

Alüminyum Endüstrisinde Kullanılan Yardımcı Maddelerden Fluorit

M. Sezai KIRIKOĞLU, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İSTANBUL

ÖZ :

Modern yaşamın her türlü gereksinimlerini karşılayan endüstri dallarının tümünde, çeşitli şekillerde kullanım alanı bulan fluorit, bu yazının konusunu oluşturan alüminyum endüstrisinde de oldukça büyük öneme sahiptir. Fluoritin sözkonusu bu endüstride hangi şekillerde kullanım bulduğu tartışılmadan önce, kendisini bu ve diğer endüstri dallarında kullanımına hazır hale getiren kimya endüstrisindeki, işleme süreçleri ve kullanım alanları ayrıntılı olarak vurgulanacaktır.

ABSTRACT :

This paper is concerned with fluorite which is an important mineral in aluminum industry. Fluorite has widespread use in several branches of industry which meets various needs of modern life. The paper reviews the processing techniques to prepare fluorite for using in both aluminum and other industries. The paper then discusses various ways in which fluorite is used in aluminum industry.

1. GİRİŞ :

Dünya piyasalarında fluorite olan ihtiyacın sürekli olarak artması, gelişmekte olan endüstri dallarındaki fluorit kullanım miktarı ile açıklanamaz. Aritmetiksel olarak ortaya konulan değer, daha ziyade sayısız endüstri kollarındaki gelişim süreçlerinin karmaşık, birçok dış etkenlere bağımlı, zamana göre değişken ve herbir ülkede farklı şekillerde ortaya çıkan sistemin bir ifadesidir. Öte yandan, bunlardan herbiri bir yıl içindeki durumlarının incelenmesi, elde edilen bilgilerin eksiksiz olmasına, kullanılan ölçüm birimleri ve hesaplama esaslarına, kaynakların spekülatif eğilimlerine ve benzeri etkenlere sıkı bir şekilde bağlıdır. Bütün bu yaniltıcı esaslara rağmen varılan sonuçlar, fluorit ekonomisi analizlerinin ortaya konulmasını sağlayan tüm kullanım alanlarında ihtiyaçlarla ilgili genel tahmin ve yorumların yapılabılmasını olası kılmaktadır (Hodge, 1973).

En yüksek gelişim grafiğini, asit maddesi tüketimi ile kabaca eşdeğer olan fluorik asit üretimi çizmektedir. Bu grafik, yapay fluorit ile birlikte toplam fluoritlerin üretimini ve alüminyum endüstrisi için gerekli olan bileşimler de (kriyolit ve alüminyum fluorit) içermektedir. Daha iyi yatırım ve tüketimi azaltıcı önlemlere rağmen, uygun aksikanlık vericilere ve curuf katkılara olan gereksinimin hızlı artışı, çelik endüstrisini kimya endüstrisinden de etkin bir ana

fluorit tüketici yapmıştır. Bu iki ana endüstri kolu ile karşılaşıldığında cam, seramik, emaye, çimento ve optik endüstrilerinde kullanılan fluorit miktarı daha düşük bir orana sahiptir. 1980 yılı verilerine göre ana endüstri dallarındaki fluorit tüketim oranları sırasıyla şöyledir: Çelik endüstrisi % 30, kimya + alüminyum % 52, diğer % 18.

2. KİMYA ENDÜSTRİSİ :

2.1. Fluorik Asitin Kazanılması :

2.1.1. Genel

Fluorik asit teknik açıdan çok değerli anorganik ve organik fluor bileşiklerinin üretiminde kullanılan en önemli temel maddedir. Dünya ekonomisindeki veya çeşitli ülkelerdeki üretimle ilgili sayısal verilerle, asit üretiminin toplam fluorit tüketimindeki payı gibi değerlendirmeler çok farklı ve hatta birbirleriyle çelişkili olmasına rağmen, fluorik asitin üretim miktarı, fluor kimyasının gelişiminde bir ölçük olarak kabul edilebilmektedir.

Fluorik asitin fluoritten itibaren kazanılması, son derece yüksek ekonomik önemi olan birçok özel kullanım alan ve olanaklarına sahip sayısız fluor bileşiklerinin elde edilmesine dayanan ilgi ve gerçek nedeni ile, bu temel madde daha ayrıntılı incelenmelidir.

