



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

FOSFATLI GÜBRE ENDÜSTRİSİNİN YAN ÜRÜNÜ  
FLÜOSİLİKAT ASİDİNDEN ALUMİNYUM FLUORÜR  
ÜRETİMİ

Hayrettin YÜZER, Ersan KALAFATOĞLU, Raşit TOLUN  
TUBİTAK - MAE Kimya Araştırma Bölümü, Gebze.

ÖZET

Bu çalışmada, fosfatlı gübre endüstrisinin bir yan ürünü olan flüosilikat asidinden alüminyum flüorür üretimi incelenmiştir. Sentetik olarak hazırlanan flüosilikat asidinden değişik koşullarda alüminyum flüorür üretilmiş ve etkenlerin oluşum üzerine etkileri gözlenmiştir. Konunun ekonomimize katkısının önemine dayanarak araştırmalara devam edilmektedir.

GİRİŞ

Fosfatlı gübre endüstrisinin ham-maddesi olan fosfat kayası ortalama olarak %3 florü içerir. Bu florü az miktarda gübre ürünleri içinde kalmakta, büyük bir kısmı ise özellikle fosforik asit üretimi sırasında atık gazlara geçmektedir. Memleketimizde bu gazlar su ile soğutulmakla birlikte, böylece elde edilen seyreltik fluosilikat asidi çözeltileri denize atılmaktadır.

Fluosilikat asidi fluor teknolojisi için önemli bir hammadde olma yolundadır. Fluor teknolojisinin en önemli hammaddesi fluorit ( $CaF_2$ ) dir. Ancak bu günlük tüketim eğilimi ile dünya fluorit rezervlerinin 1990'lerde tükenmesi beklenmektedir (10). Bu bakımdan fluosilikat asidi gibi diğer fluor kaynaklarının da değerlendirilmesi gerekmektedir.

Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nin yılda 3000 ton alüminyum flüorüre gereksinmesi vardır. Bunun tamamı dışarıyla sağlanmaktadır. Buna karşılık memleketimizdeki yan ürün fluosilikat asidi değerlendirildiğinde, yılda yaklaşık 30000 ton alüminyum flüorür üretilir ve dışarı satılabilir. (TABLO 1)

Son olarak günümüzde önem kazanan çevre kirliliği sorunu da unutmamak gerekir. Herne kadar atık gazlar yıkanarak hava kirliliği önleniyorsa da, flüosilikat asidi çözeltilerinin denizlere atılması ile çevre kirliliğinin yine de önüne geçilememektedir. Soruna en iyi çözüm fluosilikat asidinden yararlı bir ürün elde etmektir.

TABLO 1. Türkiye'deki fosforik asit fabrikalarının fluosilikat asidi ve alüminyum florür üretimi potansiyelleri. (Bandırma fosforik asit fabrikasının ve ÜSW alüminyum florür tesislerinin proses verilerinden hesaplanmıştır)

Fabrika yeri	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ton/gün	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (Z100) ton/yıl	AlF <sub>3</sub> ton/yıl
Samsun	560	11200	10200
Yarımca	230	4600	4200
İskenderun	230	4600	4200
Mersin	215	4500	4000
Bandırma	440	8300	7500
Toplam		33200	30000

#### Fluosilikat Asidinin Değerlendirilmesi

Fluosilikat asidinden sınıai ölçüde alüminyum fluorür, kriyolit, sodyum florür ve birçok fluosilikatın üretimi için süreçler geliştirilmiştir ve uygulanmaktadır (1).

Fluosilikat asidinden alüminyum fluorür üretimi için dünya kapasitesi 150 bin ton/yıl'dır ve bu toplam üretimin üçte biridir. İlk tesisler 1960'larda kurulmaya başlanmıştır. Kurulan tesislerin en büyüklerinin kapasitesi 30bin ton/yıl'dır. ABD, Avusturya, B,Almanya, İsviçre, Meksika, İspanya, Romanya, İngiltere, Hollanda, Hindistan, Doğu Almanya ve Polonya bu yöntem ile üretim yapmaktadır.

Fluosilikat asidinden kriyolit üretimi toplam kapasitesi 120-150bin ton/yıl'dır ve bu toplam kriyolit üretiminin yarısıdır.

En büyük kurulu kapasite 50bin ton/yıl'dır. Ancak alüminyum tesislerinde kriyoliti geri kazanma yöntemleri geliştirildiğinden, fluosilikat asidinden kriyolit üretiminde fazla bir artış beklenmemektedir. ABD, Japonya, Yugoslavya, Macaristan ve Polonya'da kurulu tesisler bu yöntem ile üretim yapmaktadır.

