

## ÖZEL ALÜMİNALAR-2

### ALÜMİNYUM HİDROKSİT ve AKTİF ALÜMİNALAR

**Burak BİROL\*** ve **Muhlis Nezihi SARIDEDE\*\***

\*Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

\*\*Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

Bu makale serilerinde Özel Alüminalar başlığı altında üç grup alümina ürünü incelenmiştir. Bunlardan ilki “Özel Alüminalar-1, Kalsine Alüminalar” başlığı altında anlatılmıştır Bu bölümde ise “Alüminyum Hidroksitler ve Aktif Alüminalar” anlatılacaktır.

#### 1. Alüminyum Hidroksitler

Alüminyum en bol bulunan metal ve en bol bulunan üçüncü element olmasına rağmen, alüminyum içeren maddelerin sadece bir kısmı (örneğin boksit) alüminyum hidroksit üretimi için kullanılmaktadır. Alüminyum hidroksit deyimi  $Al(OH)_3$  kimyasal formülüne dayanmasına rağmen, alümina trihidrat (ATH) veya hidratlanmış alümina,  $(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$ , olarak da kullanılmıştır. Bu üç terim de literatürde geçmektedir. Alüminyum, anortit ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), alunit ( $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) gibi kaynaklardan da üretilebilse bile, yapay olarak tüm alüminalar, alümina hidratlı cevher yani boksitten Bayer Prosesi ile üretilir [4].

##### 1.1 Özellikleri

Uzun dayanım ömrüne sahip, mikron altı, yüksek saflığa sahip ve beyaz trihidratlar gerçekten ileri teknoloji ürünleri olup, kullanılacağı yerdeki özelliklerine ve proses gerekliliklerine göre üretilmektedir. Bu yüzden bu tip ve diğer kimyasal sınıf alümina trihidratların kimyasal ve fiziksel özellikleri metalurjik alüminadan daha dikkatli kontrol edilmelidir [4].

Alüminyum hidroksitler, trihidrat (gibsit, bayerit, nordstandit), monohidrat (böhmit, diaspor) ve alümojel şeklinde bulunabilir. Alüminyum hidroksitler amfoterik özelliklere sahip olup, genellikle pH değerleri 4 ile 9 arasında bulunmayan çözeltilerde çözünmektedir. Bu pH değerleri arasında ise çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bayerit ve gibsitin alkali ortamda bulunabilecekleri anlaşılmaktadır. Amorf alüminyum hidroksitin oluşması için ise, asidik ortam gerektiği görülmektedir.

Bazı ticari alüminyum hidroksitlerin tipik fiziksel özellikleri analizi Tablo 1.1 'de verilmiştir. Ürünün tane boyu dağılımı, yığın yoğunluğu, rengi ve içerdiği safsızlıklar ürünün kalitesini belirlemektedir.

Tablo 1.1 Bazı ticari ürünlerin tipik fiziksel analizleri ve tane boyutu analizleri [2].

Ticari Ürün Kodu Özellikler	Hidral 710B	Hidral PGA-B	Lupral 710
Yığın Yoğunluğu Paketlenmiş (g/cm <sup>3</sup> )	0,26-0,45	0,70	0,23-0,4
Yığın Yoğunluğu Serbest	0,13-0,22	0,35	0,13-0,2

(g/cm <sup>3</sup> )			
<b>Özgül Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,42	2,42	2,42
<b>Özgül Yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	6-8	6-8	6-8
<b>Sertlik (Mohs)</b>	2,5-3,5	2,5-3,5	2,-3,5
<b>Refraktif indeks, n<sub>20 D</sub></b>	1,57	1,57	1,57
<b>Renk</b>	Beyaza yakın	Beyaza yakın	Beyaza yakın
<b>+ 44 mikron, %</b>	En fazla 0,15	En fazla 0,15	En fazla 0,15
<b>- 3 mikron, %</b>	90	-	90
<b>+ 1 mikron, %</b>	50	-	50
<b>-0.5 mikron, %</b>	10	-	10

Alüminyum hidroksitlerden yalnız gipsit, böhmit ve diaspor tabiattaki diğer minerallerle birlikte yaygın olarak bulunabilmektedir. Diğerlerinin kayda değer bir yatağına rastlanmamıştır.