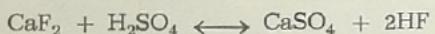
2.1.2. Daha Önceki Çalışmalar :

Ceşitli katkılarla fluoritin kimyasal bileşiminin değiştiği konusundaki en eski bilgi 1670 yıldan kaynaklanmaktadır. Schwanhardt Nürnberg'te fluorit camın parlatılmasında kullanılmıştır. 1771'de Scheele, Marggraf'ın (1768) deneylerine dayanarak fluorik asiti tanımlamıştır. Daha sonraları Gay-Lussac, Thenard, Bergmann, Wiegand, Buchholz, Meyer, Ampère, Davy, Knox, Louyet, Fremy v.d. reaksiyonun ve sonuçlarının aydınlatılmasına çalışmışlardır. 1886 yılında Moissan elektroliz yoluyla KF ve HF'den elementer fluor elde etmemi başarmıştır. Ruff 1871'den 1939'a kadar sayısız fluor bileşiği hazırlayarak modern fluor kimyasının yolunu açmıştır. Karbon oksitlerinin fluorlanması ilk defa Swarts (1893) başarmıştır. Organik fluor bileşiklerinin üretilmesinde kullanılan en önemli teknolojik gelişmeler ancak yüzümüzün 1930'lu yıllarda sağlanabilmiştir.

2.1.3. Ana Reaksiyon :

Fluorik asitin üretimi, kalsiyum fluorürün (=fluorit) sülfirik asit tarafından aşağıdaki stökiyometrik

esitlige göre kimyasal olarak parçalanması esasına dayanmaktadır:



Reaksiyon 275°C ta $37.6 \text{ kJ.g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ enerji açığa çıkışı ile exoterm olarak yürümektedir (Ostrovskij, 1969; Leeder, 1979 dan). Reaksiyon endüstriyel teknolojide dikkate alınan değişken değerler tarafından etkilenmektedir. Bunlar arasında sıcaklık, fluoritin tane boyu (=reaksiyon yüzeyi), kafes ve tanelerin yüzey özellikleri, sülfirik asit konsantrasyonu, reaksiyona giren maddelerin karışım şekli ve sürekli karışım derecesi ile reaksiyon süresi ve kirlenmeler sayılabilir.

Bu etkenler önemli ölçüde doğal özellikler, bunların kökensel değişimleri (tane boyu, kapanımlar, parajenezler, büyümeye derecesi v.b. gibi) ve işletme sırasında süreçlerle (çıkarma, öğütme, zenginleştirme gibi) fluoritin sonradan kazanılmış özellikleri olduğundan burada kısaca belirtilemişlerdir. Deneysel araştırmalar, diğer koşullar değişmeden kaldığı takdirde elde edilen HF miktarının veya teorik ile gözlemlenen serbestleşme derecesi arasındaki oranın reaksiyon sıcaklığına bağlı olduğunu göstermiştir.

En kuvvetli değişim, sıcaklığın 85°C tan 105°C a artması sırasında gözlelmektedir. (0.1 g toplam ağırlık, % 89 lik CaF_2 , % 99.2 lik asit konsantrasyonu, tane boyu 0.1 mm . sabit hava akımında 10 dakikalık reaksiyon süresi; bak Çizelge 1; Ostrovskij, 1969.

Reaksiyon İşisi ($^\circ\text{C}$)	Serbestleşme Oranı (HF teorik / HF deneysel)	Reaksiyon Hız Sabitı (k_T)
85	0.17	0.0156 dak^{-1}
105	0.56	0.0760 dak^{-1}
125	0.63	0.1300 dak^{-1}

Çizelge 1 : CaF_2 den itibaren HF serbestleşmesi.

Table 1 : The production of HF from CaF_2 .

0.60 (veya 0.65) üzerindeki serbestleşme derecesi değerlerinde reaksiyon hızı çok kuvvetli bir şekilde değişmektedir. Buna benzer sonuçlar, akıtleşme araştırmaları sırasında yapılan ölçümlerde de ortaya çıkmıştır.

