

# SEYDİŞEHİR ALÜMİNYUM TESİSİNİN KARBON KÖPÜĞÜNDEN KRİYOİT KAZANIMI

Gülhan ÖZBAYOĞLU (\*)  
Cahit HİÇYILMAZ (\*\*)

## ÖZET

Türkiye'deki tek alüminyum tesisi Seydişehir'de olup, Etibank'a aittir. Bu tesiste alüminanın elektrolitik indirgenmesi sürecinde elektroliz selülünde köpük oluşmakta ve bir miktar kriyoit kaybedilmektedir. Tesisten alınan numunenin bileşimi % 13.13 C, % 32.54 F, % 17,41 Al ve % 19.69 Na'dur.

Bu araştırmada flotasyonla kriyoit kazanımının teknik olabirliği incelenmiştir. Flotasyonda, öğütülmüş pülpden karbonun yüzdürülmesi ve artıktan kriyoit elde edilmesi yöntemi uygulanmıştır. Tane büyüklüğü, pH, pülp yoğunluğu ve çeşitli toplayıcı, köpürtücü ve ayarlayıcı reaktiflerin flotasyondaki rolü incelenmiş ve sonuçlar flor randımanı ve karbon içeriği yönünden irdelenmiştir.

Çalışmalar, elektroliz köpüğünden kriyoit kazanımının teknik olabirliğini kanıtlamaktadır. Flotasyonla karbonun % 97'den fazlası atılabilmiş, % 0.5 karbon içerikli ve % 77.5 flor randımanlı kriyoit ürünü elde edilmiştir.

(\*) Doç. Dr. ODTÜ, Maden Müh. Böl., ANKARA

(\*\*) Araştırma Görevlisi, ODTÜ, Maden Müh. Böl., ANKARA

## ABSTRACT

Turkey has only one aluminium plant in Seydişehir, belonging to Etibank. In this plant, during the electrolytic reduction of alumina, a foam is formed on top of the electrolysis cell and certain amount of cryolite is lost. The chemical composition of foam, from Seydişehir plant is as follows; 13.13 % C, 32.54 % F, 17.41 % Al and 19.69 % Na.

The purpose of this research was to investigate the technical feasibility of recovering cryolite by flotation. The procedure followed in flotation was to float carbon from ground pulps and to obtain cryolite from the nonfloat (tailing) product.

The effect of particle size, pH, pulp density, collectors, frothers and modifying reagents on flotation were investigated. The results were compared in terms of fluorine recovery and its carbon content.

The investigation showed the technical feasibility of recovering cryolite from electrolysis foam. Over 97 percent of the carbon was removed by flotation. The fluorine recovery was obtained up to 77.5 percent and the carbon content of nonfloat (cryolite) product was 0.50.

## 1 GİRİŞ

Türkiye'deki tek alüminyum tesisi Seydişehir'de olup, Etibank'a ait olan bu tesiste, Bayer yöntemiyle boksitten saf alümina üretilmekte, alüminanın ergimiş kriyolitte elektrolizinden de alüminyum metali elde edilmektedir. Bu süreçte, karbonla kaplanmış elektroliz hücresi katot, elektrolitin içine daldırılan karbon blok ise anot görevi görmektedir. Kriyolit ise elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Elektroliz sırasında katottan ve anottan kopan karbon parçacıkları elektrolit üzerinde bir kabuk oluşturmaktadır. Bu kabuk elektriksel direncin ve sıcaklığın aşırı derecede artmasına neden olmaktadır. Ayrıca alüminyumla tepkimeye girerek alüminyum karbit oluşturmaktadır. Bu yüzden karbon köpüğü de-

ti ile bu kabuğun zaman zaman kırılarak ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Alüminyum tesislerinde anot sarfiyatı ve kriyolit kaybı yöntem ve tesise göre değişmekle birlikte, 1 kg metalik alüminyum üretimi için anot kaybı 0.25 kg, kriyolit kaybı ise 0.01 - 0.3 kg'dır (1, 2, 3). Seydişehir alüminyum tesislerinin kriyolit gereksinimi kısmen dışalım kriyolitinden, kısmende rejenerasyon kriyolitinden karşılanmaktadır.

