

ALÜMİNYUMOKSİT ELDE ETME METODLARI

ÖN BİLGİLER

Sami ÖZDEMİR *)

ÖZET :

İlk metalik alüminyum 1825 yılında elde edilmiştir. Modern alüminyum endüstrisinin doğuşu ise 1886 yılında başlar.

Alüminyum izabesi esas itibarıyla 2 safhada olur :

1. Alüminyum cevherlerinden alüminyumoksitin elde edilmesi.
2. Alüminyumoksitten metalik alüminyumun elde edilmesi.

Alüminyumun en önemli cevheri boksittir. Boksit mineralleri üçe ayrılır.

1. Hidrargi'ilit (Gipsit) : $y - Al(OH)_3$,
2. Böhmüt : $Y - Al^{IV} - OH$
3. Diyasporit : $<x - AlO_3 \cdot OH$

Boksit mineralleri alüminyumdan başka Demir, Silis, Titan, Berilyum, Kalsiyum, Krom, Fluor, Galyum, Magnezyum, Mangan, Vanadyum, Çinko, Nikel, Bakır, Fosfor, Arsenik, Kükürt, Potasyum ve organik bileşikler ihtiva ederler. Çeşitli metodlarla bu yabancı maddelerin bir kısmı atılır, bir kısmı da yan ürün olarak iştilsal edilir.

Giriş :

Alüminyum tabiatında metalik halde bulunmaz. Fakat muhtelif bileşikler içinde bulunduğu formda alüminyum, yer kabuğunun % 8 gibi mühim bir kısmını teşkil eder ve yer kabuğunun % 50 sini teşkil eden oksijen, % 26,5 ünü teşkil eden silisyumdan sonra üçüncü sırayı alır. Bu şekilde alüminyum metaller içinde yer kabuğunda en kuvvetle temsil edilendir. Onu % 5 le demir, % 2 ile magnezyum, % 0,01 le bakır, % 0,004 le çinko ve kalay takip ederler.

İlk metalik alüminyum 1825 yılında Danimarkalı fizikçi Hans Christian Oersted tarafından susuz alüminyum kloridle potasyum amalgam reaksiyonu neticesi kimyevi yolla elde edilmiştir. Modern alüminyum endüstrisinin doğuşu ise 1886 yılında Pransada Paul T. Heroult ve Amerikada Charles Martin Hall'm bir birinden habersiz olarak alüminyum oksit (Al_2O_3)'in kriyolit (Na_3AlF_6) içinde elektrolitik olarak eritilmesi esasına dayanan usulle metalik alüminyum elde etmeleri ile başlamıştır.

Bir zamanlar altından daha kıymetli olan ve 142 senelik kısa bir tarihçe içinde Almanların «Das Aluminium hat die Welt erobert» (Alüminyum dünyayı zaptetti) dedikleri gibi bu gün demir kadar aranan bir ihtiyaç maddesi haline geliveren bu sihirli metal nedir?

*) Maden Yük. Müh.
M.T.A. Enstitüsü, Ankara.

Çok komplike ve zor olan alüminyum elde edilmesi esas itibarıyla iki kısımda mütalâ edilir :

- 1) Alüminyum cevherlerinden alüminyumoksitin elde edilmesi.
- 2) Alüminyumoksitten metalik alüminyumun elde edilmesi.

Bugün için son derece mühim ve istikbalde de daha büyük inkişaf gösterecek olan alüminyumun tanıtmak üzere, bu yazımızda, alüminyum cevherlerinden alüminyumoksitin elde edilmesi metodlarını inceliyeceğimiz gelecek yazılarımızı daha iyi anlayabilmek maksadıyla bazı ön bilgilerden bahsedeceğiz.

