



TÜBİTAK

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

VII. BİLİM KONGRESİ  
MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU  
TEBLİĞLERİ  
(KİMYA SEKSIYONU)

29 - Eylül 3 - Ekim 1980  
Kuşadası - AYDIN

MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU

## FLÜOBORİK ASİT YÖNTEMİ İLE KRİYOLİT ÜRETİMİ

Nilsen Dizdar, Ersan Kalafatoğlu, Raşit Tolun

TÜBİTAK - MAE Kimya Bölümü - GEBZE

### ÖZET

Bu çalışma, Etibank Seydişehir Alüminyum Tesislerinin, önemli bir ithal girdisi olan kriyolitın, yurt içi kaynaklarından üretilebilmesi amacı ile yapılmıştır. Geliştirilen süreçte önce flüorit minerali sulu ortamda borik asit ve sülfürik asit ile reaksiyona sokularak flüoborik asit üretilmekte ve daha sonra sıcak flüoborik asit çözeltisinin hidrate alümina ve sodyum sülfat ile reaksiyonundan kriyolit üretilmektedir. Borik asit, sülfürik asit karışımını içeren kriyolit filtratı sisteme geri gönderilerek flüoritin çözeltiye alınmasında kullanılmaktadır. Diğer bir süreçte ise fluoborik asit, soda veya kostik soda ile reaksiyona sokularak sodyum fluorür üretilmektedir. Bu süreç, ara ürün olarak elde edilen flüoborik asidin flüor içeriğinin fazla olması, hidrojen flüorürün hoş kokusuna sahip olmaması, daha az toksik oluğu, uçuculuğu fazla olmadığından açık kaplarda çalışabilmesi, ham madde olarak silika içeren flüorit cevherlerinin de kullanılabilmesi, yüksek işletme ve bakım giderleri çıkarmaması nedeni ile oldukça basit ve çekici bir yöntemdir.

Bu çalışmada, reaksiyon ortamının sıcaklığı, reaktant konsantrasyonu, reaksiyon süresi gibi süreç değişkenlerinin ekstraksiyon verimine olan etkileri incelenmiştir. Üretilen fluoborik asitten, sodyum fluorür ve kriyolit elde edebilmek üzere yapılan ödeneyler olumlu sonuçlar vermiştir.

### 1. GİRİŞ

Seydişehir - ETİBANK Alüminyum Tesisleri'nin işletmeye alınması ile birlikte ülkemize giren alüminyum üretim teknolojisinin ana maddelerinden biri kriyolittir. Grönland'da bulunan dünyanın tek doğal kriyolit yataklarının tükenmekte olması nedeni ile, gün geçtikçe büyük ölçüde gelişme gösteren alüminyum endüstrisinin gereksinimini karşılamak için, sentetik kriyolit üretimi büyük önem kazanmıştır.

Yurdumuzda belli başlı kriyolit tüketimi ETİBANK Seydişehir Alüminyum Sanayi tarafından yapılmaktadır. Buradan alınan bilgilere göre, yıllık kriyolit tüketimi 1978 - 1983 yılları için 5400 - 6000 ton/yıl civarındadır. Bu miktarın % 75 - 80 kadarı ithal edilmektedir.

Oysa, ülkemiz alüminyum sanayini temsil eden Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nin en önemli sorunları, enerji darboğazı ve yardımcı hammaddelerde dışa bağımlılıktır. Bağımlılıktan kurtulmanın tek yolu, bu maddelerin yerli olarak üretilmesidir. Bu üretim için kendi kaynaklarımıza en fazla dönük olan ve yan ürünlerinden yararlanılabilecek bir prosesin seçimi büyük önem taşımaktadır.

Literatür araştırması sonucunda, kriyolit ve diğer flüorürlü bileşiklerin üretimi için uygulanan proseslerde genellikle hidroflüorik asit kullanıldığı anlaşılmıştır. Flüor kaynağı olarak doğada flüorür oranı en yüksek ve en saf olan flüorit minerali kullanılmaktadır. Bunun yanısıra, dünya flüorit rezervlerinin tükenebileceği düşünülerek, günümüzde flüor bileşikleri üretimi için önemli bir kaynak olarak fosforik asit ve fosfatlı gübre sanayiinin flüor içeren atık gazları gösterilmektedir. Bu proses, gerek yan ürünlerin değerlendirilmesi, gerekse çevre kirliliğinin önlenmesi açısından ilginç görülmektedir.