Reaksiyon kinetiğinin hesaplanması ısı bağılılığını belirleyen genel bir eşitlik vermektedir:

$$(1-x)^{-1/3} - 1 = \frac{k_T}{r^{1/3}} \cdot t$$

x : fluoritin çözünme derecesi

k_T : reaksiyon hız sabiti ($T^\circ\text{C}$ olarak)

r : tane boyu (mm olarak)

t : reaksiyon süresi (dakika olarak)

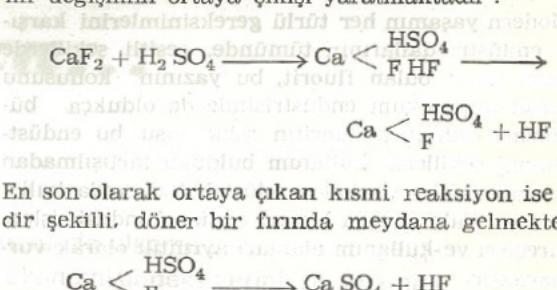
Belirli sıcaklık aralıkları için deneysel olarak ortaya konulmuş olan sabitler (k_T) aşağıdaki gibidir

(ostrovskij, 1969) :

$$k(85-100^\circ\text{C}) = 7.75 \cdot 10^{10} \cdot e^{\frac{-20800}{RT}}$$

$$k(105-145^\circ\text{C}) = 1.38 \cdot 10^4 \cdot e^{\frac{-9200}{RT}}$$

Reaksiyonun sıcaklığa olan bağımlılığı, duraylı olmayan çeşitli ara fazlarının oluşumuna bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Enerjik açıdan uygun etkili, 120°C ta bir ön reaktör içinde meydana gelen kısmi değişim ortaya çıkışa yaratmaktadır:



Ca F_2 ve H_2SO_4 arasındaki reaksiyonun iki aşamalı olması, firurlardaki aşınmayı azaltmakta, bu etki daha ziyade ön reaksiyon agregatında yok edilmektedir. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında serbest kalan fluorik asit bir kısmı fluorsulfon asitini (HSO_3F) oluşturmaktadır.

Genelde 2.2 ile 2.4 ton kadar fluorit ve 2.7-2.9 ton sülfirik asit, 1 ton fluorik asit elde edilebilmesi için yeterli olmaktadır (Linden, 1971).

2.2. Fluor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Kimya endüstrisi son yıllarda anorganik ve organik fluor bileşiklerinin modern hayatın tüm dallarına, endüstriye, tarma, tıbbi, gıda endüstrisine, silahlama ve hatta ev işlerine kadar girmesini sağlayan geniş bir kullanım alanı yaratmıştır (Gössling, 1972; Scherer, 1970). Tüm bunların ana hammaddesini ise fluoritten elde edilen fluorik asit oluşturmaktadır. Fluor ve fluorit ekonomisi konulu tüm haber ve tahlillerde % 20 ye varan büyümeye hizina sahip fluor kimyasının hızla artan önemine deşinilmektedir. 1926 yılında kimya endüstrisinin fluorit tüketimindeki payı % 2 ile 5 arasında iken, bu 1972 yılına kadar 2264 kt ile % 48'e ve 1980 de, alüminyum endüstrisi de hesaba katılacak olursa % 51-52 ye yükselmiştir. 1970 yılında 1054 kt fluorik asitin yaklaşık % 60 i organik fluor bileşikleri için kullanılmıştır. 1975 yılında sadece Amerika'da yaklaşık 600 kt klor-fluor-alkanları üretilmiştir (Ullmann, 1976).

Fluor bileşiklerinin üretim ve kullanımındaki kesin miktarlar ve bağlı oranlar çeşitli ülkelerde oldukça farklıdır. İlginç yeni kullanım alanları hep ön plana sergilendiğinden fluorit literatüründe, fluor bileşiklerinin önemi pek seyrek ve dağınık olarak işlenmiştir. Diğer bir karmaşayı da ticari ve özel isimlerin kullanılması, kaynakların gizli tutulması oluşturmaktadır.

