

# BOKSİTLERDEN BAYER PROSESİ İLE ALÜMİNA ÜRETİMİNDE YER ALAN SU GİDERME İŞLEMİNİN TEKNOLOJİK ESASLARI

**Sami Şahin**

İstanbul Teknik Üniversitesi  
Kimya Bölümü  
Maslak – İstanbul / TÜRKİYE

## ÖZET

1887'de KJ. Bayer alüminat çözeltilisinin dekompozisyonu ve 1892'de ise boksitin sodyum hidroksit çözeltisi ilavesi ile yüksek basınç ve sıcaklık altında çözünürleştirilmesinin ilk patentini almıştır. Bu patent bugün pek az değişimlerle uygulanan Bayer metodunun temel prensiplerini içerir. Kalsinasyon, Bayer prosesinin önemli operasyonudur.

Kalsinasyon esaslı ise suyun uzaklaştırılmasıdır. Kalsinasyonda daha ziyade iki modifikasyondan bahsedilir. Bunlar alfa ve gama alüminyum oksittir. Alüminyum elektrolizinde kullanılan alfa alüminyum oksit ve ara alüminyum oksit modifikasyonlarıdır.

**Keywords:** Bayer prosesi, Alümina üretimi, Boksit

## TECHNOLOGICAL FUNDAMENTALS OF CALCINATION MANAGEMENT IN ALUMINA PRODUCTION BY BAYER PROCESS FROM BAUXITE

### ABSTRACT

In 1887, KJ. Bayer published the patent for the decomposition of aluminat sohrtion and in 1892 he published the first patent for solubilizing the bauxite by addition of sodium hydroxide solution under high pressure and temperature. This patent contains, the main principles of the Bayer method applied today. The most important operations of the technology are aluminium hydroxide calcination and evaporation.

The aim of the calcination is to remove the adhered moisture and bound water content of the aluminium hydroxide at a high temperature, thus producing alumina consisting of a mixture of alpha and gamma aluminium oxide. Several modifications of aluminium oxides are known, the most stable of which is alpha-alumina corundum, occurring in nature. The alumina used for aluminium electrolysis is a mixture of alpha alumina and theso-callad intermediate alumina modifications.

**Keywords:** Bayer process, Alumina production, Bauxite

### GİRİŞ

Alüminyum, yeryüzü kabuğunun katı kısmının %8'ini oluşturur. Bu durumda yeryüzünde metaller içinde birinci sırayı, elementler içinde ise üçüncü sırayı teşkil eder, Alüminyum içeren maddeler her ülkede çok fazla miktarlarda bulunmaktadır fakat günümüze kadar bilinen prosesler ile bu bileşiklerin bir çoğundan metalik alüminyum elde edilmesi ekonomik olmamaktadır.

1887 yılında K. J. Bayer alüminat çözeltilisinin dekompozisyonu ve 1892'de ise boksitin sodyum hidroksit çözeltisi ilavesi ile yüksek basınç ve sıcaklık altında

çözünürleştirilmesinin ilk patentini almıştır. Bu patent bugün pek az değişimlerle uygulanan Bayer metodunun temel prensiplerini içerir.

Bayer prosesinde çöktürülen trihidratın, susuz alüminyum oksit haline geçmesi, yüksek sıcaklıkta bir kalsinasyon gerektirir. Alümina üretiminde son işlem üretilen alüminyum hidroksitin döner fırınlarda işleme tabi tutularak fiziksel ve kimyasal suyunun uçurulmasıdır. Alüminyum üretiminde kullanılan alüminyum oksitte aranan fiziko – kimyasal özellikleri açıklayabilmek için kalsinasyon sırasında meydana gelen değişimlerin bilinmesi faydalıdır [1,2].

## 2. ALÜMİNYUM HİDROKSİT KALSİNASYONUNDA KULLANILAN FIRINLAR

Kalsinasyon işlemi, döner fırınlarda yapılır. Fırınlara boyutları ve üretimleri, bu sanayide söz konusu olan tonajların büyüklüğüne paralel olarak giderek artmıştır. İlk döner fırınların boylarının 30 m olmasına ve günde 30-40 ton alüminyum oksit üretebilmelerine karşılık günümüzdeki fırınlar 400 ton veya daha büyük kapasiteye sahiptirler. Modernize olmuş fırınlar dikeydir. Bu şekildeki dikey fırınlar kurulmamıştır. Kurulmama sebebi henüz bilinmemektedir. Boner fırınlar düşük verimle çalışırlar ve çok çabuk bozulurlar, tamir zor olup zaman alır. Döner fırınlar eksenleri etrafında döner, dikey fırınlar sabittir. Dikey fırınların verimi fazladır. Son zamanlarda komple fırınlar yapılmaya çalışılmaktadır. Böyle fırınlar çok yüksek verimle çalışır ve az yakıt kullanır. Fakat bu fırınları işletmek için gazların sıcaklığından faydalanılan siklonlar çok arıza yaparlar. Bu siklonları yenilemek çok zordur. Aynı zamanda böyle siklonların içi paslanmaz çelikten olup tuğla döşenmiştir. Fırından çıkan gazların sıcaklığı 900-1000°C, siklondan çıkış ise 200-250°C'dir. Böyle fırınların boyu 30-50 m olup çapları değişik ve iki tane rölesi vardır. Yeni fırınların araştırmaları yapılmakla beraber döner fırınlar kullanılmaktadır. Döner fırınların çapı 4,5 m ve boyu 150 m'ye kadar uzar. Döner fırınların kapasitesi 35 ton/saat veya 800 ton/gün alüminyum oksittir. Döner fırınlar yılda bir defa durdurularak kontrol edilmelidir. Fırın verimini artırmak için fırın içi çeşitli şekillerde yapılır. Fırının soğuk başında sıcaklığı değiştirici çeşitli konstrüksiyonlar vardır. Her fırının başında metalden spiral olmalıdır. Alüminyum hidroksit eğik borularla fırına verilir. Spiral bu tarafta mal birikmesini önler ve malı ileriye verir. Döner fırınların eğimleri %2-2,5'tir. Bütün döner fırınlarda bölümler vardır. Bu şekilde mal fırında uzun müddet bekletilmiş olur. Fırınlara spiral bölümleri tuğla ile örülmelidir. Alüminyum hidroksitin bünyesinde su olduğu için fırın içinde akışı çok iyidir. Fırınlara verimlerini artırmak için kurutma ve kalsinasyon bölümlerinde fırınların örülmesi sarmal şeklinde veya kademelidir.

