

## BOKSİTLERDEN ALÜMİNA ÜRETİM SÜRECİNDE YER ALAN BUHARLAŞTIRMA CİHAZLARINDA OLUŞAN SİLİKATLARIN ANALİZİ

Sami ŞAHİN

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469 İstanbul, sahinsam@itu.edu.tr

Geliş Tarihi: 24.04.2010 Kabul Tarihi: 11.01.2011

### ÖZET

Büyük çoğunluğu alüminyum silikatlar halinde bulunan alüminyum, yeryüzünde en çok bulunan üçüncü elementtir. Bugün dünya alümina üretiminin %90'ından fazlası Bayer prosesi ile gerçekleştirilmektedir. Boksit içindeki silis alkali kaybına sebep olmaktadır. Bu proseste izlenen operasyon kademeleri, boksitin kırılması, öğütülmesi, çözünürleştirilmesi, oluşan çamurun ayrılması, kalsinasyon ve buharlaştırma. Boksitlerden alümina üretim sürecinde buharlaştırma bölümü, devreye zorunlu olarak giren suların çözüldüğü ayrılması işleminin yapıldığı yer olması bakımından büyük önem taşır. Oluşan sodyum alüminyum silikatların genel formülü şu şekildedir:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Bu çalışmada, buharlaştırma teknolojisi ve boksitlerden alümina üretim sürecinde buharlaştırma bölümünde oluşan sodyum alüminyum silikatların analizi verilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Boksit, alümina, buharlaştırma, kostik, silikat.

## THE ANALYSIS OF THE SILICATES OCCURRING IN THE EVAPORATION EQUIPMENT IN THE ALUMINA PRODUCTION FROM BAUXITE

### ABSTRACT

Aluminum is the third most abundant element in the earth's crust, where it occurs largely in the form of aluminosilicates. Evaluation of bauxites for alumina production is based on the fact that more than 90 per cent of the world's total alumina is produced by the Bayer Technology in which aluminium oxide and sodium hydroxide losses, at alkaline digestion of bauxite, are proportional to the reactive silicon dioxide content of bauxite. The most important operations of the technology are bauxite preparation, digestion, red mud separation, washing, calcination and evaporation. As it is place of process where compulsorily entering water separate from the solution, evaporation section in the alumina production from bauxite is very significant. The composition of the sodium-aluminium hydrosilicate formed can be given by the following summarized formula:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . In this study, evaporation technology and sodium-aluminium hydrosilicate of the evaporation process in the alumina production from bauxite were analyzed.

**Keywords:** Bauxite, alumina, evaporation, sodium hydroxide, silicate.

### 1. GİRİŞ

Bayer prosesinde boksitten alümina üretimi için, boksit, sodyum hidroksit ile işleme tabi tutulur. Bazı boksitlerden alüminayı kolayca üretmemize rağmen diğer bir takım boksitlerden alümina üretimi için yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve bazı kimyasal reaksiyonlar gerekmektedir. Alümina üretimi için kullanılan boksitlerin elverişlilik sırası hidrargillit, böhmit, diyasporit ve korund olarak gösterilir. Bu minerallerde alüminyum oksit ve silisyum dioksit yüzdesi ile beraber sertlikleri de incelendiğinde en uygununun hidrargillit sonra böhmit ve diyasporit olduğu görülür. Bu minerallerin hiçbiri doğada saf olarak bulunmaz. Hidrargillitte biraz böhmit, böhmitte biraz diyasporit ve diyasporitte ise biraz korund veya diğer pek çok farklı türde safsızlık mineraller de bulunabilmektedir. Bu açıdan kompleks haldeki bu tür cevherler bazen yoğun olarak yapılarında bulunan ikincil mineralin de ismiyle adlandırılabilir.

Alümina üretim prosesinde izlenen hammadde hazırlama, otoklavlar ve kırmızı çamur, dekompozisyon ve hidrat filtrasyonu, buharlaştırma ve kalsinasyon işlem kademeleri vardır. Bu kademelerden birisi de buharlaştırma operasyonudur. Devreye zorunlu olarak giren suların çözültiden ayrılması, sodyum hidroksit çözültisi geri kazanılmasının ve soda ayrımının yapıldığı yer olması bakımından önem taşır. Ayrıca buharlaştırma işlemi esnasında meydana gelen sıcak sular, kazan dairesini ve çeşitli yıkamalarda kullanmak üzere ilgili üniteleri besler. Sodyum oksit konsantrasyonunun yüksek olduğu şartlarda bileşimindeki soda çöker ve çeşitli tıkanmalara yol açar [1,2,3,4,5].

## 2. ALÜMİNA ÜRETİM PROSESİNDE BUHARLAŞTIRMA OPERASYONUNDA KULLANILAN CİHAZLAR

Alümina üretim prosesinde buharlaştırma operasyonu çeşitli cihazlarla yapılır. Buharlaştırılacak sıvının miktarı az ise sıvılar normal atmosferde ve açık kaplarda buharlaştırılabilir. Buharlaştırılacak büyük miktardaki sanayi sıvıları için özel cihazlar gerekir. Buharlaştırma bölümünde dört adet batarya olur, ikisi devamlı çalışır bu arada biri revizyonda diğeri yıkama işlemleri yapıldıktan sonra yedek olarak bekletilir. Çalışan bataryalardan birini durdurmak gerekirse bu batarya devreye alınır.

Bataryanın çalışma prensibi ters akıma göredir. Kazan dairesinden alınan ısıtıcı buhar ile buharlaştırılan zayıf çözülti sodyum oksit yönünden derişikleştirilerek elde edilen dönüş çözültisi yağ öğütme bölümüne verilir.

Yoğunlaşan buhar ise tekrar kazan dairesine ve diğeri ilgili kısımlara sevk edilir. Ayrılan soda ise çözülti halinde soda kostifikasyonuna gönderilir. Dolayısıyla devredeki su dengelenmiş olur.

