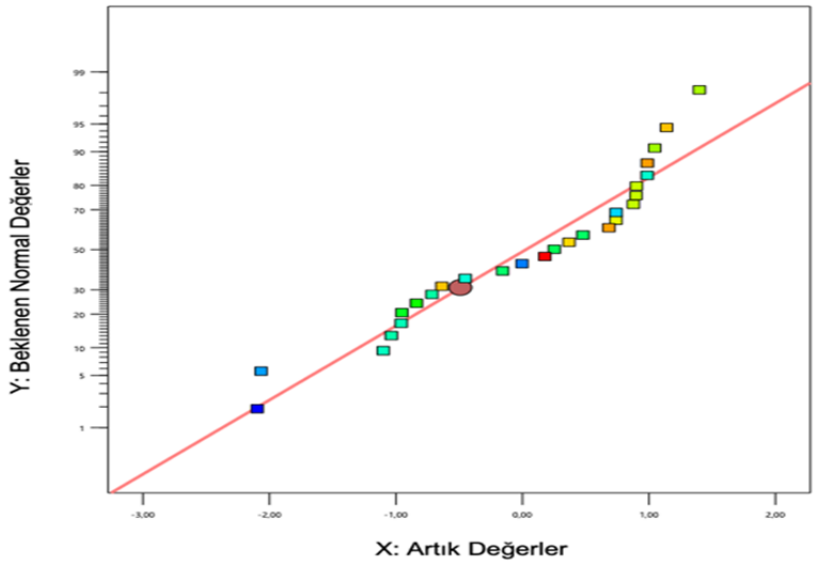
$$\%Al = + 30,45567 + 1,45227xA + 0,308651xB + 0,015267xC - 0,257854xD - 0,019986xAxB - 0,001677xAxC + 0,019709xAxD + 0,000094xBxC - 0,000814xBxD + 0,000067xCxD$$

Çizelge 4.27. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Alkali Reaktif ile Kalsinasyon İşlemi Liç Düzeneği

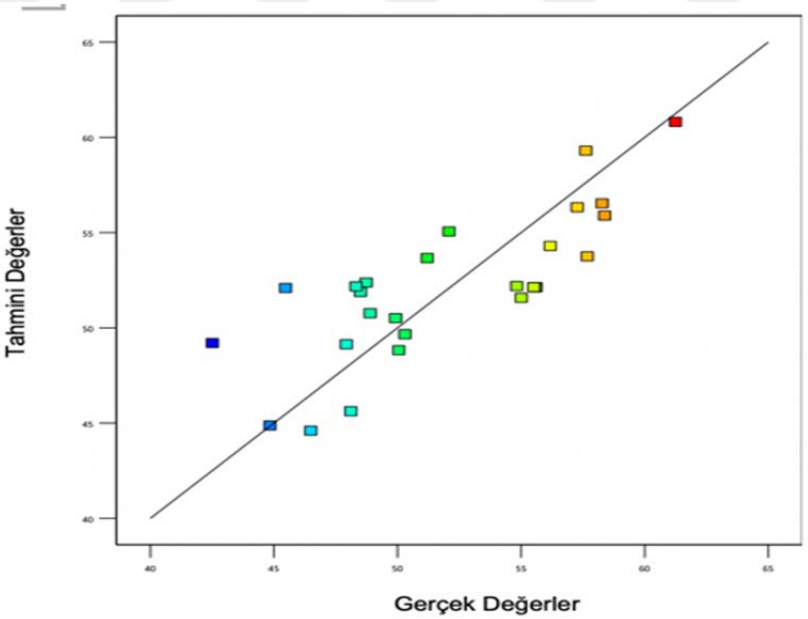
No	Katı Oranı (%)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	10	80	1200	35	57,64	71,78
2	10	40	1200	35	55,03	54,95
3	20	80	600	35	50,32	51,43
4	15	60	900	65	55,62	62,07
5	20	40	1200	95	58,4	33,46
6	15	60	900	5	42,53	51,59
7	5	60	900	65	48,52	53,77
8	15	100	900	65	57,7	53,28
9	15	20	900	65	49,94	26,62
10	20	80	1200	95	51,222	48,86
11	10	80	1200	95	58,3	37,13
12	20	80	1200	35	46,51	51,95
13	10	40	600	95	48,13	34,71
14	15	60	900	65	55,61	62,05
15	25	60	900	65	48,75	61,18
16	15	60	900	125	52,1	63,59
17	15	60	900	65	55,53	61,99
18	10	80	600	95	47,95	60,95
19	10	40	600	35	50,07	49,12
20	15	60	300	65	45,49	62,05
21	15	60	1500	65	48,34	56,77
22	20	40	600	35	54,84	35,01
23	10	40	1200	95	48,91	41,68
24	20	40	600	95	61,27	63,21
25	20	80	600	95	57,29	76,9
26	10	80	600	35	56,2	55,21
27	20	40	1200	35	44,86	53,81

Çizelge 4.28. Aluni t+ NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,6112; R_{adj}: 0,3883 Std. Sap: 3,92)

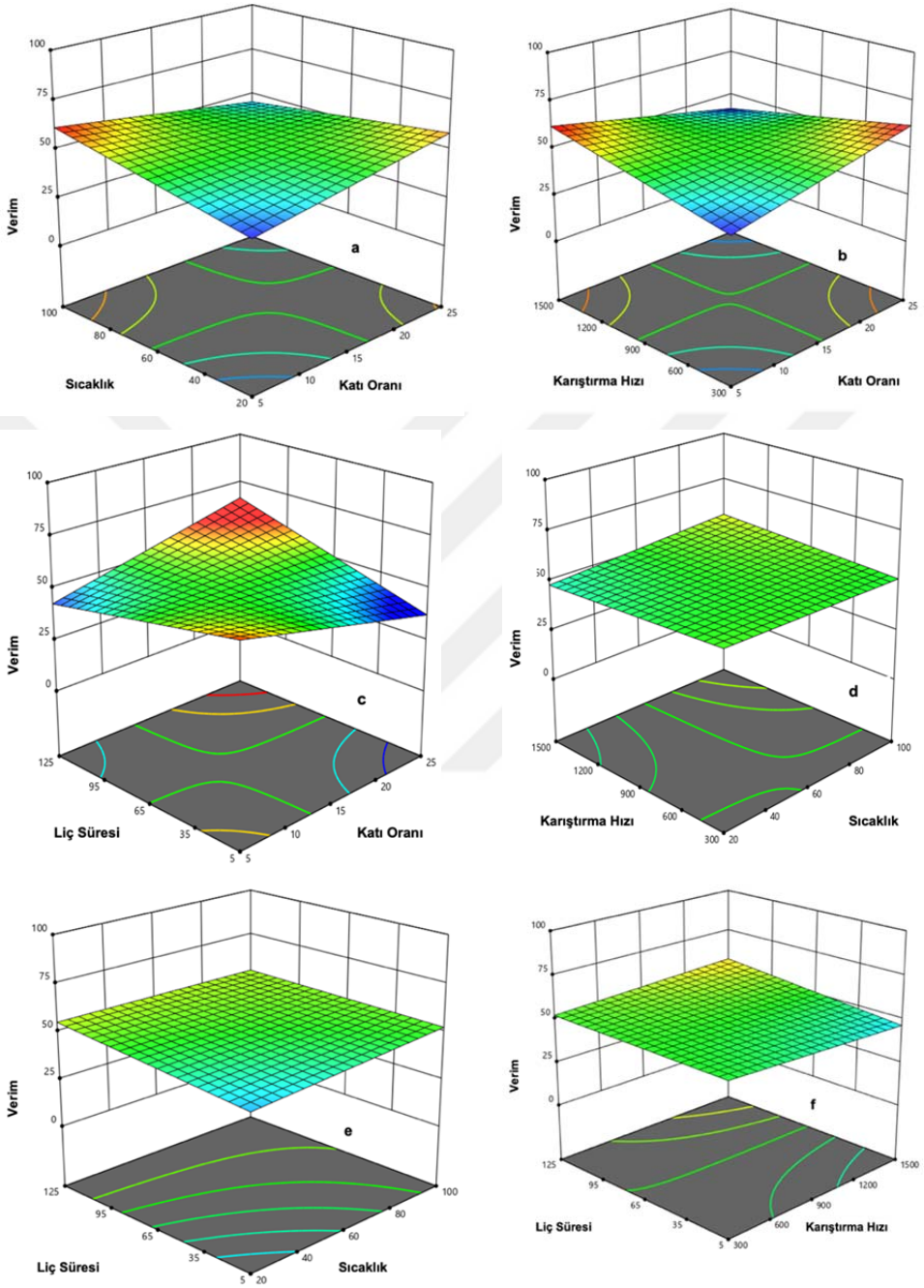
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	387,27	10	38,73	2,52	0,0484
A	0,3606	1	0,3606	0,0234	0,8803
B	15,75	1	15,75	1,02	0,3268
C	0,0105	1	0,0105	0,0007	0,9795
D	51,46	1	51,46	3,34	0,0862
AB	63,91	1	63,91	4,15	0,0585
AC	101,29	1	101,29	6,58	0,0208
AD	139,84	1	139,84	9,08	0,0082
BC	5,09	1	5,09	0,3305	0,5734
BD	3,82	1	3,82	0,2481	0,6252
CD	5,74	1	5,74	0,3728	0,5501
Artan	246,31	16	15,39		
Uyum Eksikliği	246,31	14	17,59	7230,15	0,0001
Saf Hata	0,0049	2	0,0024		
Genel Kareler Toplamı	633,58	26			



Şekil 4.26. Alunit+ NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



Şekil 4.27. Alunit+ NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



Şekil 4.28. Alunit + NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Sonucunda %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % K verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,8583'tür. Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,6931 ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.28'de bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu ve değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre B, AD, CD, B^2 ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 800^oC kavurma sonrasında su liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 10,5668'dir. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 25'te 800^oC'de alunit+NaOH karışımlarının kalsinasyon sonrası su liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 26'da ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 27'de c ve f grafiklerinde parametreler arasında etkileşim vardır. A, b, d ve e grafiklerinde etkilişim çok azdır. Ancak a, e v d grafiklerinde deney şartlarının optimum sonuçları yakaladığı görülmektedir.

$$\%K = -88{,}98153 + 1{,}37246xA + 2{,}33103xB + 0{,}117839xC + 0{,}315280xD - 0{,}000600xAxB - 0{,}001834xAxC + 0{,}036175xAxD - 0{,}000381xBxC + 0{,}001385xBxD - 0{,}000808xCxD - 0{,}061258xA^2 - 0{,}014782xB^2 - 0{,}000012xC^2 - 0{,}001670xD^2$$

Çizelge 4.29. Alunit+ NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,8583; R_{adj}: 0,6931; Std. Sap:6,68)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalama	F	Prob>F
Model	3239,83	14	231,42	5,19	0,0035
A	23,84	1	23,84	0,5350	0,4785
B	835,20	1	835,20	18,74	0,0010
C	78,77	1	78,77	1,77	0,2084
D	0,2321	1	0,2321	0,0052	0,9437
AB	0,0576	1	0,0576	0,0013	0,9719
AC	121,11	1	121,11	2,72	0,1251
AD	471,11	1	471,11	10,57	0,0069
BC	83,81	1	83,81	1,88	0,1953
BD	11,06	1	11,06	0,2481	0,6274
CD	846,23	1	846,23	18,99	0,0009
A^2	50,03	1	50,03	1,12	0,3102
B^2	745,82	1	745,82	16,74	0,0015
C^2	23,42	1	23,42	0,5255	0,4824
D^2	48,17	1	48,17	1,08	0,3189
Artan	534,70	12	44,56		
Uyum Eksikliği	534,69	10	53,47	3084768	0,0001
Saf Hata	0,0035	2	0,0017		
Genel Kareler Toplamı	3774,52	26			

4.2.10. Alunit+ KOH Karışımının 600^{o}C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Sonuçları

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,9209'dur. Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,8287 ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.30'da bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre BC, BD, CD, A^2, C^2, D^2 ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 600^{o}C kavurma sonrasında su liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 13,5479'dur. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Kullanılan modelin yeterliliğinin tespit edilebilmesi için normal olasılık değerleri ile artıkların oluşturduğu grafik çizilmiştir. Şekil 4.29'da 800^{o}C'de alunit+NaOH karışımlarının kalsinasyon sonrası su liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.30'da ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.31'de d, e ve f grafiklerinde parametreler arası etkileşimi yüksektir. a, b ve c grafiklerinde ise etkileşimin çok az olduğu görülmektedir.

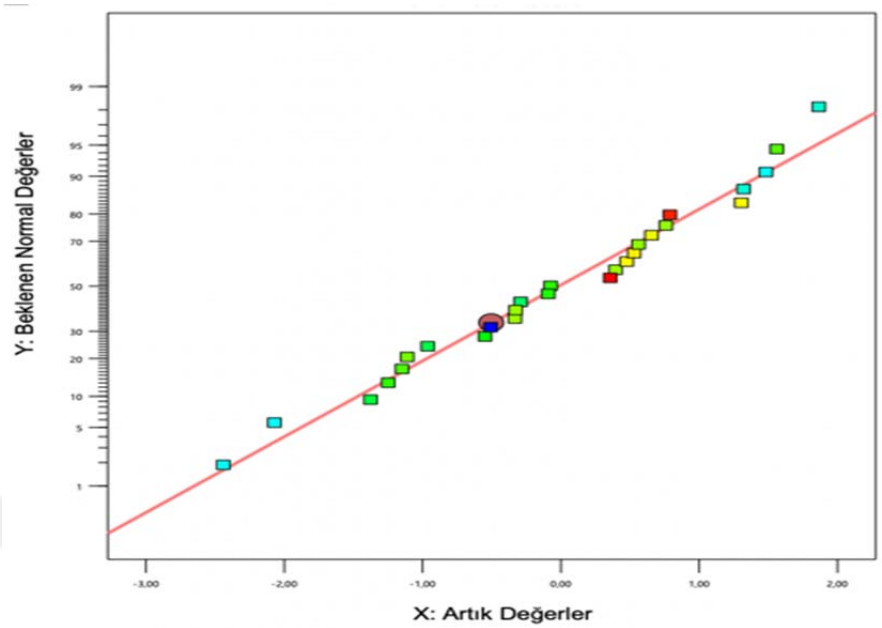
$$\%Al = + 35,92724 - 1,25009xA + 0,269585xB + 0,073310xC - 0,133122xD - 0,001893xAxB + 0,000456xAxC - 0,004795xAxD - 0,000315xBxC + 0,002378xBxD + 0,000312xCxD + 0,066970xA^2 - 0,001273xB^2 - 0,000040xC^2 - 0,001565xD^2$$

Çizelge 4.30. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Alkali Reaktif ile Kalsinasyon İşlemi Liç Düzeneği

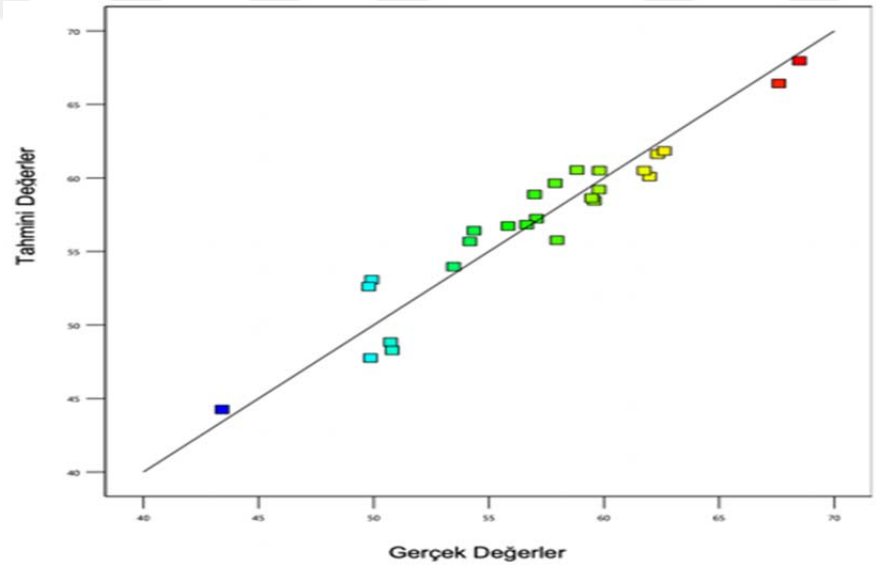
No	Katı Oranı (%)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	10	80	1200	35	50,76	87,71
2	10	40	1200	35	55,86	89,47
3	20	80	600	35	58,85	84,04
4	15	60	900	65	61,77	87,3
5	20	40	1200	95	59,49	83,94
6	15	60	900	5	53,49	86,06
7	5	60	900	65	68,51	90,48
8	15	100	900	65	56,66	88,02
9	15	20	900	65	62,001	88,36
10	20	80	1200	95	54,201	84,42
11	10	80	1200	95	57,903	89,04
12	20	80	1200	35	49,88	84,48
13	10	40	600	95	49,94	89,13
14	15	60	900	65	59,82	87,3
15	25	60	900	65	67,62	80,73
16	15	60	900	125	57,98	86,64
17	15	60	900	65	59,83	87,3
18	10	80	600	95	59,607	91,79
19	10	40	600	35	59,81	90,06
20	15	60	300	65	50,83	89,91
21	15	60	1500	65	43,44	88,15
22	20	40	600	35	62,35	84,207
23	10	40	1200	95	62,64	89,607
24	20	40	600	95	49,81	84,07
25	20	80	600	95	57,1	84,44
26	10	80	600	35	57,01	90,13
27	20	40	1200	35	54,38	85,38

Çizelge 4.31. Alunit+ KOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9202; R_{adj}: 0,8287 Std. Sap:2,35)

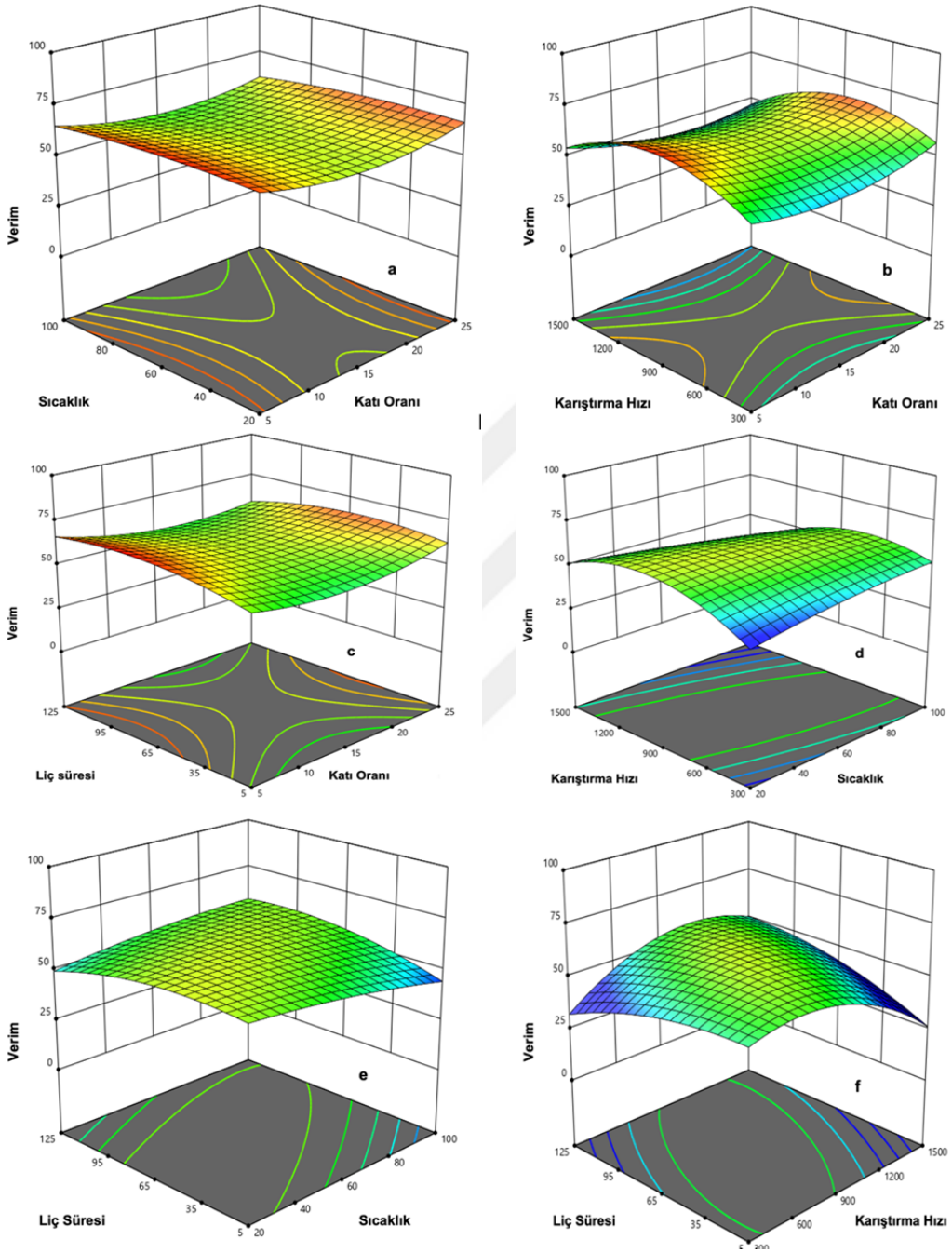
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	770,66	14	55,05	9,98	0,0001
A	3,56	1	3,56	0,6464	0,4370
B	16,09	1	16,09	2,92	0,1133
C	24,29	1	24,29	4,40	0,0577
D	4,83	1	4,83	0,8766	0,3676
AB	0,5734	1	0,5734	0,1040	0,7526
AC	7,50	1	7,50	1,36	0,2662
AD	8,28	1	8,28	1,50	0,2440
BC	57,32	1	57,32	10,39	0,0073
BD	32,58	1	32,58	5,91	0,0317
CD	126,10	1	126,10	22,87	0,0004
A^2	59,80	1	59,80	10,84	0,0064
B^2	5,53	1	5,53	1,00	0,3362
C^2	270,10	1	270,10	48,98	0,0001
D^2	42,31	1	42,31	7,67	0,0170
Artan	66,17	12	5,51		
Uyum Eksikliği	63,65	10	6,36	5,05	0,1766
Saf Hata	2,52	2	1,26		
Genel Kareler Toplamı	836,83	26			



Şekil 4.29. Alunit+ KOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



Şekil 4.30. Alunit+ KOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



Şekil 4.31 Alunit+ KOH Karışımının 600^{o}C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Sonucunda %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % K verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,9831'dir. Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,9635 ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.31'de bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu ve değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre ise A, C, AC, BC, BD, A^2, C^2, D^2 ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 600^oC kavurma sonrasında su liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 29,391'dir. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 28'de 800^oC'de alunit+KOH karışımlarının kalsinasyon sonrası su liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 29'da ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 30'da b, d ve e grafiklerinde parametreler arasında etkileşimin yüksek olduğu, a, c ve f grafiklerinde ise parametreler arasındaki etkileşimin çok az olduğu görülmektedir.

$$\%K = + 95{,}91121 - 0{,}080562xA - 0{,}032354xB - 0{,}008875xC + 0{,}036701xD - 0{,}000388xAxB + 0{,}000281xAxC - 0{,}001431xAxD - 0{,}000059xBxC + 0{,}000594xBxD - 7{,}12500E\text{-}06xCxD - 0{,}018944xA^2 + 0{,}000432xB^2 + 4{,}25162E\text{-}06xC^2 - 0{,}000319xD^2$$

Çizelge 4.32. Alunit + KOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9831; R_{adj}: 0,9635 Std. Sap:0,51)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	182,78	14	13,06	49,99	0,0001
A	157,39	1	157,39	602,66	0,0001
B	0,0102	1	0,0102	0,0389	0,8469
C	2,24	1	2,24	8,60	0,0126
D	0,1873	1	0,1873	0,7171	0,4137
AB	0,0240	1	0,0240	0,0920	0,7669
AC	2,84	1	2,84	10,89	0,0063
AD	0,7370	1	0,7370	2,82	0,1188
BC	2,02	1	2,02	7,72	0,0167
BD	2,03	1	2,03	7,78	0,0164
CD	0,0658	1	0,0658	0,2519	0,6248
A^2	4,79	1	4,79	18,32	0,0011
B^2	0,6359	1	0,6359	2,43	0,1446
C^2	3,12	1	3,12	11,96	0,0047
D^2	1,76	1	1,76	6,75	0,0233
Artan	3,13	12	0,2612		
Uyum Eksikliği	3,13	10	0,3134		
Saf Hata	0,0000	2	0,0000		
Genel Kareler Toplamı	185,92	26			

4.2.11. Alunit+ KOH Karışımının 700^{o}C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Sonuçları

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre, lineer model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 değeri 0,8225'tir.Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} değeri ise 0,7902 ile modelin uyumunun yüksek olduğunu göstermektedir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.33'te bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir. Yapılan analiz sonucuna göre A ve C ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 700^{o}C kavurma sonrasında su liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 15,7669'dur. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.33'te 700^{o}C'de alunit+KOH karışımlarının kalsinasyonlarının su liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.34'te ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil. 4.35'te katı oranı ve liç sıcaklığı parametreleri arasında ters orantılı bir ilişki olduğu gösterilmektedir.

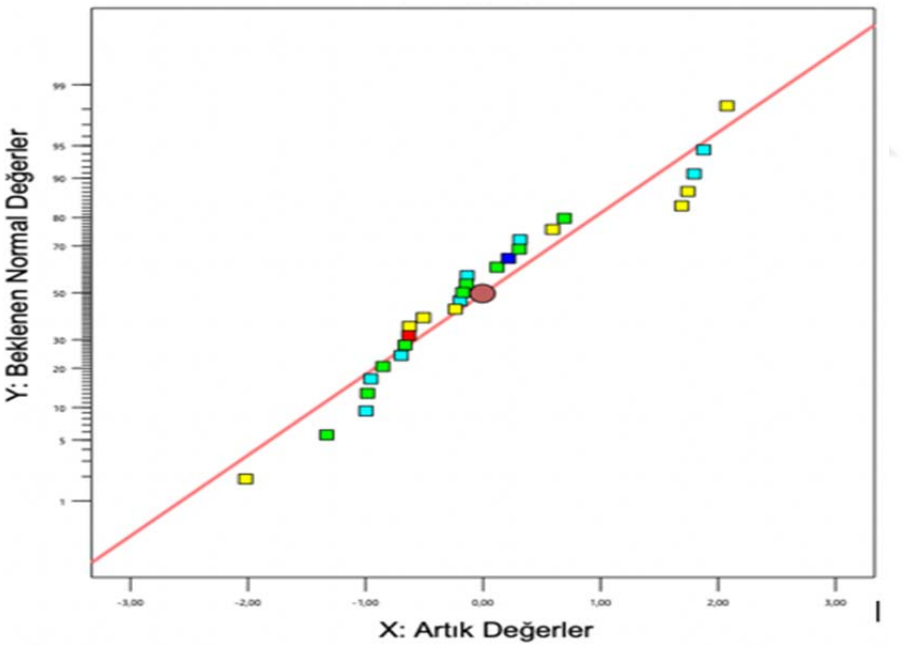
%Al = +56,96703-0,323117xA-0,008992xB-0,003740xC+0,013353xD

Çizelge 4.33. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Alkali Reaktif ile Kalsinasyon İşlemi Liç Düzeneği

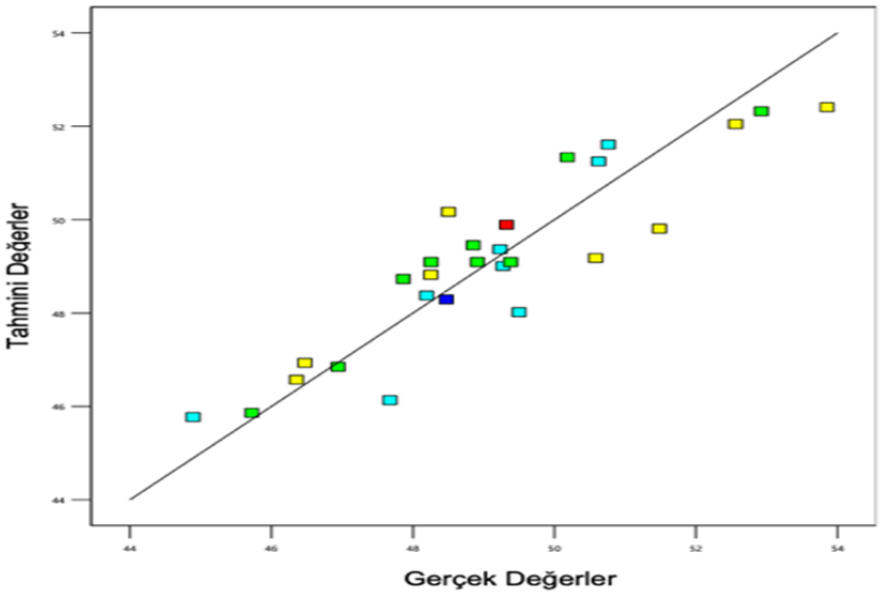
No	Katı Oranı (%)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	10	80	1200	35	49,28	89,61
2	10	40	1200	35	49,24	89,59
3	20	80	600	35	49,506	85,63
4	15	60	900	65	48,265	88,27
5	20	40	1200	95	46,48	83,46
6	15	60	900	5	48,48	90,35
7	5	60	900	65	52,93	90,41
8	15	100	900	65	47,869	89,45
9	15	20	900	65	48,86	87,43
10	20	80	1200	95	46,36	84,97
11	10	80	1200	95	51,49	91,02
12	20	80	1200	35	44,9	86,708
13	10	40	600	95	53,86	90,33
14	15	60	900	65	48,92	88,108
15	25	60	900	65	45,73	86,02
16	15	60	900	125	49,33	85,408
17	15	60	900	65	49,39	88,11
18	10	80	600	95	52,57	91,97
19	10	40	600	35	50,77	88,77
20	15	60	300	65	50,19	87,32
21	15	60	1500	65	46,95	87,02
22	20	40	600	35	48,2	86,45
23	10	40	1200	95	48,51	88,65
24	20	40	600	95	50,59	87,86
25	20	80	600	95	48,26	84,06
26	10	80	600	35	50,63	88,51
27	20	40	1200	35	47,68	84,51

Çizelge 4.34. Alunit + KOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,8225; R_{adj}: 0,7902 Std. Sap:0,9780)

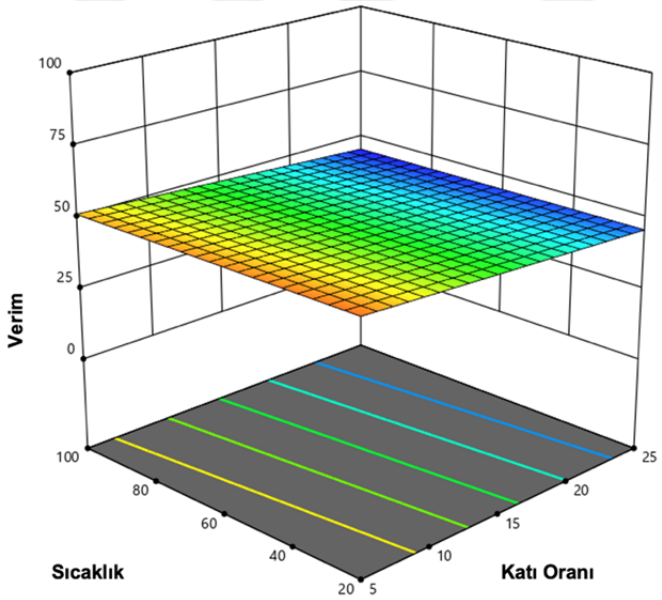
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	770,66	14	55,05	9,98	0,0001
A	3,56	1	3,56	0,6464	0,4370
B	16,09	1	16,09	2,92	0,1133
C	24,29	1	24,29	4,40	0,0577
D	4,83	1	4,83	0,8766	0,3676
Artan	66,17	12	5,51		
Uyum Eksikliği	63,65	10	6,36	5,05	0,1766
Saf Hata	2,52	2	1,26		
Genel Kareler Toplamı	836,83	26			



Şekil 4.32. Alunit+ KOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



Şekil 4.33. Alunit + KOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



Şekil 4.34. Alunit + KOH Karışımının 700°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Sonucunda %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre lineer model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 değeri 0,6592'dir. Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} değeri ise 0,5973 ile modelin uyumunun yüksek olduğunu göstermektedir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.34'te bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir. Yapılan analiz sonucuna göre A olarak belirtilen parametrenin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 700^{o}C kavurma sonrasında su liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 11,9647'dir. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 31'de 700^{o}C'de alunit+KOH karışımlarının kalsinasyon sonrası su liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 32'de ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 33'te katı oranı ve liç sıcaklığı parametreleri arasında etkileşimin yüksek olduğu, liç sıcaklığı arttıkça ve katı oranı azaldıkça verimin yükseldiği grafikten görülmektedir.

%K = +93,73362-0,363183xA+0,014371xB-0,000786xC-0,010197

Çizelge 4.35. Alunit+ KOH Karışımının 700°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,6592; R_{adj}: 0,5973Std. Sap: 1,41)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	84,71	4	21,18	10,64	0,0001
A	79,14	1	79,14	39,76	0,0001
B	1,98	1	1,98	0,9962	0,3291
C	1,34	1	1,34	0,6712	0,4214
D	2,25	1	2,25	1,13	0,2996
Artan	43,79	22	1,99		
Uyum Eksikliği	43,77	20	2,19	253,25	0,0039
Saf Hata	0,0173	2	0,0086		
Genel Kareler Toplamı	128,49	26			

4.2.12. Alunit + KOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Sonuçları

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre lineer model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,8107'tir.Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,7763 modelin uyumunun yüksek olduğunu göstermektedir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.36'da bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre B, C, D belirtilen parametrelerin de modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 800°C kavurma sonrasında su liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman

doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 16,095'tir. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.35'te 800^{o}C'de alunit+KOH karışımlarının kalsinasyon sonrası su liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.36'da ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.37'de katı oranı ve liç sıcaklığı parametreleri arasındaki doğru orantılı bir etkileşim olduğu görülmektedir.