Karbon köpüğünde kaybedilen kriyolit bazı yöntemlerle kazanılarak yeniden elektroliz devresine sokulabilmektedir. Bu yöntemler şunlardır;

#### A — Piro Metalurjik Yöntemler (4)

- Karbon köpüğünün yığın şeklinde yakılması
- Karbon köpüğünün akışkan - katı reaktöründe yakılması
- Karbon köpüğünün elektrik yüksek fırınında kriyolit erime derecesinin üstündeki sıcaklıkta yakılması
- Karbon köpüğünün kriyolit erime noktasının altındaki derecelerde yakılması.

#### B — Kimyasal Yöntem

#### C — Flotasyon Yöntemi

Bildiride sunulan çalışma kriyolit flotasyon yöntemiyle kazanılması ile ilgilidir.

## 2. NUMUNENİN ÖZELLİKLERİ

### 2.1. Kimyasal özellik

Seydişehir alüminyum tesisinin elektroliz hücresinden çıkan elektrolit köpüğünden değişik zamanlarda alınan 60 ve 71 kg'lık numuneler birbirine karıştırılmış ve kırıldıktan sonra dörtleme yöntemiyle temsili numune alınmıştır. Çizelge 1'de elektrolit köpüğünün kimyasal analizi gösterilmiştir.

## Çizelge 1 — Elektrolit (Karbon) Köpüğünün Kimyasal Analizi

Element	%
Na	19.69
Al	17.41
Ca	179
Mg	Eser
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46
SO <sub>4</sub>	Eser
Fe	32.54
C	13.13
SiO <sub>2</sub>	0.85
Ateş Kaybı	15.87

Numunenin sudaki çözünürlüğü ağırlıkça % 2.67'dir.

### 2.2. Fiziksel özellik

Numunenin yoğunluğu piknometre yöntemiyle saptanmış ve 2.55 olarak bulunmuştur.

Numunenin Hardgrove makinasıyla ölçülen iş indeksi 5,70 kwh/ton olarak bulunmuştur.

## 3. FLOTASYON KOŞULLARININ SAPTANMASI

### 3.1. Numunede Karbon ve Kriyolit Serbestleşme Boyutunun Saptanması

Karbon ve Kriyolit tanelerinin birbirinden ayrılma boyutlarının (serbestleşme yüzdelerinin) saptanmasında iki yöntem kullanılmıştır : 1 - Mikroskop, 2 - Flotasyon

Yapılan deneylerde -100 meş'te %81 serbestleşmenin olduğu, bunun da flotasyon için yeterli olduğu anlaşılmıştır.

### 3.2. Pülpün pH Değerinin Flotasyona Etkisi

Flotasyon pülpünün orjinal pH'sı %20 katı yoğunluğunda 9,5, %35 katı yoğunluğunda 12.0 olarak bulunmuştur. Pülpe HCl ve NaOH solüsyonları eklemek suretiyle ortamın pH'si değiştiril-

miş, pH'nın tenor ve randımana etkisi incelenmiştir. Çizelge 2'den de görüldüğü gibi pH'nın flotasyona fazla bir etkisi olmamaktadır.

Çizelge 2 — pH'nın Flotasyona Etkisi

Ürün	Ağırlık - %	Tenor		Randıman		pH
		F %	CH	F°/o	C %	
Kriyolit	58.50	41.09	0.15	7387	0.67	3.8
Karbon	41.50	20.49	31.43	2613	99.33	
Kriyolit	61.94	40.38	0.21	7686	0.92	5.9
Karbon	38.06	19.78	34.16	2314	99.01	
Kriyolit	62.80	40.73	0.24	7861	1.15	6.8
Karbon	37.20	18.71	34.89	2139	98.85	
Kriyolit	61.92	40.49	0.39	77-05	1.84	9.5
Karbon	38.08	19.61	33.85	2295	98.16	
Kriyolit	58.03	40.45	0.12	7214	0.53	11.5
Karbon	41.97	21.60	31.12	2786	99.47	

### 3.3. Pülp Yoğunluğunun Flotasyona Etkisi

—100 meş'lik öğütme ve orjinal pH değeri sabit tutularak değişik pülp yoğunluklarında yapılan flotasyon deneylerinin sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3'deki flotasyon sonuçlarından %20 ve %35 pülp yoğunluklarının diğerlerine göre randıman ve karbon atılması yönünden daha üstün oldukları görülmektedir. Hernekadar %20 pülp yoğunluğunun flotasyon randımanı daha yüksekse de, kapasite yönünden %35 pülp yoğunluğu daha avantajlı olduğundan optimum değer olarak seçilmiştir. Bundan sonraki flotasyon deneylerinde % 35 katı pülp yoğunluğu kullanılmıştır.

