



## ALÜMİNYUM HİDROKSİT KRİSTALİZASYONU ÜZERİNE LİTYUM SAFSIZLIĞININ ETKİSİ

<sup>1</sup>Ayhan Abdullah CEYHAN , <sup>2</sup>Halil İbrahim TEMİZ 

<sup>1,2</sup>Konya Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, TÜRKİYE

<sup>1</sup>aaceyhan@ktun.edu.tr , <sup>2</sup>hibrahim.temiz0209@gmail.com

(Geliş/Received: 18.06.2020; Kabul/Accepted in Revised Form: 26.08.2020)

**ÖZ:** Bu çalışmada, farklı modül değerlerine (1,35; 1,41; 1,45; 1,49; 1,8; 2,0; 2,25; 2,50) sahip sodyum alüminat çözeltilerinin nükleasyon davranışları incelenmiştir. Bu amaçla, çözeltiye verilen farklı aşırı doymunluk değeri (1,321-1,785) ve farklı derişimde (5-20 ppm) lityum (Li) varlığı için bekleme zamanı ölçümleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucu, kritik serbest enerji değışı, kritik nükleli yarıçapı, kritik nükleide yer alan molekül sayısı ve nükleasyon hızı hesaplanmıştır. Katkısız sodyum alüminat çözeltisi için bekleme zamanının, farklı aşırı doymunluk değerlerine bağlı olarak 100-400 dk. aralığında değıştiğı belirlenmiştir. Lityum varlığında ise, en yüksek bekleme zamanı 10 ppm lityum derişimi için 20 dk. olarak tespit edilmiştir. Klasik nükleasyon teorisine göre yapılan hesaplamalar sonucu, lityum varlığında, katkısız ortama kıyasla, kritik nükleli yarıçapının düştüğü, kritik nükleideki molekül sayısının azaldığı ve nükleasyon hızının arttığı belirlenmiştir. 5 ppm lityum katkısı için, katkısız ortama kıyasla, nükleasyon hızındaki artışın yaklaşık 100 kat, 20 ppm lityum katkısı için ise yaklaşık olarak 39 kat olduğu belirlenmiştir. Lityum varlığında, farklı modül değerlerindeki sodyum alüminat çözeltilerinin bekleme zamanlarının düşük ve yüksek modül değerine sahip çözeltiler için 6 – 7 dk. aralığında değıştiğı tespit edilmiştir. Modül 1,49 ve 1,8 için ise maksimum 10 dk'lık bekleme süreleri elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Alüminyum hidroksit, lityum, nükleasyon, bekleme zamanı, kristalizasyon

### Effect of Lithium Impurity upon Aluminum Hydroxide Crystallization

**ABSTRACT:** In this study, the nucleation behavior of sodium aluminate solutions having different modul values were investigated. For this aim, induction period measurements were carried out for different supersaturation ratio (1.321-1.785) and different lithium concentrations (5-20 ppm). As a result of experimental studies, critical free energy exchange, critical nuclei radius, critical nuclei number in molecule and nucleation rate were calculated. It was determined that the induction time for the pure sodium aluminate solution varied between 100-400 minutes for different supersaturation ratio. In the presence of lithium ranging from 5 to 20 ppm, the highest induction time was determined as 20 min. for 10 ppm lithium. Based on the classical nucleation theory, it was determined the critical nuclei radius decreased, the number of molecules in the critical nuclei decreased, and the nucleation rate increased, to compare to the pure solution in the existence of lithium. For the 5 ppm Li additive, it was determined that the increase in nucleation rate increased approximately 100 times and the increase of 20 ppm Li increased approximately 39 times compared to the pure solution. It has been found that the induction times of sodium aluminate solutions in different module B values vary in the range of 6-7 minutes for low and high modulus solutions in the presence of lithium. For modules 1.49 and 1.8, a maximum of 10 minutes of induction times were obtained.

**Key Words** Aluminum hydroxide, lithium, nucleation, induction time, crystallization

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Alüminyum doğada en yaygın bulunan elementler arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Günümüzde inşaat, makine, otomotiv, elektrik, metalürji ve savunma sanayi gibi pek çok sektörde farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Alüminyum üretiminde en önemli kaynak boksit cevheri olup 1821 yılında keşfedilmesinin ardından alüminyum üretiminin ham maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Bayar Prosesi, temel olarak, boksit cevherinin  $Al_2O_3$  içeriğinin sodyum hidroksit yardımıyla ayrıştırılarak sodyum alüminat çözeltisi eldesi ve ardından kristalizasyon işlemi ile alüminyum hidroksit üretimi basamaklarından oluşmaktadır.

Alüminyum hidroksit, doğada temel olarak gipsit, böhmite ve diaspor formlarında bulunmaktadır. Alüminyumun fiziksel ya da kimyasal bir su kaybı yaşamamış hali olarak da bilinir. Alüminyum hidroksit üretimi sırasında boksit cevherinde bulunabilecek bazı safsızlıklar, türüne ve derişimine bağılı olarak, yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilen reaksiyon aşamasında sodyum alüminat çözeltisine geçmektedirler. Kristalizasyon aşamasında ise, alüminyum hidroksit kristallerinin yapısına katılarak kristal saflığını düşürmektedirler.

Alüminyum hidroksit üretiminde, dekompozisyon prosesinin yavaş ve kompleks olması sebebiyle, aşırı doygun sodyum alüminat çözeltisinin ani bozunmasının incelenmesi oldukça önemlidir. Pek çok araştırmacı tarafından sodyum alüminat çözeltisinin kristalizasyon kinetiğinin incelendiğı çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, üretim veriminin artırılması, aşınmaya ve parçalanmaya dayanıklı daha iri alüminyum hidroksit üretiminin gerçekleştirilmesi veya nano boyutlu alüminyum hidroksit üretiminin sağlanmasına yoğunlaştığı görülmektedir (Blanks (2000); Bhattacharya ve diğ. (2002); Li ve diğ. (2009a)). Ayrıca, kristalizör tipinin (Mejdell ve Kjolberg (1977); Yamada ve diğ. (1982)), nükleasyon olayının (Harris ve diğ. (1999); Li ve diğ. (2016); Liu ve diğ. (2015); Brown (1972)), kristalizasyon sıcaklığının (Skoufadis ve diğ. (2003)), karıştırıcı türünün (Kirchner ve diğ. (2015)), çözelti özelliklerinin (AddaiMensah (1997)), sodyum hidroksit derişiminin (Veesler ve Boistelle (1993); Li ve diğ. (2005b); Li (2005)), aşı kristali miktarının (Ruan ve diğ. (2016)), katkı maddesi (taç eter (Zeng ve diğ. (2007)), sodyum glukonat (Rossiter ve diğ. (1998)), formalin (Hayrapetyan ve diğ. (2006)), sodyum bikarbonat (Li ve diğ. (2009b))) ve alkol ilavesinin etkisinin (Zhang ve diğ. (2009); Wilhelmy (1990); Rasmussen ve diğ. (2001))) araştırıldığı çalışmalar da bulunmaktadır.

