



BÖHMİTİK BOKSİTİN YAPISINDA BULUNAN ALUMİNYUM HİDROKSİTİN ALKALİ ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Sami ŞAHİN

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Maslak/İstanbul

ÖZET

Bugün dünya alümina üretiminin % 90'ından fazlası Bayer prosesi ile yapılmaktadır. Basit bir proses oluşu, yüksek saflıkta ürün vermesi, bu prosesin uygulanmasının en önemli sebeplerindedir. Bayer prosesinin esası, boksit mineralindeki alüminyum oksitinin sodyum hidroksit çözeltisi ile muamelesi sonucu çözünürlüştürülmesine dayanır. Sodyum alüminat çözeltilerinin yapısı çok kompleks olup henüz tam aydınlatılmamıştır. Burada böhmitik boksitin yapısında bulunan alüminyum hidroksitin alkali alüminat çözeltisindeki çözünürlüğü incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Böhmitik, Boksit, Alkali, Sodyum oksit, Alüminyum hidroksit

THE DIGESTION OPERATION IN THE ALKALI ALUMINAT SOLUTIONS OF ALUMINUM HYDROXIDES IN THE BOEHMITIC BAUXITES

SUMMARY

At present more than 90 per cent of the world's alumina is produced by the Bayer process, a simple technology providing high purity final product. A part from some exceptional local conditions, bauxite is processed almost solely by this technology. As a beneficiation process, alumina production releases the aluminum oxide content of bauxite from other accompanying oxides thus providing alumina suitable for electrolysis in a cryolite melt. The basic theory of the Bayer process was elaborated by K.J. Bayer and described in his patents in 1887 and 1892. The first patent refers to the aid of seed crystals of aluminum hydroxide or of carbonic acid, that is, to the precipitation and carbonation processes. The second patent formulates the concept that the aluminum oxide content of bauxites can be dissolved in sodium hydroxide solutions, with the formulation of sodium aluminate, a process called digestion nowadays. The most important operations of the Bayer technology are bauxite preparation, crushing, grinding, digestion, red mud separation, thickening, washing, filtration, precipitation, calcination and evaporation. In spite of its great significance as regards the complete Bayer technology, the structure of sodium aluminate solutions has not been cleared up definitely yet. Boehmite is the most important aluminum mineral of karstic bauxites. Some experimental results showing the various effects on aluminum hydroxides by alkali process from boehmitic bauxites and the factors governing the digestion operation of aluminate solutions were investigated.

Key Words : Boehmitic, Bauxite, Alkali, Sodium oxide, Aluminum hydroxide

1. GİRİŞ

Bugün dünya alümina üretiminin % 90'ından fazlası yüksek kaliteli boksitlerin Bayer prosesi ile

işlenmesi ile elde edilmektedir. Bayer prosesine uygun boksitler, modül değerleri yedi ve daha büyük, alüminyum oksit değerleri ise en az % 44 olan boksit çeşitleridir. Boksitler ihtiva ettikleri

Al_2O_3 'ün durumuna göre gibbsitik ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), böhmitik ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) ve diasporik ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) boksitler olarak üç grupta toplanır. Değişik bölgelere ait boksit cevherleri arasında da önemli farklılıklar görülmektedir.

