

Alünitlerimizden İstifade İmkânları ve Şebinkarahisar Civarına Ait Numunelerle Yapılan Tecrübeler

Dr. Raşit Tolun

Memleketimizin bir çok yerlerinde (Şabinkarahisar, Foça, Şaphane v.s.) büyük yataklar teşkil eden ve hali hazırda âtil bir vaziyette bekleyen Alünitlerimizden istifade imkânlarını ararken, geçmişte ve diğer memleketlerde bu yolda yapılan işleri gözden geçirmek şüphesiz faydeli olur.

Alünitler çok eski devirlerde, içerisinde mevcut kuvars kristallerinin sertliği dolayısıyla değirmen taşı imali için işletilmiş ve dünyada ilk olarak izmir civarında XIII cü asırdan itibaren, şap istihsalinde kullanılmışlardır. Bu maksatla Alünit evvelâ yığınlar halinde yakılır ve bir kısacıkta bırakılır. Bu müddet zarfında Alünit parçaları kendiliklerinden dağılır ve koyu bir çamur haline gelir. Münhal şap bakır kazanlarda su ile kaynatılmak suretiyle eritilir ve aktararak şap kristalleşmeye terk edilir. Bu şekilde şap istihsaline uzun zaman devam etmiş ve fakat kimya sanayiinin gelişmesi neticesi elde edilen alüminyum sülfat bir çok yerlerde şapa tercih edilmeye başlanmıştır. Bunun üzerine İtalya, Fransa, Macaristan v.s. gibi Kimya Sanayiinin ilerlediği memleketler Alünitte mevcut bütün alüminyumdan istifade ederek şap ve alüminyum sülfatın müşterek imaline başlamışlardır.

Alünitte şap ve alüminyum sülfat elde edilmesi için kullanılan metod-

lar oldukça değişiktir. Genel olarak, Alünit yakıldıktan sonra sülfürik asit ile muamele edilmekte ve eriyen kısımdan kristalleşme yolu ile şap ve alüminyum sülfat birbirinden ayrılmaktadır.

Bu istihsal bir çok avantajlarına rağmen boksitten elde edilen alüminyum sülfatla güç rakabet etmektedir. Bununla beraber, harp yıllarında, Alünitte potasyum sülfat istihsaline için Amerika'da bir fabrika kurulmuş ve rezervi 1,5-3 milyon ton olan Marysvale (Utah) Alünit yatakları işletilmiştir. Kullanılan metod Alünitin çok yüksek sühunette kızartılması neticesi açığa çıkan potasyum sülfatın suda eritilerek ayrılması esasına istinat etmektedir. Yine aynı gaye ile Avusturya'da bir fabrika kurulmuş ve potasyum sülfatın alınmasında, kalan bakiye (Al_2O_3 ve SiO_2) ile ateş tuğlası imal edilmiştir (1). Sonra bu çok ince alüminyum oksidinin kuvarstan süspansiyon şeklinde ayrılması hususunda patent alınmıştır (2,3).

Halen Amerika'da, Avusturya'da, Rusya'da, Çin'de ve Japonya'da Alünit yatakları, işletilmekte ve piyasaya, K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, şap, potaslı gübre, Al_2O_3 , $(NH_4)_2SO_4$ ve H_2SO_4 sevk edilmektedir. Potaslı gübrelerin değerli olduğu memleketlerde, Alünit yakıldıktan sonra doğruca piyasaya sevk edil-

mektedir. Yanmamış Alünit bu sahada iyi neticeler vermemiştir. Amerikan laboratuvarlarında yapılan tecrübeler yanmış Alünitin, potasyum sülfattan daha üstün bir gübre olduğunu göstermiştir. Amonyak sanayi bölgesine yakın kurulmuş fabrikalar, Alünitü sülfürük asitle erittikten sonra amonyakla muamele ederek alüminyumu, hidroksit halinde çöktürerek ayırmakta ve mahlülden potasyum ve amonyum sülfatlarını elde etmektedir.