Dünyadaki alüminyum üretimi yapan tesislerin kullandıkları cevherlerin yapısından farklı olarak, Türkiye’de çıkartılan cevher, yüksek lityum içeriğine sahiptir. Söz konusu lityum içeriğinin yaklaşık %65’i, reaksiyon aşamasında sodyum alüminat çözeltisine geçmektedir. Çözelti içerisinde kalan lityumun yaklaşık %90’ı ise  $Li_2Al_4(CO_3)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$  yapısında çökmek suretiyle alüminyum hidroksit kristalleri ile birlikte sistemden ayrılmaktadır.

Sodyum alüminat çözeltisi içerisinde bulunan lityum safsızlığının oluşturduğu en önemli problem, kristalizöre alınan çözeltinin kristalizasyon davranışını olumsuz etkilemesidir. Oldukça kararlı bir yapıya sahip olan sodyum alüminat çözeltisi içerisinde lityumun varlığı, başta nükleasyon olmak üzere, kristal habitini de etkilemektedir. Çözelti kararlılığının azalması, nükleasyon hızını artırmakta ve kristalizasyon işleminin kontrolünü zorlaştırmaktadır. Literatürde lityum safsızlığının alüminyum hidroksit kristalizasyonu üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışma yer almamaktadır.

Bu çalışmada, sodyum alüminat çözeltisi içerisinde yer alan 0-20 ppm aralığındaki lityum varlığının çözeltinin kristalizasyon davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı modül değerlerine (1,35; 1,45; 1,49; 2,0; 2,25; 2,50) sahip olacak şekilde sentetik sodyum alüminat çözeltileri hazırlanmış ve farklı aşırı doygunluk değerleri (1,321-1,785) için bekleme zamanları ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, önemli kristalizasyon parametreleri olan, kritik serbest enerji değışimi, kritik nükleli yarıçapı, kritik nükleide yer alan molekül sayısı ve nükleasyon hızı hesaplanmıştır.

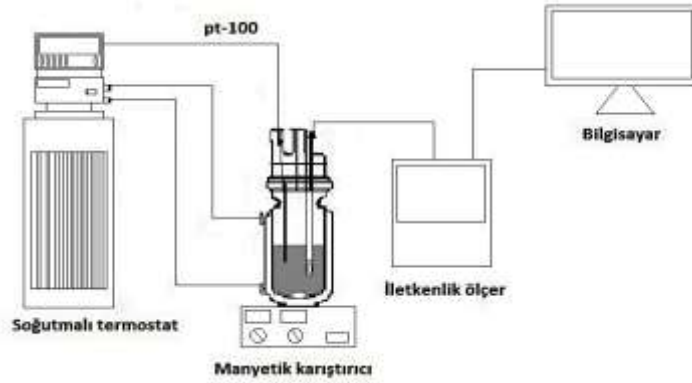
## MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

Sodyum alüminat çözeltisinden alüminyum hidroksit kristalizasyonu üzerine lityum varlığı etkisinin incelendiği bu çalışmada kullanılan alüminyum hidroksit, sodyum hidroksit ve lityum hidroksit Merck firmasından satın alınmıştır.

DeneySEL çalışmaların başlangıcında çalışılacak modül değerleri belirlenmiştir. Modül değerleri belirlenirken kristalizasyon aşamasının başlangıcından, siklonda ayrılma işlemi öncesine kadar olan aralıktaki olası değerler dikkate alınmıştır. Bu sebeple, modül değerleri, 1,35, 1,45, 1,49, 2,0, 2,25, 2,50 olarak seçilmiştir. Modül değeri Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Modül} - B = \frac{Na_2O (NaOH+Na_2CO_3 \text{ içerisindeki toplam})}{Al_2O_3} \quad (1)$$

Endüstriyel üretimde, kristalizasyon işlemine giren çözeltinin lityum içeriği yaklaşık olarak 20 ppm seviyesindedir. Bu sebeple, çalışılacak lityum derişimi 0-20 ppm aralığında olacak şekilde alınmıştır. Çalışma sıcaklığı olarak, 95 – 80°C sıcaklık aralığı dikkate alınmıştır. Hesaplamalarda bu sıcaklık aralığına karşılık gelen aşırı doygunluk değerleri kullanılmıştır. Bekleme zamanı ölçümü için kullanılan deneySEL sistem Şekil 1’de verildiği gibidir.



Şekil 1. Bekleme Zamanı Ölçüm Sistemi

Figure 1. Induction Period Measurement System

Sistem, dış sıcaklık kontrolü yapabilen soğutmalı termostat (Lauda Proline RP 855), ceketli reaksiyon kabı, çözelti derişimindeki değışimi takip edebilmek için kullanılan pH-iletkenlik ölçer cihazı (Mettler-Toledo Seven Excellence S400), iletkenlik değerlerinin anlık olarak kaydedilmesinde kullanılan bilgisayar-yazılım sistemi ve reaksiyon kabı içerisindeki çözeltinin karıştırılmasında kullanılan manyetik karıştırıcıdan (IKA RCT Basic Ikamag) oluşmaktadır.

Belirli bir modül değerine sahip çözelti, reaksiyon kabına alınarak çalışılacak sıcaklık değerine hızla getirilmiştir. Ardından gözle ve iletkenlik değışimi yardımıyla nüklei oluşumu takip edilmiştir. Çözelti içerisinde iletkenlik değerinde ani değışimin ortaya çıktığı sıcaklık ve geçen süre kaydedilerek gerekli hesaplamalar aşağıda açıklandığı şekilde yapılmıştır.

Klasik nükleasyon teorisine göre (Ceyhan ve diğ. 2014), aşırı doygun bir çözeltide küresel bir nükleinin oluşumu için gerekli olan serbest enerji değışimi Eşitlik 2’de verildiği şekildedir.

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2)$$

Eşitlik 2’de,  $\Delta G_v$  (J veya J/cm<sup>3</sup>) ve  $\Delta G_s$  (J veya J/cm<sup>2</sup>) sırasıyla, birim hacim ve birim alan oluşumu için gerekli serbest enerji değışimi;  $r$  kritik nüklei yarıçapı (cm veya m) ve  $\gamma$  ise nüklei-çözelti sistemi için arayüzey gerilimidir. Eşitlik 2’nin sağ tarafında yer alan iki terim farklı işaretlerde olup, her ikisi de  $r$  ye bağlı olarak değışim göstermektedir. Bu sebeple nüklei oluşumu için gerekli serbest enerji değışimi; Eşitlik 3’de verilen durum için bir maksimumdan geçmektedir.

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8 \cdot \pi \cdot r^* \cdot \gamma + 4 \cdot \pi \cdot (r^*)^2 \cdot \Delta G_v = 0 \quad (3)$$

Dolayısıyla kritik nüklei yarıçapı  $r^*$  Eşitlik 4’de verildiği şekilde tanımlanmaktadır.

$$r^* = - \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (4)$$

Denklemdaki,  $\Delta G_v$ , Eşitlik 5’de verildiği şekilde tanımlanmaktadır.

$$\Delta G_v = - \frac{kT \ln(S)}{\vartheta} \quad (5)$$

S terimi, aşırı doymunluk oranı olup,  $S=C/C^*$  (birimsiz) ile ifade edilir. C (g/g.d.çözelti veya kg/kg.d.çözelti) mevcut doymunluk değeri,  $C^*$  (g/g.d.çözelti veya kg/kg.d.çözelti) denge doymunluk değeri, k Boltzmann sabiti (J/K) ve  $\vartheta$  ise kristal molar hacmini ( $\text{g/m}^3$  veya  $\text{kg/m}^3$ ) temsil etmektedir.

