

Teni Alüminyumretim Yöntemleri

Çeviri : Hulusi BERK
Maden Yüksek Mühendisi, Alüminyum
Tesisleri., Seydişehir - Konya,

Boksitten Alümina üretmek için kullanılmakta olan Bayer yöntemi 19. yüzyılın son 10 yılında kullanılmaya başlandı. Alüminadan elektrolitik yol ile alüminyumun Hail - Heroult yöntemine uygun olarak üretilmesine başlanması ise bundan sadece birkaç 10 yıl daha sonradır. İçinde yaşadığımız yüzyılın başında, bu iki yöntemin birleştirilmesi ile alüminyum üretiminde, diğer yöntemlere oranla bir üstünlük görülmüş ve diğer yöntemler bir kenara bırakılmıştır. Sadece batı ülkeleri, diğer bileşimlerdeki hammaddelerim işlemek için bazı özel yöntemler kullanmışlardır.

Ancak, tüm bu koşullar araştırmacıların alüminyumun elde edilmesinde yeni yayıncılar ve uygulamalar yapmalarını engelleyememiş, 100 yılı aşkın bir süre bu konu üzerinde çalışılmış, ancak son zamanlarda, özellikle büyük üreticiler, diğer yöntemlerin gelişmesi için gün geçtikçe artan geniş kaynaklar, olanaklar ayırmışlardır. Bunun birinci nedeni, genel teknolojik gelişmenin mümkün olmaya başlamasıyla kimya mühendisliğindeki

O Bes de Bere, Paris (Fransa)
1975. «Yazarın 6. Uluslararası Hafif Metal Kongresinde (Viyana-Avusturya Haziran 1975) sunduğu tebliğin genişletilmiş tercümesi olarak basılmıştır.»

ilerlemeler, ikinci olarakta boksit yataklarında artan krizdir.

KİMYA MÜHENDİSLİĞİNDEKİ İLERLEMELER

Yeni yöntemlerin teknolojik gelişimi çok sayıda özel sorunlar ile karakterize edilir. Örneğin, bir yöntemde, bir pilot tesis bile kurutmuş olduğu halde, çok fazla hidroklorik asit tüketilmiştir. Bu örnekte karşılaşmadığı halde, bir korozyon problemi ile karşılaşmak olasıdır. Başka bir yöntemde yüksek basınç altında sülfürik asit kullanılmış olmasına karşın henüz hiçbir jcazan üreticisi aside dayanıklı bjr otoklav yapamamıştır. Üçüncü bir yöntemde de, çelikten yapılmış ısı değiştirgeçlerinin (heat exchanger) içinden dolaylı bir ısıtma sağlanmaya çalışılmış ancak operasyon koşullarında istenilen direnci göstermemiştir. Yirmi - otuz senedir erişilmesi hayal olarak düşünülen çok şey, artık bugün kullanılan tesis, teçhizat ve malzeme ile yapılması olası hale gelmiştir.

BOKSİT KRİZİ

Bilindiği gibi, Bayer yöntemi sadece içinde serbest halde alumina (Al_2O_3) içeren hammaddeler, yani boksit için kullanılabilir, teologların değişik varsayımları sonucu değişik değerler bulunmaktadır ve bunlara göre % 50'den % 80'e kadar değişen tenörlerde 10 veya 25 milyar ton rezervin bulunduğu bununla 2 veya 5 milyar ton alüminyuma karşılık geldiğini belirtmektedirler. Bu değerler, alüminyumun gelecek için beklenen dünya tüketimini belirlemektedir. Tahminlerin iyimserlik derecesine bağlı olarak belirtilen miktar alüminyum 1995 veya 2020 yıllarına kadar yeterlidir. Bu hesaplama ile boksit rezervlerinin, önümüzdeki birkaç on senede veya tüketimdeki artış lineer olmasa daha kısa bir süre içinde tükeneyeceği ortaya çıkar. Bu tüketim miktarının başka türlü bir hesabı da, başlangıç noktası endüstriyel olarak gelişmiş ülkelerde «sıfır gelişim» kabullenilerek (şu anda ortalama olarak canlı başına senede 20 kg. alüminyum tüketimi esas alınarak) ve 2000 yılına değin diğer ülkelerinde tüketiminin bu seviyeyi ulaşacağı varsayılarak yapılmıştır. Buna göre 7 milyar canlı senede 140 milyon ton alüminyum tüketilecektir. Bu noktadan hareket edecek olursak ve tüketim nüfus artışına paralel devam ederse, 21. yüzyılın ilk 25 senesinde dünya boksit rezervleri tükenmiş olacaktır.