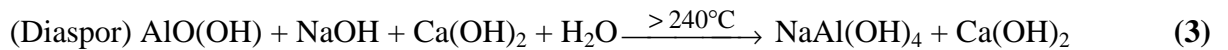
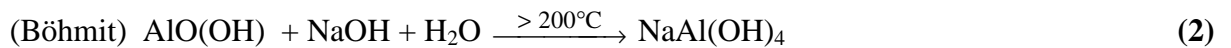
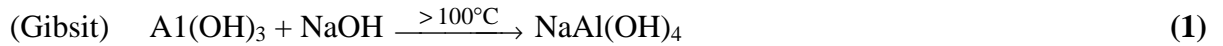
## 1.2 Üretim Prosesleri

Alüminyum hidroksit ve diğer alüminyum bileşiklerinin eldesi için en fazla boksit yatakları kullanılmaktadır. Boksit genelde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O olarak tanınmakta ise de, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O şeklinde verilmektedir. Bünyesinde değişebilen miktarlarda hematit, götit, kaolinit, anataz, rutil, ilmenit vs. gibi safsızlıklar içeren boksit, laterik (gipsitik) ve karstik (böhmitik, diasporik) tipte olabilmektedir.

Genel olarak boksitin işlenmesi için;

- Yaş alkali yöntem (Bayer Prosesi)
- Yaş asidik yöntem (düşük pH 'lı yöntem)
- Alkali fırınlama yöntemi
- Karbotermik fırınlama yöntemi
- Elektrolitik yöntem

geliştirilmiş olmasına rağmen, dünyadaki uygulamanın %95'lik payını Bayer prosesi oluşturmaktadır. Yukarıda verilen proseslerde boksit tiplerine göre değişebilen ana reaksiyonların amacı; hammaddedeki alüminyumun en fazlasını çözeltiliye geçirerek saf alüminyum bileşiklerine dönüşüm verimini yüksek tutmaktır. Gipsit, böhmit ve diasporun çözeltiliye alınma reaksiyonları aşağıda verilmektedir [1,3,4].



Bayer prosesinin dışındaki yöntemler genellikle direkt olarak alümina üretimi için daha elverişlidir ancak alüminyum hidroksiti yaklaşık iki kat daha pahalıya mal etmektedir. Bayer prosesinin alüminyum hidroksit ürünü gipsittir. Ticari ürün olarak piyasaya sürülen alüminyum hidroksitin nemi %0,4 civarında olup, tane boyut dağılımı 0,3-80 µm arasındadır.

Bu ürünün kalitesini ve dolayısıyla fiyatını belirleyen unsurların başında maddenin  $\text{Na}_2\text{O}$  içeriği gelmektedir. Diğer alüminyum hidroksitlerin saf olarak üretilmesi için örnekleri aşağıda verilen değişik yöntemler kullanılmaktadır [1,4].

Bayerit eldesi için geliştirilen yöntemlerden en önemlileri;

- Sodyum alüminat çözeltisinden karbondioksit geçirilmesi,
- Alüminyum veya alüminyum alkoolatların su ile reaksiyona sokulması,
- $\beta$ -alüminanın sudaki rehidratasyonu olarak gösterilebilir.

Ticari ürün olarak sunulan bayeritin kristal büyüklüğü  $1 \mu\text{m}$  olmasına rağmen bayerit taneleri  $30-100 \mu\text{m}$ 'lik kümeler halindedir. Miktar olarak da az üretilen bayeritten  $\tau$ -alüminaya geçilerek çeşitli katalizörler yapılabilmektedir.

Böhmit eldesi için kullanılan yöntemler arasında;

- Gibsit, bayerit veya amorfik hidroksitin hidrotermal dehidratasyonu,
- Alüminyum metalinin  $100^\circ\text{C}$ 'de buharla muamelesi,
- Gibsitin  $300^\circ\text{C}$ 'de havayla ısıtılması, teknikleri yer almaktadır [1].

Ticari ürün olarak üretilen böhmitin fiyatı yüksek olup, miktarı azdır. Diaspor ise laboratuarda hidrotermal olarak elde edilmesine karşın, ticari çapta üretilmemektedir. Alümogel ve amorf alüminyum hidroksitler gibsitin en fazla üretilen hidroksitlerdir.  $10 \text{ bin ton/yıl}$ 'ın üzerinde bir üretime sahip olan bu bileşiklerin eldesinde kullanılan yöntemler arasında;

- Alüminyumun anorganik tuzlarına belirli koşullarda asit veya baz katılması,
- Bazı alüminyum organik bileşiklerinin hidrolizi, yer almaktadır.