Bileşik	Kullanım Alanı No (Bak Çizelge 2b)	Bileşik	Kullanım Alanı No (Bak Çizelge 2b)
Al_2F_3	1, 6, 7, 15, 18, 23	Na_3AlF_6	1, 4, 6, 7, 14, 15, 18
BF_3	16	NaBF_4	7, 18
BaF_2	7, 18	NaF	6, 7, 14, 18, 28
BeF_2	18, 25	NaHF_2	7, 12, 14, 18, 26
ClF_3	2, 15, 22	$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	28
COF_3	15	NF_3	22
$\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3, 12	NH_4BF_4	10
Gaz fluoridler	17	NH_4F	18, 27
HBF_4	16	NH_4HF_2	7, 12, 14, 18, 26
H_2Cif_6	10, 12, 13, 14, 19, 28	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	8, 12
KF		$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$	5, 6, 18
KBF_4	7, 18	OF_2	22
KHF_2	7, 12, 4, 18, 26	PF_3	16
K_2SiF_6	7	PF_5	16
LiF	21	SF_4	15
MgF_2	7, 18, 20, 24	SF_6	11, 15
$\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3, 12	SbF_5	15
SO_2F_2	14	SiF_4	3

Çizelge 2 a : Teknolojik açıdan önemli anorganik fluoridler (Ullmann, 1976).

Table 2 a : Technologically important inorganic fluorides (Ullmann, 1976).

Fluor kimyasının önemini ortaya koymak için ekonomik açıdan en önemli anorganik ve organik fluor bileşikleri ile bunların kullanım alanları, gerçeklerden uzaklaşmadan tablolar halinde düzenlenmiştir (Çizelge 2a, b ve Çizelge 3a, b).

2.3. Kimya Endüstrisinde Fluoritin Yerini

Alabilecek Mineraller

Çeşitli fluor bileşiklerine olan ihtiyacın hızla artması, hamadden fluoritin ekonomik olarak kullanılabilmesi veya yerinin doldurulması konularında önlemlerin alınmasını zorunlu kılmaktadır. Çözüm yolları arasında aşağıda verilmiş olanlar tartışılmaktadır :

- Gübre üretiminde kullanılan fosforit ve apatitlerdeki fluor içeriğinin daha iyi değerlendirilmesi.
- Fluorik asit ve fluoridlerin, özellikle AlF_3 ve kriyolitin artık ürünlerden (SiF_4 ve H_2SiF_6) kazanılmasının sağlanması.
- Aerosol gazlarının komprime gazlarla takviyesi
- Diğer halojenler, özellikle klordan itibaren yapay bileşimlerin üretilmesi.
- Teknolojideki fluor kayiplarının sınırlanması, geri kazanma yollarının araştırılması.

Bu önlemlerden bir kısmı gerçekleştirilmiş olmalarına rağmen henüz ekonomik değillerdir. Fosfatlardan itibaren fluoritin kazanılması oldukça elverişli görünmekte ve bu yüzden de ayrıntılı olarak araştırılmaktadır. Artık ürünlerin fluor hammaddesi olarak kullanılması birçok ülkede teknolojik olarak çözülmüş ve bu fluor kimyasının standart aşaması olmuştur (Hodge, 1971).

Spreylerdeki maddelerin yerine başkalarının konulması atmosfer ozon tabaka yapısının bozulma tehlikesi henüz tam olarak ispatlanamamıştır rağmen, çevre sağlığını koruma açısından dikkate alınmalıdır (Ullmann, 1976).

Plastiklerin organik fluor bileşikleri bazına indirgenmesi imkansızdır. Çünkü bunların son derece mükemmel özellikleri C — F veya C — H — F köprülenenin bağ enerjilerinden kaynaklanmaktadır (Kolditz, 1976).

3. METALLÜRJİ :

3.1. Genel :

Biliindiği gibi fluorit ismini metallürjide kullanılan hemen hemen tüm curuflara aksıyan kazandıran özelliğine borçludur. Nezamandan beri fluoritin metallürjide katkı maddesi olarak kullanılmakta olduğunu, günümüzde tahmin etmek oldukça zordur. Ancak yüzyılımızın başından beri metallürjideki fluorit kullanımı sürekli olarak artmaktadır.

Metallürjide fluoritin en çok kullanım alanı bulduğu çelik endüstrisi yazarın bu konuda hazırlamatta olduğu başka bir makalenin esasını oluşturduğundan, burada çelik üretiminden sonra önemli bir fluorit tüketicisi durumunda olan alüminyum endüstrisi işlenecektir.