Fluosilikat asidinden sodyum fluosilikat üretimi toplam kapasitesi 110-140bin ton/yıl'dır. Ancak üretilen sodyum fluosilikatın büyük bir kısmı kriyolit ve sodyum fluorür üretiminde kullanılmaktadır. Sodyum fluosilikatın diğer kullanma alanları çok sınırlı olduğundan, bu üretimde fazla bir artış beklenmemektedir. ABD ve Japonya'dan başka Doğu Almanya, Romanya, Polonya ve Bulgaristan'da fluosilikat asidinden sodyum fluosilikat üretilmektedir.

Fluosilikat asidinden ayrıca potasyum, magnezyum, çinko, krom, amonyum, baryum, kurşun, kalsiyum, bakır, demir, gümüş, nikel, stronsiyum ve manganez fluosilikat gibi çok sayıda bileşik yapılmakla birlikte, bunların kullanma alanları sınırlıdır ve yüksek kapasite beklenmemektedir.

Bu noktaların ışığında fluosilikat asidinden alüminyum fluorür üretiminin gelecek vadede bir süreç olduğu söylenebilir.

## HAMMADE VE ÜRÜNLERİN ÖZELLİKLERİ

### Fluosilikat Asidi

Fluorapatitden sülfürik asit kullanarak fosforik asit üretimi sırasında ilk reaksiyonda oluşan hidrojen fluorür ve silisyum tetrafluorür, fluosilikat asidi şeklinde fosforik asit içinde kalmaktadır. Böylece mineraldeki fluorun %5-8'i atık gazlara geçmekte, %28-50'si jips kekinde kalmakta, %33-60'ı ise seyreltik (%25-33 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) fosforik asitte kalmaktadır. Fosforik asidin vakumda derişikleştirilmesi sırasında içindeki fluorun büyük bir kısmı hidrojen fluorür ve silisyum tetrafluorür şeklinde buhar faza geçmekte ve yoğunlaştırıcıda fluosilikat asidi şeklinde soğurulmaktadır. Soğurma işlemi sonucu %25'e kadar fluosilikat asidi içeren çözeltiler elde edilebilmektedir. Alüminyum fluorür üretiminde %10'luk asitler kullanılabilir. İse de, gerek üretim ve gerekse taşıma için uygun konsantrasyon aralığı %17-25'dir (2) (7). Bu asit çözeltisi safsızlık olarak 700ppm'e kadar P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içerebilmektedir. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 'in gerek alüminyum fluorür üretiminde, gerekse alüminyum elektrolizinde kötü etkileri vardır. Bu yüzden alüminyum fluorür üretiminden önce P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> miktarının 500ppm'e düşürülmesi gerekmektedir(7).

### Alüminyum Hidroksit

Alüminyum fluorür üretiminde kullanılacak olan alüminyum hidroksitin minimum %98.5'luk ve ince taneli (%50'si 70 mikron altı) olmalıdır (16). İçerdiği SiO<sub>2</sub> %0.1, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %0.3 sınırlarını aşmamalıdır. Ancak bazı çalışmacılar (9) %88 Al(OH)<sub>3</sub> , %13 SiO<sub>2</sub> ve %17 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren boksit kullanarak olumlu sonuç almışlarsa da, uygulamaya geçilmemiştir.

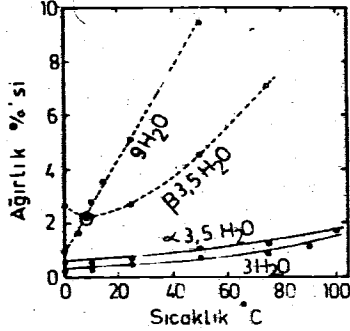
### Alüminyum Fluorür

Alüminyum fluorür suda çok az çözünen (25°C'da %0.41) renksiz kristal bir yapıya sahiptir (11). Endüstriyel çapta kristal sulu allotroplarının dehidrasyonu yolu ile elde edilen alüminyum fluorür ise beyaz toz görünümündedir. Alüminyum fluorür 1272°C'da ergimeden süblimleşir.

Alüminyum fluorürün şebeke yapısı su moleküllerinin yapıya kolayca girmesine izin verir (17). Böylece literatürde değişik hidratlı yapılardan bahsedilmiştir : AlF<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O (n = 0.5, 1, 2.5 , 3, 3.5 ve 9). 3 ve 3.5 hidratlı bileşiklerin ayrıca α ve β allotropları vardır. Bu kristallerin metastabil bölgeleri geniştir ve çözelti ile çökelek arasındaki denge çok yavaş kurulmaktadır. Bu yüzden literatürde çözümlükler hakkında gelişkil bulgular vardır (13). Değişik kristal sular içeren alüminyum fluorür tuzlarının çözümlükleri Şekil 1'de gösterilmiştir (10).

