

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALÜMİNYUM SİYAH CURUFLARINDAKİ ALÜMİNYUMUN VE
BİLEŞİKLERİNİN HİDRO VE PİROMETALURJİK YÖNTEMLER İLE GERİ
KAZANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Osman Halil ÇELİK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALÜMİNYUM SIYAH CURUFLARINDAKİ ALÜMİNYUMUN VE
BİLEŞİKLERİNİN HİDRO VE PİROMETALURJİK YÖNTEMLER İLE GERİ
KAZANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Osman Halil ÇELİK
(506111232)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111232 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Osman Halil ÇELİK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ALÜMİNYUM SİYAH CURUFLARINDAKİ ALÜMİNYUMUN VE BİLEŞİKLERİNİN HİDRO VE PİROMETALURJİK YÖNTEMLER İLE GERİ KAZANILMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doc. Dr. Şeref SÖNMEZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doc. Dr. Serdar AKTAŞ
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **15 Aralık 2014**
Savunma Tarihi : **21 Ocak 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisansım boyunca derin bilgi ve birikimleriyle beni yönlendirerek çalışmalarımın düzenli ve tutarlı bir şekilde yürütmesini sağlayan, gerek bilimsel gerekse hayata dair konularda yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Sahip olduğu yüksek bilimsel ve etik değerleriyle çalışmam boyunca görüşlerine sıklıkla başvurduğum, deneysel metotları öğrenmemde, cihazların kullanımında ve her seferinde bilgi ve deneyimlerini cömertçe paylaşan çok değerli abim Dr. Hakan MORCALI' ya; deneyler sırasında bana destek olan Dr. Bihter ZEYTUNCU' ya teşekkür ederim.

Tez çalışmamız boyunca gerekli hammaddenin tedarikinde bilgi ve tecrübe paylaşımlarını esirgemeyen Keskinler Metal ve Hurda Ltd. Şirketi sahipleri çok değerli abilerim Sıddık ve Hüseyin KESKİN' e teşekkür ederim.

Tüm lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca sürekli olarak maddi ve manevi desteklemiş olan END Alüminyum Metal Makine Kimya Sanayi Limited Şirketi sahibi saygıdeğer amcam Battal ÇELİK' e; tez çalışmam boyunca bilgi ve birikimini paylaşmış, sorunlarımı çözmemde hep yanımda olan sevgili amcalarım Mehmet ve Yasin ÇELİK' e teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yardımlarına sıklıkla başvurduğum çok değerli arkadaşım Müh. Serkan AKYAMAN' a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi olarak yanımda bulunan, bir an için benden şüphe etmeyen ve iyi bir eğitim almam için sürekli çabalayan sevgili annem Rabia ÇELİK' e ve babam Cuma ÇELİK' e özel ve sonsuz teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca beni her zaman dinleyen, sürekli destekleyen, benden hiçbir zaman sevgisini esirgemeyen ve bana katlanma zahmetinde bulunan sevgili eşim Hilal ÇELİK' e içten ve özel teşekkür ederim.

Aralık 2014

Osman Halil Çelik
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. ALÜMİNYUM	3
2.1 Tarihçesi ve Özellikleri	3
2.2 Kullanım Alanları ve Önemi	5
2.3 Alaşımları	6
2.4 Dünya Alüminyum Üretim ve Tüketimi	7
2.5 Üretim Yöntemleri	9
2.5.1 Birincil üretim	10
2.5.2 İkincil üretim	12
2.5.2.1 Alüminyum siyah curufu.....	13
2.6 Alüminyum Siyah Curufu İle İlgili Akademik ve Ticari Çalışmalar	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
3.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler	31
3.2 Deneylerin Yapılışı	33
3.3 Deney Sonuçları	35
3.3.1 Tuz giderimi (su ile liç) deney sonuçları.....	36
3.3.2 NaOH ile liç deney sonuçları	40
3.3.3 NaOH ile eritiş deney sonuçları	45
4. LİÇ VE ERİTİŞ DENEY ÇÖZELTİLERİNDEN $Al(OH)_3$ ÜRETİMİ.....	47
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ.....	59