Buharlaşacak zayıf çözülti cihazın alt kısmından verilir. Borularda ısıtılır. Cihazın yukarı kısmında buharlaşma olur. Ayırıcıdan buhar ayrılır gider. Zayıf çözültinin bir kısmı sirkülasyonla geri döner. Bir kısmı da dışarı çıkar. Buharlaştırma cihazına bir tarafında devamlı olarak zayıf çözülti verilir. Sirkülasyona giden ile dışarı çıkanın ayarı kontrol edilir. Verilen zayıf çözülti sirküle edilenle karıştırılarak istenen konsantrasyona getirilir. İkinci buharda başka işlerde kullanılır.

Borulara ısı verme oranı, boruların durumuna ve temizliğine bağlıdır. Teorik olarak buharın ısısından bir defa faydalandığımda 1 kg su için 1 kg buhar sarf edilir. Pratikte ise 1,1 kg buhar kullanılır. Kullanılan buhar miktarını azaltmak için ikinci buharın kullanılma alanlarını çoğaltmak gerekir. Örneğin dördüncü kademe buharlaştırmada 1 ton su için 0,3 ton buhar kullanılsa buna bir kademe daha eklersek sarfiyat 0,27 tona düşer. Çok kademeli buharlaştırma daha ekonomiktir. Ancak bununda bir sınırı vardır.

80°C sıcaklıkta zayıf çözülti buharlaştırıcıya verilir. Normal şartlarda kaynama için 105°C sıcaklık olmalıdır. Bu durumda kaynama olmaz. Bunun için basınç azaltılır. 75°C de kaynayabilecek hale getirilir. Kendi kendine kaynama olur. İkinci kısma 75°C sıcaklıkta gelir. İkinci kısımda ısıtıcılara verilir ve 90°C ya kadar ısınır. Son kademede kaynama olmaz. Buraya da taze buhar verilir. Kaynama derecesi 115°C olur. Zira basınç 1-2 atmosferdir [1,3,6,7].

## 3. ALÜMİNA ÜRETİM PROSESİNDE BUHARLAŞTIRMA OPERASYONU

Devreye zorunlu olarak giren suların çözültiden ayrılması, sodyum hidroksit çözültisinin geri kazanılması ve soda ayrımının yapılması buharlaştırma ünitesinde gerçekleştirilir. Buharlaştırma bölümünde kullanılan cihazlar genellikle kestner cihazlarıdır. Kestner tipi buharlaştırıcılar genelde kaynatıcı ve ayırıcı olarak iki kısımdan oluşur. Cihazların kaynatıcı kısmındaki boruların sayısı 600-700 civarındadır. Birinci buharlaştırıcının ısıtma alanı 800 m<sup>2</sup>, ikinci buharlaştırıcının ısıtma alanı 630 m<sup>2</sup>, üçüncü buharlaştırıcının ısıtma alanı 630 m<sup>2</sup>, dördüncü buharlaştırıcının ısıtma alanı 1000 m<sup>2</sup>, beşinci buharlaştırıcının ısıtma alanı 1000 m<sup>2</sup> dir. Ayırıcı kısmında biri altta diğeri üstte olmak üzere iki adet gözetleme camı vardır.

Buharlaştırma bölümünde dört adet batarya vardır. Her bataryada yedi adet buharlaştırıcı ve üç adet ısıtıcı mevcuttur. Isıtıcılar, bir cihazdan çıkıp buharlaşma sonunda düşen çözülti sıcaklığını diğeri cihaza gitmeden önce ayarlarlar. Buharlaştırma bataryaları beş kademelidir ve ters akım prensibine göre çalışırlar.

Dekompozisyon bölümünde hidrat çöktürücülerinin üst akımı zayıf çözelti adı altında buharlaştırma bölümündeki karıştırıcılarda toplanır. Zayıf çözelti, pompalar vasıtasıyla buharlaştırma bataryalarına ortalama olarak saatte 180 m<sup>3</sup> olacak şekilde beslenir. Zayıf çözelti, borular arasında yükselirken buharla karşılaşır ve ısınır. Yukarıya yaklaştıkça kaynamaya başlar ve ayırıcı kısmında buharlaşır. Suyu bir miktar buharlaşan çözelti kısmen derişik halde kademeli olarak birinci buharlaştırıcıya gelir. Zayıf çözelti doğrudan doğruya üstten girerek kaynatıcıdan geçer. Bu şekilde viskozitesi artan çözelti hızlandırılır ve soda kristalizasyonuna engel olunur. Sirkülasyon az olursa ve sıcaklık farkları artarsa çözelti çabuk kaynar. Halbuki sirkülasyon hızı artarsa çözelti boruda kaynamaz ve kaynama sıcaklığından yüksek sıcaklıkta ısıtma yapılabilir. Viskozitesi yüksek çözeltiler için kısa borular ve viskozitesi düşük çözeltiler için uzun borular kullanılır.

Buradan çıkan çözeltinin toplam sodyum oksit konsantrasyonu 240-245 g/L olup sıcaklığı 130°C dir. Soda çöktürücüsüne gitmeden önce tekrar buharlaştırıcıdan geçirilir ve buharlaştırılır. Çözeltinin toplam sodyum oksit konsantrasyonu 245-250 g/L ve sıcaklığı 110 ± 2°C olur ve soda çöktürücüsüne gider. Devrede henüz soda yoksa doğrudan doğruya karıştırıcıya gönderilir. Burada çöken soda, soda kalsinasyonuna ve kostifikasyonuna gönderilir. Üst kısım ise yaş öğütmeye sevk edilmek üzere dönüş çözeltisi karıştırıcılarına gönderilir.

Kazan dairesinden alınan buhar ise maksimum 5 atü ve 160°C’de birinci cihazın buhar kamerasına girer. Burada tamamı yoğunlaşır. Ayırıcı kısmında oluşan buhar bir sonraki buharlaştırıcıya gönderilerek ısıtmayı sağlar. Dolayısıyla ayırıcılardan çıkan buhar, çözelti akışına zıt olarak seyredir. Yalnız buhar sıcaklığı birinci cihazdan uzaklaştıkça düştüğünden dördüncü ve beşinci buharlaştırıcılarda vakum sistemi oluşturmak zorunluluğu doğmuştur.