Kritik serbest enerji değişimi,  $\Delta G^*$ , Eşitlik 6 ve Eşitlik 7'de verildiği şekilde tanımlanmaktadır.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot (r^*)^2 \cdot \gamma \quad (6)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{16\pi\gamma^3 \cdot \vartheta^2}{(3 \cdot k \cdot T \cdot \ln S)^2} \quad (7)$$

Kritik nükleide yer alan molekül sayısı,  $i^*$  (sayı), Eşitlik 8'de verildiği şekildedir.

$$i^* = \frac{4\pi(r^*)^3}{3\vartheta} \quad (8)$$

Birim zamanda, birim hacimde oluşan nüklei sayısı olarak tanımlanan nükleasyon hızı J (nüklei/s/cm<sup>3</sup>) ile çözelti içerisinde görülebilen ilk nükleinin oluşumu için gerekli süre bekleme zamanı  $\tau$ , (dk.) arasındaki ilişki Eşitlik 9'da verildiği gibidir.

$$J = \frac{1}{\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{kT\Delta G_v^2}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 \cdot \vartheta^2}{3 \cdot k^3 \cdot T^3 \cdot (\ln S)^2}\right) \quad (9)$$

Kristal-çözelti arayüzey gerilimi  $\gamma$  (mJ/cm<sup>2</sup> veya mJ/m<sup>2</sup>), Eşitlik 9'un lineerleştirilmesi sonucu hesaplanabilmektedir (Eşitlik 10).

$$\ln(\tau) = -\ln(A) + \frac{16\pi\gamma^3 \cdot \vartheta^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} = K + \frac{m}{(\ln S)^2} \quad (10)$$

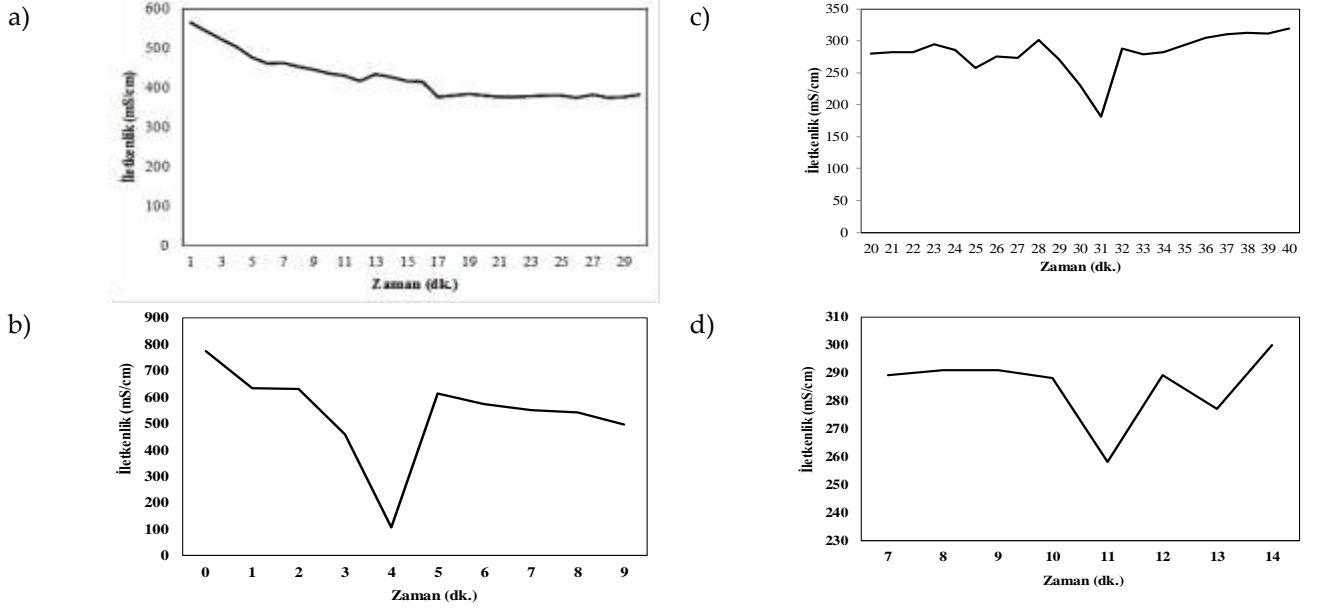
$1/(\ln S)^2$  ile  $\ln(\tau)$  grafiğinin eğim ve kayım değerleri yardımıyla sırasıyla  $\gamma$  ve A değerleri elde edilmektedir.

## BULGULAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS and DISCUSSIONS)

Çalışmanın ilk aşamasında, otoklavda gerçekleşen reaksiyon sonrası ele geçen sodyum alüminat çözeltisinin modül değeri dikkate alınarak bekleme zamanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, modül değeri 1,49 olacak şekilde sodyum alüminat çözeltileri hazırlanarak katkısız ve katkılı (5 ppm, 10 ppm, 20 ppm Li) ortamlar için ölçümler yapılmıştır.

Çözelti ortamında lityum katkısının olmadığı durumda, çözeltinin iletkenlik değeri, azalan sıcaklık ile birlikte azalmaktadır. Ancak, sodyum alüminat çözeltisi yüksek kararlılıkta olmasından dolayı, yüksek aşırı doymunluk değerlerini uzun süre taşıyabilmekte ve iletkenlik değerlerinde ani azalmalar görülmemektedir (Şekil 2a). Bu sonuç Li ve diğ. (2005a) tarafından bulunan sonuç ile tamamen uyumludur.