Boksitler herhangi bir teknoloji ile ekonomik olarak alümina üretimine uygun ise endüstriyeldir. Fakat her boksit endüstriyel olmayabilir. Alümina üretimi yapan tesislerden kazanılan tecrübelerle göre, kimyasal olarak analizi yapılan alüminyum oksit miktarının bir kısmı elde edilemez. Elde edilemeyen alüminyum oksit kısmen siallitic mineraller ve kısmen de çözünmeyen allitic komponentlerde bulunur. Bu alüminyum oksit miktarı cevherin reaktif silisyum dioksit miktarının iki veya üç katı kadardır (Şahin, 1991; Fulda and Ginsberg, 1964; Şahin, 1997). Cevherdeki silisyum dioksit reaktif olmayan şekilde bulunur. Bazı boksitler silisyum dioksidin büyük bir kısmını reaktif silisyum dioksit olarak içerirler. Macaristan boksitleri klasifikasyon sistemine göre % 50 alüminyum oksit ve % 8'den fazla silisyum dioksit içeren bir boksit cevheri silisyum dioksitce zengin sayılır ve bu boksitler modül değeri 4-6 ve 2-4 arasında olanlar diye 2 gruba ayrılırlar (Solymar et al., 1979). 400-500 °C sıcaklıkta bir ön kalsinasyona tabi tutulan böhmitli boksitlerin otoklav reaksiyonlarının kolaylaştığı anlaşılmıştır. Her sıcaklık, sodyum oksit konsantrasyonu ve boksit kalitesi için alüminat çözeltisi ile çamur arasında bir denge vardır. Monohidratlı boksitler için uygulanan orijinal Bayer prosesinde 160-180 °C'lik bir sıcaklık ve 300-350 gr/lt'lik sodyum oksit konsantrasyonunun kullanılması istenir. Ancak teknolojik gelişmeler, 200-230°C sıcaklık ve 200-250 gr/lt sodyum oksit konsantrasyonunun kullanılmasının yeterli olduğunu göstermiştir. 120-150 gr/lt'lik sodyum oksit konsantrasyonunun da kullanılması ile aynı sonuçların alınabilmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

Trihidratların çözünürlüğü monohidratlardan fazla olduğu için çözünürleştirme işlemi 150 °C'den biraz yüksek sıcaklıklarda daha az derişik çözeltilerle yapılabilmektedir. 140 °C'den büyük sıcaklıklarda kostik konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak trihidrat monohidrat haline dönüşebilir. Trihidrat ve monohidratlı alüminyum oksidin maksimum çözünürlükleri, sodyum klorür ve organik maddelerin varlığıyla etkilenmezler.

2. BOKSİTİN SODYUM OKSİT İLE KARIŞTIRILMASI

Boksitin çözünürleştirilmesi sırasında boksit taneleri ile alkali çözeltisi birbirleri ile temasa gelmelidir.

Alkali boksit tanelerini sarar ve alüminyum-oksit çözeltilere geçer. Fakat iç kısımlar çözeltilerle temasa gelmez. İç kısımların çözünmesi için hem çözeltilerin karıştırılması hem de sıcaklığın yüksek olması gerekir. Yüksek sıcaklık sodyum oksidin aktivitelerini artırır ve daha etkili hale getirir. Boksitin yeni alkali ile teması karıştırma ile sağlanır. Zira boksitin yüzeyinde reaksiyona giren sodyum oksidin konsantrasyonu azalır. Karıştırmanın diğer bir amacında katı madde çökmesini önlemektir. Karıştırma yapılmazsa katı madde çöker ve çöken katı madde reaksiyona girmez. Ayrıca katı madde seviyesinin yükselmesi otoklavın faydalı hacmini azaltır. Bu sakıncalı durumları ortadan kaldırmak için çözeltiler otoklavlara yukarıdan buhar ise alt taraftan verilir. Boksit tanelerinin büyüklüğü öğütmenin derecesine bağlıdır. Öğütmenin ince yapılması yüzeyi artırır. Otoklavlarda yüksek sıcaklık ve basınçta reaksiyonlar yürürken aynı zamanda çözeltiler otoklava doğru ilerler. Sonuncu otoklavda reaksiyonlar tamamlanmış olduğundan çözeltilerin sıcaklık ve basıncını bundan sonraki işlemler için düşürmek gerekir. Bu işi seperatörler görür. Sonuncu otoklavdan çıkan sifon borusu ile çözeltiler seperatöre girer. Çözeltiler seperatörlerde ani bir hacim genişlemesine uğrar ve basıncı düşer. Basıncı düşen çözeltiler kaynamaya başlar. Bu kaynamadan dolayı buhar çıkar ve çözeltilerin sıcaklığı aşağı düşer (Vami, 1968; Şahin, 1978; Csanady et al., 1979).