ETİBANK Seydişehir Alüminyum Sanayii'nde, öncelikle gereksinime duyulan kriyolit ve alüminyum flüorür üretimi için hammadde açısından ülkemizin koşullarına en uygun prosesin, ara basamakta flüoborik asit eldesi üzerinden flüoritten kriyolit üretimi olacağı anlaşılmaktadır. Kalisium flüorürün sulu ortamda borik asit ve sülfürik asit ile reaksiyonu ile flüoborik asit üretimi, bu yol ile kazanılan flüoborik asidin, yüksek flüor değeri içermesi, hidrojen flüorürün nahış kokusuna sahip olmaması, daha az toksik oluşu, uçuculuğu fazla olmadığından açık kaplarda çalışabilmesi, ham madde olarak silika içeren flüorit cevherlerinin kullanılabilmesi, yüksek işletme ve bakım giderleri çıkarmaması nedeni ile, oldukça basit ve çekici bir metoddur. Flüoborik asit üretimini içeren bu ana reaksiyon, aynı zamanda çeşitli flüoboratlardan ve diğer flüoritlerin eldesi için de başlangıç olmaktadır. Bunun yanısıra, diğer bir avantaj da % 60'ı endüstriyel kaplamacılıkta, %20'si flüoborat üretiminde, %20'si metal çalışmalarında kullanılan flüoborik asidin başlıbaşına endüstride kullanılan önemli bir madde olmasıdır.

Yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı, ve yapılan ön çalışmaya dayanılarak, flüoritten flüoborik asit üzerinden sodyum flüorür ve kriyolit üretimi üzerinde çalışmaların sürdürülmesi uygun görülmüştür. (1, 2, 3, 4, 5).

## II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu araştırmada deneysel çalışmalar üç kademede yapılmıştır. İlk basamakta, flüoritten flüoborik asit üretimi üzerinde durulmuş ve bu reaksiyon için optimum şartların bulunmasına çalışılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda ise üretilen flüoborik asit kullanılarak sodyum flüorür ve kriyolit üretimlerine geçilmiştir.

### II. 1. Fluoritten Fluoborik Asit Üretimi :

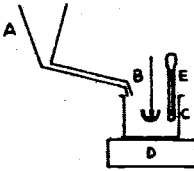
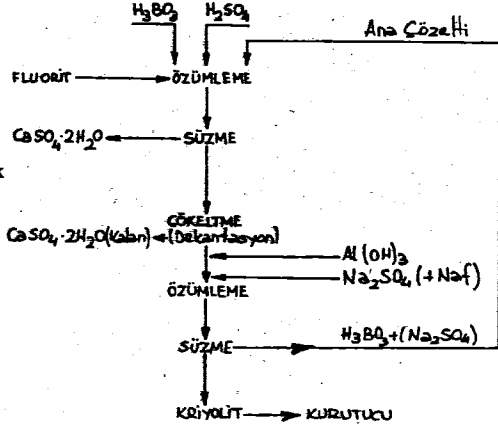
Şekil (1) deki akım şemasına göre ve Şekil (2) de şematik olarak gösterilen laboratuvar düzeneği kullanılarak yapılan deneylerde 2 litrelik bir

cam beher, reaktör olarak kullanılmıştır. Isıtıcının üzerine yerleştirilen beherin içindeki borik asit ve sülfürik asit içeren ana çözelti ısıtılıp üzerine yavaş olarak flüorit eklenerek aşağıda verilen denkleme göre :



reaksiyona sokulmuştur. Meydana gelen, oldukça vizkoz çözeltinin karışması için, çapa tipli bir karıştırıcı kullanılmıştır. Flüorit eklenmesi bittikten sonra çözelti, aynı sıcaklıkta kalacak şekilde alttan ısıtılarak ve karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir. Daha sonra çözelti sıcaklığı (bekletilerek) takriben 25 - 30°C ye indiğinde vakumlu Nuçe filtresi kullanılarak süzme işlemi yapılmıştır. Süzme işleminden sonra kazanılan HBF<sub>4</sub> çözeltisi bir gece bırakılarak içinde kalan jips kristallerinin çökmesi sağlanmış ve ikinci bir süzme işlemiyle bunlardan arıtılmıştır. Süzme işleminin sonucu elde edilen filtre pastasından alınan numunelerin mikroskop altında fotoğrafları çekilerek incelenmiştir. Bu çalışmada Leitz Diavert mikroskopu ile Orthomat mikrofilm kamerası kullanılmıştır. Flüoborik asit içeren çözeltide flüoborat tayini yapılarak reaksiyonun verimi saptanmaya çalışılmıştır.