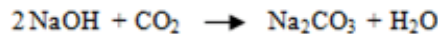
Bütün buharlaştırıcıların ve ısıtıcıların buhar kamaralarında toplanan yoğunlaşan su, boru hatları vasıtasıyla pompalarla temiz veya kirli yoğunlaşan su tanklarına sevk edilirler. Sıcaklığı yüksek olan yoğunlaşan sular, yoğunlaşan su ayırıcılarından geçirilerek yeniden buharlaştırmaya tabi olurlar, buralardan çıkan buharlar diğer buhar hatlarına dahil olarak bir ek besleme sağlar. Kazan dairesine sevk edilecek olan yoğunlaşan su temiz sudur ve toplam sodyum oksit konsantrasyonu 22 mg/L’yi geçmemelidir.

Kazan dairesinden alınan buharın sıcaklığı sabit olmadığı zaman buhar debisinde oynama olur. Buhar sıcaklığı normalin altında ise buharlaştırıcılar daha fazla buhar çeker. Dolayısıyla buhar sıcaklığındaki oynamalar sonucu buharlaştırıcının çektiği buharın debisi de oynar ve normal bir rejim tutturulamaz.

Dekompozisyon bölümünde ayırıştırma verimi arttığı zaman ve hidrat incelticileri normal çalışmadığı zaman, zayıf çözeltiyle birlikte gelen katı alüminyum hidroksit miktarı artar ve normal değerinin çok üzerine çıkar. Bu gibi hallerde kostik konsantrasyonunun düşük olduğu bölgelerde çok fazla hidratlaşma ve tıkanmalar meydana gelir.

Cihaz boşaltma vanaları hidrat çökmesi neticesinde açılmaz. Bu nedenle bataryaların çok sık yıkanması gerekir. Hidrat artarsa, boruların içindeki silikat çökme hızı da artar.

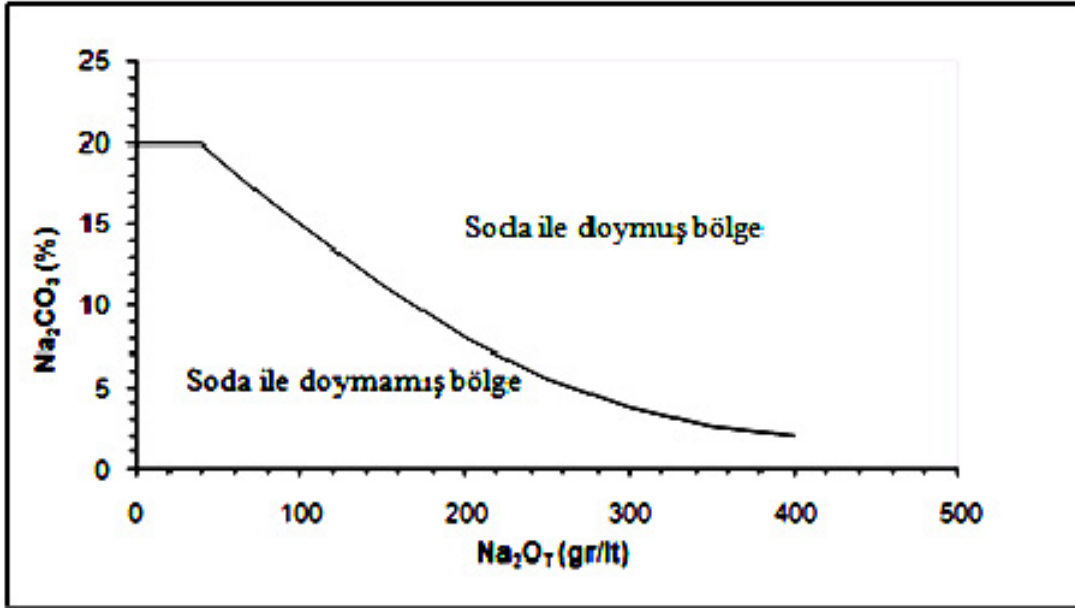
Alümina üretim prosesinde kullanılan boksitte bulunan karbon dioksit ve dekompozisyon işleminde hava ile verilen karbon dioksit sebebiyle soda da meydana gelir. Reaksiyonun kimyasal denklemi aşağıdaki gibidir.



Soda, sodyum hidroksitli çözeltilerde çok az çözünür ve çözeltideki soda konsantrasyonu arttığında çöker. Sodadan başka çözeltide organik maddeler de toplanır. Boksitteki organik maddeler, koagülant ve selülozun tesiri ile çözeltide organik maddeler meydana gelir. Bunlarında alümina prosesinden geri çekilmesi gerekir. Buharlaşma işleminin amacı da budur. Soda ile sodyum hidroksit çözeltisinin karışma eğrisi Şekil 1’de görülmektedir.

Zayıf çözeltinin içinde yaklaşık %3-4 oranında soda bulunduğunu kabul edelim. Bu çözeltiyi biraz daha ısıtırsak soda oranı %8’e kadar çıkabilir. Zayıf çözelti, soda ile henüz doymamış olduğu için çözeltiden soda ayrılmaz. Zayıf çözelti, bir kademe daha buharlaştırılırsa soda oranı %10’a kadar çıkabilir ve soda ile doymuş bölgeye ulaşılır. Bundan sonra soda ayrılmaya başlar ve çözeltideki soda oranı %8,5’a kadar düşer. Buharlaştırma

işlemine devam edilirse soda ayrılması devam eder. Buharlaştırma işlemi tamamlandığında çözeltideki toplam sodyum oksit konsantrasyonu 250 g/L ve içindeki soda miktarı %12 olur. Şekil 1'deki grafik temiz sodyum oksit çözeltilerini karakterize eder. Alümina üretimi sırasında ise bu grafiğin şekli biraz değişik olur. Çünkü pratikteki çözeltilerde değişik organik bileşikler bulunur ve bunların tesiri ile de eğri değişir.