Boyutlar	Hali fırınlar	hazırdaki Gelecekteki fırınlar
1. Eni (m)	3-3,5	3,6-4,5
2. Uzunluğu (m)	51,3-75	75-110
3. Verimi (t/h)	8,5-14	16-26,5
4. İç yüz alanı (m <sup>2</sup> )	450-740	770-1420
5. Alev uzunluğu (m)	14,7-15,6	16,1-20
6. Devri (devir/dak)	0,75-1,5	0,75-1,5
7. Eğimi (1/1)	2,5-3	2,5-2,5

8. İstifade edilen ısı (kcal/kg)	1300-1400	1250-1300
9. Bağlı yakıt miktarı	1700-2000	2970-4740
10. İstifade edilen sıcaklık (kcal/m <sup>3</sup> h)	116000-145000	125000-156000
11. Baca gazı sıcaklığı (°C)	250-350	200-250
12. Baca gazı hacmi (m <sup>3</sup> /h)	28000-41000	47000-75000
13. Fırın çıkışında gazların hızı (m/sn)	2,5-2,8	2,5-2,7
14. Fırının şarjı (%)	7,3-11	8,5-18,8
15. Fırın uzunluğu/Çap	18,3-23,8	23-27
16. En yüksek devir etme hızı	0,24-0,27	0,28-0,36

**Tablo 1.** Alüminyum Hidroksit Kalsinasyonunda Kullanılan Fırınların Boyutları ve Verileri

Boyutlar	Hali hazırdaki soğutucular	Gelecekteki soğutucular
1. Eni (m)	2.5	2.5-3.6
2. Uzunluğu (m)	23.5-28.5	28.5 - 38.5
3. Eğimi (%)	5	2-3
4. Alüminanın soğutucuda kalma süresi (dak)	8.9-10.3	10.3 - 36
5. Soğutucunun şarjı (%)	1.33-1.73	1.95-4.1
6. İç yüzey alanı (m <sup>2</sup> )	170-224	224-435
7. Verimi (kg m <sup>2</sup> /h)	50 - 62.5	61-71.5
8. Soğuk bölümde hava hızı (m/sn)	-	0.47-0.8
9. Sıcak bölümde hava hızı (m/sn)	-	1.08-2
10. Elektrik motor kuvveti (Kw)	40	-
11. Dönüşü (rpm)	3	-
12. Soğutulan materyal sıcaklığı (°C)	80	-

**Tablo 2.** Alüminyum Oksitin Soğutulmasında Kullanılan Soğutucuların Boyutları

Döner fırınlar işletmeye alınırken dikkat edilecek hususlar şunlardır: Yanma düzgün olmalıdır. Malı fırına verdiğimiz toz tutucu cihazların normal çalışıp çalışmadığı kontrol edilir. Rölelerin çalışması kontrol edilir. Baca gazlarının analizi yaptırılır. Elektrofiltrenin sıcaklığı kontrol edilerek yanmanın normal olup olmadığı anlaşılır. Elektrofiltre kamaralarında sıcaklık 110°C'dan az ise fırına mal verilmez. Gazın yanması düzgün değilse hemen kesilir. Fırın içi hava ile soğutulur ve tekrar yakılır. Bu işlem normal bir yanma temin edilene kadar tekrar tekrar kontrol edilmelidir. Aspiratöre hava verilmesinde basınç 5-10 mm sudur [1,4,5].

Tanklarla fabrika mahalline gelen mazot, tank içine (8 atü ve 180°C) buhar verilerek viskozitesi ve akışkanlığı artırılarak ana kanallar vasıtasıyla büyük ana tanklara boşaltılır. Tankların altında kondanse suyu dışarı atacak bir boru tertibatı vardır. Zaman zaman pompa çalıştırılarak tank altından mazot içindeki su dışarı alınır. Mazot pompalar vasıtası ile çekilir. Bu arada mazot filtrelerden geçer. Tank içinde akışkanlığı sağlamak için sıcak buhar boruları mevcuttur. Ana tanklardaki

mazot pompa vasıtası ile kalsinasyonundaki küçük tanklara basılır. Mazot yine filtreden geçer. Bu tankta da yine buhar boruları mevcuttur.