Basıncı 1,5 veya 1 atm'e kadar düşen çözeltiler seyreltme tanklarına gönderilir. Alüminyum oksidin sodyum-oksit ile çözündürülmesinde ya çözündürme ya da çökeltme yapılarak denge sağlanır. Trihidrat monohidrat dönüşüm sıcaklıkları konsantrasyona bağlı olup kesin olarak ifade edilmemiştir. Monohidratlardan alüminyum oksit üretimi için 170-240 °C sıcaklık aralığı ve trihidratlardan alüminyum oksit üretimi için 40-60 °C sıcaklık aralığı yeterlidir. Boksidin sodyum oksit ile çözündürülmesinde monohidratın değişik bir türü olan diasporu dikkate almak gerekir. Diasporun sodyum oksit içinde çözünürlüğü 250 °C sıcaklıktan sonra başlar. Önceden Bayer prosesinin diaspora uygulanamayacağı düşünülmüştür. Fakat günümüzde ön kalsinasyon işlemi uygulamak veya yardımcı reaktif eklemek suretiyle bu boksitlerin işlenmesi mümkün olmaktadır. Sodyum alüminat çözeltilerinin içyapıları çok karışık olup henüz tam aydınlatılamamıştır. Alüminyum oksidin sodyum alüminat çözeltilerinde $NaAlO_2$ şeklinde olduğu kabul edilmektedir.

Otoklavlarda çoğunlukla, boksit içerisinde bulunabilecek organik maddelerden dolayı oluşan reaksiyonlar sonucunda metan, etan, karbon dioksit gibi gazlar çıkar. Bu gazlar otoklavların üzerinde

birikirler ve bir takım zararlı etkiler gösterdiğinden zaman zaman dışarı atılırlar. Şayet otoklavın içinde çözeltinin üst kısmında fazla gaz toplanırsa otoklavın faydalı hacmi azalır. Faydalı hacmin azalması ile çözeltinin reaksiyon zamanı azalır. Ayrıca çözelti giriş ve çıkışlarında zorluklar olacaktır (Kırk and Othmer, 1952; Solymar et al., 1979a). Otoklavlarda titreşimler olur. Sıcaklık ölçen cihazın uçları çözelti ile temas edecek şekilde monte edilmiştir. Eğer çözelti seviyesi normalin altına düşerse sıcaklık ölçen cihazın uçları temas etmeyecektir. Bu durumda otoklavda ölçülen sıcaklık normal sıcaklığı göstermez. Bu ise hataya sebep olur.

3. BOKSİTEKİ ALÜMİNYUM HİDROKSİTİN ALKALİ ÇÖZELTİLERDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Boksit içindeki alüminyum oksit, sodyum alüminat halinde çözeltiye alınır. Çözünmeyen kısım çöktürülerek ayrılır. Alümina üretimi için Seydişehir boksitlerinden saf bir böhmilik boksit numunesi seçilmiştir. Türkiye’de üretilen alüminanın tamamına yakını bu boksitlerden elde edilmektedir (Şahin, 1991 a). Boksitteki alüminyum oksidi sodyum-alüminat olarak sıvı faza geçirmek için uygulanan sıcaklık 240°C ve sodyum oksit konsantrasyonu ise 250 gr/lit kadardır. Bu değerler böhmilik boksitlerin otoklav reaksiyonları sırasında pratikte kullanılmaktadır.

Boksitin cinsine göre seçilerek belli koşullarda böhmilik boksitlerin alkalize edilmesi için nominal modül seçilirken denge modülünün mutlaka göz önünde tutulması gerekir. Bayer teknolojisinde, çözünürlüştürme işlemi sırasında boksitte yer alan mineral bileşenler ile alüminat çözeltisi arasındaki reaksiyonlarda çözünürlüğün artması, kristal yapısının iyi olmasına ve denge modül değeri hatasının 0,05 kadar olmasına bağlıdır. Dozatör tertibatlarında meydana gelen şarj hatalarından dolayı üretim koşullarında son modülde ortaya çıkan kaçınılmaz değişiklikleri de göz önünde bulundurarak, nominal modülün, denge modülünü 0,2 kadar aşması doğru olarak kabul edilir.