Dokuz hidrat, alüminyum fluorür çözeltilerinden 8°C'nin altında kristallendirilir ve 8°C'nin üstünde ısıtıldığında zamanla önce 3.5 hidrata dönüşür (15). 20°C'da ergiyen dokuz hidrattan kendi suyunda kristallenen 3.5 hidrattın az çözünen α ve çok çözünen β allotropları vardır. Ancak her ikisi de zamanla üç hidrata dönüşür.

En kararlı hidrat üç hidrattır. Üç hidrat iki ayrı allotropide bulunur : yüksek çözümlük gösteren α-AlF<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O ve düşük çözümlük gösteren β-AlF<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O. Bütün diğer kararlı olduğu iddia edilen bileşikler su ile temasta ve uzun zamanda β-AlF<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O 'a dönüşürler (6).



ŞEKİL 1. Alüminyum florür hidratlarının çözünürlüğü.

Literatürde verilen hatalı çözünürlük değerleri denge için yeteri kadar beklemekten ileri gelmektedir (5)(13).

Alüminyum florür monohidrat doğada fluellit minerali olarak bulunmaktadır. Ayrıca 150°C'da ve basınç altında alüminyum florür çözeltilerinden monohidrat kristallendirmek mümkündür (7).

Alüminyum florür hidratları ısıtıldıklarında molekül sularını kademeyle bırakırlar. Böylece 110-120°C'da 1.5 hidratlı, 150-170°C'da 1 hidratlı, 210-250°C'da 0.5 hidratlı ve 600°C üstünde anhidr olarak alüminyum florür elde edilebilir (6).

Son yarım mol suyun uçurulması kritiktir. Çünkü 300°C'nin üstünde



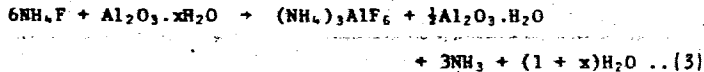
denklemler ile gösterilebilen piroliz olayı sonucu flor kaybı meydana gelir. Bu kaybı düşük seviyede tutmak için son kademe dehidrasyonunu 1-2 saniyede yapmak gerekir (8)(15).

FLUOSİLİKAT ASİDİNDEN ALÜMİNYUM FLUORÜR ÜRETİM YÖNTEMLERİ

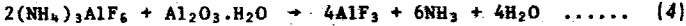
Uygulama alanında fluosilikat asidinden alüminyum florür üretimi için başlıca iki yöntem vardır : asidik süreç ve amonyaklı süreç. Amonyaklı süreçte (Mekog. Albatros süreci) (3)(4)(16) fluosilikat asidi önce sıvı amonyak ile reaksiyona sokulup amonyum florür çözeltisi oluşturulur :



Süzülüp silisinden ayrılan bu çözelti kısmen kalsine edilmiş alüminyum oksit hidrat fazlası ile reaksiyona sokulur :



Elde edilen yan ürün niteliğindeki amonyum kriyolit - alüminyum oksit hidrat karışımı süzülüp ayrıldıktan sonra kalsine edilir :



Son iki adımda açığa çıkan amonyak ise ilk nötralizasyonda kullanılmak üzere geri gönderilir. Bu süreç yarı teknik ölçüde (10-50kg alüminyum florür/saat) denenmiş, ancak büyük çapta uygulamaya geçilmiştir (1)(16). Bunun nedenleri, amonyak kayıpları, fazla enerji gereksinimi, alüminyum hidroksit kalsinasyonu koşulu, amonyağı geri kazanma sorunu ve ekonomik ve teknik açıdan minimum kapasitenin yüksek olması (8000ton/yıl)dır (16).

Asidik yöntem (Linz-DSW süreci) geniş uygulama alanı bulmuştur. ÖSW sürecinde (Şekil 2) fluosilikat asidi sıcakta alüminyum hidroksit ile reaksiyona sokulmaktadır. Çöken silis ayrıldıktan sonra elde edilen filtrattan sıcakta alüminyum florür trihidrat kristallendirilmektedir. Santrifüjde süzülen alüminyum florür trihidrat kristalleri bir kurutucuda kurutulduktan sonra iki kademede kalsine edilmektedir. ÖSW süreci oldukça basit görünmekle beraber, özellikle reaksiyon, kristalizasyon ve kalsinasyon işlemlerinin koşulları ve süreleri çok kritiktir.