Alüminyum cevherleri :

Bugün için alüminyumun endüstriyel en önemli cevheri boksittir. Boksit ismi ilk defa 1821 yılında M. Pierre Berthier tarafından Fransada Les Baux köyünde bulunan ve bileşimi $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ olarak kabul edilen bir minerale bu köyün ismine izafeten verilmiştir. (Bauxite). Bu yazı serimizde esas itibarıyla boksitten alüminyumoksit elde etme metodları geniş olarak anlatılacak, teknikte daha az entresan olan diğer alüminyum cevherleri ile bunlardan alüminyumoksit elde etme metodlarına da yazı serimizin sonlarında kısaca temas edilecektir. Bu mineraller ise şunlardır : Nefelin $Na_4Al_3Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$, Lössit $K_2Al_2Si_2O_8$, labradorit (anortit $Ca_2Al_2Si_2O_8$ ve albit $Na_2Al_2Si_2O_8$ karışımı), Andaluzit Al_2SiO_5 , Kriyolit Na_3AlF_6 , Alunit $K_2Al_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$,

Montmorillonit $Al_2(OH)_2Si_4O_{10} \cdot nH_2O$,
Kaolinit $Al_2(OH)_4Si_2O_7$ v.s.

Boksit mineralleri :

Kimyevi bileşim ve fiziksel özelliklerine göre üçe ayrılır :

1. Hidrargilit (jipsit) : $\gamma - Al(OH)_3$
Büyük çapta tropikal laterit ve Akdeniz bölgesi boksitlerinde bulunur.

2. Böhmit : $\gamma - AlO(OH)$. Güney Avrupa boksitlerinde.

3. Diyasporit : $\alpha - AlO(OH)$. Urallerde, Yunanistanda, Türkiyede.

Alüminyum minerali olarak endüstriyel bir kıymeti haiz olmayan Korendonu da

$cc(Al_2O_3)$ mineralojik olarak boksit grubu mineraller içinde saymak mümkündür. Korendon daha ziyade Burma, Seylan ve Türkiyede bulunur.

Bu üç boksit minerali içinde en ekonomik olanı hidrargilit (jipsit), daha sonra böhmit ve en az ekonomik olanı da diyasporittir.

Dünya görünür boksit rezervi 6 milyar tonun üzerindedir.

1961 yılı boksit istihali ise 30 milyon tondur.

1961 istatistiklerine göre mühim boksit yatakları Tablo: 1 de gösterilmiştir.

Tablo : 1
Dünya Boksit Rezervleri [1. S.5]

Memleket	Rezerv (Mil.Ton)	İ z a h a t
Fransa	250	Kısmen yüksek SiO_2 li
Yunanistan	40	Kısmen yüksek diyasporitli
Yugoslavya	üzerinde 100	Umumiyetle böhmitli
Macaristan	üzerinde 250	Kısmen yüksek SiO_2 li
Rusya	üzerinde 50	Kat'î bilgi yok.
Avrupa yekûn	üzerinde 700	
Brezilya	200	Büyük işletmeler henüz yok
Güyan	üzerinde 200	İyi kalite trihidrooksitli boksit
Jamaika	400	böhmitli trihidrooksit
A B D	20-30	İyi kalite, kısmen yüksek SiO_2 li
Amerika yekûn	üzerinde 800	
Altın sahili	üzerinde 300	Trihidrooksit
Gine	takriben 4000	Trihidrooksitli, bazan düşük Al_2O_3
Afrika yekûn	üzerinde 4300	
Hindistan	250	Kısmen yüksek SiO_2
Endonezya	25	İyi kalite trihidrooksit
Asya yekûn	275	
Avustralya	üzerinde 500	% 56 - 58 Al_2O_3 , iyi kalite
Toplam	üzerinde 6000	Bayer metoduna elverişli

Not : Türkiye'de bir alüminyum endüstrisinin kurulmasına kifayet edecek boksit rezervleri tesbit edilmiştir. (Takriben 46 Milyon ton). Rezervlerin artacağı tahmin edilmektedir.

