

Boksit Dışı Kaynaklardan Alümina Üretimi

Production of Alumina from Non-Bauxite Sources

Ismail GİRGIN(*)

ÖZET

Dünya alüminyum üretiminde önde gelen ülkelerin pek çoğu yeterli boksit rezervine sahip değildirler ve hammadde gereksinimlerini dışalım yoluyla sağlamaktadırlar. Boksit fiyatlarındaki artış ve dışa bağımlılıktan kaynaklanması mümkün hammadde darboğazı nedenleri bu ülkeleri boksit dışı kaynaklardan yararlanma konusunda yeni yöntemler aramaya yöneltmiştir. Şimdiye dek sonuçlandırılan çalışmaların çoğunun ekonomik bakımdan Bayer Prosesi ile rekabet edemeyeceği anlaşılmıştır. Ancak, Aluminum Pechiney (Fransa) ve Alcan International Ltd. (Kanada) işbirliği ile geliştirilen ve hammadde olarak kil ve kömür içerikli şeyller kullanılabilen "H" Prosesi'nin ekonomik bakımdan Bayer Prosesi ile kıyaslanabileceği söylenmektedir. Ayrıca, Bureau of Mines (ABD) tarafından geliştirilen ve henüz yan pilot tesis aşamasında olan, killerden hidroklorik asitle alumina eldesi prosesinin de ekonomik açıdan oldukça umut verici yanları olduğu belirtilmektedir. Bu derlemenin amacı, boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi konusunda birer seçenek olabilecekleri büyük ölçüde kanıtlanmış bu iki proses hakkında bilgi vermektir.

ABSTRACT

Most of the World's leading aluminum producer countries do not have adequate bauxite reserves and are dependent on imports for their bauxite demands. The rising prices of bauxite and the possibility of critical supply situation in imported bauxite have led these countries to develop new methods for production of alumina from non-bauxite sources. Unfortunately, most of the processes investigated until now did not prove economically competitive with the Bayer Process. But, "FT Process" developed by Aluminum Pechiney (France) in cooperation with Alcan International Ltd. (Canada) for production of alumina from clays and coal shales has proved that the costs compare favorably with the Bayer Process. Also, another process developed by Bureau of Mines (USA) on hydrochloric acid processing of clay, reaching the pilot plant scale now, gives some evidence that this procedure may result in lower energy consumption. This article is attempted to review these two processes which have proved almost practically to be alternatives to alumina production from non-bauxite sources.

(*) Dr., HÜ Maden Mühendisliği Bölümü, ANKARA

1. GİRİŞ

Dünyada, alumina üretiminin hemen tümü Bayer Prosesi ile gerçekleştirilmekte ve bu proseste hammadde olarak boksit cevheri kullanılmaktadır. Bayer Prosesi ile elde edilen alüminanın büyük bir kısmı da alüminyum üretiminde tüketilmektedir.

Dünya boksit cevheri ve alüminyum üreticisi ülkeler incelendiğinde oldukça ilginç bir durumla karşılaşılmaktadır. Alüminyum üretiminde önde gelen ülkelerin çoğu boksit rezervi bakımından son sıralarda yer almaktadır. Çizelge 1'de verilen dünya rezervleri ve alüminyum üretimi değerlerinin kıtalara göre dağılımı bu konudaki çelişkiyi açıkça göstermektedir.

Çizelge 1-Dünya Boksit Rezervi ve Alüminyum Üretimi Değerlerinin Kıtalara Göre Dağılımı (1975)

Kıta	Boksit Rezervi (%)	Alüminyum Üretimi (%)
Afrika	33	2,6
Okyanusya	33	2,9
Orta ve Güney Amerika	20	2,3
Avrupa	6	39,1
Asya	5	16,0
Kuzey Amerika	3	37,1

Boksit rezervi bulunmayan ülkelerde zaman zaman Bayer Prosesi ile alumina üretiminin yapılması tehlikesiyle karşılaşılmıştır, örneğin II. Dünya Savaşı yıllarında ortaya çıkarı hammadde darboğazı nedeniyle İsveç ve SSCB'inde sırasıyla andalusit ve düşük içerikli boksitlerden Pedersen Prosesiyle (Ixireçle ergitmeyi takiben su ya da alkali çözeltisinde özütleme) alumina üretimi yoluna gidilmiştir. Aynı yıllarda ABD'inde de benzer uygulamayla (ergitme yerine sinterleme) killerden alumina üretimi konusunda pilot tesis uygulamasına başlanmıştır.