#### DENEYLER

##### Fluosilikat Asidi Üretimi

Türkiye'de Bandırma'da kurulmakta olan bir fabrika hariç, mevcut diğer fosforik asit fabrikalarında fluosilikat asidi seyreltik olarak (X2-3) elde edilmekte ve bu asit çevreye atılmaktadır. Bu asit konsantrasyonu açısından nakledilmeye ve alüminyum florür üretimine uygun değildir. Fosforik asit fabrikalarında bu asidin derişik olarak elde edilmesi ve alüminyum florür üretiminin bu asitlerin toplandığı bir yerde yapılması gerekmektedir. Derişik fluosilikat asidi üretecek olan Bandırma İşkur Fosforik Asit Fabrikası ise, montaj safhasında olduğundan, alüminyum florür üretimi için gerekli fluosilikat asidi, laboratuvarında üretilmiştir.

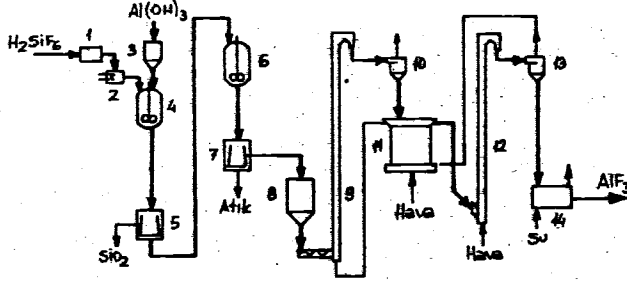
Fluosilikat asidi hidrojen fluorür asidi üzerinden elde edilmiştir. Bunun için fluorit minerali derişik sülfürik asit ile reaksiyona sokulmuştur :



Reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen fluorür gazı su içinde absorplanmıştır. Fluohidrik asit sonra silis ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon iki kademede oluşmaktadır :



Fluorhidrik asit üretimi için Şekil 3'de şematik olarak gösterilen 2.5 l'lik retort ve absorpsiyon sisteminden yararlanılmıştır. Malzeme olarak retort için demir, soğutucu için kurşun, absorpsiyon şişeleri için polietilen kullanılmıştır. Çeker ocak altında çalışılmış ve kaçakları kesin olarak önlemek için tüm sisteme zayıf bir vakum bağlanmıştır.



Şekil 2. Fluosilikat asidinden alüminyum florürü için LINZ-ÖSW süreci  
 1) Asit deposu, 2) Isıtıcı, 3) Alüminyum hidroksit deposu, 4) Reaktör, 5) Santrifüj  
 6) Kristalizör, 7) Santrifüj, 8) Depo, 9) Kurutucu, 10-13) Siklon 11-12) Kalsinasyon  
 birimi, 14) Soğutucu.

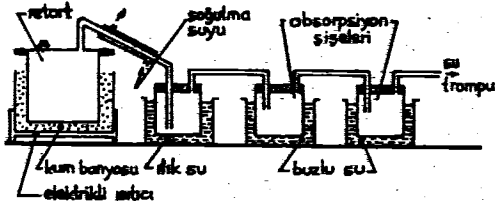
Yaklaşık 1 kg fluorit minerali ile yaklaşık 2kg derişik sülfürik asit karıştırılıp bir bulamaç haline getirilmiştir. Karışım retortta ve kum banyosu içinde ısıtılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 180°C'nin altında tutularak sülfürik asit kaybı önlenmiştir. Retorttan emilen gazlar yaklaşık 35°C'da tutulan bir boş şişeden geçirilerek az da olsa buharlaşan sülfürik asit, reaksiyon sırasında kısmen oluşan fluorosulfonik asit ve diğer bileşiklerin yoğunlaşarak bu kapta toplanması sağlanmıştır. Soğutucu borusu içinde oluşan kurşun fluorür de bu kapta kalmış ve absorpsiyon şişelerine geçmemiştir. Yoğuşma sıcaklığı 19°C olan hidrojen fluorür gazı dıştan tuz-buz karışımı ile soğutulan şişelerde yoğunlaştırılmıştır. Başlangıçta susuz hidrojen fluorürü üretimi amaçlandığından şişelere absorpsiyon suyu konmamıştır. Ancak fluorum tutulma verimini artırmak için sonraları şişelere absorpsiyon suyu konmuş ve dıştan buzlu su ile soğutulmuştur. Retort içindeki reaksiyon verimi düşük olduğundan (yaklaşık %60) bu absorpsiyon şişeleri içindeki çözelti değiştirilmemiş ve iki retort beslemesi için aynı çözeltiler absorpsiyonda kullanılmıştır.

Bu işlemler sonucu %40'lık fluorhidrik asit çözeltisi elde edilmiştir.

Fluorhidrik asit çözeltisi stokiometrinin iki misli oranda silis ile ve ağırlığınca su karıştırılarak su banyosunda 70 - 90°C'da 3-4 saat süre ile çalkalanmıştır.