## 2. Aktif Alüminalar

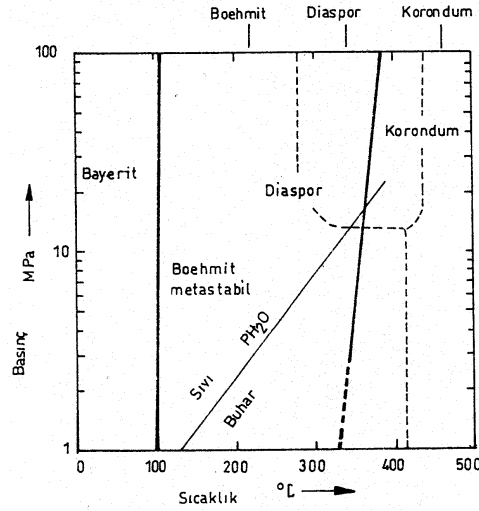
Alüminyum hidroksitlerin termal dehidroksilasyonları sonucu ( $250-1150^\circ\text{C}$ ) aktif alümina oluşmaktadır. Aktif alümina ismi Alcoa şirketi tarafından verilmiştir. Bugün bu isim, hidroksillerde kimyasal bağlı suyu ortadan kaldıran, poroz yapıya sahip ve termal dehidrasyon ile elde edilen tüm alüminalara verilen isimdir [1].

### 2.1 Özellikleri

Aktif alüminalar, adsorpsiyon ve kataliz işlemlerinde giderek artan kullanıma sahiptir ki bu kullanım şeklinde aktif alüminanın büyük yüzey alanı, poroz yapısı ve özel yüzey kimyası büyük rol oynamaktadır. Alüminyum hidroksitlerin kontrollü olarak ısıtılıp bünyesindeki suyun büyük bölümü alınarak aktif alümina elde edilmektedir. Kristal yapıları, düşük sıcaklıklarda ( $250-900^\circ\text{C}$ ),  $\chi$ (çi),  $\eta$ (eta),  $\gamma$ (gama),  $\rho$ (ro), yüksek sıcaklıklarda ( $900-1150^\circ\text{C}$ ),  $\delta$ (delta),  $\kappa$ (kapa),  $\theta$ (teta) alüminadır. Bu iki sıcaklık aralığı genel olarak geçiş alüminaları olarak bilinen yapıları oluştururlar. Bugün tüm geçiş serileri aktif alümina olarak adlandırılmaktadır. X ışını difraksiyonu (XRD),  $\gamma$  ve  $\eta$  fazlarını eğer aynı anda mevcutlarsa ayırt edememektedir, bu yüzden genellikle  $\gamma/\eta$  yani gama/eta fazı olarak adlandırılırlar [1,4].

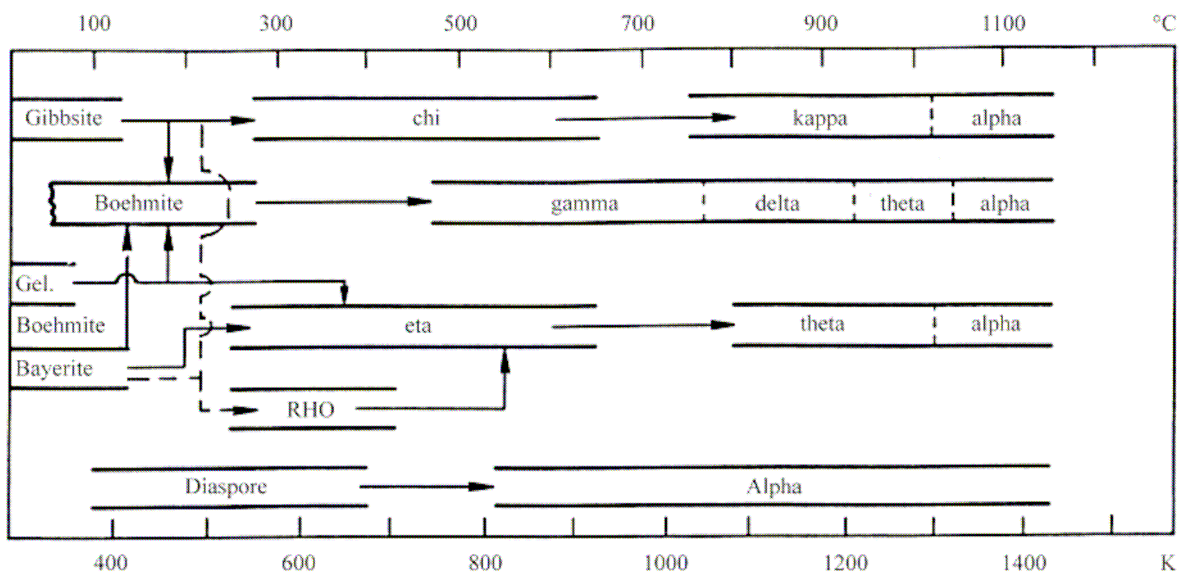
Şekil 2.1'den görüldüğü gibi  $\text{Al}(\text{OH})_3$  kristalleri belirli bir sıcaklık ve basınç değerleri sonucunda çeşitli kristalin alüminyum hidroksitlere dönüşmektedir. Bu hidroksitler sentetik