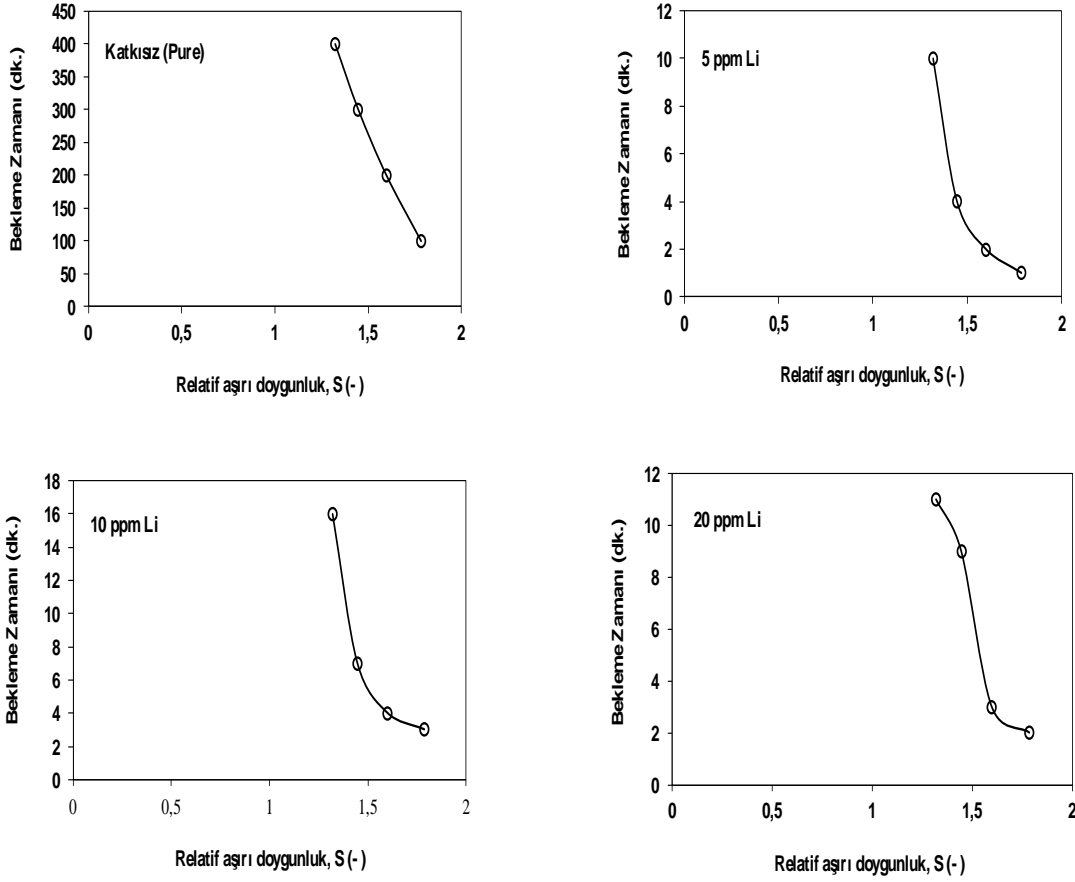
Farklı derişimlerde lityum varlığında ise, azalan sıcaklık ile birlikte, iletkenlik değerlerinde ani azalmalar ortaya çıkmaktadır (Şekil 2b-d). Sonrasında, çözelti kararlılığı yüksek olduğu için çözeltinin iletkenlik değeri tekrar yükselmektedir. Bu durum muhtemelen, lityum ve alüminyum hidroksit reaksiyonu sonucunda kompleks oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu noktadan itibaren çözelti içerisinde nükleasyon gözlenmektedir. Bu sebeple ani iletkenlik düşmesinin gerçekleştiği süre, bekleme zamanı olarak kaydedilmiştir.



**Şekil 2.** Sodyum Alüminat Çözeltisinin İletkenliğinin Zamanla Değişimi a) Saf b) 5 ppm Li katkılı c) 10 ppm Li katkılı d) 20 ppm Li katkılı

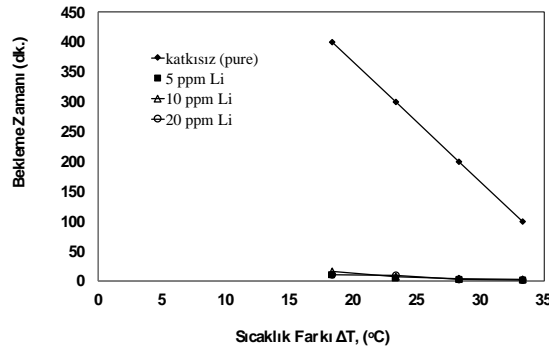
*Figure 2.* Conductivity Change of Sodium Aluminate Solution with Time a)Pure, b) 5 ppm Li-added c) 10 ppm Li-added d) 20 ppm Li-added )

Literatürde, Liu ve diğ. (2015) tarafından kristalizasyon ortamına aşu kristali ilavesinin etkisinin incelendiği çalışmada, aşu kristali varlığının çözeltinin iletkenlik değerini aniden düşürdüğü ve çözelti kararlılığının yüksek olmasından kaynaklı olarak iletkenlik değerinin tekrar yükseldiği ifade edilmiştir. Bu sonuç tarafımızdan lityum katkısı varlığında elde edilen elektriksel iletkenlik değişimi ile benzer yapıdadır. Katkısız ve farklı derişimlerde lityum varlığı için, bekleme zamanlarının bağıl aşu doygunluk ile değişimleri Şekil 3’de verildiği gibidir. Katkısız ve katkılı ortam için bekleme zamanlarının sıcaklık farkı ile değişimlerinin bir arada gösterimi ise Şekil 4’deki gibidir.



Şekil 3. Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Bekleme Zamanlarının Aşırı Doyguluk İle Değişimleri

Figure 3. Change of Induction Period of Sodium Aluminate Solution with Supersaturation



Şekil 4. Katkısız ve Lityum Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Bekleme Zamanlarının Sıcaklık Farkı İle Değişimleri

Figure 4. Change of Induction Periods of Pure and Li-Added Sodium Aluminate Solutions

Dünyanın farklı bölgelerinde çıkarılan boksit cevherlerinin lityum içerikleri ortalama %0,001 civarında iken, Türkiye’de çıkartılan cevher, %0,025-0,060 aralığında lityum içermektedir. Cevher içerisindeki lityum, reaksiyon basamağında sodyum hidroksit ile reaksiyona girmektedir ve kristalizasyon aşaması öncesinde sodyum alüminat çözeltisi içerisinde ortalama 20 ppm değerindedir. Ayrıca, alüminyum hidroksitin sodyum hidroksit ile reaksiyonuna (Eşitlik 11 ve Eşitlik 12) benzer şekilde, sodyum hidroksit ile reaksiyona girerek (Eşitlik 13), çift katmanlı hidroksit olan  $[LiAl_2(OH)_6]_x \cdot nH_2O$

bileşiğinin oluşumuna da sebep olmaktadır (O'hare ve diğ., 2002; Baygül, 2017). Bu durum oldukça kararlı yapıdaki sodyum alüminat çözeltisinin kararlılığının değişimine yol açmaktadır.



Şekil 3 ve Şekil 4'den görüldüğü gibi, katkısız ortamda çözelti kararlılığının da bir sonucu olarak bekleme zamanları yüksek değerlerdedir. Bununla birlikte, lityum katkısı varlığında katkısız ortama kıyasla oldukça düşük değerlerde bekleme zamanları söz konusudur. Farklı katkı miktarı için kendi aralarında görece fark söz konusu olmasına rağmen, çözelti içerisinde nükleasyon oldukça erken sürede başlamaktadır. Şekil 3'den, katkısız ortamda, düşük relatif aşırı doyumluk değerleri (1,321) için 400 dk'ya kadar çıkan bekleme zamanlarının, aynı relatif aşırı doyumluk değerleri için lityum varlığında 20 dk'nın altına düştüğü görülmektedir. Artan relatif aşırı doyumluk değerleri ile birlikte bu süre 1-2 dk'ya kadar inmektedir. Bu sonuç, sodyum alüminat çözeltisinin kristalizöre verilmeden önce bekleme tankında nükleasyon eğiliminde olduğunu göstermektedir. Bu durum, çözeltiye uygulanan aşırı soğutma miktarının ölçüsü olan sıcaklık farkı ile bekleme zamanlarının değişiminden de açıkça görülmektedir (Şekil 4).