Şekil 1. Soda ile sodyum hidroksit çözeltisinin karışma eğrisi

Buharlaştırma işlemi için ince buharlaşma satırlı cihazlar da kullanılır. İnce buharlaşma satırlı cihazlarda kaynama bölümüne dıştan buhar içten çözelti gönderilir. Cihazlardaki boruların üçte biri çözelti ile dolar. Sonra buharlaşan kısım süratle dışarı çıkar ve beraberinde bir miktarda su götürür. Bu sular da boruların çeperlerini bir zar gibi tutar ve orada buharlaşma olur. Yukarıya kadar çıkan sular bir borudan aşağıya dökülür. Bu usulle bir defa buharlaştırma yapılır. Ancak sirküle ettirmek suretiyle daha fazla buharlaştırma yapılabilir. Buharlaştırma işleminde kullanılan buhar yoğunlaşan su halinde ayrılır. Isıtma kademelerinde ayarlanan eski sıvının sıcaklığı Tablo 1'de verilmiştir [7,8,9,10].

Tablo 1. Isıtma kademelerinde ayarlanan eski sıvının sıcaklığı

	Isıtma Kademesi	
	1	2
1. Eski sıvının miktarı (kg/saat)	358600	358600
2. Spesifik ısı kapasitesi (kcal/kg °C)	0,89	0,89
3. Isı kayıpları dikkate alınarak ısıtıcılardaki buhar sıcaklığı (°C)	72,2	82,2
4. Buharlaşma ısısı (kcal/kg)	556	550
5. Eski sıvının başlangıç sıcaklığı (°C)	53,6	64,7
6. Eski sıvının bitiş sıcaklığı (°C)	64,7	75,2

#### 4. ALÜMİNA ÜRETİM PROSESİNDE BUHARIN SEYRİ

Alümina fabrikasındaki kazan dairesinden gelen buhar 8 atmosfer basınçta ve 270-275°C sıcaklıkta olup regülatör vasıtasıyla birinci kaynatıcıya gelir. Bu buharın 700-730 kcal/kg ısı değeri vardır. Buhar 5,75 atmosfer basınca göre otomatik olarak ayarlanmıştır. Fazla buhar üst kısımdan alınır. Kaynatıcının önünde de regülatör vardır.

Buhar dördüncü ısıtıcıya 5 atmosfer basınçta gelir. İçeriye giren buharın miktarı ölçülür. Dördüncü kaynatıcıya giren buharın miktarı 33-35 ton/saat'ten fazla olmamalıdır. Buhar miktarı bazı hallerde 22 ton/saat'e kadar düşebilir. Buharın miktarının azalması boruların tıkanıp olduğunu gösterir.

Birinci kaynatıcıdaki buhar basıncı fazla olmamalıdır. Buhar basıncının fazlası borulara zarar verir. Birinci ayırıcıdan çıkan ikinci buhar üçüncü kaynatıcıya gider. Burada basınç 0,7-1 atmosfer olmalıdır. Üçüncü ayırıcıda vakum vardır, buradan çıkan ikinci buhar ise dördüncü kaynatıcıya gelir.

Üçüncü kaynatıcıda genellikle basınç 0,2-0,3 atmosferdir. Kaynatıcı borularındaki sodyum alüminyum silikat çökmesi arttıkça basınç miktarı yükselerek 0,7 atmosfere kadar çıkar. Ayırıcılarda kaynama sonucu meydana gelen buharın sıcaklığı ayırıcıdaki çözeltinin sıcaklığına eşittir. Fakat buharın müteakip, kaynatıcıya giriş sıcaklığında 6-8°C'lik bir düşme görülür. Dördüncü ayırıcıdan ayrılan buhar ise barom kondansöre alınır. Burada vakum 600 mm-Hg kadardır. Üstten soğuk su verilir ve gelen buhar yoğunlaşarak aşağıya akar.

Ortamdaki hava vakum pompası ile emilir. Barom suyunun sıcaklığı 52-53°C dir. Sıcaklık daha fazla olursa vakum düşer. Bu suyun bir kısmı 98°C ye ısıtılır ve kırmızı çamurun yıkama işleminde kullanılır. Barom suyunun içindeki toplam sodyum oksit konsantrasyonu en fazla 0,2 gr/L olmalıdır. Barom suyuna üstten verilen soğuk suyun miktarı kışın 230 m<sup>3</sup>/saat ve yazın 400 m<sup>3</sup>/saat kadardır. Buhar sarfiyatı Tablo 2'de verilmiştir [5,6,7,8].

**Tablo 2.** Buhar sarfiyatı

İsim	Ölçü birimi	Ton alümina için	Yıllık
Buhar 38 atmosfer (I= 702,9 kcal/kg)	t	1,6	320000
Buhar 7 atmosfer (I= 695,3 kcal/kg)	t	1,5	300000

#### 5. ALÜMİNA ÜRETİM PROSESİNDE KONDENSATIN SEYRİ

Buharlaştırma bölümünde oluşan yoğunlaşan su pompalar vasıtasıyla tanklara, çözelti ise bir sonraki cihaza basılmak üzere pompalara gider. Kazan dairesine gönderilecek olan yoğunlaşan suyun içindeki toplam sodyum oksit konsantrasyonu 22 mg/L den fazla olmamalıdır. Aksi takdirde, diğer kısımlarda kullanılmak üzere başka yerde toplanır. Barom suyu çıkış sıcaklığı 40-45°C dir. Buharlaştırma bölümüne giren dönüş suyundaki toplam sodyum oksit konsantrasyonu ile çıkan dönüş suyundaki toplam sodyum oksit konsantrasyonu arasındaki fark 0,1 gr/L değerini geçmemelidir.

Birinci kaynatıcıya gelen buhar 275°C sıcaklıkta olup burada sıcaklığını kademeli olarak kaybeder. Daha sonra buhar 140-145°C sıcaklıkta yoğunlaşmaya başlar. Birinci kaynatıcıdan 140-145°C sıcaklıkta çıkan yoğunlaşan su birinci ayırıcıya gelir. Ayırıcıda şamandıra tertibatı vardır. Buradan ayrılan buhar ise ikinci ve üçüncü ısıtıcıya gelir. Yoğunlaşan su ise ikinci ayırıcıya gelir ve sıcaklığı 100°C den fazladır. Yoğunlaşan su dördüncü ayırıcıya gelir. Buradan ayrılan buhar birinci ısıtıcıya gelir.