Bu küçük tanklardaki mazot üç adet pompa vasıtasıyla kızdırıcılara basılır. 90-95°C'ye kadar ısıtılan mazot ince bir filtreden geçer, sayaçtan geçerek regülatörlerle firma dağıtılır. Mazot fırın içine buharla püskürtülür. Bu şekilde yanma temin edilir. Püskürtmede kullanılan buhar 28 atü basınç ve 350°C sıcaklıktadır. Buhar borusu ile mazot borusu birbirine ventille bağlanır. Bu sistemde tanklarda kondanse olmuş buhar tekrar geri dönüş yapar. Türkiye'deki alüminyum tesislerinde mazot kullanıldığından yakıtlar hakkındaki bilgi mazot üzerine işlenecektir. Mazot destilasyon çökeltilerinin kritingi ile elde edilir. 10-20 atmosfer ve 400-500°C sıcaklıkta teknolojik proseslerde kullanılan mazotların özellikleri değişiktir. Rusya'da altı çeşit mazot vardır ve mazot 20, 40, 60, 80, 100 ve 200 şeklinde adlandırılır.

Mazotu diğer sıvılardan ayırt etmek, özgül ağırlığı özelliğinden faydalanılarak yapılır. Genellikle özgül ağırlığı 0,9-0,95 kg/lt'dir. Marka yükseldikçe bu özgül ağırlık artar ve suyun özgül ağırlığına yaklaşır. Kriting işleminde mazot içinde karbon sayısı çok olan hidrokarbon kalırsa bu mazotun özgül ağırlığını artırır. 20°C'de mazotun özgül ağırlığı bulunarak mazotun markası tayin edilir.

$$\gamma_t = \gamma_{20}/1 + \beta (t - 20)$$

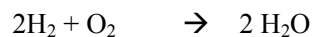
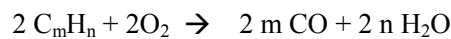
$$\gamma_{20} = 20^\circ\text{C de özgül ağırlık}$$

$$\gamma_t = t^\circ\text{Cde özgül ağırlık}$$

$$\beta = 0,002-0,0025 \text{ (mazot için sabittir)}$$

Mazotun viskozitesi viskozimetrede ölçülür 20°C de 200 ml mazot ve 20°C de 200 ml su alınır akış müddetleri tayin edilerek viskozitesi bulunur. Viskozite sıcaklığın artması ile artar. Yüzey gerilimi sıcaklığa tabi değildir. Yüzey gerilimi sıvı yakıtlar için 0,002-0,003 kg/m'dir. Mazotun alev alma noktası 100-120°C civarındadır ve marka yükseldikçe alev alma noktası yükselir. Mazotun yanma sıcaklığı alev alma noktasından yüksek olmalıdır. Bu da 500-600°C arasındadır. Yanma sıcaklığı ne kadar fazla olursa yanma o kadar iyi olur. Fırına verilen mazot alev alma noktasına kadar ısıtılmaz. En yüksek markalı mazot bile 95°C'ye kadar ısıtılır. Isıtılan mazot fırına girinceye kadar soğumasın diye borular izole edilir. Donma noktasında mazotun viskozitesi artar, akışkanlığı azalır. Bazı mazotlarda donma noktasında küçük parçalar meydana gelir. Bu parçalar kızdırılırsa erimez. Mazot hidrokar-bonlardan oluşur. Marka arttıkça karbon yüzdesi de artar. Bileşiminde % 85-86 karbon, % 10-12 hidrojen, % 0,5 kükürt vardır. Mazot tanklarla taşınır, tanklar boşaltılırken içerisine kızdırılmış buhar verilir ve boşalma kolay olur. Bu durumda nem %10'a ulaşır. Fırın için tehlikeli bir değerdir. Onun için buna çok dikkat edilmelidir.

Düzgün yanma temin etmek için mazot fırına zerrelere halinde verilir. Yanma prosesi kademeli olarak oluşur.



Mazot normal vaziyette verilmezse ve gerekli hava temin edilmezse yanma sonunda baca gazına karbon monoksit geçer. Bir kısım mazot ise toz şeklinde fırında kalır. Karbonun bir kısmı yandığı için teorik olarak elde edilecek ısı temin edilmemiş olur. Ayrıca elektrofiltrelerde patlama olabilir. Bu durumda karbon monoksit ile beraber karbon monoksiti yakmak için gaz içinde bulunan oksijen gazı elektrofiltre telleri üzerinde magnetik olarak çekilirler ve onun toz tutma özelliğini azaltırlar. Yine karbon monoksit ile beraber alüminyum tozları da havaya çıkar. Mazot hava ile karıştırılır, mazot kızdırılır, termik parçalanır, buhar meydana gelir ve alevlenerek yanar. Yanma işlemi 500-600°C sıcaklıkta başlar ve 1300-1350°C'da tamamlanır. Tam yanma temin etmek için mazot brülörün ağızından tazyikli hava ile püskürtülür. Yanmanın tam olması için mazot parçalanmalı ve karbon monoksit oluşması mümkün olduğu kadar fırının baş tarafında olmalıdır. Eğer bu temin edilmezse havanın tazyiki ile karbon monoksit yanmadan bacaya gider. Mazot istenilen şekilde ısıtılır, hava ile püskürtülür ve bu püskürtülme spiral şeklinde olursa tam yanma sağlanabilir [1,5,6].

### 3. ALÜMİNYUM HİDROKSİT KALSİNASYONUNUN TEORİK ESASLARI

Alüminyum hidroksit hangi prosesle elde edilirse edilsin sonunda alüminyum metalini elde etmek için mutlaka kalsinasyona tabi tutulur. Alüminyum hidroksit kalsine edilmeden de kullanılır. Örneğin kimyasal madde üreten fabrikalarda koagülant olarak suyun temizlenmesinde kullanılır. Kalsinasyonun esası suyun uzaklaştırılmasıdır. Alüminyum hidroksit yavaş yavaş ısıtılırsa, su çıkışı ile birlikte, başlangıç hidrat türüne bağlı olarak değişen, kristal değişimleri ortaya çıkar ve değişik özellikteki anhidrit veya ara alüminyum oksitler oluşur.