Boksitin bileşikleri ve bunların alüminyumoksit elde etmede tesir dereceleri :

Alüminyumoksit :

İşlenmek üzere gelen boksitlerde kuru madde üzerinden % 50-60 Al_2O_3 arasında de-

ğişir. Bu hale göre boksitlerde alüminyum oranı % 30 civarındadır. Bu bakımdan en zengin alüminyum cevheri olan boksit iyi kalite demir cevherlerine kıyasla gene de zayıf cevherlerden sayılır. Zira 1 molekül alüminyumoksit (Al_2O_3) içinde 54 gr. alüminyum 48

gr. oksijene demiroksit (Fe_2O_3) içinde ise 56 gr. demir 24 gr. oksijene bağlıdır. Hafif metallerde özellikle alüminyumda bunların oksijene hem sıkı hem de ağırlık bakımından daha fazla oksijene bağlı olmaları ağır metallerle göre dezavantajlı olduklarını gösterirler. Daha bu sebepten bile alüminyumda oksidin metale redükte edilmesi demirinkinden pahalıdır.

Diğer bileşiklerden su, (hidrooksit gruplarda kristal sistemine bağlı olarak) demiroksit ve demirhidroksit, silisyum, titan, bütün boksit türlerinde mühim miktarlarda bulunur. Diğer tali elemanlar ise toplam olarak % 1

den daha az, çok defa ancak eser haldedirler. Meselâ: Berilyum, Kalsiyum, Krom, Fluor, Galyum, Magnezyum, Mangan, Vanadyum, Çinko, başkaca Seryum, Bakır ve Nikel, nihayet Arsenik, Fosfor, Kükürt ve organik artıklar.

Daha evvelde kısaca bahsedildiği üzere alüminyum, boksit içinde bağlı olarak 3 mineral formunda bulunur. Bu üç; mineralin ve boksit içinde nadiren bulunan korendonun en mühim özellikleri Tablo: 2 de gösterilmiştir. Bu üç alüminyum hidrokütten en kolay ve ucuz işleneni hidrargillit (jipsit), en zor ve pahalı işleneni ise diyasporittir.

Tablo : 2
Alüminyum minerallerinin fiziksel özellikleri [2. S.10]

Mineral	Kristal Sistemi	özümlü Ağırlık	Sertlik (Mohs'a göre)
Hidrargillit (jipsit) v-Al (OH),	Monoklinik	2,42	3 — 3,5
Böhmit Y - AlO . OH	Rombik	3,01	3,5 — 4
Diyasporit a - AlO . OH	Rombik	3,44	6,5 — 7
Korendon a - Al ₂ O ₃	Trigonal	3,98	

Hidrotermal şartlarda trihidrooksitten, oksit hidrokside kolayca geçiş olur. 150 °C nin üzerinde otoklavlarda böhmit birkaç saat içinde hemen ayrılır. Yeni araştırmalara göre diyasporit ise ancak kritik bir safhada ayrılır. Hidrargillit natronlaue (natriyum çözeltisi) içinde kolayca erir. Böhmit ve diyasporit ise

büyük lauge konsantrasyonlarına ve yüksek temperature ihtiyaç gösterir. Aşağıda Tablo 3 te % 3 den aşağı SiO₂ ihtiva eden muhtelif boksitlerin çözeltme neticeleri gösterilmiştir. Bu çözeltme deneyleri laboratuvarlarda teknik Bayer - Metodu şartlarına tabi olarak yapılmıştır.

Tablo : 3
Muhtelif boksitlerin çözeltme neticeleri [1. S.8]

	Hidrargillit	Böhmit	Diyasporit
Laue konsantrasyonu gr. Na ₂ O/lit.	90 — 100	300	300
Otoklav Temperaturü	180°C	180°C	180°C
Randıman, Umum Al ₂ O ₃ üzerinden	% 98	% 90	% 10

Görüldüğü üzere boksitlerin çözeltme dereceleri Bayer metodunda kuvvetle mineral çeşidine bağlıdır. Diyasporit boksitleri iyi bir çözeltme için tabloda gösterildiğinden daha fazla lauge konsantrasyonlarına ve otoklav temperatürlerine ihtiyaç gösterirler. Diyasporitler bu üç mineral içinde en fazla enerjiye ihtiyacı olan mineral olduklarından çözmek için daha özel şartlar isterler. Diyasporite bu enerji çözeltme ameliyesinden önce teknik yolla da verilebilir. Diyasporit boksitleri 450 - 500°C de ısıtıldığında dipasporit zerreleri su vermek yoluyla Al_2O_3 e dönüşüme bağlarlar. Sinter metodunda ise mineral şekli mühim rol oynamaz.