Dördüncü ısıtıcıdan 122-128°C sıcaklıkta gelen yoğunlaşan su üçüncü ayırıcıya sonra ikinci ayırıcıya gelir. Buradan ayrılan buhar birinci ayırıcıdan çıkan buharla birleşerek ikinci ve üçüncü ısıtıcılara gider. Bu buharın sıcaklığı 128-129°C kadardır. Yoğunlaşan su ise dördüncü ayırıcıya oradan da üçüncü ayırıcıya gelir. Burada ayrılan buhar dördüncü ayırıcıdan alınan buharla birleşerek birinci ısıtıcıya gider. Yoğunlaşan su depoya alınır.

İkinci ve üçüncü ısıtıcılardan ve üçüncü kaynatıcıdan alınan yoğunlaşan su beşinci ayırıcıya gelir. Buradan üçüncü ayırıcıya gelir. Ayrılan buhar dördüncü ayırıcıdan çıkan buharla birleşir, birinci ısıtıcıya gider, yoğunlaşan su ise depoya gider. Dördüncü kaynatıcıdan gelen yoğunlaşan su ise doğrudan depoya gider [6,7,8].

Alümina üretim prosesinde buharlaştırma ünitesinde buharlaşan suyun miktarı zayıf çözeltideki ve kuvvetli çözeltideki sodyum oksit konsantrasyonundan faydalanarak tespit edilir.

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$V_1$  = zayıf çözeltinin hacmi ( $m^3$ )

$V_2$  = kuvvetli çözeltinin hacmi ( $m^3$ )

$C_1$  = zayıf çözeltideki sodyum oksit konsantrasyonu (g/L)

$C_2$  = kuvvetli çözeltideki sodyum oksit konsantrasyonu (g/L)

$V_1 C_1 = V_2 C_2$  formülünden yararlanarak, gelen zayıf çözeltinin, kuvvetli çözelti ve zayıf çözeltiden ayrılan yoğunlaşan su miktarına eşit olduğunu düşünerek zayıf çözeltiden buharlaşan yoğunlaşmış suyun miktarını aşağıdaki formülden bulabiliriz:

$$W = V_1 \left( d_1 - \frac{C_1}{C_2} d_2 \right)$$

Burada;

$d_1$  = zayıf çözeltinin yoğunluğu ( $g/cm^3$ )

$d_2$  = kuvvetli çözeltinin yoğunluğu ( $g/m^3$ )

w = yoğunlaşan su miktarı olmaktadır.

## 6. ALÜMİNA ÜRETİM PROSESİNDE ZAYIF ÇÖZELTİNİN SEYRİ

Alümina prosesi dekompozisyon bölümünden hidrat incelticilerinin üst akımı ve vakum filtrelerinin yıkama suyu olarak gelen zayıf çözelti, 60-70°C sıcaklığa kadar ısı değiştiricilerinde ısıtılır ve buharlaştırma bölümüne verilir. Zayıf çözelti, ana çözelti tanklarına alınır. Bu zayıf çözeltinin bileşimi aşağıdaki gibidir:

Toplam sodyum oksit konsantrasyonu = 153-158 g/L

Toplam alüminyum oksit konsantrasyonu = 65-70 g/L

Toplam alüminyum hidroksit konsantrasyonu = 3 g/L

$\alpha_T$  modül = 3,50-3,70

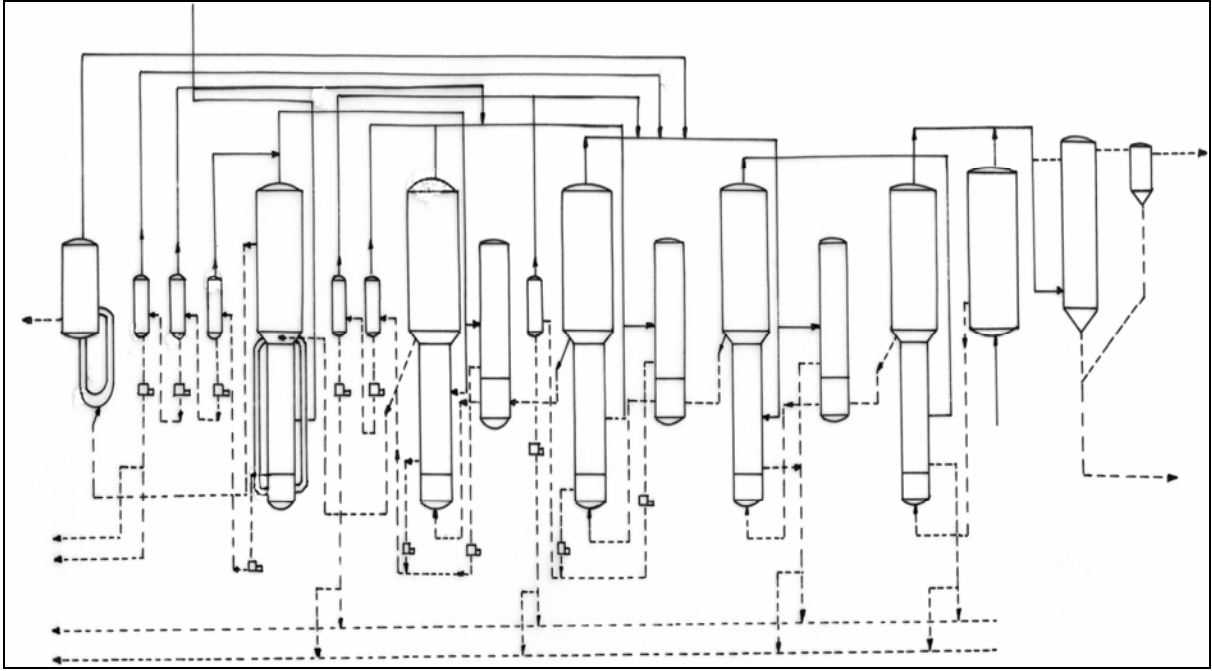
Sıcaklık = 60-70°C

Zayıf çözelti, depolardan pompalarla 27 m yükseklikteki borulara basılır. Daha sonra zayıf çözelti pompalar vasıtasıyla buharlaştırıcılara gönderilir. Bazen buharlaştırıcılara az miktarda zayıf çözelti göndermek icap eder. Böyle hallerde fazla zayıf çözelti borularla sirküle ederek tekrar ana çözelti tanklarına gönderilir (Şekil 2).