Hammadde fiyatlarının artması yanında dışa bağımlılıktan kaynaklanması mümkün diğer sorunlar alüminyum üretiminde önde gelen ülkeleri yeni hammarde kaynakları bulmaya zorlamıştır. Düşük içerikli boksit kaynakları bulunan ülkeler sorunu modifiye edilmiş Bayer Prosesi uygulamaları (kırmızı fçamur artıklarının alkaliyle sinterlendikten sonra alüminyum içeriklerinin kazanılması gibi) ile çözülme yoluna giderken, boksit kaynağı bulunma-

yan ülkeler çalışmalarını boksit dışı kaynaklara yöneltmişlerdir. ABD, SSCB, Kanada, Norveç, Fransa gibi ülkelerde uzun yıllardır devam eden çalışmaların bir kısmından olumlu sonuçlar alınmış olup, bazı ülkelerde yeni proses uygulamalarına başlanmış, bazılarında da her an üretime geçebilmek amacıyla gerekli hazırlıklar tamamlanmıştır.

Yapılan çalışmalarda boksit dışı kaynak olarak killeri (kaolin, andalusit), şeyller (kömür içerikli, bitümlü, uranyum içerikli), feldspatlar (anortit), alunitler, nefelin siyenit ile kömür ve pulverize yakıt artıkları üzerinde durulmuştur. Söz konusu hammaddelerin özelliklerine bağlı olarak başlıca: (1) asit özütlemesi (sülfürik asit, sülfüroz asidi, hidroklorik asit veya bu asitlerden bazılarının karışımı), (2) kireç ya da soda-kireç karışımıyla sinterlemeyi takiben su veya alkali çözeltisiyle özütleme ve (3) indirgen ortamda klorlama yöntemlerinden birisi yeğlenmektedir. Şimdiye dek denenen yöntemlerin pek çoğunun ekonomik açıdan Bayer Prosesi ile rekabet edemeyeceği anlaşılmıştır. Ancak, uzun yıllar sürdürülen çalışmalar sonunda Bureau of Mines (ABD) ile Aluminum Pechiney (Fransa) tarafından geliştirilen ve benzer yanları bulunan iki ayrı prosesten olumlu sonuçlar alınmıştır.

Bu makalede, Bureau of Mines tarafından geliştirilen "Killlerden Hidroklorik Asit Prosesiyle Alumina Eldesi" ile Aluminum Pechiney tarafından geliştirilen ve hammadde olarak kil veya kömür içerikli şeyi kullanılan "H⁺ Prosesi" konularında bilgi verilecektir.