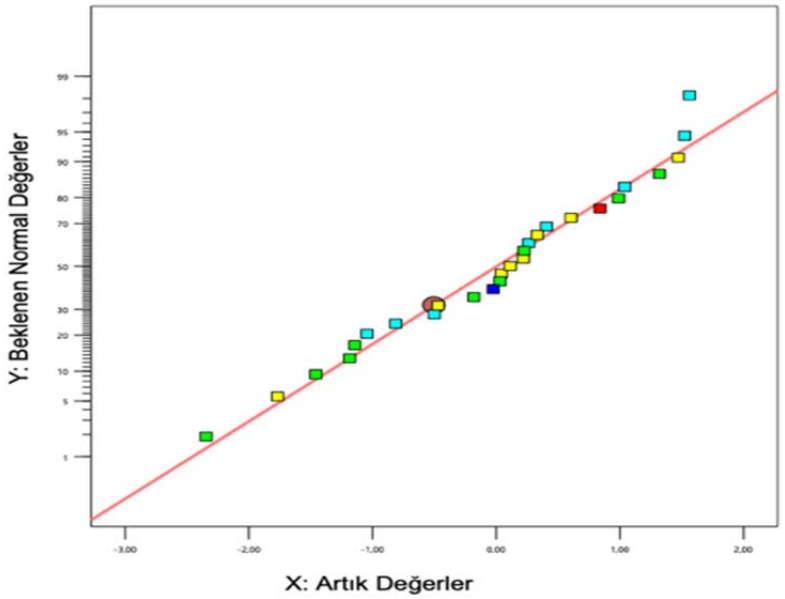
%Al = +67,62385-0,119900xA-0,165342xB-0,004282xC-0,039100xD

Çizelge 4.36. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Alkali Reaktif ile Kalsinasyon İşlemi Liç Düzeneği

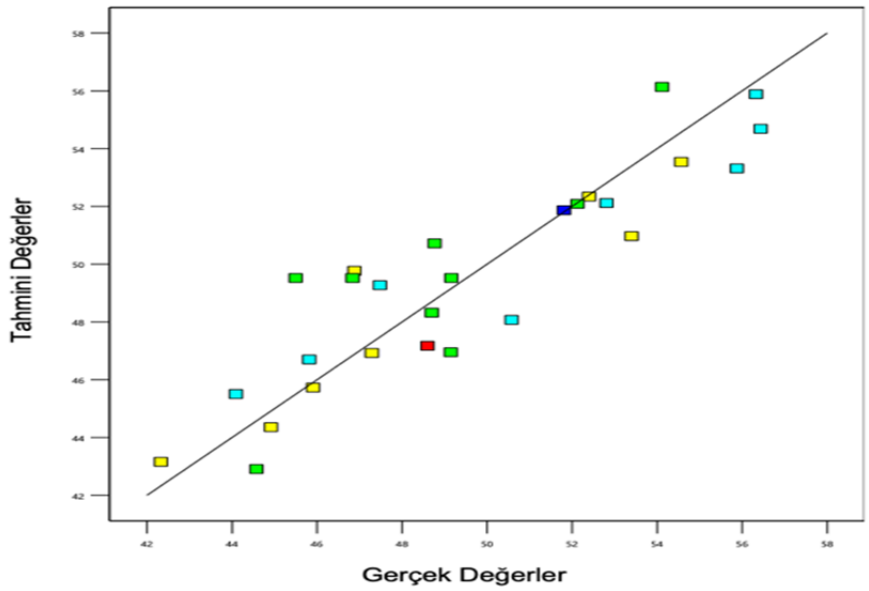
No	Katı Oranı (%)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	10	80	1200	35	45,83	91,62
2	10	40	1200	35	55,89	93,22
3	20	80	600	35	50,59	90,98
4	15	60	900	65	46,85	86,19
5	20	40	1200	95	46,89	89,62
6	15	60	900	5	51,82	97,07
7	5	60	900	65	48,78	93,8
8	15	100	900	65	44,59	87,64
9	15	20	900	65	54,13	87,16
10	20	80	1200	95	42,34	86,83
11	10	80	1200	95	44,93	93,18
12	20	80	1200	35	44,104	91,26
13	10	40	600	95	54,58	92,77
14	15	60	900	65	49,17	86
15	25	60	900	65	48,71	93,03
16	15	60	900	125	48,61	92,12
17	15	60	900	65	45,51	85,213
18	10	80	600	95	47,302	94,12
19	10	40	600	35	56,34	92,93
20	15	60	300	65	52,14	86,12
21	15	60	1500	65	49,16	86,98
22	20	40	600	35	56,45	92,5
23	10	40	1200	95	53,41	92,37
24	20	40	600	95	52,41	86,48
25	20	80	600	95	45,92	89,808
26	10	80	600	35	47,49	92,84
27	20	40	1200	35	52,82	91,4

Çizelge 4.37. Alunit+ KOH Karışımının 800°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,8107; R_{adj}: 0,7763 Std. Sap:1,91)

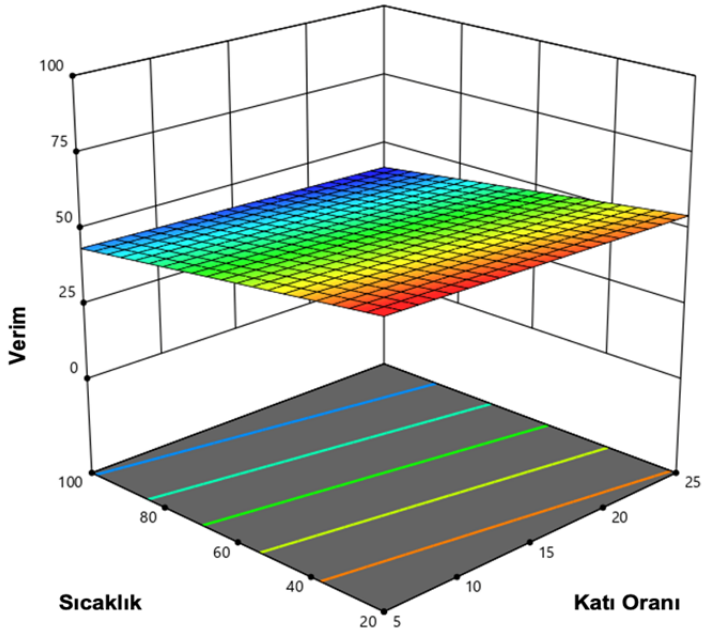
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalama	F Değeri	Prob>F
Model	343,69	4	85,92	23,56	343,69
A	8,63	1	8,63	2,37	8,63
B	262,44	1	262,44	71,96	262,44
C	39,60	1	39,60	10,86	39,60
D	33,02	1	33,02	9,05	33,02
Artan	80,24	22	3,65		80,24
Uyum Eksikliği	73,38	20	3,67	1,07	73,38
Saf Hata	6,86	2	3,43		6,86
Genel Kareler Toplamı	423,93	26			423,93



Şekil 4.35. Alunit+ KOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



Şekil 4.36. Alunit+ KOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %Al için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



Şekil 4.37. Alunit + KOH Karışımının 800°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Sonucunda %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % K verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,9090'dır. Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,8029 ile modelin uyumunun yüksek olduğu göstermektedir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.37'de bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir. Yapılan analiz sonucuna göre A, D, AD, A^2, D^2 belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre 800^oC kavurma sonrasında su liçinde katı oranı, derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 10,5486'dır. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 34'te 800^oC'de alunit+KOH karışımlarının kalsinasyonlarının su liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 35'te ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 36'te c grafiğinde katı oranı ve liç süresi parametreleri arasında optimum çalışma koşulları sağlanarak etkileşim yüksektir. optimum koşullar sağlanmasına rağmen a, b, d, e ve f grafiklerinde parametreler arasında etkileşim çok azdır.

$$\%K = +121,14672 - 2,26278xA - 0,125696xB - 0,003871xC - 0,314756xD - 0,000995xAxB + 0,000067xAxC - 0,006347xAx - 0,000071xBxC + 0,000630xBxD + 3,97222E\text{-}06xCxD + 0,082010xA^2 + 0,001366xB^2 + 3,71111E\text{-}06xC^2 + 0,002606xD^2$$

Çizelge 4.38. Alunit+ KOH Karışımının 800°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,6592; R_{adj}: 0,5973Std. Sap: 1,41)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	242,02	14	17,29	8,56	0,0003
A	27,55	1	27,55	13,65	0,0031
B	0,0040	1	0,0040	0,0020	0,9654
C	0,0608	1	0,0608	0,0301	0,8651
D	19,21	1	19,21	9,52	0,0094
AB	0,1584	1	0,1584	0,0785	0,7841
AC	0,1624	1	0,1624	0,0805	0,7815
AD	14,50	1	14,50	7,18	0,0200
BC	2,88	1	2,88	1,43	0,2554
BD	2,29	1	2,29	1,13	0,3082
CD	0,0204	1	0,0204	0,0101	0,9215
A^2	89,68	1	89,68	44,43	0,0001
B^2	6,37	1	6,37	3,16	0,1010
C^2	2,38	1	2,38	1,18	0,2989
D^2	117,34	1	117,34	58,13	0,0001
Artan	24,22	12	2,02		
Uyum Eksikliği	23,68	10	2,37	8,83	0,1060
Saf Hata	0,5367	2	0,2683		
Genel Kareler	266,24	26			

4.2.13. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH liçi Deney Sonuçları

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre Lineer model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,9613'tür.Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,9263 ile modelin uyumunun yüksek olduğu gösterilmektedir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.39'da bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre C, E, AB, AC, AD, AE, BC, BD, CD, DE ile belirtilen parametrelerin ise modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre karıştırmalı değirmen sonrasında NaOH liçinde derişim ve karıştırma hızı, doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 24,6319'dur. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.38'de karıştırmalı değirmen sonrası NaOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.39'da ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.40'ta e ve f grafiklerinde parametreler arasında etkileşimin çok az olduğu, a, b, c, d, g, h, ı ve i grafiklerinde ise parametreler arasında etkileşimin yüksek olduğu görülmektedir.

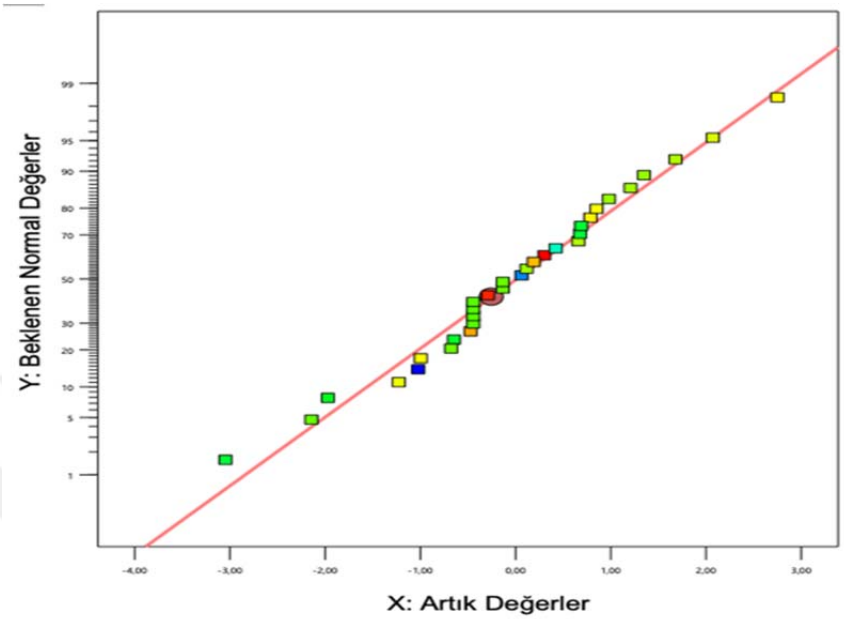
%Al =-22,63423-0,781244xA+17,30483xB+0,524358xC+1,02434xD
+0,055353xE+0,247708xAxB+0,011026xAxC+0,012465xAxD-
0,001347xAxE-0,174951xBxC-0,144048xBxD-0,000193xBxE-
0,008253xCxD+0,000027xCxE-0,000397xDxE

Çizelge 4.39. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları

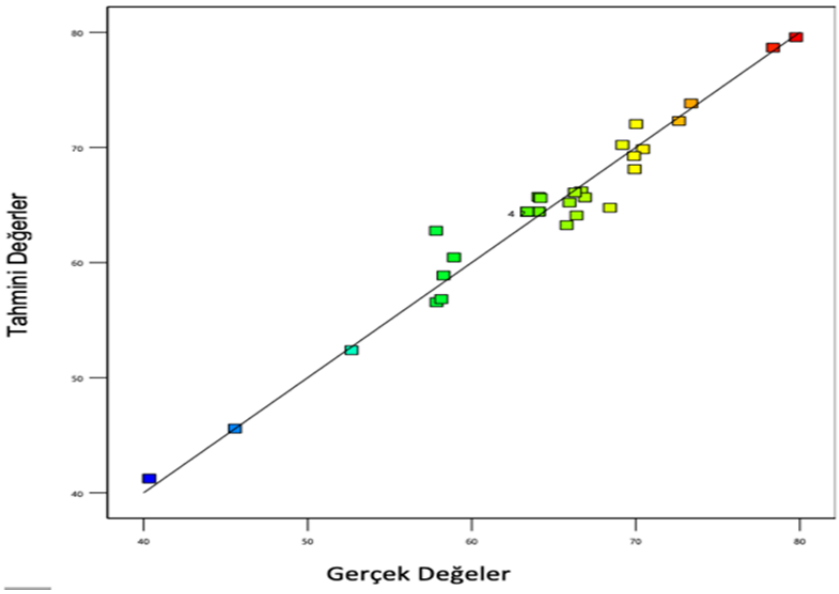
No	Katı Oranı (%)	NaOH (M)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	10	3	80	600	95	40,38	76,62
2	20	1	80	600	95	65,99	56,53
3	10	1	80	600	35	69,93	58,56
4	10	1	40	600	95	58,32	45,29
5	15	2	60	1500	65	70,05	62,08
6	10	1	40	1200	35	66,71	52,69
7	10	3	40	1200	95	69,22	49,19
8	15	4	60	900	65	66,31	88,23
9	15	2	60	900	65	63,42	80,39
10	10	3	80	1200	35	79,81	93,69
11	20	1	40	600	35	45,6	40,34
12	15	2	60	900	65	63,42	80,39
13	15	2	100	900	65	64,23	55,69
14	20	1	40	1200	95	70,47	49,22
15	20	3	40	1200	35	73,406	41,9
16	10	1	80	1200	95	66,93	80,59
17	15	2	60	900	65	63,42	80,39
18	15	2	60	300	65	58,18	74,43
19	20	3	80	1200	95	52,71	66,09
20	15	2	20	900	65	65,82	43,27
21	15	2	60	900	5	72,67	82,39
22	15	2	60	900	125	57,89	76,45
23	15	2	60	900	65	63,42	80,39
24	10	3	40	600	35	64,11	69,39
25	20	3	80	600	35	78,41	81,71
26	15	2	60	900	65	64,11	80,39
27	15	2	60	900	65	64,11	80,39
28	25	2	60	900	65	66,42	73,81
29	20	1	80	1200	35	69,96	55,59
30	5	2	60	900	65	68,46	69,39
31	15	0	60	900	65	57,86	41,73
32	20	3	40	600	95	58,95	56,32

Çizelge 4.40. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9619; R_{adj}: 0,9263 Std. Sap:2,20)

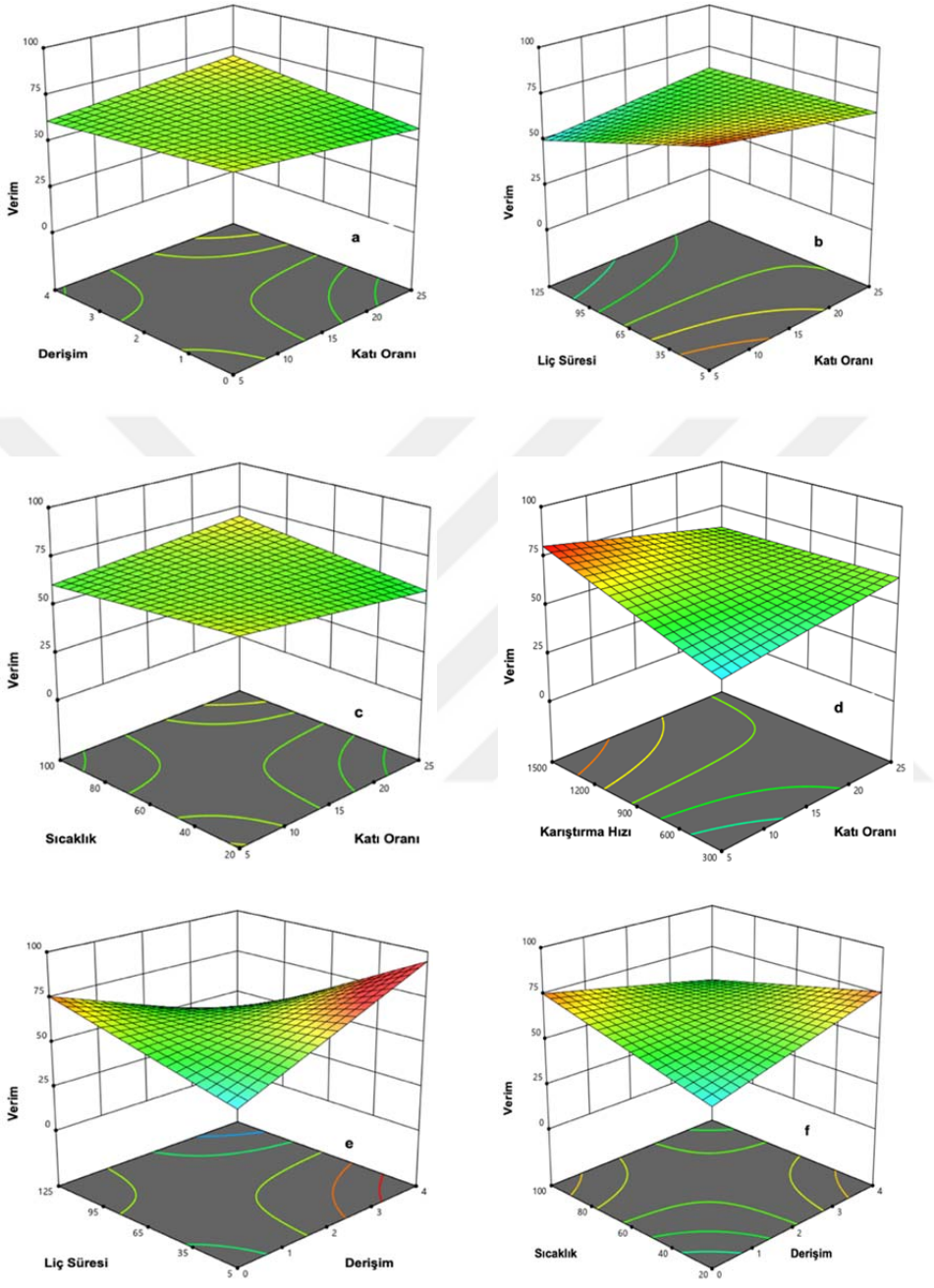
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	1961,09	15	130,74	26,97	0,0001
A	0,6678	1	0,6678	0,1377	0,7154
B	16,63	1	16,63	3,43	0,0826
C	372,22	1	372,22	76,77	0,0001
D	8,34	1	8,34	1,72	0,2083
E	347,13	1	347,13	71,60	0,0001
AB	24,54	1	24,54	5,06	0,0389
AC	43,77	1	43,77	9,03	0,0084
AD	24,86	1	24,86	5,13	0,0378
AE	65,30	1	65,30	13,47	0,0021
BC	440,75	1	440,75	90,91	0,0001
BD	132,80	1	132,80	27,39	0,0001
BE	0,0534	1	0,0534	0,0110	0,9177
CD	392,28	1	392,28	80,91	0,0001
CE	0,9238	1	0,9238	0,1905	0,6683
DE	90,80	1	90,80	18,73	0,0005
A^2	77,57	16	4,85		
B^2	76,94	11	6,99	55,09	0,0002
C^2	0,6348	5	0,1270		
D^2	2038,66	31			
E^2	1961,09	15	130,74	26,97	0,0001
Artan	0,6678	1	0,6678	0,1377	0,7154
Uyum Eksikliği	16,63	1	16,63	3,43	0,0826
Saf Hata	372,22	1	372,22	76,77	0,0001
Genel Kareler Toplamı	8,34	1	8,34	1,72	0,2083



Şekil 4.38. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH Liçi CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği

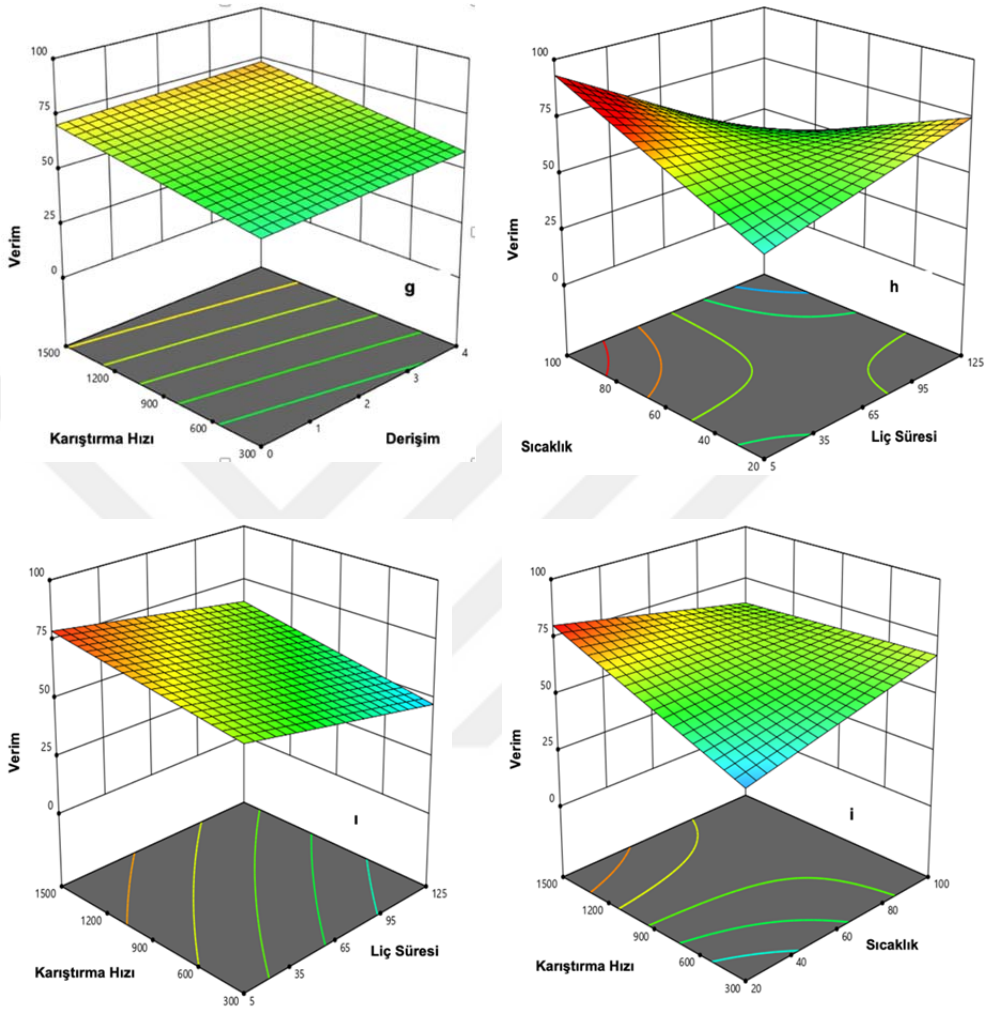


Şekil 4.39. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH Liçi CCD Modelinde %Al için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



Şekil 4.40. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH Liçi %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

Şekil 4.40'ın devamı



CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % K verimi açısından ANOVA değerlerine göre, lineer model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,9043'tür.Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,7303 ile modelin uyumunun yüksek olduğunu göstermektedir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelge 4.40'ta bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre B, D, B^2, D^2, E^2 ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre karıştırmalı değirmen sonrasında NaOH liçinde derişim ve karıştırma hızı doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 8,9051'dir. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 36'de karıştırmalı değirmen sonrası NaOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 37'te ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 38'de a, b, c, d, e, f, g, h, ı ve i grafiklerinde parametreler arasında çok az etkileşim görülmektedir. Bazı deney sonuçlarında optimum şartlar yakalanmıştır.

$$\%K = -125{,}23741 + 4{,}53119xA + 41{,}18356xB + 0{,}061946xC + 2{,}46224xD + 0{,}093503xE - 0{,}092750xAxB + 0{,}013025xAxC - 0{,}012975xAxD - 0{,}002017xAxE - 0{,}131083xBxC + 0{,}117437xBxD - 0{,}014696xBxE + 0{,}000565xCxD + 0{,}000114xCxE + 0{,}000426xDxE - 0{,}105927xA^2 - 4{,}30318xB^2 - 0{,}000770xC^2 - 0{,}020445xD^2 + 0{,}000039xE^2$$

Çizelge 4.41. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9043; R_{adj}: 0,7303 Std. Sap:8,13)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	6862,17	20	343,11	5,20	0,0037
A	201,14	1	201,14	3,05	0,1087
B	1489,95	1	1489,95	22,57	0,0006
C	27,95	1	27,95	0,4233	0,5286
D	1502,27	1	1502,27	22,75	0,0006
E	17,51	1	17,51	0,2652	0,6168
AB	3,44	1	3,44	0,0521	0,8236
AC	61,07	1	61,07	0,9250	0,3568
AD	26,94	1	26,94	0,4080	0,5361
AE	146,41	1	146,41	2,22	0,1646
BC	247,43	1	247,43	3,75	0,0790
BD	88,27	1	88,27	1,34	0,2721
BE	310,99	1	310,99	4,71	0,0527
CD	1,84	1	1,84	0,0278	0,8706
CE	16,93	1	16,93	0,2565	0,6226
DE	104,45	1	104,45	1,58	0,2345
A^2	205,71	1	205,71	3,12	0,1052
B^2	543,18	1	543,18	8,23	0,0153
C^2	14,09	1	14,09	0,2135	0,6531
D^2	1961,89	1	1961,89	29,71	0,0002
E^2	356,14	1	356,14	5,39	0,0404
Artan	726,26	11	66,02		
Uyum Eksikliği	726,26	6	121,04		
Saf Hata	0,0000	5	0,0000		
Genel Kareler Toplamı	7588,44	31			

4.2.14. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçi Deney Sonuçları

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,8831'dir.Modeldeki değişim ölçüm miktarını, düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,6707 ile modelin uyumunun yüksek olduğunu göstermektedir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede 4.42 bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre A, E, AB, AD, AE, A^2, $D^{2.}$ ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre karıştırmalı değirmen sonrasında KOH liçinde derişim ve karıştırma hızı doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 8,6798'dir. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.41'de karıştırmalı değirmen sonrası NaOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.42'de ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.43'te a, b ve d grafiklerinde parametreler arasında etkileşimin yüksek olduğu, c, e, f, g, h, ı, i grafiklerinde etkileşimin çok az olduğu, aynı zamanda da e, f ve g grafiklerinde bazı deney sonuçlarında optimum sonuçların sağlandığı görülmektedir.

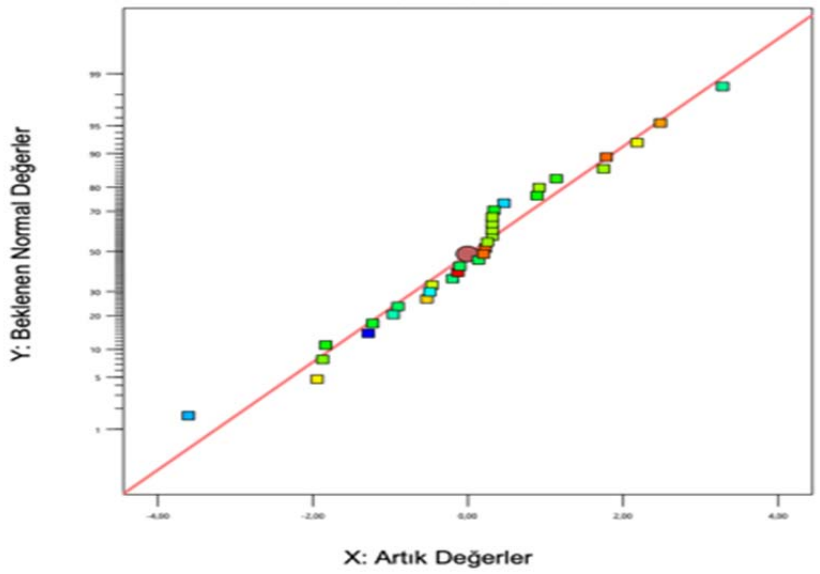
$$\%Al = +109{,}326 - 5{,}84787xA - 1{,}994xB + 0{,}1630xC - 0{,}1357xD - 0{,}0027xE + 0{,}5159xAxB + 0{,}00724xAxC + 0{,}0475xAxD - 0{,}00184xAxE - 0{,}02018xBxC - 0{,}0210xBxD + 0{,}0032xBxE - 0{,}001939xCxD + 0{,}000111xCxE + 0{,}000323xDxE + 0{,}090083xA^2 - 1{,}13668xB^2 - 0{,}001745xC^2 - 0{,}005372xD^2 + 6{,}02298E\text{-}06xE^2$$

Çizelge 4.42 Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçinde Beş Faktörlü CCD'de Yapılan Deneysel Dizayn ve Elde Edilen Sonuçları

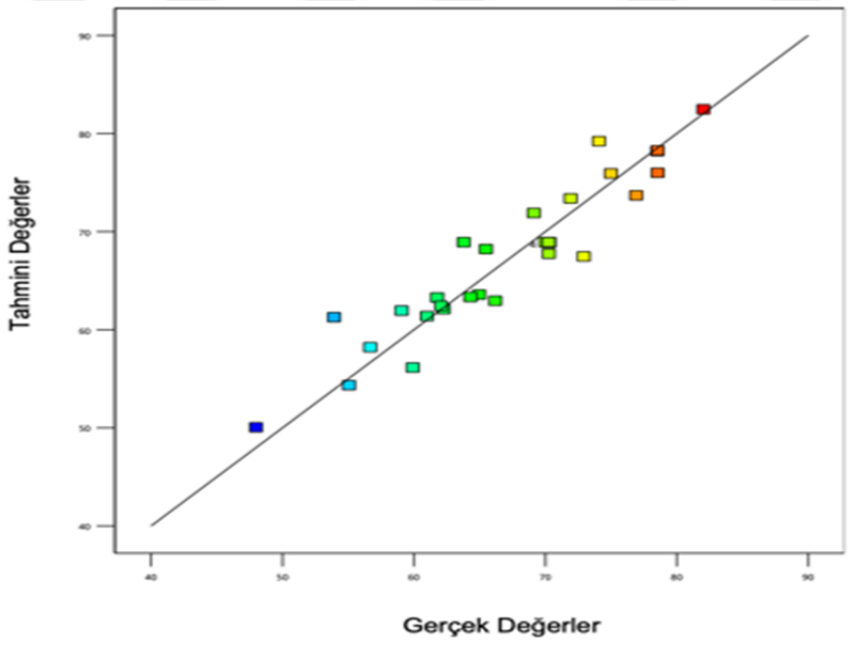
No	Katı Oranı (%)	NaOH (M)	Sıcaklık (C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)	Verim Al %	Verim K %
1	10	3	80	600	95	48,02	93,46
2	20	1	80	600	95	65,002	97,23
3	10	1	80	600	35	62,31	98,55
4	10	1	40	600	95	70,302	95,17
5	15	2	60	1500	65	74,12	95,89
6	10	1	40	1200	35	78,59	97,75
7	10	3	40	1200	95	78,55	85,503
8	15	4	60	900	65	72,95	89,09
9	15	2	60	900	65	70,301	95,17
10	10	3	80	1200	35	75,03	96,901
11	20	1	40	600	35	55,09	97,47
12	15	2	60	900	65	63,83	98,69
13	15	2	100	900	65	62,102	96,24
14	20	1	40	1200	95	59,95	97,008
15	20	3	40	1200	35	61,03	94,91
16	10	1	80	1200	95	76,95	98,03
17	15	2	60	900	65	70,03	95,17
18	15	2	60	300	65	66,22	96,15
19	20	3	80	1200	95	78,59	93,31
20	15	2	20	900	65	56,71	97,905
21	15	2	60	900	5	64,34	97,52
22	15	2	60	900	125	59,1	91,51
23	15	2	60	900	65	70,301	95,17
24	10	3	40	600	35	65,52	98,03
25	20	3	80	600	35	69,16	93,14
26	15	2	60	900	65	70,301	95,17
27	15	2	60	900	65	70,301	95,17
28	25	2	60	900	65	71,96	97,29
29	20	1	80	1200	35	70,301	95,17
30	5	2	60	900	65	82,06	98,83
31	15	0	60	900	65	53,96	97,48
32	20	3	40	600	95	61,803	97,74

Çizelge 4.43. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,8831; R_{adj}: 0,6707Std. Sap:4,61)

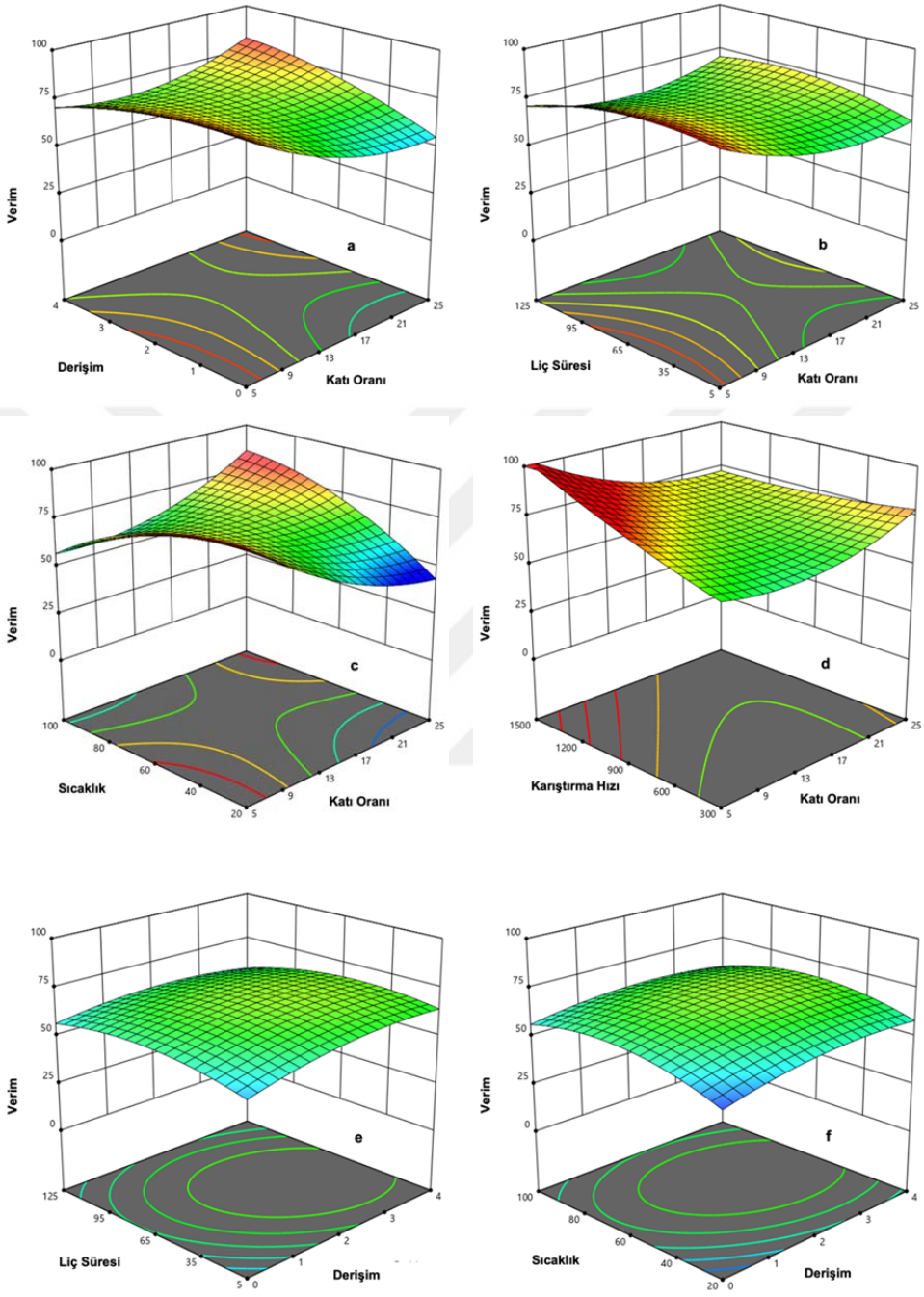
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	1767,44	20	88,37	4,16	0,0095
A	123,97	1	123,97	5,83	0,0343
B	57,62	1	57,62	2,71	0,1280
C	2,90	1	2,90	0,1364	0,7189
D	26,70	1	26,70	1,26	0,2864
E	396,78	1	396,78	18,66	0,0012
AB	106,46	1	106,46	5,01	0,0469
AC	18,91	1	18,91	0,8892	0,3660
AD	359,41	1	359,41	16,90	0,0017
AE	121,84	1	121,84	5,73	0,0356
BC	5,87	1	5,87	0,2760	0,6098
BD	2,83	1	2,83	0,1333	0,7220
BE	15,23	1	15,23	0,7163	0,4154
CD	21,66	1	21,66	1,02	0,3346
CE	16,08	1	16,08	0,7565	0,4030
DE	59,96	1	59,96	2,82	0,1212
A^2	148,77	1	148,77	7,00	0,0228
B^2	37,90	1	37,90	1,78	0,2088
C^2	72,34	1	72,34	3,40	0,0922
D^2	135,46	1	135,46	6,37	0,0283
E^2	8,62	1	8,62	0,4054	0,5373
Artan	233,88	11	21,26		
Uyum Eksikliği	199,50	6	33,25	4,84	0,0523
Saf Hata	34,37	5	6,87		
Genel Kareler Toplamı	2001,32	31			