Isı değiştiricilerde 60-70 °C sıcaklığa kadar ısıtılan zayıf çözelti birinci ısıtıcıya gelir. Burada on iki defa sirküle edilen zayıf çözelti çıkarak ikinci ısıtıcıya gelir ve burada altı defa sirküle edilen zayıf çözelti 100-110°C sıcaklıkta çıkar ve üçüncü ısıtıcıya gelir. Burada basınç 0,7-1 atmosferdir.

Kaynatıcılarda 640 tane boru vardır. Bu boruların görevi zayıf çözeltiyi daha fazla ısıtıp kaynamaya hazırlamaktır. Kaynatıcıda 120-125°C sıcaklığa kadar ısınan zayıf çözelti üçüncü ayırıcıya gelir. Burada vakum vardır, sıcaklık 105°C'ye düşer, buharlaşma meydana gelir, buhar üstten alınır. Suyu buharlaşan zayıf çözeltinin bir kısmı sirküle ederek kaynatıcı yoluyla tekrar ayırıcıya döner. Zayıf çözeltinin bir kısmı ise vakumla çalışan dördüncü kaynatıcıya gelir.

Dördüncü kaynatıcıda zayıf çözelti kaynayıp buharlaşmaya başlar. Çözelti ayırıcıya gelir. Ayırıcıda buharlaşma meydana gelir. Buhar üst taraftan alınır. Çözelti ise orta çözelti adı ile orta çözelti tankına alınır. Bu çözeltinin sıcaklığı 70°C olup toplam sodyum oksit konsantrasyonu 220-230 g/L kadardır. Bu tanktaki çözeltinin bir kısmı vanadyum tesisine gönderilir. Diğer kısmı ise 70°C sıcaklıkta üçüncü ısıtıcıya gider. Burada basınç 0,7-1 atmosferdir. Altı defa sirküle ettirilen çözelti 110°C ye çıkar ve dördüncü ısıtıcıya alınır. Burada basınç 1,5-2,5 atmosferdir ve burada da altı defa sirkülasyon yapılır. Çözeltinin sıcaklığı 120-130°C ye çıkar ve birinci kaynatıcıya gelir. Burada basınç 4 atmosferdir.



Şekil 2. Boksitlerden alümina üretim prosesinde buharlaştırma ünitesi

Birinci kaynatıcıda 160°C ye kadar ısınan çözelti birinci ayırıcıya gelir. Burada basınç 0,7-1 atmosferdir. Burada iyice zenginleşen çözelti 132-134°C sıcaklık ve 287-293 g/L sodyum oksit konsantrasyona ulaşır. Çıkan buhar dördüncü kaynatıcıya gider. Bu cihazın boruları temizse 7 g/L sodyum oksit daha çözültiye dahil olacaktır. Dördüncü kaynatıcıda vakum iyi çalışmıyorsa 4-5 g/L sodyum oksit konsantrasyonunda artma olacaktır. Çözelti soda incelticilerine gönderilmek üzere karıştırıcılara alınır.

Zayıf çözeltinin konsantrasyonu buharlaştırma bölümünde, kademeli olarak yükselir ve son alınan dönüş çözeltisinin bileşimi aşağıdaki gibidir:

Toplam sodyum oksit konsantrasyonu	= 245-250 g/L
Toplam alüminyum oksit konsantrasyonu	= 110-120 g/L
Toplam alüminyum hidroksit konsantrasyonu	= 0-0,5 g/L
$\alpha_1$ modül	= 3,50

Ekonomik buharlaştırma durumunu seçerken, birinci kademe buharlaştırma esnasında borularda meydana gelen tıkanmalar için tıkanma faktörü de dikkate alınmalıdır. Bu nedenle alümina üretim prosesinde çoğu zaman ya zıt akımda veya karışık durumda buharlaştırma operasyonu yapılır. Bu metotlar buharlaşma operasyonunun düşük sıcaklıklarda olmasına yardım eder ve sodyum alüminyum silikat çökmesini önler [7, 9,11,12,13].

Pratik maksatlar için zayıf çözeltinin hacmi, alüminat çözeltisindeki sodyum oksidin tamamen zayıf çözeltiliye geçişi şartlarından faydalanarak hesap edilebilir:

$$V_1 = \frac{V_2 \cdot C_2}{C_1}$$

$V_1$  = zayıf çözeltinin hacmi ( $m^3$ )

$V_2$  = alüminat çözeltinin hacmi ( $m^3$ )

$C_1$  = zayıf çözeltideki sodyum oksit konsantrasyonu (g/L)

$C_2$  = alüminat çözeltideki sodyum oksit konsantrasyonu (g/L)

## 7. ASİTLE TEMİZLEME VE ÇEŞİTLİ YIKAMALAR

Soydum alüminyum silikatları otoklavlar bölümündeki ham pulp tanklarında oluşurlar. Kırmızı çamur çöktürücülerinde alüminat çözeltisinden ayrılırlar. Fakat az da olsa 0,70-1 g/L kadar sodyum alüminyum silikat buharlaştırma bölümüne gelir ve kaynatıcı borularında çökerek çok sert tabakalar meydana getirirler. Bunun sonucu olarak bataryalarda 1 ton suyu buharlaştırmak için gereken buhar miktarı artar. Buharlaştırma bataryalarındaki borularda çöken sodyum alüminyum silikat kabukları boruların ısı geçirgenliğini azaltır. Fakat boruların bütün yüzeylerinde aynı kalınlıkta çökme olmaz. Çökme olması için sıcaklığın 110°C'nin üstünde olması lazımdır.

Devrede sodyum alüminyum silikat artışı yani buharlaştırma bölümündeki bataryalardaki çökmenin azalıp çoğalması, boksitin silis modülü ile ilgilidir. Düşük silisli cevherler kullanıldığında sodyum alüminyum silikat çökmeleri azalacağı için asitle temizleme ihtiyacı daha az gerekli olacaktır.