Şunu da ilâve etmek gerektir ki, şapın doğrudan doğruya 900-1000°C. ye ısıtılması ile Al_2O_3 ve K_2SO_4 den müteşekkil bir bakiye elde edilir. Buradan su ile K_2SO_4 yıkayarak ayırmak mümkündür (14).

Amerika'da «The Kalunit Process» namı altında yeni bir usul tecrübe edilmiştir. Burada Alünite H_2SO_4 ve K_2SO_4 ilâvesile hasıl olan şap mahlülünden otoklavlarda bazik şap (saf Alünit) çöktürülür. Bu saf Alünitin 1000°C. da tahallülü neticesi hasıl olan K_2SO_4 ve Al_2O_3 karışımı su ile yıkanarak saf Al_2O_3 elde edilir (5). Bu usul The Tennessee Valley Authority» tarafından «Wilson Dam Ala» da tecrübe edilmiş ve fakat büyük çapta tatbik konamamıştır. Bu çalışmalar için Amerikan Hükümeti 4.905.000 \$. sarfetmiştir. «The National Bureau of Standards» harp yıllarında Almanya'da ve Japonya'da yapılan araştırmalardan istifade ederek yeni metotları etüt ve tecrübe etmektedir (6). Fakat neticede, bütün metotların, maliyet bakımından Bayer usulü ile rekabet edemeyeceği meydana çıkmaktadır. Yalnız herhangi bir sebep dolayısıyla dışarıdan az silisli alüminyum oksit ithali imkânsız olursa bu usullerle metallürjik alüminyum oksidi elde edilebilecektir. 1937 yılında Kore'nin «Chosen» mıntakasından gelen Alünitlerle Japonya'da iki fabrika işle-

mekte idi. Bunlardan biri senede 6.000 t. alüminyum istihsal edebilecek şekilde kurulmuştur. Fakat bu istihsal hiç bir zaman ekonomik bir şekilde çalışmamıştır.

Alünit Yatakları :

Dünyanın en tanınmış Alünit yatağı İtalya'da "Tolfa,, da bulunmakta ve her sene muntazaman işlemektedir. Faransa'da "Puy de Dome,, ve Macaristan'da "Beregszasz,, da daha aşağı kaliteden küçük yataklar mevcuttur. Rusya'da (Kandalakscha, Kazakistan ve Kafkasya), Kore'de, Japonya'da, Avusturya'da ve Amerika'da ehemmiyetli rezervler bulunmuştur. Bunlardan A.B. D. nin "Utah,, da 36.921.000 t. alünitleşmiş taşlardan 1.361.000 tonunun %50 den fazla Alünit ihtiva ettiği tesbit edilmiştir (8). Rusya'nın Kazakistandaki rezervleri 150- 200 milyon ton olarak tahmin edilmiştir.

Memleketimizde Şebinkarahisar civarında biraz dağınık manzara arzeden muazzam bir Alünit yatağı mevcuttur. 1947 yılında bu civarı gezdiğim zaman buranın Gedehor mıntakasında 30 milyon ton görünür rezerv tahmin etmiştim. Bunun ne kadarının % 50 den fazla Alünit ihtiva ettiğini tesbit için sistematik numune almağa zamanım kâfi gelmedi. Küreze Namuşar mıntakasında rezerv daha büyük olmakla beraber kalitesi nisbeten düşüktür. Gedehor'da iki ayrı ocaktan aldığım numunelerde Alünit yüzdesi 70 den fazla ve demir oksit yüzdesi 0,3 den az bulunmuştur. Bu neticelerin diğer memleketlerinkiler ile mukayesesinden bu mıntakalardaki Alünitin en iyi kaliteli Alünitlerden biri olduğu anlaşılmıştır. Kütahya'nın Şaphane köyü civarında 1.440.000 t. Alünit rezervi tahmin edilmiştir. Foça yakınında Şaphane dağı ve Kızıldağ da iyi kaliteli

Alünit yatakları mevcuttur ve demir oksit yüzdesi umumiyetle 0,5 den azdır. Kızıldağ civarı tetkik edilememiştir. Şap-hane dağında 1.350.000 t. rezerv tahmin edilmiştir (10).