Şekil 4.41. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçi CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği

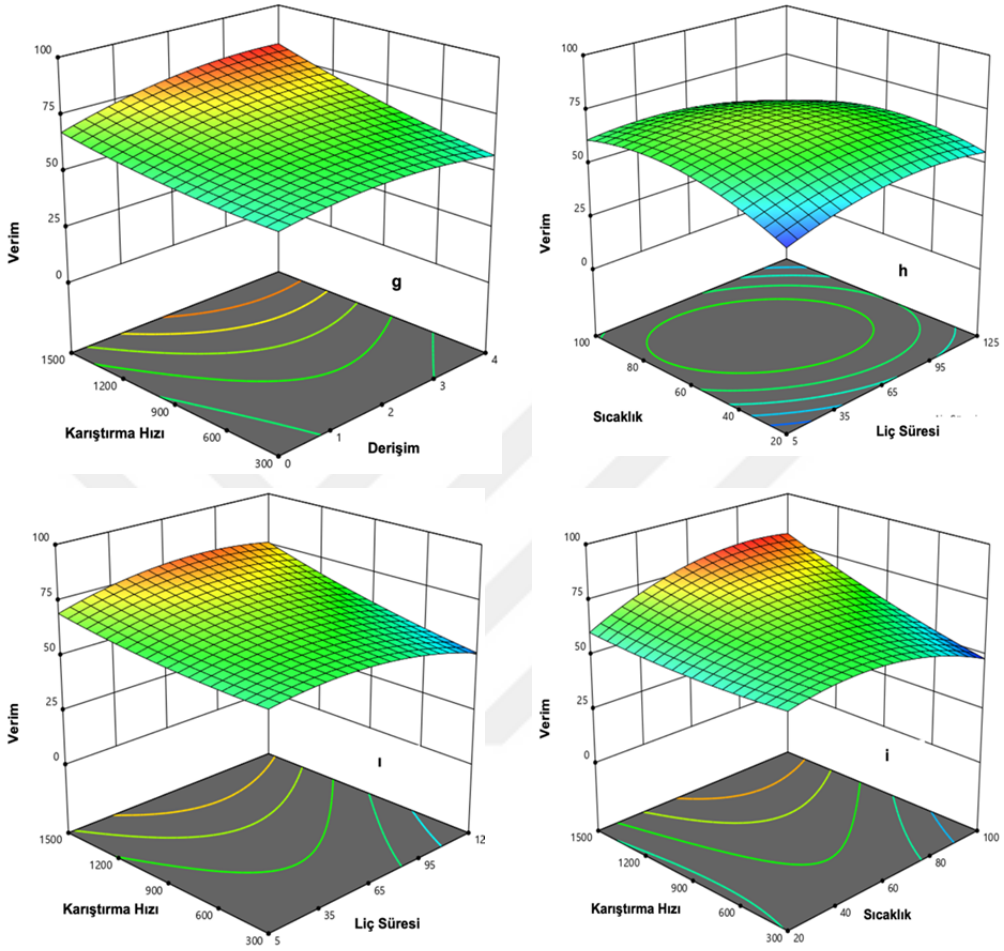


Şekil 4.42. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçi CCD Modelinde %Al için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



Şekil 4.43. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçi %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

Şekil 4.43'ün devamı



CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % K verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,9197'dir.Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,7736 ile modelin uyumunun yüksek olduğu söylenilebilir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelge 4.43'te bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre B, C, AC, AD, B^2 ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre karıştırmalı değirmen sonrasında KOH liçinde derişim ve karıştırma hızı doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 11,8414 'tür. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 39'da karıştırmalı değirmen sonrası KOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 40'ta ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 41'de c ve d grafiklerinde parametreler arasında etkileşimin a, b, e, f, g, h, ı ve i grafiklerinde ise parametreler arasında etkileşimin çok az olduğu görülmektedir.

$$\%\ K = +111{,}62379 - 0{,}850694xA + 3{,}33279xB - 0{,}109729xC - 0{,}115812xD - 0{,}004388xE + 0{,}097850xAxB + 0{,}009861xAxC - 0{,}011729xAxD + 0{,}000077xAxE - 0{,}023887xBxC - 0{,}002981xBxD - 0{,}002351xBxE + 0{,}001147xCxD - 0{,}000051xCxE + 0{,}000149xDxE + 0{,}021483xA^2 - 0{,}656682xB2 - 0{,}000388xC^2 + 0{,}000725xD^2 + 3{,}00758E{-}07xE^2$$

Çizelge 4.44. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9197; R_{adj}: 0,77363 Std. Sap:1,36)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	233,78	20	11,69	6,30	0,0016
A	0,0103	1	0,0103	0,0055	0,9421
B	67,21	1	67,21	36,21	0,0001
C	29,24	1	29,24	15,75	0,0022
D	0,0523	1	0,0523	0,0282	0,8698
E	6,75	1	6,75	3,64	0,0830
AB	3,83	1	3,83	2,06	0,1787
AC	35,00	1	35,00	18,86	0,0012
AD	22,01	1	22,01	11,86	0,0055
AE	0,2125	1	0,2125	0,1145	0,7415
BC	8,22	1	8,22	4,43	0,0592
BD	0,0569	1	0,0569	0,0306	0,8642
BE	7,96	1	7,96	4,29	0,0627
CD	7,57	1	7,57	4,08	0,0684
CE	3,32	1	3,32	1,79	0,2080
DE	12,73	1	12,73	6,86	0,0239
A^2	8,46	1	8,46	4,56	0,0561
B^2	12,65	1	12,65	6,81	0,0242
C^2	3,58	1	3,58	1,93	0,1926
D^2	2,47	1	2,47	1,33	0,2731
E^2	0,0215	1	0,0215	0,0116	0,9163
Artan	20,42	11	1,86		
Uyum Eksikliği	10,09	6	1,68	0,8147	0,6009
Saf Hata	10,33	5	2,07		
Genel Kareler Toplamı	254,20	31			

4.2.15. Karıştırmalı Değirmen İçerisinde NaOH Liçi Deney Sonuçları

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0,9737'dir.Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,9399 ile modelin uyumunun yüksek olduğu göstermektedir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelgede bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre BC, B^2, $C^{2.}$ ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre karıştırmalı değirmen içinde NaOH liçinde derişim ve karıştırma hızı doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 13,9250'dir. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettedir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.98'de karıştırmalı değirmen içinde NaOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.99'da ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.100'de c grafiğinde görülen karıştırma hızı ve karıştırma süresi parametreleri arasında etkileşimin yüksek olduğu ve optimum deney sonuçlarının deneylerde sağlandığı a ve b grafiklerinde ise parametreler arasında etkileşimin oldukça az olduğu görülmektedir.

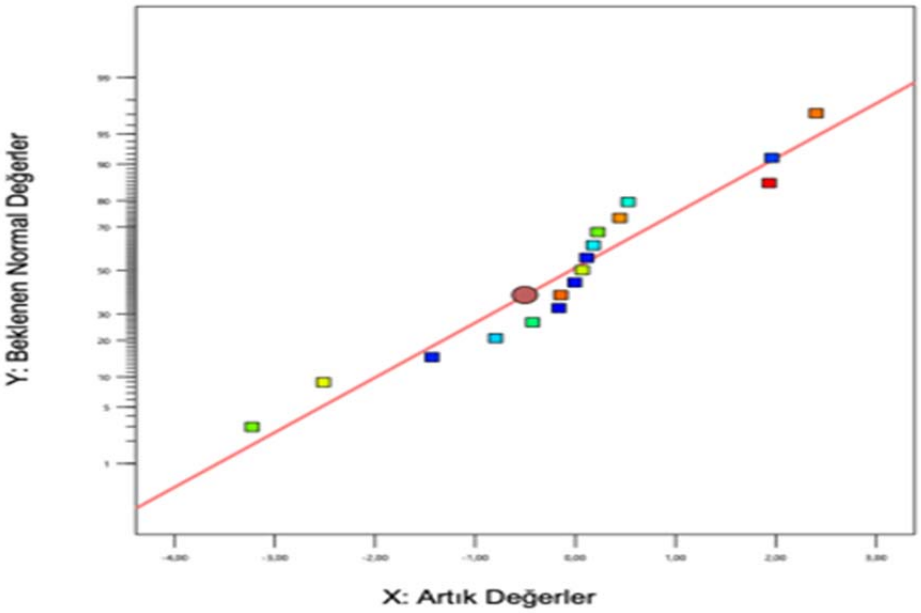
$$\%Al = +881{,}51335 + 11{,}49427xA - 2{,}12606xB + 4{,}82311xC - 0{,}014xAxB + 0{,}042750xAxC - 0{,}018045xBxC + 0{,}174968xA^2 + 0{,}0015xB^2 + 0{,}207039x\,C^2$$

Çizelge 4.45. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Mekanik Aktivasyon Sırasında Liç Düzeneği NaOH

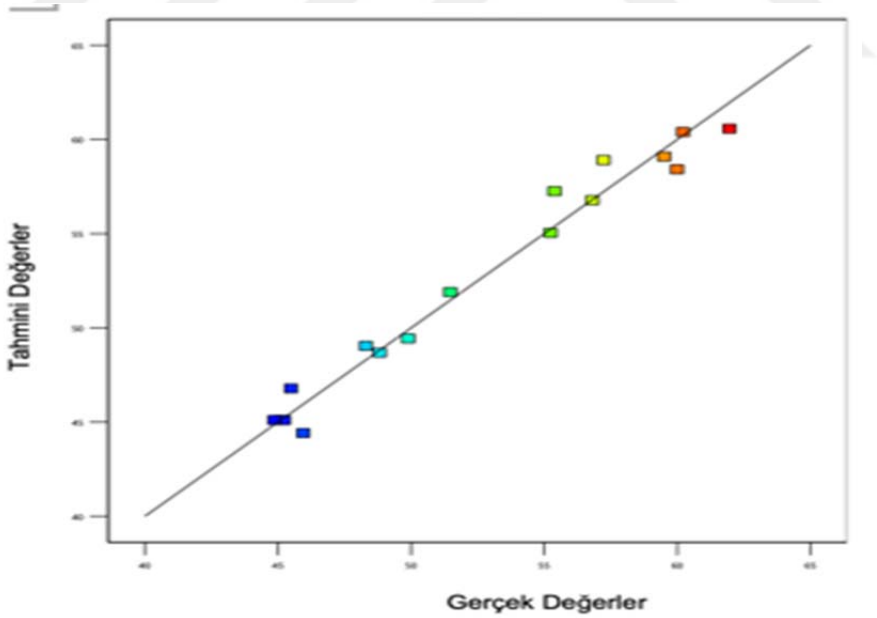
No	Derişim (M)	Süre (dk)	Karıştırma Hızı	Verim %Al	Verim %K
1	3	30	800	61,98	57,17
2	2	33	850	59,53	45,33
3	1	30	900	48,84	35,73
4	3	20	800	51,49	33,46
5	2	25	850	44,88	56,22
6	2	25	850	45,25	56,25
7	2	25	850	45,09	56,17
8	3	30	900	48,32	46,15
9	0,32	25	850	45,97	36,31
10	3,68	25	850	45,51	58,87
11	2	25	765,91	56,83	49,54
12	2	16,59	850	60,24	45,23
13	2	25	934,08	55,26	53,06
14	3	20	900	60,01	42,21
15	1	20	800	49,91	36,37
16	1	30	800	55,41	46,42
17	1	20	900	57,25	54,001

Çizelge 4.46. Karıştırmalı Değirmen İçinde NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9737; R_{adj}: 0,9399; Std. Sap:1,51)

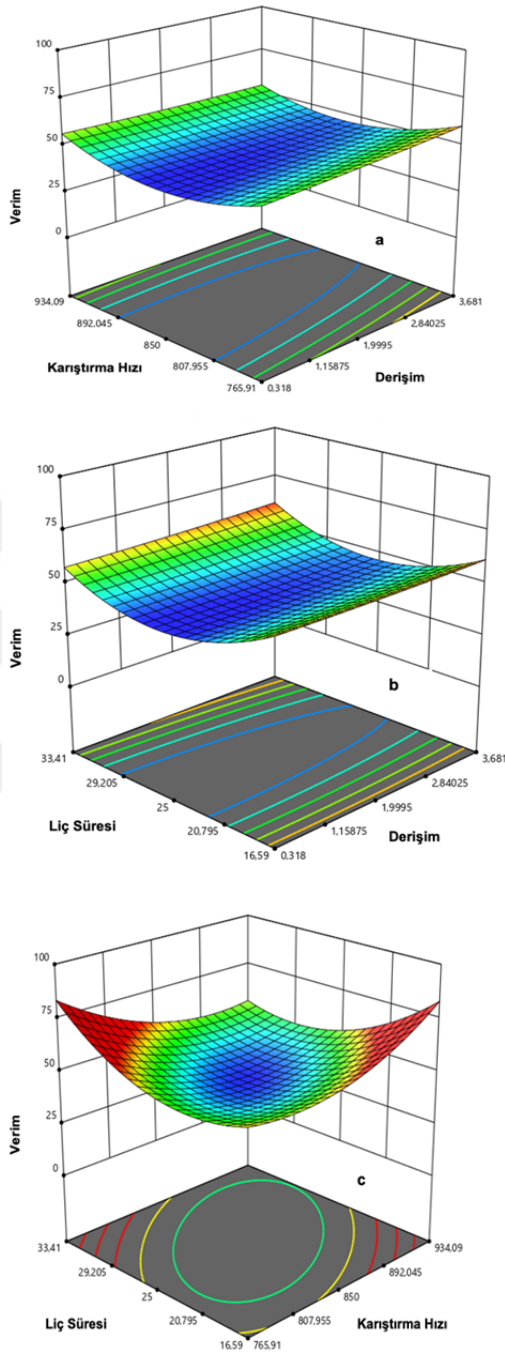
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	592,59	9	65,84	28,79	0,0001
A	6,77	1	6,77	2,96	0,1290
B	3,60	1	3,60	1,57	0,2500
C	2,06	1	2,06	0,9007	0,3742
AB	4,37	1	4,37	1,91	0,2096
AC	0,3655	1	0,3655	0,1598	0,7012
BC	162,81	1	162,81	71,19	0,0001
A^2	0,3451	1	0,3451	0,1509	0,7092
B^2	164,36	1	164,36	71,87	0,0001
C^2	302,02	1	302,02	132,06	0,0001
Artan	16,01	7	2,29		
Uyum Eksikliği	15,94	5	3,19	92,59	0,0107
Saf Hata	0,0689	2	0,0344		
Genel Kareler Toplamı	608,60	16			



Şekil 4.44. Karıştırmalı Değirmen İçerisinde NaOH Liçi CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artık Değerler Olasılık Grafiği



Şekil 4.45. Karıştırmalı Değirmen İçerisinde NaOH Liçi CCD Modelinde %Al için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



Şekil 4.46. Karıştırmalı Değirmen İçinde NaOH Liçi %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % K verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0, 8387'dir.Modeldeki değişim ölçüm miktarını, düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,6313 ile modelin uyumunun yüksek olduğunu göstermektedir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelge 4.45'te bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre AC, BC, A^2, $C^{2.}$ ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre karıştırmalı değirmen içinde NaOH liçinde derişim ve karıştırma hızı doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 6,5611'dir. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 44'te b ve c grafiklerinde etkileşimin yüksek olduğu, aynı zamanda b grafiğinde optimum deney sonuçlarının sağlandığı, a grafiğinde ise parametreler arasında etkileşimin düşük olduğu ve bazı deney sonuçlarının optimum koşulları sağladığı görülmektedir.

Ek 42'de karıştırmalı değirmen içinde NaOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 43'te ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

$$\%K = -1342{,}32820 + 15{,}81840xA + 2{,}39089xB + 28{,}27180xC - 0{,}023028xAxB + 0{,}896775xAxC - 0{,}024046xBxC - 3{,}85313xA^2 - 0{,}001017xB^2 - 0{,}186794xC^2$$

Çizelge 4.47. Karıştırmalı Değirmen İçinde NaOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,8387; R_{adj}: 0,6313; Std. Sap:5,16)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	967,37	9	107,49	4,04	0,0395
A	144,42	1	144,42	5,43	0,0525
B	8,21	1	8,21	0,3090	0,5956
C	28,12	1	28,12	1,06	0,3379
AB	10,61	1	10,61	0,3990	0,5477
AC	160,84	1	160,84	6,05	0,0435
BC	289,09	1	289,09	10,88	0,0132
A^2	167,37	1	167,37	6,30	0,0404
B^2	72,81	1	72,81	2,74	0,1419
C^2	245,84	1	245,84	9,25	0,0188
Artan	186,05	7	26,58		
Uyum Eksikliği	186,05	5	37,21	22781,60	0,0001
Saf Hata	0,0033	2	0,0016		
Genel Kareler Toplamı	1153,42	16			

4.2.16. Karıştırmalı Değirmen İçinde KOH Liçi Deney Sonuçları

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % Al verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0, 9132'dir.Modeldeki değişim ölçüm miktarını düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,8015 ile modelin uyumunun yüksek olduğunu göstermektedir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelge 4.47'de bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu, değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre A, A^2, $B^{2.}$ ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre karıştırmalı değirmen içinde KOH liçinde derişim ve karıştırma hızı doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 11,9793'tür. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.49'da a, b ve c grafiklerinde parametreleri arasında etkileşimin çok az olduğu görülmektedir. Ancak b grafiğinde (derişim-karıştırma hızı) bazı deneylerde optimum sonuçların yakalandığı görülmektedir.

Şekil 4.47'de karıştırmalı değirmen içinde KOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Şekil 4.48 de ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

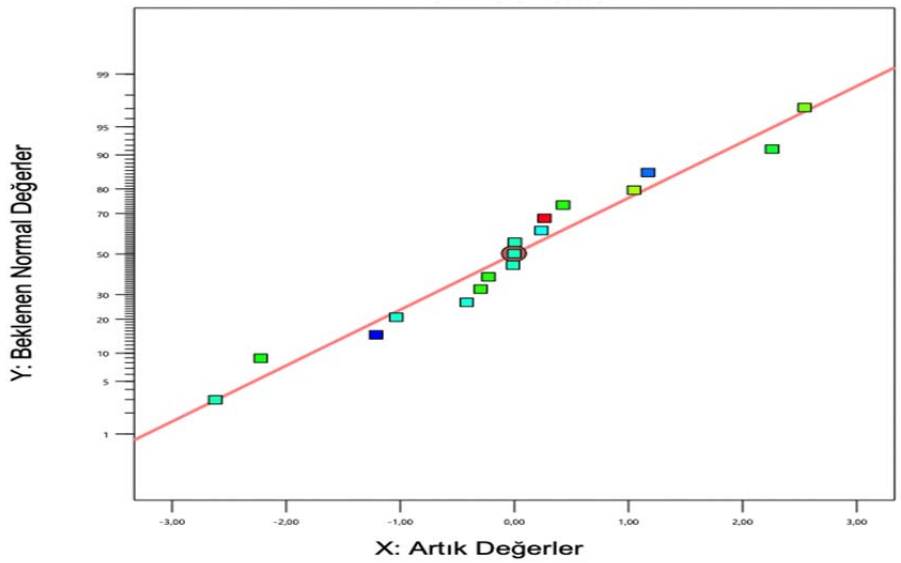
$$\%Al = -499{,}33528 - 11{,}36842xA + 1{,}32310xB - 0{,}0064xC + 0{,}000600xAxB + 0{,}017xAxC - 0{,}002740xBxC + 3{,}23360xA^2 - 0{,}000742xB^2 + 0{,}044774x\,C^2$$

Çizelge 4.48. Yüzey Yanıt Yöntemi Merkezi Kompozit Dizayna Göre Mekanik Aktivasyon Sırasında Liç Düzeneği KOH

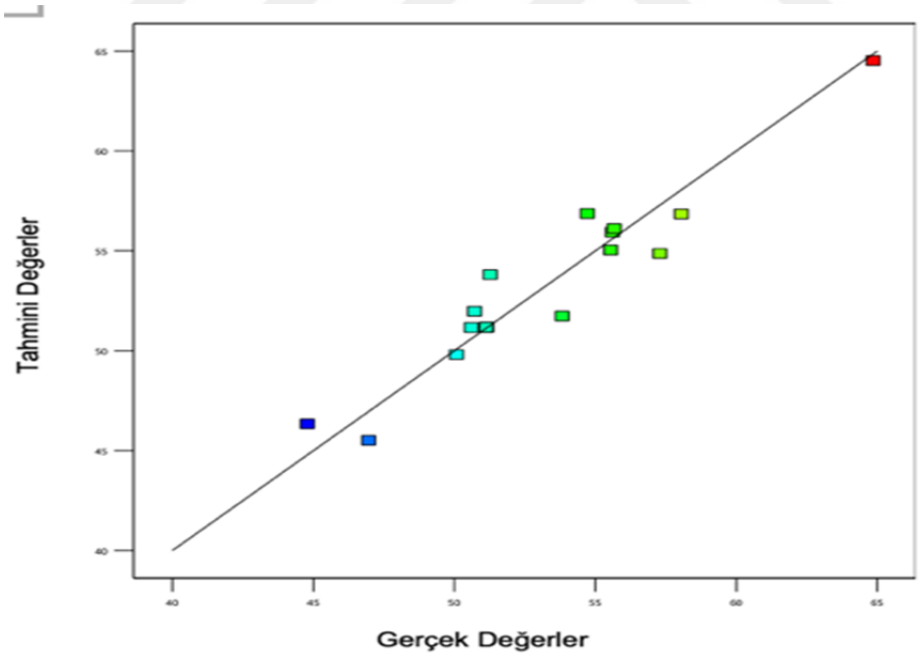
No	Derişim (M)	Süre (dk)	Karıştırma Hızı (rpm)	Verim Al %	Verim K %
1	3	30	800	58,07	30,35
2	2	33	850	51,29	36,67
3	1	30	900	50,1	31,75
4	3	20	800	55,63	34,18
5	2	25	850	51,16	34,701
6	2	25	850	51,14	34,702
7	2	25	850	51,17	34,709
8	3	30	900	55,57	35,04
9	0,32	25	850	55,69	23,3
10	3,68	25	850	64,88	20,04
11	2	25	765,91	44,81	47,19
12	2	16,59	850	57,32	42,03
13	2	25	934,08	46,98	48,48
14	3	20	900	54,74	29,52
15	1	20	800	50,62	38,16
16	1	30	800	53,85	28,72
17	1	20	900	50,74	36,39

Çizelge 4.49. Karıştırmalı Değirmen İçinde KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % Al Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9132; R_{adj}: 0,8015; Std. Sap:2,07)

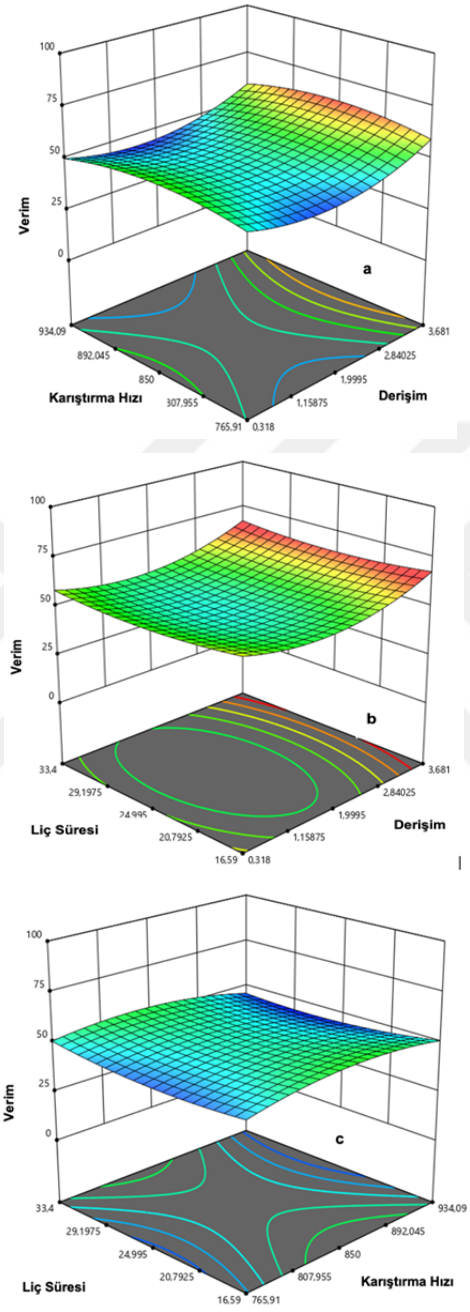
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	315,21	9	35,02	8,18	0,0056
A	85,42	1	85,42	19,95	0,0029
B	0,8318	1	0,8318	0,1943	0,6727
C	1,34	1	1,34	0,3135	0,5930
AB	0,0072	1	0,0072	0,0017	0,9684
AC	0,0578	1	0,0578	0,0135	0,9108
BC	3,75	1	3,75	0,8767	0,3803
A^2	117,88	1	117,88	27,53	0,0012
B^2	38,75	1	38,75	9,05	0,0197
C^2	14,13	1	14,13	3,30	0,1122
Artan	29,97	7	4,28		
Uyum Eksikliği	29,97	5	5,99	25689,16	0,0001
Saf Hata	0,0005	2	0,0002		
Genel Kareler	345,18	16			



Şekil 4.47. Karıştırmalı Değirmen İçerisinde KOH Liçi CCD Modelinde %Al için Normal Değerler ve Artık Değerler Olasılık Grafiği



Şekil 4.48. Karıştırmalı Değirmen İçerisinde KOH Liçi CCD Modelinde %Al için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



Şekil 4.49. Karıştırmalı Değirmen içinde KOH Liçi %Al Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

CCD modellemesi kullanılarak çalışılan RSM çalışmalarında % K verimi açısından ANOVA değerlerine göre kuadratik model uyumunu gösteren modeldeki varyasyonların bir ölçümü olan R^2 0, 9542'dir.Modeldeki değişim ölçüm miktarını, düzeltilmiş terimlerle değerlendirilen R_{adj} 0,8953 ile modelin uyumunun yüksek olduğunu göstermektedir.

Sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda her parametrenin birbiri ile etkileşimleri belirlenerek ANOVA çizelgeleri ile gösterilmiştir. Çizelge 4.48'de bulunan Prob>F değerinin 0,05'ten küçük olduğu, değişkenlerin deneyler üzerinde etkili olduğu, yapılan analiz sonucuna göre C, A^2, $B^{2.}$ ile belirtilen parametrelerin modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere göre karıştırmalı değirmen içinde KOH liçinde derişim ve karıştırma hızı doğrusal olarak etkilenmektedir. Adequate Precision değeri 15,451'dir. Bu değerin 4'ten büyük olması model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyettir. Uyum eksikliğinin de Prob>F değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ek 47'de a, b ve c grafiklerinde parametreler arasında etkileşimin çok az olduğu görülmektedir.

Ek 45'te karıştırmalı değirmen içinde KOH liçinde normal ve artık değerlerin grafiği görülmektedir. Ek 46'da ise tahmini değerlerin ve normal değerlerin (TG-DT grafiği) arasındaki benzerliğin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

$$\%K = + 1331,55590 + 13,34479xA - 2,81425xB - 8,90588xC - 0,003075xAxB + 0,394250xAxC + 0,007075xBxC - 5,35574xA^2 + 0,001558xB^2 + 0,035803x\,C^2$$

Çizelge 4.50. Karıştırmalı Değirmen İçinde KOH Liçinde CCD Modelinde İkinci Dereceden % K Verimi için Anova Sonuçları (R^2: 0,9132; R_{adj}: 0,8015; Std. Sap:2,07)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Prob>F
Model	813,81	9	90,42	16,20	0,0007
A	9,54	1	9,54	1,71	0,2324
B	0,8764	1	0,8764	0,1570	0,7037
C	33,55	1	33,55	6,01	0,0440
AB	0,1891	1	0,1891	0,0339	0,8592
AC	31,09	1	31,09	5,57	0,0503
BC	25,03	1	25,03	4,48	0,0720
A^2	323,37	1	323,37	57,94	0,0001
B^2	171,03	1	171,03	30,64	0,0009
C^2	9,03	1	9,03	1,62	0,2440
Artan	39,07	7	5,58		
Uyum Eksikliği	39,07	5	7,81	4,113E +05	0,0000 0.0001
Saf Hata	0,0000	2	0,0000		
Genel Kareler	852,88	16			

Çöktürme öncesinde fazla kimyasal sarfiyatını, son ürün kirlenmesini önlemek, yüksek verim ve tenörde alümina elde etmek için potasyumu uzaklaştırmak amacıyla ön hazırlık deneylerinde belirlenen 800^{o}C'de 30 dk kalsinasyon sonrasında 60 dk su liçi yapılarak %85,16 verimle potasyumun sıvı çözeltiye geçmesi, oluşan çökelti üzerinde ise farklı sıcaklık ve sürelerde kalsinasyon yapılarak alümina üretimi sağlanmıştır.

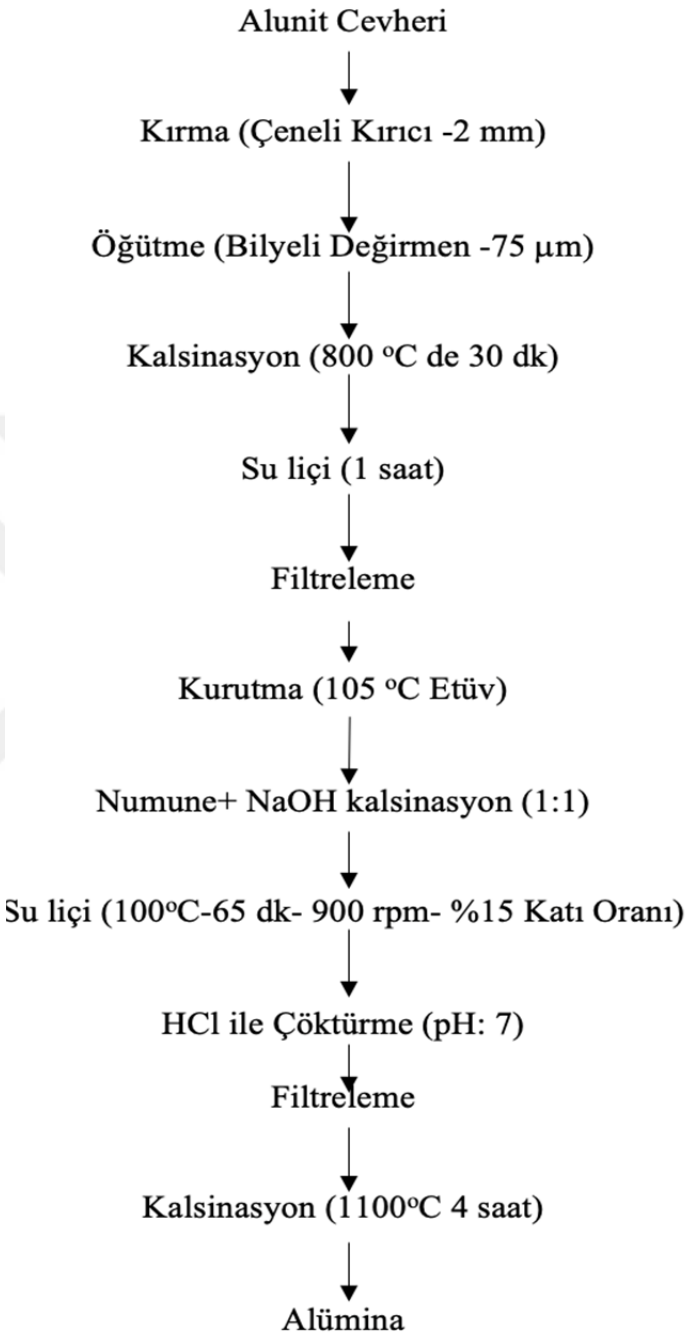
Denemeler sonucu en yüksek verim ve tenör ile alümina elde edilmesini sağlayacak akım şeması belirlenmiştir. Şekil 4.50'de oluşan akım şeması ve en yüksek Al kazanma verimi sağlayan optimum şartlar çizelge 4.51'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.51. Optimum Çalışma Şartları

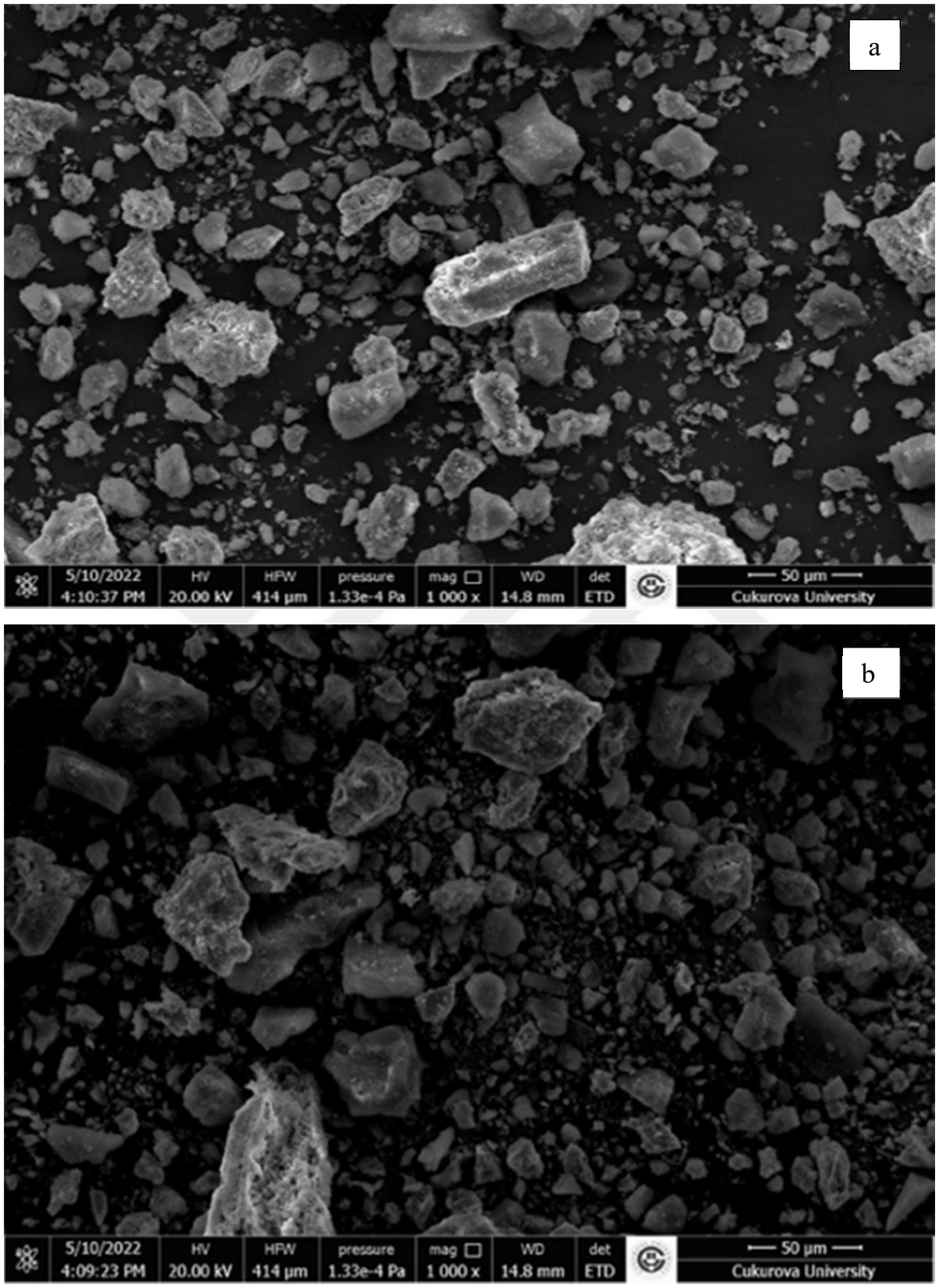
Katı Oranı (%)	15
Liç Sıcaklığı (^oC)	100
Karıştırma Hızı (rpm)	900
Liç Süresi	65

Alümina partiküllerinin polimorf özellikleri sıcaklık ve zaman gibi koşullarda kalsinasyon açısından etkilenmektedir. 600-800^oC'de γ-alümina, 900^oC'de η-alümina, 1000^oC'de θ-alümina, 1000-1400^oC arasında α-alüminaya dönüşmektedir. Yarı kararlı fazlarda alümina β, γ, δ, κ gibi polifomları vardır. (Guo ve ark., 2018; El-Katatny ve ark., 2000; Mahinroosta ve Allahverdi, 2018; Das ve ark., 2007; Sarker ve ark., 2007; Andersson, 2005).