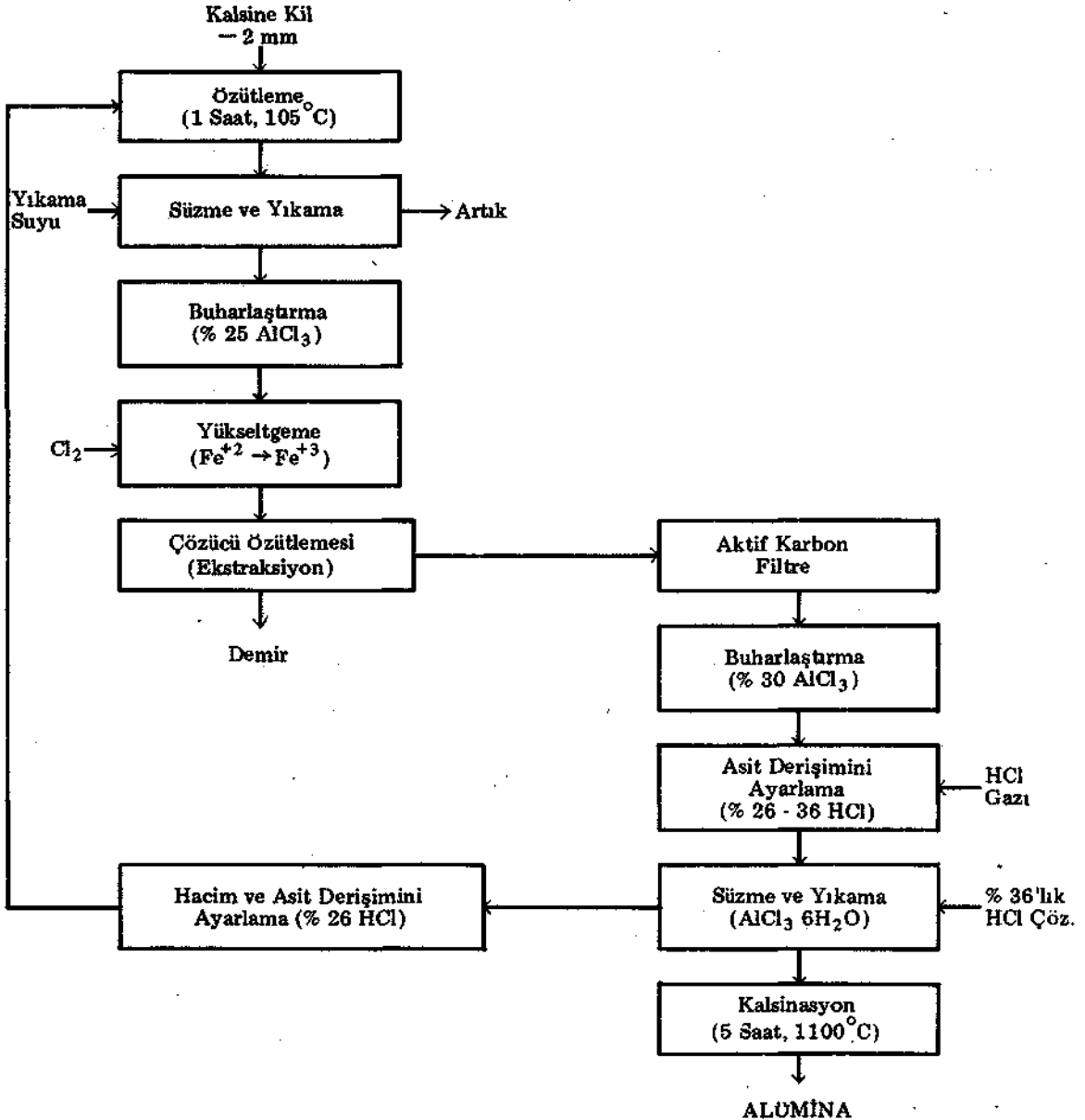
2. KİLLERDEN HİDROKLORİK ASİT PROSESİYLE ALÜMİNA ELDESİ

ABD'inde killerden alumina eldesi konusundaki çalışmalara II. Dünya Savaşı yıllarında başlanmıştır. Bu konuda, çeşitli asit özütlemesi ve alkali sinterleme yöntemleri denenmiş, ancak ekonomik olmayışları nedeniyle endüstriyel uygulamalara geçilememiştir. Son yıllarda, killerin hidroklorik asitle özütlenmesi üzerinde önemle durulmuş ve konu ile ilgili olarak pek çok çalışma yapılmıştır (Poppleton ve Sawyer, 1977; Brown ve diğ., 1979; Gökçen, 1980; Eisele, 1980; Maysilles ve diğ., 1981; Shanks ve diğ., 1981; Eisele ve diğ., 1983). Laboratuvar ve küçük pilot tesis uygulaması şeklinde yapılan bu çalışmalardan 25 ton/gün kapasiteli bir pilot tesis tasarımı için gerekli bilgiler toplanmaktadır.

2.1. Yöntem

750 C de kalsine edilen kil (kaolin) agjomeratları, tane büyüklüğü - 2 mm'ye indirildikten sonra % 26'lık hidroklorik asit çözeltisinde özütlenmektedir. Çözünmeyen kısım süzülerek ayrılmakta ve çözeltide bulunması mümkün Fe^{+2} iyonları klor gazı ile Fe^{+3} 'e yükseltgenerek organik çözücülerle özütlenabilir (ekstrakte edilebilir) duruma dönüştürülmektedir. Hacimce %3 Alamine 336 (tersiyer amîn), % 10 decyl alkol ve % 75 kerosen karışımıyla özütlenen demir, organik fazdan 0.1 N hid-