olarak elde edilmekte ve geçiş alüminaları olarak adlandırılmaktadır. Sıcaklık artışının sürmesi durumunda ise çeşitli kristal fazlar oluşarak en son  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (korondum) elde edilmektedir [1,3].



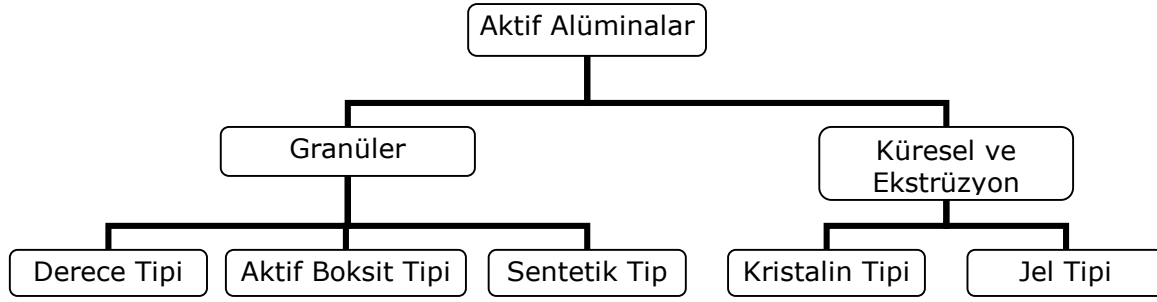
Şekil 2.1 Alüminyum hidroksitinin sıcaklık ve basınca göre faz değişimleri [1].

Şekil 2.2’de çeşitli başlangıç hidroksitlerinin sıcaklığa göre  $\chi$ , gama, delta, kapa, eta, ve teta-alümina fazları ile  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (korondum)’ya dönüşümü görülmektedir. Bu dönüşümler alüminyum hidroksitlere ısı verilerek oluşturulmaktadır. Burada da görüldüğü gibi tüm geçiş alüminaları gibsitin elde edilebilmektedir. Örneğin yalnızca gibsitin termal dehidroksilasyonu sonucu  $\chi$  alümina oluşmaktadır ve artan sıcaklıkla kapa ve alfa alümina elde edilmektedir, ancak gibsitin vakum altında hızlı ısıtılmasıyla da ro alümina elde edilebilmektedir (302-427°C) [3,5].



Şekil 2.2 Alüminyum hidroksitlerinin termal değişimleri [3].

Aktif alüminaların, üretim şekilleri, tane boyutları ve özgül yüzey alanlarına göre değişen çeşitleri Şekil 2.3’te verilmiştir.



Şekil 2.3 Aktif Alümina Çeşitleri [4]

Kuzey Amerika'nın yıllık toplam aktif alümina ve monohidrat üretim kapasitesi 130 tondur. Şu anki aktif alümina satış fiyatları 880 ile 6600 \$/ton arasında değişmekteyken, en çok kullanılan aktif alümina tiplerinin fiyatları 880 ile 2750 \$/ton arasında değişmektedir [4].

## 2.2 Üretim Prosesleri

Derece tipi aktif alüminalar, yılda onlarca ton üretilen ticari en eski aktif alüminadır ve Bayer  $\alpha$  trihidratından üretilmektedir. Bu ürün Alcoa firması tarafından ilk defa F-1 adıyla piyasaya sürülmüştür. Bayer prosesi ile sodyum alüminat çözeltilerinden metalurjik alümina üretilirken, çöktürme banyolarının duvarlarında yaklaşık 1,5 m kalınlığa kadar ulaşan gibsit tabakası birikir. Periyodik olarak alınan bu tabaka önce kırılır, yıkanır, aktive edilir, yeniden kırılır ve istenen boyutlarda elenir. Aktive etme işlemi, yaklaşık 400°C'de akışkan hava veya diğer gazlar ile yapılır. Bu havanın veya gazların akışkan olmalarının sebebi ise aktive etme işlemi esnasında oluşan buharın uzaklaştırılmasıdır.