ŞEKİL - 1. Fluoritten Fluoborik Asit ve Kriyolit Üretimiyle İlgili Akım Şeması.



- A = Besleyici
- B = Karıştırıcı
- C = Reaktör
- D = Isıtıcı
- E = Termometre

ŞEKİL - 2 Deneylerde Kullanılan Laboratuvar Düzenegi.

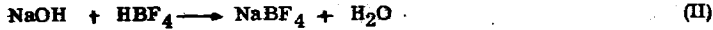
Deneyisel çalışmalar esnasında reaksiyon ortamının sıcaklığı 70 - 100°C reaksiyon süresi 1-4 saat arasında değiştirilmiş ve %95 CaF<sub>2</sub>, %4 CaCO<sub>3</sub> % 0.84 SiO<sub>2</sub> içeren flüorit minerali kullanılmıştır. Ayrıca tek ve iki kademeli ekstraksiyon yöntemleri denenmiştir. Buna göre tek kademeli ekstraksiyon işleminde; flüorit ve sülfürik asidin teorik miktarları ile borik asidin % 110-130 oranında aşırısı reaksiyona sokulmuştur. İki kademeli ekstraksiyonda ise bir taraftan flüoritin aşırısı kullanılarak sistemde mevcut

olan sülfürik asidin tamamen reaksiyona girmesi sağlanırken, diğer taraftan arta kalan flüorit, sülfürik ve borik asidin aşırısı ile reaksiyona sokularak, pratik olarak tüm flüorür ekstraksiyonunun sağlanmasına çalışılmıştır. Ayrıca, çözeltiye reaksiyon başlangıcında, flüorit ilavesinden önce, jips ve sodyum sülfat katılarak, başka deneyler yapılmıştır. Bundan amaç jipslerin aşırı kristal ödevi görenek, yeni jips nüvelerinin teşekkülünü ve bunların büyümelerini sağlamaktır. Sodyum sülfat ise ortamda serbest halde kalan kalsiyum iyonlarını çöktürmek ve süzmede kolaylık sağlamak düşüncesiyle eklenmiştir. Böylece jipsin, reaksiyon için öngörülen koşullarda (belli sıcaklık, asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi) flüoborik asit içindeki çözünürlük verileri ve proses değişkenlerinin verime olan etkileri incelenmiştir.

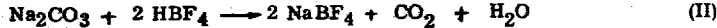
## II.2. Flüoborik Asitden Sodyum Flüorür ve Kriyolit Üretimi :

Flüoborik asitden sodyum flüorür ve kriyolit üretimleri için de Şekil (2) de gösterilen düzencele çalışılmıştır.

Sodyum flüorür üretimi, soda ve kostik soda olmak üzere iki ayrı sodyum tuzuyla denenmiş ve reaksiyon ortamının asiditesi PH metre ile kontrol edilmiştir. Bu üretim yöntemleriyle ilgili reaksiyon denklemleri aşağıda verilmektedir.



veya



Bu reaksiyonlar için daha önce anlatıldığı şekilde üretilen fluoborik asit çözeltisine, sodyum hidroksit veya soda yavaş yavaş eklenmiş ve karışım 90 - 100°C ye ısıtılarak reaksiyona 1 - 2 saat devam edilmiştir. Reaksiyon bittikten sonra çöktürmeye bırakılan çözelti vakumlu Nuçe filtresinde süzülmüştür. Süzüntüde fluor analizi yapılarak, sodyum fluorürün çözünürlüğü saptanmaya ve sisteme NaF aşırı kristalleri verilerek daha iri taneli bir ürün kazanılmaya çalışılmıştır.

Kriyolit üretimi ise Şekil (1) deki akım şemasında gösterildiği şekilde yapılmıştır. Aşağıdaki denkleme göre :



İlk kademede hazırlanan ve 90-95°C ye ısıtılan flüoborik asit çözeltisine ilkin alüminyum hidroksit eklenerek tüm alüminyumun reaksiyona girmesi sağlanmış ve bu karışımın üzerine daha sonra yavaş olarak sodyum sülfat eklenmiştir. Reaksiyona 90-95°C de 1-2 saat devam edildikten sonra çözelti

çöktürmeye bırakılmış sıcaklığı 25-30°C ye düştüğünde vakumlu Nuça filtresiyle süzölmüştür. Filtre keki içinde Na, Al, F analizleri ve süzöntüde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> tayinleri yapılarak reaksiyon verimi ve kriyolitün çözömlürlüğü incelenmiştir.