Alüminat çözeltilerinin kararlılıkları, serbest sodyum hidroksit miktarı ile oluşur. Sodyum hidroksit, alüminat çözeltilerinde serbest ve monosodik alüminat şeklinde alüminyum okside bağlı olarak bulunur. Alümina işletmelerinde, monosodik alüminat Na₂O şeklinde tanımlanır ve kostik sodyum oksit olarak kullanılır. Alüminat çözeltilerinde 2 NaAlO₂ veya Al₂O₃.Na₂O şeklinde gösterilir. Amerika’daki alümina fabrikalarında sodyum oksit

genellikle Na₂CO₃ cinsinden ifade edilir. Alüminat çözeltilerindeki oksit miktarı mutlak değer olarak yazılmaz, kostik sodyum oksit miktarına oranlanarak yazılır. Genellikle bir mol alüminyum oksit için çözeltinin içerdiği sodyum oksit mol sayısı gösterilir ve Na₂O / Al₂O₃ moleküler oranı yazılır. Bu oran kostik modül olarak tanımlanır ve çözeltinin kararlılığını belirtir. Alümina prosesinde alüminat çözeltilerinin kostik modülü 1,5 ila 2 arasındadır. Çökelme işleminden sonraki çözeltilerin kostik modülü ise 3 ila 4 arasında değişir.

Alümina prosesinde devreden çözeltiler her zaman bir miktar sodyum karbonat içerirler. Mevcut sodyum karbonat miktarı kostik sodyum oksit ve toplam sodyum oksit oranı ile belirlenir. Litredeki kostik sodyum oksit miktarı, kostik sodyum oksit alüminyum oksit oranı ve kostik sodyum oksidin toplam sodyum okside oranının bilinmesi alüminat çözeltilisini tanımlamak için yeterlidir.

Bir alümina prosesinin gidişatı bu parametrelerin değişimlerinin yorumu ile kontrol edilir. Kostik modül küçük olursa proste oluşan hidrat artar, şayet kostik modül büyük olursa o zaman hidrat miktarı azalır. Hidroliz prosesinde sıcaklığın etkisini gözönünde bulundurmak gerekir. Alümina üretim prosesini kostik modül ve sıcaklığa göre değerlendirirsek, küçük kostik modül ve yüksek sıcaklıkta üretim tercih edilir.

4. DENEYSEL KISIM

Bu çalışmadaki denemelerde kullanılan boksit numuneleri Seydişehir bölgesinin en önemli yataklarından Mortaş ve Doğankuzu’ya aittir. Boksitin çözünürlüştürmesinden sonra ele geçen alüminat çözeltisi oda sıcaklığına kadar soğutuldu. 5 cm³ alüminat çözeltisi alındı ve üzerine 35 cm³ su ilave edildi. Sonra 5 cm³ ışık süzgeci indikatörü eklendi ve 0.5 normal hidroklorik asit ile lacivert mor rengi elde edilinceye kadar titre edildi. Elektrik ocağında 50°C’ye kadar ısıtıldı. Sonra yeşil renk görülünceye kadar musluk suyu altında soğutuldu. 4 damla indikatör ilave edildi.

Tekrar 0.5 normal hidroklorik asit ile titre edilerek alüminyum oksit miktarı bulundu. Alüminat çözeltisinden 5 cm³ alındı. Üzerine 100 cm³ su eklendi ve 3 damla fenolftalein indikatörü damlatıldı. 0.5 normal hidroklorik asit ile pembe renk koyulaşınca kadar titre edildi. Daha sonra elektrik ocağında 5 dakika kaynatıldı. Hemen 0.5 normal sodyum hidroksit ile titre edilerek sodyum oksit bulundu.