3.2. Alüminyum Eldesi ve Rafinasyon :

1938 ve 1973 yılları arasında dünya alüminyum üretimi yılda 589 bin tondan (Einecke, 1956) 12 milyon 556 bin tona yükselmiştir. Tahminlere göre 2000 yılında yaklaşık 100 milyon tonluk alüminyum üretimi yapılacaktır. Günümüzdeki alüminyum teknolojisi göz önüne alındığında ise kriyolit ve alüminyum fluoride olan ihtiyacın ne kadar büyük boyutlara ulaşacağı anlaşılmaktadır. Sözü edilen bu fluoridler herne-kadar HF, SiF_4 veya H_2SiF_6 ya dayanan teknik ürünlerse de, günümüzde hamadden olarak fluorit, üretim için her zaman hazır bulundurulmalıdır. Sadece fluo-

No	Kullanım Alanı
1	Alüminyum akışkan eriyik elektrolizi
2	Uranyum içeren yanıcı elementlerin zenginleştirilmesi
3	Betonun donması
4	Ateş işçiliği
5	Yanmaya karşı dayanımın artırılması
6	Lehim ve kaynak işlerinde akışkanlığının artırılması
7	Emaye cam ve karışımında akışkanlığının artırılması
8	Magnezyum dökümünde kalıp kumu katkısı
9	Galveniz tekniği
10	HF, AlF ₃ , kriyolit ve benzeri bileşenlerin eldesi
11	Yüksek kapasiteli dielektriksellik
12	Kerestelerin hava etkilerinden korunması
13	Duvar işçiliğinde katkı maddesi
14	Haşerat, bakteri ve mikroplarla mücadele
15	Organik maddelerin fluorlanmasından katalizör
16	Kondensasyon ve polimerleşmede katalizör
17	Laser
18	Hafif metal rafinerisi, kaplama ve temizleme tuzları
19	Metallerin dış yüzeylerinin parlatılması
20	Optik yapı taşlarının yüzey kalitesinin artırılması
21	Optik yapı taşı
22	Roket yakıtlarında oksidasyon maddesi
23	HF üretiminde pirohidroliz
24	Zımpara taşlarında katkı maddesi
25	Be ve F içeren özel camlar
26	Tekstil temizliği
27	Niyob ve tantalın birbirinden ayrılması
28	İçme sularının fluorlanması

Bu bileşenlerin fluor içeriği, bileşenin her bir tonu için 200 ile 900 kg arasında değişmektedir (Ullmann, 1976).

Kimya endüstrisinde fluorit, fluor hammadde olmasının yanısıra, Cyanamid üretiminde nitritleşme isisinin düşürülmesi (bir ton ürün başına 15 kg fluorit) ve borik asitten bortrifluoridin elde edilmesinde (Einecke 1956) doğrudan doğruya da kullanılmaktadır.

Çizelge 2 b : Çizelge 2 a da verilmiş olan fluor bileşiklerinin kullanım alanları.

Table 2 b : Areas of usage of fluorine compounds given in Table 2 a.

rik asite olan ihtiyaç göz önünde tutularak yapılan hesaplamalar bile teknolojideki gereksinimin boyutlarını ve sürekli olarak artma eğilimini ortaya koymaktadır.

Alüminyum endüstrisinde fluoridler üç ayrı teknolojik aşamada kullanım alanı bulmaktadır:

- Elektroliz
- Alüminyum rafinerisi
- Alüminyum curufunun eritilmesi.

Bayer yöntemine göre alüminyum üretiminde bok-sitten kazanılan alüminyum oksit, kısmen AlF₃ ve

fluorit katkılı kriyolit eriginde çözülmektedir. Dissemine eriyik çözeltinin Heroult - Hall yöntemine göre elektrolizi 950°C ta, kömür kaplamalı ve elektrotlu vanalı fırnlarda yapılmaktadır. Uçucu fluoridlerin buharla kaybolması, elektrolitik bozunma ve mekanik süreçler sonucu sürekli olarak ortaya çıkan F eksikliği çalışma sırasında AlF₃ katkısı ile karşılanabilmektedir. Metal alüminyumun her bir tonu için 50 kg kriyolite veya 70 - 75 kg. fluorik asite karşılık gelen 30 kg fluorid katkısı gerekmektedir. Bunun yaklaşık % 40 kadarı, çıkan gazlardan tekrar kazanılabilmektedir. Günümüzdeki üretim şekli dikkate alınacak olursa yıllık fluor kaybı (fluorid olarak) 230 bin ton civarında tahmin edilmektedir (Vogel, 1976).