Alüminyum üretimi için hammadde olarak kullanılan boksitten uzaklaştırılması ileri görüşlülük, yukarıda verilen değerlerin insanı böyle düşünmeye yöneltmesinden daha büyük bir gerçektir. Çünkü halen üzerinde çalışılan kolay işlenebilir yatakların, ileride, madencilik işlemleri ile birlikte madeni çıkarmak, taşımak ve boksit olarak işlenmesini sağlamak daha pahalıya mal olacaktır. Daha az verimli yatakların işlenmesi daha fazla işletme maliyeti gerektireceğinden şimdiden boksit dışı hammaddelerden alüminyum üretmek için yatırımlar yapılmaya başlanmıştır.

ALÜMİNA ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Şimdiye değin bulunan çok sayıdaki yöntemi bir düzen içinde anlatabilmek için kimyasal olarak bunları iki grupta incelemek gerekir, kuru veya yaş yöntemler ve asit veya bazik yöntemler. Bu ayırmadan 4 grup türemiştir; kuru bazik yöntemler, yaş bazik yöntemler, kurulu asidik yöntemler ve yaş asidik yöntemler.

KURU BAZİK YÖNTEMLER :

Burada, alkali ve toprak alkali yöntemler ayırılmamıştır. Alkalin soda - sinter yöntemi ile olarak endüstriyel boyutlarda üretimin olabirliğini göstermiştir ve Sainte-Claire-Deville yöntemi şu anda 100 yaşındadır. Bu yöntemlerdeki bazı ilerlemeler ve diğer yöntemlerle kombinasyonları bir yana bırakılırsa, açıkçası kuru bazik yöntemlerin büyük bir geleceği yoktur. Toprak alkali yöntemlerinden biri de, sodyum karbonat rejenerasyonunun, kalsiyum oksit ile kireç taşının kalsinasyonu. Tik bakışta toprak alkali yöntemler bir çok avantajlar gösterirler. Örneğin; kireç çok uygun fiyatlı bir reaktiftir, doğal kirliliklerin (impurities) (silisyum dioksit, demir, titan, karbon, kalsiyum) çok az zararlı etkileri vardır. Bu yöntem için yeğlenen hammadde anortozit olup özellikle ABD'de geniş yataklar halinde bulunmaktadır. Bu yöntemden çekinilmesinin nedeni yüksek ısı tüketimi ve yüksek yatırım maliyetidir. Sonuç olarak bu tekniği kullanarak çalışan tesisler, coğrafî olarak uygun yerlerdeki büyük anortozit yataklarının civarında kâr edebilecek şekilde çalışabilirler.

M

YAŞ BAZİK YÖNTEMLER :

Hafifçe ısıtılmış (100 °C'nın altındaki sıcaklıkta) düşük konsantrasyonlu kostik soda solüsyonu ile bazı alümina - silikat bileşenleri birbirinden ayırabilirler. Düşük silikat içerikli olarak elde edilen bu malzeme uygun koşullarda Bayer yöntemi için kullanılabilir. Boksit ve laterit mineralleri içeren killerin kimyasal parçalanma-

smda bu yöntem ilgi çekici olabilir., ancak silis içermesi nedeniyle uygulama alanı ümitlenmiştir.

KURU ASİT YÖNTEMLER :

Alümina içeren hammaddelerin, yüksek sıcaklarda karbon ve klor ile reaksiyona sokulması, onun farklı klorit karışımlarına geçmesini sağlayabilir. Prensipte olarak yüksek sıcaklıklarda, vakum altında çeşitli klorürlerin disfile edilebilmesi olanağı vardır, yani alüminyum klorür vakumda ayrılır ve alüminyum buradan elektrolitik yoldan elde edilir. Yöntemi endüstriyel boyutlara ulaştırmadan önce, yenilmesi gerekli çok sayıda zorluklar vardır.