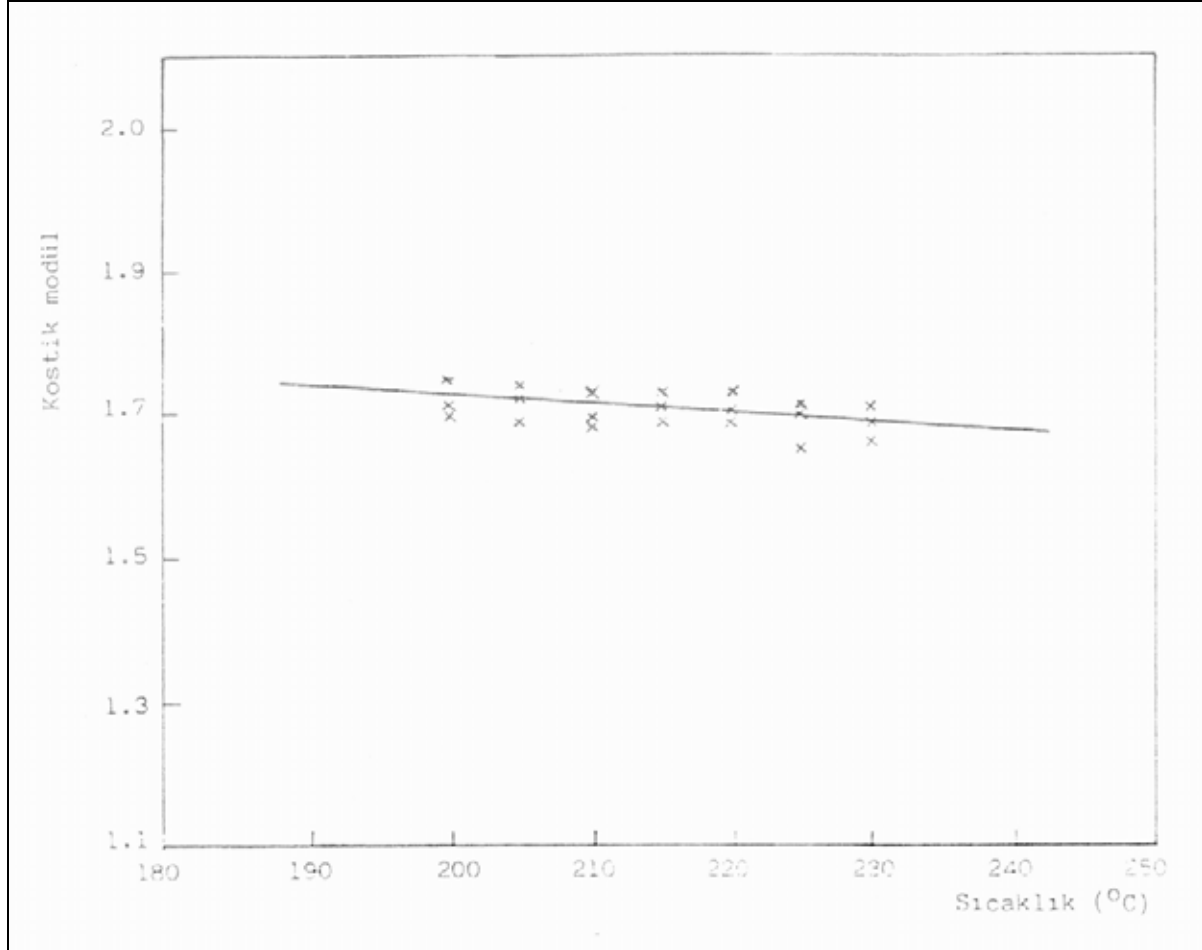
5. SONUÇLAR

Bayer prosesinin esası, boksit cevherindeki alüminyum oksidin sodyum hidroksit çözeltisi ile muamele sonucu çözünürlüştürülmesine dayanır. Bu proseste izlenen operasyon kademelerinden biriside çözünürlüştürme ile temiz alüminat çözeltisinin eldesidir. Mineralin çözünürlüğü, çeşitli etkenlere bağlıdır. Mineralin kristal yapısının çok iyi olması çeşitli mekanik bozuklukların olup olmadığı ve bunların bütünlüğüdür. Boksitin sadece kimyasal bileşimini bilmek yeterli olmaz, bunun yanında minerolojik yapısını tayin etmek gerekir. Boksitteki alüminyum oksit minerallerinin nasıl oluştuğu ve bulunduğu formlar çözünürlüştürme işlemini büyük ölçüde etkilemektedir.