KISALTMALAR

NMR	: Metalik olmayan kısım (Non – Metallic Residue)
ASA	: Amerikan standartlar birliği (American Standarts Association)
AA	: Alüminyum birliği (Aluminium Association)
B.Y.	: Bilgi yok
Al_{Me}	: Metalik alüminyum
Al_T	: Toplam alüminyum
Ç.A.	: Çözeltiye alma
N/A	: Not available (Bulunamadı)
Kim.	: Kimyasal
Y.T.	: Yıkanmış toz

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Metallerin yer kabuğundaki ağırlıkça yüzdeleri.....	4
Çizelge 2.2 : Alüminyumun Özellikleri.....	4
Çizelge 2.3 : Alüminyum işlem alaşımlarında simgeleme dizisi	6
Çizelge 2.4 : Yıllara göre ülkelerin birincil alüminyum üretimleri	8
Çizelge 2.5 : Birincil ve ikincil alüminyum endüstrilerinin karşılaştırılması.....	13
Çizelge 3.1 : Alüminyum siyah curufu kimyasal bileşimi	31
Çizelge 3.2 : 125 µm altındaki hammaddenin kimyasal içeriği	32
Çizelge 3.3 : -45 - +500 µm arasındaki tozların elek ve kimyasal analiz sonucu	36
Çizelge 3.4 : 710 - 1400 µm arasındaki tozların elek ve kimyasal analiz sonucu.....	36
Çizelge 3.5 : Liç öncesi ve sonrası tozların kimyasal analiz sonuçları	37
Çizelge 3.6 : Üretilen tuzun kimyasal bileşimi.....	38
Çizelge 3.7 : NaOH liçi sonrası kalan kalıntının kimyasal içeriği	44
Çizelge 4.1 : Alüminyum hidroksit kimyasal bileşimi	48
Çizelge 4.2 : Alüminyum oksit kimyasal bileşimi	49
Çizelge 4.3 : Alüminyum sülfat kimyasal bileşimi	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Kıtalar bazında 2004 alüminyum üretimi.....	7
Şekil 2.2 : Kıtalar bazında 2030 yılı tahmini alüminyum üretim.....	8
Şekil 2.3 : Birincil ve ikincil alüminyum üretimi	9
Şekil 2.4 : Birincil ve ikincil alüminyum üretimi malzeme akışı.....	10
Şekil 2.5 : Birincil alüminyum üretim şeması	11
Şekil 2.6 : Alüminyum beyaz curufu (white dross).....	12
Şekil 2.7 : Alüminyum siyah curufu (black dross).....	14
Şekil 2.8 : Curuf oluşum aşamaları.....	15
Şekil 2.9 : Curuf oluşurken ve çekilirken fırın görüntüsü	16
Şekil 2.10 : Curuf küveti önden ve üstten görünümü	16
Şekil 2.11 : Curuf çekildikten sonra fırın görüntüsü	17
Şekil 2.12 : Curuf presi.....	17
Şekil 2.13 : Preslenmiş curuf küveti	18
Şekil 2.14 : Curuf küveti altında kalan yüksek alüminyumlu (% 90 Al) yapı.....	18
Şekil 2.15 : İstiflenmiş büyük ve küçük curuf parçaları	18
Şekil 2.16 : Alüminyum curufunu ergetmek için kullanılan yer ocağı	19
Şekil 2.17 : Metalik olmayan kısım (non-metallic residue: NMR)	20
Şekil 2.18 : Sıcak ve Soğuk Geri Kazanım Akış Diyagramı	23
Şekil 2.19 : Klasik (Geleneksel) Proses Akış	26
Şekil 2.20 : Yüksek Sıcaklık Prosesi Akış Diyagramı	27
Şekil 2.21 : Solvent/Antisolvent Prosesi Akış Diyagramı.....	27
Şekil 2.22 : Elektrodializ Prosesi Akış Diyagramı.....	28
Şekil 3.1 : 125 µm altındaki hammaddenin XRD sonucu.....	33
Şekil 3.2 : Deneysel çalışmaların iş akış şeması.....	34
Şekil 3.3 : Liç deneyi yapılışı ve vakumlu katı – sıvı ayrımı (süzme) deney seti	39
Şekil 3.4 : Katı – sıvı ayrımı işlemi sonrası kalıntı görünümü	49
Şekil 3.5 : 80°C’ de su ile liç sonrası kalan kalıntının XRD sonucu.....	40
Şekil 3.6 : Çalkantılı su banyosu ve deneylerde kullanılan falkon tüpler.	41
Şekil 3.7 : Sürenin ve NaOH konsantrasyonunun Al _T çözeltiye geçmesine etkisi....	41
Şekil 3.8 : Sürenin ve NaOH konsantrasyonunun Al _{Me} çözeltiye geçmesine etkisi..	42
Şekil 3.9 : NaOH konsantrasyonu ve k/s oranının Al _T çözeltiye geçmesine etkisi ...	43
Şekil 3.10 : NaOH konsantrasyonu ve k/s oranının Al _{Me} çözeltiye geçmesine etkisi	43
Şekil 3.11 : NaOH liçi deneyi sonrasında kalan katı kısmının XRD sonucu	45
Şekil 3.12 : Sıcaklığın alüminyumun çözeltiye geçmesine etkisi.....	46
Şekil 4.1 : Üretilen alüminyum hidroksit.	47
Şekil 4.2 : Alüminyum oksit XRD sonucu.....	48
Şekil 4.3 : Alüminyum hidroksit XRD sonucu.....	49
Şekil 4.4 : Alüminyum sülfat XRD sonucu.....	50