Alüminyum hidroksitten alüminyum oksit elde etmek için onun kalsine edilmesi lazımdır. Alüminyum oksidin birçok modifikasyonu vardır. Kalsinasyonda daha ziyade iki modifikasyondan bahsedilecektir. Bunlar alfa ve gama alüminyum oksitlerdir. Bu iki modifikasyon saf alüminyum okside geçilir. Alüminyum hidroksit içindeki nem 100-120°C'de buharlaşabilir. 350-450°C'de ise kristal şebekesi bozulur, kristal suyu çıkar ve gama alüminyum okside geçiş olur. Gama alüminyum oksit oldukça dayanıklı kristal şebekesine sahiptir. Bunun başka modifikasyona geçmesi için kristal şebekesini daha da bozmak lazımdır. 800-1200°C'de alfa alüminyum okside geçmeye başlar. Pratik olarak kalsinasyonda 1100-1350°C'ye kadar alfa'ya geçiş tam olmaz. 1,5-2 saatlik bir kalsinasyon zamanında %25-40 alfa alüminyum oksit meydana gelir. Bu sıcaklığı daha çok artırıp kalsinasyon zamanını da daha çok uzatırsak %60-70'ye geçiş olur. Gama alüminyum oksit hidroskopiktir. Pratik olarak etrafından nem çeker. Alfa alüminyum oksit ise hidroskopik değildir, yapısı sağlamdır. Su ile ve elektrolitlerle zor karışır. Eğer alüminyum oksidin bileşiminde alfa alüminyum oksit çok olursa elektroliz banyolarında çöküntüye sebep olur. Bu da elektrolitte büyük sıcaklık meydana getirir, elektroliz prosesi bozulur. Gama alüminyum oksit havanın rutubetini alır. Su ile iyi karışır. Elektrolitte de iyi karışır ve elektroliz prosesini iyileştirir. Ancak nem çektiği için de elektrolize zarar verir. Onun için pratik olarak alüminyum oksidin bileşiminde gama ve alfa modifikasyonları belirli oranlarda olmalıdır. Bu genel olarak % 25 alfa alüminyum oksit ve uçucu maddeler kalsinasyona, silisyum dioksit silissizleştirme, dekompozisyon ve kalsinasyona, demir oksit kontrol filtrasyona, sodyum oksit ise

dekompozisyon ve hidrat filtrasyonuna bağlıdır. Ayrıca alümina içindeki bu yabancı maddelerin mevcudiyeti alümina prosesinin tamamına bağlıdır. Filtrelerde yıkama iyi yapılmazsa, çok küçük kristallerin aktif yüzeylerinde yıkama ile atılmayan alkali varsa ve çok iri kristallerin içinde yıkama atılmayacak alkali toplanmasıyla sodyum oksit alüminaya geçebilir [1,6].

Alüminaya en kötü tesiri çinko verir. Fakat bazı fabrikalarda çinko alınmasıyla meşgul olunmuyor. Zira çinkoyu ayırmak için filtrasyondan evvel kükürt katmak gerekir. Bu ise prosese kötü tesir eder. Çinko yüksek sıcaklıkta buharlaşır ve kalsinasyonda toz içinde uçar.

Kalsinasyon işleminden önce bir miktar alüminyum florür katmakla kalsinasyon sıcaklığı düşürülür. Bu şekilde 1100°C'de uzun zaman içinde %70'e kadar alüminyum oksidi almak için çok uzun zaman ve çok yüksek sıcaklığa ihtiyaç vardır. Bu maksat için bazen kriyolitte kullanılabilir. Zira kriyolit kolaylıkla alüminyum florür ve sodyum florür'e ayrılabilir. Dekompozisyon bölümünden gelen alüminyum hidroksit bileşiminde 700-750 gr/lt katı madde ihtiva eder. Özgül ağırlığı ise 1,7-1,8'de tutulur. Sıvı kısımdaki sodyum oksit miktarı 23-25 gr/lt olup devamlı ölçülür ve 25-gf/lt'den fazla tutulmaz. Bu pratikte 20-25 gr/lt arasındadır. Sodyum oksit miktarını bu değerden fazla tuttuğumuzda filtratta çok su gerekli olduğundan dolayı buharlaşma işlemi güç olur. Bu pulp kalsinasyon kısmı filtresine gelir. Pulp önce bir karıştırıcıda toplanır, filtreye gider. Pulp fazlası karıştırıcıya geri döner. Yıkama işlemi için temiz kondensat verilir. Bir fıskiye yardımıyla temiz sıcak kondensat alüminyum hidroksit üzerine dökülür. Her filtre üzerinde üç tane fıskiye tertibatı mevcuttur. Alkali yıkanması güç ise filtre kazanmada su verilir. Burada dört tane filtre mevcuttur. Filtreden çıkan alüminyum hidroksit bunkere dökülür. Su ise vakum kazanından pompa ile dekompozisyon bölümüne geri döner. Alüminyum hidroksit bunkerden iki yönlü karıştırıcıya gider. Elektrofiltre ünitesinden gelen tozlarda bunkerde birikir. Gelen tozlar hem hidratı ısıtır ve hem de nemini azaltır. Ayrıca fırının tozlanmasını önler. Hidrat iki yönlü karıştırıcıya, sonra şinekeye ve daha sonra da kalsinasyon fırınma verilir. Kalsinasyon fırını genellikle dört zona ayrılır. Fırınlar üstü açık yerlerde birbirini takip eden binalardan kuruludur. Fuel-oil yakarak fırın ateşleme düzenleri, kontrol ve otomasyon merkezleri, taşıma ile fırın yükleme, hidrat ve dönen toz alma apareyleri, yüksek voltajla çalışan elektrostatik presipitatörün besleyici düzenleri ve hava tulumları odalarıdır.