% 99 - 99.8 lik metallürjik alüminyumun, % 99.99 luk kalitede alüminuma rafinesi, ergimiş metal elektrolar arasında (anod Cu - Al - eriyigidinden, katod ise saf alüminyumdan), elektrolitten oluşan tuz eriyiğinin bulunduğu üç tabaka elektroliz ile yapılmaktadır. Eriyik çeşitli oranlardaki kriyolit ve alüminyum fluorid ana bileşenlerinin yanısıra, Na₂SiF₆, NaCl, KCl ve CaF₂ (yaklaşık % 2) içermektedir (Vogel, 1976).

No. Kullanım Alanı

1	Aerosol yakıt maddesi
2	Kanda oksijen iletimi için katkı maddesi
3	Elektrolizde diyafram
4	Dielektriksellik, yüksek kapasiteli elektriksellilik
5	Boya maddesi
6	Ateş söndürücü
7	Akıskandan akışkana etraksiyon maddesi
8	Herbizid, fungizid
9	Hidrolik sıvılar
10	Hidrofoblaşma maddesi
11	İnhalasyon narkotiği
12	İmpregnasyon maddesi
13	İyon değiştirici
14	Soğutucu
15	Katalizatör, yoğunlaştırıcı
16	Cözelti maddesi
17	Elektrik şebekesi
18	Olefobleshme maddesi
19	İlaç hammadde
20	Polimerleşme maddesi
21	Temizlik maddesi
22	Röntgende kontrast verici
23	Köpük maddesi
24	Yağlayıcı
25	Özel plastikler
26	Tensidler
27	Tekstil
28	İşı iletici
29	Yumuşatıcı
30	Polimerizasyon için ara ürün

Çizelge 3 b : Çizelge 3 a da verilmiş olan organik fluor bileşiklerinin kullanım alanları.

Table 3 b : Areas of usage of fluorine compounds in Table 3 a.

Bileşik Grubu	Kullanım Alanı No. (Bak Çizelge 3b)	Bileşik Grubundan Örnek
Fluorkarbürler	14	Trifluorometan (R 23)
Fluorkarbonlar	1, 4, 9, 14, 24, 28	Hegzafluoretan (R 116)
Klorfluoralkanlar	1, 8, 12, 14, 16, 21, 23 24, 28, 29, 30	Okttafluorsiklobütan (RC 318) Triklorfluormetan (R 11)
Bromfluoralkanlar	6, 11, 22	Diklordifluormetan (R 12) Tribromfluormetan (R 13-B 1) (22) Perfluor-1-brom-n-oktan (11) 2-brom-2klor-1, 1, 1-trifluoretan
Iyotfluoralkanlar	26, 27, 30	
Fluor ve perfluor olefinleri	25, 30	Tetrafluoretilen (TFE → PTFE)
Klorfluorolefinleri	13, 23	Monofluoretilen (VF → PVF)
Fluoretanol, Fluorpropanol	30	Klortrifluoretilen
Fluorluoreter (düşük moleküllü)	10, 20, 27, 30	
Perfluoreter (yüksek moleküllü)	4, 7, 19, 30	
Kısmen fluorlanmış eter	9, 24	
Perhalojenasetonlar	8	2, 2, 2-Trifluoretilvinileter
Fluor-beta-diketonlar	7	
Fluor sirke asitleri	15	Trifluor sirke asiti
Perfluorkarbon asitleri	10, 12, 17, 18, 21, 23 3, 18	Perfluoroktan asiti
Fluorlanmış tert-aminleri yaklaşık 5)	2	Perfluor-tri-n-butilamin
Aralifatik F-bileşikleri (yaklaşık 6)	5, 8, 19, 28	2 -Trifluormetil-benzoilfluorid
Monofluorlanmış aromatik F-bileşikleri	19	
Polifluorlanmış aromatik F-bileşikleri	5, 16, 28	

Çizelge 3-a: Organik fluor bileşikleri (Ullmann, 1976).