ALÜMİNYUM SİYAH CURUFLARINDAKİ ALÜMİNYUM VE BİLEŞİKLERİNİN HİDRO VE PİROMETALURJİK YÖNTEMLER İLE GERİ KAZANILMASI

ÖZET

Ülkemizde ikincil alüminyum üretimi gün geçtikçe artmaktadır. Bunun sonucu olarak da ikincil alüminyum ergitilmesi işlemi sonrasında, azot ve argon gazları yardımıyla curuf oluşumu ve temizlenmesi adımları sırasında alüminyum siyah curufu oluşumu da artmaktadır. Alüminyum siyah curufu içerisinde % 15 – 60 metalik alüminyum, tuz (NaCl, KCl, CaF₂), alüminyum oksit ve diğer metal oksitler bulunmaktadır. Alüminyum siyah curufundan metalik alüminyum geri kazanılması sırasında tuzlu alüminyum curufu (curuf keki – metalik olmayan kısım) oluşmaktadır. Bu curuf yapısı içerisinde % 5 – 10 tuz (NaCl, KCl, CaF₂), % 10 – 20 metalik alüminyum, % 30 – 60 Al₂O₃ ve % 5 – 10 diğer metal oksit ve bileşikler bulunmaktadır.

Dünya’ nın birçok ülkesinde alüminyum tuzlu curufunun çevreye, bertaraf edilmeden veya geri dönüşümü yapılmadan gömülmesi yasaktır. Konuyla ilgili sivil toplum örgütleri ve devlet kurumları tarafından yapılan baskılar sonucunda önemli yasalar çıkartılmıştır. Ayrıca bu atığın bertaraf edilmesi yerine işlenip birçok sektöre hammadde kaynağı olacağı farkedildiği için yüksek teknoloji sahibi ülkeler tarafından kurulmuş büyük geri dönüşüm şirketleri bulunmaktadır.

Bu çalışmada geri dönüşüm belgesine sahip alüminyum siyah curufu geri dönüşümü yapan özel bir firmadan alınan 15 kg’ lık alüminyum siyah curufunun boyut kontrolünün yapılması, ön işlemlerden geçirilmesi, içerisindeki tuzun, metalik alüminyumun ve alüminyum oksitin çözeltiye alınması amacıyla deneyler yapılmıştır. Metalik alüminyumun sodyum hidroksit liçine tabi tutularak çözeltiye alınmasının sağlanması ve alüminyum hidroksit olarak geri kazanılması, buradan da alüminyum oksit (% 99,85), alüminyum sülfat (% 99) üretimleri gerçekleştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Geriye kalan yapı içerisinde bolca bulunan alüminyum oksit (% 78) yapısının eritiş işlemine tabi tutulup, su ile çözündürülüp, çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Ayrıca çıkan tüm sonuçlar atomik absorpsiyon spektrometre ile okunup,

elde edilen katı yapıların ve çözeltilerin kimyasal analiz işlemleri yapılmış ve XRD sonuçları belirlenip incelenmiştir.