Genel olarak şu netice hasıl olmaktadır ki, memleketimizin Alünit bakımından zenginliği dünya çapındadır ve bunlardan her zaman ekonomik olarak şap ve alüminyum sülfat elde edilebilir. Hatta özel şartlar altında alüminyum istihsalinde de kullanılabilir.

Alfinitten Şap ve Alüminyum Sülfat Elde Edilmesi Üzerine Tecrübeler

Mineralojik ve Kimyasal Yapı:

Mikroskop altında, numune, ortalama tane büyüklüğü 0,2m/m. olan Alünit ve kuvars kristallerinin karışımı olarak müşahade olunmuş ve tektük opak mineral taneciklerine ve dekompoze efüzif taş bakiyelerine tesadüf edilmiştir (13).

Tecrübeler için yukarı Gedehor (Ş. Karahisar) dan alınan 100 kg. kadar bir cevher fındık büyüklüğünde kırılmış ve vasati bir numune çıkarılarak analize tâbi tutulmuştur. Elde edilen neticeden taşın % 73 ünün Alünit (KAl(SO₄)₂. 2 Al(OH)₃) teşekkül ettiği meydana çıkmıştır.

Alünit, Yukarı Gedehor:	SiO₂	: % 26,07
	Al₂O₃	: % 27,25
	Fe₂O₃	: % 0,20
	SO₃	: % 28,08
	K₂O	: % 6,81
	Na₂O	: % 1,59
	H₂O	: % 9,55

Tecrübeler :

Alünitte şap ve alüminyum sülfat istihsaline ait ameliyeleri üç kısımda tetkik edebiliriz.

I. - Yakma II. - Eritme III. - Kristalleşme

I — Yakma : Alünit kimyevi terkihi itibariyle bazik bir şaptır. Suda münhal değildir. Ancak kızıl hararete bünyesindeki suyu kaybederek şap ve alüminyum oksidine tahavvül eder. Bundan sonra içindeki şapı su ile eritmek mümkün olur.

Muhtelif sühnette yanmış Alünitin eriyen miktarının birbiri ile mukayesesinden en iyi randıman veren yanma sühnetini tayin etmek kabilmıştır.

a) Tabii Alünit, gayet ince öğütülmüş ve bir hafta sıcak su ile muamele edilmiştir.

Erime nisbeti % 0,1

b) Yanmada tane büyüklüğünün ehemmiyetini tesbit için biri ince toz edilmiş, diğeri 8 m/m lik taneler halinde iki numune 650° C. de ikişer saat ısıtılmış ve sonra iri taneliler yeniden öğütülerek erime nisbeti tayin edilmiştir.

Erime nisbeti

Toz halinde yanan numunede: % 10
8 m/m lik taneler halinde : % 20
Aradaki fark çok barizdir» Bu farkı şu şekilde izah edebiliriz:

Yukarıdaki Alünitin su kaybı ile tahallülü, (KAl(SO₄)₂. 2 Al(OH)₃ — KAl(SO₄)₂ + Al₂O₃ + 3H₂O) mevzubahis olduğu gibi, SO₃ kaybını da göz önünde tutmak icap-eder. (2KAl(SO₄)₂ - K₂SO₄ + Al₂O₃ + 3SO₃).

İnce öğütülmüş numunede reaksiyon sathı geniş olduğundan, SO₃ intişarı da kolay olur ve neticede eriyen şap miktarı azalır.

Buradan elde edilen pratik netice şudur:

diğinden ısıtma kesilerek kendi haline bırakılmıştır. Hararet kendiliğinden takriben 180° C. a kadar yükselir ve yavaş yavaş düşmeğe başlar. Elde olunan pasta sıcak suda dağılmağa terkedilir. Bu ameliye oldukça zaman almakta ve cidara yapışan bazı parçaların tahallülü için yeniden öğütülmeğe ihtiyaç hasıl olmaktadır. 25 gr. silis bakiye olarak kalmıştır.