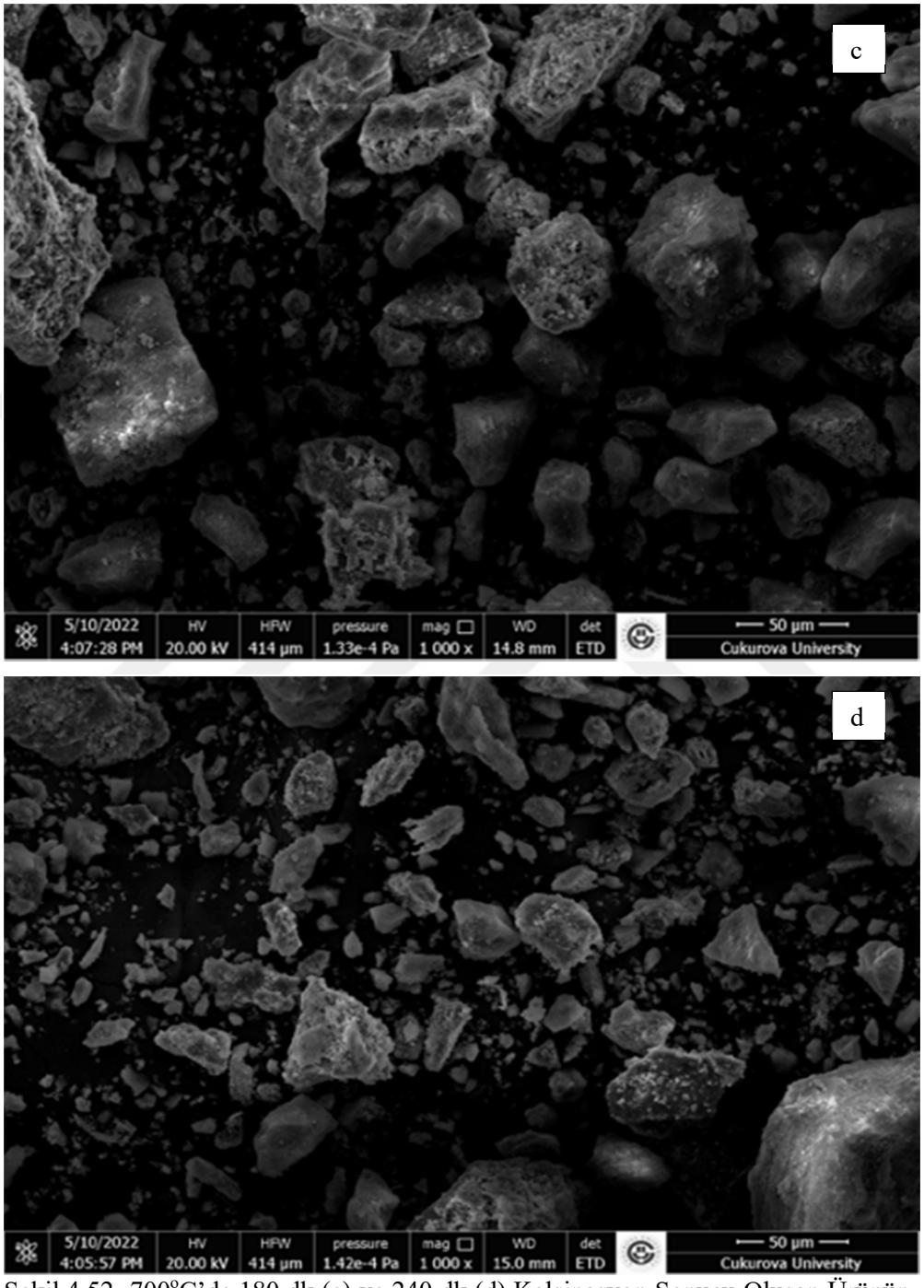
Alümina elde etmek için ürünü 700, 1000 ve 1100^oC de kalsinasyon sıcaklıklarının morfolojik özellikleri üzerinde etkisi Şekil 4.51-4.56 aralığında SEM yapılarak gözlemlenmiştir. Üretim koşullarının ürün morfolojisi üzerine etkisini SEM analizleri göstermektedir. 700 ve 1000 ^oC de sıcaklık ve süre arttıkça ürün yapısının daha keskin kenarlar oluştuğu görülmektedir. 1000 ^oC 3 ve 4 saat yapılan kalsinasyonlardan sonra polikristal yapılı kristaller görülmeye başlamıştır. Ayrıca β-alüminanın karakteristik yüzey özelliği olan plak benzeri yapı görülmektedir. Bu görüntüler daha önce bu konu üzerine yapılan çalışmaya benzemektedir (Türk ve ark., 2020). 1100^oC de kristallerin yuvarlatılmış köşelere sahip balonsu yapısında olduğu, plaka yapısının sıcaklık artışı ile kenarlarının yuvarlandığı söylenebilir (Kiyohara ve Santoz, 2000). Aynı zaman da bu sıcaklıkta süre artışı ile aglomera alümina partiküllerinin oluştuğu görülmektedir.



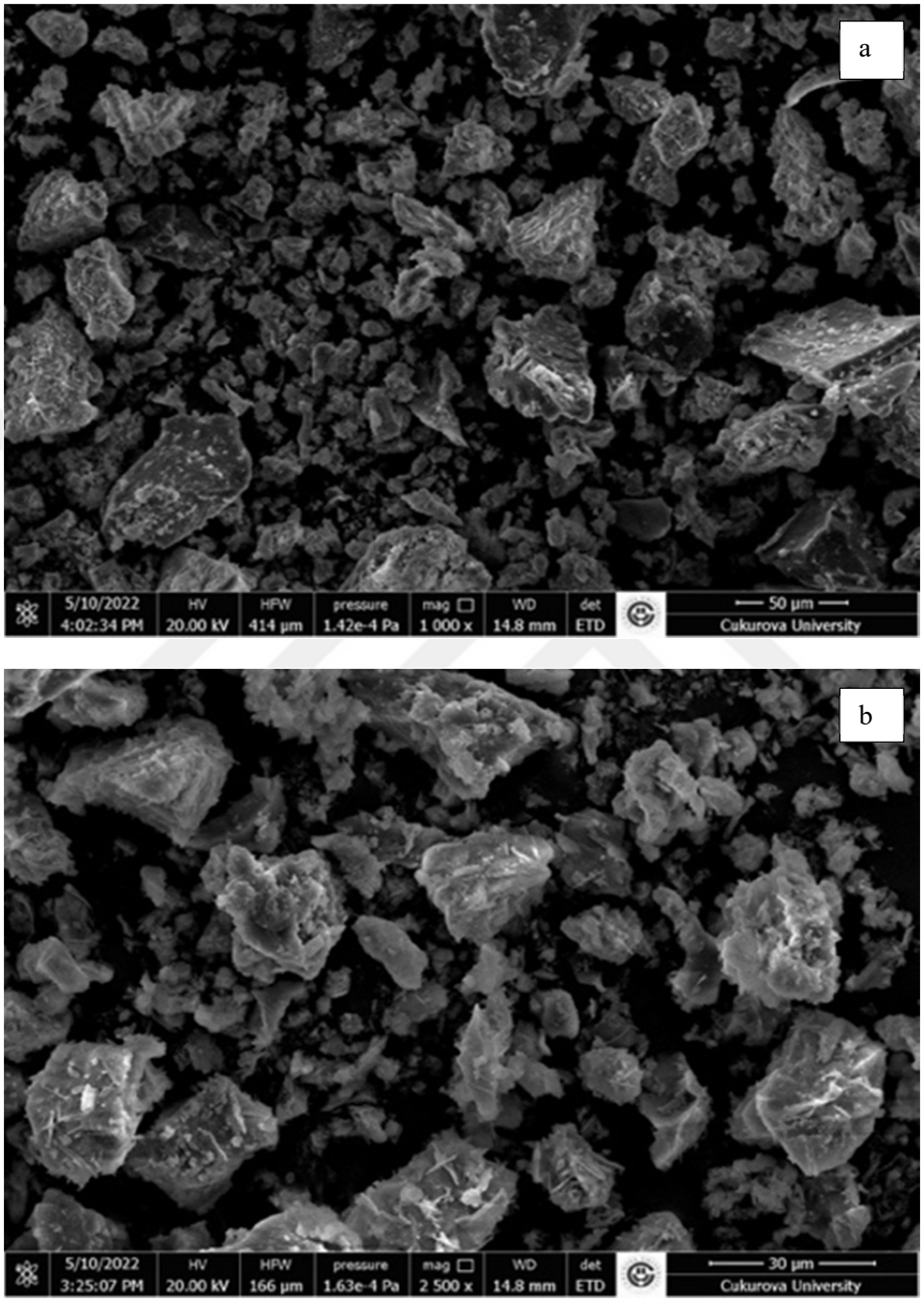
Şekil 4.50. Akım Şeması



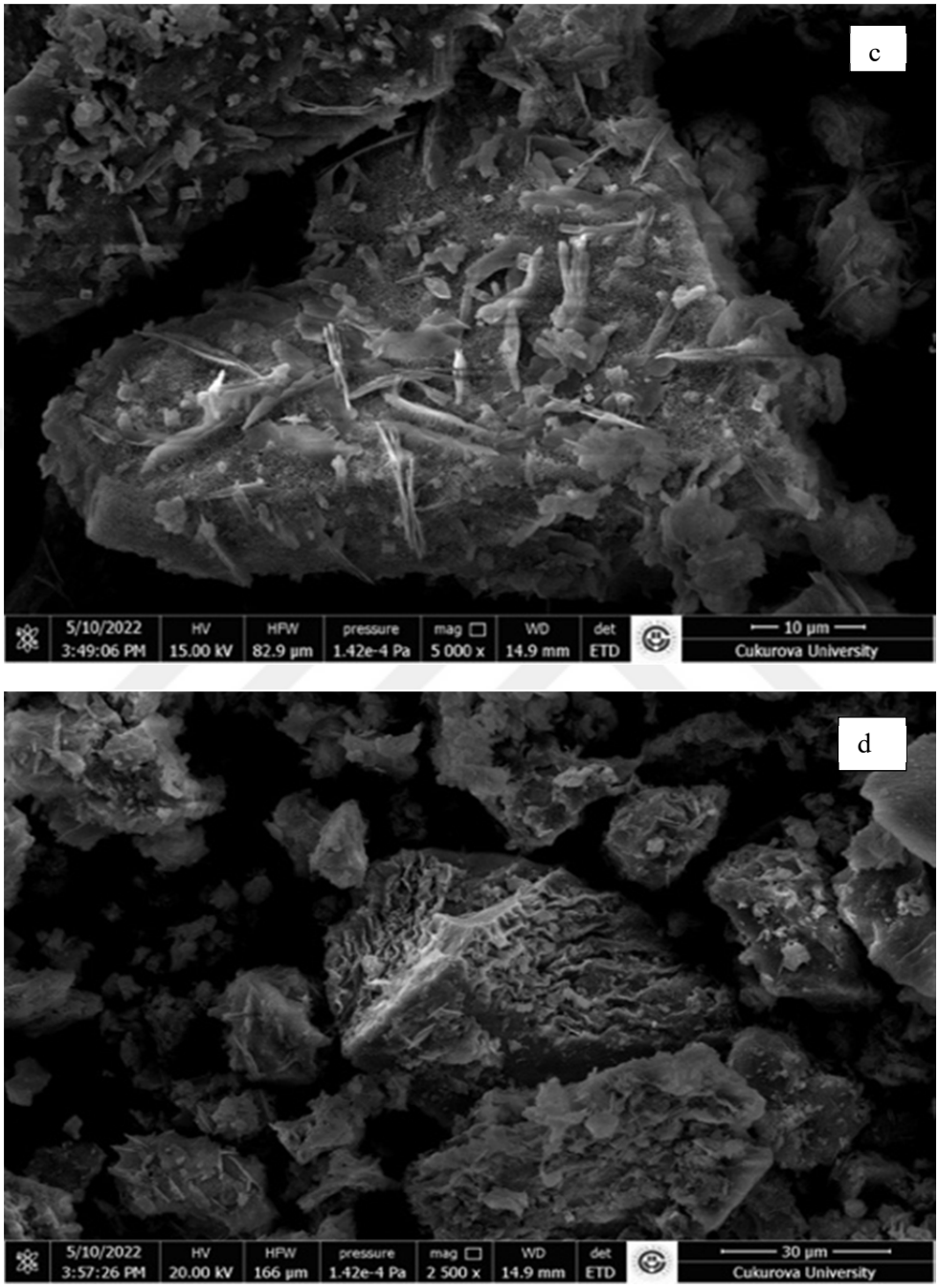
Şekil 4.51. 700°C'de 60 dk (a) ve 120 (b) dk Kalsinasyon Sonucu Oluşan Ürünün Zamana Bağlı SEM Görüntüleri



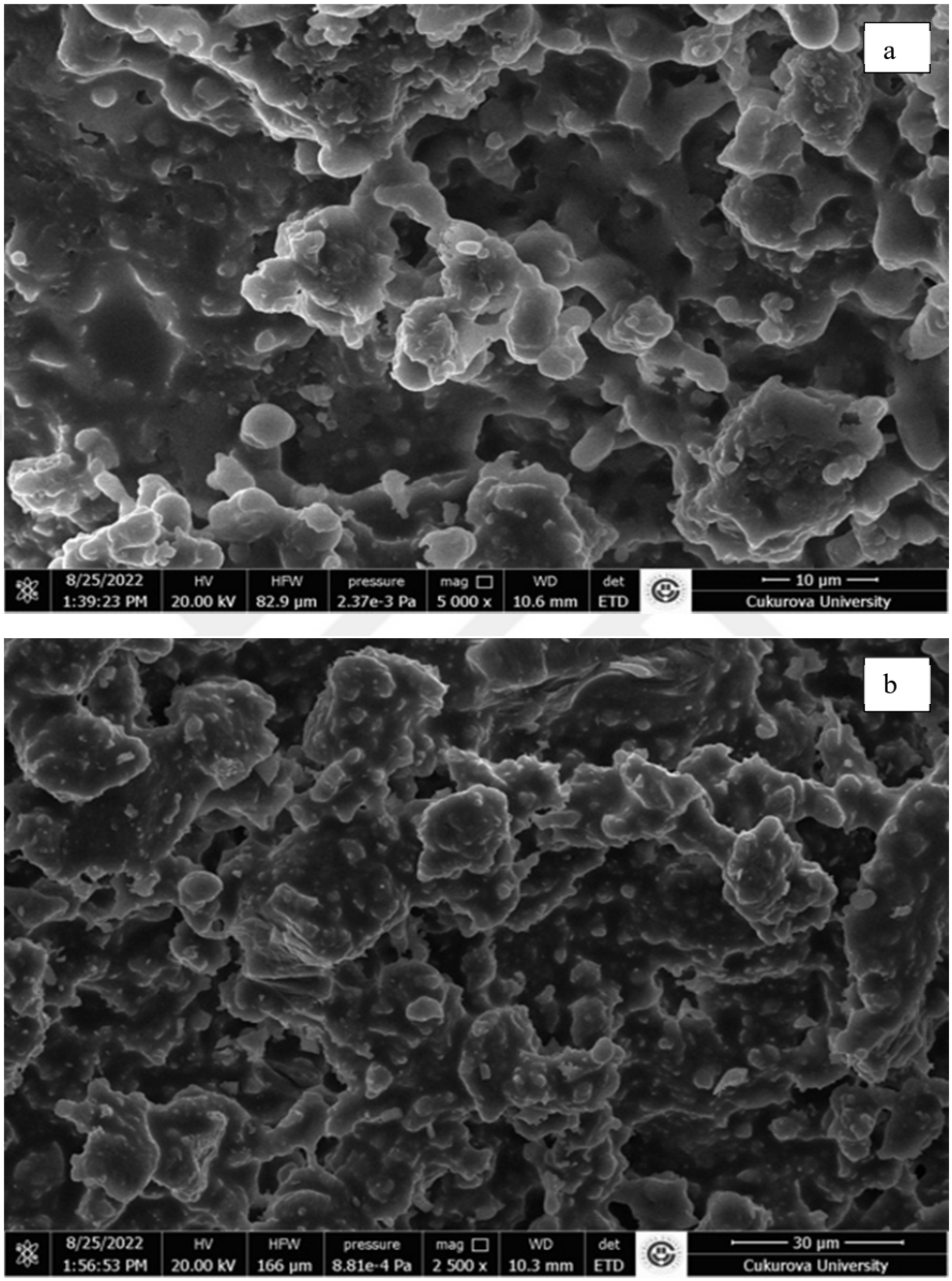
Şekil 4.52. 700°C'de 180 dk (c) ve 240 dk (d) Kalsinasyon Sonucu Oluşan Ürünün Zamana Bağlı SEM Görüntüleri



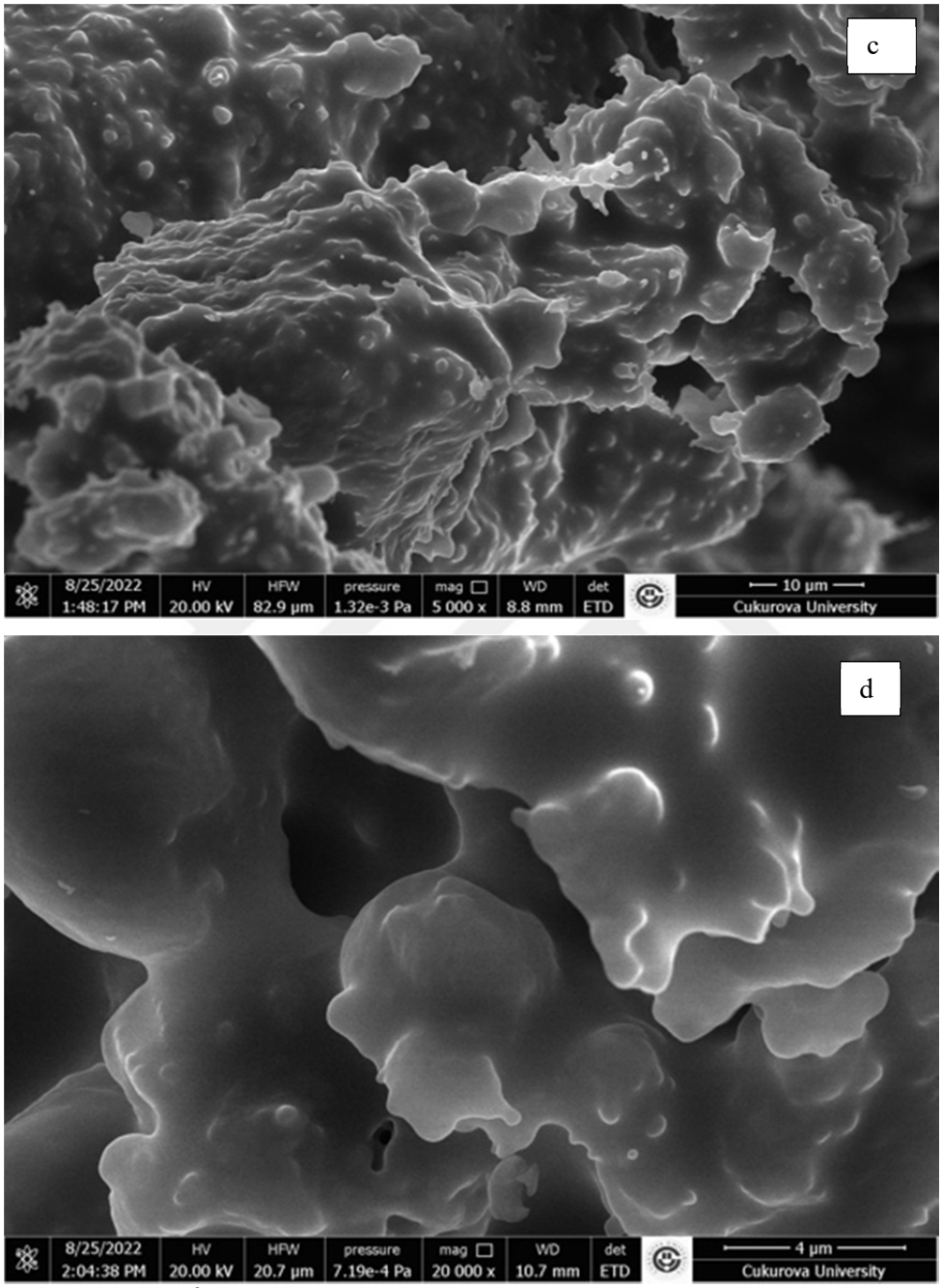
Şekil 4.53. 1000°C'de 60 dk (a) ve 120 dk (b)Kalsinasyon Sonucu Oluşan Ürünün Zamana Bağlı SEM Görüntüleri



Şekil 4.54. 1000°C'de 180 dk (c) ve 240 dk (d) Kalsinasyon Sonucu Oluşan Ürünün Zamana Bağlı SEM Görüntüleri

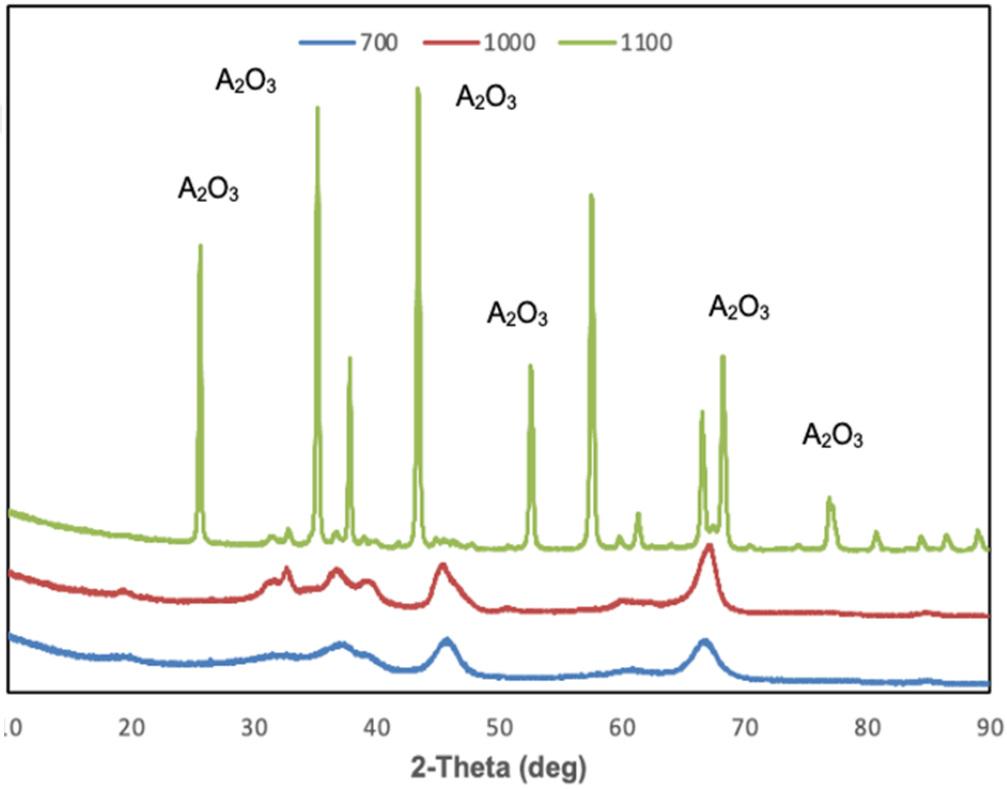


Şekil 4.55. 1100°C'de 60 dk (a) ve 120 dk (b) Kalsinasyon Sonucu Oluşan Ürünün Zamana Bağlı SEM Görüntüleri

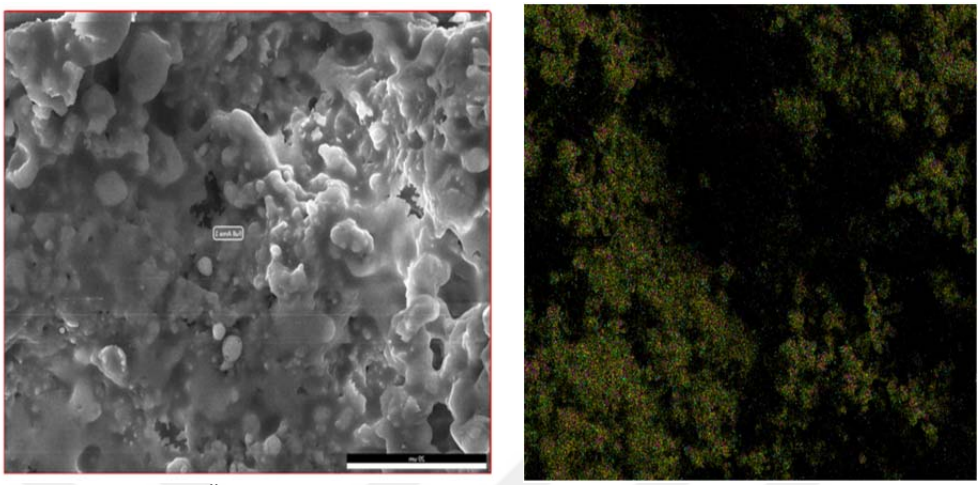


Şekil 4.56. 1100°C'de 180 dk (c) ve 240 dk (d) Kalsinasyon Sonucu Oluşan Ürünün Zamana Bağlı SEM Görüntüleri

700, 1000 ve 1100°C'de kalsine olan ürünün XRD sonuçları Şekil 4.57'te gösterilmektedir. XRD sonuçlarına göre çökeltilerinden elde edilen alümina ürünlerinin faz özelliklerini etkileyen parametresi sıcaklık değişimidir. Sıcaklık 1100°C olduğunda maddenin farklı faza geçtiği görülmektedir. 1100°C sıcaklıkta α-alümina elde edilmiştir.

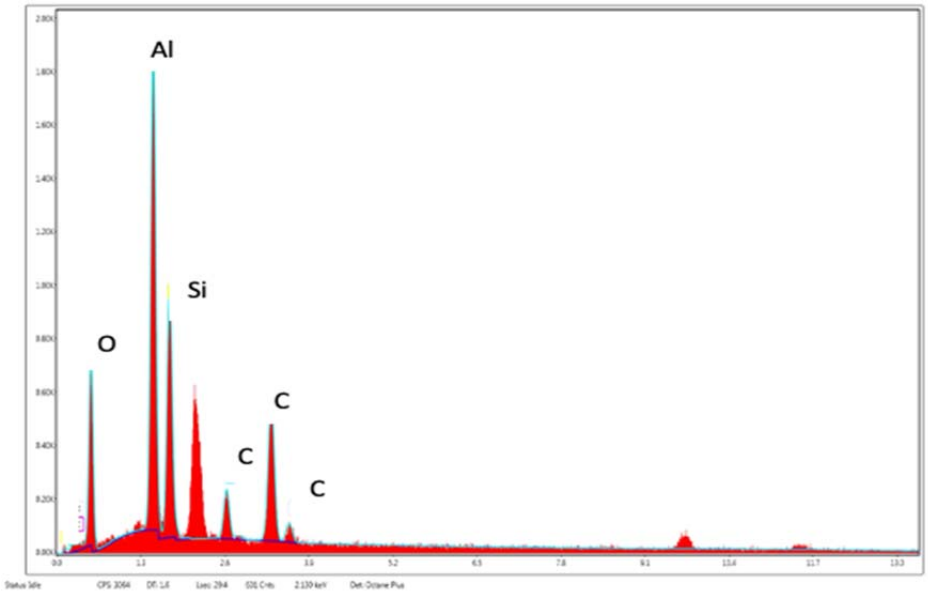


Şekil 4.57. 700, 1000 ve 1100 °C'de Kalsinasyon Sonrası Ürün XRD Paterni.

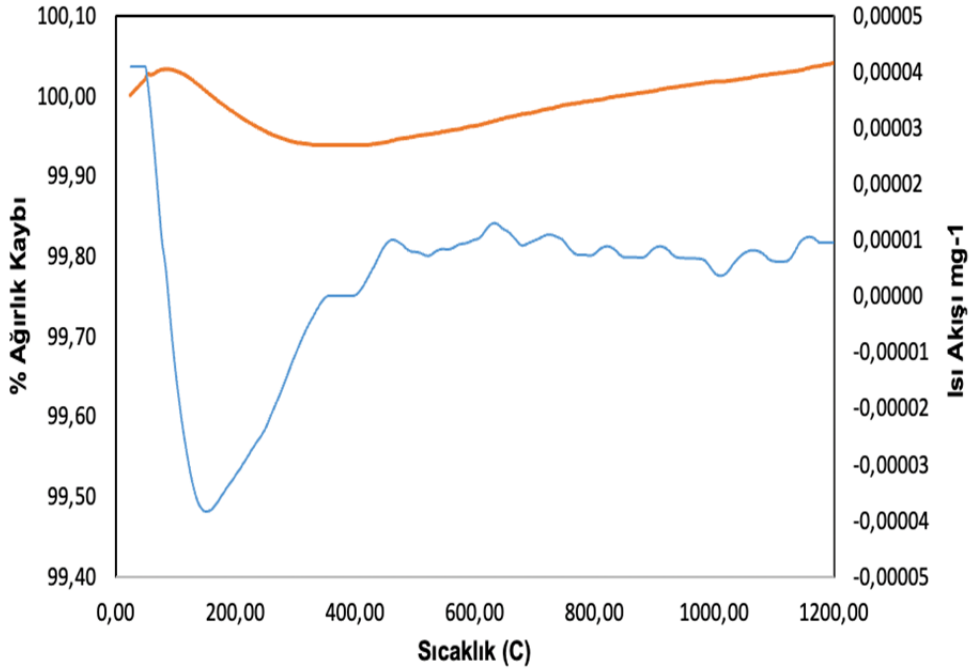


Şekil 4.58. Nihai Ürünün SEM ve Mapping Görüntüleri

1100°C'de 240 dakika kalsinasyon sonucunda oluşan ürünün TGA ve DTA grafiği Şekil 4.59'da gösterilmektedir.



Şekil 4.59. Nihai Ürünün EDX Analiz Grafiği



Şekil 4.60. 1100°C'de 240 dk Kalsinasyon Sonucunda Oluşan Ürünün TGA-DTA Grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada Kütahya Şaphane Bölgesi'nden Eti Maden İşletmesine ait sahadan alınan alunit cevherinden termal ve mekanik aktivasyon kullanılarak nihai ürün olan alümina eldesi için araştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Deneyler için kullanılan alunit cevherine yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda alunit, kaolinit ve kuvars içerdiği XRF, XRD ve ince kesit analizleri ile desteklenmiştir. XRF ve AAS analizleri sonucunda % 14,2 Al_2O_3; %45,1 SiO_2; %3,3 K_2O içerdiği belirlenmiştir.
- Alunit cevheri üzerinde termal ve mekanik aktivasyon yapılmadan su liçi ile bünyesinde bulunan alüminyum ve potasyumun çözeltiye geçmediği bilinmektedir. KOH/NaOH kimyasallarının farklı derişimlerde çalışılarak sıvıya alınması hedeflenmiştir. Kalsinasyon sonrası su liçi deneylerinde kazanma verimi dikkate alınarak 600, 700 ve 800^oC'de çalışma yapılması gerektiği belirlenmiştir.
- Mekanik aktivasyon ile yapılan çalışmalarda dik karıştırmalı değirmen kullanılarak değirmen sonrası su liçi çalışmalarına göre 600-700-800 dev/dk öğütme sonucunda en yüksek verimde değerler elde edilmesinden dolayı bu aralıklar tercih edilmiştir.
- Deneysel çalışmalarda yanıt yüzey yönteminden merkezi kompozit dizayn kullanılarak belirlenen çalışma aralıklarının dışında testler de yapma imkânı sağlayarak sonuçların analiz edilmesinde katkı sağlamıştır.

- Termal ve mekanik aktivasyon işlemlerinde farklı sıcaklık, süre, derişim ve karıştırma hızlarında gerçekleştirilen çalışmalar da kül fırınında gerçekleştirilen alunit+NaOH karışımının 600^{o}C'de kalsinasyon sonucunda su liçi yapılarak %15 katı oranında 100^{o}C sıcaklık, 900 dev ve 65 dk süre de gerçekleştirilen liç sonucunda temsili numunenin %24,78'i çözünerek %86,06 verimle AlOH, %68,48 verimle ise K çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. Kalsinasyon sırasında yaşanılan ağırlık kayıplarının büyük bir kısmı SO_3 gaz halinde uzaklaşması sonucu oluşmuştur.
- 700 ve 1000^{o}C'de kalsine yapılan üründe değişiklik olmadığı ancak 1100^{o}C'de yapılan kalsinasyon sonucunda XRD piklerinde değişme olduğu ancak sürenin bu değişimlerde etkili olmadığı görülmektedir. 700, 1000 ve 1100^{o}C'de kalsinasyonları sonrasında XRD piklerine bakılarak ve analiz sonuçlarına %89,89 verim ve %91,24 tenörle alümina elde edilmiştir.
- Mekanik aktivasyon çalışmalarında 1000 dev/dk'dan itibaren amorflaşmanın artması nedeniyle liçte sağlanan verimin azaldığı görülmektedir. Ayrıca kalsinasyon sonrası su liçi çalışmalarına göre, mekanik aktivasyon sonrası su liçi çalışmaları, daha iyi sonuçlar vermiştir. Ancak NaOH ve KOH ile yapılan çalışma aralığında yüksek verimde sonuç alınamamıştır.
- Kalsinasyon sonucunda su liçi çalışmalarına göre NaOH ve KOH ile yapılan liç sonuçlarının daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.

5.2. Öneriler

- Alunit cevherinin liç üzerindeki farklı tanecik, yüksek sıcaklık ve derişim etkisi araştırılabilir.
- NaOH ve KOH kimyasallarında daha yüksek derişimlerde, farklı baz ve tuzlar kullanılarak çalışmalar yapılabilir.

- Alunit cevherinden alümina ürününün elde edilme yöntemi kullanılabilmesi için ekonomik analiz yapılarak uygunluğu kontrol edilebilir.
- Mekanik aktivasyon işlemlerinde farklı parametreler üzerinde çalışılabilir.

KAYNAKLAR

Açıkalın, K., 2010. Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerin Pirolizi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi. YTÜ Fen Bilimleri Enstirüsü-Doktora Tezi, 228s.

Andersson J.M., 2005. Linko¨ping University, Ph.D. Thesis, p. 43.

Antony, J., 2003; Desing of Experiments for Engineers and Scientists, Elsevier Science & Technology Boks, ISBN: 0750647094.

Balaz, P., 1996. Influence of Solid State Properties On Ferric Chloride Leaching of Mechanically Activated Galena, Hydrometallurgy, 40, 359-368.

Balaz, P., 2000.Extractive Metallurgy of Activated Mineral, Elsevier Science B.V.

Balaz, P., 2003. Mechanical Activation in Hydrometallurgy, Int. J. Of Min. Proces., 72, 341-354.

Bentli M. S., Yüzer İ., Çalık H., 2009. Removal of Finely Disseminated Silicates from Kütahya-Şaphane Alunite Ore by Oleate Flotation, The Journal of Ore Dressing, sayı The Journal of Ore Dressing, 11–15.