Metalik olmayan kısım içerisinde bulunan tuzların (NaCl, KCl) ülkemiz şartlarında curuf giderimi sırasında, argon (Ar) gazı pahalı olduğu için azot (N_2) gazının kullanılmasından kaynaklanan ve % 10 – 12 aralığında yapıda bulunan AlN yapısının giderilmesinin sağlanması için su ile liç deneyleri, deney grubunun başlangıcında yapılan deneylerdir. Tuzların gideriminin % 99 oranında sağlanırken AlN yapısının giderilmesi % 86,4 olarak sağlanmıştır.

Metalik alüminyumun çözeltiliye alınması için yapılan NaOH ile liç deneyleri iki set grubu halinde incelenmiştir. Birinci set grubu deneylerin NaOH konsantrasyonu ve süre incelenirken, ikinci set deneylerde ise NaOH konsantrasyonu ve katı/sıvı oranları incelenmiştir. Metalik alüminyum çözeltiliye alınma verimi yaklaşık % 100 olarak sağlanmıştır.

Çözümleme işlemleri sonrasında kalan yapı içerisindeki alüminyum oksitinin (% 78 Al_2O_3) çözeltiliye alınması için yüksek sıcaklıklarda (300 – 700°C) NaOH ile eritme deneyleri yapılmış, elde edilen yapılar su içinde çözündürülüp, alüminyumun çözeltiliye alınma verimi % 96,7 olarak belirlenmiştir.

RECOVERY OF ALUMINIUM AND ITS COMPOUNDS WITH HYDRO AND PYROMETALLURGICAL METHODS FROM ALUMINIUM BLACK DROSS

SUMMARY

Secondary aluminum production in our country is increasing day by day. As a result of this, formation of aluminum black dross (slag) also increases during the steps of dross formation and cleaning due to nitrogen and argon gases following secondary aluminum melting process. Aluminum black dross includes high percentage of metallic aluminum (30% – 60%), salts (NaCl, KCl, CaF₂), aluminum oxides (Al₂O₃) and other metal oxides. There are many small companies that are working on recycling aluminium black dross in our country. They produce metallic aluminium with this recycling process. During the recovery of metallic aluminum from aluminum black dross, aluminum salt slag (slag cake - non-metallic residue) is generated. The non-metallic residue structure contains 5%- 10% salt (NaCl, KCl, CaF₂), 10%-20% metallic aluminum, 30%-60% Al₂O₃ and 5%-10% other metal oxides (FeO, MgO, SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃) with other compounds like nitride (AlN), carbide (AlC₃), sulfide (Al₂S₃), phosphide (AlP).

Non-metallic residues that is formed from melting of aluminium black dross are so dangerous for environment. It is caused mainly by AlN. AlN in the non-metallic residue reacts with underground water also moisture too. After AlN reacts with underground water NH₃ gas is formed. After that pH increases above 9. So, Al₂O₃ which is protective layer on metallic aluminium is also started to dissolve in NH₃ solution because of the pH. Metallic aluminium reacts with water and with this reaction H₂ gas, which can be exploded when it is reacts with flame, is formed. PH₃ (AlP), CH₄ (AlC₃), H₂S (Al₂S₃), HCN can be also formed if the pressure is 5 bars and temperature is 150°C underground.

It is prohibited to bury the aluminum salt slag in the ground without being disposed or recycled in many countries of the world. Major laws have been enacted regarding the subject, as a result of pressures exerted by civil society organizations and government