Table 3-a: Organic fluorine compounds (Ullmann, 1976).

gel, 1976). Benzeri bilesime sahip tuz eriyikleri koruyucu tuz örtüleri altında, hurda alüminyumun eritilmesinde kullanılmaktadır. İşlemler sırasında ortaya çıkan ve genellikle öğütme tozu halinde bulunan artik tuzlar % 50 ye kadar kriyolit ve % 20 ye kadar fluorit içermekte olup, bunlar fluoridler için en önemli ikincil hammaddeleri oluşturmaktadır.

Alüminyum metallürjisinin teknolojisi günümüzde yüksek teknolojide kullanımı alanı bulunan fluor hammaddelarının tasarrufuna veya tekrar kullanımına bir dizi olanaklar sağlamaktadır (Hodge, 1973);

- Elektroliz kabindaki basıncın düzenlenmesiyle F kayıpları azaltılabilir.
- Li_2CO_3 katkısı fluor kaybını azaltmaktadır.
- CF_4 şeklinde anoda serbestleşen fluor, Na - alüminat veya soda ile kriyolite veya AlF_3 e dönüştürülebilir ve böyleslikle tekrar kazanılmış olur.
- Eriyik kabının aşındırılması ikincil hammadde etkisi yapmaktadır.
- Fluoridlerin tekrar kazanılma oranları yükseltilebilir.

Fosfat endüstrisinin artik ürünlerinin daha dik katlı kullanılması alüminyum elektrolizinde yardımcı hammadde olan fluorit gereksinimini tamamen ortadan kaldırabilecektir (Vogel, 1976). Amerikan alüminyum endüstrisinin birkaç yıl önceki tahminlerine

göre, 1 ton alüminyum başına kullanılmakta olan 53 kg lik fluorik asit miktarı 1985 yılında 10 kg a kadar düşecektir. AlCl_3 e dayanan yeni elektroliz yöntemlerinin devreye girmesiyle, % 30 a varan enerji tasarrufunun yanısıra, fluoridlerin tamamen devreden çıkarılması ve böyleslikle daha uygun elektroliz koşullarının sağlanması çalışma makadır (Dahlmann, 1976; Hodge, 1973).

Birçok yazara göre oldukça hızlı gelişmesine rağmen alüminyum endüstrisi, fluorit kullanımını çok önemli ölçüde azaltmaya imkan sağlayabilecektir. Alüminyum endüstrisinin fluorit tüketimi, günümüzde dünya fluorit tüketiminin % 8 ile 17 sini oluşturmaktadır. Üretim artışına rağmen yakın bir gelecekte sadece % 1 ini oluşturacağı tahmin edilmektedir.

DEGINILEN BELGELER

- Dahlmann, H. -J., 1976, Kritische Übersicht über mögliche Substitutionsverfahren der Aluminium - Schmelzflusselektrolyse : Erzmetall, Stuttgart, 29, 3, 125 - 129.
- Einecke, G., 1996, Die Flusspatlagerstaetten der Welt : Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf.
- Gössling, H. H., 1972, Review of the fluoro-chemical Industry of the world : Rept. Nat. Inst. Metall., South Afr., No. 8614.

- Hodge, B. L., 1971, Fluorspar - a world review : Ind. Minerals, 9, 9-29.
- Hodge, B.L., 1973, World fluorspar developments (I, II) : Ind. Minerals, 68, 9-24 (I), 69, 9-21 (II).
- Kolditz, 1976, Fluorchemie - Rohstoffe, Produkte : Kolloquiumsvortrag an der BA Freiberg.
- Linden, von der, E., 1971, Die Flusspatversorgung der BRD : Schriftenreihe «Bergbau - Rohstoffe - Energie» (Band 5), Verlag Glückauf, Essen.
- Ostrovskij, S.V. ve Amirova, S. A. (Leeder, 1979 dan), Fluorit : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, s. 141.
- Ruff, O. ve Leboucher, L., 1934, Der Dampfdruck von ZnF_2 , CdF_2 , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 und AlF_3 : Z. anorg. und allgem. Chemie, Leipzig, 219, 376-381.
- Scherer, O., 1970, Technische organische Fluorverbindungen : Fortschr. chem. Forsch., 14, 2, 127-234.
- Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie (Band 11), 1976 : Urban und Schwarzenberg, Berlin, 4. Auflage.
- Vogel, F., 1976, Die Bedeutung der Fluorverbindungen in der Metallurgie der Nichteisenmetalle : Dr. Riederer - Verlag, Stuttgart.