roklorik asit çözeltisiyle yıkanarak kazanılmaktadır. Demirin ayrılmasıyla saf salklardan büyük ölçüde artılmış olan alüminyum çözeltisi buharlaştırılarak derişimi % 30 $AlCl_3$ 'e yükseltilmektedir. Sonra, çözelti HCl gazı ile doyurularak asit derişimi artırılmakta (% 26-36 HCl) ve alüminyum, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ şeklinde kristallendirilmektedir. Elde edilen kristaller % 36'lık hidroklorik asit çözeltisiyle yıkandıktan sonra 1100°C'de kalsine edilerek alüminaya dönüştürülmektedir. Bu prosesle ilgili akım şeması Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil-1 – Killerden Hidroklorik Asit Prosesiyle Alümina Üretimi Akım Şeması

Sırasıyla 1, 5, 10, 15 ve 20 çevrim sonunda, derişim HCl gazı gönderilerek % 26 ve % 36 HCl'e ayarlanan çözeltilerden çöktürüldükten sonra alüminaya kalsine edilen numunelerin içerdikleri saf-sızlıklar, Bayer Prosesi ürünü ile kıyaslamalı olarak, Çizelge 2'de verilmiştir.

killeri gibi alüminyum silikat içeren hammaddelerden yararlanılabilmektedir. Prosesin en ilginç yanlarından birisi kömür içerikli hammaddeler kullanıldığında proses için gereken enerjinin tümünün ya da büyük bir kısmının kömürün yakılması yoluyla sağlanabilmesidir. Bu tür hammaddelerin, kö-

Çizelge 2 - Hidroklorik Asit Prosesinde Elde Edilen Alüminanın İ&snıyasal Bileşimi(*)

ÇEVİRİM	%									
	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	NiO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CuO	SiO ₂
1, % 36 HCl	0,007	0,023	0,003	0,010	0,014	0,001	0,001	0,02	0,012	< 0,002
1, % 26 HCl	0,004	0,008	0,001	0,006	0,007	0,001	0,001	0,004	0,009	< 0,002
5, % 36 HCl	0,009	0,042	0,004	0,023	0,035	0,003	0,003	0,03	0,012	0,04
5, % 26 HCl	0,003	0,011	0,002	0,027	0,030	0,001	0,002	0,01	0,008	< 0,002
10, % 36 HCl	0,003	0,042	0,003	0,053	0,037	0,003	0,001	0,02	0,012	0,01
10, % 26 HCl	0,003	0,014	0,002	0,038	0,025	0,002	0,001	0,02	0,006	0,11
15, % 36 HCl	0,004	0,032	0,004	0,080	0,064	0,005	0,002	0,03	0,014	0,08
20, % 36 HCl	0,004	0,024	0,005	0,066	0,047	0,005	0,001	0,03	0,013	0,004
Bayer Prosesi	0,02	0,003	0,016	0,003	< 0,005	< 0,005	0,004	-	0,012	0,004
Ürünleri	0,03	0,005	0,06	0,002	0,001	0,005	0,005	0,002	0,01	0,025

(*) Tüm çevrimler sonunda elde edilen alümina < % 0,003 ZnO, < % 0,001 V₂O₅, < % 0,002 MnO₂, < % 0,03 Na₂O, < % 0,009 SO₄, < % 0,02 Cl içermektedir.

3. H⁺ PROSESİ

H⁺ Prosesi ile ilgili olarak Aluminum Pechiney tarafından 1964 yılında laboratuvar çalışmalarına başlanmış ve 1968 yılında yarı pilot tesis uygulamasına geçilmiştir. 1971 yılında pilot tesis tamamlanmış ve çeşitli hammaddelerle 200 kg Al₂O₃/gün kapasitede çalışmalar sürdürülmüştür. 1975 yılında AluminurffPechtney - Alcan International Ltd (Kanada) işbirliğiyle daha büyük kapasiteli bir tesis kurulması kararlaştırılmış ve 1976'dan itibaren l'Estaque (Marseilles) tesislerinde günde 15 ton alümina üretimi gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 20 yıldır-süregelen bu çalışmalarda (Cohen ve Mercier, 1976; Marchessaux ve diğ., 1976; Michelet, 1981) hammadde olarak kil ve kömür içerikli şeyller kullanılmıştır. Çok sayıda patent de alınan bu çalışmaların ışığında gelecekte daha büyük çapta üretime geçmek amacıyla tüm hazırlıklar tamamlanmıştır.