Bu işlem sonunda elde edilen fluosilikat asidi %20.5'luktur. Alüminyum fluorür üretim deneylerinde bu asit kullanılmıştır. Elde edilen fluosilikat asidinde, sınav ölçüde üretilen fluosilikat asidinde bulunan fosforik asit yaktır. Fosforik asit, alüminyum fluorür kristalizasyonu ve filtrasyonu negatif yönde etkilemektedir (7). Asitteki P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yüzdesi arttıkça alüminyum florürün tane iriliği düşmektedir. Ayrıca yüksek P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yüzdelerinde yukarıdaki nedenden dolayı alüminyum fluorürün süzme verimi çok düşmektedir.

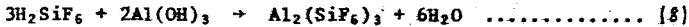
Laboratuvarında yapılan deneylerde önce alüminyum fluorürün çözeltiye alınması ve kristalizasyon koşullarının belirlenmesi amaçlandığından, üretilen fluosilikat asidine fosforik asit katılmamıştır. Devam edecek olan çalışmalarda fluosilikat asidine P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katılması veya Bandırma'da üretilen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 'li asidin kullanılması düşünülmektedir.



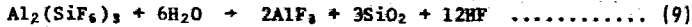
Şekil 3—Hidrofluorik asit üretimi laboratuvar düzeneği

### Nötralizasyon Reaksiyonu Deneyleri

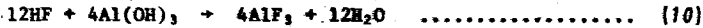
Fluosilik asidin alüminyum hidroksit ile reaksiyonu üç kademede olmaktadır (14). Birinci kademede serbest hidrojen iyonları nötrale edilmiştir :



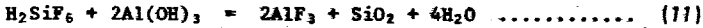
Bu reaksiyon nisbeten hızlı yürümektedir. Daha yavaş yürüyen ikinci kademede ise alüminyum fluosilikat ayrışarak hidrofluorik asit açığa çıkmaktadır:



Açığa çıkan hidrofluorik asit ise hızla alüminyum hidroksit ile reaksiyona girmektedir :



Toplam reaksiyon ise şu denge ile gösterilebilir :



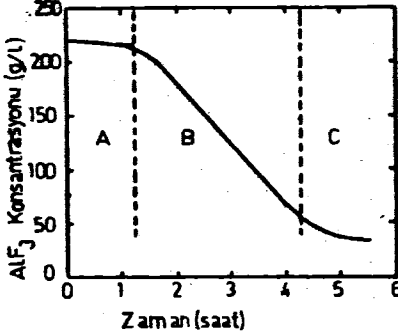
SKRYLEV'in yaptığı çalışmalar reaksiyon karışımının pH değerinin birinci kademede hızla yükseldiğini, daha sonraki kademelerde ise önemli bir pH değişikliği olmadığını göstermiştir (14). Başkaca tüm reaksiyon sıcakta daha hızlı yürümektedir. Ayrıca alüminyum hidroksit fazlasında, fazla reaksiyon yüzeyinden dolayı reaksiyon daha hızlı olmaktadır.

Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı mümkün olduğu kadar yüksek sıcakta ve alüminyum hidroksit fazlasında çalışmanın uygun olduğu görülmektedir.

Ancak reaksiyonu takibeden alüminyum florür kristalizasyonu bu koşullarda sorun olmaktadır. Alüminyum florür çözeltilerinden sabit sıcaklıkta kristalizasyon sırasında çözeltideki alüminyum florür konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4'te gösterilmiştir. Başlangıçta belirli bir ölü dönemin geçmesinden sonra, alüminyum florür kristalizasyonu doğrusal bir hızda başlamakta, yine belirli bir süre sonra kristalizasyon hızı azalmaktadır. Eğrinin bu genel şeklini etkileyen en önemli faktörler kristalizasyon sıcaklığı, çözeltilerin pH değeri ve çözeltideki aş tanecekleri miktarıdır. Yüksek sıcaklıklarda, düşük pH değerlerinde ve aş tanecekleri fazlalığında kristalizasyon başlangıcındaki ölü dönem azalmakta, hatta tamamen ortadan kalkmakta ve toplam kristalizasyon süresi azalmaktadır.



Üçüncü bir sorun da reaksiyon sonucu açığa çıkan ve alüminyum fluo-  
rür ürününde istenmeyen bir madde olan silisin ortamdaki alınmasıdır.  
Silis, bilindiği gibi yüksek sıcaklıkta ve düşük pH değerlerinde oluş-  
tuğu zaman kolay ve hızlı süzülebilir.