YAŞ ASİT YÖNTEMLER :

Bu yöntem için alışılmamış asit kombinasyonları düşünülmüştür. Mamafî, bu amaçla ancak dört çeşit asit ile gerçekte ilgilenilmiştir. Bunlar; sülfüroz asidi sülfirik asit hidroklorik asit, ve nitrik asittir. Sülfüroz asidin hammadde ile basınç altındaki etkileşimi önerilir ve reaksiyon sonra erdikten sonra bazı özel durumlarda bu yöntem muhtemelen kullanılabilir. Sülfirik asit kullanmanın ise 2 büyük avantajı vardır; birincisi, ucuz olması, ikincisi ise yüksek kaynamq noktasına özgü olması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda çalışılabilir olması ve böylece basınç altındaki çalışmanın teknolojik zorluklarının önlenmiş olmasıdır. Maalesef, çözünürlük farkları, yüksek kalitede alüminum direkt olarak elde edilmesine olanak verecek büyüklükte değildir. Yazara göre bu yöntem, geniş uygulama alanına güçlüklerle sahip olur.

Hidroklorik asit yardımı ile parçalanması ise aksine gelecek vaat etmektedir. Klorürlerin ayrılması yüksek saflığa olanak verir ve bu ayırım sık sık iyon değiştiriciler (ion exchangers) ile desteklenir. Bu yöntemin zayıf yönü; asit kayıplarının maliyetinin veya geri kazanma işleminin maliyetinin yüksekliğidir. Sonuç olarak, bu yöntemin sadece çok saf malzeme için uygun olduğu söylenebilir. Yine bununla

beraber böyle bir genelleme yapılmamakta ve bu yöntemlerin halen çok sayıda yatak için uygunluğu tartışılmaktadır.

Nitrik asit yöntemlerinde de aynı şey uygulanır. Burada da çok saf ürünler elde edilir. Bu yöntemin avantajı, nitrat bileşenlerinin isisi ile ayrılması (decompositon) aynı zamanda nitrik asidin oksidasyon ile rejenere edilebilme olasılığıdır. Yüksek enerji tüketimi bir yana bırakılırsa, nitrik asit kullanılan yöntemlerin alümina açısından zengin minerallerin, örneğin yüksek saflıktaki kaolin, parçalanmasında uygun çalışma maliyetleri verebileceği kabul edilebilir.

Özetleyecek olursak, bugünkü teknolojik koşullarda, bazı özel hammaddeler için dahi olsa, hidroklorik asit ve nitrik asit kullanılan yöntemlerde toprak alkali yöntemlerden çalışma maliyetleri açısından daha uygun koşullar yaratılabilir. Yakıt uygun fiyatlarla elde edildiğinde toprak alkali yöntemler avantajlı olabilir ve bunun yanısıra bu yöntemlerin uzun vadede hertürlü hammaddeye uygulanabileceği gözönünde bulundurulmalıdır.

PECHINEY H+ YÖNTEMİ :

Pechiney Alüminyum Fabrikası, uygulama için halen hazır olan, «Pechiney H+ Yöntemi» olarak bilinen kendilerine has bir yöntem geliştirmişlerdir. İlk CÖzme işlemi için, yüksek konsantrasyondaki, ısıtılmış sülfirik asit normal basınç altında kullanılır. Asitte çözünen, pisliklerde (impurities) asit kaybına neden olurlar, ancak sülfirik asit fiyat bakımından en uygun asitlerden biridir. Çökelti veya çözelti halindeki saf olmayan alümina-sülfat karışımından, ikinci etapta alüminyum hidroklorik asit kullanımı ile, sulu alüminyum klorür olarak hidrat halinde çökeltilir. Alüminyum klorür yeniden kristalleştirme (recrystallisation) yolu ile saflaştırılabilir. Sülfirik asit geri kazanılır. Son aşamada kalsinasyon işlemi ile alümina elde edilir ve hidro-klorik asit geri kazanılmış olur.