3.1. Hammaddeler

H⁺ Prosesinde kömür işletme ve kömür yıkama tesisi (lavvar) artıkları, düşük kaliteli kömürler ve

mür içeriklerine bağlı olarak, ısı değerlerinin ülkeden ülkeye hatta ocaktan ocağa farklılık göstereceği açıktır. H⁺ Prosesinde gereken enerjinin sağlanması için kullanılan hammaddenin kömür içeriğinin ısı değerinin 1.000-2.500 cal/g arasında olması gerekmektedir. Bu konuda bir fikir vermesi için Çizelge 3'de çeşitli ülkelerdeki kömür artıkları için belirlenmiş ortalama ısı değerleri verilmiştir.

Kömür fraksiyonu ayrılan şeyller, illit ve kaolin gibi kil mineralleri ile kuvars, pirit, hematit, kalsit, dolomit ve apatit gibi saf-sızlıklar içermektedirler. Şeyllerdeki alümina miktarı % 20-30 arasında değişmektedir. Prosesin başarıyla uygulanabilmesi için Al₂O₃ miktarının %20'den az, Fe₂O₃ miktarının da % 9'dan fazla olmaması gerekmektedir. Tipik bir şeyli kimyasâl bileşimi Çizelge 4'de verilmiştir.

Sözü edilen proses, killere de başarıyla uygulanabilmektedir. Bu amaçla, kimyasal bileşimi Çizelge 5'de verilen, Georgia Killeri (kaolin) ile yapılan denemelerden olumlu sonuç alınmıştır.

Çizelge 3 - Çeşitli Ülkelerdeki Kömür Artıklarının Ortalama Isı Değerleri

Ülke	ABD	İngiltere	B.Almanya	Fransa	Belçika
Isı Değeri cal/g	1000-3000	800-2000	800-2000	500-900	400-700

Çizelge 4 - Tipik Bir Kömür İçerikli Şeylin Kimyasal Bileşimi

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O _s
Kalsine Bazda (%)	24	58	8	1	4	0,6	1,5	0,5	0,1

Çizelge 5 - Georgia Kömürünün Kimyasal Bileşimi

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	H ₂ O	Diğerleri
Yaş Bazda (%)	29,3	35,8	0,75	1,5	31,3	1,35
Kuru Bazda (%)	35,6	44,8	0,95	1,9	14,1	2,65

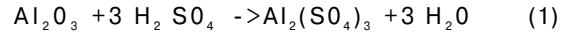
3.2. Hammaddelerin Hazırlanması

Şeylin kömür içeriği özütleme sırasında sülfürik asidin SO₂'ye indirgenmesine ve köpük oluşmasına neden olmaktadır. Bu sakıncaların giderilmesinin bir yolu kömürün yakılarak uzaklaştırılmasıdır. Ancak, yakma işlemi 900°C veya daha yüksek sıcaklıklarda yapıldığında kil minerallerinde bazı değişimler olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda kaolin, müllite dönüşmekte ve asit özütlemesi yoluyla alüminayı kazanmak olanaksızlaşmaktadır, örneğin, kil minerallerindeki bu dönüşmeden ötürü termik santral artığı küllerdeki (fly ash) alüminanın asit özütlemesi yoluyla yalnızca % 6'sı kazanabilmektedir.

H* Prosesinde şeyller 800-850°C dolayındaki sıcaklıklarda kavru olarak kömür içerikleri uzaklaştırılmakta ve proses için gereken enerji de bu yolla sağlanmaktadır. Zaten, son yıllarda karşılaşılan enerji darboğazı düşük kaliteli kömürlerden enerji eldesine eğilmesine neden olmuş ve düşük sıcaklıklarda yakma konusunda yeni teknikler geliştirilmiştir. H* Prosesinde hammadde olarak kil kullanıldığında herhangi bir kavurma işlemi gerekmemekte, hammaddenin hazırlanması amacıyla yalnızca kırma ve öğütme işlemleri uygulanmaktadır.