**a. Kurutucu Zon:** Bu bölümde giren hidratla çıkan gazlar birbirleriyle karışır. Fırının içi hidratın kolayca karışabileceği bir yapıya sahiptir. Sıcaklık bu bölgede 300-800°C'dir. Bu bölümde tam olarak su çıkarılır.

**b. Kalsinasyon Zonu:** Kalsinasyon bölümüdür. Gazların sıcaklığı 700-1000°C, mal sıcaklığı ise 500-950°C civarındadır. Bu bölümde geriye kalan su çıkarılır ve artık alüminyum hidroksit gama alüminyum oksit haline geçmiştir ve az miktarda da alfa alüminyum oksit teşekkül etmiştir. Bu geçiş 500°C'den sonra olur.

**c. Pişirme Zonu:** Prokalka bölümüdür. Gama alümina alfa alümina haline geçer. Hidroskopik keyfiyetini yitirir. Buraya alümina zonu da denir. Sıcaklık bu bölgede 1300-1500°C'dir. Kalsinasyon fırınının verimini yüksek tutmak için zonlar uzun tutulmuştur. Zonların boyu ısı balansına göre hesaplanır. Fırın tabii gaz ile ısıtılır. Bir metreküp gaz 8300 kilokalori verir.

**d. Alev Zonu:** Bu bölgede alümina sertleşir. Sıcaklık 1000-1100°C civarındadır. Gazların yanması vantilasyonla mümkün olur. Soğutuculardan siklonla çekilen hava sonra gazlarla birlikte fırına verilir.

Fırından 900-1000°C sıcaklıkta çıkan alüminyum oksidin 100°C sıcaklığa düşürülmesi önemli bir sorundur. Bu problem günümüzde çimento sanayisinde kullanılan klasik çözümlerin adaptasyonu ile veya alüminyum oksidin hissedilir ısısının yanma havasının ısıtılması için geri alındığı özel soğutucu tüpler yardımıyla çözülmüştür. Soğutucuların ilk 6 metresi şamot tuğlası ile örülmüştür. Döner soğutucular 3 metre çaplı, 34 metre uzunluğunda ve % 2,5 eğimi olan silindirik borulardır. İlk 3 metreden sonra raflar vardır. Soğutucuya iki yerden fiske ile su verilir. Bu suyun sıcaklığı 45-50°C'ye çıkar. Soğutucudan çıkan alüminyum oksidin sıcaklığı 90°C'dir. Bu sıcaklık hem fırının hem de soğutucunun çalışması ile ilgilidir. Soğutucudan numune alıp analiz edilir. Alümina buradan pinomatik besleyiciye oradan da alümina deposuna ve elektrolize verilir.

Pratik olarak üretilen alüminanın %50-60'ı toz halinde geri döner. Bu tozu geri alma işi iki seri multisüdon ve vertikal elektrofiltrelerle olur. Multisiklonlarla 2500 mm çapında 120 tane ve 160 mm çapında 80 tane boru mevcuttur. Materyal multisiklonlardan toz toplayıcıya gelir. Geri alınan tozların % 35-45'i bu toplayıcıda birikir. Diğerleri ise elektrofiltrelere gider. Elektrofiltrelerin çalışması gazların iyonlaşması esasına dayanır. Buradan geçen gazlar yüksek elektronik ceryana maruz kalır ve iyonlaşır. Gaz içindeki tozların bir kısmı pozitif bir kısmı da negatif yüklüdür. İki pollü bir manyetik alan oluşur. Elektrofiltreler negatif polü tel ve pozitif pollü levhalardan yapılmıştır. Elektrodlar arasında manyetik alan vardır. Tozlar elektrofiltrelerde yüklenir negatif yüklüler çöktürme plakaları üzerine pozitifler ise negatif polü üzerine yığılır. Vibrasyonla tozlar dökülür. Elektrofiltrelerin verimleri % 99.8'dir. Kalsinasyon fırınından çıkan tozların bileşiminde uçucu maddeler, su sodyum oksit, çinko, alüminyum oksit, alfa alümina ve böhmite yapısında alüminyum oksit vardır. Elektrofiltrelerde çinko birikir. Eğer alümina'dan çinko elde etmek istenirse elektrofiltre tozu fırına verilmemelidir.