Bu yöntem ile elde edilen alüminum saflığı (purity) genellikle Bayer yöntemi ile

elde edilenden daha iyidir. Hatta, birbiri ardısıra gelen yeniden kristal I eşirme yöntemleri sonunda, bazı uygulamalar için gerekli yüksek alumina, zorunlu bazı harcamalar ile elde edilebilir. Bunun yanısıra, Alüminyum klorür kristalleşirken bazı reaksiyon koşullarını değiştirmek sureti ile alıcının istediği fiziksel özelliklerde alumina elde etmek de olasıdır. Böylece elde edilen alumina, elektroliz İşlemleri sırasında kolayca çözünebilir. Silis bakımından zengin olan hammaddelerde de diğer asit yöntemlerinde olduğu kadar başarıyla çalışılabilir. Çok yaygın olarak bulunan safsızlık (impurities) Kalsiyum oksit her ne kadar asit kayıplarına yol açmakta ise de, sülfirik asidin çok ucuz fiyatlı olduğu göz önüne alınarak belli limitlere dek hammadde içinde bulunmasına tolerans gösterilebilir. İçinde % 3 Kalsiyum oksit içeren hammaddeler halen ekonomik olarak işlenebilmektedir. Sülfat halinde çöktürülen demir için bu sınır % 10 Fe₂O₃ olup, bu miktar demir içeriği ekonomik olarak çalışmada hiç bir zorluğa neden olmamaktadır. Sülfat halinde çökeltilen potasyum da ticari kaliteye uygun olarak elde edilebilir ve kolayca pazarlanabilir. Diğer taraftan sodyum, sadece değersiz klorürleri şeklinde çökertilir. Ancak alkali içeren pek çok mineralde K/Na oranının yüksek olması, değersiz yan ürünlerin azlığına neden olur,

Aşağıda sıralanan hammaddelerle de, üzerinde tartışılan bu yöntemlerle çalışmak olanak. İçeriğindedir; Killer ve balçıklı kumlar, doğal şistler (normal şist, karbon şist, uranyum şist, bitümlü şist) aynı zamanda çok çeşitli kömürlerin yıkama artıkları, yüksek kalsiyum oksit içeren mineraller yani çökelek vermesine rağmen anortozit, yukarıdakilerin hiç birine uygun olmayan yöntem, yer kabuğunda büyük yataklar halinde bulunan çok sayıdaki hammadde için hâlâ uygundur.

Ekonomik olarak şu bilinmelidir ki, yüksek kalite boksit akla uygun fiyatlarla elde edilebildiği sürece Bayer yönteminin üstünlüğü değişmeden kalacaktır. Yani

% 60 Al₂O₃ ve % 2 SiO₂ içeren boksit yatağı, örneğin, eğer bir şilebe yükleyebilmek için liman yakınında ise, -Amerika ve Avrupa'daki liman yakınlarındaki alumina tesislerine taşınabiliyorsa, üretilen alüminanın maliyeti ne H⁺ yöntemi, ne de herhangi bir diğer yöntemle karşılaştırılabilir. Hammadde satan ülkelerin, yüksek vergilendirme sistemi, Bayer yönteminin yukarıda söylenenlerle ortaya koyduğu ekonomik gerçeklere üstünlük sağlamaz. Öte yandan, % 40 Al₂O₃ ve %8 SiO₂ içeren bir boksit yatağı, ulaşım ve diğer bakımlardan gelişmemiş bölgelerde ise, kâr edebilme olasılığı zor bir girişimdir. Bu tür yataklardan tamamiyle vazgeçmek ve bunun yerine coğrafi konum olarak uygun yerlerdeki kil veya şist yatakları üzerinde çalışmak büyük bir olasılık İte daha avantajlıdır.

İyi kalite bir Boksit yatağının, Bayer yöntemi kullanılarak, ayrılması (decomposition) için gerekli enerji miktarı ton alumina başına 3.10⁶ kcal ile 3,5.10⁶ kcal arasında değişir. Bunun aksi olarak orta kalitede bir şist'den Pechiney H⁺ yöntemi ile bir ton alumina elde etmek için 6.10⁶ veya 7.10⁶ kcal enerji gerekmektedir. Bu tür karşılaştırmaların geçerli olabilmesi için, diğer gerekli tüm enerji tüketimlerinin de hesaba katılması gerekir. Bu tür harcamalar Bayer yöntemi için soda üretimi ve boksitin taşınması olup bunlar hesaba katılınca bu yöntem ile de bir ton Alumina için 5.10⁶ veya 6.10⁶ kcal enerji harcaması yapılır.