Bu sonuç, çözelti içerisindeki lityumun sodyum hidroksit ile reaksiyona girmesi ve Eşitlik 13'de verilen çift katmanlı hidroksit yapısındaki  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X.nH}_2\text{O}$  bileşiğinin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Oluşan bu bileşiğin çözünürlük değerinin alüminyum hidroksitin çözünürlük değerinden daha düşük olması sebebiyle, nükleasyon olayı beklenenden erken başlamaktadır.

Nükleasyon olayı birincil nükleasyon ve ikincil nükleasyon olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir. Birincil nükleasyon, doğrudan aşırı doyumluk ile ilişkili olup, homojen ve heterojen nükleasyon olarak ikiye ayrılmaktadır. Etkin olan basamak aşırı doyumluk tarafından kontrol edilmektedir. Aşırı doyumluğun oluşturulduğu an ile kritik boyuta erişen nükleinin tespit edildiği süre arasındaki fark, bekleme zamanı olarak tanımlanmaktadır. Dolayısıyla, deneysel olarak ölçülen bekleme zamanı, kritik nükleinin oluşum zamanı ve tespit edilebilecek büyüklüğe erişebileceği zamanın toplamından oluşmaktadır.

Eşitlik 10, bekleme zamanının aşırı doyumluk ile değişimini vermektedir.  $\ln(\tau)$  ile  $1/(\ln S)^2$  arasında çizilecek grafikten elde edilen doğru, farklı eğimlere sahip iki lineer kısımdan oluşmaktadır. Doğrulardan bir tanesi, yüksek aşırı doyumluk değerleri için homojen nükleasyonu temsil ederken, diğeri düşük aşırı doyumluklar için heterojen nükleasyonu temsil etmektedir. Homojen nükleasyon esas olarak aşırı doyumluğun fonksiyonu iken, heterojen nükleasyon ise, çözelti içerisinde bulunması muhtemel toz partiküllerinin veya kristalizör yüzeyi gibi etkilerin fonksiyonudur. Bu dış faktörler, heterojen nükleasyonda gerekli olan enerji bariyerinin homojen nükleasyon için gerekli enerji bariyerinden daha düşük olmasına yol açmaktadır. Bu sebeple, yüksek aşırı doyumluk değerleri için homojen nükleasyon hızı yüksek, düşük aşırı doyumluk değerleri için ise nükleasyon hızı düşüktür. Buna karşılık, düşük aşırı doyumluk değerleri için heterojen nükleasyon hızı yüksektir.

$\ln(\tau)$  ile  $1/(\ln S)^2$  arasında çizilecek grafikten elde edilen doğrunun eğiminden arayüzey gerilimi değeri hesaplanmaktadır. Arayüzey gerilimi, çözelti içerisinde kristalizasyonun olabilirliğine işaret eden önemli bir termodinamik büyüklüktür.  $\ln(\tau)$  ile  $1/(\ln S)^2$  arasında çizilecek grafik yardımıyla hesaplanan nükleasyon parametreleri, katkısız sodyum alüminat çözeltisi için Çizelge 1'de, 5 ppm lityum katkısı için Çizelge 2'de, 10 ppm lityum katkısı için Çizelge 3'de ve 20 ppm lityum katkısı için ise Çizelge 4'de verildiği gibidir. Ayrıca, katkısız ve farklı derişimlerde lityum katkılı sodyum alüminat çözeltileri için homojen ve heterojen nükleasyon durumlarında arayüzey gerilimlerinin değişimi Çizelge 5'de verildiği gibidir.

**Çizelge 1.** Katkısız Sodyum Alüminat Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Değişimi*Table 1. Change of Nucleation Parameters for Pure Sodium Aluminate Solution*

S	dGv, J/cm <sup>3</sup>	dGv*, J.10 <sup>21</sup>	r*, (m).10 <sup>10</sup>	i*(sayı)	J(nüklei/s/cm <sup>3</sup> ).10 <sup>8</sup>
1,785	-57,791	3,242	2,992	2,095	16668,624
1,598	-46,740	4,956	3,700	3,961	8334,870
1,446	-36,793	0,938	2,301	0,952	5557,029
1,321	-27,748	1,649	3,050	2,219	4168,687

**Çizelge 2.** 5 ppm Li Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Değişimi*Table 2. Change of Nucleation Parameters for Sodium Aluminate Solution 5 ppm Li-added*

S	dGv, J/cm <sup>3</sup>	dGv*, J.10 <sup>21</sup>	r*, (m).10 <sup>10</sup>	i*(sayı)	J(nüklei/s/cm <sup>3</sup> ).10 <sup>8</sup>
1,785	-57,791	3,242	2,992	2,095	1666912,139
1,598	-46,740	4,956	3,700	3,961	833511,834
1,446	-36,793	2,989	3,386	3,035	416573,643
1,321	-27,748	5,256	4,489	7,075	166606,893

**Çizelge 3.** 10 ppm Li Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Değişimi*Table 3. Change of Nucleation Parameters for Sodium Aluminate Solution 10 ppm Li-added*

S	dGv, J/cm <sup>3</sup>	dGv*, J.10 <sup>21</sup>	r*, (m).10 <sup>10</sup>	i*(sayı)	J(nüklei/s/cm <sup>3</sup> ).10 <sup>8</sup>
1,785	-57,791	1,346	2,232	0,870	665055,405
1,598	-46,740	2,057	2,760	1,644	498772,416
1,446	-36,793	2,697	3,272	2,738	238070,690
1,321	-27,748	4,741	4,338	6,383	104150,218

**Çizelge 4.** 20 ppm Li Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Değişimi*Table 4. Change of Nucleation Parameters for Sodium Aluminate Solution 20 ppm Li-added*

S	dGv, J/cm <sup>3</sup>	dGv*, J.10 <sup>21</sup>	r*, (m).10 <sup>10</sup>	i*(sayı)	J(nüklei/s/cm <sup>3</sup> ).10 <sup>8</sup>
1,785	-57,791	1,897	2,503	1,226	833209,780
1,598	-46,740	2,900	3,095	2,317	555444,187
1,446	-36,793	0,654	2,040	0,664	185210,667
1,321	-27,748	1,150	2,705	1,548	151553,493

**Çizelge 5.** Katkısız ve Li Katkılı Sodyum Alüminat Çözeltilerinin Arayüzey Gerilimlerinin Değişimi*Table 5. Change of Surface Tensions for pure and Li-added Sodium Aluminate Solution*

	Yüzey gerilimi homojen, mJ/m <sup>2</sup>	Yüzey gerilimi heterojen, mJ/m <sup>2</sup>
Katkısız	8,6468	4,2321
5 ppm Li	8,6468	6,2286
10 ppm Li	6,4504	6,0184
20 pm Li	7,2321	3,7535

Çizelge 1 – Çizelge 4’den görüldüğü gibi, katkısız ve lityum katkılı sodyum alüminat çözeltilerinin nükleasyon hızları, artan aşırı doyumluk değeri ile birlikte artmaktadır. Ayrıca gerek katkısız ve gerek lityum katkılı sodyum alüminat çözeltileri için, beklenildiği şekilde, homojen nükleasyon için gerekli serbest enerji değişimi, heterojen nükleasyon için gerekli enerji serbest enerji değişiminden daha yüksektir.