Erime nisbeti : % 72

e) Evvelki tecrübeye hasıl olan aksaklıkları önlemek amacı ile, dışarıdan ısıtmadan vazgeçilerek, bir boru vasıtasıyla içeriye buhar zerketmek suretiyle (sanayide de bu usul tatbik edilmektedir. 17) hem ısıtmak ve hem de karıştırmak mümkün olabileceği düşünülmüş ve aynı zamanda asit sulandırılarak Bome derecesi 50 Be ye kadar düşürülmüştür (Şekil. 1).

Bu ameliyede 150 gr. Alünit ile 50 cm⁸ H₂SO₄ (66 Be) ve 70 cm³ su karışımı kullanılmış, hararet 140° C ye kadar yükselmiş ve sonra kendi kendine 25° C. ye düşmüştür. İki saat sonra mahlül yeniden sertleşmiştir. Su ile erimiyen kısım: 42,5 gr.

Erime nispeti	% 71,6
Randıman	% 98

Mahlülde kalan fazla asit, 34° Be de pH yı 0,05'e düşürmüştür. Halbuki saf bir Al₂(SO₄)₃ mahlülünün bu konsantrasyonda pH sı 1,98 dir (15). Konsantrasyon düşüldükçe pH yükselir ve mol. 0,2 olunca pH, Al₂(SO₄)₃ için 3,05 ve şap için 3,11 olur (16). Fazla asidi nötralize etmek için, burada en münasip usul yine kendi ham - maddesi olduğundan ameliyelerin iki fasılda yapılması uygun görülmüştür.

Fazla asidin kireçle nötralize edilebilmesi de mümkündür. Yalnız bu ameliyede hem lüzumsuz asit sarfiyatı vardır, hem de Al₂(SO₄)₃ m hidrolizi

neticesi Al (OH)₃ halinde çökme tehlikesi mevcuttur.

III — Kristalleşme: Pişmiş Alünitin H₂SO₄ ile muamelesinden sonra elde edilen mahlül muhtelif Be lerde kristalleşmeğe terkedilmiş ve şap kristalleriyle birlikte alüminyum sülfatın da kristalleşip kristalleşmediği polarizan mikroskopla muayene edilmiştir. Burada monoklinik Al₂(SO₄)₃. 18H₂O kristalleri, kübik KAl (SO₄)₂. 12H₂O kristallerinden, kolaylıkla ayırt edilirler. Immersion yağı olarak zeytin yağı (n: 1, 468) kullanılmıştır.

35°, 36°, 37°, 38°, 39°, 40° Be lerde" yapılan kristalleşmelerden 35°, 36°, 37° Be dekiler, ana suyunda fazla şap bırakmışlar, 39° ve 40° Be dekilerden ise Al₂(SO₄)₃. 18 H₂O kristalleri de çökmüştür. En iyi neticeyi 60°C. da 38° Be de ki mahlül vermiştir.

Kristalleşme neticesi ana su (takriben 18° C) şap kristallerinden kolaylıkla aktarılacak kesafeti 55° Be ye kadar çıkarıldıktan sonra geniş bir kaba boşaltılarak donmaya terkedilir ve istenilen şekilde kesilir. Bu vaziyette tırnakla çizilebilen kolaylıkla kırılabilen muntazam parçalar elde edilir.

1 — Pişmiş 150 gr. Alünit, 50 cm⁸ H₂SO₄ (66Be) ve 70 cm⁸ su ile muamele edilmiştir. Sartleşmesine engel olmak için ara sıra su ilâve edilerek 4 saat reaksiyona tâbi tutulmuştur.

Bakiye : 55 gr.

Erime nisbeti : % 66,7

Randıman : 91,5

2 — Aynı miktar asitle ve 175 gr. pişmiş Alünit ile yapılan denemede bakiye 67 gr.

Erime nisbeti : % 61,8

Randıman : % 84,7 olarak tesbit edilmiştir.