ŞEKİL 4.  $AlF_3 \cdot 3H_2O$ 'un kristalizasyon eğrisi. A : ölü dönem, B : doğrusal hız dönemi, C : azalan hız dönemi

Yukarıda bahsedilenlerden anlaşılacağı gibi, reaksiyonda silisin sü-  
zülmesi ve alüminyum fluoürün kristalizasyonu için süreç koşulları  
ters yönde çalışmaktadır. Sorun başlıca üç noktada özetlenebilir :

- 1) Fluosilikat asidinin alüminyum hidroksit ile verdiği reaksiyon mümkün olan en kısa zamanda tamamlanmalıdır.
- 2) Silis, hızlı ve tam olarak süzülebilir bir yapıda elde edilme-  
lidir.
- 3) Silis süzülene kadar alüminyum fluoürün kristallenmesi önlen-  
melidir.

Optimum süreç koşullarında, reaksiyonun tamamlanması için yeteri  
kadar süre tanınmalı, ancak bu süre içinde alüminyum fluoür kristal-  
lenmemelidir.

#### Deneylerin Yürütülmesi

Sonuçları sunulan ve ön deneme mahiyetindeki deneylerde manyetik  
karıştırıcıları plastik reaktörlerde %20.6'lık fluosilikat asidi istenen  
sıcaklığa su banyosu içinde ısıtılarak getirilmiştir. Reaksiyon sıcak-  
lığı dijital termometre ile ölçülmüştür. Ön ısıtması yapılmış olan  
aside alüminyum hidroksit, silis aşısı kristali ile karıştırılarak veril-  
miştir. Aşısı miktarı reaksiyon sonucu çıkacak olan silisin %20 oranında  
alınmıştır. Reaktör kapatılarak belirli bir süre karıştırılmış ve sı-  
caklık sabit tutulmuştur.

Reaksiyon süresi sonunda karışım hızla nuçe filtresinden süzümüştür.  
Süzülme koşulları sabit tutularak elde edilen kek ağırlıklarının  
karşılaştırılabilmesi sağlanmıştır.

Üç seri deney yapılmış, hem alüminyum hidroksit fazlasında, hem  
fluosilikat asidi fazlasında, hem de stökiyometrik oranlarda çalışıl-  
mıştır.

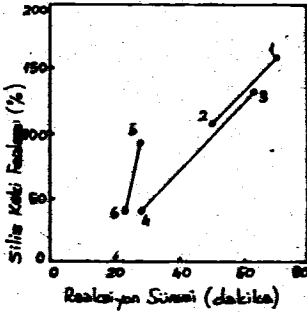
#### a) Alüminyum hidroksit fazlası

Yapılan deneyler TABLO 2'de özetlenmiştir. Şekil 5'te reaksiyon  
süresinin silis keki ağırlığına etkisi görülmektedir. Diğer reaksiyon

koşulları aynı olan ikişer reaksiyonun karşılaştırılmasında reaksiyon süresi arttıkça, kek ağırlığının arttığı görülmektedir. Bu uzun sürede alüminyum florürün çökmesinden ileri gelmektedir.

TABLO 2. Alüminyum hidroksit fazlası kullanılan ön deneyler sonuçları

Deney No.	Al(OH) <sub>3</sub> fazlası %	Süre dakika	Asit sıcaklığı °C	Reaksiyon sıcaklığı °C	Kek fazlası %
I-1	16.8	70	75	80	160
I-2	16.8	50	75	80	108
I-3	16.8	63	65	80	133
I-4	16.8	28	65	80	40
I-5	12.7	28	65	75	94
I-6	12.7	23	65	75	39



ŞEKİL 5. Al(OH)<sub>3</sub> fazlasında reaksiyon süresinin etkisi

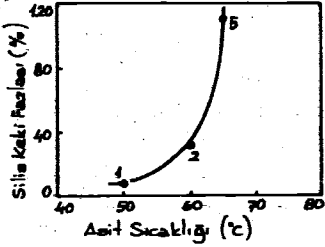
b) Fluosilikat asidi fazlası

Yapılan deneyler TABLO 3'te özetlenmiştir. Şekil 6'da asit başlangıç sıcaklığının kek ağırlığına etkisi görülmektedir. Asidin sıcaklığı arttıkça kek ağırlığı artmaktadır. Bu nisbeten yüksek sıcaklıklarda alüminyum florürün daha erken kristallenmesinden ileri gelmektedir.

Reaksiyon süresinin etkisi ise Şekil 7'de görülmektedir. Reaksiyon süresi uzun tutuldukcå alüminyum fluorür kristallenmekte ve kek ağırlığı artmaktadır.