Katkısız ortamdaki kritik nükle yarıçapı (r\*), homojen ve heterojen nükleasyon için, artan aşırı doyumluk değeri ile birlikte azalmaktadır. Ayrıca, artan lityum derişimi ile birlikte de azalma söz konusudur. Homojen nükleasyonda, 5 ppm lityum katkısı için 2,99.10<sup>-10</sup> m değerinden, 20 ppm lityum



katkısı için  $2,507 \cdot 10^{-10}$  m değerine düşmektedir. Heterojen nükleasyonda, 5 ppm lityum katkısı için  $3,05 \cdot 10^{-10}$  m değerinden, 20 ppm lityum katkısı için  $2,705 \cdot 10^{-10}$  m değerine kadar azalmaktadır.

Kritik nükleli yarıçapının düşmesi ve kritik nükleide yer alan molekül sayısının azalması, nükleasyon hızının arttığına işaret etmektedir. Elde edilen sonuçlar bu durumu desteklemektedir. Katkısız ortam için nükleasyon hızı oldukça düşük değerlerdedir (homojen nükleasyon için;  $16668,624 \cdot 10^8$  (nüklei/s/cm<sup>3</sup>), heterojen nükleasyon için  $4168,687 \cdot 10^8$  (nüklei/s/cm<sup>3</sup>). Katkısız ortama kıyasla, 5 ppm lityum katkısı için yaklaşık 100 kat, 20 ppm lityum katkısı için ise yaklaşık 39 kat artış söz konusudur.

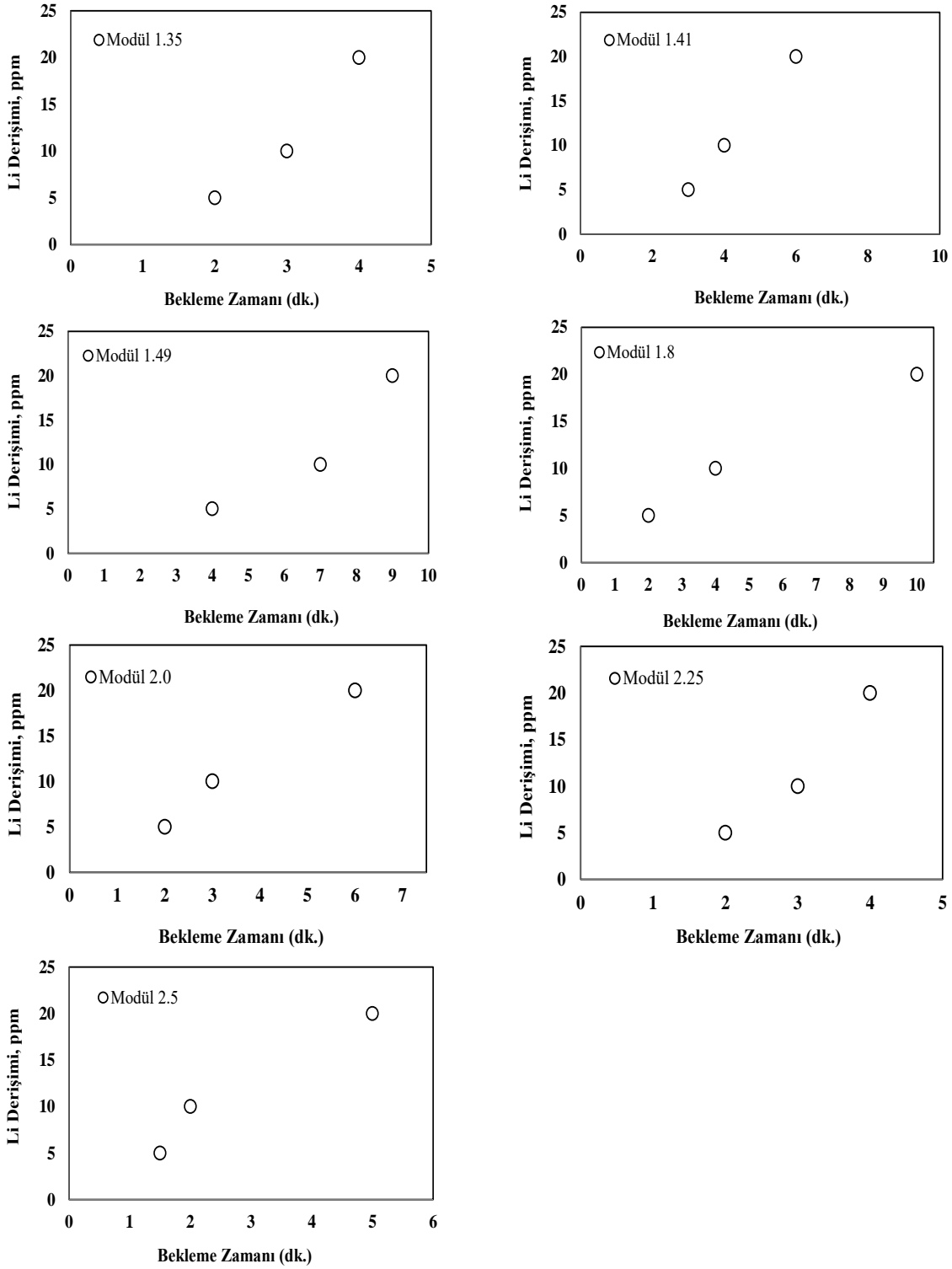
Çizelge 5’de verilen arayüzey gerilimi değişimlerinden görüldüğü gibi, katkısız ve lityum katkılı durumda kristal-çözelti arayüzey gerilimi değerleri, heterojen nükleasyon için homojen nükleasyona kıyasla daha düşük değerlerdedir. Bu durum, homojen nükleasyonun yüksek aşırı doyumluğa bağlılığı ve heterojen nükleasyonun toz veya kristalizör yüzeyi gibi dış parametrelere bağlılığı göz önüne alındığında beklenen bir durumdur.

Çizelge 5’den, katkısız duruma kıyasla, artan lityum katkısı için arayüzey geriliminde görece bir azalma olduğu da görülmektedir. Arayüzey gerilimindeki azalma, çözelti içerisinde kristal yüzeyine gerçekleşen difüzyonun direncinin azalmasına ve dolayısıyla ve nükleasyonun hızlanmasına sebep olmaktadır.

Çalışmanın son kısmında, farklı modül değerlerine sahip sodyum alüminat çözeltilerinin bekleme zamanları üzerine lityum katkısının etkisi sabit bir relatif aşırı doyumluk değeri için incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5’de verildiği gibidir.