Demir bileşikleri : Boksitlerin Al_2O_3 den sonra en mühim bileşimidir. Akdeniz bölgesi boksitlerinde Fe_2O_3 oranı kuru boksit üzerinden ekseriya % 15-23 arasındadır. Tabii müstensalar da vardır. Bazı Fransız boksitleri çok az demir ihtiva ederler ve «beyaz boksit» diye isimlendirilirler. Fakat bunlar da yüksek derecede SiO_2 ihtiva ederler. Bu tip boksitler düşük demir yüzdelerinden dolayı alüminyum-sülfat istihsalinde kullanılırlar. Böyle bir boksitin analizi Tablo: 4 tedir.

Tablo : 4
Beyaz boksit analizi [1. S.8]

Uzunluk	Oran (%)	Uzunluk	Oran (%)
Al_2O_3	% 53,83	Fe-O.	% 2,95
SiO_2	% 24,20	TiO_2	% 4,40

Bazı tropikal boksitlerde, demir miktarı Akdeniz bölgesi boksitlerinden de azdır. Mese-lâ ABD de büyük miktarda kullanılan Guayana - Boksiti ekseriya % 5 ten az Fe_2O_3 ihtiva ederler.

Demir, boksit içinde muhtelif mineraller halinde bulunur. Avrupa boksitlerinde en çok raslanan demir minerali hematit (αFe_2O_3) tir. Götit (γFe_2O_3) ancak genç hidrargillit boksitlerinde bulunur. Böhmite izomorf olan demiroksit - Lepidokrodid - ($\gamma FeO \cdot OH$) nadiren görülür. Manyetit (Fe_3O_4) ise ekseriya yaşlı boksitlerde görülür. Bazan boksit içinde az miktar pirit (FeS_2) e de raslanır.

Silisyum :

Silisin boksitler içinde serbest kuvars halinde bulunması nadir olmakla beraber bazı tropikal boksitlerde raslanır. Bu serbest kuvarsın halihazır çözeltme metodlarında pratik

olarak erimesi imkânsız olduğundan kırmızı şlam içinde kalır. Silis genel olarak alüminyumoksitde bağlıdır. Ve Kaolinit $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ veya $Al_4(OH)_8 Si_4 O_{10}$ formunda bulunur.

Macar boksitlerinde bazan halloysit've montmorillonite de raslanır. Bazı Yunan ve Macar boksitlerinde ise süsin taşıyıcısı olarak Klorite raslanmıştır.

Bayer ve Sinter metodlarıyla boksitin çözeltmesinde Kaolinit erimiyen Natriyum - alüminyum sülfat yani hidrooksit sodalı t ($3 Na_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 2 NaOH$) haline döner, ilk zamanlarda ancak % 3 SiO_2 ye kadar olan boksitler işlenebiliyor ve bundan daha fazla SiO_2 ihtiva eden boksitler değerlendirilemiyordu. Zamanla % 3 SiO_2 ihtiva eden boksitler tükendiği veya azaldığı için İkinci Cihan Harbinden önceki yıllarda % 5 SiO_2 ye kadar olan boksitler işlenmeye başlandı. Harp yıllarında ise bu değer % 7,5 ğa kadar yükseldi. Yüksek silis sebebiyle yalnız alkali ve alüminyumoksit kaybı ile kalınmayıp aynı zamanda oksit fabrikalarının kapasiteleri de düşüyordu.