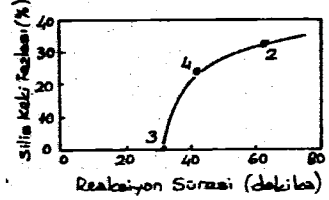
TABLO 3. Asit fazlası kullanılan ön deneyler sonuçları

Deney No.	Asit fazlası %	Süre dakika	Asit sıcaklığı °C	Reaksiyon sıcaklığı °C	Kek fazlası %
II-1	14.6	42	50	75	9
II-2	14.6	62	60	75	33
II-3	14.6	32	60	75	0
II-4	14.6	42	60	75	24
II-5	14.6	42	65	75	110
II-6	6.0	22	65	80	50



ŞEKİL 6. Asit fazlasında asit sıcaklığının etkisi

ŞEKİL 7. Asit fazlasında reaksiyon süresinin etkisi.

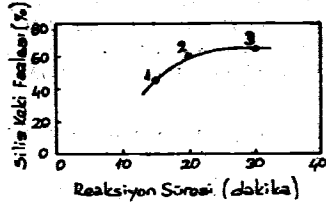


c) Ekivalan miktarlar

Yapılan deneyler TABLO 4'te özetlenmiştir. Şekil 8'de görüldüğü gibi reaksiyon süresi arttıkça kek ağırlığı artmaktadır. Ayrıca deney III-2 ile II-6'nın sonuçları karşılaştırıldığında kek ağırlığında önemli bir değişiklik olmamaktadır. Bu da ekivalan miktarlarda çalışmanın yeterli olabileceğine işarettir.

TABLO 4. Ekivalan miktarlar kullanılan ön deneyler sonuçları

Deney No.	Reaksiyon süresi dakika	Asit Sıcaklığı °C	Reaksiyon sıcaklığı °C	Kek fazlası %
III-1	15	65	80	45
III-2	20	65	80	60
III-3	30	65	80	64



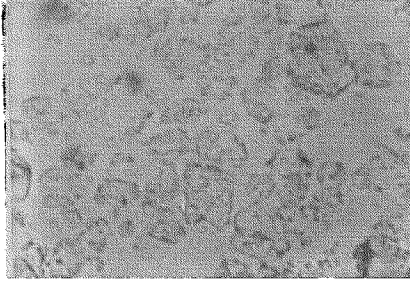
ŞEKİL 8. Ekivalan çalışmada reaksiyon süresinin etkisi.

Kristalizasyon deneyleri

Reaksiyon sonucu elde edilen alüminyum florür çözeltilerinden bazı deneylerde dokuz hidrat bazı deneylerde de üç hidrat kristallendirilmiştir. Dokuz hidrat kristallendirme işleminden beklenen yarar, toplam kristalizasyon süresinin üç hidrat kristallendirilmesine oranla daha kısa olmasıdır.

Alüminyum florür dokuz hidrat kristallendirmek için çözeltiler 30 dakikada 30°C'in altına soğutulduktan sonra aşılacaktır. Elde edilen kristaller Şekil 9'da görülmektedir. Bu kristaller 40°C'da ergitilerek yeniden 30 dakikada kendi suyunda  $AlF_3 \cdot 3 \cdot 5H_2O$  kristallendirilmiştir. Dokuz hidrat kristallerinin X-ışını analizi yapılmış ve trihidrat veya

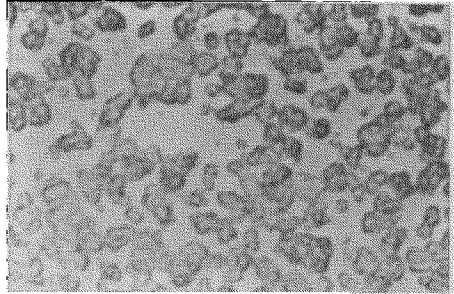
üç buçuk hidrat yapısına rastlanmamıştır. Dokuz hidrat kristallerinin ortalama çapı 50 mikron civarında olmasına karşılık üç buçuk hidrat kristallerinin ortalama tane büyüklüğü bu koşullarda 10 mikron civarındadır. Bu kristalleri daha da büyütme için kristallendirme süresini artırmak gerekmektedir. Bu durumda dokuz hidrat üzerinden üç buçuk hidrat kristallendirilmesinden vazgeçilmiştir.



ŞEKİL 9.  $AlF_3 \cdot 9H_2O$  kristalleri  
(1 cm = 100 mikron)

Aluminyum fluörür içeren çözeltilerden  $75^\circ C$ 'da 5-6 saat sonunda elde edilen trihidrat kristalleri Şekil 10'da görülmektedir. Bunların tane iriliği ortalama 50 mikron çapındadır.