Yukarıda anlatılan her iki süreçte (NaF ve Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> üretimleri) süzme işlemi sonucu elde edilen keklerden alınan numunelere, polarizan mikroskopta bakılarak oluşan kristallerin nitelik ve niceliğı, numunelerin saflığı incelenmiştir. Ayrıca Leitz Diavert mikroskoptu ile numunelerin fotoğrafları çekilmiştir. (Şekil 4 ve 5).

### III. DENEYSSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

Flüoritden flüoborik asit üretimiyle ilgili deney neticeleri Tablo I de görölmektedir. Bu çalışmada özellikle reaksiyon süresi ve sıcaklığı, reaktant konsantrasyonu aşu kristal ilavesi gibi proses değışkenlerinin verime ve süzme işlemine etkileri incelenmiştir.

Tablo (I)den de göröldüğü gibi verim, reaksiyon süresi ve sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Reaksiyon veriminin yüksek olabilmesi için reaksiyon süresinin oldukça uzun tutulması gerekmektedir. Ancak, 7 ve 8 numaralı deney neticelerinden de göröldüğü gibi sıcaklık arttırıldıkça gereken reaksiyon süresi kısalmaktadır. Tek ve iki kademeli ekstraksiyon yöntemiyle yapılan deneyler iki kademeli ekstraksiyon yöntemi kullanıldığında verimin daha fazla yükseleceğini göstermiştir (Deney No: 4, 5). İki kademeli ekstraksiyon yöntemi uygulandığında ilk kademede flüoritün teorik miktarının çok üstündeki miktarlarla, ikinci kademede ise sülfürik asit borik asit karışımının aşırı miktarlarıyla çalışılmaktadır. Bu yöntem flüoritün tamamıyla çözeltiye alınmasını sağlama açısından faydalı gözölmektedir. Bununla beraber sıcaklık ve süreyi arttırarak tek kademeli ekstraksiyonla da yüksek verime ulaşabilmek mümkün görölmektedir.

Fluoborik asit üretiminde, filtrasyon sonucu elde edilen keklerden alınan numunelerin mikroskopik analizleri, Şekil (g) de göröldüğü gibi reaksiyon ortamının sıcaklığı 95°C nin altındayken CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (Jips), üzerindeyken CaSO<sub>4</sub> (anhidr) kristallerinin oluştuğunu göstermiştir. Reaksiyon başlangıcında ortama CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O aşu kristalleri eklenmesi halinde yeni oluşan kristaller daha büyük olmaktadır. (Bu durum, süzme ve yakama kolaylığı bakımından önemlidir.)

Tek kademeli ekstraksiyon yöntemiyle yapılan deneylerde flüoritün teorik sülfürik asidin teorik miktarının biraz aşırıyla çalışıldığında flüorit içindeki kalsiyumun tamamını çöktürmek mümkün olmaktadır. Ancak sülfürik asidin aşırısının istenmediğı hallerde ortama sodyum sülfat eklenerek hem süzme işlemi kolaylaştırmak hem de ortamda kalan serbest kalsiyum iyonlarını çöktürmek daha ilginç görölmektedir. Bu durumda flüoborik asit süzöntüsünde bir miktar sodyum sülfat kalsa dahi bunun sodyum flüorür ve kriyolit üretimleri için hiç bir sakınca olmayıp aksine bu süreçler için gerekli olan sodyum tuzunun bir kısmını buradan karşılamak mümkün olmaktadır.