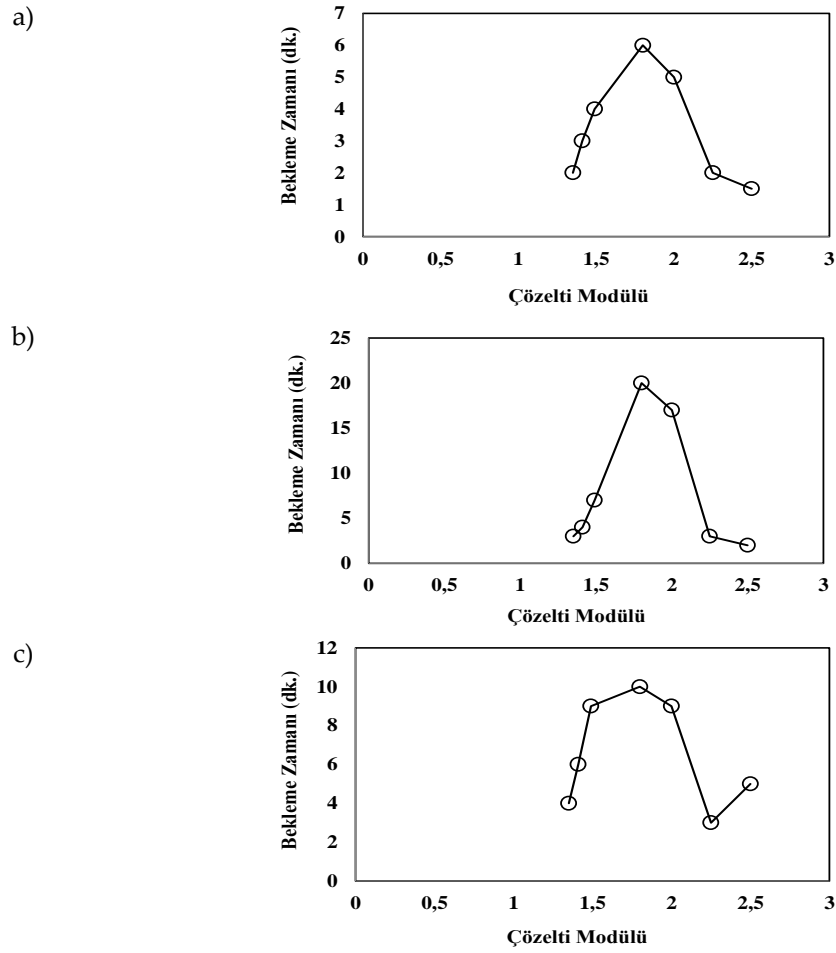
Şekil 5’den görüldüğü gibi, farklı derişimlerde lityum katkısı varlığında, 1,35 ile 2,50 aralığında değişen modül değerlerine sahip sodyum alüminat çözeltilerinin bekleme zamanları 10 dk’nın altına düşmektedir. Ayrıca, modül değerlerine bağlı olarak bekleme zamanlarında kendi içerisinde görece değişimler de söz konusudur. Bu durumun muhtemel sebebi, sodyum alüminat çözeltisindeki alüminyum hidroksit derişimindeki değişimin, çözelti içerisinde oluşan lityum-alüminyum kompleksi ( $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]X \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) derişimi üzerine etkili olmasıdır.

Çözelti modülü ile bekleme zamanının lityum derişimine bağlı değişimleri Şekil 6’da verildiği gibidir. Şekil 6’dan görüldüğü gibi, modül değerinin artışı ile birlikte bekleme zamanları önce yükselmekte, ardından ise azalmaya başlamaktadır. En yüksek bekleme zamanları, çözelti içerisindeki lityum derişiminden bağımsız olarak, çözelti modülünün 1,8 olduğu durumda elde edilmiştir. Düşük ve yüksek modül değerleri için ise, bekleme zamanları daha düşük değerler almaktadır. Bu duruma çözelti içerisinde alüminyum hidroksit derişimine bağlı olarak oluşan kompleks yapının ve çözelti kararlılığının yol açtığı düşünülmektedir.



Şekil 5. Farklı Modul<sub>b</sub> değerlerine sahip sodyum alüminat çözeltilerinin bekleme zamanları üzerine Li katkısının etkisi

Figure 5. Effect of Li additive Upon Induction Period of Sodium Aluminate Solutions Having Different Modul<sub>b</sub>



**Şekil 6.** Bekleme zamanı ile çözelti modülü arasındaki değişim a) 5ppm Li b) 10 ppm Li c) 20 ppm Li  
*Figure 6.* Change of Induction Period with Solution Modulus Value at 5 ppm Li b) 10 ppm Li c) 20 ppm Li

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Sodyum alüminat çözeltisinden alüminyum hidroksit kristalizasyonu üzerine lityum varlığının etkisinin araştırıldığı bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Çözelti içerisinde lityum varlığı söz konusu değilken iletkenlik değeri azalan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır. Lityum varlığında ise, lityum ile alüminyum hidroksit reaksiyonu sonucu oluşan  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinden kaynaklandığı düşünülen çözelti kararlılığındaki azalmanın bir sonucu olarak iletkenlik değeri önce düşmekte, ardından tekrar yükselmektedir.

- İletkenlik değişiminden yararlanılarak belirlenen bekleme zamanları katkısız sodyum alüminat çözeltisi için verilen aşırı soğuma miktarına bağlı olarak 100 – 400 dk. aralığında değişmektedir. 5 – 20 ppm arasında değişen lityum varlığında ise, en yüksek bekleme zamanı 10 ppm lityum için 20 dk. olarak tespit edilmiştir. Klasik nükleasyon teorisine göre yapılan hesaplamalar sonucu, lityum varlığında, katkısız ortama kıyasla kritik nükle yarıçapının düştüğü, kritik nükleideki molekül sayısının azaldığı ve nükleasyon hızının arttığı belirlenmiştir. Katkısız ortamda nükleasyon hızları homojen nükleasyon için  $16668,62 \cdot 10^{-8}$  (nüklei/s/cm<sup>3</sup>), heterojen nükleasyon için  $4168,69 \cdot 10^{-8}$  (nüklei/s/cm<sup>3</sup>) olarak bulunmuştur. 5 ppm lityum varlığında ise homojen nükleasyon için  $1666912,14 \cdot 10^{-8}$  (nüklei/s/cm<sup>3</sup>), heterojen nükleasyon için  $166606,89 \cdot 10^{-8}$  (nüklei/s/cm<sup>3</sup>) olarak bulunmuştur. 5 ppm için, katkısız ortama kıyasla, nükleasyon hızındaki artış yaklaşık 100 kat iken, 20 ppm için yaklaşık olarak 39 kat artış söz konusudur.

- Katkısız ve lityum katkılı durumda kristal çözelti arayüzey gerilim değerleri heterojen nükleasyon için homojen nükleasyona kıyasla daha düşük değerde bulunmuştur. Homojen nükleasyon için arayüzey

gerilimi katkısız ortamda 8,6468 mJ/m<sup>2</sup>, 20 ppm lityum varlığında ise 7,2321 mJ/m<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır. Heterojen nükleasyon için arayüzey gerilimi katkısız ortamda 4,2321 mJ/m<sup>2</sup>, 20 ppm lityum varlığında ise 3,7535 mJ/m<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır.

- Farklı modül değerlerindeki sodyum alüminat çözeltilerinin bekleme zamanları lityum varlığında düşük ve yüksek modüle sahip çözeltiler için 6 – 7 dk. aralığında bulunmuştur. Modül 1,49 ve 1,8 için ise maksimum 10 dk'lık bekleme süreleri elde edilmiştir.

#### KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. Proje No: 17201070.

#### SEMBOLLER (SYMBOLS)

- $C$  : Mevcut doyumluk değeri  
 $C^*$  : Denge doyumluk değeri  
 $\Delta G_v$ : Birim hacim oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi  
 $\Delta G_s$ : Birim alan oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi  
 $\Delta G^*$ : Kritik serbest enerji değişimi  
 $\Delta T$  : Sıcaklık farkı  
 $i^*$  : Kritik nükleide yer alan molekül sayısı  
 $J$  : Nükleasyon hızı  
 $k$  : Boltzmann sabiti  
ppm: parts per million (milyonda bir kısım)  
 $r^*$  : Kritik nüklei çapı  
 $S$  : Aşırı doyumluk oranı  
 $\tau$  : Bekleme zamanı  
 $\gamma$  : Nüklei-çözelti sistemi için arayüzey gerilimi  
 $\vartheta$  : Kristal molar hacmi

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- AddaiMensah, J., 1997, "Surface and structural characteristics of gibbsite precipitated from pure, synthetic Bayer liquor", *Miner. Eng.*, Vol. 10, No. 1, pp. 81-96.
- Baygül, M., 2017, *Eti Alüminyum Fabrikası Alüminyum Hidroksit Üretim Prosesinden Lityumun Ayrılması*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bhattacharya, I. N., Pradhan, J. K., Gochhayat, P. K. ve Das, S. C., 2002, "Factors controlling precipitation of finer size alumina trihydrate", *Int J Miner Process*, Vol. 65, No. 2, pp. 109-124.
- Blanks, K. A., 2000, "Novel synthesis of gibbsite by laser-stimulated nucleation in supersaturated sodium aluminate solutions", *J Crystal Growth*, Vol. 220, No. 4, pp. 572-578.
- Brown, N., 1972, "Secondary nucleation of aluminium trihydroxide in seeded caustic aluminate solutions", *J Crystal Growth*, Vol. 16, No. 2, pp. 163-169.
- Ceyhan, A. A., Baytar, O. ve Pehlivan, E., 2014, "Effects of different gas phases and gas bubbles on the nucleation kinetics", *Acta Chim. Slov.*, Vol. 61, No. 1, pp. 391-397.
- Harris, D. R., Keir, R. I., Prestidge, C. A. ve Thomas, J. C., 1999, "A dynamic light scattering investigation of nucleation and growth in supersaturated alkaline sodium aluminate solutions (synthetic Bayer liquors)", *Colloid Surf A Physicochem Eng Asp*, Vol. 154, No. 3, pp. 343-352.
- Hayrapetyan, S., Mangasaryan, L., Tovmasyan, M. ve Khachatryan, H., 2006, "Precipitation of aluminum hydroxide from sodium aluminate, by treatment with formalin, and preparation of aluminum oxide", *Acta Chromatogr.*, Vol. 16, pp. 192.

- Kirchner, S., Teychene, S., Boualleg, M., Dandeu, A., Frances, C. ve Biscans, B., 2015, Effect of precipitation process parameters on boehmite properties: In situ optical monitoring, *Chem. Eng. J.*, Vol. 280, pp. 658-669.
- Li, H., Addai-Mensah, J., Thomas, J. C. ve Gerson, A. R., 2005a, "The influence of Al (III) supersaturation and NaOH concentration on the rate of crystallization of Al(OH)<sub>3</sub> precursor particles from sodium aluminate solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 286, No. 2, pp. 511-519.
- Li, H., Lu, H. X., Wang, S., Jia, J. F., Sun, H. W. ve Hu, X., 2009a, "Preparation of a nano-sized alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder from a supersaturated sodium aluminate solution", *Ceram. Int.*, Vol. 35, No. 2, pp. 901-904.
- Li, H. X., Addai-Mensah, J., Thomas, J. C. ve Gerson, A. R., 2005b, "The crystallization mechanism of Al(OH)<sub>3</sub> from sodium aluminate solutions", *J Crystal Growth*, Vol. 279, No. 3-4, pp. 508-520.
- Li, J., Yin, Z. L., Ding, Z. Y., Liu, W., Wei, T. R., Chen, Q. Y. ve Zhang, W. Y., 2016, "Homogeneous nucleation of Al(OH)<sub>3</sub> crystals from supersaturated sodium aluminate solution investigated by in situ conductivity", *Hydrometallurgy*, Vol. 163, pp. 77-82.
- Li, Y., Zhang, Y. F., Yang, C. ve Zhang, Y., 2009b, "Precipitating sandy aluminium hydroxide from sodium aluminate solution by the neutralization of sodium bicarbonate", *Hydrometallurgy*, Vol. 98, No. 1-2, pp. 52-57.
- Liu, G. H., Li, Z., Qi, T. G., Zhou, Q. S., Peng, Z. H. ve Li, X. B., 2015, "Continuous changes in electrical conductivity of sodium aluminate solution in seeded precipitation", *T Nonferr Metal Soc*, Vol. 25, No. 12, pp. 4160-4166.
- Mejdell, G. T. ve Kjolberg, S. A., 1977, "Process for precipitation of aluminum hydroxide from aluminate solution", Google Patents: US4049773A.
- O'hare, D. M., Fogg, A. M. ve Parkinson, G. M., 2002, Process for removing impurities from bauxite, Google Patents: US6479024B1.
- Rasmussen, D. H., Brancewicz, C., Das, B., Graeffe, M., Rosenholm, J. ve Toscano, A., 2001, "Precipitation of nanoscale aluminum hydroxide particles", *J Disper Sci Technol*, Vol. 22, No. 5, pp. 491-498.
- Rossiter, D., Fawell, P., Ilievski, D. ve Parkinson, G., 1998, "Investigation of the unseeded nucleation of gibbsite, Al (OH) <sub>3</sub>, from synthetic bayer liquors", *J Crystal Growth*, Vol. 191, No. 3, pp. 525-536.
- Ruan, S., Shi, L. N., Li, J. ve Gerson, A. R., 2016, "Mechanism and kinetics of gibbsite-seeded sodium aluminosilicate crystallisation from synthetic spent Bayer liquor", *Hydrometallurgy*, Vol. 163, pp. 1-8.
- Skoufadis, C., Panyas, D. ve Paspaliaris, I., 2003, "Kinetics of boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions", *Hydrometallurgy*, Vol. 68, No. 1-3, pp. 57-68.
- Veesler, S. ve Boistelle, R., 1993, "About supersaturation and growth rates of hydrargillite Al (OH)<sub>3</sub> in alumina caustic solutions", *J Crystal Growth*, Vol. 130, No. 3-4, pp. 411-415.
- Wilhelmy, R. B., 1990, "Control of form of crystal precipitation of aluminum hydroxide using cosolvents and varying caustic concentration, Google Patents: US4900537A.
- Yamada, K., Harato, T., Kato, H. ve Shiozaki, Y., 1982, Process for producing coarse grains of aluminum hydroxide, Google Patents: US4311486A.
- Zeng, J. S., Yin, Z. L. ve Chen, Q. Y., 2007, "Intensification of precipitation of gibbsite from seeded caustic sodium aluminate liquor by seed activation and addition of crown ether", *Hydrometallurgy*, Vol. 89, No. 1-2, pp. 107-116.
- Zhang, Y., Zheng, S. L., Du, H., Xu, H. B., Wang, S. N. ve Zhang, Y., 2009, "Improved precipitation of gibbsite from sodium aluminate solution by adding methanol", *Hydrometallurgy*, Vol. 98, No. 1-2, pp. 38-44.