agencies. Besides, large recycling companies founded by the countries with a high technology are available as it is realized that this waste would be treated as raw material source for many industries as metallurgy, ceramic, chemical, concrete etc. instead of disposing. Berzelius Umwelt – Service AG (B.U.S) is a one of the biggest recycling factories in the world also is the biggest one in Germany. The company recycle all aluminium black dross also non-metallic residue. All the harmful, dangerous gasses for health are refined by active carbon filters. The company also gain all the explosive gasses like H_2 and CH_4 as a heating source. Aluminium ceramic fiber is produced for a last product in the company. Berzelius Umwelt's process is a close loop. They only give water to environment as a waste. RVA is French based company that are working on non-metallic residues. RVA has 3 different type of products which are produced from non-metallic residue names aluminium granules, salts and Valoxy that is used in secondary steel production with adding CaO and $CaCO_3$ as a synthetic flux and unclean oxide raw material in ceramic industry. Befesa Escorias Salinas SA is another big company that works on all kind of aluminium wastes. Company is separated 2 companies for the different aluminium wastes in Spain. They also sell the recycling systems that recycle aluminium black dross and aluminium salt slags (non-metallic residue).

In this study, some experiments were performed for the dimensional control, pre-treatment, getting salt, metallic aluminum and aluminum oxide into the solution of 15 kg aluminum black slag obtained from a private company which recycles aluminum black dross with the recycling certificate.

It was studied in order to include metallic aluminum into the solution by being subjected to sodium hydroxide leach and recycle as aluminum hydroxide and then perform the production of aluminum oxide (99,85%), sulphate (99%). It is provided that aluminum oxide structure (78%) found plenty in the remaining structure to be subjected to the melting process, dissolved into water and transferred into solution. In addition, reading all the results by atomic absorption spectrometer, analysis of the solutions obtained after the experiments, chemical analyses of the resulting solid structures and solutions and XRD results have been specified.

Leaching with water experiments performed in order to ensure elimination of AlN structure located in the structure at the rate of 3 – 15 % arising out of the use of nitrogen (N_2) gas as argon gas (Ar) is five times expensive during the removal of dross under

the conditions of our country and because of the salts (NaCl, KCl, CaF_2) contained in NMR (non-metallic residue) are of the experiments which are performed at the start of the experiment group. Water leaching experiments are done for removing salts and aluminium nitride. Temperature (25°C , 80°C), stirring speed (500 RPM), 1/5 solid/liquid rate are investigated while water leaching experiments. Removing of salts is provided nearly same at 25°C and 80°C at a rate of 99%, while the removal of AIN structure is provided at 25°C at a rate of 42,48, at 80°C at a rate of 86.4.

Leaching experiments performed with NaOH to include metallic aluminum into solution was examined in two sets of groups. NaOH concentration (0,5 – 0,7 – 0,9 – 1,0 – 1,2 – 1,5 M) and time (15, 30, 45, 60, 90 minutes) was analyzed at the first set of groups while NaOH concentration (0,7 – 0,9 – 1,0 – 1,2 – 1,5) and solid/ liquid ratio (1/5, 1/10, 1/15) was analyzed at the second set experiments. It is determined that solid/liquid rate is not a effective parameter to produce sodium aluminate solution. Efficiency of including metallic aluminum into the solution is determined to be 99 % (1,5 NaOH M concentration, 60 minutes and 1/5 solid/liquid rate) approximately. 0,25 gram was taken for all the NaOH leaching experiments. All the experiments are done at room temperature (25°C).

Melting (fusion) experiments were performed with NaOH at high temperatures (300, 400, 500, 600, 700, 750°C) to include aluminum oxide (% 78 Al_2O_3) in the structure of the remaining after dissolving process into the solution and after dissolving the resulting structures in water, efficiency of including aluminum into the solution is determined to be 96,7%. 0,25 gram sample was taken for the experiments. Sample/Solid NaOH rate is 1/2 and time is set one hour for all the partial melting experiments. Iron crucibles are used in the partial metlting experiments. Iron also reacts with NaOH. But, Iron oxide is precipitated about 2,5 pH. Sodium aluminate solution' s, which is produced after partial melting experiment with water leaching, pH is 12 – 12,5. That is why it is not important to use iron crucibles that don't pollute the sodium aluminate solition.

Sodium aluminate solutions, which are produced from NaOH leaching and NaOH partial melting experiments, are integrated to produce aluminium hydroxide with pH adjusting. Diluted sulfuric acid (Merck) is used to produce aluminium hydroxide. pH is adjusted from 12 – 12,5 to 9 – 9,5. After aluminium hydroxide precipitated, aluminium oxide is produced from $\text{Al}(\text{OH})_3$ in calcination furnace at 1100°C .