Asitle temizleme operasyonu %10'luk  $H_2SO_4$  ve belirli oranlarda karıştırılan inhibitör ile yapılır. İnhibitör kullanılmasının gayesi, asidin cihazların cidarlarında yaptığı korozyonu azaltmaktır. Bu işlem için özel tank ve aside dayanıklı pompalar kullanılır. Temizlenecek cihazlar asitle doldurularak belli bir zaman sonuna kadar bekletilir. Gerekli kontroller yapılarak işlem sona erdirilir. Cihazlar boşaltılır ve boşaldıktan sonra çözeltiliyle yıkanarak nötralizasyon yapılır.

Soda, hidrat gibi safsızlıkların çökmeleri sonunda tıkanan cihazlar sıcak yoğunlaşmış suyla yıkanır. Ele geçen yıkama suları zayıf çözelti karıştırıcılarına sevk edilir [4,7].

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmadaki denemelerde kullanılan ve kaynatıcılarda meydana gelen silikat tabakası numuneleri Etibank Alüminyum Tesisleri Grup Başkanlığından alınmıştır. Silikat numuneleri evvela oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

### 8.1 Silisyum Dioksit Tayini

Silikat tabakası öncelikle nitrik asit ve sülfürik asit karışımı ile çözüldü ve silis jelâtin ile çöktürüldü.

### 8.2 Alüminyum Oksit Tayini

Silis süzütüsüne amonyak ilave edildi ve  $R_2O_3$  tipindeki bileşikler çöktürüldü. Daha sonra alüminyum oksit bulundu.

### 8.3 Demir Oksit Tayini

Titanometrik olarak tayin edildi. Çözeltideki demir (III) iyonları titan triklorür çözeltisi ile demir (II)'ye indirgenir. İndikatör olarak KSCN kullanılır. Demir (III) iyonları rodanür bileşikleri kırmızı renk verir. Titrasyonda bu kırmızı rengin kaybolması üç değerlikli demirin iki değerli demire indirgeniğini gösterir.



#### 8.4 Sodyum Oksit Tayini

Silikat kabuğu hidroklorik asit ile çözüldü. Zararlı maddeler oksalik asit ve orto oksikinolin ile çöktürüldü. Sonra sodyum sülfat şeklinde tartıldı.

#### 8.5 Organik Madde Tayini

Numuneye sülfürik asit ilave edildikten sonra sıcak potasyum permanganat ile titre edildi ve organik madde bulundu. [14,15,16,17,18].

**Çizelge 1.** Alümina üretim prosesinde yer alan buharlaştırma cihazlarında oluşan silikatların analiz sonuçları (%)

Num. No Madde	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Organik
1	23,82	9,52	30,90	0,58	6,62
2	23,72	9,54	31,12	0,53	6,84
3	22,96	9,12	31,54	0,48	6,32
4	22,88	9,21	31,65	0,55	6,27
5	23,22	9,71	31,24	0,54	6,08
6	23,11	8,96	30,96	0,48	6,18
7	22,66	8,98	30,92	0,57	6,17
8	22,78	8,95	30,88	0,56	6,12
9	23,06	9,01	30,94	0,54	6,21
10	23,11	9,14	30,65	0,58	6,26
11	23,18	9,12	30,62	0,56	6,13
12	22,86	8,92	30,17	0,52	6,12
13	22,77	8,98	30,16	0,54	6,11
14	22,98	8,97	30,14	0,56	6,22
15	23,11	9,04	30,16	0,54	6,31
16	23,6	8,84	29,76	0,54	7,02
17	23,44	8,86	31,11	0,57	7,12
18	23,32	8,94	31,14	0,54	7,09
19	23,34	8,86	31,11	0,58	7,18
20	22,96	9,04	30,66	0,49	6,68
21	22,76	9,06	30,52	0,48	6,62
22	22,84	8,84	30,44	0,48	6,52
23	23,02	9,03	30,22	0,51	6,48
24	23,12	8,96	30,33	0,52	6,32
25	22,98	8,84	30,31	0,56	6,41
26	23,66	9,02	30,22	0,53	6,21
27	23,46	9,66	31,4	0,56	6,81
28	23,88	9,42	31,32	0,54	6,94
29	23,56	9,22	30,42	0,52	7,41

30	23,32	8,11	29,72	0,51	6,62
31	23,41	8,45	29,61	0,46	7,08
32	23,22	9,32	30,44	0,54	6,86
33	23,24	9,31	30,92	0,52	6,84
34	23,34	9,42	31,06	0,55	7,24
35	23,11	9,24	31,22	0,58	7,14
36	23,62	9,12	31,14	0,54	6,62
37	23,42	8,84	30,22	0,56	6,64
38	23,21	9,11	31,32	0,52	6,28
39	23,41	8,7	31,24	0,51	6,62
40	22,96	8,56	30,34	0,48	6,74
41	22,88	8,94	28,90	0,52	6,31
42	22,86	8,91	28,78	0,49	6,34
43	22,84	8,90	28,80	0,48	6,29
44	22,90	8,93	28,90	0,49	6,35
45	22,66	8,86	28,84	0,50	6,34
46	22,68	8,90	29,11	0,49	6,25
47	21,98	8,86	29,16	0,48	6,32
48	22,25	8,71	29,23	0,49	6,34
49	22,31	8,81	29,16	0,50	6,33
50	22,25	8,87	29,14	0,49	6,26

## SONUÇLAR

Buharlaştırma bölümü alümina üretim prosesinde dördüncü sırayı işgal eder. Buharlaştırma bölümünün amacı zayıf çözeltinin suyunu alarak derişik hale getirmek ve çözeltinin tekrar hazırlanarak devreye sokulmasıdır. Bu arada zayıf çözelti içindeki soda, vanadyum, fosfor, flor ve organik madde gibi prosese zararlı maddeler de ayrılır. Buharlaştırma için en tehlikelileri soda ve organik maddelerdir.

Zayıf çözelti içinde bulunan sodanın bir kısmı çöktürülerek ortamdan alınır. Devredeki soda, boksitteki kireçten, devreye sokulan kalsiyum oksitten ve dekompozerlere giren havadaki karbon dioksitten oluşur. Devredeki soda miktarı %8-9 dan az ise soda temizliği yapmaya lüzum yoktur. Devredeki soda miktarı fazla olursa incelticilerde çökme zorlaşır ve üstte köpük yapar. Soda incelticilerinde sıcaklık ne kadar yüksek olursa sodayı çöktürmek o kadar kolay olur. Fakat bu işlem için maksimum sıcaklık 114-116 °C dir.