Pechiney Fabrikası yönetiminin, yeni asit yöntemi ile alumina elde etmesi konusunda ki kararı 1959 senelerine kadar geriye uzanan, uzun araştırma çalışmaları gerektirmiştir. İlk başta küçük, sonra laboratuvar boyutlarındaki çok sayıda başlangıç çalışmaları ve bunların gelişmesinden sonra yarı endüstriyel boyuttaki deneme tesisi günlük 1 ton hammadde kapasitesi ile uzun zamandır çalışmaktadır. Aynı dönemde. Güney Fransa'da günde 100 ton hammaddeyi işleyebilecek bir tesis kurulmaktadır. Bu Pechiney Alüminyum Fab-

rikası ile Kanada Alüminyum Şirketinin (Alcan) yakın işbirliği ile işletilecektir. Çalışılan yöntemlerin ekonomik ve teknolojik yapılarında, bu tesis sayesinde, gelecekte kurulması düşünülen daha büyük endüstriyel boyutlardaki üretimler için tecrübe kazanılacaktır. Mamafı, H+ yöntemi-ne göre çalışan ilk tesis başlangıçta, Bayer yöntemi ile çalışan en son yapılmış tesise üretim kapasitesi açısından erişemiyectir ki bu da doğal olarak işletme maliyetine, bu yöntem açısından olumsuz yönde etkiliyecektir. Uygun, bir yer seçimi iie yıllık kapasite 300.000 ton ile 400.000 ton arasında olursa, iki yöntemin birbirlerine olan üstünlükleri tartışılabilir. Kabul edilmelidir ki bu kâr eşiğine çok uzak olmayan bir gelecekte erişilecektir. Şimdilik kabul edilmektedir ki; bazı uygun yataklarda oluşan yüksek saflıktaki kaolinlerin (alkali, toprak alkali ve demirden hemen hemen arınmış olan) işlenmesinde H+ yöntemi, ekonomik olarak bir dereceye kadar hidroklorik asit ve nitrik asit ile çalışan yöntemlerden daha avantajlıdır. H+ yönteminin üstünlüğü daha az saflıktaki balçık çeşitlerinin ve özellikle şistlerin kullanılmasıyla daha büyük olur. Safsızlıklar daha önce belirtilen limitler arasında kaldığı sürece bu avantaj toprak alkali yöntemlerle karşılaştırmada en büyük koz olarak kalacaktır.

ALÜMİNANIN ALÜMİNYUM'A İNDİRGENMESİ

Burada da 3 grup halinde ayrılarak inceleme yapılacaktır; yüksek elektrik enerjisi tüketimini gerektirmeyen yöntemler (Alüminyum klorürün indirgenmesi), karbo-termal indirgeme, Florür kullanılmadan yapılan elektrolizler.

Yüksek Elektrik Enerjisi Gerektirmeyen Yöntemler :

Bu yöntemler için esas zorluk, indirgeme reaktifinin geri kazanılmasındaki (rejenerating) zorluktur. Bunun için genellikle, alüminyum klorürün indirgenmesin-

de gerekli olan enerjiden daha çok enerji gerekir. Bu, geçmiş yüzyılda Saint - Glaire - Devielle yönteminde, alüminyum klorürünün indirgenmesinde sodyum kullanırken karşılaşılan durumdur. Bu durumun, enerjinin ziyan olması demek olduğu bilinmekte idi. Mamafı, o dönemde, alüminyum değil ama, sodyumu elektroliz ile kazanmak olasıydı. Bugün ise teknoloji yeterli şekilde konuya hakimdir. Yine de, mangan ara indirgen element olarak kullanıldığı zaman bile, bu yöntem için çok büyük bir gelecek olmadığı görüşü hakimdir.