Aluminium sulfate is also produced from $\text{Al}(\text{OH})_3$ with sulfuric acid leaching. All three product's quality is determined with XRD and AAS analysis and compared with similar products in market.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Ülkemizde birincil alüminyum üretimi yapan sadece bir tesis varken (60.000 ton/yıl), ikincil alüminyum üretimi yapan tesis sayısı ve üretim tonajı gün geçtikçe artmaktadır. Bu artış ile birlikte ikincil alüminyum ergitilmesi sırasında açığa çıkan alüminyum curuf miktarı da artmaktadır. Doğal olarak, alüminyum curufu geri dönüşümü (metalik alüminyum kazanımı) sırasında açığa çıkan metalik olmayan kısım (non-metallic residue: NMR) miktarları da son zamanlarda oldukça artmaktadır.

Avrupa ve Amerika’ da alüminyum tuzlu curufları hakkında önemli yasalar bulunmaktadır. Bu yasalar bu tip atıkların bertaraf edilmeden çevreye gömülmesi durumunda maddi olarak büyük cezaları kapsamaktadır. Alüminyum tuzlu curufları incelendiğinde kimyasal olarak; % 2 – 5 tuz (NaCl , KCl , CaF_2), % 10 – 20 metalik alüminyum, % 30 – 60 Al_2O_3 (Alüminyum oksit) ve % 5 – 8 civarında diğer metal oksitler (FeO , MgO , TiO_2 , Cr_2O_3 v.b.), metal nitrür (AlN), yapıya karışan organik atıklardan metal karbür (AlC_3), sülfür (Al_2S_3) v.b. içermektedir. Bu yapı su ile karıştığında tuz çözeltiye geçerken yeterli sıcaklık ve basınç şartlarında sağlığa zararlı, yanıcı, toksik ve zehirli gazlar (PH_3 , H_2S , NH_4 , CH_4 , H_2) açığa çıkmaktadır. Fakat bu tuz bileşimleri yapının içinden uzaklaştırıldığında alüminyum curuf atıkları (metalik olmayan kısım) birçok sektör için hammadde kaynağı olarak kullanılabilir.

Geri dönüşüm belgesine sahip, alüminyum curufu geri dönüşümü yapan bir firmadan alınan alüminyum tuzlu (siyah) curufları öncelikle öğütme ve elek analizi işlemlerine tabi tutulmuş, boyut dağılım analizleri yapılmış, sonrasında tuz giderimi için su ile çözündürme işlemine tabi tutulmuştur. Su ile çözündürme işlemleri sırasında karıştırma hızı, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve süre değişkenler olarak seçilmiştir.

Su ile çözündürme işlemleri ardından, NaOH ile çözündürme işlemleri ile yapının içindeki metalik halde bulunan alüminyumun çözeltiye alınması ile ilgili deneyler yapılmıştır. Bu grup deneyler sırasında; katı/sıvı oranı, süre, NaOH

konsantrasyonunun çözeltiliye geçen metalik ve toplam alüminyum yüzdesi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Tuz ve metalik alüminyumu çözeltiliye alınmış olan yapıdan, içerisinde bulunan alüminyum oksitin (% 78), safsızlıklarından arındırılıp çözündürülmesi için yüksek sıcaklıklarda NaOH ile eritiş deneyleri yapılmış ve su ile liç edilmiştir. Eritiş deneyleri sırasında sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen çözeltiler, kimyasal analizler için atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülmüştür. Deneyler sonucunda üretilen katı numunelerin XRD sonuçları incelenip, kimyasal analizleri yapılmıştır.