### 3.4. Toplayıcı Cinsinin Seçimi

Karbonlu maddelerin flotasyonunda, toplayıcı cinsinin flotasyon tenor ve randımanına etkisini incelemek için çeşitli reaktifler

Çizelge 3—Pülp Yoğunluğunun Flotasyona Etkisi

Ürünler	Ağırlık %	Tenor		Randıman		Pülp Yoğunluğu
		F %	C %	F %	C %	
Kriyolit	63.95	3855	0.21	75.76	1.02	<b>10</b>
Karbon	36.05	21.88	36.05	24.24	98.98	
Kriyolit	60.29	38.36	1.21	71.07	5.55	15
Karbon	39.71	23.71	31.23	28.93	94.45	
Kriyolit	67.08	39.97	0.86	82.40	4.39	20
Karbon	32.92	17.40	38.13	17.60	95.61	
Kriyolit	61.63	38.48	0.00	72.88	0.00	25
Karbon	38.37	23.00	34.22	27.12	100.00	
Kriyolit	59.75	38.59	0.06	70.85	0.27	<b>30</b>
Karbon	40.25	23.56	32.53	29.15	99.73	
Kriyolit	62.59	39.43	0.90	75.84	4.29	35
Karbon	37.41	21.01	33.59	24.16	95.71	
Kriyolit	55.71	38.67	0.11	66.20	0.47	<b>40</b>
Karbon	44.29	24.83	29.51	33.80	99.53	

kullanılmıştır. Daha önce incelenen parametrelerin optimum koşulları sabit tutularak yapılan deneylerde kullanılan toplayıcıların cinsleri ve deney sonuçları Çizelge 4'de görülmektedir.

Çizelge 4'den de görüldüğü gibi gazyağı gerek flor randımanı, gerekse karbon atılması yönünden diğerlerinden üstündür- Bu nedenle gazyağı en uygun karbon toplayıcı olarak seçilmiştir.

### 3.5. Toplayıcı Miktarının Flotasyona Etkisi

Flotasyonda kullanılan optimum gazyağı sarfiyatının saptanması için yapılan bir dizi deneyde bütün koşullar sabit tutulmuş, yalnızca toplayıcı olarak kullanılan gazyağının miktarı değişken olarak bırakılmıştır.

**Çizelge 4 — Çeşitli Toplayıcıların Flotasyon Tenor ve Randımanına Etkisi**

Ürünler	Ağırlık %	Tenor		Randıman		Toplayıcı Cinsi
		F%	C%	F%	C%	
Kriyolit	6111	38.71	3.27	72.70	15.22	Kreozot
Karbon	38.89	22.84	28.62	27.30	84.78	
Kriyolit	6227	39.19	1.41	75.00	6.69	Ayçiçeği yağı
Karbon	37.73	21.56	32.47	25.00	93.31	
Kriyolit	65.81	36.58	3.39	73.98	16.99	Dizel motor yağı
Karbon	34.19	24.76	31.88	26.02	83.01	
Kriyolit	6979	36.22	6.76	77.68	35.93	Fuel oil (No. 6)
Karbon	30.21	24.04	27.85	22.32	64.07	
Kriyolit	62.94	37.76	3.45	73.04	16.54	Petrol
Karbon	37.06	23.67	29.57	26.96	83.46	
Kriyolit	6114	39.43	1.16	74.09	5.40	Mazot
Karbon	38.86	21.70	31.96	25.91	94.60	
Kriyolit	62.59	39.43	0.90	75.84	4.29	Gazyağı
Karbon	37.41	21.01	33.59	24.16	95.71	
Kriyolit	5849	38.48	1.02	69.17	4.54	Benzin
Karbon	41.51	24.17	30.19	30.83	95.46	

Çizelge 5'den de görüldüğü gibi 675 gr/ton gazyağı kullanıldığında en yüksek flor randımanına erişilmekte, kriyolitteki karbon içeriği ise % l'in altında kalmaktadır. Gazyağı arttırıldığında daha temiz kriyolit üretiliyorsada flor randımanında gözle görülür bir düşme kaydedilmektedir.