Kristalleşme neticesi elde olunan şap ve alüminyum sülfat neticeleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. -

No.	Şap	Rdt.	Alüminyum Sülfat	Rdt.
1	125 gr.	% 90	210 gr. (%13. Al ₂ O ₃)	% 92
2	141 „	% 85	230 „ (%13. Al ₂ O ₃)	% 84

Neticeler bize, asidi nötralize etmek amacı ile fazla Alünit kullanmanın, şap ve bilhassa alüminyum sülfat randımanlarını çok düşürmesinden dolayı doğru olmadığını belirtmiştir.

Cifte Ameliye Tecrübeleri

Bu ameliyelerde erime randımanının % 95 olabileceği düşünülmüşle asit sarfiyatı buna göre hesaplanmıştır.

a) (*) 10 L. lik dip tarafı konik bir kap içerisinde, 3 kg. Alünit (2700 gr. pişmiş), sıcak su buharı ile (Şekil. 1) 90° C. ye ısıtılmış 2,025 cm³ H₂SO₄ 50° Be (1110 cm³ H₂SO₄ 65 B6 ve 915 cm³ su) içerisine harareti 125° C. üzerine yükseltmeden yavaş yavaş ilâve edilmiştir (15 dakika).

Hararet kendiliğinden 90° C. ye düşmüş ve bu vaziyette iki saat kadar devam etmiştir. Bu müddet zarfında donmayı önlemek için 6 litre su azar azar ilâve edilmiştir. Ameliye sonunda kesafet: 37 Be ve pH: 0 dır.

b) Mahlül sifonla bir durulma kabına alınmış ve 10-15 dakika beledikten sonra dekantasyon yolu ile dibe çöken kuvars bakiyesinden ayrılarak yine dibi] konik ve su buharı enjeksiyonu ile ısıtılan bir kurşun kaba aktarılmıştır.

c) 90° C. ye ısıtılıp, yavaş yavaş 2700 gr. pişmiş Alünit ilâve edilmiştir. Be: 43°.

(*) Harfler Şekil 2 deki şemada gösterilen yerleri işaret etmektedir.

Bu ameliye üç saat sürmüş ve 4 litre su ilâve edilmiştir. neticede, Be: 38° ve pH: 2,6 olmuştur.

d) Süzme: Bu ameliye basit görülmekle beraber, pratik güçlükler arzettiğinden önemlidir. En iyi netice Be derecesi 25°e düşürülen mahlülün mümkün mertebe sıcak süzülmesi ile elde edilmiştir.

c) Süzülen mahlül 38°Be ye çıkarılarak kristalleşmeye terk edilmiştir. Şap kristallerinden aktarılan mahlül 55°Be ye kadar suyu uçurulduktan sonra geniş bir kaba dökülerek muntazam şekilde bir bıçakla kesilmiştir. (Eğer döküm levhası şekilli olursa kesmeğe lüzum kalmaz.)

Elde edilen şap miktarı : 2,05 kg.
» » alüminyum sülfat : 3,00 »

2 İnci Tecrübe

a) Süzmeden gelen bakiye, tıpkı birinci ameliyede olduğu gibi asitle muamele edilmiştir. Üç saat sonra durulma kabına aktarılmıştır.

b) Burada çöken kuvars atılmış ve mahlül ikinci muamele için konik kurşun kaba aktarılmıştır.

c) Yine birinci ameliyede olduğu gibi taze Alünit 3 saat muamele edildikten sonra süzmek için Be derecesi 25° e düşürülmüştür.

d) Süzme bakiyesi birinci kazanda taze asitle muamele görmeğe sevkedilmiş ve

e) mahlül 38°Be ye kadar suyu uçurularak şap kristalleşmeye terkedilmiştir. Kristallerden aktarılan mahlülün suyu uçurularak 55°Be de geniş bir kaba dökülmüş ve donmağa terkedilmiştir.

Elde olunan şap miktarı : 3,90kg.
» » alüminyum sülfat : 4,50kg.

Burada birinci ameliyede süzmeden evvel iyi bir erime yapılmadığı ve meşbu bir vaziyette süzmek istendiği için bir miktar şap ve alüminyum sülfat bakiye ile birlikte kalarak ikinci ameliyeye iltihak ettiğinden, neticeler

çok yüksek bulunmuştur.