Kuvvetli çözeltideki toplam sodyum oksit konsantrasyonunun 300 g/L olduğu hal soda çöktürmek için en iyi ortamdır.

Zayıf çözelti içinde bulunan organik maddeler, boksitten otoklavlar bölümünde flokülün olarak kullanılan undan, mazottan ve kontrol filtrasyonunda kullanılan selülozdan oluşur. Organik maddeler çok olduğu takdirde çözelti köpüklenir, değirmen ve karıştırıcılarda 2 metreye kadar köpük meydana gelir. Köpükler beraberinde kırmızı çamurda getirirler. Dekompozerlerde ve hidroayırıcılarda da köpük oluşur. Organik maddelerin kendileri yalnız çöktürülmediğinden soda ile birlikte çöktürülmelidir. Soda ne kadar iyi çökerse organik maddelerde o derece çökerler. Devredeki organik madde miktarı 2 g/L den fazla olmamalıdır.

Vanadyum alüminyumun elektrik geçirgenliğini azaltır. Dekompozisyonda da çok zararlıdır. Fosfor, yüksek sıcaklıkta sodyum fosfat meydana getirir ve boruların tıkanmasına sebep olur. Flor fazla olursa borulara yapışır.

Dekompozörler bölümündeki hidrat incelticilerinin üst akımından kaçan katı haldeki alüminyum hidroksit kristal miktarı devrede artarsa, tıkanmalar meydana gelir. Ayrıca ısıtıcılardaki borularda sodyum alüminyum silikat çökmesi oluşur. Buharlaştırma bölümündeki hidrat sürekli kontrol edilmelidir.

Sodyum alüminyum silikatlar, yüksek sıcaklık ve düşük çözelti konsantrasyonunda çöker. Isıtıcılardaki borularda sodyum alüminyum silikat çökmesi boruların ısı geçirgenliğini azaltır. Fakat her yerde aynı derecede çökme olmaz. En çok silikat çökmesi ikinci, dördüncü ısıtıcılarda ve üçüncü kaynatıcıda olur. Birinci kaynatıcıda sıcaklık 100°C'nin üzerinde olmasına rağmen çözelti derişik olduğu için çökme olmaz. İkinci ve dördüncü ısıtıcıları dört kez yıkamak gerekir. Dördüncü kaynatıcıda dört kez yıkanmalıdır. Yıkama asitli su ile yapılır. Isıtıcı borularında meydana gelen tıkanıklıklar nedeniyle buhar kondense olamaz ve birikir dolayısıyla basınç artar. Bu durumda borular yıkanarak temizlenir. Çözeltiye, otoklav bataryasına basılmadan önce desilise işlemi çok iyi yapılırsa sodyum alüminyum silikatların ısıtıcılarda oluşumu azaltılır. Çizelge 1'deki analiz sonuçları alümina prosesindeki kostik modülünün çok iyi kontrol edilmediğini göstermektedir. Zira kostik modülü iyi kontrol edilseydi sodyum alüminyum silikat çökmesi daha az olurdu.

## KAYNAKLAR

- [1] Fulda, W. und Ginsberg, H., Tonerde und Aluminum, Walter de Gruyter Co., Berlin, 1994.
- [2] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Aluminum, Teil B., Verlag Chemie, Weinheim, 1963.
- [3] Kirk, R.E., and Othmer, D.F., Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Encyclopedia, New York, 2007.
- [4] Csanady, A., Imre, A. And Orban, M., Physico-Chemical Characteristics and Analysis of Bauxite, Red Mud, Alumina Hydrate and Alumina, ALUTERV-FKI, Budapest, 1979.
- [5] Petrucci, R.H., Harwood W.S., Herring, F.G., Madura, J.D. General Chemistry, Prentice Hall, New Jersey, 2007.
- [6] Sigmond, G., Solymar, K., Toth, P., Chemical Background and Technology of Processing Bauxite to Alumina, ALUTERV-FKT, Budapest, 1979.
- [7] Şahin, S., Seydişehir Alüminyum Tesisleri Grup Başkanlığında Yapılan Çalışma Notları
- [8] Gado, P., Orban, M., Mineralogical and Textural Investigation of Bauxite, Red Mud and Alumina, ALUTERV-FKI, Budapest, 1979.
- [9] Şahin, S., Correlation Between Sodium and Iron Oxide Contents of Aluminum Hydroxide Samples, Jo. Chem. Soc. Pak., Vol.16, No.3, 169–174, 1994.
- [10] Lanford, O.E., Using Chemistry, Mc Graw Hill Book Co., London, 1959.
- [11] Şahin, S., Correlation Between Silicon Dioxide and Aluminium Oxide Contents of Bauxide Samples, Hydrometallurgy, Vol.44, No.1, 185–190, 1997.
- [12] Şahin, S., Correlation Between Silicon Dioxide and Iron Oxide Contents of Red Mud Samples, Hydrometallurgy, Vol.47, No.1, 371–376, 1998.
- [13] Şahin, S., Mathematical Relationship Between Sodium Oxide and Aluminum Oxide Contents of Aluminate Solution Samples, J. Chem. Soc. Pak., Vol.25, No.4, 304–308, 2003.
- [14] Solymar, K., Zoldi, J., Toth, A.C. and Feher, I., Manual for Laboratory, ALUTERV-FKI, Budapest, 1979.

- [15] Solymar, K., Zsindely, S., Der Einfluss der Organischen Substans bei der Aluminumoxiderzeugung nach Bayer, Freiburger Forschungshefte, B103, 1965.
- [16] Sato, C., Kazama, S., Behavior of Organic Matter in Aluminate Solution, AIME, A71.
- [17] Lever, G., Identification of Organics in Bayer Liquar, Light Metals, Vol.2, 1978.
- [18] Hermann, E., Jung, M., Über den Abbau von Organischen Substanzen bei der Verarbeitung von Australischem Gove-Bauxit, IGSOBA Nice, 1973.