Titan bileşikleri :

Boksit içinde titan ekseriya Anatas halinde bulunur. Titanoksitde aşağı yukarı bütün boksitlerde raslanır. Avrupa boksitlerinde TiO_2 hemen her zaman % 2-4 arasındadır. Akdeniz boksitlerinde ise takriben % 3 civarındadır. Tropikal laterit boksitlerinde ise bu değer % 10 a ve daha yüksek değerlere çıkar. Rutil nadiren gözükür. Arkansas boksitlerinde ise Brookit'e raslanmıştır. Genç laterit boksitlerinde ise ilmenit ($FeTiO_3$) bulunmaktadır.

Diğer boksit elemanları toplam olarak nadiren % 1 in üzerindedirler. Bunlar da Tablo: 5 te gösterilmiştir.

Kalker : -Ekseriya $CaCO_3$ halinde bulunur. Umumiyetle Yunan boksitlerinde raslanır. Kalker boksit içinde sekonder olarak meydana gelmiştir.

Berilyum :

Ancak alüminyum elektroliz banyosunda tesbit edilebilir.

Krom :

Ekseriya Avrupa boksitlerinde % 0,1 - 0,3 Cr_2O_3 oranında bulunur. Krom Bayer metodunda ergitilemez. Fakat Sinter metodunda sodanın katalizör tesiriyle 1200°C de ayrılabilir ve alüminat laugesinde Natriyum

Tablo : 5

Muhtelif boksit Analizleri [1. S.14]

Boksit cinsi	Rutubet %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	CaO %	Cr ₂ O ₃ %	V ₂ O ₅ %	Mn ₂ O ₃ %	P ₂ O ₅ %	ZnO %
Yuğoslavya :											
HK	19,9	55,2	2,5	18,4	2,4	1,0	0,08	0,08	0,28	0,07	—
Dalmaçya	20,0	51,0	1,9	22,8	3,0	0,8	0,05	0,03	—	0,3	0,02
Bosna	13,0	60,5	3,4	19,3	2,7	0,7	0,06	0,12	—	0,1	0,02
Vlasenica	11,6	55,6	2,2	27,0	2,8	0,4	0,07	0,05	0,14	0,14	—
Macaristan :											
Gant	14,4	56,9	6,5	18,8	2,6	0,2	0,05	0,11	0,11	0,26	0,04
Halimba	14,0	52,1	7,2	23,6	2,6	—	0,06	0,13	0,13	0,09	—
Yunanistan :											
Eleosis	11,9	50,3	2,0	30,4	2,7	2,3	0,16	0,08	0,09	0,07	0,02
Güney Fransa	12,0	57,4	4,4	23,0	2,7	0,1	0,04	0,08	—	0,2	0,02
Endenozya :											
Bintang	29,2	53,5	4,0	11,8	1,0	—	—	0,02	—	0,2	0,01
Hindistan :											
Koyna	28,8	61,6	1,1	3,0	5,6	0,1	0,11	0,07	0,05	0,15	0,001
Orta Amerika :											
Jamaika	24,6	48,3	2,9	20,7	2,6	0,1	0,21	0,12	0,13	0,31	—
Surinam	31,7	61,6	2,6	2,1	1,7	0,2	0,02	0,02	—	0,04	0,001
Batı Afrika :											
Fria	23,9	45,4	4,0	23,6	2,5	0,2	—	0,03	—	—	—
Kassa	29,4	55,2	3,1	10,1	1,7	0,1	0,01	0,04	0,28	0,05	0,01

Kromat olarak çözeltilmeye geçer. Buharlaştırma tesislerinde çalışan işçilerin sağlığını korumak gayesiyle bu çözeltinin muntazam olarak ayrılması icabeder. Bu da Na₂S vasıtasıyla kromun ana laugeden Cr₂(OH)₃ şeklinde ayrılması metodu ile olur. Bu da Natriyum kromat ve yeşil boya maddesi imalinde kullanılır.