Fırın astan, alüminyum oksidin kirlenmesini önlemek için çok yüksek kalitede refrakterlerden imal edilmelidir. Fırın tuğlaları iki yılda bir tamir edilir ve tamamen yenilenir. Dört ayda bir ise durdurulup bozuk yerler tamir edilir. Tuğla düşmeleri en fazla alev zonunda meydana gelir. Rollinglerin karşılarında da titreşim çok olduğu için fazla düşmeler olur. Fırın 2,5 cm çapında ve 50 m uzunluğundadır. Eğim % 3'tür. Tamir periyodu yaklaşık tuğla ve diğer tamir malzemeleri hazırlanır. Fırın durdurulur, soğutulur ve içine girilir. Bozuklar alınır ve yenisi örülür. Tuğlalar tuğla betonu ile bağlanır. Son örgü fırının geniş kısmında yapılır. Tuğlalar arasında en fazla 2 mm boşluk olmalıdır. Çok geniş olursa cam hamuru dökülür. Alüminyum oksit analiz sonuçlarında silisyum dioksit miktarında anormal artış olması tuğlaların yıprandığını gösterir. Tuğla örgüsünde son tuğla fırın tavanındaki delikten konur. Fırının sık sık durdurulması istenmeyen bir durumdur. Kalsinasyon işleminde bir metre küp gaz için 0,9 m<sup>3</sup> havaya ihtiyaç vardır. Fırının çalışmasını engelleyen haller ise: a) Kötü örgü malzemesi kullanmak, örgünün iyi ısıtılmaması ve iyi kurutulmaması, b) Fırının sık sık durdurulması, sıcaklığın sık sık değişmesi, c) Fırın gövdesinin veya yardımcı teçhizatlarının bozulması, d) Fırın yüklemesinin sık sık değişmesi, e) Fırın montajının iyi yapılmamasıdır [1,6,7].

Alümina soğutuculardan siloya basınçla çalışan iki selüllü hava tulumbası ile sevk edilir. Alümina sevkiyatı için ticari alümina deposunun her silosunda her fırından borular döşenmiştir. Her pompanın çalışması halinde minimum kapasitesi 20 ton/saat'tir. Alüminanın 32 ton/saat kapasiteli iki fırından alümina deposuna devamlı sevkiyatı için sıkıştırılmış havaya ihtiyaç vardır. Fabrika günde 270 ton ticari alümina istihsal edebilir. Ticari alümina deposu toplam kapasitesi 10 000 ton civarında olup üç silodan meydana gelmiştir. Bu 10 000 ton kapasite bu istihsal için 37 günlük reserve demektir. Yüklemede aspirasyon sistemi vardır. Bu sistem çanta-toz filtresi ile iki adet fon ihtiva eder. Alüminanın silodan nakli dipteki boşatıcılarla olur. Alüminanın alttan boşalması bir havalandırma tertibatı ile islah edilmiştir. Hava, dipteki konik kısma monte edilmiş, filtre bezli, dağıtıcılar arasında siloya sevk edilir. Yüklenecek alümina miktarı, yüklemenin hızlandırılması, tank traktörlerin kapasitelerinin kullanılışı için ikili kamyonlar düşünülmüştür. Siloların altına 30 tonluk kamyon kantarları monte edilmiştir. Elektroliz depoları da ticari alümina deposuna benzer yalnız boşaltma sistemleri daha değişik yapıdadır. Alüminyum hidroksitlerin oksitlere dönüşüm şartları Tablo 3'dedir (4,8).

Şartları	I dönüşümü	II dönüşümü
1. Basınç	1 atmosfer	1 atmosfer
2. Atmosfer	Nemli hava	Kuru hava
3. Isıtma hızı	1 °C/dak	1 °C/dak
4. Patikül ölçüsü	100 mikron	10 mikron

**Tablo 3.** Alüminyum hidroksitlerin oksitlere dönüşüm şartları

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmadaki deneylerde kullanılan alüminyum oksit numuneleri Seydişehir Alüminyum Tesislerinden alınmıştır. Alüminyum oksit numuneleri evvela oda sıcaklığına kadar soğutulur. a. Ateş Zayıyatı: Sabit tartıma getirilmiş platin krozeye 5 gram alüminyum oksit numunesi alınır. 1105°C sıcaklıktaki bir fırında 30 dakika tutulur, soğutulur ve tartılır. Daha sonra 1100°C sıcaklıkta fırında bir saat tutulur. Platin kroze desikatörde soğutulur ve tartılır. Kontrol için tekrar 1100°C sıcaklıkta 15 dakika tutulup desikatörde soğutulur ve tartılır.

$$\text{Ateş zayıyatı} = (g - g_1) \cdot 100 / G$$

$$g = \text{Isıtılmadan önceki tartım (gr)}$$

$$g_1 = \text{İstildikten sonraki tartım (gr)}$$

$$G = \text{İlk önce alınan tartım (gr)}$$

Ateş zayıyatı, 1000-1100°C sıcaklıkta kalsinasyon vasfının fiziksel özellikler bağlaması gereken bir indistir. Bu indis ne hassas ne de çok keskindir. Zayıyat bir ön ısıtmaya tabi tutulmuş bir ürün üzerinde tespit edilmelidir. 300°C sıcaklıkta zayıyat kalsine olmuş alüminyum oksidin dış atmosfer ile temasında alüminyum oksit tarafından tekrar adsorbe edilmiş su miktarını takribi olarak gösterir. Alüminyum oksit ne kadar iyi kalsine edilmiş ise bu miktar o kadar düşüktür.

**b. Alfa Alüminyum Oksit:** Kalsinasyon işlemi sonunda önce fiziki su uzaklaştırılır. Sonunda gama alümina alfa alümina haline geçer. Gama alümina alfa

alüminaya nazaran daha küçüktür. Yani tam büyümemiş monokristaldir. Alfa ve gama alümina gözle bakıldığında birbirlerine çok benzer. Fakat mikroskop altında bakıldığında birbirlerinden çok farklıdırlar. Bu fark röntgen cihazı ile daha iyi anlaşılır. Alfa ve gama alüminanın dökülmesi farklı ve yığınları değişiktir. Bu özelliğe göre alfa ve gama modifikasyonları tayin edilebilir. Bu metod bugün kullanılmamaktadır. Zira optik metotla netice 1-1,5 saat içinde öğrenilebilir. Fırındaki prokalkayı iyi anlayabilmek için tahminle gözle tayin yapılır. Bu metodla alüminanın fırından akışına göre tahmin yürütülebilir.