Karbo - Termal İndirgeme;

Bu yöntem Hali - Hâroult yöntemi ile karşılaştırıldığında; ortaya daha kompakt bir tesis ve bir miktar enerji tasarrufunun yapılmasının olası olduğu bir yöntem çıkmaktadır. İki büyük alüminyum üreticisi şimdiden buna benzer yöntemleri büyük boyutlarda geliştirme çalışmalarına başlamışlardır. Yöntemin birinde, alüminanın karbon ile direk indirgenmesine çalışılmaktadır. Diğer yöntem de İse; hammaddenin arılaştırılması (refining) amacıyla direk olarak indirgenmesinden sonra elde edilen alaşım alüminyum klorür ile etkileştirilir ve alüminyum, alüminyum - sub - klorür haline dönüşür, buradan da alüminyum ve klorür olarak ayrılabilir.

Her iki halde de. gerçek indirgenme yöntemlerinin gelişim sonuçları başarılı olmuştur. İkincil reaksiyonlar, aksine sonuçları o derece karmaşık hale getirmişlerdir ki, büyük endüstriyel boyutlarda yapılacak ileri gelişimler için çok uzun zamana gerek olacaktır. Böylelikle ortaya çıkan ek maliyet harcamaları nedeniyle, gelişimleri için başlangıçta bir fon ayırmak zorunda olan şirketler fabrikalarını durdurmak zorunda kalmışlardır. Şimdiye değin olan gelişimler ispatlanmıştır ki, alüminanın elektrik fırınlarında indirgenmesi prensip olarak olasıdır. Bu yönetime özgü daha ileriki gelişmeler, yeni ekonomik ve teknolojik koşullarda, bazı özel şartlarda devam ettirilebilir.

Flor Kullanılmadan Yapılan Elektrolizler :

Elektroliz yolu ile alüminyum klorür veya diğer klorürleri kimyasal parçalanmaya tabi tutmak için çok çeşitli teklifler vardır. Ancak, şimdiye değin hiçbir teknoloji, bu şekilde bir elektrolizin olası olmadığını göstermiştir. Bugün, yine de, büyük alüminyum üreticileri bu tür yöntemin gelişimi ile uğraşmaktadırlar. Enerji tüketimi ve elektrotlar söz konusu olduğunda; bazı tasarruf yapılabilecek noktalar göze çarpmaktadır. Çevreye zararlı, flor içeren artık gazların, bu yöntemde olmaması bile büyük aşama olacaktır. Öte yandan, yöntem için, önemli miktarda klor gerekmektedir. Kullanılacak ve yeniden kazanılarak (rejenerating) kullanılacak klorun kesin kontrolü gerekir. Bu doğal olarak, yapılacak yatırımın seviyesine de etkir. Daha da ötesinde, kristal suyu içermiyen alüminyum klorunun alümina ve klordan üretimi, ne çok basit ne de çok ucuzdur. Elbette, kristal suyu içermiyen alüminyum klorürü, alümina içeren mineralleri susuz hidroklorik asit içinde kimyasal parçalanmaya uğratarak kuru yöntemler ile üretmek olasıdır. Bu ilkeler çerçevesinde, klor elektrolizinin ekonomik açıdan başarılı olması, minerallerin, birbiri ardısıra gelen klorür ayrıştırmaları ile klorürlere dönüştürülmesinin endüstriyel boyutlarda başarılı olmasına büyük bir olasılıkla bağımlı olduğu kabul edilmeli-

dir. Bu yine .Herki teknolojik gelişmelere bağlıdır.

GÖRÜŞLER VE ÖZET :

2000 yılından önce dünyada üretilen alüminyumun büyük bir kısmının boksit dışı hammaddelerden ve Bayer yöntemi dışındaki yöntemlerle üretilmesini söylemek çok cesaret gerektirir. Çok uzak olmayan bir gelecekte, asit ile ayrıştırma (decomposition) yöntemlerinden biri, belki de birçoğu, Bayer yöntemi ile alüminai üretimine rakip olabilecektir. Yazarın fikrine göre, anortozit ve benzeri kireç içeren mineraller için, toprak alkali üretim yöntemleri, bazı uygun yataklarda, güngeçtikçe artan bir önem kazanacaklardır. Hammaddelerin direk klorlandırılmasının (chlorination) ve buna bağlı-olarak klor elektrolizi görüşünün, şu dönemde, kesinlikle değerlendirilmesi, yapılabilecek durumda değildir. Çok büyük elektrik fırınlarında alüminyumun elde edilmesini kabul etmek yakın bir gelecek için zordur, ama daha uzun bir gelecek için asla unutulamaz.