TABLO I - Flüoritten Fitosorik Asit Üretimine İlgili Deneylerin Neticeleri

Deney No.	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (saat)	Flüorit X Miktarı (gr)	Borik Asit Miktarı (gr/ml)	Sülfirik Asit <sup>xx</sup> Miktarı (gr)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (gr)	CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O (gr)	Filtre kekindeki katı gaz kademesi % F	Reaksiyon Verim % F
1	82-87	1	164.4	142/900	196	-	-	Jips Tek	52
2	90	1	220	100/900	276.9	-	-	Jips Tek	57
3	97	1	220	150/900	276.9	-	-	Anhidr CaSO <sub>4</sub> Tek	81
4	70	3	220	110/1000	276.9	-	-	Jips İki	88
5	90	2	299.5	100/1472	277.9	-	-	Jips İki	85
6	80	3	316	100/1000	250	50	20	Jips İki	77
7	95-100	3	263	112/1000	309	30	20	Anhidr Tek	97
8	88-90	5	314	153/1100	361	61	20	Jips Tek	96

x % 95 CaF<sub>2</sub>, %4 CaCO<sub>3</sub>, % 0.94 SiO<sub>2</sub>, tane büyüklüğü 100-200 meş.

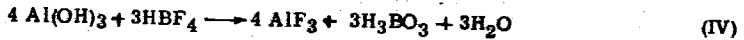
xx % 95 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Flüoritten fluoborik asit eldesi için yapılan sekiz deney incelendiğinde bunlardan 7 ve 8 numaralı deneylerde en yüksek verimin elde edildiği gözlenmektedir. Bunlardan 8 numaralı deney filtre kekinde jips kristallerinin oluşması açısından ve daha alçak sıcaklıklarda çalışma imkânı sağladığından tercih edilmektedir. Sonuç olarak yeterli bir flüoborik asit üretimi için oldukça yüksek sıcaklıklarda (88-95°C) ve en az üç saat süreyle reaksiyona devam edilmesi gerekmekte ve reaksiyondan önce ortama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O ilavesi faydalı gözükmektedir. Bu reaksiyonların iki kademede yapılması halinde verimin daha da yükseleceği açıktır.

TABLO II : NaF ve Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> Üretimiyle İlgili Deneylerin Neticeleri.

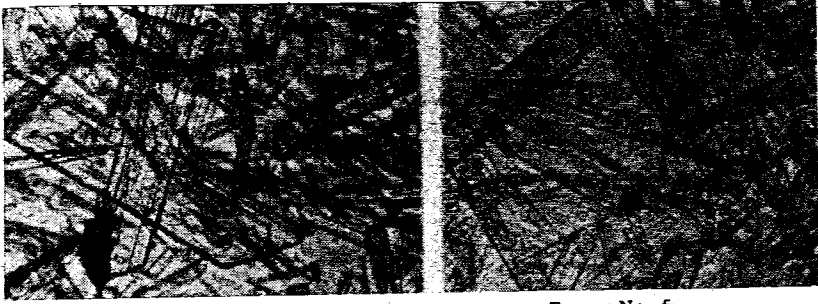
NaF Üretimi	Deney No.	HBF <sub>4</sub> Miktarı (gr/ml)	NaOH Miktarı (gr)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Miktarı (gr)	NaF Miktarı (gr)	Reaksiyon sonunda Çıktı (gr)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (Saat)	Verim % F
		1	57.51/500	—	148	—	6	88	1
	2	28.97/500	71.37	—	10	7.2	90	1	50
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> Üretimi	Deney No.	HBF <sub>4</sub> Miktarı (gr/ml)	Al(OH) <sub>3</sub> Miktarı (gr)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Miktarı (gr)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi	Verim % F		
	1	28.96/250	15.39	42	95	1	40		

Sodyum flüorür ve kriyolit üretimiyle ilgili deneylere yeni başlamış bulunmaktayız. Tablo II'deki sonuçlardan anlaşılacağı gibi yaptığımız ilk deneylerin sonuçları umut verici görünmektedir. Bu deneyler sonucunda elde edilen filtre keklerinin mikroskopik analizleri kriyolit yanında çok az miktarda kriyolit (Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>) kristallerinin oluştuğunu, sodyum flüorürün ise (NaCl gibi) kübik kristallerden meydana geldiğini göstermiştir. (Şekil 4, 5). Ortamda heksagonal sodyum fluorosilikat (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) kristallerine rastlanmamıştır. Kriyolit veriminin düşük olmasına neden olarak büyük bir olasılıkla, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmesi ile yapılan çöktürme sonucu ortamda fazla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşması gösterilebilir. Bu durumda, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yerine NaF kullanımını uygun bir çözüm yolu olarak gözükmektedir.



Deneylerimize, daha yüksek verim elde edebilmek amacı ile devam edilmektedir. Bu üretimler için çeşitli süreç değişkenleri incelenerek endüstriyel alanda uygulanabilecek en iyi şartlar saptanacaktır.