2. ALÜMİNYUM

2.1 Tarihçesi ve Özellikleri

Saf alüminyum, hafif mavimsi beyaz bir metaldir ve Al ile sembolize edilmektedir. Atomik ağırlığı 26,981 g/mol'dür. Alüminyum, 1807 yılında Sir Humphrey Davy tarafından ilk defa oksit halindeki bileşiğinden ayrıştırılarak elde edilmiştir. Yeryüzünde konsantrasyon açısından oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan üçüncü element olmasına ve dünya kabuğunun % 8' ini oluşturmaya rağmen, alüminyum bileşiklerinin çok kararlı olması nedeniyle, alüminyumun endüstriyel çapta üretimine ancak 1886 yılında Charles Martin Hall ve Paul T. Heroult'un birbirinden habersiz olarak yaptıkları elektroliz yönteminin kullanılmaya başlanması ile geçilmiştir. Böylece, elektroliz yöntemi ile üretimin keşfedilmesinden günümüze kadar alüminyum üretimi dünyada, yıllık 13 tondan, 50 milyon tonun üzerine yükselmiştir. Üretim miktarlarının artışıyla alüminyumun birim fiyatı ilk üretildiği yıllarda altın ve gümüş gibi kıymetli metaller sınıfında yer alırken, günümüzde bakır ile karşılaştırılabilir düzeye düşmüştür [1].

Alüminyum üretim miktarı açısından demirden sonra ikinci sırayı alır [2]. Alüminyum, hafifliği, kolay işlenebilirliği, iletken olması, sağlamlığı ve korozyondan etkilenmemesi gibi diğer metallere göre sahip olduğu avantajlar sebebiyle pek çok alanda tercih edilen bir metaldir. Saf olarak kullanıldığı gibi, alaşım olarak da kullanılabilir. Sıcak çekilmeyi azaltmak, korozyona olan direnci, akışkanlığı, işlenebilme ve kaynak edilebilme özelliklerini arttırmak amacı ile alüminyuma çok fazla alaşım elementleri eklenebilmektedir [2, 3].

Çizelge 2.1' de görüldüğü gibi alüminyumun doğada bulunma yüzde oranının diğer metallere göre yüksek olmasına rağmen kullanılma oranı demirin kullanılma oranına yetişememesinin nedenleri şunlardır [4]:

- a) Alüminyum parçalanması mümkün olmayan pek çok mineralin bileşiminde bulunur.

- b) Alüminyum yüz yıldır teknik olarak kullanılabilmesine rağmen demir ilk çağlardan beri kullanılmaktadır.
- c) Alüminyuma ısıtım işlem uygulanıp sertleşmesi sağlanamadığından, takım malzemesi olarak kullanılamamaktadır [4, 5].

Çizelge 2.1 : Metallerin yer kabuğundaki ağırlıkça yüzdeleri [4].

Element	Al	Fe	Mg	Ti	Zn	Ni	Cu	Pb
%	7,5	4,7	1,9	0,58	0,02	0,018	0,01	0,002

Alüminyum elementi periyodik tablonun üçüncü grubunda yer alır. Alüminyum atomu 13 proton ve elektron ile çekirdekte yerleşik 14 nötrondan oluşur. Kristalografik yapısı kübik yüzey merkezlidir [3, 6].

Elektronları arasındaki yüksek çekme kuvvetlerinden ötürü, gümüşü renkte, hafif, manyetik olmayan, yanıcı olmayan ve dövülebilirlik özelliklerine sahiptir [6].

Demirin özgül ağırlığı $7,78 \text{ g/cm}^3$, bakırın özgül ağırlığı $8,93 \text{ g/cm}^3$ ve çinkonun özgül ağırlığı $7,14 \text{ g/cm}^3$ iken alüminyumun özgül ağırlığı $2,69 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Yoğunluğunun az olmasından dolayı kütle ağırlığının çok önemli olduğu otomotiv, uzay – uçak ve gemicilik endüstrilerinde, günden güne daha fazla önem kazanmaktadır [6].

Öte yandan hafiflik, daha az yakıt tüketimi nedeniyle daha az CO_2 salınımını da beraberinde getirir. Dünya atmosferine sera gazı salınımının % 19' u taşımacılık endüstrisi kaynaklıdır [7]. Çizelge 2.2' de alüminyum metalinin özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 : Alüminyumun Özellikleri [8].