*Kristalize alümina:* alfa alümina = % 30-50, gama alümina % 50-70

*Amorf alümina:* alfa alümina = % 60-80, gama alümina % 20-40.

Kalsiyum florür, sodyum florür gibi mineralizatörler kullanılarak alümina içindeki alfa alümina yüzdesi fazlalaştırılır. Bu durumda mekanik kayıplar azalır. Pahalıya malolduğu için kıymeti yükselir.

Alfa alümina tayini için gerekli cihazlar ve yardımcı maddeler: polarize mikroskop, mikroskop ısıtıcısı, immersiyon sıvısı 1,730 veya metilen iyodür 1,740, 30x45 mm ölçülerinde cam (9x12 fotoğraf plakası 6 tasma bölünür), 10x10 mm kaplama camı (standart camlar 4 parçaya ayrılır), spatül, havlu ve preparat kumanda sistemidir.

Numuneler, gruplara ayırma metoduyla harmanlamaya tabi tutulur. 0,3 grama kadar küçültülen temsili bir numune alınır. İnceleme çalışmalarında veya kalsinasyon fırınlarının çalışmalarının ayarlanmasında ilave olarak alümina içerisinde sıcaklık modifikasyonu - 1,700 sıvısında normal pişirilmiş alümina içerisinde % 50'yi aşmaması gerekir. Monomineral korundun 1,745 sıvısında, 1,730 kırılma indisıyla birlikte fraksiyonların özellikleri alfa alüminanın özellikleri fiziko kimyasal bakımından tamamen cevap vermez. 1,730 sıvısından başka 1,700 ve 1,754 sıvılarında temin edilmiş olması gerekir. Hazırlanmış ve gruplara ayrılmış olan numunelerden spatül yardımıyla numune camının üzerine bir miktar incelenecek olan toz alınır. Üzerine örtü camı konur. Kenarlarından da immersiyon sıvısı ilave edilir. Hazırlanmış olan tertip polarize mikroskopun obje tablosuna yerleştirilir. Daha sonra analizatörsüz olarak 500-600 büyütme yapılır ve analiz edilir. Faz sayımı için örümcekli oküler kullanılır.

Kırılma indis değeri 1,730 olan bütün kristaller alfa alüminaya ait olup monomineral oluşumlu taneler bakımından alfa alüminanın zengin olduğunu gösterir. Aynı cinsten olan mineraller ise faz bileşiminin tayininde tane kontüründeki ışık çizgisine göre değerlendirilemezler. Az kavrulmuş olan ürünler değişik renkte olurlar. Bir kristalin limiti, birbirlerine karşıt olarak çeşitli yönlere giden iki ışık hattıdır. Fazların değişik renklerde olması da yardımcı işaret olarak kabul edilir.

Alfa alümina kristalleri 1,730 sıvısında koyu kahverengi, transformator yağı ve diyodometanda ise berrak mavi renkte olur. Buna karşılık gama alümina kristalleri ise 1,730 sıvısında parlak beyaz, transformator yağı ve diyodo-metanda san renkte olur. Alüminanın alfa ve gama modifikasyonları dışında daha birçok modifikasyonu vardır. Fakat neticede yalnız alfa ve gama şekli kaldığı için diğerlerinden bahsedilmemiştir. Üretilen alümina metalurjik gaye için olduğundan içerisindeki alfa alümina modifikasyonu muayyen olmalıdır.

Alümina içindeki alfa alüminyum oksit miktarı hesap makinası kullanılarak noktalama metoduyla hesap edilir. Analize başlamadan evvel hesap makinası üzerine A ve B işaretleri konur. A. Alümina içindeki alfa alüminyum oksit bakımından zengin olan (kırılma indisi değeri 1,730) tanecikleri gösterir. Sol el objenin yatay veya düşey yönlerde hareket etmesinde kullanılır. Ancak objenin hareketine sağ üst köşeden başlanması tavsiye edilir. Noktaların sayımı yalnız kesişme yerlerine düşen taneler sayılarak yapılır. Obje serbest olarak hareket ettirilmelidir. Sayılan noktaların miktarı ve toplamları hesap makinasında işlenir. Alümina içinde bulunan alfa ve gama alüminyum oksidin yüzde miktarları minimum bin noktanın sayılmasıyla elde edilir. Örneğin, Alümina içindeki alfa alümina için 300 nokta ve gama alümina için 700 nokta bulunmuş ise % 30 alfa alüminyum oksit ve % 70 gama alüminyum oksit var demektir. Daha doğru neticelere varabilmek için birkaç obje analiz edilmelidir. Analizlerin doğru olması için bir kristaldeki alfa ve gama fraksiyonlarının daha detaylı tayin edilmeleri gerekir. Alümina üretim fabrikasında günde alt adet alümina numunesinde alfa ve gama alüminyum oksit yüzdeleri bulunur. Alüminyum oksidin en dayanıklı olanı tabii olarak da oluşan alfa alüminyum oksittir. Alüminyum hidroksitlerin oksitlere dönüşümü sırasında oluşan  $\alpha$ -alümina ve ateş zayıyatı miktarları Tablo 4'te verilmiştir [9].