Bosecker, K., 1997; "Bioleaching: Metal Solubilization by Microorganisms", FEMS Microbiology Reviews, 20, 591-604.

Bougeared, D., Smirnov, K.S., Geidel, E., 2000. Vibrational spectra and structure of kaolinite: a computer simulation study. J. Phys. Chem. 104, 9210-9217.

Breitinger, D.K., Krieglstein, R., Bogner, A., Schwab, R.G., Pimpl, T.H., Mohr, J., Schukow, H., 1997. Vibrational spectra of synthetic minerals of the alunite and crandallite type. J. Mol. Struct. 408/409, 287e290.spectroscopic study of alunites. J. Mol. Struct. 785, 123-132.

Cochran, W.G. and Cox, G.M., 1957. Experimental Design. 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 127-131.

Da Li, Kaixi Jiang, Xunxiong Jiang, Shengdong Wang, Yanqing Fan, Wei Liu, 2018. The Recovery of Potassium Oxide And Alumina From Alunite Concentrate Hydrometallurgy 176/ 1–8.

Das B.R., Dash B., Tripathy B.C., Bhattacharya I.N., and Das S.C., 2007. Miner. Eng. 20, 252.

EI-Katatny E.A., Halawy S.A., Mohamed M.A., and Zaki M.I. 2000. J. Chem. Technol. Biotechnol. 75, 394.

Ercenk, G., 2008. Mekanik Olarak Aktive Edilen Alunitin Sulfurik Asit Çözeltisinde Liç Kinetiği (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, Sakarya.

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

Erdemoğlu, M., Birinci M., Uysal, T., Porgalı, E., Barry, T. S.,2018. Acid Leaching Performance Of Mechanically Activated Pyrophyllite Ore For Al_2O_3 Extraction, 9. International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, Slovakia.

Erdemoğlu, M., Birinci M., Uysal, T., Porgalı, E., Yumuşak S., 2016. Characterization of Mechanically Activated Pyrophyllite For Al_2O_3 Production By Acid Leaching Process, International Mineral Processing Symposium.

Fletcher, A.W., Fınkelsteın, N.P. And Derry, R., 1985. "Leaching Systems, SME Mineral Processing Handbook", N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York 2, 13, 17-23.

Forward, F.A. And Peters, E., 1985. "Leaching Principles, SME Mineral Processing Handbook", N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Instıtute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, 2, 13, 6-12.

Frost, R.L., Wain, D.L., 2008. A thermogravimetric and infrared emission spectroscopic study of alunite. J. Therm. Anal. Calorim. 91, 267-274.

Gabriel J., Dasher A., 1942. Report of Investigations Beneficiation of Alunite.

Gebhardt J. E., Piga L., ve Schena G., 1998. Flocculation and Flotation Behavior of a Low-Grade Alunite Ore, *Minerals & Metallurgical Processing*, c. 15, sayı 4, 48–52.

Göktaş, M., 2013. Mermer Sanayi Atıklarından Yapay Kalsiyum Silikat Üretiminde Aşırı Öğütmenin Etkilerinin Seramik Malzemeler Üzerinde Araştırılması. Doktora Tezi İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

Gülensoy, H., 1977. "Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar", İstanbul Üniversitesi Yayını No: 2352, Kimya Fakültesi No: 32, Fatih Yayınevi Matbaası.

Gülensoy, H., Şengül, G.A., 1989. Alunit Cevheri, Oluşumu ve Bulunuşu Hakkında, Kimya ve Sanayi, Cilt:31, Sayı:157-158, s.116-131.

Gülensoy, H., Şengül, Ü.A., 1989. Alunit Cevherinin Değerlendirilmesi Hakkında, Kimya ve Sanayi, Cilt:31, Sayı:159-160, s.67-83, Eylül-Aralık.

Guo, H., Wang J., Zhang X., Zheng. F., and Li P.,2018. Metall. Mater. Trans. B 49, 2906.

Gülensoy, H., 1968. Türk Alunitlerinin Termogravimetrik Ve Mikrokalorimetrik Metotlarla Etüdü Ve Piroliz Ürünlerinin Suda Ve Sülfat Asidindeki Çözünürlüklerinin Tespiti, Maden Tetkik Arama Enstitüsü Dergisi, No.71, Ankara.

Habashi, F., 1999. Textbook of Hydrometallurgy (2. Edition), Métallurgie Extractive, Québec City, Canada.

Haff R. C., 1946. Process for Treating Alunite Ores and The Like.

Hwang M., Kullerud J.Y., Friedlaender G., Takayasu F.J., A 1985. Method For Alunite Beneficiation, Direct, c. 9322, sayı 1.

Jin Xue, Cheng-Lin Liu, Meng-Jie Luo, Yong-Xin Bao, You-Fa Jiang, Sohrab Rohani, Ping Li, Jian-Guo Yu, 2019. Recovery of Potassium Hydroxide From Strong Potassium Aluminate Solutions Using Solvent Extraction With Alkyl Phenols. Hydrometallurgy 184(2019) 183-191.

Joglekar, A.M., May, A.T., 1987; Product Excellence Trougj Desing of Experiment, Cereal Foods World, 32(12), 857-860.

Karantzavelos G. E., 1985. Laboratory and Pilot Plant Scale Development of an Alunite Flotation Process, Minerals & Metallurgical Processing, sayı February, 35–38.

Kılınç Aksay E., Ünal A., Cöcen İ., Kaya E., Akar A., 2004. Alunit Cevherinden Potasyum ve Alüminyum Sülfat Hammaddelerinin Kazanımı, içinde 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, c. 3, 13–14.

Kocausta G., 2018. Alunit Cevherinin Zenginleştirilmesi Hacettepe Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.

Kökeş, H., 2013. Oksitli Bakır Cevherlerinden Hidrometalurjik Yöntemle Bakır Sülfat Kristalleri Üretimi (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, İstanbul.

Körbahti, B. K., Rauf, M. A., 2008. Response Surface Methodology (RSM) Analysis Of Photoinduced Decoloration of Toludine Blue, Chemical Engineering Journal, 136, 25-30.

Küçük, A., Gülaboğlu, M.Ş., 2002. Thermal Decomposition of Şaphane Alunite Ore, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 6028-6032.

Küçük, F., 2006. Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyon kinetiğinin termogravimetri ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Küçük, F., 2006. Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyon kinetiğinin termogravimetri ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Küçük, F., 2006. Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyon kinetiğinin termogravimetri ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Küçük, F., Yıldız, K., 2006. The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry, Thermochimica Acta, 448, 107-110.

Küçük, F., Yıldız, K.,2006. Non-İsothermal Kinetic Study On The Dehydration Of Mechanically Activated Alunite, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 10, Sayı 1, 37-42.

Kuehl, R.O., 2000. Design of Experiments: Statistical Principles of Research Design and analysis. 2nd Edition, Duxbury, New York.

Lazik, Z.R., 2004; "Desing of Experiments in Chemical Engineering" Wiley -VCH Verlag GmbH-Co. KGaA, Weinheim, ISBN:3-527-31142-4, 157-162.

Lee, E.L., Wachs, I.E., 2008. In situ Raman spectroscopy of SiO2-supported transition metal oxide catalysts: an isotopic 18O-16O exchange study. J. Phys. Chem. C 112, 6487-6498.

Lee, W.K.W. and Van Deventer, J.S.J., 2002. Theeffects of inorganic salt contamination on thestrengthanddurability of geopolymers. ColloidsandSurfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 211, 115-126.

Li D., Jiang K., Jiang X., Wang J.S., Fan Y., Liu W., 2018. The recovery of potassium oxide and alumina from alunite concentrate. Hydrometallurgy 176.1-8.

Lidey, P.E and Gambil , W.Eç, 1973. Physical and chemaical data, Chemical engineers hand book perry R:H: and Chilton C.H. (EDS) mo Graw-Hill INC., 3, 1-250.

Loest K. W., 1977. Recover of Aluminum from Alunite ore Using Acid Leach to Purify The Residue for Bayer Leach.

Lundstedt, T., Seıfert, E., Abramo, L., Thelın, B., Nyström, A., PETTERSEN, J. and BERGMAN, R., 1998. Experimental Design and Optimization. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 42:3- 40.

Luo M., Liu C., Jiang Y., Xue J., Li P., Jianguo Y., 2017. Green Recovery Of Potassium And Aluminum Elements From Alunite Tailings Using Gradient Leaching Process. Journal Of Cleaner Production.

Luo M., Liu C., Xue J, Li P., Yu J., 2017. Leaching kinetics and mechanism of alunite from alunite tailings in highly concentrated KOH solution Hydrometallurgy 174. 10–20.

Madencilik İhtisas Çalışma Grubu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001.

Mahinroosta M. and Allahverdi A., 2018. Int. Nano Lett. 8, 255.

Makreski, P., Jovanovski, G., Dimitrovska, S., 2005. Minerals from Macedonia XIV. Identification of some sulfate minerals by vibrational (infrared and Raman) spectroscopy. Vib. Spectrosc. 39, 229-239.

Maubec, N., Lahfid, A., Lerouge, C., Wille, G., Michel, K., 2012. Characterization of alunite supergroup minerals by Raman spectroscopy. Spectrochim. Acta A 96 (10), 925–939.

Mccullough W. E., 1938. Cyclic Process for Treating Alunite.

Mead, R., Pike D.J., 1975; ABiometrics Invited Paper. ARewiev of Response Surface Methodology from a Biometric Viewpoint, Biometrics, 31(4), 803-851.

Miller J. B., Ackerman J.D., 1980. Bench Scale Flotation of Alunite with Oleic Acid, c. Chapter 42, 832–852.

Miller J. B., Ackerman J.D., 1980. Bench Scale Flotation of Alunite with Oleic Acid, c. Chapter 42, 832–852.

Mohammadi M., Salarirad M. M., 2013. Kinetics of Direct Leaching of Natural Alunite in KOH, I&EC Research, 52, 4359−14365.

Mongomery, D.C., 2001. Desing and Analysis of Experiments, John Wiley and &Sons, Inc., 5th Edition, USA, ISBN: 0-471-316449-0

Nasyrov G. Z., Bogdanov, A. V., Eremin N. I., Stolyar B. A., Yamin I. T., 1976. Method of Producing Alumina and Potassium Sulphate from Alunite.

Ogburn H. B., Stere S.C.,1932. Thermal Decomposition of Alunite, *Industrial and Engineering Chemistry*, c. 24, sayı, 288–290.

Özdemir M., Çetişli H., 2005. Extraction Kinetics Of Alunite İn Sulfuric Acid And Hydrochloric Acid. Hydrometallurgy 76, 217–224.

P.K. Kiyohara, H.S. Santos, A.C.V. 2000. Coelho, and P.D.S. Santos, An Acad Bras Cienc 72, 471.

Pourghahramani, P., Forssberg, E., 2007. Effects Of Mechanical Activation On The Reduction Behavior Of Hematite Concentrate, International Journal of Mineral Processing, 82, 96-105.

Sarker M.S.R., Alam M.Z., Qadir M.R., Gafur M.A., and Moniruzzaman M. ,2015. Int. J. Miner. Metall. Mater. 22, 429.

Smith, J.M., 1981. "Chemical Engineering Kinetics", Mc Graw-Hill İnternational Book Company, 3, pp. 676.

Stevens D., Forberg H. O., Jennings L. D., Stephens F. M., Bowen F. J. 1975., Method of Treating Alunite Ore.

Stevens D., Forberg H. O., Jennings L. D., Stephens F. M., Bowen F. J., Thompson D. L., Copenhaver V., 1975. Redox Treatment of Alunite Ore.

Şener, M., 2012. Jipsin (CaSO4.2H2O) Isıl Davranışına Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

Talsad. 2021. Dünya Alüminyum Sektörü, http://talsad.org.tr/wp-content/uploads/files/dunya-aluminyum-sektoru-ve-turkiye-talsad-alus08-2017.pdf [Erişim Tarihi: 21 Aralık 2021].

Telefoncu, A., 1995. Biyoteknoloji, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No:152, İzmir.

Tkacova, K., Balaz, P., Mišura, B., Vigdergauz, V.E., Chanturiya, V.A., 1993. Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate, Hydrometallurgy, 33, 291-300.

Toraman Ö. Y., 2022. Mikronize Öğütme. Nobel Yayınevi, Ankara, 183.

Toy Ö. F, 2021. Böhmit üretimi, Karakterizasyonu ve Endüstriyel Alümina Üretimine Etkilerinin Araştırılması. Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Ens.Yüksek Lisans Tezi.

Treybal, R.E., 1981. "Mass-Transfer Operations", Mc Graw-Hill İnternational Book Company, 3, pp. 767.

Tromans, D., Meech, J.A., 1999. Enhanced dissolution of minerals: microtopography and mechanical activation, Minerals Engineering, 12, 609-625.

Turan M.D., ve Altundoğan H.S., 2011. Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin Kullanımı. Madencilik cilt 53, sayı 3.

U.S Geological Survey. Mineral commodity summaries 2020. Technical report.

Uysal T., Mutlu H.S., Erdemoğlu M., 2016. Effects of mechanical activation of colemanite ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) on its thermal transformations, International Journal of Mineral Processing, 151, 51-58.

Walker, C.E., Parkhurst, A.M., 1984. Responce surface Analysis of Bake-Jab Data With A Personel computer, Cereal Foods, World, 29(10), 662.

Wang, Y., Forssberg, E., 2007. Enhancement of energy efficiency for mechanical production of fine and ultra- fine particles in comminution, China Particuology, 5, 193-201.

Warris C.J., McCormick, P. G., 1997. Mechanochemical processing of refractory pyrite, Minerals Engineering, 10, 1119-1125.

Welham, N.J., 2001. Enhanced dissolution of tantalite/columbite following milling, International Journal of Mineral Processing, 61, 145-154.

Woodcock, J.T., 1985 "Leaching Process Variables, SME Mineral Processing Handbook", N.L. Weiss (Ed), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New-York, 2, 13, 23-26.

World Aluminum. 2021. Alumina Production, https://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/#data [Erişim Tarihi: 21 Aralık 2021].

Yıldız K., 2006. Çözeltiye Alma Ders Notları. Metalurji ve Malz Müh, Sakarya Üniversitesi.

Yıldız, K., Alp, A., 2005. Metalurjik proseslerde mekanik aktivasyon, Metal Dünyası, Sayı:146, s.119-121, Temmuz.

Yıldız, K., Arslanoğlu, Z., Toplan, H.Ö., 2005. Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyonu, 12.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongre ve Fuarı, 28 Eylül-2 Ekim, Istanbul.

Yıldızay H., Gören R., Yanık G., 2014. Alunit Mineralinin Jeopolimer Başlangıç Malzemesi Olarak Kullanımı. AKU J. Sci. Eng. 14, OZ5735 (219-224).

Yunsheng Z., Wei, S., Qianli, C and Lin C., 2007. Synthesisandheavy metal immobilizationbehaviors of slagbasedgeopolymer. Journal of HazardousMaterials, 143, 206–213.

Zhao W., Xi Y., Shuipin Z., Yuanyuan Z., Xuan Y., Linyun Y., Gang L., Jing S., Hongdong Y., Rengman R., Tao Q., 2015. Extraction of Al and K Salts From Associated Alunite Tailings By An Acid Calcination-Water Leaching Method. Journal of Cleaner Production 107, 786-792.

http://webmineral.com/ Son Erişim Tarihi: 17 Ekim 2017.

http://www.energomar-nord.com.pl

http://www.activationresources.com/prod_activation.php)

http://www.sea-us.org.au/images/isl/endaum.gif

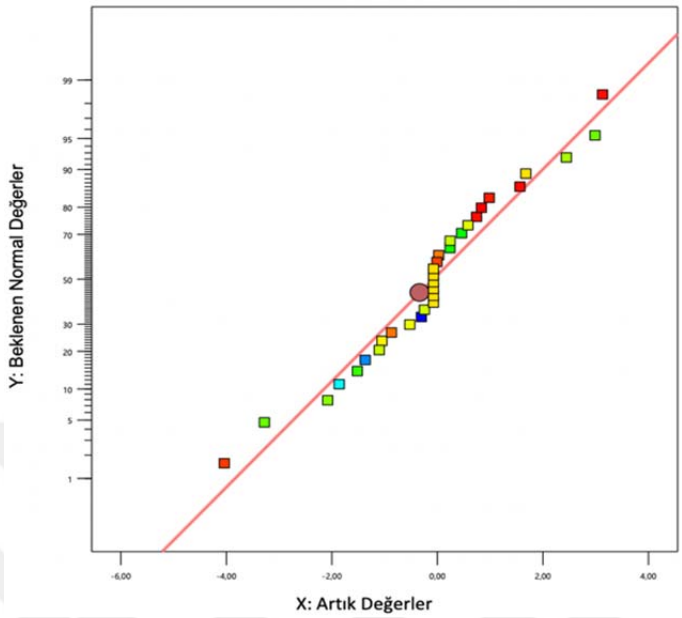
https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical-en, ErişimTarihi: 2 Ocak 2021.

https://www.etialuminyum.com/wp-content/uploads/surdurulebilirlik-tr.pdf, ErişimTarihi: 26 Nisan 2021.

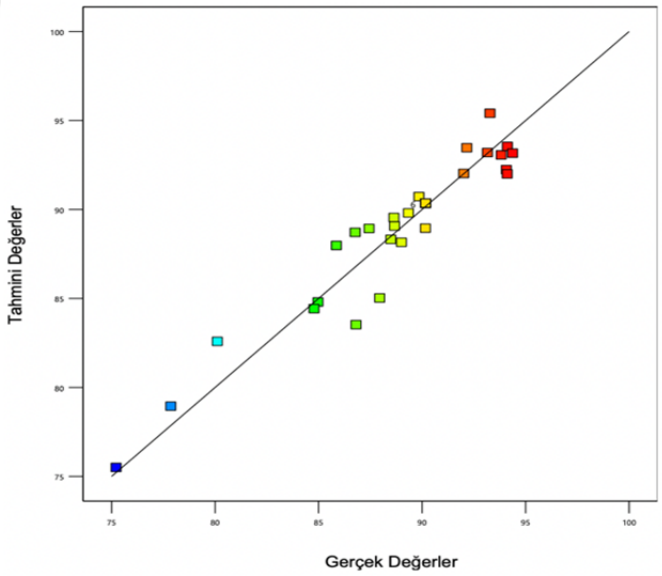
ÖZGEÇMİŞ

Seda DEMİRCİ, ilk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamlamıştır. 2005 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümünü 2009 yılında bitirerek mezun olmuştur. 2009- 2013 yılları arasında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda "Altın Cevherinin Biyooksidasyonunda Mutasyona uğratılmış Bakterilerin Etkisinin Araştırılması" başlıklı tezi ile Yüksek Lisansını tamamlamıştır. 2013 Yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başlamıştır. 2014 yılında Çukurova Üniversitesi Aladağ Meslek Yüksekokulu Madencilik ve Maden Çıkarma Bölümünde Öğretim Görevlisi olarak görevine başlamış ve halen devam etmektedir.

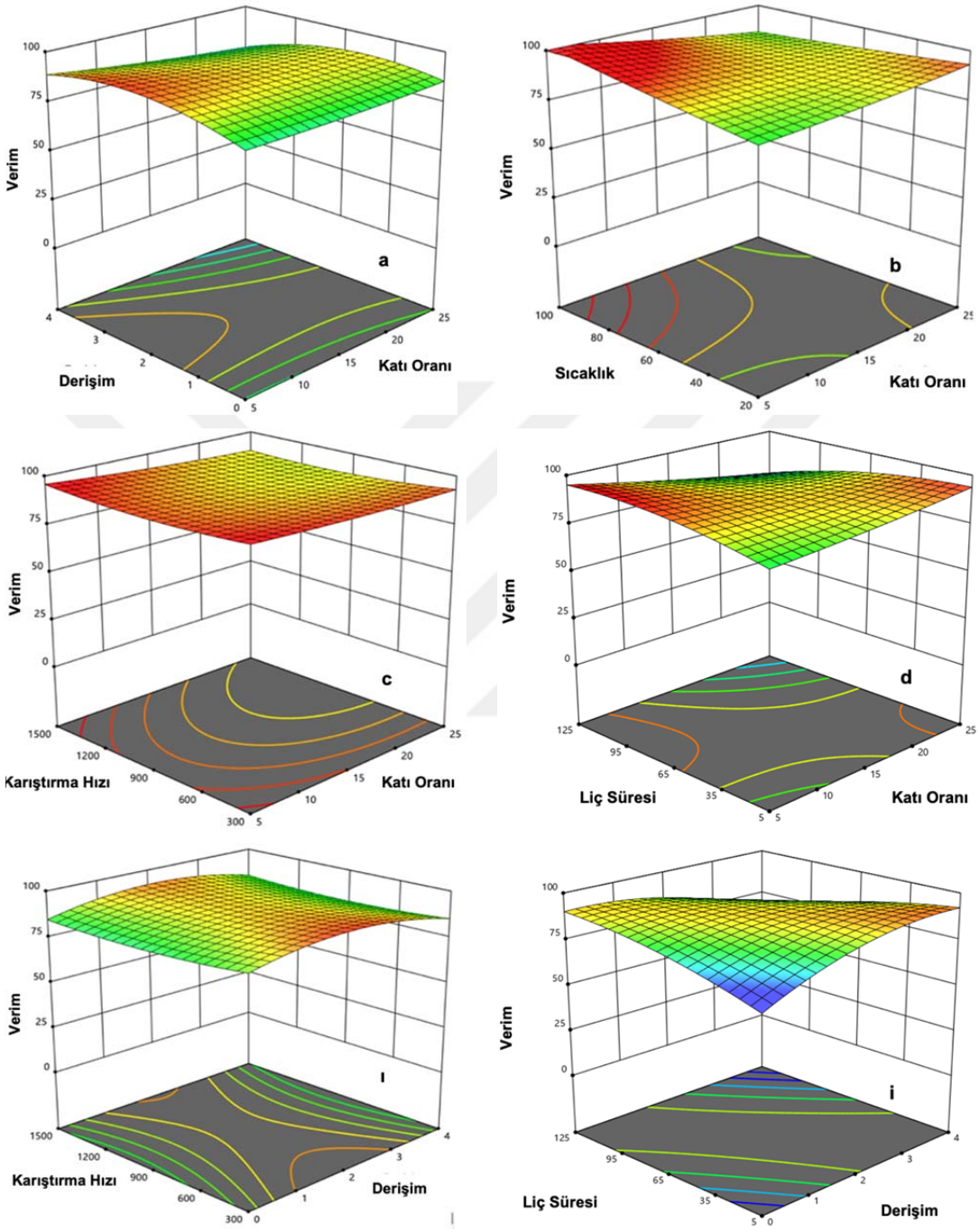
EKLER



Ek 1. 600°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %K için Artıklar İçin Olasılık Grafiği

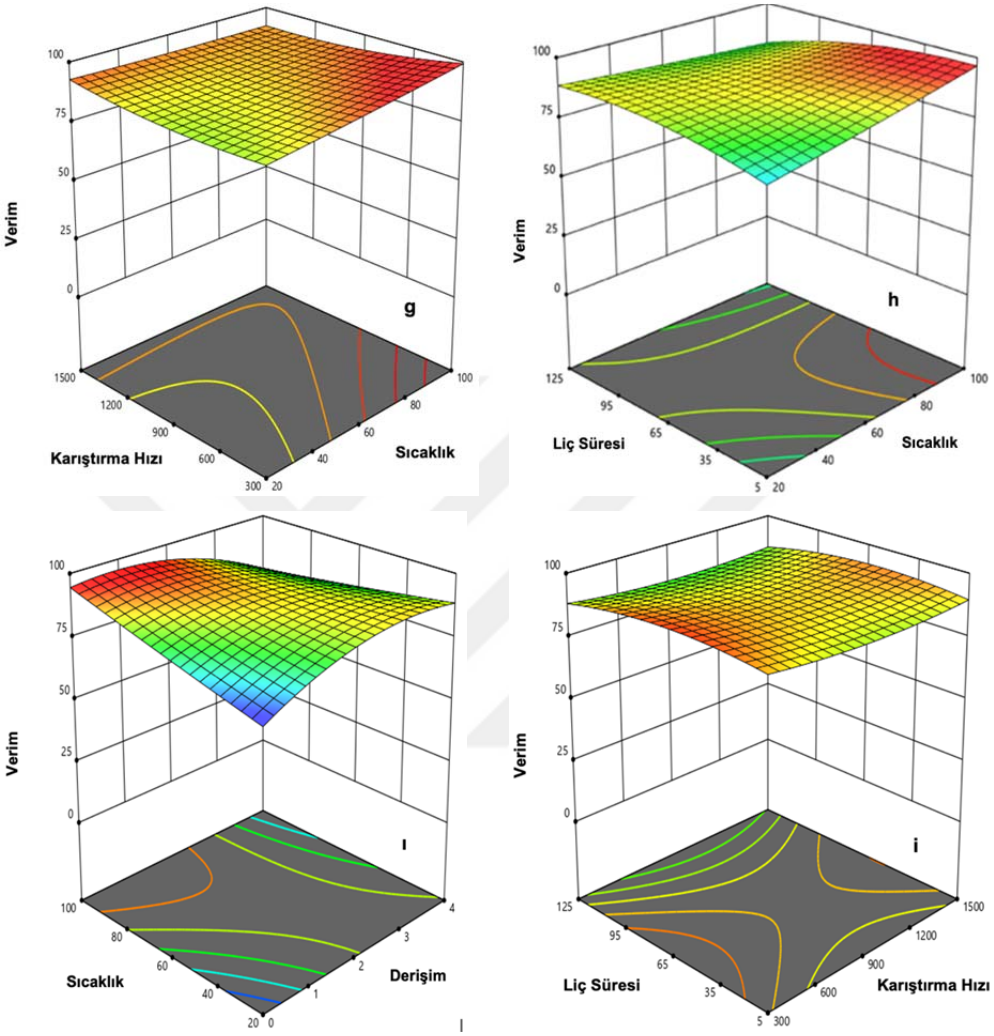


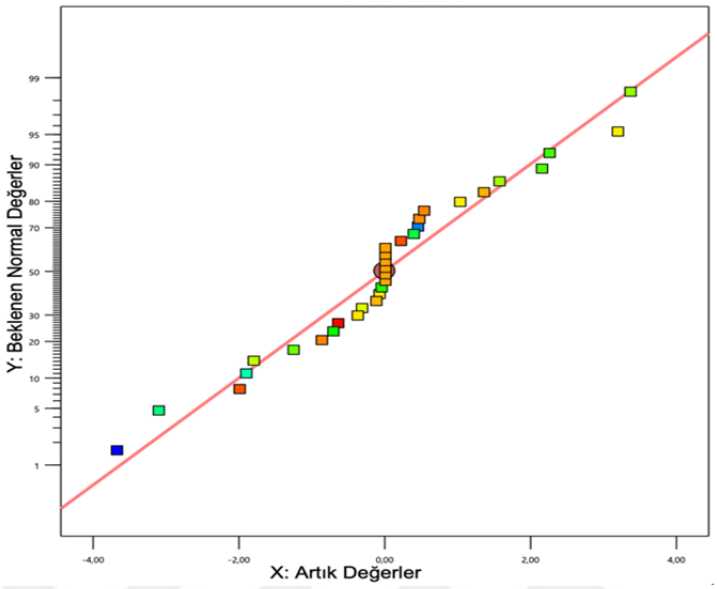
Ek 2. 600°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %K için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT)



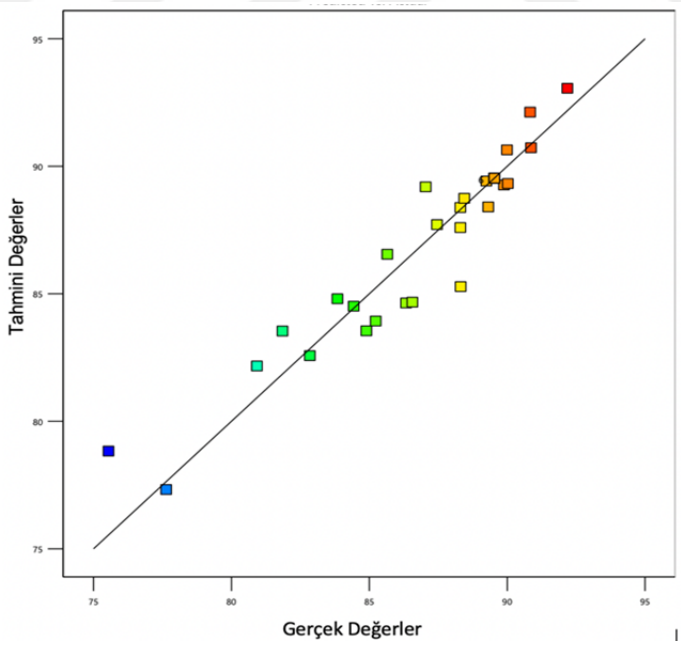
Ek 3. 600°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonucunda K Ekstraksiyonu için Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

Ek 3’ün devamı

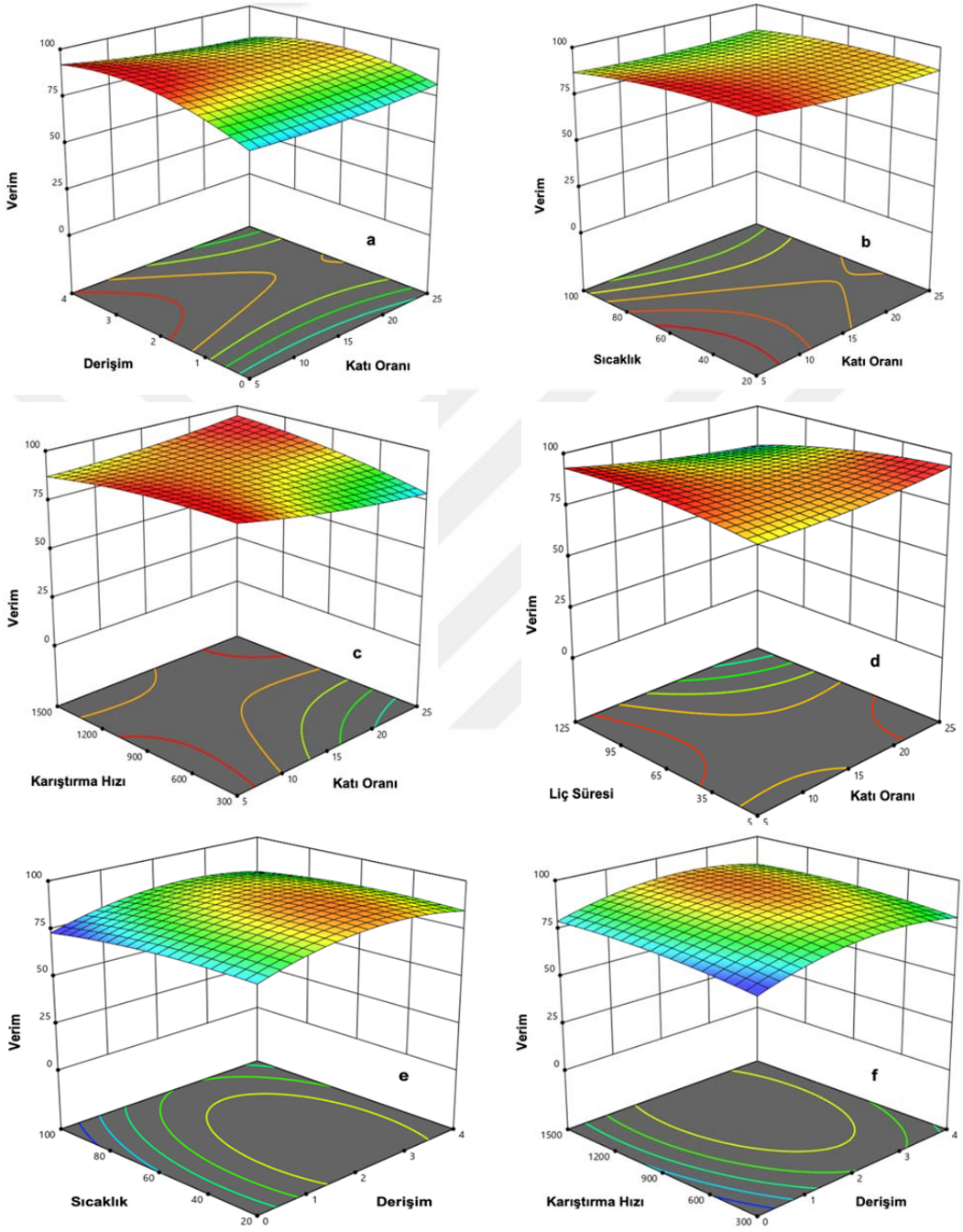




Ek 4. 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği

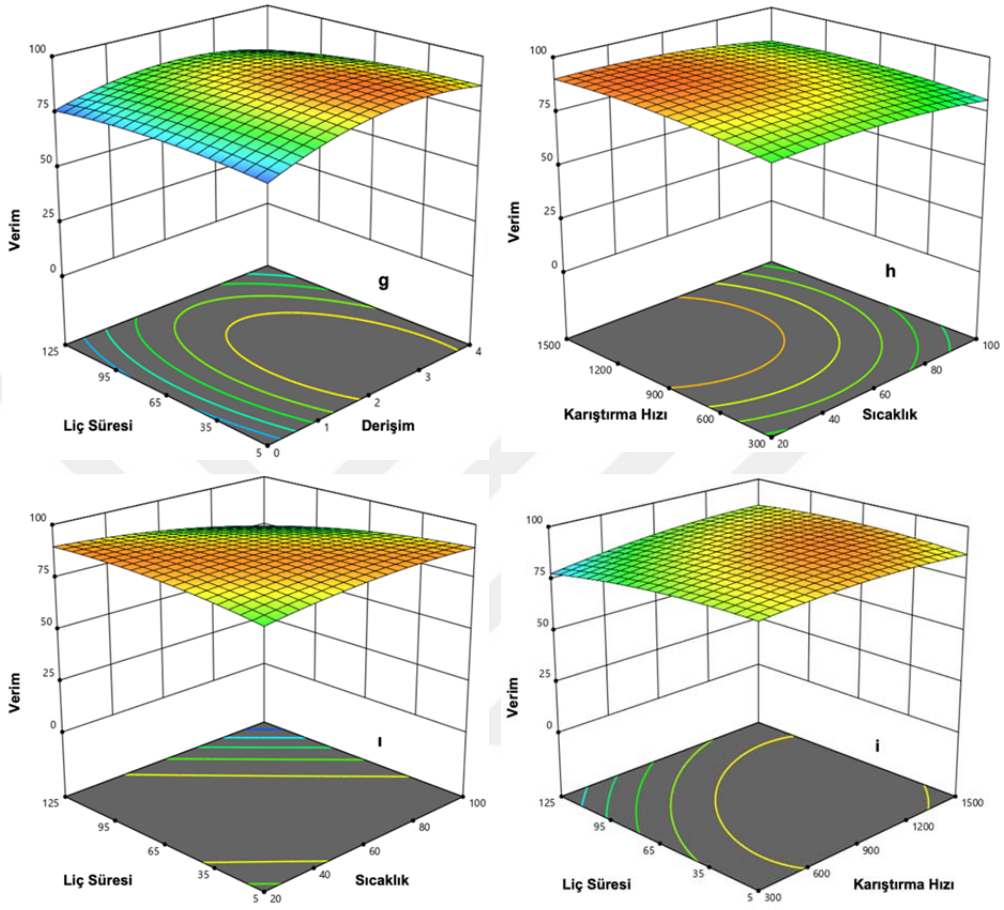


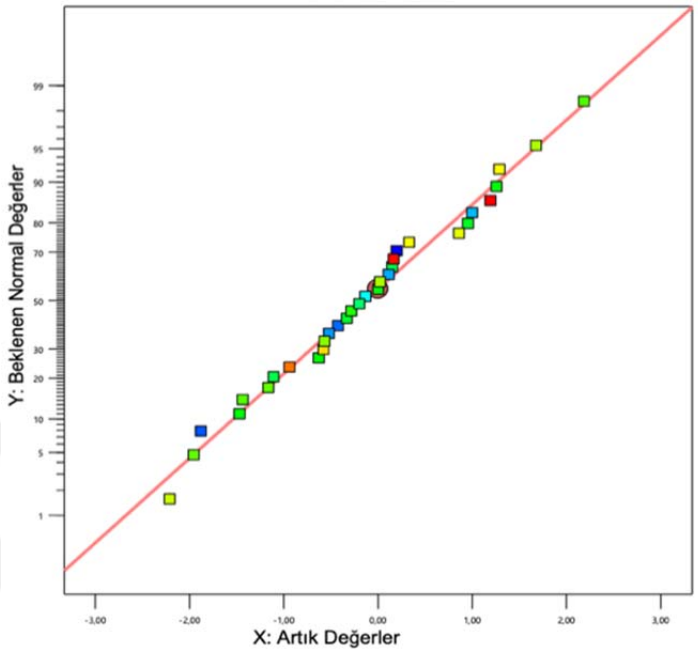
Ek 5. 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %K için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT)



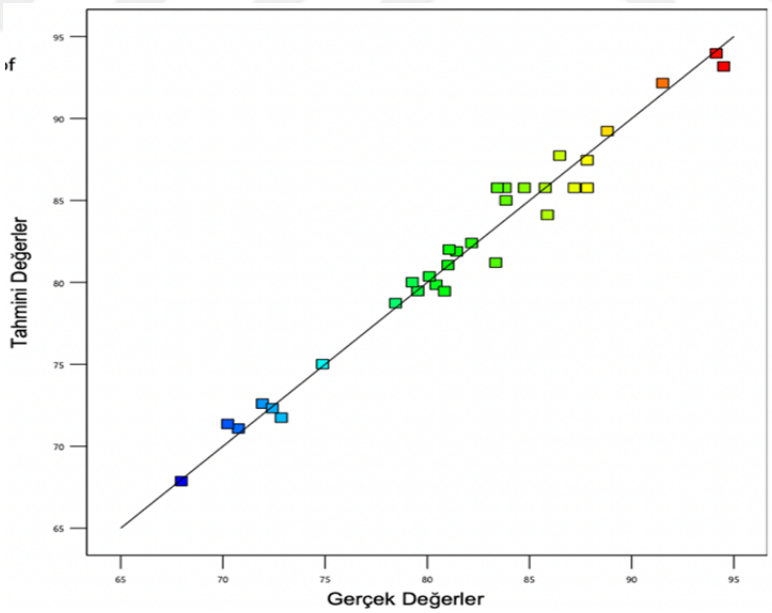
Ek 6. 700°C Kalsinasyon Sonra NaOH Liçi Sonucunda K Ekstraksiyonu için Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi.