3 üncü Tecrübe ve Gaye

Aynı ameliyeler bir kere daha tekrarlanarak cetveldeki neticeye varılmıştır.

Kullanılan Alünit	İlave edilen H_2SO_4 (65 Bè)	Elde edilen Şap	Rdt.	Elde edilen Alüminyum Sülfat	Rdt.
3.000 gr. (% 73 Alünit)	1.110 m ³	2.400 gr.	% 95	3.400 gr. (% 15,3 Al_2O_3)	96 %

Elde olunan Şap ve Alüminyum Sülfatın Evsafı

Şap: Kristalleşmede sühnetin düşme süratine ve konsantrasyon durumuna tâbi olarak muhtelif büyüklükte temiz, şeffaf kristaller halinde elde edilmiştir.

Moleküller konsantrasyon 0,2 olduğu zaman pH: 3,05 dir ki, bu da bize içinde serbest asit bulunmadığını gösterir.

Alüminyum sülfat: Beyaz, tırnakla çizilebilen parçalar halinde elde edilmiştir. %15den fazla Al_2O_3 , %0,2den az Fe_2O_3 ihtiva etmektedir. Moleküller konsantrasyon 0,2 olduğu zaman pH: 2,3 bulunmuştur. Saf alüminyum sülfatın bu şeraitte pH sı 3,05 olduğuna göre, bizim numunede % 0,1 kadar serbest asit bulunduğu meydana çıkar ki, bunun sanayide hiç bir mahzuru yoktur.

Maliyet Hesabı

Memleketimizin senelik alüminyum sülfat sarfiyatı 1000 t, ve şap sarfiyatı 500 t. kadardır. Bunlar için her sene dışarıya 300.000 liraya yakın döviz çıkmaktadır. 1949 yılında İngiltere'den ithal ettiğimiz şapın kilosu 24 kuruş

ve alüminyum sülfatın kilosu 16 kuruştur.

Tesisat

Günde 6 ton Alünit ile çalışabilecek küçük bir tesisin maliyeti için lüzumlu malzeme ve tahmin edilen fiyatlar aşağıya sıra ile yazılmıştır.

	TL.
2 Adet Çeneli Konkasör	6.000.—
1 " Reverber Fırını	10.000.—
1 " Öğütücü	5.000.—
2 " Konik kurşun kazan	20.000.—
1 " Hacmi . takriben 10 m ³ tazyikli buhar kazanı	2.000.—
1 " Durulma kabı kurşun	5.000.—
1 " Tazyikli süzücü	10.000.—
1 " Buharlaştırma kazanı	5.000.—
1 " Kristalizör	5.000.—
1 " Buharlaştırma kazanı	10.000.—
1 " Çinko kap (7×8×0,1) ebadında	2.000.—
Pompa, motör, boru, v. s.	20.000.—
Bina, inşaat, depo.	100.000.—
Yekün :	200.000.—

Günlük Masraflar ve Kar

	TL.
Ham madde sarfiyatı (Günlük) :	
6 t. Alünit (tonu 30 L. dan)	180.—
4 t. Sülfirik Asit (tonu 100 L. dan)	400.—

20 t. Kömür (tonu 20 L. dan)	400.—
Su, yağ ve elektrik sarfiyatı	100.—
Yekûn.....	1.080.—
İşçi ve memur masrafları	400.—
Tamirat, vergi v. s.	200.—
Yekûn.....	1.680.—
Günlük İstihsal :	
5 t. Şap (tonu 200 L. dan)	1.000.—
7 t. Alüminyum Sülfat (tonu 150 L. dan)	1.050.—
Yekûn.....	2.050.—
	TL.
Günlük istihsal yekûnu	2.050.—
Günlük masraflar	1.680.—
Günlük kâr	370.—

Günlük kâr, ham maddeler daha ucuz temin edilebildiği takdirde çok artabilir ve o zaman daha büyük çapta imalâta girilerek dış piyasaya da seviyat yapılacaktır.

Demek oluyor ki memleketimizde bu sahada ve bu günkü şartlar altında harici piyasa ile rakabet edebilecek, bir fabrika kurmak mümkündür.