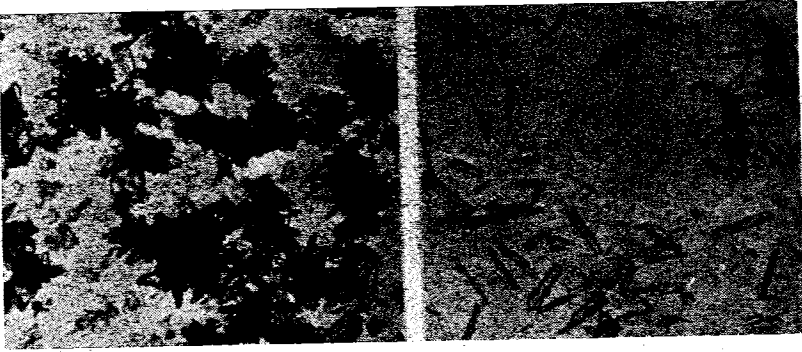
Dency No: 4

Dency No: 5



Dency No: 6

Dency No: 7 t = 10 dak.

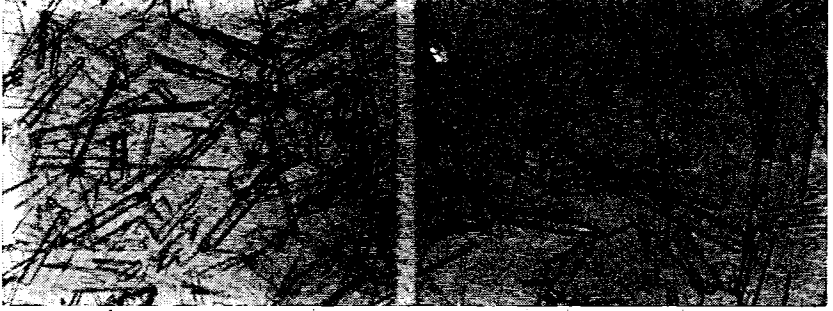


Dency No: 7 t = 3 saat

Dency No: 8 t = 10 dakika

Ölçek: 1 cm  $\Rightarrow$  100  $\mu$

Şekil 3 - Fluoborik Asit Sürecinde Oluşan Jips Kristalleri.



Deney No : 8 t = 2 saat

Deney No : 8 t = 3 saat

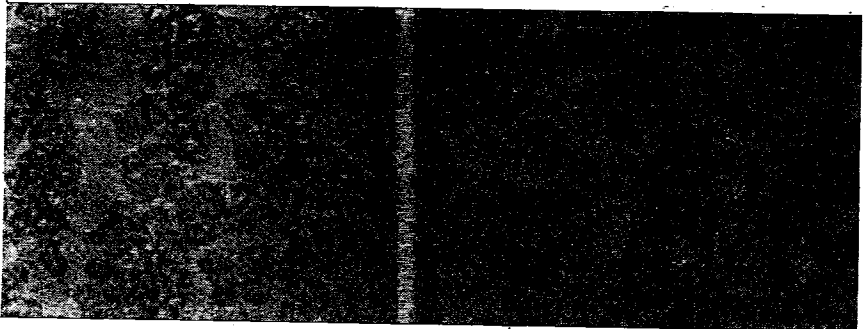
Şekil 3 - (devam)



Deney No : 1 Ölçek 1cm-100

Deney No: 2 Ölçek 1 cm-750 $\mu$

Şekil 4 - Sodyum Fluorür Süreçleri Sonunda Elde Edilen NaF Kristalleri.



Deney No : 1

Ölçek 1 cm-100 $\mu$

Şekil 5 - Kriyolit Sürecinde Elde Edilen Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> Kristalleri.

## KAYNAKLAR

- 1) Dizdar, N., Tolun, R. "Flüoborik Asit Yöntemi ile Kriyolit Üretimi", Kimya A.Ü., MAE, TÜBİTAK, 1979 Gebze.
- 2) Heiser, H.W.; Chem. Eng. Prog., 45, No:3, 169-179, (1949).
- 3) Heiser, H.W., U.S. 2, 182, 509, U.S. 2, 182, 510, Dec. 5, 1939, U.S. 512, 005. Aug. 28, 1939.
- 4) Kamlet, J., U.S. 2, 925, 324. Mar. 16, 1960.
- 5) Kamlet, J., U.S. 2, 692, 186. Oct. 19, 1954.