Ek 6’nın devamı

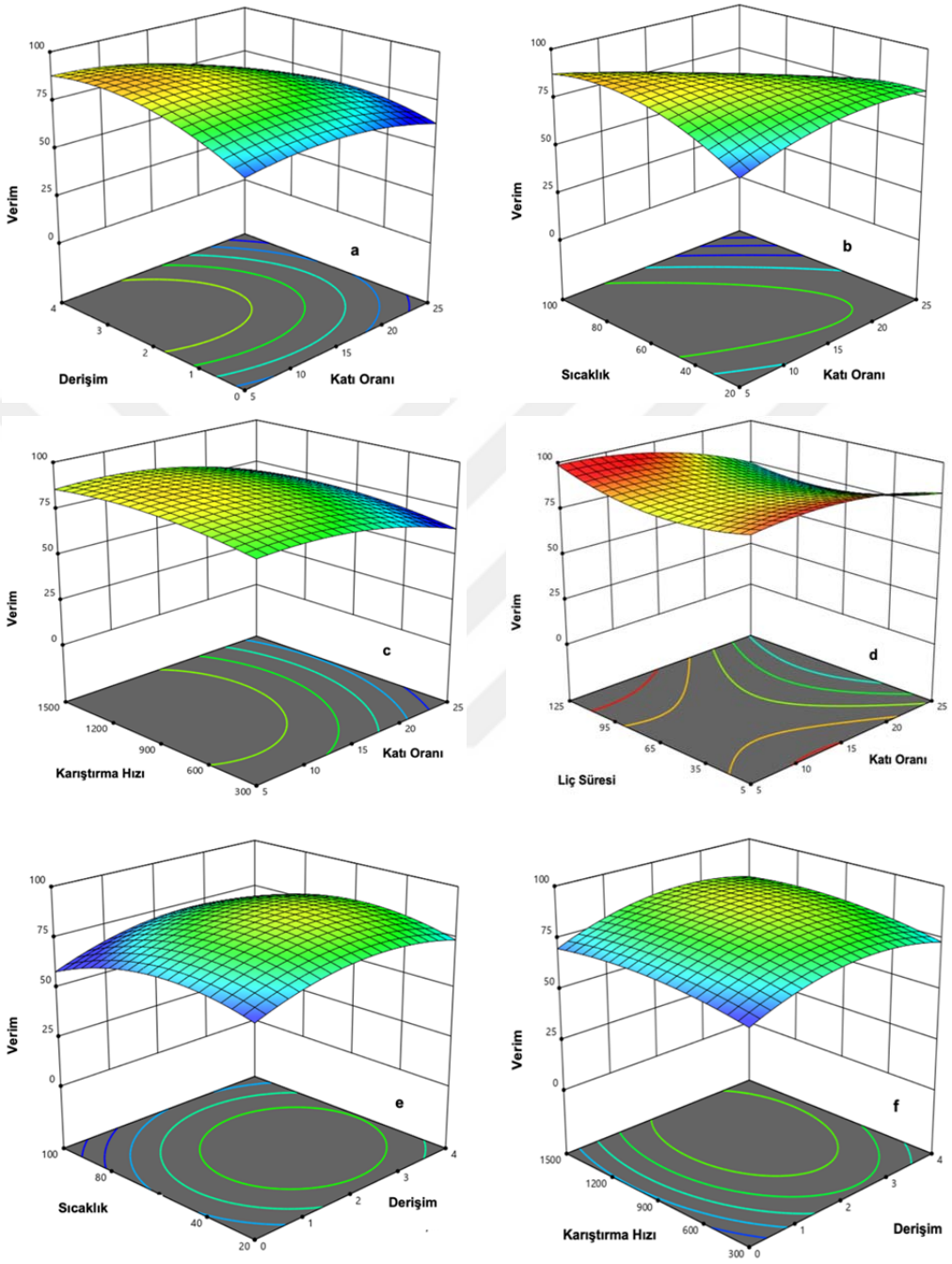




Ek 7. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği

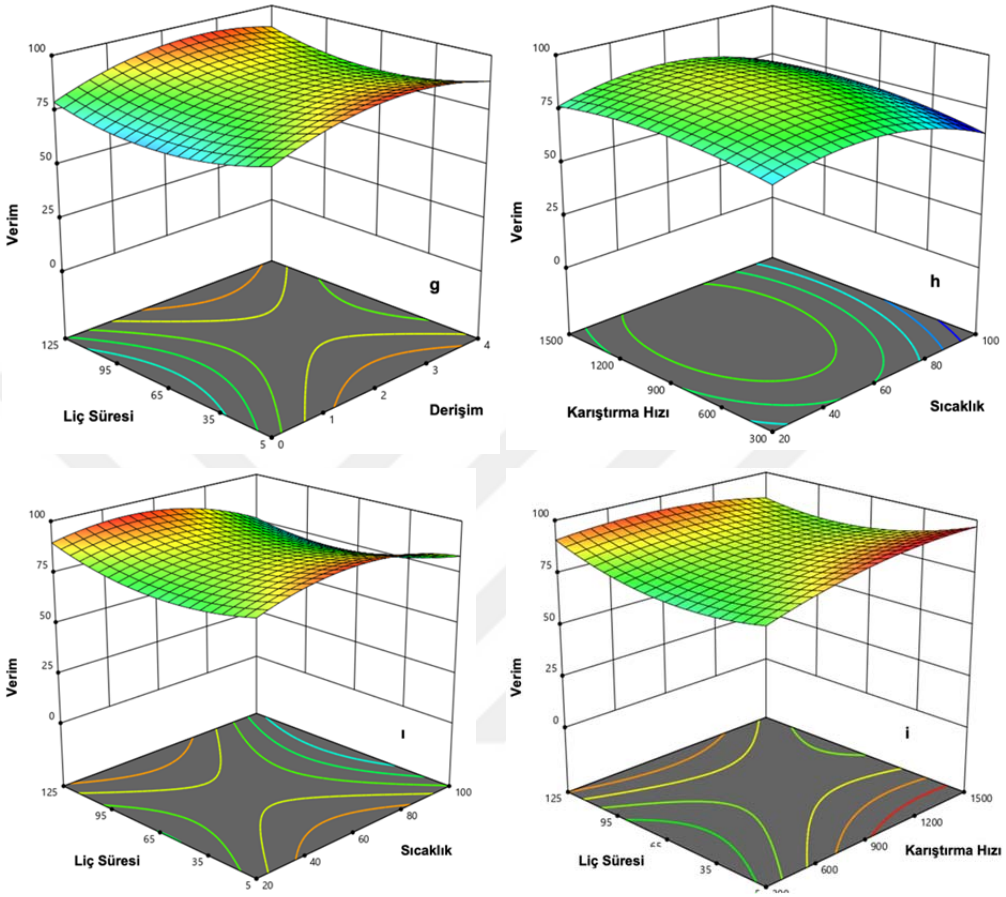


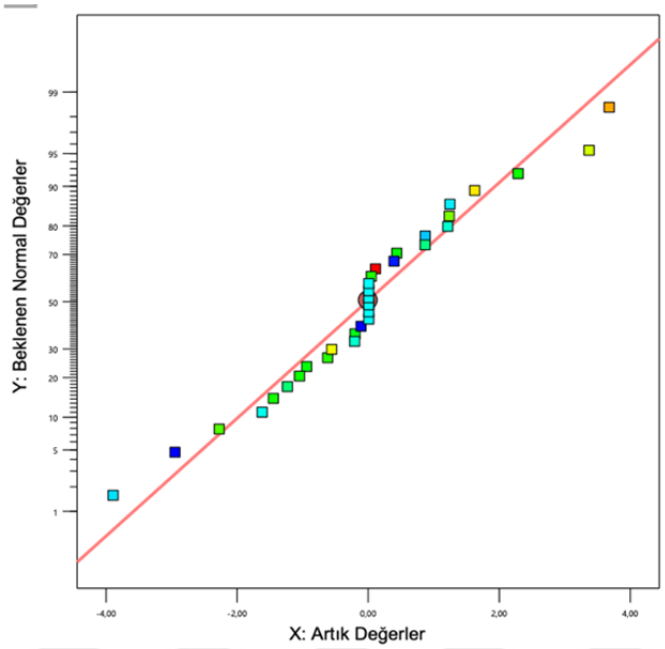
Ek 8. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %K için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT)



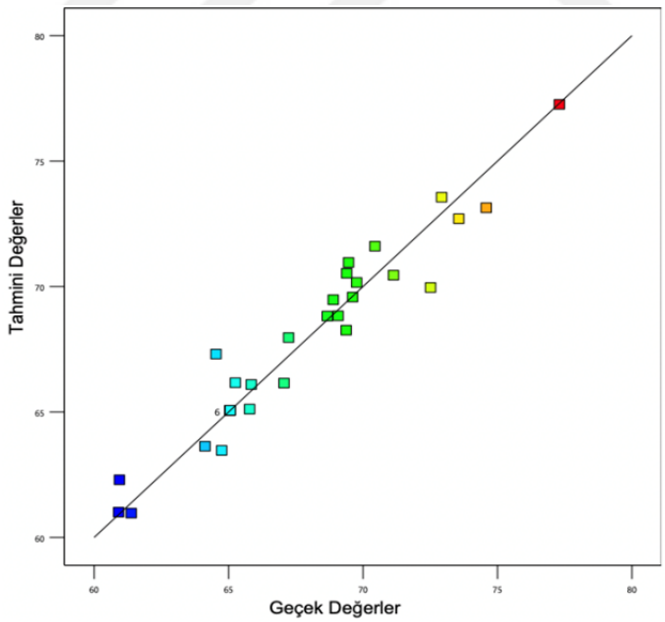
Ek 9. 800°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonucunda K Ekstraksiyonu için Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi.

Ek 9’un devamı

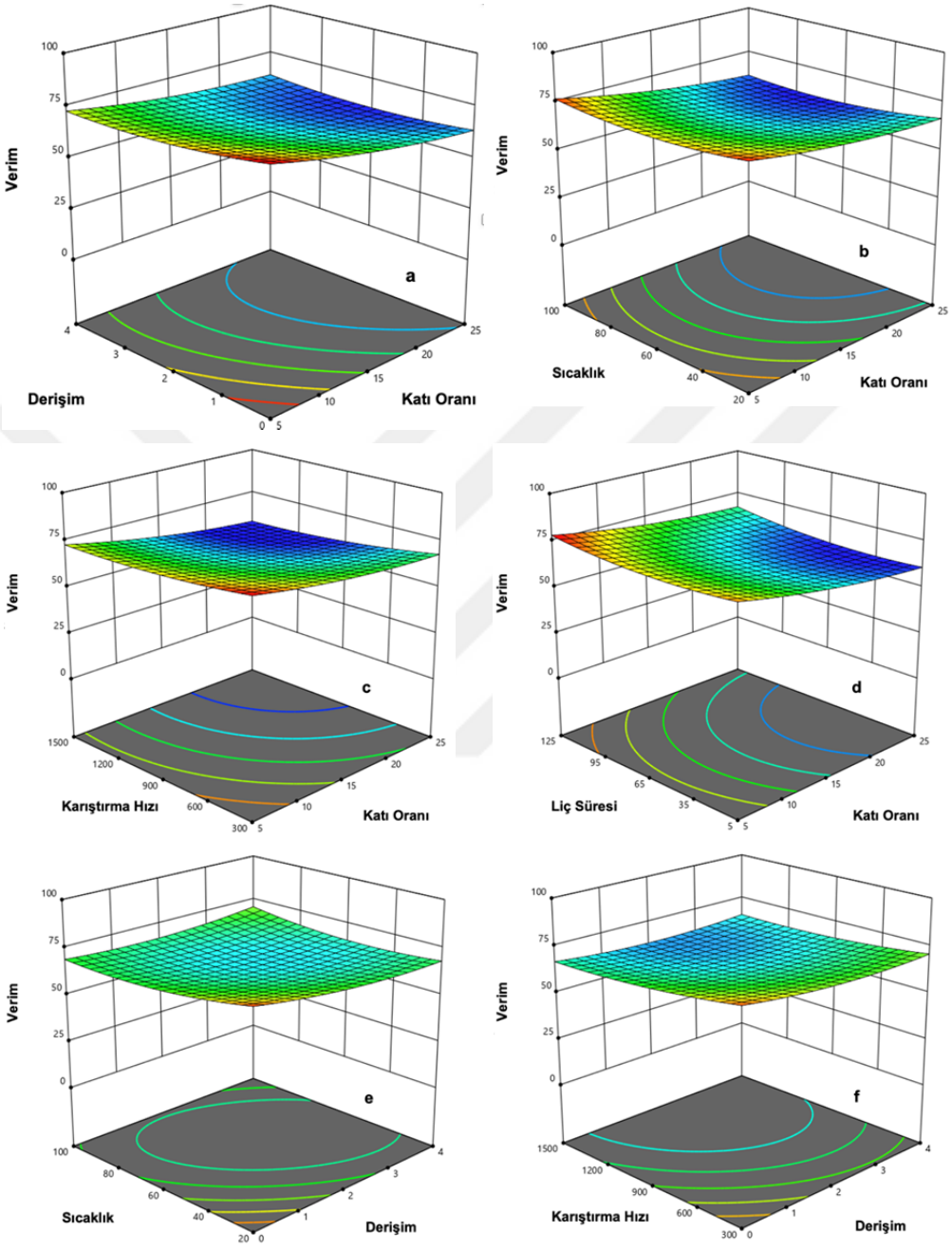




Ek 10. 600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği

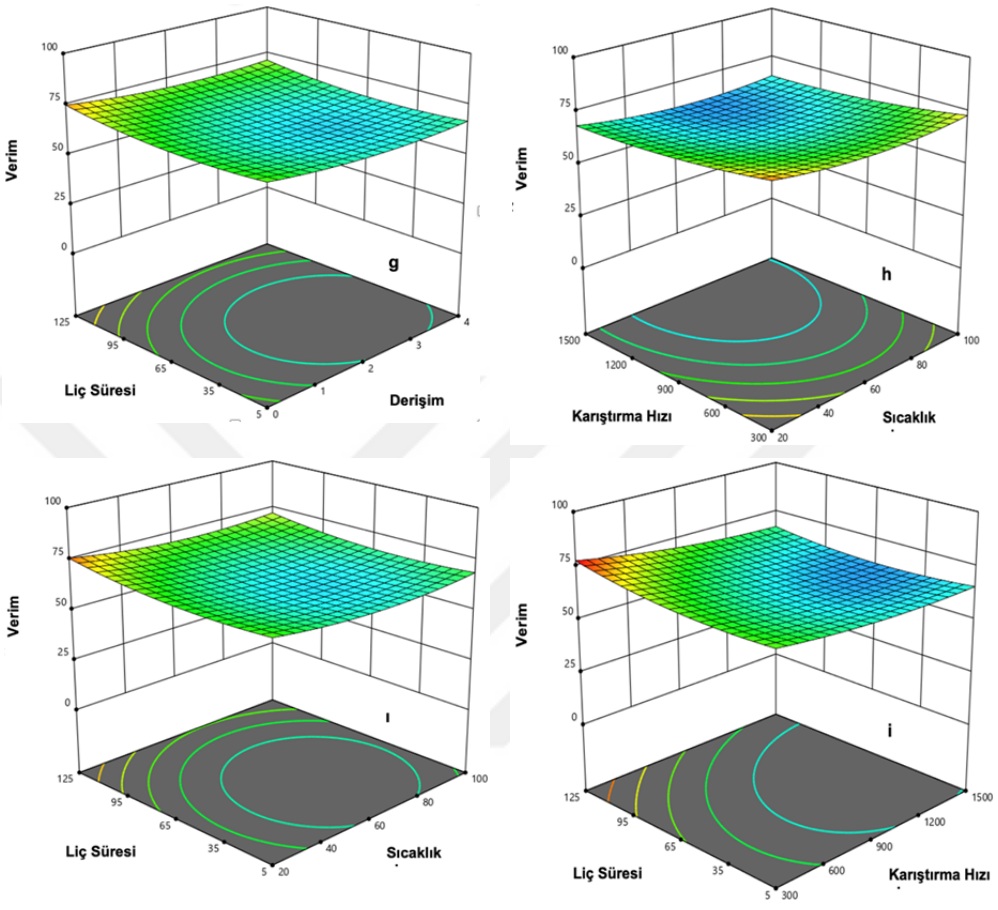


Ek 11. 600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %K için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT)

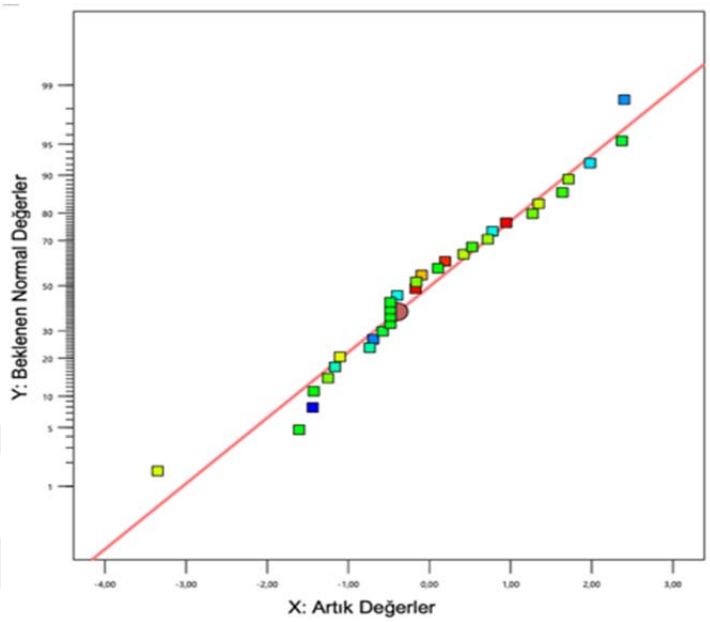


Ek 12. 600°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçi Sonucunda %K Ekstraksiyonu için Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

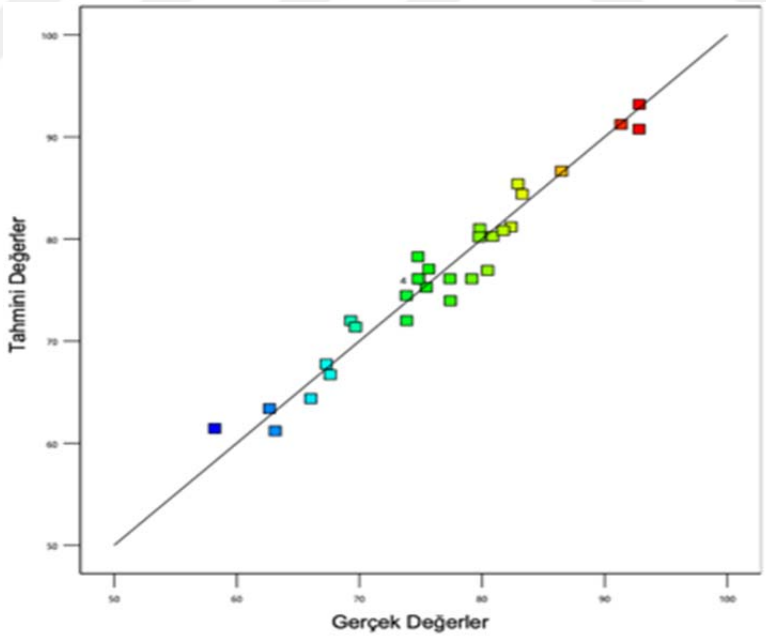
Ek 12’nin devamı



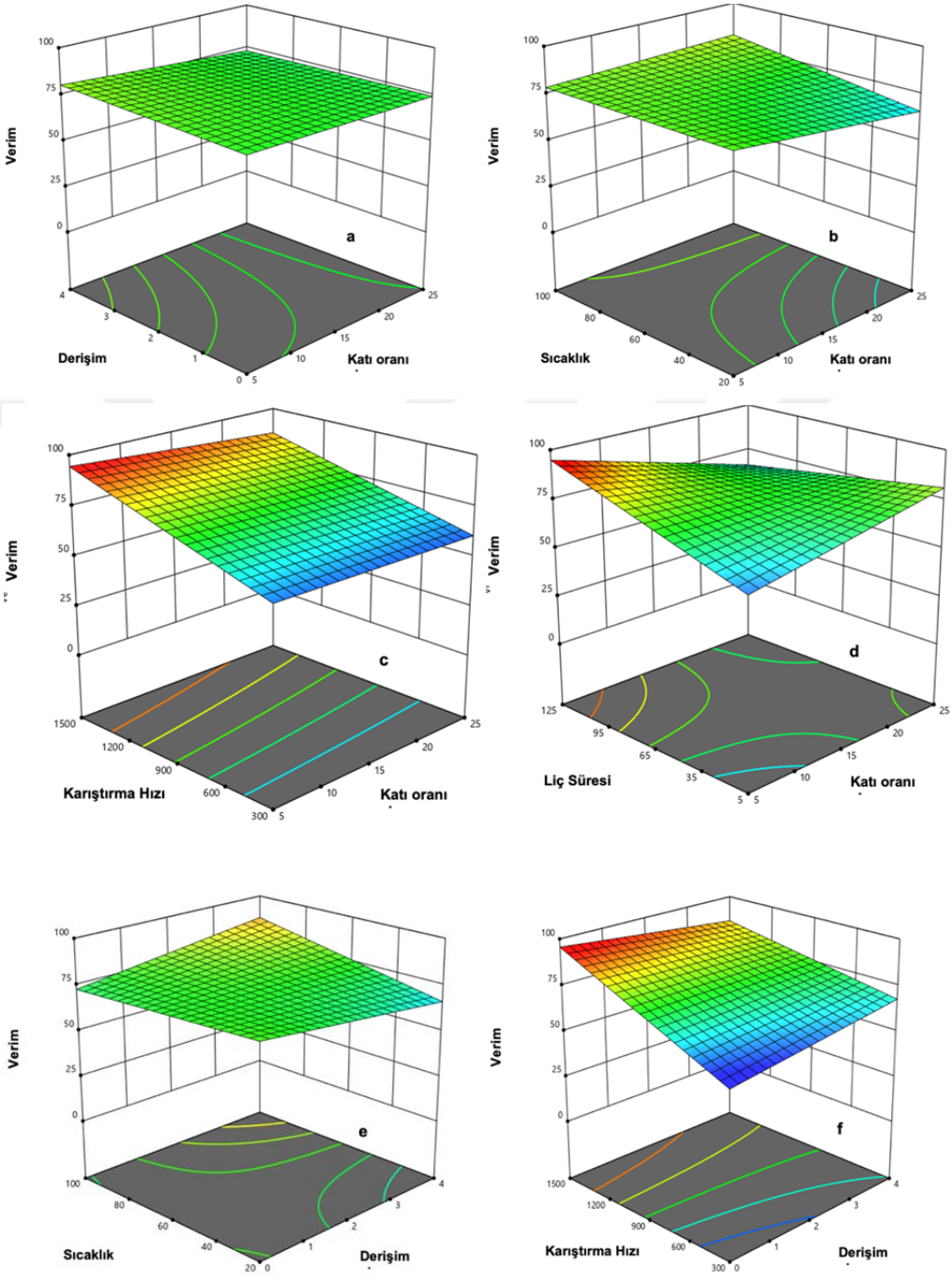
.



Ek 13. 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği

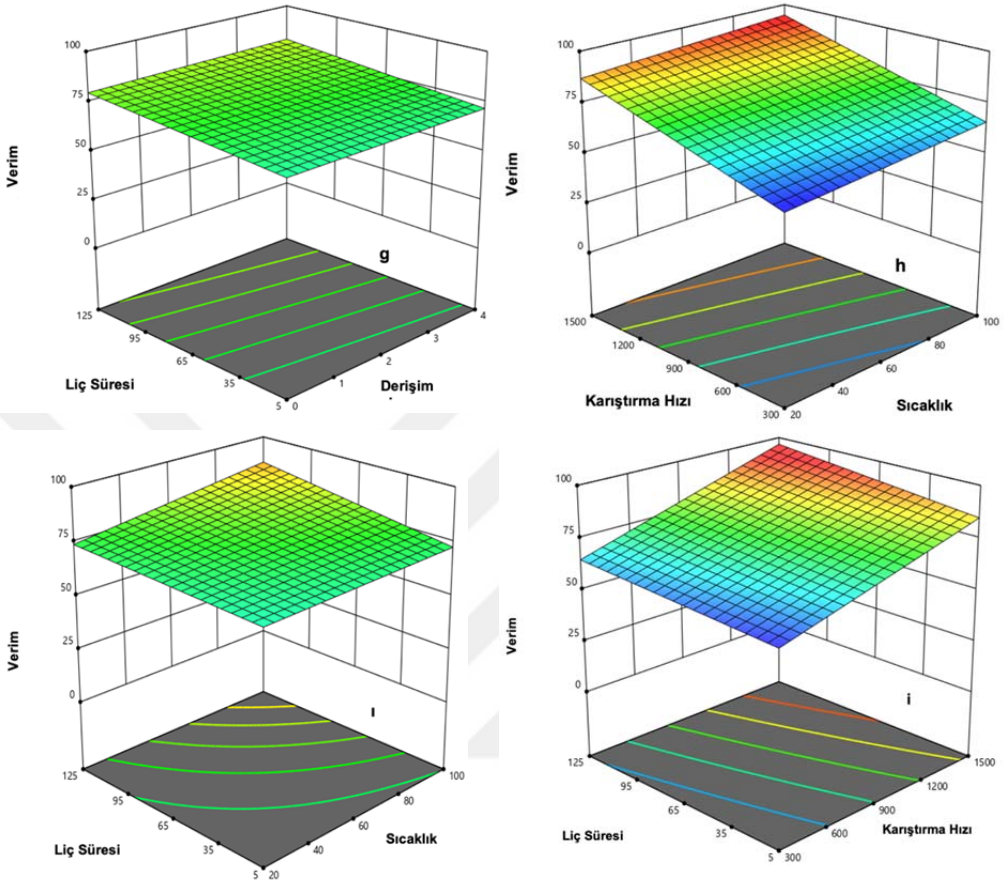


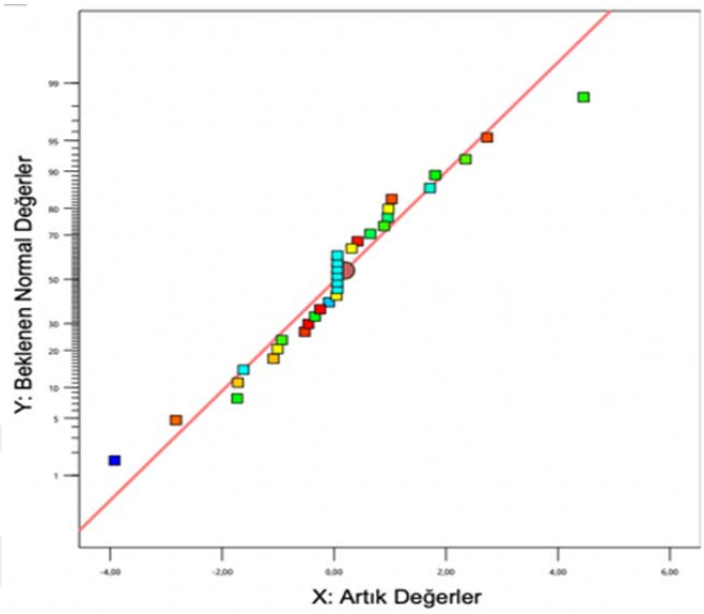
Ek 14. 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçinde CCD Modelinde %K için Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT)



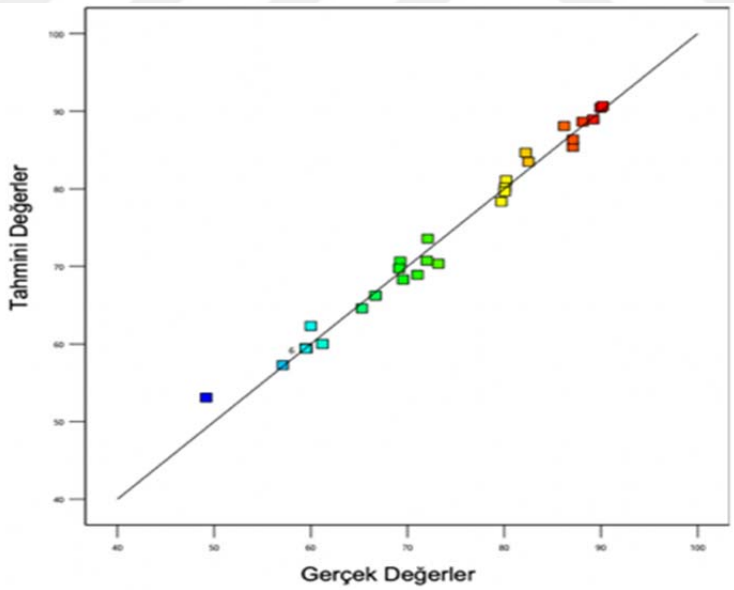
Ek 15. 700°C Kalsinasyon Sonrası NaOH Liçi Sonucunda %K Ekstraksiyonu için Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi.