### 3.6. Köpürtücü Cinsinin Seçimi

Optimum köpürtücünün seçimi için yapılan deneylerde çeşitli reaktifler kullanılmıştır. Kullanılan reaktifler ve deney sonuçları Çizelge 6'da verilmiştir.

**Çizelge 5—Optimum Gazyağı Miktarının Saptanması**

ürünler	Ağırlık	Tenor		Randıman		Gazyağı gr/ton
	%	F%	C %	F %	C%	
Kriyolit	00.55	38.83	1.92	72.25	8.85	340
Karbon	39.45	2289	30.34	27.75	91.15	
Kriyolit	60.28	38.24	0.45	70.84	2.07	490
Karbon	3972	23.89	32.37	29.16	97.93	
Kriyolit	62.59	39.43	090	75.84	4.29	675
Karbon	37.41	21.01	33.59	24.16	9571	
Kriyolit	59.20	38.69	027	70.39	1.22	830
Karbon	40.80	23.62	31.79	29.61	9a78	
Kriyolit	60.60	38.95	054	72.54	2.49	1020
Karbon	39.40	22.68	32.49	27.46	9751	
Kriyolit	56.79	38.83	045	67.77	1.95	1200
Karbon	43.21	24.27	29.80	32.23	98.05	
Kriyolit	60.46	37.64	006	69.94	0.28	1350
Karbon	39.54	24.74	33.12	30.06	9972	
Kriyolit	58.49	38.00	003	68.30	0.13	1500
Karbon	41.51	24.85	31.59	3170	9987	

Çizelge 6'dan da görüldüğü gibi izo - oktanol, amil alkol ve MIBC (Metil izo Butil Karbinol) iyi sonuçlar vermiştir. Flor randımanı ve karbon yüzdesi göz önünde tutulduğunda amil alkolün optimum olduğu anlaşılmaktadır.

### 3.7. Köpürtücü Miktarının Flotasyona Etkisi

Flotasyona ilave edilecek optimum amil alkol miktarının saptanması için yapılan bir seri deneyde, 675 gr/ton gazyağına değişik miktarlarda amil alkol ilave edilerek, 3 dakika koşullandırmadan sonra 2 dakika boyunca köpük alınmıştır. Deney sonuçları Çizelge 7'de verilmiştir.



**Çizelge 6 — Çeşitli Köpürtücülerin Flotasyon Tenor ve Randımanına Etkisi**

Ürünler	Ağırlık %	Tenor		Randıman		Köpürtücü Cinsi
		F %	C %	F%	C %	
Kritolit	60.74	37.64	1.35	70.26	6.25	Flotal-B
Karbon	39.26	24.65	31.35	29.74	93.75	
Kriyolit	61.42	37.88	1.41	71.50	6.60	Çamyacı
Karbon	38.58	24.04	31.79	28.50	93.40	
Kriyolit	62.24	38.00	2.01	72.68	9.53	Terebentin
Karbon	37.76	23.54	31.46	27.32	90.47	
Kriyolit	61.70	38.00	1.05	72.05	4.93	(DEIH)
Karbon	38.30	23.75	32.59	27.95	95.07	
Kriyolit	60.96	38.24	0.81	71.64	3.76	(MIBC)
Karbon	39.04	23.64	32.37	28.36	96.24	
Kriyolit	62.66	38.24	0.81	73.64	3.87	Amil alkol
Karbon	37.34	22.97	33.80	26.36	96.13	
Kriyolit	63.11	38.24	1.02	74.16	4.90	Kresilik asit
Karbon	36.89	22.79	33.85	25.84	95.10	
Kriyolit.	62.59	39.43	0.90	75.84	4.29	îzo-oktanol
Karbon	37.41	21.01	33.59	24.16	95.71	
Kriyolit	64.03	38.83	1.98	76.41	9.66	Monilol
Karbon	35.97	21.34	32.98	23.59	90.34	

Çizelge 7, 150 gr/ton amil alkol ilavesinin dengeli bir köpük oluşumu için gerekli olduğunu göstermiştir.