F-1, 250 ile 1200°C arasında yaklaşık ağırlıkça %6 su kaybeder ve yaklaşık %0,9 Na<sub>2</sub>O ve çok düşük miktarda SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir. F-1'in özgül yüzey alanı 250 m<sup>2</sup>/g ve gözenek boyut dağılımı 100 bin nm (1.milyon Å)'dir. Ticari boyutları 6,4 mm ile 0,074 mm (200 mesh) arasında değişmektedir [4,7].

Aktif boksitler, F-1'e benzeyen bir kırma prosesiyle üretilirler. Aralarındaki fark ise, bu boksit yüksek alümina içeriğine ve sertliğine göre özel olarak madenden çıkarılır ve çıkarıldığı gibi prosese tabi tutulur. Aktif boksitler, içeriklerinde gibsit formunda alümina bulunduran boksitlerin termal aktive edilmesiyle üretilir. Bu boksitlerin alümina dışında içerdiği oksitler (örneğin SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub>), en iyi (yumuşak) kalitesinde ağırlıkça %10 en düşük kalitesinde ağırlıkça %25-30 civarındadır. Özgül yüzey alanları 175 ile 240 m<sup>2</sup>/g arasında değişirler. Ticari boyutları ise 6,4 mm ile 0,177 mm (80 mesh) arasındadır.

Sentetik tip alümina, merdaneli bir kalıpta gibsitin mekanik preslenmesi ile F-1'e benzer granüler ürün halinde elde edilir. Kalıptan çıkan ürün kırılır ve istenilen boyutlara göre elenir. Elek altı madde geri döndürülür. Granüler ürün, döner kalsine edicide 400 ile 600°C arasında aktive edilir. Bu ürünün özgül yüzey alanı 150 ile 240 m<sup>2</sup>/g, toplam gözenek hacmi (TPV) 0,35 cm<sup>3</sup>/g'dır. Özgül yüzey alanının ve TPV'nin bu düşük değeri yüksek yoğunluğuna bağlıdır (örneğin 0,95 gr/cm<sup>3</sup>) [4].

Buraya kadar açıklanan aktif alümina üretim prosesleri, kaba (granüler) ürünlerin üretim prosesleridir. Küresel ve ekstrüzyon ürünlerinin üretim prosesleri ise aşağıda verilmektedir.

Başka bir aktif alümina tipi gibsitin 400 ile 800°C arasında çok hızlı aktivasyonu ile elde edilen kristalin tipidir. Bu proses esnasında böhmit ve parçalanma ürünlerinin, daha yavaş aktivasyon ile karşılaştırıldığında, yüksek miktarda azaldığı görülmektedir. Ürün, çok düşük gama/eta paterni gösteren amorf ( $\rho$ ) alüminadır. Çeşitli boyutlarda kürelerin ve diğer şekillerin oluşumu ancak suyla topaklaştırma ve daha sonra alüminanın tekrar hidratlanmasına bağlıdır. Tekrar hidratlandığında istenen gözenek hacmi ve partikül sertliklerine ulaşılmış olunur. Üretimin son basamağı ise 400°C'de gazlara maruz bırakılarak yeniden aktivasyonu içerir. Son ürün 250 ile 1200°C'de ağırlıkça %2 ile 6 arasında su kaybı göstermekte ve 250 ile 375 m<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanına sahip olmaktadır.