Ek 15’in devamı

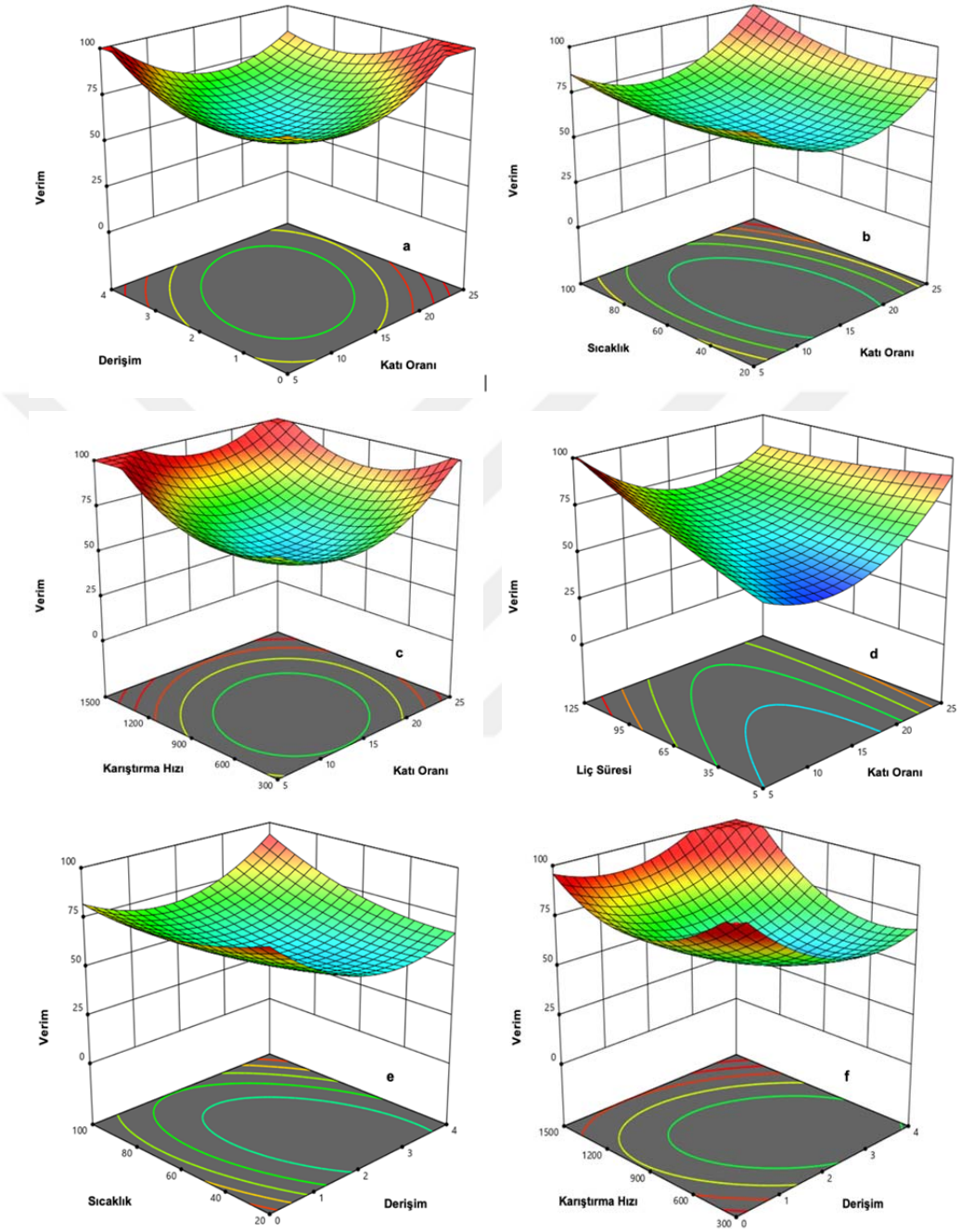




Ek 16. 800°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçinde CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği

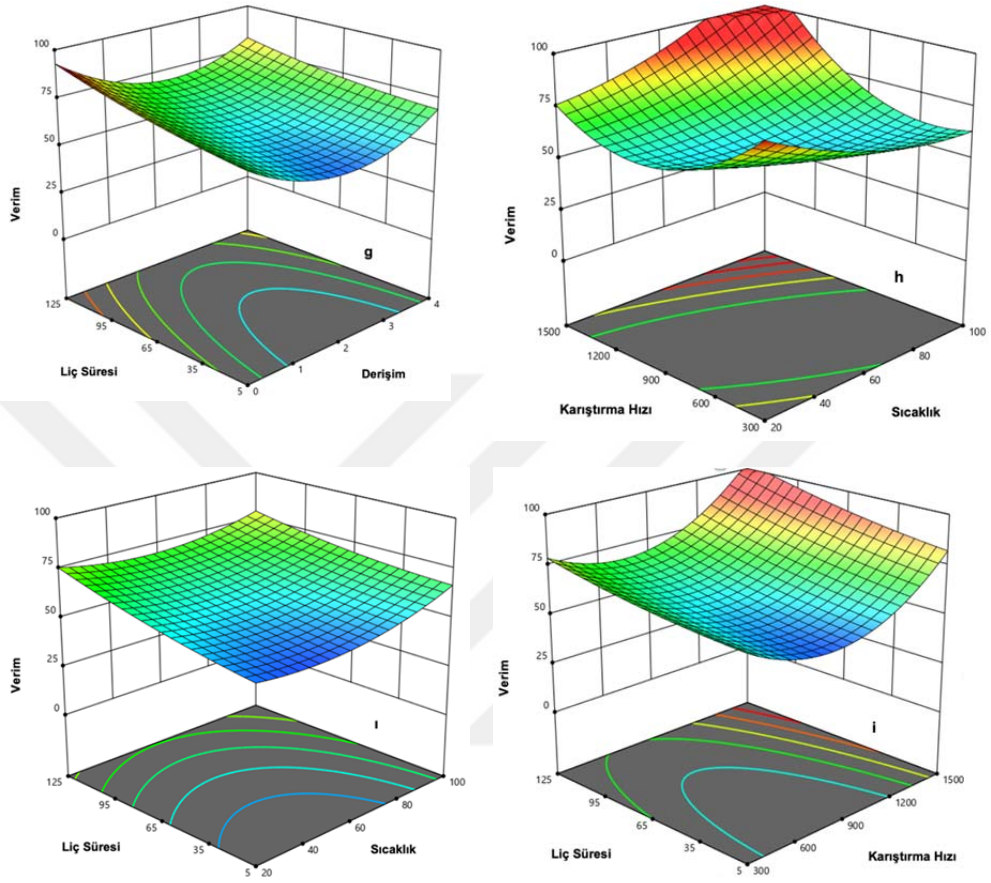


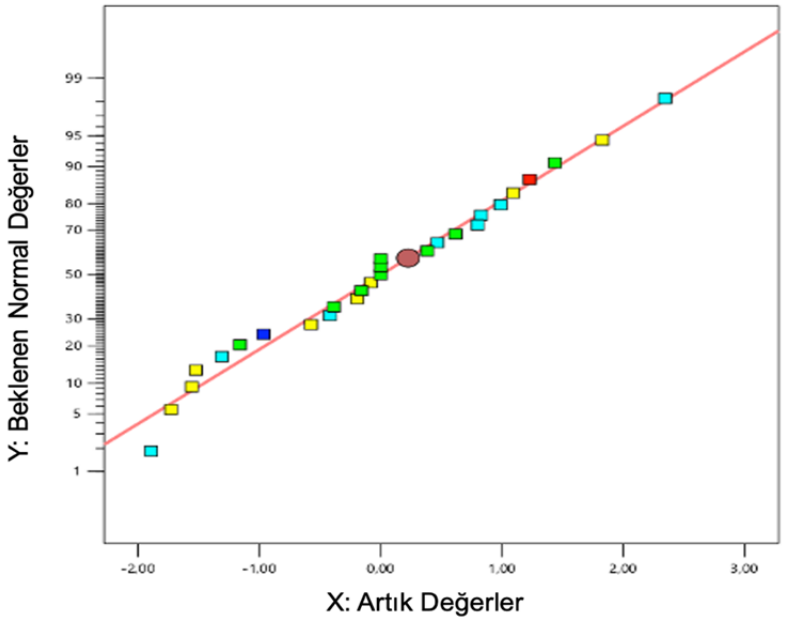
Ek 17. Tahmini-Gerçek Değer Grafiği (TG-DT)



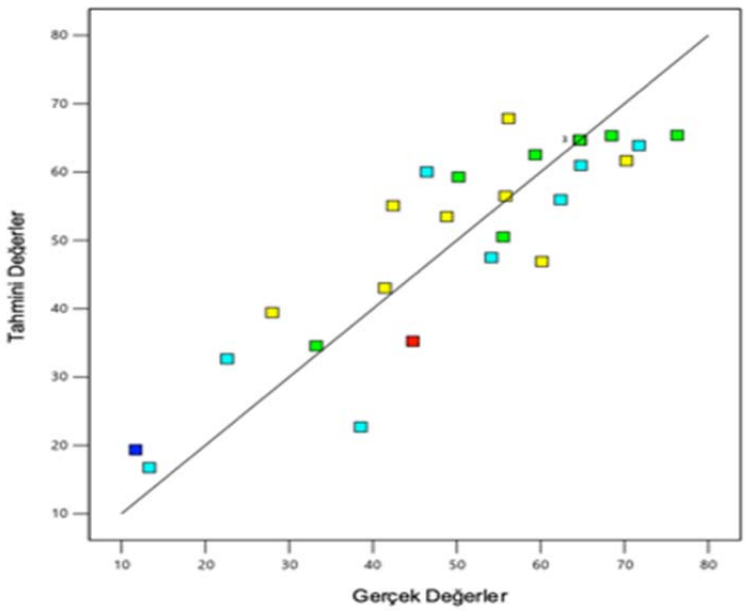
Ek 18. 800°C Kalsinasyon Sonrası KOH Liçi Sonucunda %K Ekstraksiyonu için Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

Ek 18’in devamı

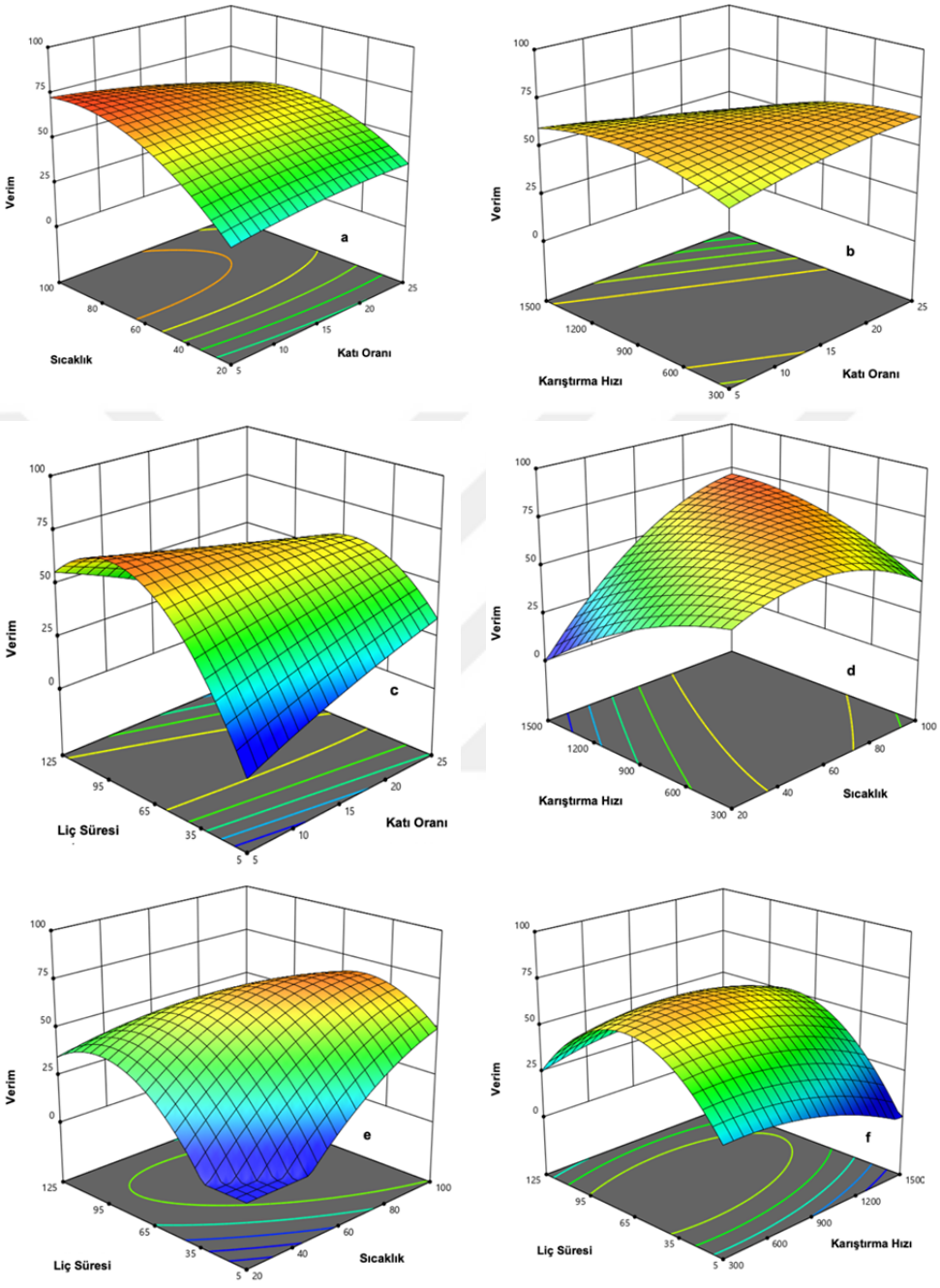




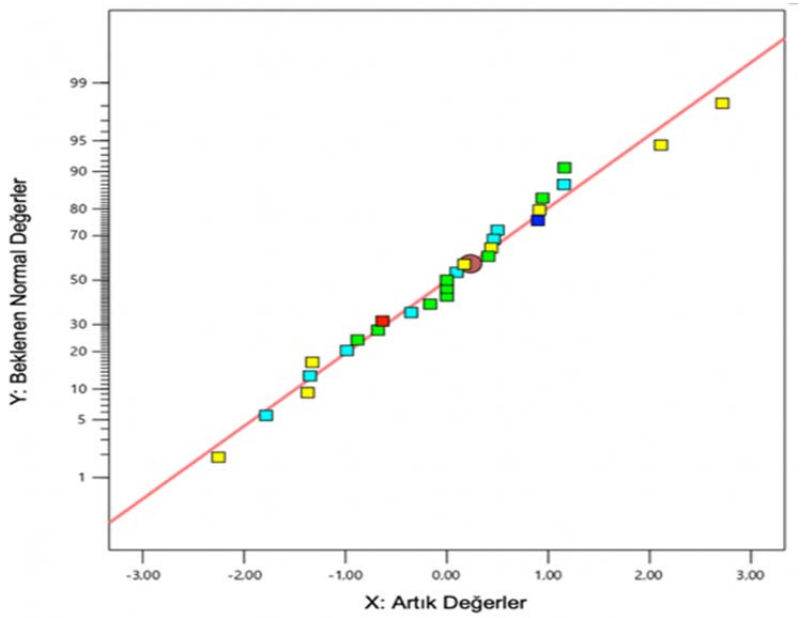
Ek 19. Alunit + NaOH Karışımının 600°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi deneyinin CCD Modelinde %K İçin Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



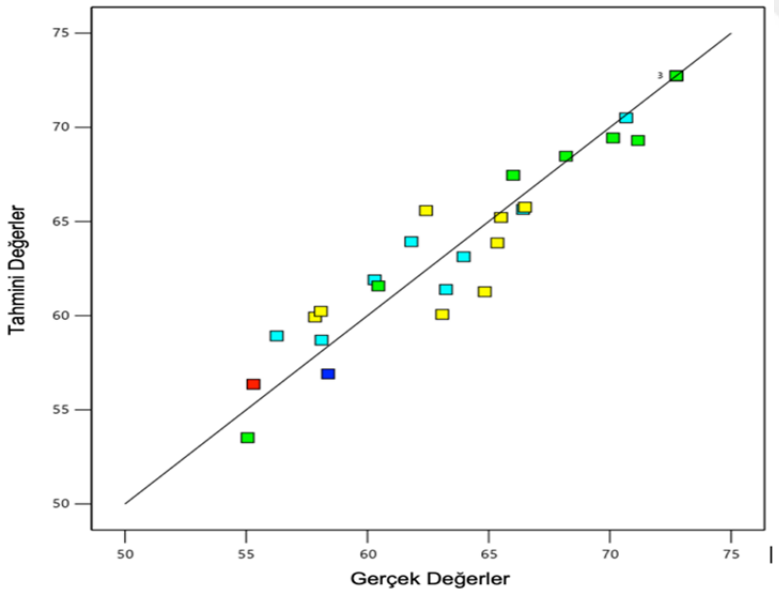
Ek 20. Alunit + NaOH Karışımının 600°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi deneyinin CCD Modelinde %K İçin Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



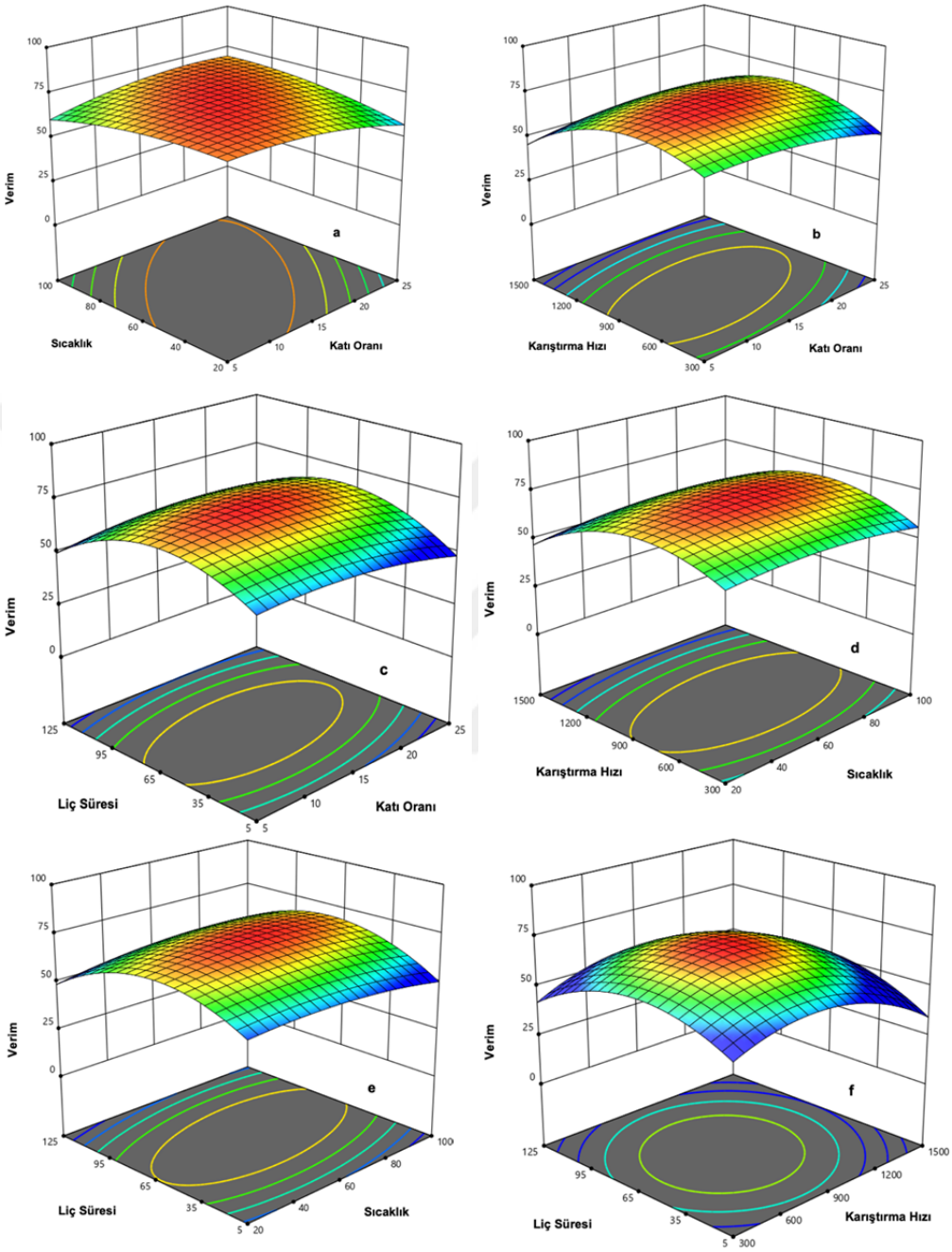
Ek 21. Alunit + NaOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Sonucunda %K Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi



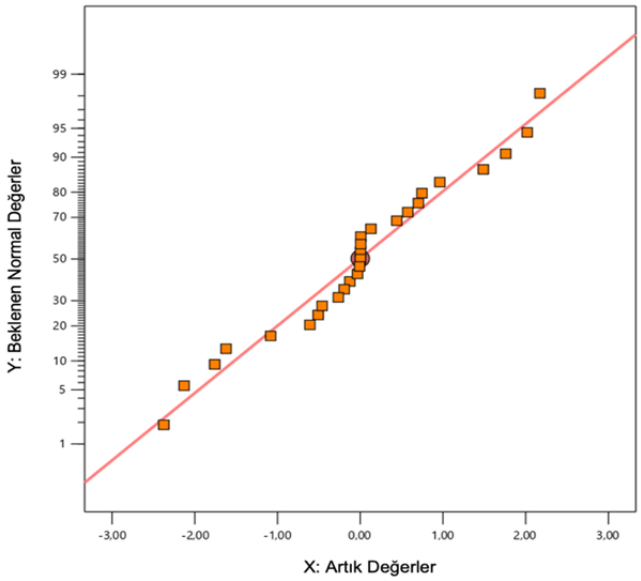
Ek 22. Alunit + NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



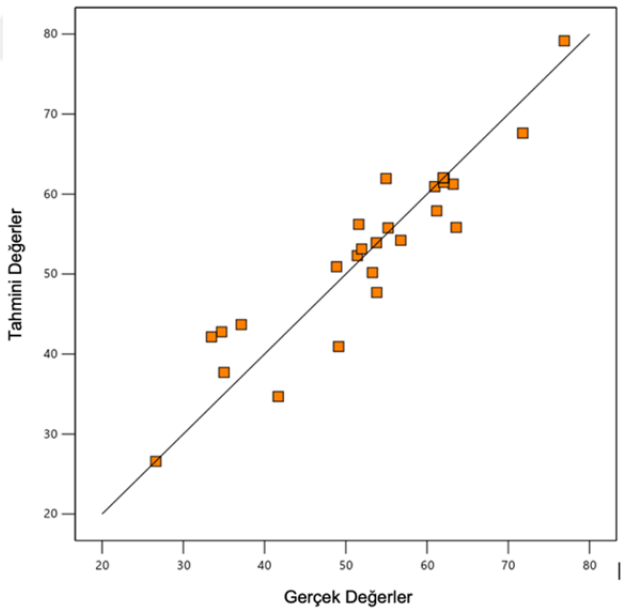
Ek 23. Alunit + NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %K için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



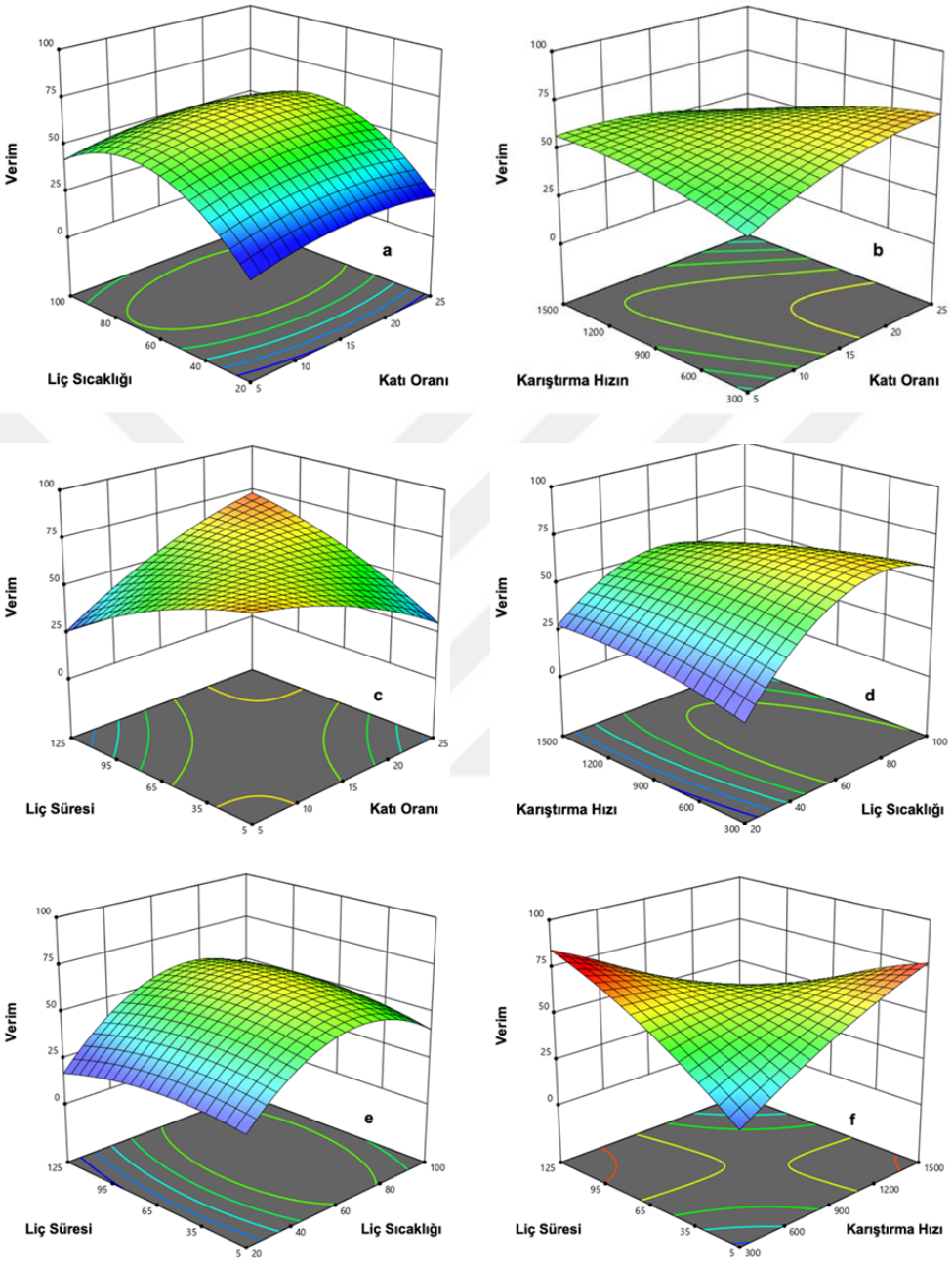
Ek 24. Alunit + NaOH Karışımının 700°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi sonucunda %K Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi



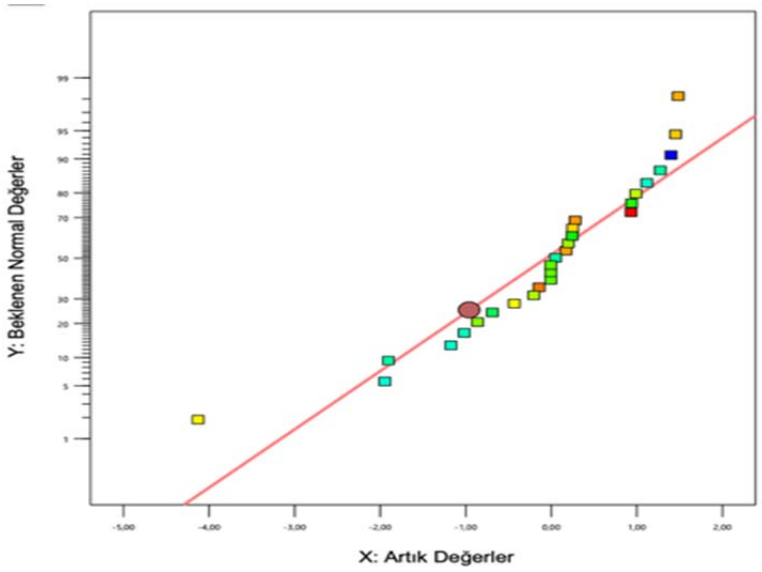
Ek 25. Alunit + NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi deneyinin CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



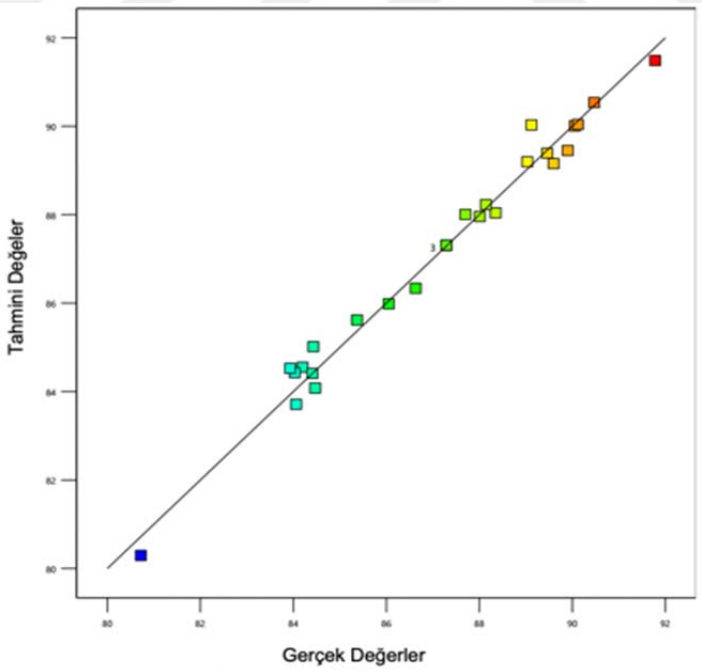
Ek 26. Alunit + NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi deneyinin CCD Modelinde %K için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



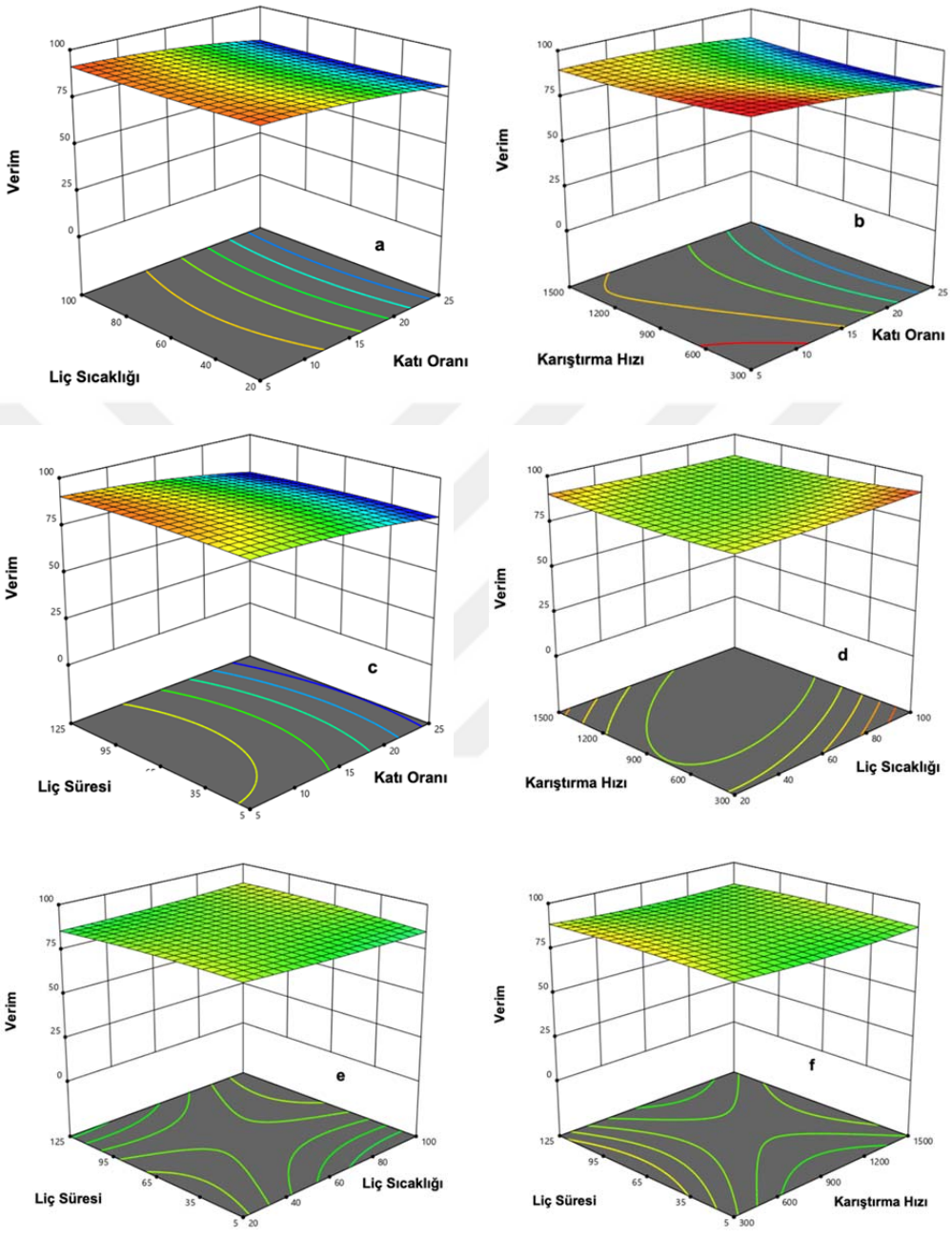
Ek 27. Alunit + NaOH Karışımının 800°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Sonucunda %K Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi



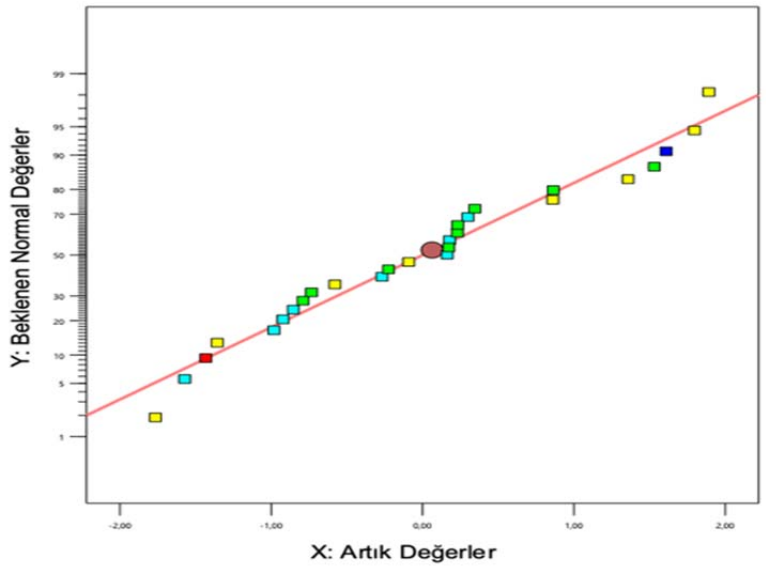
Ek 28. Alunit + KOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi, Deneyinin CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



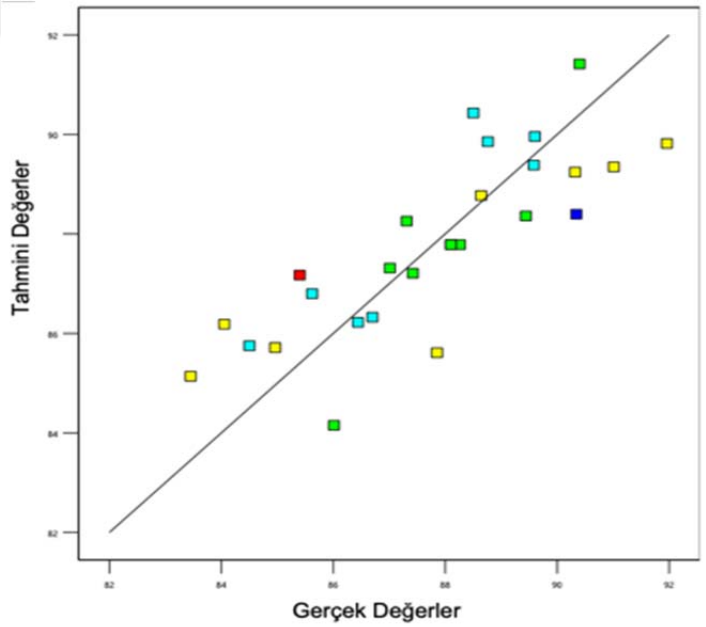
Ek 29. Alunit + KOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %K için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



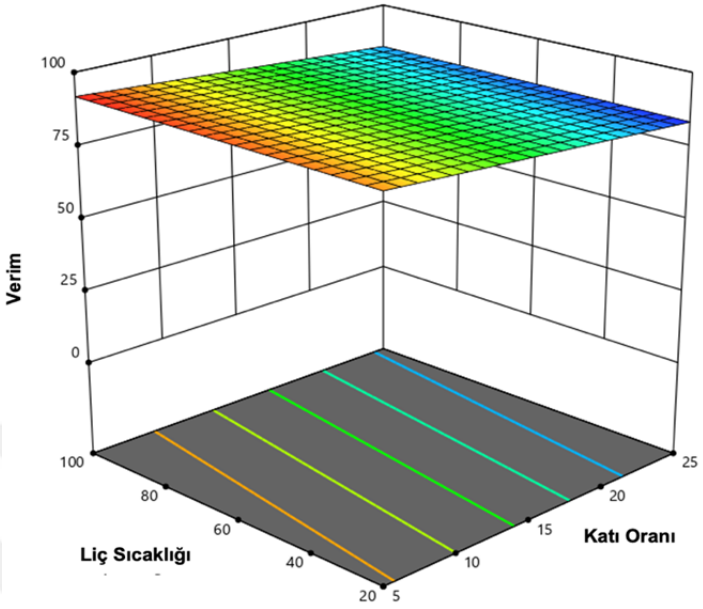
Ek 30. Alunit + KOH Karışımının 600°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Sonucunda %K Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi



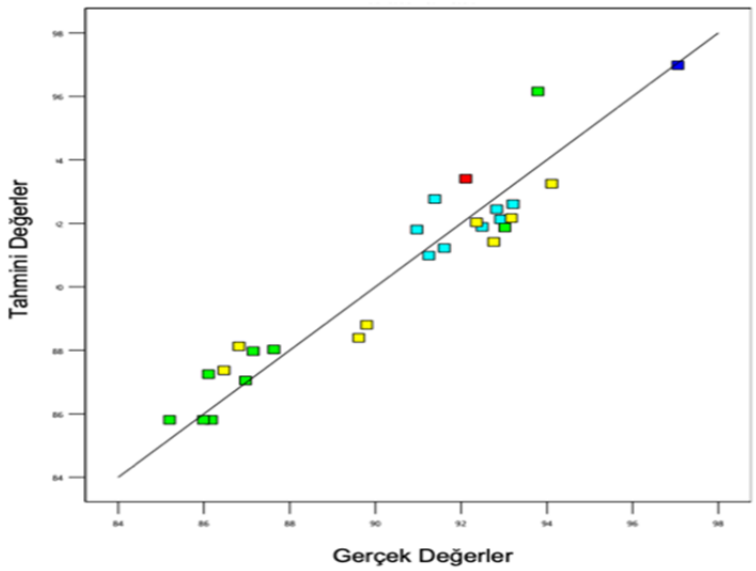
Ek 31. Alunit + KOH Karışımının 700°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