Temel Fayların Yeniden Hareketlenmesi ve Orojenik Kuşaklarda Kabuksal Kısalma

J. A. JACKSON

Çeviren : Talat ÖZBEK, MTA Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etüdleri Dairesi, Ankara.

Bazı kıvrımlı dağ kuşaklarının erken evrimi sırasında, sedimanter istif altındaki uzamış ve incelmiş temel'deki eski listrik normal faylar bindirme fayları olarak tekrar hareketlenebilirler. Bu faylarda hareketin tersine çevrilmesi, kitasal kabukta aşırı kalınlaşma ve dalma-batma olmaksızın önemli miktarda kısalma olmasına olanak verir. Bu yeniden hareketlenme savı Zagros çarpışma kuşağındaki güncel sismiye ve sedimanter havzaların yapısı ile desteklenmektedir.

Plaka tektoniği geniş okyanus çanaklarının kinetğini ve bütün şekil değişikliklerini açıklamada çok başarılı olmuştur. Fakat kıtalarnın genel davranışını karşılaştırmalı olarak tasvir etmenin basit bir açıklaması yoktur.

Kitasal deformasyon üzerindeki güncel çalışmalar, okyanusal ve kitasal davranış arasındaki açık farklılıklar göstermiştir. Alp-Himalaya kuşağındaki ana doğrultu-atımlı faylarla (1-3) kitasal malzemenin büyük kamalanmalar şeklinde kaydiği ve bu şekilde kitasal kabuğun aşırı kalınlaşmasının önlediği görülür. Böyle büyük doğrultu-atımlı özellikler uydurma fotoğraflarında kolayca görülebilir ve onların büyük ölçekli önemini açıklamak için önerilen değişik modellerle (2-5) birlikte muhteşem tabiatları halen aktif sıkışma veya uzanma maruz olan Alp-Himalaya kuşağındaki geniş alanlardan dikkati dağıtmıştır.

Bu çalışmalar günümüz kitasal deformasyonun basit bir olay olmadığını gösterir. Deformasyonun

geçmişte daha az karmaşık olması olanaksızdı ve okyanusal sıkışma kenarlarına dayanan kıvrımlı dağ kuşaklarının evrimini açıklayan modellerin sınırlı bir değerleri vardır. Özellikle, orojenik kuşaklardaki klasik yer sorununun çözümüne doğru çok az ilerleme kaydedildiği görülür; eğer üst kabuk kıvrımlanma ve bindirmeyle onlarca kilometre kısalıyorsa temele ne olmaktadır? Çok sık olarak kita ölü kıvrımlanma ve faylanmaya katılan sadimentler khendi tabanlarından aşağıdakiındaki yapıları yukarıdakilerden ayıran ve bir dekolman yüzeyi sağlayan, daima evaporitler ve şeyillerle belirlenen bir ayrılma yüzeyi (décollement) ile temelden ayrırlar. Dalma-batma kitasal kabuğun kaldırılması için bir mekanizma olarak tartışılmıştır, (6,7) ve kitasal malzemenin yoğunluk farkı nedeniyle üzer halde olması onun dalma-batmasına engel olma; bunun yerine kabuksal kalınlaşmaya olanak vermesi gereği sonucuna varılmıştır (7,8).

SEDİMANTER HAVZALAR :

Helwig (9) eğer kıvrımlanmış kuşaklar altında temel başlangıçta kalın değilse, kısalmış orojenik kuşaklardaki yer probleminin (sorununun) nasıl yok olduğunu belirtti. Takip eden kısalma kitasal kabuğu anormal olmayan bir dereceye kadar kalınlaştırır. McKenzie (10) kitasal sedimanter kavzaların (çanaklar), litosferin hızlı bir şekilde gerildiği (uzadığı) ve inceldiği basit bir modelle niceł olarak, (kantita-

«Reactivation of basement faults and crustal shortening in Orogenic belts», 1980, Nature, 283, 343-346 adlı makalesinin Türkçeleştirilimiştir.