Aktif alümina jel olarak da üretilebilmektedir. Bu jeller genellikle Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ve NH<sub>3</sub>'ten veya NaAlO<sub>2</sub> ve bir asitten veya NaAlO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> çözeltilerinden hazırlanır ve tuz ürün olarak üretilmektedir. Çökeltme işleminde çökelti, filtrelenip yıkandıktan sonra ağırlıkça %8 ile 20 arasında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren pasta oluşturmak için süzülmemektedir. XRD analizlerine göre, alüminanın kristal yapısı yapay böhmit (pseudo-böhmit). Bu pasta direkt kırılabilir veya silindir formunda ekstrüzyonla elde edilebilir. Başka bir alternatif de tekrar bulamaç haline getirilip yıkanmış pastanın sprey kurutulmasıyla küresel tip partiküller üretilmesidir. Aktive edilmiş toz, kürelere topaklanabilir, pelet haline preslenebilir veya ekstrüzyonla elde edilebilir. Jeller de diğerleriyle aynı koşullarda aktive edilirler ve genellikle XRD paternleri geniş ve iç içe difüze olmuş gama alüminalarından oluşmaktadır. Jellerin bazıları ufak miktarda SiO<sub>2</sub>, diğerleri ise %2-3 civarında sülfat içerirler. Jellerden çeşitli karakterlerde ürün elde edilebilmesine rağmen, adsorblayıcı olarak kullanılanlar çok küçük gözeneklere sahiptirler ve özgül yüzey alanları 300 ile 600 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. Yapay böhmitlerin asit veya diğer kimyasallarla gözenek hacim dağılımının kontrol edilebilmesi, bu alüminaları katalizör endüstrisinde önemli kılmaktadır [1,4,6].

### 3. SONUÇLAR

Alümina kimyasallarının bir alt grubu olan alüminyum hidroksitler, çoğunlukla bünyesinde değişebilen miktarlarda safsızlıklar içeren boksitten elde edilmektedir. Boksit, laterik (gibsitik) ve karstik (böhmitik, diasporik) tipte olabilmektedir. Boksitin işlenmesi için en çok kullanılan yöntem Bayer prosesidir. Bayer prosesinin alüminyum hidroksit ürünü gibsitir.

Alüminyum hidroksitler, trihidrat (gibsit, bayerit, nordstandit), monohidrat (böhmit, diaspor) ve alümojel şeklinde bulunabilir.

Alüminyum hidroksitlerin termal dehidroksilasyonları sonucu (250-1150°C) aktif alümina oluşmaktadır [1].

Aktif alüminalar, büyük yüzey alanı, poroz yapısı ve özel yüzey kimyası sayesinde adsorpsiyon ve kataliz işlemlerinde giderek artan kullanıma sahiptir.

Aktif alüminalar, tane tiplerine göre granüler ile küresel ve ekstrüzyon olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Granüler aktif alüminalar üretim yöntemlerine göre, derece tipi, aktif boksit ve sentetik tip olmak üzere üç alt gruba ayrılırken küresel ve ekstrüzyon tipi aktif alüminalar ise kristalin ve jel tipi olmak üzere iki alt gruba ayrılırlar.

Ülkemizde özel alüminaların üretimi konusuna eğilinmesi gerekmektedir. Bu sayede ithalatla karşılanan yurtiçi talep azaltılabilecek ayrıca bu ürünlerin Türkiye'deki kullanım alanları

artacaktır. Alüminayı uç ürün haline getirip satmak ülkemize yüksek katma değer getirisi de sağlayacaktır.

## REFERANSLAR

[1] S. DEĞERLİ, “Bayer Prosesinin Ara Atık Ürünü Olan Alüminyum Hidroksit Kabuğundan Aktif Alümina Eldesi”, Y. Lisans Tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, YTÜ, İstanbul, 2002

[2] Köroğlu H.J., Yüzer H., Taşcıoğlu T., “Bayer Trihidrat ve Alüminasının Na<sub>2</sub>O İçeriğini Düşürebilmek İçin Bir Yöntem” TÜBİTAK MAM. Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü Proje No T4 9201 Kasım 1993 Gebze KOCAELİ

[3] P. Souza Santos, H. Souza Santos, S.P. Toledo, Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies, Materials Research, Vol. 3, No. 4, 104-114, 2000.

[4] L.D. HART, “Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook”, Westerville, Ohio, American Ceramic Society, c1990

[5] H. KAWAZU, O. YAMANISHI, K. SUZUKI, “Activated alumina formed body and method for producing the same”, European Patent, Class: 423628000 (USPTO), C01F007/02 (Intl Class), Agent: Sughrue Mion, PLLC - Washington, DC, US, Patent No: 20050232852, 2005

[6] H. MAKI, Y. TAKEUCHI, K. KAJIHARA, “Method for producing an alpha-alumina powder”, European Patent, Class: 423625000 (USPTO) Agent: Sughrue Mion, PLLC - Washington, DC, US, Patent No: 20060073093, 2006

[7] H. YÜZER, Ş. HASANOVA, H. J. KÖROĞLU, “Seydişehir Gibsit Orjinli Kabuktan Aktif Alüminalı Adsorban Eldesi”, 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Cilt 2, TMMOB Metalurji Müh. Odası, İstanbul, 1995