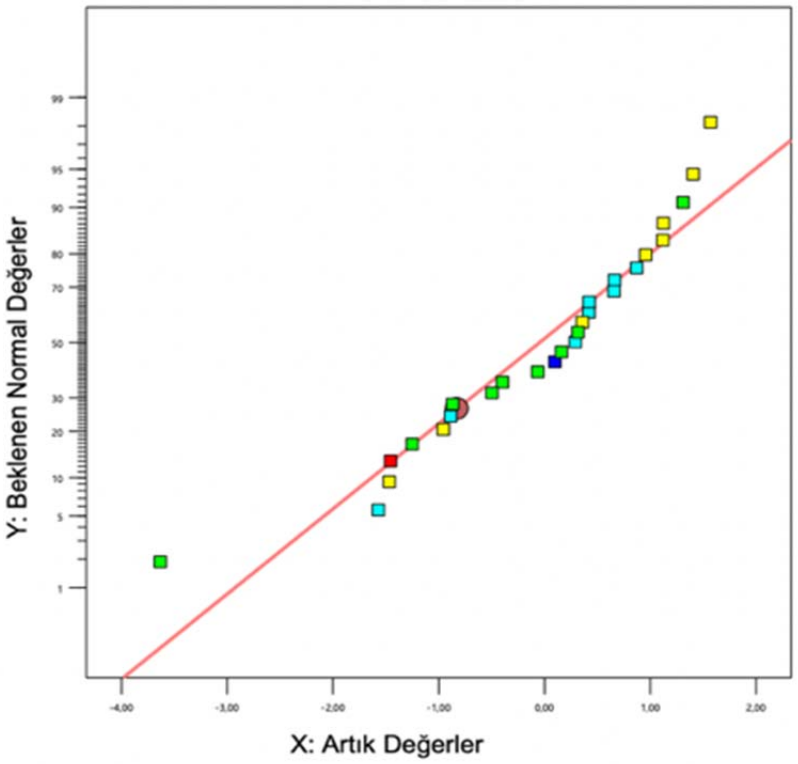
Ek 32. Alunit + KOH Karışımının 700°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %K için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



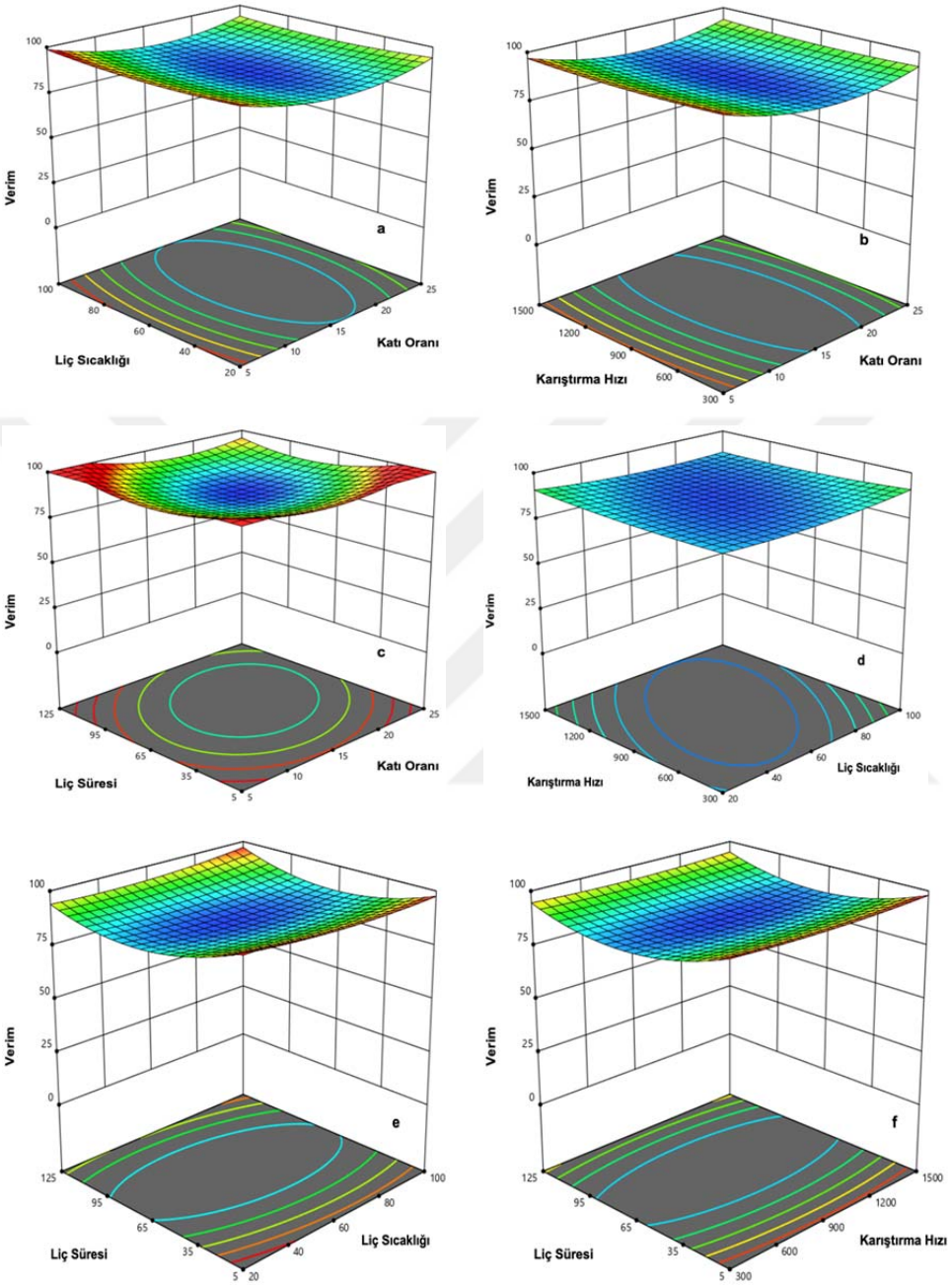
Ek 33. Alunit + KOH Karışımının 700°C Kalsinasyon Sonrası Su Liçi Sonucunda %K Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi



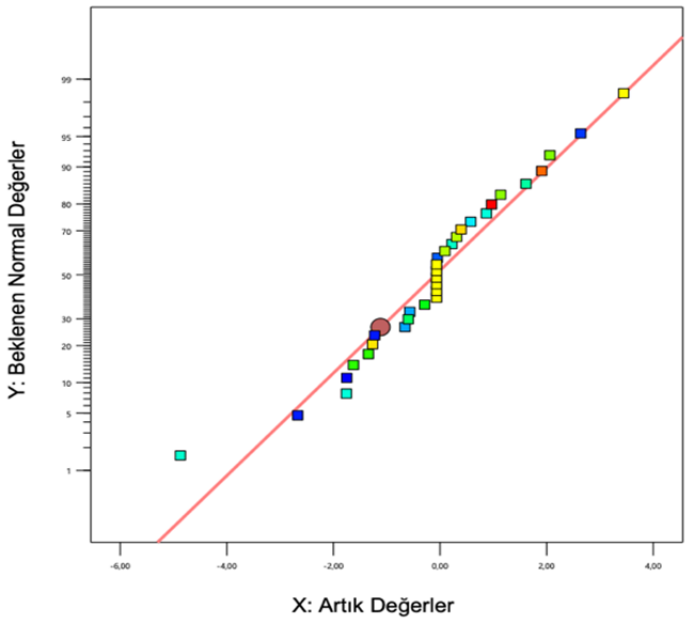
Ek 34. Alunit + KOH Karışımının 800°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin. CCD Modelinde %K için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



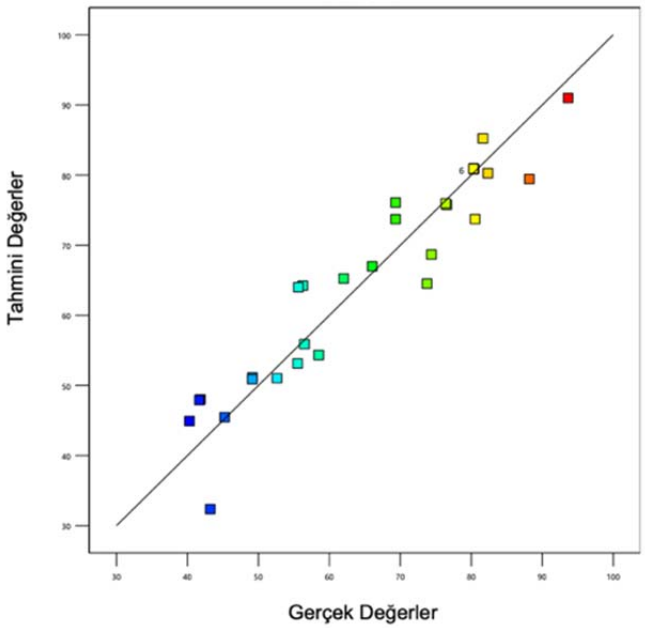
Ek 35. Alunit + KOH Karışımının 800°C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Deneyinin CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



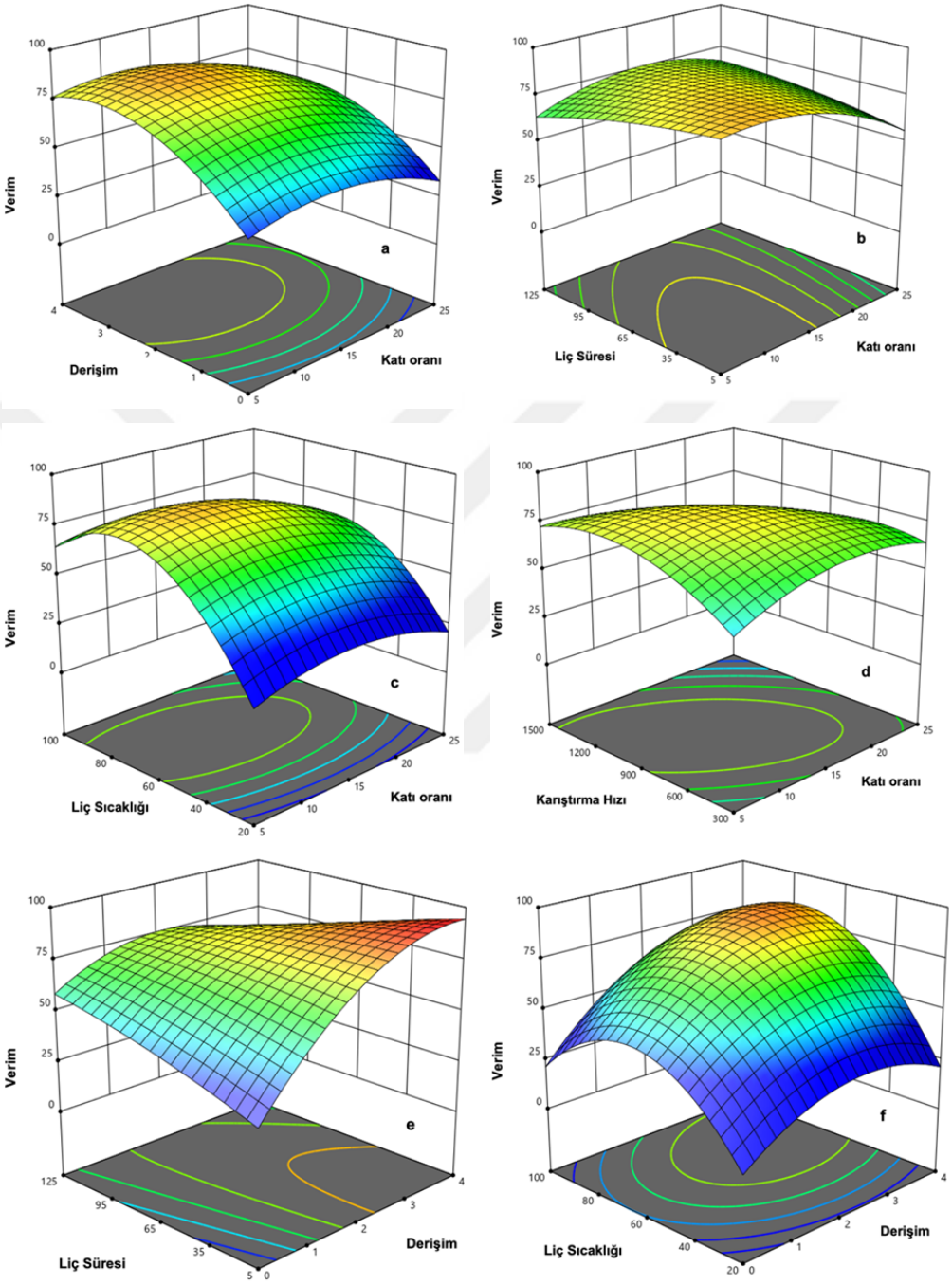
Ek 36. Alunit + KOH Karışımının 800^{o}C Kalsinasyonu Sonrası Su Liçi Sonucunda %K Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi



Ek 37. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH Liçi CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği

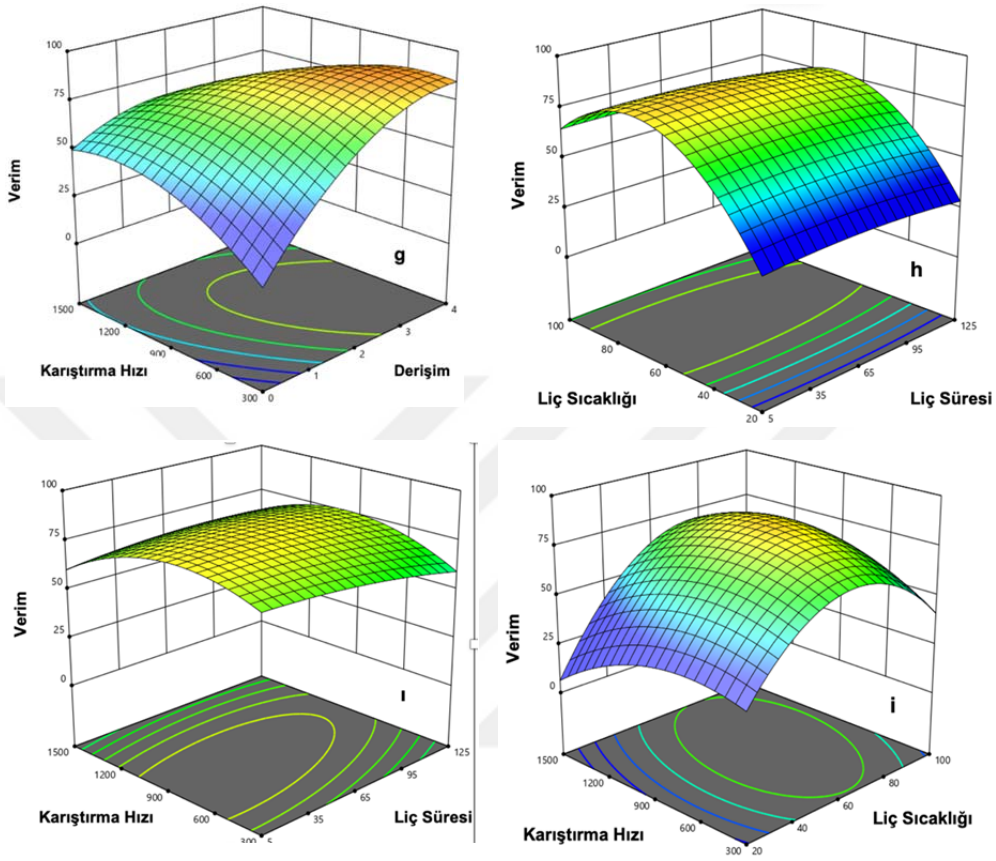


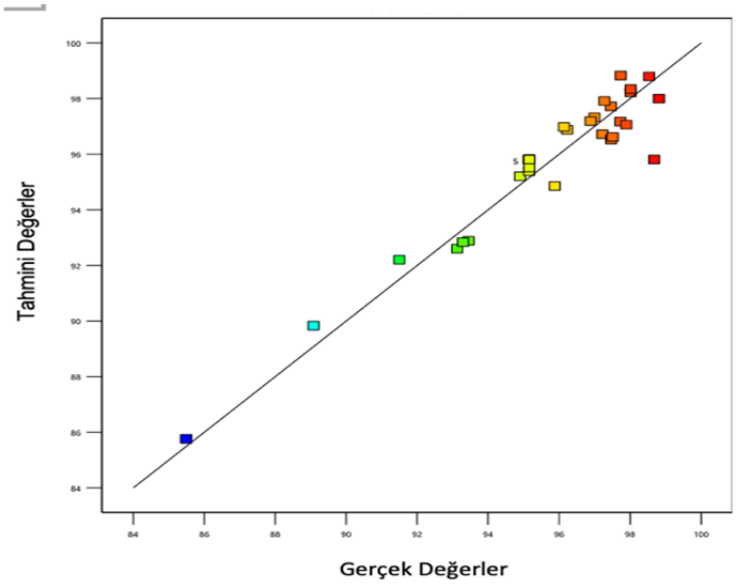
Ek 38. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH Liçi CCD Modelinde %K için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



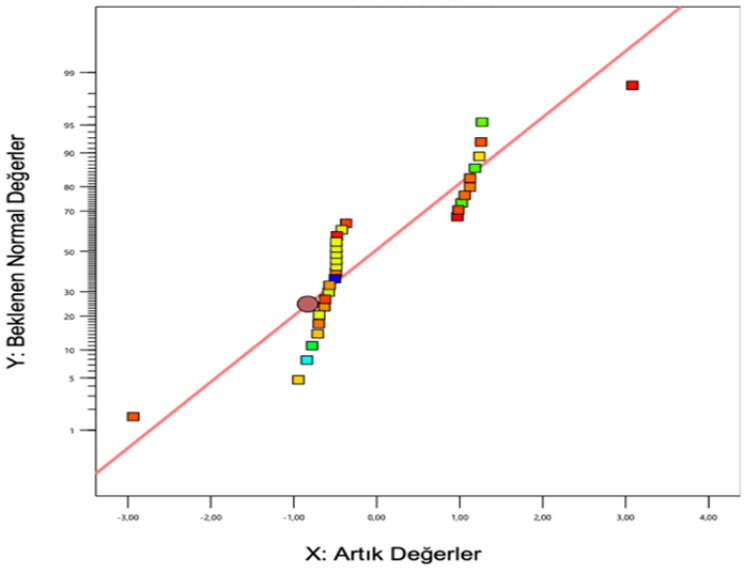
Ek 38. Karıştırmalı Değirmen Sonrası NaOH Liçi %K Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

Ek 38’in devamı

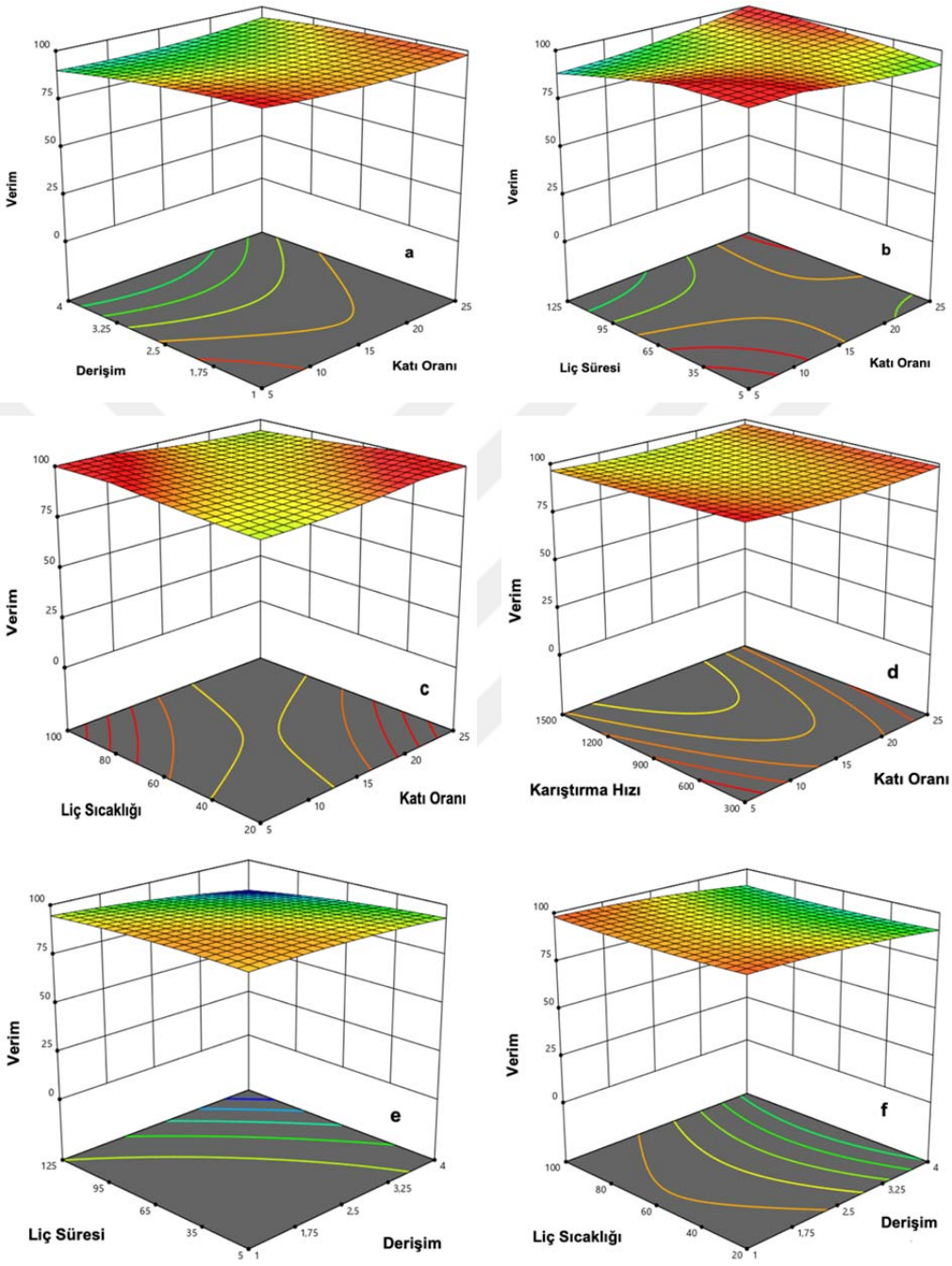




Ek 39. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH liçi CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği

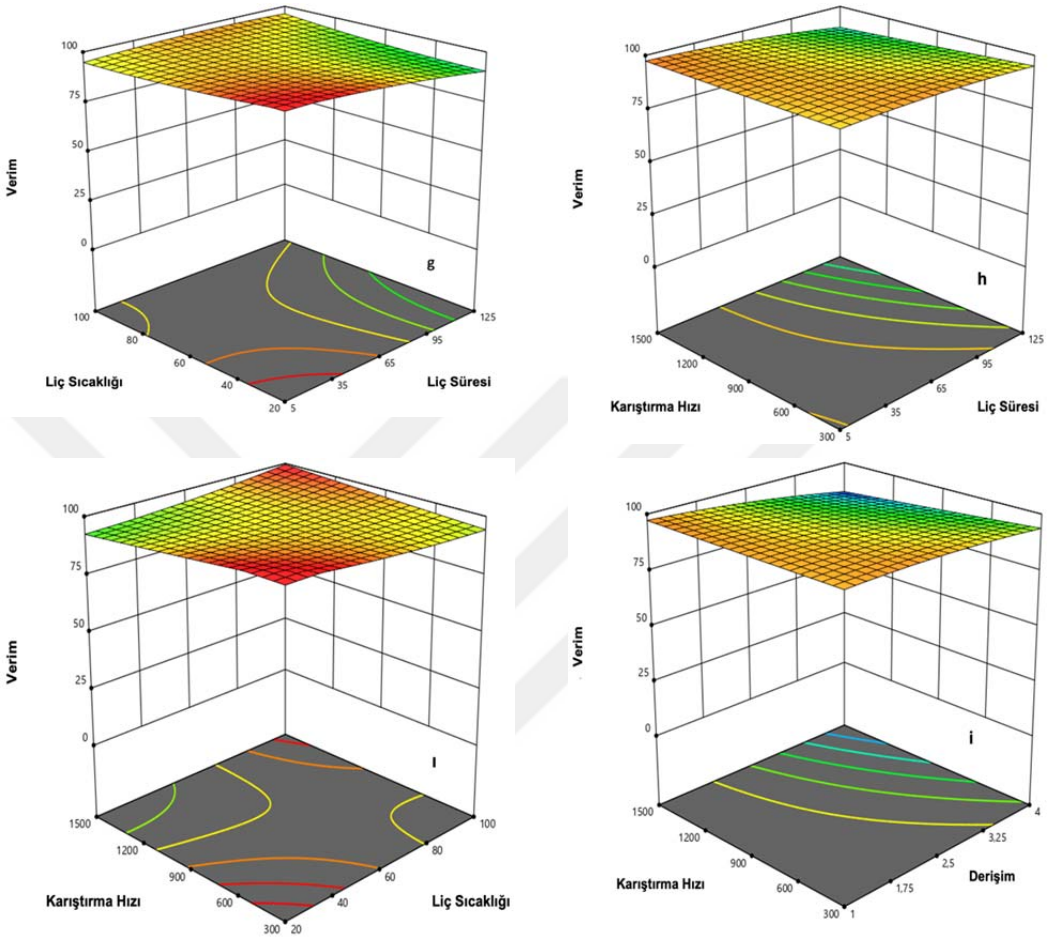


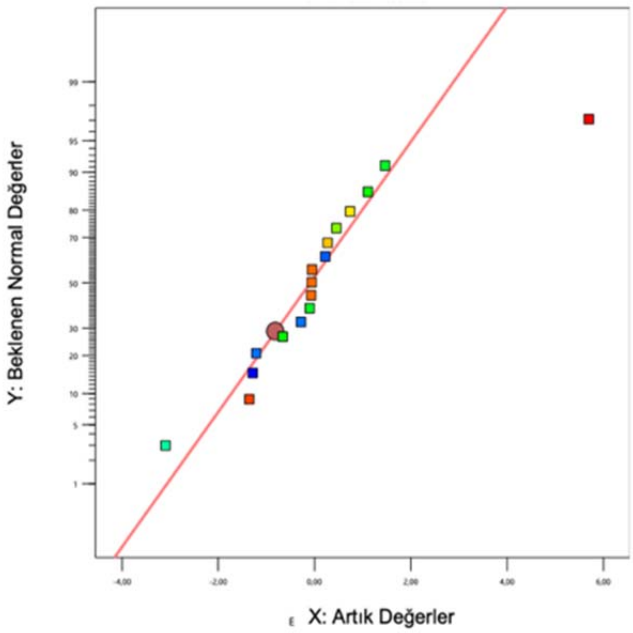
Ek 40. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçi CCD Modelinde %K için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



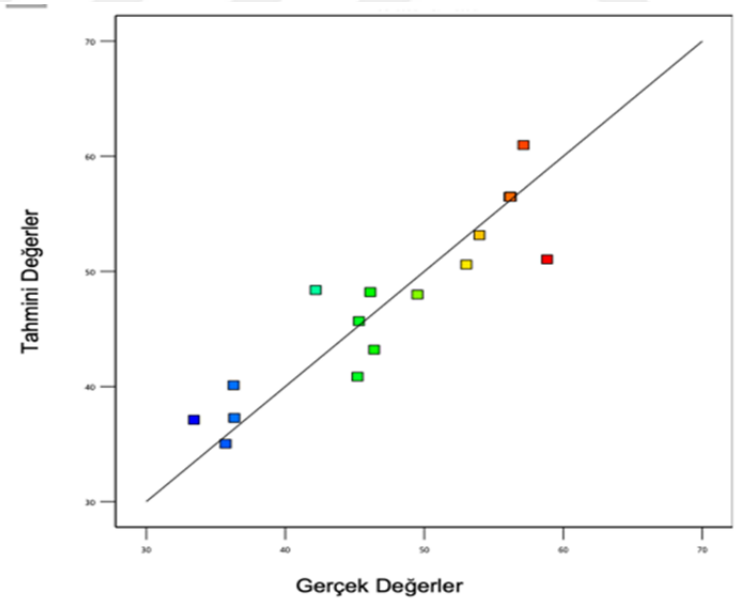
Ek 41. Karıştırmalı Değirmen Sonrası KOH Liçi %K Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi

Ek 41’in devamı

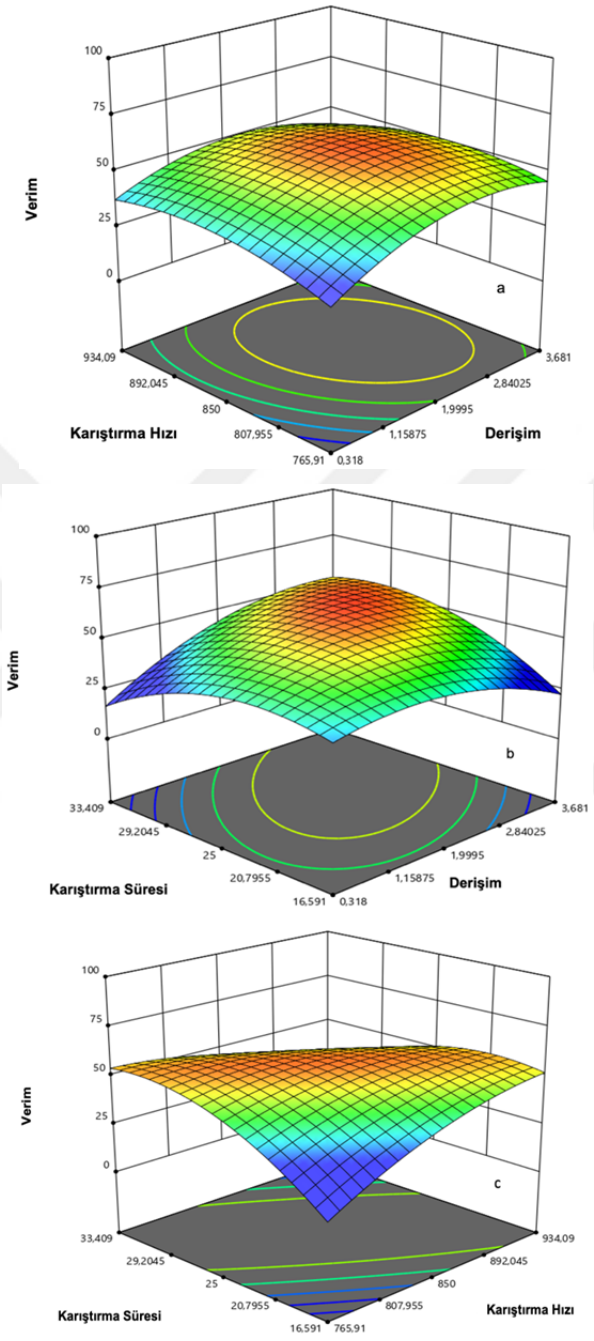




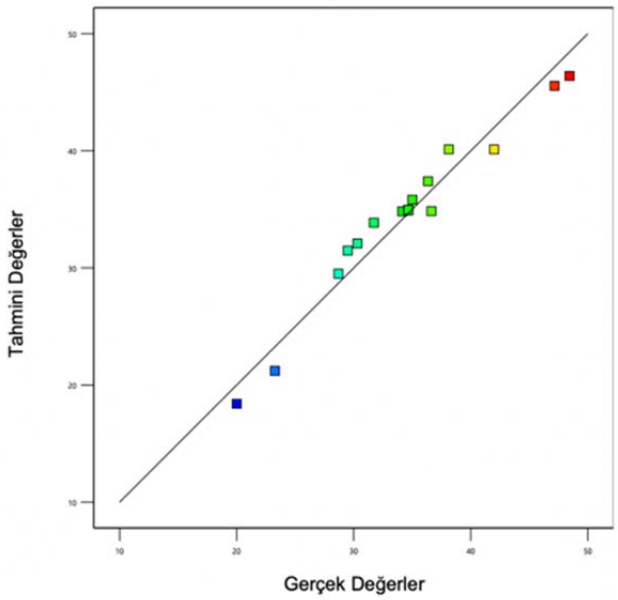
Ek 42. Karıştırmalı Değirmen İçinde NaOH liçi CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



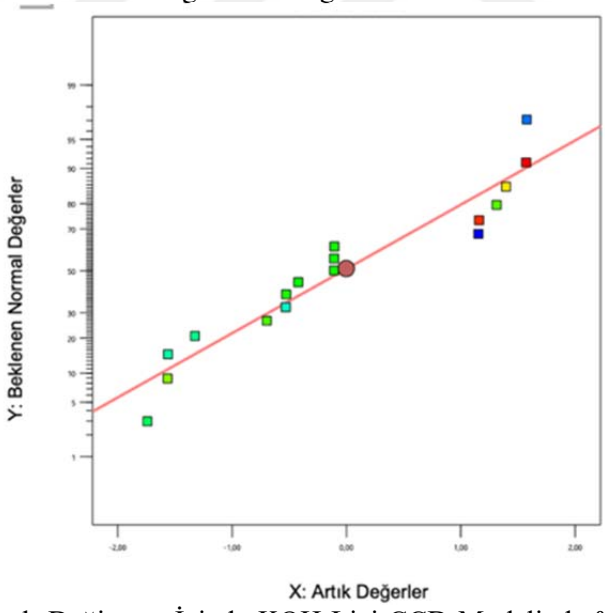
Ek 43. Karıştırmalı Değirmen İçinde NaOH Liçi CCD Modelinde %K için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



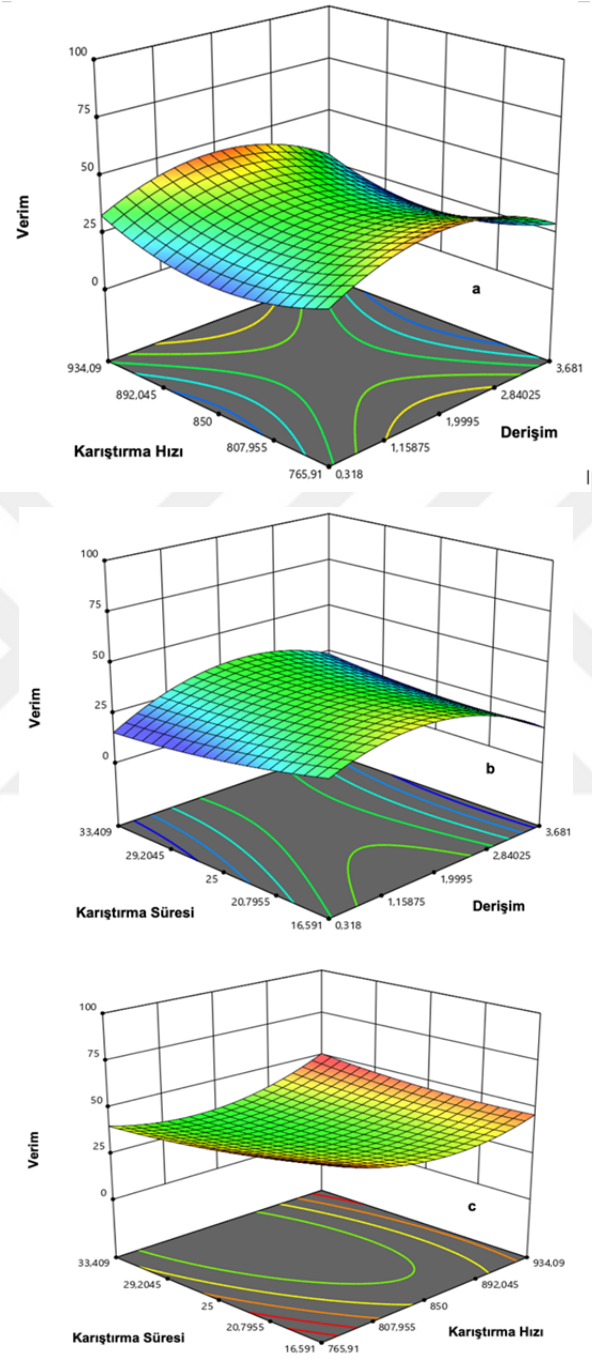
Ek 44. Karıştırmalı Değirmen içinde NaOH Liçi %K Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi



Ek 45. Karıştırmalı Değirmen İçinde KOH Liçi CCD Modelinde %K için Gerçek Değerler ve Tahmini Değerler Grafiği



Ek 46. Karıştırmalı Değirmen İçinde KOH Liçi CCD Modelinde %K için Normal Değerler ve Artıklar Değerler Olasılık Grafiği



Ek 47. Karıştırmalı Değirmen içinde KOH Liçi %K Ekstraksiyonuna Parametrelerin Etkileşimi ve Sonuç Üzerine Etkisi