Otoklav reaksiyon şartları 200 °C sıcaklık ve 200 gr/lit kostik konsantrasyonunda bile olsa katı ile sıvı

arasında pratik olarak bir denge olduğu kabul edilebilir. Elde edilen veriler tüm böhmitik boksitler için gerçek ve kesin değerler değildir. Her mineralin çözünürlüğü farklıdır. Bayer teknolojisinin zorlukları boksit içinde yer alan çeşitli bileşenlerin, çözünürlüştürme işlemi sırasında alüminat çözeltisi ile değişik reaksiyonlar vermesidir.

Böhmitik boksitlerin alkalize edilmesi sırasında oluşan alkali alüminat çözeltileri kostik molar oranlarına göre karakterize edilirler. Boksitin içindeki alüminyum oksidin çözeltme derecesi alüminat çözeltisinin kostik modülüne göre tayin edilir. Kostik modülün 1,55 ile 1,75 arasında olması istenir. Kostik modül yüksek ise çözeltme artar. Alüminyum oksit çözeltmesi ile α_K aşağı düşünce zamanla çözeltmede azalır. Sıcaklık arttıkça modül değerinin düştüğü Şekil 1'den görülmektedir.



Şekil 1. Böhmitik boksitlerin farklı alkali çözeltileri ile çözünürlüştürülmesi sırasında sıcaklık ile kostik modülün değişimi

Böhmitik boksitin çözünürlüştürülmesinde elde edilen kostik modül değerleri Tablo 1'den görüldüğü gibi nominal değerler arasındadır. Verilen modül

değerleri böhmitik boksitlerin otoklav reaksiyonu ile ilgili olarak yapılacak çeşitli hesaplama işlemlerinde kullanılır.

Tablo 1. Böhmitik Boksitlerin Çözünürlüştürülmesi Sırasında Oluşan Alkali Alüminat Çözeltisinin Yapısı

Sıcaklık °C	Numune	NaO _K	NaO _T	Al ₂ O ₃	α _K	α _T
200	1	141.48	152.10	133.40	1.75	1.88
	2	136.61	150.28	132.60	1.70	1.86
	3	136.59	149.37	131.80	1.71	1.86
	4	139.26	151.41	133.60	1.72	1.86
205	5	134.89	149.26	131.70	1.69	1.86
	6	137.93	146.65	130.80	1.74	1.84
	7	136.53	145.53	129.80	1.73	1.84
210	8	134.70	149.33	132.30	1.68	1.86
	9	137.00	150.10	133.20	1.69	1.85
	10	140.00	154.00	135.00	1.71	1.88
215	11	139.10	155.20	135.40	1.69	1.89
	12	141.00	153.00	134.20	1.73	1.88
	13	141.00	155.10	136.10	1.70	1.87
220	14	140.80	155.40	136.80	1.69	1.87
	15	143.85	155.20	137.20	1.73	1.86
	16	139.00	153.10	134.60	1.70	1.87
225	17	135.20	152.90	135.20	1.65	1.86
	18	136.88	150.80	131.70	1.71	1.88
	19	143.90	157.80	138.40	1.71	1.88
230	20	140.00	157.90	138.60	1.66	1.87
	21	141.91	157.80	137.90	1.69	1.88