Bu deneylerden sonra optimum koşullandırma ve köpük alma sürelerinin saptanmasına çalışılmış ve yapılan deneylerden koşullandırma süresinin 2 dakika, köpük alma süresinin de 2 dakika olması gerektiğine karar verilmiştir.

Reaktiflerin bir seferde ya da kademeli olarak flotasyon pülüne ilavesinin flotasyon sonucunu ne şekilde etkileyeceğinin sap-

**Çizelge 7—Optimum Amil • Alkol Miktarının Saptanması**

Ürünler	Ağırlık	Tenor		Randıman		Amil Alkol gr/ton
	%	F %	C%	F%	C %	
Kriyolit	65.91	37.64	0.83	76.24	4.17	<b>40</b>
Karbon	3409	22.68	36.91	23.76	95.83	
Kriyolit	63.66	37.53	0.57	73.42	2.76	<b>80</b>
Karbon	3634	23.80	35.13	26.58	97.24	
Kriyolit	64.07	37.76	0.98	74.35	4.78	<b>115</b>
Karbon	3593	23.23	34.80	25.65	95.22	
Kriyolit	65.30	38.12	0.57	76.50	2.83	<b>150</b>
Karbon	3470	22.04	36.77	23.50	97.17	
Kriyolit	64.31	37.95	0.18	75.00	0.88	<b>190</b>
Karbon	3569	22.79	36.46	25.00	99.12	
Kriyolit	62.16	38.00	0.15	72.59	0.71	<b>230</b>
Karbon	3784	23.57	34.45	27.41	99.29	
Kriyolit	62.34	38.24	0.23	73.26	1.09	<b>270</b>
Karbon	3766	23.10	34.48	26.74	98.91	

tanması için bir seri deney yapılmıştır. Bu deneylerin ilk kademesinde toplayıcı ve köpürtücü reaktiflerinin belirli bir yüzdesi pülpe ilave edilmekte, ikinci kademede de reaktiflerin geri kalanı ilave edilmektedir.

Bu deneyler göstermiştir ki, reaktiflerin kademeli olarak ilavesi, flotasyonda flor randımanını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden reaktiflerin bir seferde pülpe ilavesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Karbonlu maddelerin flotasyonu sırasında seçimliliği arttırmak amacıyla pülpe NaF, sitrik asit, camsuyu ( $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ ) ve  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  gibi çeşitli kriyolit çöktürücüleri ilave edilerek bunların flotasyon, tenor ve randımana etkisi incelenmiştir. Deneylerde çöktürücü sarfiyatı 400 gr/ton alınmış ve optimum koşullar uygu-

lanmıştır. Yapılan çalışmalar çöktürücülerin flotasyonu olumsuz yönde etkilediğini göstermiştir.

Son olarak pülp sıcaklığının flotasyona etkisi incelenmiştir. Sıcaklıkla birlikte flor randımanının arttığı gözlenmiştir. Ancak bu artış 35°C lik bir ısı farkında bile % 10'un altındadır.

#### 4 SONUÇ

Bu araştırma, elektroliz köpüğünden kriyolit kazanımının teknik olabirliğini kanıtlamaktadır. Deneyler göstermiştir ki, —100 meş'e öğütülen karbon köpüğünün flotasyonu ile % 77.5 flor randımanlı ve % 0.5 C içerikli bir kriyolit ürünü elde etmek olmaktadır. Bu da flotasyonla karbonun % 97.5'inin atılabildiğini göstermektedir.

#### KAYNAKLAR

- 1 — HEINDL, R.A., «Aluminum», Mineral Facts and Problems, U.S. Bureau of Mines Bull, 585,1960, p. 27-41.
- 2 — MC CLAIN, R.S., SULLIVAN, G.V., «Beneficiation of Aluminum Plant Residues», U.S., Bureau of Mines, Report of Inv. 6219, 1963, p. 1-17.
- 3 — DENNIS, W.H., «Metallurgy of the Non-ferrous Metal», London, Sir Isaac Pitman and Sons, Ltd., 1954, p. 283.
- 4 — ROZMAN, S., «Cryolite Recovery Process from Alumina Plant- Kidricevo», 3 rd. Balcan Mineral Processing Conference 18-21 June 1980, Belgrad, p. 174-181.