3.3. Yöntem

Hammadde; yaklaşık % 50'lik sülfürik asit çözeltisinde, 130° dolayında ve atmosferik basınç koşullarında özütlenerek alüminyum içeriği alüminyum sülfat halinde çözültüye alınmaktadır. Silika

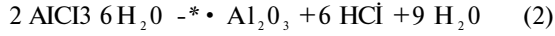


ve çözünmeyen sülfatlar halindeki diğer safsızlıklar (sodyum sülfat dışında) süzülerek ayrılmaktadır.

Katı halde ayrılan safsızlıklar, yıkama-çözme-çöktürme gibi çeşitli işlemlerden geçirilerek silika, potasyum sülfat ve metal oksitler (Fe₂O₃ + MgO + TiO₂) halinde değerlendirilmektedir. Sülfatların metal oksitlere dönüştürülmesi sırasında oluşan SO₂'den ise özütleme devresinde kullanılmak üzere sülfürik asit elde edilmektedir.

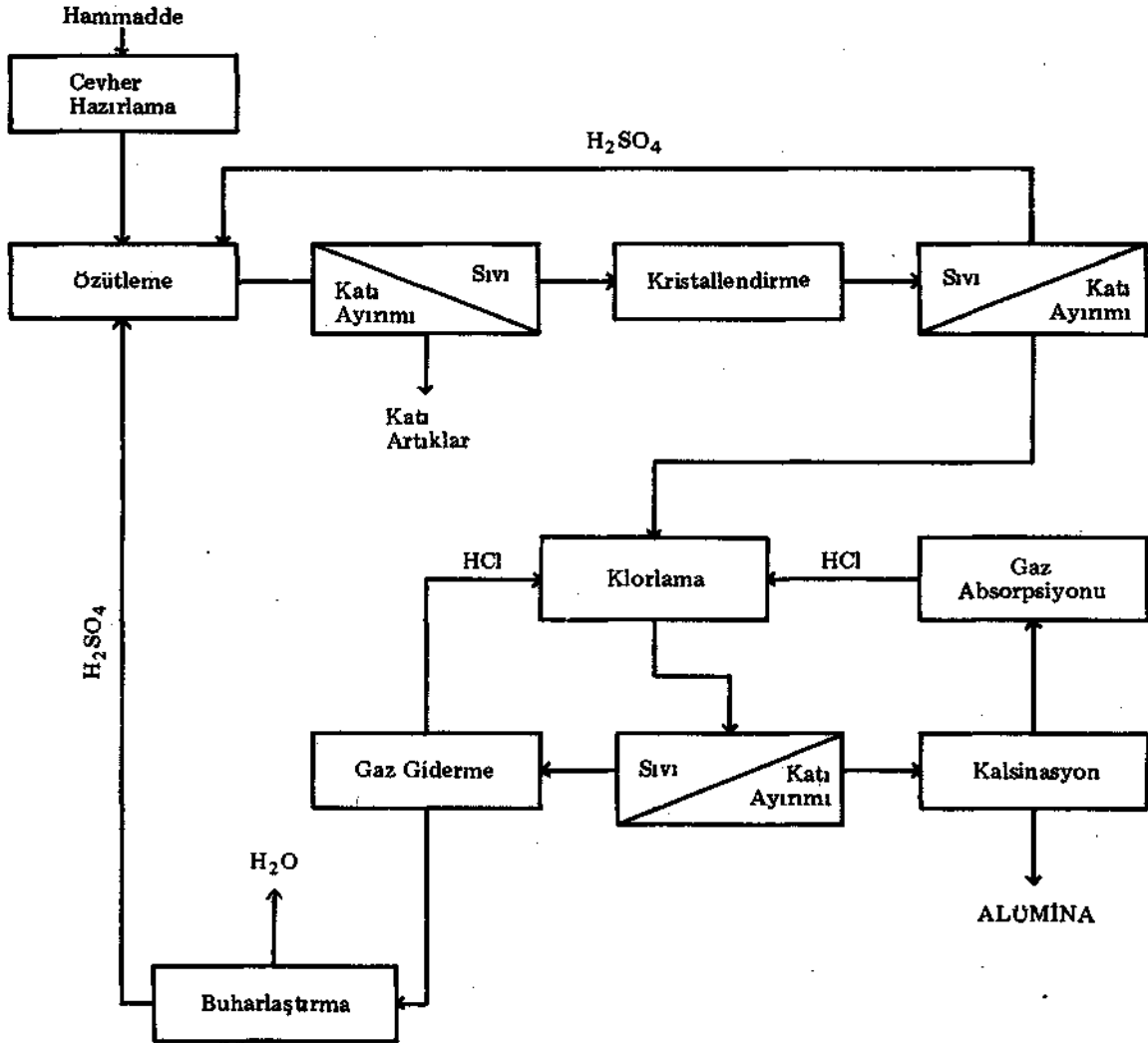
Safsızlıklardan arındırılan ana çözeltideki alüminyum, çözeltinin asit derişimi kontrol edilerek ve kademeli olarak soğutularak (80-40°C), alüminyum sülfat halinde çöktürülmektedir. Alüminyum sülfat kristalleri döner vakum filtrelerden süzülerek ayrıldıktan sonra, süzüntü tekrar kullanılmak üzere özütleme devresine geri gönderilmektedir.