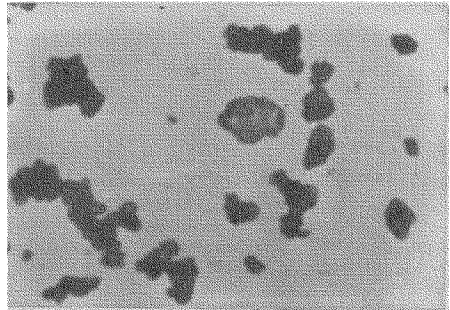
ŞEKİL 10.  $AlF_3 \cdot 3H_2O$  kristalleri  
(1 cm = 100 mikron)



#### Kurutma deneyi

Elde edilen nemli aluminyum fluörür trihidrat kristalleri  $95^\circ C$ 'da etüvde kurutulmuş, ilk kademe dehidrasyonu  $210^\circ C$ 'da 1 saatte, son kademe dehidrasyonu da  $600^\circ C$ 'da 2 saniye tutularak yapılmıştır. Elde edilen susuz aluminyum fluörür kristalleri Şekil 11'de görülmektedir. Bu kristallerin de ortalama tane iriliği 50 mikron civarındadır.

ŞEKİL 11.  $AlF_3$  kristalleri  
(1 cm = 100 mikron)



## SONUÇ

Fluosilikat asidi zararı yarara çevirmek için çok güzel bir örnek teşkil etmektedir. Fosforlu gübre endüstrisinin çevreye zarar veren bu atığından birçok yararlı ürün yapmak mümkündür.

Bu üretim özellikle memleketimiz için büyük öneme sahiptir. Çünkü florlu bileşiklerin tamamı dışarıdan ithal edilmektedir ve büyük döviz kaybına yol açmaktadır.

Fluosilikat asidinden birçok ürün elde edilebilmektedir. Bunların içinde en çok gelecek vadeden alüminyum florürdür.

Çok kritik olan alüminyum florür üretiminde silis ve alüminyum florürün ayrılabilmesi süreç koşullarının çok iyi belirlenmesi gerekmektedir. Ön denemeler fluosilikat asidi ile alüminyum hidroksitin ekivalan veya hafif asit fazlasında reaksiyona sokulması gerektiğini göstermektedir.

Sunulan sonuçlar sistemin tanınması için yapılan ön denemelerden elde edilmiştir. Tüm sürecin ve ara işlemlerin verimlerinin belirlenmesi için analizlerle desteklenen ayrıntılı çalışmalar devam edecektir.

## KAYNAKLAR

- 1) ANTOSHKINA, N.L. - G.M. BOKASTOV - G.M. BOGACHOV  
Sov.Chem.Ind., 11(4) : 277-280, 1979.
- 2) LENZINGER, H.F.J. - H.J. KÖNIG - G.E.W. KRÜGER  
Phosphorus and Potassium, No: 103 : 33-39, 1979.
- 3) DOS 1 592 195, 9.7.1970
- 4) DOS 1 925 352, 11.3.1971
- 5) EHRET, W.F. - F.J. FRERE  
J.,Am.Chem.Soc., 67:68 - 71, 1945.
- 6) GELIN,  
Syst.Nr. 35, Aluminium, Teil B; 156 - 163, 1933.
- 7) GROBELNY, M. - D. ROZYCKA - J. CHMIEL  
Phosphorus and Potassium, No: 100 : 21 - 24, 1979.
- 8) KIRK OTHMER  
Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed., John Wiley,  
9 : 529 - 534.
- 9) LANDOLT - BÜRNSTEIN,  
6. Aufl. Springer Verlag, 2b: 3 - 83, 1962.
- 10) MASONNE, J.  
Chemiker Zeitung, 96 : 65 - 75, 1972.
- 11) MAZZUCHELLI, A.  
Atti Linc. (5), 16 I : 782, 1907.
- 12) SCHMIDT, A.  
Chem.-Ing.-Techn., 39 : 521 - 525, 1967.
- 13) SEIDELL, A. - W.F. LINKE  
Solubilities, Am.Chem.Soc., I : 178 - 179, 1958.
- 14) SKRYLEV, L.D.  
Journl.Appl.Chem. USSR, 39 : 58 - 64, 1966.
- 15) TOSERUD, M.  
Am.Chem.Soc., 48 : 1, 1926.
- 16) VERSTEEGH, P.M.R. - Th.J. THOONEN  
Proc.Fertil.Soc. London, No: 128, 1972.
- 17) WADE, K. - A.J. BANLSTER  
The Chemistry of aluminium, gallium, indium, thallium, Pergamon  
Press, 12 : 1016 - 1017.
- 18) ZAGUDAEV, A.M. - A.M. ZAGIAKEV - L.G. SHRINKIN - G.N. BOGACHOV  
Sov.Chem.Ind., 8(7) : 545 - 547, 1976.