Fluor :

Boksit içinde muhtemelen apatit halinde bulunur. Çözeltme metodunda bütün Fluorun çözeltilmeye gittiği kabul edilirse boksitlerde % 0,01 - 0,02 ye kadar F bulunduğu kabul edilebilir. Boksitlerde meselâ bazı Macar boksitlerinde Fluorun vanadyum tuzlarıyla birlikte uzaklaştırılmasının mümkün olmadığı hallerde buharlaştırma kazanlarında natriyum fluorit halinde sert kabuklar teşekkül eder.

Galyum :

Değişik miktarda bulunur. Galyum bileşikleri ve metalik galyum istihsalinde istifade edilir.

Magnezyum :

Kalsiyumun refakatçisi olarak çok az miktarda bulunur.

Mangan :

% 0,1 den daha az bulunur. Meselâ Fransız boksitlerinde % 0,07, Macar boksitlerinde ise % 0,08 Mn₂O₃ bulunmuştur. Manganın alüminyumoksit elde edilmesinde diğer bileşikler gibi zararlı tesiri yoktur. Bilâkis organik maddelerin otoklavlarda okside olmalarını kolaylaştırır.

Vanadyum:

Boksitler içinde vanadyum bulunmasının da büyük bir ehemmiyeti vardır. Vanadyumun da mutlak surette alüminat laugesinden uzaklaştırılması lâzımdır. Bayer metodunda vanadyumun 1/3 ü, slnter metodunda ise daha büyük bir kısmı lauge içine gider. Vanadyum laugeden natriyum vanadat halinde ayrılır.

Çinko :

Bir kısım boksitler çinkoda ihtiva ederler. Çinko Bayer metodunda alüminyumhidrooksit, dolayısıyla daha sonra da metalik alüminyum içine nüfus eder.

Nikel ve balar :

Eser halde bulunurlar.

Fosfor :

Bayer metodunda kısmen 1/3 ü ile 1/2 si çözeltiye geçer ve lauge buharlaştırılmasından sonraki soğutma safhasında laugeden ayrılır.

Arsenik :

Alüminat laugesinde bazan Fosfor asidinin yanında arsenik asitte teşekkül eder ve bu da vanadyum tuzlarıyla birlikte laugeden atılabilir.

Kükürt ve Potasyum :

Boksit içinde pirit FeS halindedir ve mühim miktarda bulunur. Boksit içinde alunit karışık olduğu hallerde ise, kükürtte alunit halindedir. Bu durumda boksit içinde alunitten dolayı potasyum da var demektir.

Organik artıklar

Miktarı boksit nevine göre değişir. Alüminat laugesinin berrak veya bulamk olmasına göre varlığı anlaşılır. Alüminat laugesinin Ätznatronla ısıtılması neticesi soda içine geçer ve soda ile birlikte uzaklaştırılırlar.

Bütün bu yabancı maddeler çeşitli metodlarla uzaklaştırılmasına rağmen boksitten elde edilen alüminyumoksit (Al₂O₃) ün analizinde Tablo: 6 da gösterilen miktarda yabancı maddeler tesbit edilir.

Tablo : 6
Alüminyumoksit içinde yabancı
madde miktarları [1. S 13]

SiO ₂	0.015 — 0.025	V ₂ O ₃	<0.005
Fe ₂ O ₃	0.010 — 0.025	Cr ₂ O ₃	<0.005
TiO ₂	<0.005	CuO	<0.003
CaO	0.015 — 0.030	P ₂ O ₅	<0.005
ZnO	0.010 — 0.020	Na ₂ O	0.1-0.4
MgO	<0.010	BeO	<0.001
Mn ₂ O ₃	<0.005		

REFERANSLAR

- [1] Ginsberg, H. ve W. Wrigge; Tonerde und Aluminium, 1. Teil Tonerde, Walter, de Gruyter Co. Berlin 1964.
- [2] Ginsberg, H.; Die Metallischen Rohstoffe Bd. 15 Aluminium, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1962.
- [3] Aluminium - Taschenbuch, 12. Auflage Aluminium Verlag GmbH Düsseldorf, 1963.
- [4] Özdemir, S.; İhtisas Notları.