Elde edilen alüminyum sülfat, elektrolizde kullanılacak kalitede alümina üretimi için yeterli safılıkta olmadığından, klorüre dönüştürülmektedir. Bu amaçla, alüminyum sülfat kristalleri hidroklorik asit çözeltisinde çözünmekte veya süspansiyon haline getirilmekte ve çözelti HCl gazı ile doyurulmaktadır. Bu işlem sonunda çözeltideki alüminyum, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ halinde çökelirken, diğer tüm safsızlıklar çözeltide kalmaktadır. Süzülerek ayrılan $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ kristalleri pirohidroliz ($200-250^\circ C$) ve kalsinasyon ($700-1200^\circ C$) yoluyla alüminaya dönüştürülmektedir.



Prosesin uygulanması sırasında diğer safsızlıklarla birlikte ayrılmayan sodyum, alüminyum klorür çözeltisi soğutularak ve çözeltiye HCl gazı gönderilerek sodyum klorür halinde ayrılmaktadır. Ayrıca, alüminyum klorürün çöktürülmesinden sonra elde edilen süzütüden de HCl gazı, seyrettik hidroklorik asit çözeltisi elde edilerek özütleme devresinde tekrar kullanılmaktadır.

H^+ Prosesinin akım şeması Şekil 2'de ve elde edilen alüminanın içerdiği safsızlıklar da Bayer Prosesi ürünü ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 6'da verilmiştir.



Şekil2- H^+ Prosesi Akım Şeması

Çizelge 6 — H⁺ Prosesinde Elde Edilen Alüminanm Kimyasal Bileşimi

	ppm						
	Na ₂ O	CaO	Si	Fe	Ti	Zn	V
«+ Prosesi Ürünü	< 100	150-200	60	50	20-25	< 5	< 5
Bayer Prosesi ürünü	^ ^	300-500	60-100	100-250	15-25	30-100	5-10

4. SONUÇ

Bureau of Mines tarafından yürütülen, killerden hidroklorik asit prosesiyle alümina üretimi konusundaki çalışmalarda henüz endüstriyel uygulamaya geçme aşamasına gelinebilmiştir. Laboratuvar araştırmaları sonuçlarına göre killerdeki alüminanm ortalama % 95'i hidroklorik asitle çözeltiye alınmakta ve çözeltideki alüminyum klorürün de yaklaşık %92'si kristallendirilebilmektedir. Bayer Prosesi ürünü alümina ile kıyaslandığında, hidroklorik asit prosesinde elde edilen alüminanm potasyum, magnezyum, fosfor ve krom içerikleri bakımından yeterli saflıkta olmadığı anlaşılmıştır. Başka bir deyişle, prosesin kristallendirme aşamasında istenilen saflıkta ürün elde edilememektedir. Bu sorunun, yeni bir aşılama (seeding) tekniği ya da prosesin akım şemasına yeni bir kristallendirme adımı eklenmesiyle çözümlenebileceği düşünülmektedir.