– Nümune –

No:	$\alpha$ -alümina (%)	Ateş Zayıyatı
1.	24,0	1,22
2.	24,6	1,06
3.	22,8	1,35
4.	28,2	0,96
5.	20,2	1,46
6.	22,3	1,30
7.	40,0	0,65
8.	36,8	0,79
9.	34,6	0,85
10.	30,9	0,76
11.	33,1	0,89
12.	36,2	0,96
13.	32,5	0,83
14.	31,4	0,64
15.	31,4	0,65
16.	27,3	0,92
17.	28,2	0,91
18.	27,6	0,94
19.	29,7	0,90
20.	29,4	0,92
21.	28,1	0,92
22.	31,7	0,96
23.	26,8	0,83
24.	29,9	0,78
25.	28,6	0,44
26.	23,7	0,33

**Tablo 4.** Alüminyum hidroksitin dönüşümü sırasında oluşan  $\alpha$ -alümina ve ateş zayıyatı miktarları

## 5. SONUÇLAR

Alüminyum hidroksit hangi prosesle elde edilirse edilsin sonunda alüminyum metalini elde etmek için mutlaka kalsinasyona tabi tutulur.

Kalsinasyonun esası ise suyun uzaklaştırılmasıdır. Alüminyum hidroksit yavaş yavaş ısıtılırsa, su çıkışı ile birlikte, başlangıç hidrat türüne bağlı olarak değişen, kristal değişimleri ortaya çıkar ve değişik özellikteki anhidrit veya ara alüminyum oksitler oluşur. Kalsinasyonda daha ziyade iki modifikasyondan bahsedilir. Bunlar alfa ve gama alüminyum oksittir. Alüminyumun elektrolizinde kullanılan alfa alüminyum oksit ve ara alüminyum oksit modifikasyonlardır.

Kavurma sırasında hidrargillite benzemeyen bir nevi kristalizasyon ürünü meydana gelir. Nihai monomineral modifikasyona geçişten önce alfa alümina bir takım geçişler meydana gelir. Son incelemede çeşitli faz karışımlarının 1.600 dan 1.754'e kadar çeşitli kırılma indisleri vardır. Ancak maksimum değerde 1.754 monomineral olurlar ve alfa alümina olarak gösterilirler, Kalsine olmuş alümina alfa ve gama alüminanın bir karışımıdır. Bu karışım, kalsinasyon işleminin derecesine göre değişen oranlardadır. Bu yüzden kalsinasyon derecesi ve alüminyum hidroksitin granülometresi, kalsine ürüne çok değişik fiziksel görünüş ve özellikler verebilen iki değişkendir. Bu fiziksel görünüşler alüminyum üretimin de büyük önem taşırlar. İyi kalsine edilmiş alümina tercih edilir.

Alüminanın analizindeki ateş zayıtı ile alfa alümina yüzdesi arasında bir bağıntı mevcuttur. Yüksek alfa yüzdesinde ateş zayıtı düşük olup yaklaşık 0.5 civarında olur. Düşük alfa yüzdesinde ise ateş zayıtı yüksek olup bir civarında olur. Yüzde alfa değerinin yüksek olması demek alüminanın yüksek sıcaklıkta elde edildiğini gösterir, Bu ise ateş zayıtının küçük olmasını gerektirir. Yüzde alfa değerinin küçük olması ateş zayıtının büyük olmasını gerektirir. Ateş zayıtının büyük veya küçük olması yalnız yüzde alfa değerine tabi olmayıp ayrıca yanma sırasında karbon ve kükürdün yan tesirlerine de bağlıdır. Önemli olan husus ateş zayıtının büyük olması elektrolizde fazla kriyolit sarfına sebep olur ve çalışanlar içinde zararlıdır. Bunu önlemek için bir yol da mevcut değildir. Ancak alüminanın bir ortalaması verilir. Yani ateş zayıtı bir veya büyük olan alümina ile ateş zayıtı bir veya büyük olan alümina ile ateş zayıtı 0.5 civarında olan alüminanın harmanlanması yapılabilir. Fırından çıkan alümina içindeki alfa alümina yüzdesi % 25'ten az olmamalıdır. Uçucu maddeler %1'den az, silisyum dioksit %0.035'ten az, demir oksit %0.03'ten az ve sodyum oksit %0.5'ten az olmalıdır.

#### **KAYNAKLAR**

- 1 - Fulda, W. und Ginsberg, H., Tonerde und Aluminium, Watter de Gruyter Co., Berlin, 1964.
- 2 - Şahin, S., Correlation between Iron and Sodium Oxide Contents of Aluminium Hydroxide Samples, J.Chem.Soc.Pak., Vol. 16,3, 1994.
- 3 - Seydişehir Alüminyum Tesislerinde Yapılan Çalışma Notları
- 4 - GmelinsHandbuch der Anorganischen Chemie, Alöminium, Teil.B, Verlag Chemie, Weinheim, 1963.
- 5 - Sigmond, G., Solymar, K., Toth,P., Chemical Background and Technology of Processing to Alumina, Aluterv-fki, Budapest, 1979.
- 6 - Şahin, S., Gayrisafiyetlerin Alümina Prosesine Tesirleri, İ.T.Ü. 46,1, 1988.
- 7 - Şahin, S., Boksitlerden Bayer Ptosesiyle Alümina Üretiminde Dekompozisyon İ.T.Ü., 36, 4, 1978.
- 8 - Şahin, S., Correlation Between Silicon Dioxide and Aluminum Oxide Contents of Bauxite Samples, Hydrometallurgy, 44, 1997. [9] Solymar, K., Zöldi, J., Toth, A.C. and Feher, L, Manual for Laboratory, Aluterv-fki, Budapest, 1979.