α_T : Titre edilmiş alkalinin ve alüminyum oksit konsantrasyonunun molar oranı

α_K : Kostik alkali ve alüminyum oksit konsantrasyonunun molar oranı

Böhmitik boksitlerin otoklavlarda çözündürülmesi sırasında yüksek basınç ve sıcaklık isterler. Araştırılan parametrelerin sınırları daha hassas bir alan içine sokulmuştur. Sıcaklık 180-250 °C ve kostik konsantrasyonu ise 170-250 gr/lit sodyum oksit limitlerindedir. Özellikle bu şartlar böhmitik boksitlerin otoklav reaksiyonları sırasında pratikte daha çok kullanılmaktadır. Burada doğal böhmitin alüminat alkali çözeltileri içerisinde pratikte çok uygulanan koşullar altındaki çözünürlüğü konusu açıklığa kavuşturulmuştur. Otoklav reaksiyon ortamında modülü değiştirmeden alkali konsantrasyonunu düşürmek veya konsantrasyonu değiştirmeden modülü düşürmek, hatta her ikisinin de aynı anda düşürmek için otoklav reaksiyon sıcaklığını 250 °C'nin üstüne çıkarmak gerekir. Sıcaklık ve zaman boksit cinsine bağlı olarak değişir. Çözünürlüğünün miktarı yalnız başlangıç modülüne değil aynı zamanda son çözelti modülüne de bağlıdır. Ayrıca Çözeltme esnasında boksit taneleri ile alkalinin çok iyi karıştırılması gerekir. Aksi halde alüminyum oksit yüzeyde çözünür. Böhmitik boksitin çözünürlüştürülmesinde seçilen sıcaklık değerleri Tablo 1'den görüldüğü gibi nominal değerler arasındadır.

Otoklavlarda böhmitik boksitin çözündürülmesinin kontrolü için devamlı olarak Al₂O₃, Na₂O_K, Na₂O_T, α_K ve α_T değerleri hesaplanmalıdır. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre, otoklav reaksiyon şartları çok yumuşak tutulsa bile katı ile sıvı faz arasında pratik olarak denge sağlanmaktadır.

Sodyum alüminat çözeltilerinin içi çok kompleks olup henüz aydınlatılmamıştır. Alüminyum oksidin bu çözeltilerde sodyum alüminat şeklinde olduğu kabul edilmektedir. Her boksit mineralinin kimyasal ve mineralojik yapısı farklı olduğundan, bu farklılıklara bağlı olarak, alüminat çözeltisi üretimleri de değişik proses parametrelerinde elde edilir. Bu parametrelerin tespiti için de laboratuvar araştırmalarına ihtiyaç vardır. Böhmitik boksitlerin işlenmesine Avrupa Bayer prosesi uygun düşmektedir. Son zamanlarda yüksek basınç teknolojisinin gelişmesi ile karışık boksitlerin işlenmesi de mümkün olmaktadır. Türkiye boksit rezervlerinde önemli yeri olan böhmitik boksitlerin çözünürlüştürme teknolojisi geliştirilmelidir. Çeşitli bölgelere dağılmış ve büyük rezervde olan diasporitik boksitler henüz değerlendirilememektedir. Bu nedenle Bayer prosesi ile işlemeye elverişli böhmitik boksitlerin önemi artmıştır.

6. KAYNAKLAR

Csanady, A., Imre, A. and Orban, M. 1979. Physico-chemical Characteristics and Analysis of Bauxite, Red mud, Alümina hydrate and Alumina, Aluterv-fki, Budapest.

Fulda, W. und Ginsberg, H. 1964. Tonerde und Aluminum, Walter de Gruyter Co., Berlin.

Kırk, R. E. and Othmer, D. E. 1952. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Interscience Encyclopedia, New York.

Solymar, K., Horvath, G., Zöldi, J., Toth, L. 1979. Technological Investigations of Bauxites and Red mud, Aluterv-fki, Budapest.

Solymar, K., Zöldi, J., Tath, C., Feher, I., and Bulkai, D. 1979a. Group Training in Production of Alumina, Vol.8, Aluterv-fki, Budapest.

Şahin, S. 1978. Boksitlerden Bayer Prosesiyle Alümina Üretiminde Dekompozisyon, İ.T.Ü, 36 (4), 46-55.

Şahin, S. 1991. Alümina Üretim Sanayinde Hammaddelerin Kullanımı, İ.T.Ü, 49 (3), 17-24.

Şahin, S., 1991a. Boksitlerden Alümina Üretiminde Öğütme Parametrelerinin Tayini , İ.T.Ü, 49 (3), 33-41.

Şahin, S. 1997. Correlation Between Silicon Dioxide and Aluminum Oxide Contents of Bauxite Samples, Hydrometallurgy, 44 (2).

Vami, 1968. Report on the Scientific Research Work out of the Equipment Technological Flowsheet of Alümina Production from Turkish Bauxites of Doğankuzu and Mortaş Deposites, Leningrad.