Küçük çapta üretim deneyiminden de geçen H⁺ Prosesinden ekonomik açıdan olumlu sonuç alınmıştır. Bu konuda bir fikir vermesi bakımından Çizelge 7'de çeşitli alümina üretimi prosesleri için gerekli olan enerji değerleri verilmiştir. Bu çizelgede verilen toplam enerji değerleri, hammadde temininden alümina eldesine kadar geçen süreç içinde gerekli olan tüm enerji miktarını yansıtmaktadır. Bu değere kömür içerikli şeyllerdeki artık enerji miktarı dahil değildir. H⁺ Prosesinde yalnızca alüminanm kalsinasyonu aşamasında temiz yakıt (fuel oil veya gaz) kullanılmaktadır. Çizelgeden de anlaşılacağı gibi yüksek kömür içerikli şeyller proses için gerekenden daha fazla enerji içermektedirler. Hammadde olarak yüksek kömür içerikli şeyller kullanıldığında, fazla enerjinin satılması yoluna gidilebileceği önerilmektedir.

Dünya kömür işletme ve kömür yıkama tesisi artıkları birikiminin yılda 700 milyon - 1 milyar

Çizelge 7 — Çeşitli Alümina Üretimi Prosesleri İçin Gerekli Olan Toplam Enerji Değerleri

Proses	Hammadde	Toplam Enerji (kWh/t Al ₂ O ₃)
Bayer Prosesi	Boksit	6200-7700
H ⁺ Prosesi	Düşük Kömür İçerikli Şeyi (2,5 MJ/kg)	9000-10000
	Orta Kömür İçerikli Şeyi (7,5 MJ/kg)	4500-5500
	Yüksek Kömür İçerikli Şeyi (> 10 MJ/kg)	1000-2000
	Kaolin	11500-12500
Nitrik Asit Prosesi	Kaolin	13500-14500
Hidrolik Asit Prosesi	Kaolin	14000-15000
Sülfüroz Asidi Prosesi	Kaolin	12000-13000

ton dolayında olduğu sanılmaktadır. Bu artıklardan ise yılda 130-180 milyon ton arasında alümina elde edilebileceği hesaplanmıştır. Hesaplanan bu miktar, günümüz alümina tüketiminin 3-5 katı daha fazla bir değerdir. Kömür madenciliği gelişme hızının alümina üretimi hızından daha fazla olacağı göz önüne alınırsa, gelecekte, alümina gereksiniminin H⁺ Prosesi kullanılarak bu artıklardan rahatlıkla sağlanabileceği açıktır.

KAYNAKLAR

1. BROWN, R.R., DAUT G.E., MRAZEK, R.V., GÖKÇEN, N.A., Solubility and Activity of Aluminum Chloride in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions. BuMines RI 8379, 1979, 17 pages.
2. COHEN, J., MERCIER, H., Recovery of Alumina from Non-Bauxite Aluminum Bearing Raw Materials. Light Metals (AIME), 1976, 2, p. 3-18
3. EISELE, J.A., Producing Alumina from Clay by the Hydrochloric Acid Process- A bench Scale Study. BuMines RI 8476, 1980, 21 pages
4. EISELE, J.A., BAUER, D.J., SHANKS, D.E., Bench Scale Studies to Recover Alumina from Clay by a Hydrochloric Acid Process. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1983, 22, p. 105-110
5. GOKCEN, N.A., Partial Pressures of Gaseous HCl and H₂O Over Aqueous Solutions of HCl, AlCl₃, and FeCl₃. BuMines RI 8456, 1980, 18 pages
6. MARCHESSAUX, P., LUDOLF, P., LOTHAR, R., Thermal Decomposition of Aluminum Hexahydrate Chloride (AlCl₃ · 6H₂O) for Alumina Production. Light Met. (N.Y.), 1979, p. 189-204
7. MAYSILLES, J.H., TRAUT, D.E., SAWYER D.L., Aluminum Chloride Hexahydrate Crystallization by HCl Sparging-Alumina Recovery by the Clay/Hydrochloric Acid Process. BuMines RI 8590, 1981, 20 pages
8. MICHELET, J.M., The 'I⁺ Process for Alumina from Shales. IMM, Extraction Metallurgy'81, London, 1981, p. 372-378
9. POPPLETON, H.O., SAWYER, D.L., Hydrochloric Acid Leaching of Calcined Kaolin to Produce Alumina, Light Met., 1977, 2, p. 103-114
10. SHANKS, D.E., EISELE, J.A., BAUER, D.J., Hydrogen Chloride Sparging Crystallization of Aluminum Chloride Hexahydrate, BuMines RI 8593, 1981, 15 pages