Kaynama noktası	2740 K; 2467°C; 4473°F
Lineer ısısal genleşme katsayısı	$2,39\text{E-}07 \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ (0 °C 'de)
Yoğunluk	2,702 g/cc , 300 K
Ergime noktası	933,25 K; 660,25 °C; 1220,45°F
Özgül ısı	0,9 J/gK
20°C ve 1 atm basınçta fiziksel durumu	Katı
Buhar basıncı	$2,42\text{E-}06\text{Pa}$, 660,25°C
İletkenlik	Değer
Elektriksel	$0,377 \cdot 10^6 / \text{cm}\Omega$
İletkenlik (Isısal)	2,37 W/cmK
Elastisite modülü (Hacimsel)	76/GPa
Elastisite modülü (Rijitlik)	26/GPa
Elastisite modülü (Young)	70/GPa
Füzyon entalpisi	10,67 kJ/Mol
Buharlaştırma entalpisi	293,7 kJ/Mol

Çizelge 2.2 (devam): Alüminyumun Özellikleri [8].

Sertlik (Brinell)	245 MNm ⁻²
Sertlik (Mohs)	2,75
Sertlik (Vickers)	167 MN m ⁻²
Molar hacim	9,99 cm ³ /Mol
Optik yansıma	%71

2.2 Kullanım Alanları ve Önemi

Alüminyum metali çok genç bir metal olmasına karşın günlük hayatımızın her alanına girmiştir. Alüminyum, esnek, çok yönlü ve yeniden değerlendirilebilme yeteneğinden ötürü enerji tüketen değil enerji depolayan bir metaldir. Bu özellikleri işlevselliği, ekonomikliği ve kolay işlenebilirliği ile kombine edildiğinde bugün ve gelecek için birçok ürünün alüminyum metalinden ve alüminyum alaşımlarından üretilmesi mümkündür [9, 10].

Bununla birlikte çevre açısından bakıldığında hafifliği nedeni ile başka taşımacılık olmak üzere birçok endüstriyel uygulamada enerji tüketiminin azalmasına yol açar. Enerji tüketiminin azalması, aynı zamanda enerji üretim süreçlerinde oluşan CO₂ salınımında azalması anlamına gelir [10].

Alüminyum, mühendisler kadar tasarımcıların da gözdesi olan bir metaldir. Bununla birlikte düzgün, estetik ve zarif görünüşü ile cep telefonları ve bilgisayarlar da dahil olmak üzere birçok ürün için aranan bir malzeme olmaktadır [11].

Alüminyumun başlıca önemini belirten özelliklerinden bahsetmek gerekirse;

Mekanik dayanım, alaşımlandırılarak değişik mekanik dayanım değerlerine ulaşmak olanaklıdır. Alüminyum alaşımlar, normal yapı çeliğine minimum eşit dayanımda malzemelerdir.

Dayanım/ağırlık oranı, yüksek mekanik dayanımına karşın hafif olması, başta uzay ve uçak endüstrisi olmak üzere çok farklı sektörlerde kendine kullanım alanı bulmaktadır.

Korozyon dayanımı, yüzeyinde oluşan doğal oksit filmi nedeniyle korozyona karşı dayanımı oldukça yüksektir.

Geri dönüştürülebilirlik, ekonomik ömrünü doldurmuş ve proses sürecinden hurdaya çıkmış malzemeler, ilk üretildiklerindeki özelliklerini yok denecek kadar az yitirerek tekrar ve tekrar kullanıma sahiptirler [12].

Alüminyum diğer metallerden ayıran en önemli özelliği enerji bankası gibi davranmasıdır. Birincil alüminyum üretim sürecinde yüketlen enerji, alüminyum ürün içinde birikir ve daha sonraki üretim döngülerinde, yani ikincil üretim sürecinde, birincil üretim için gerekli olan enerjinin sadece % 5' i harcanarak, yeniden ürün formuna geçer. Benzer şekilde ikincil alüminyum üretim sürecinde oluşan çevresel zarar da, birincil üretim sürecinde oluşan zararın % 5' i kadardır [8].

2.3 Alaşımları

Elektroliz işlemi sonucu elde edilen % 99,5 – 99,7 saflığındaki metalik Alüminyum, özellikle mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile alaşımlandırılır.

- a) Öncelikle, Alüminyum dayanım, süneklik ve tokluk değerlerini iyileştirmek için eklenen Mn, Mg, Si, Fe;
- b) Yüksek dayanıma ulaşmak için eklenen Zn ve Cu ve;
- c) Özel amaçlı uygulamalar için eklenen Ti, Pb, B, Zr, Cr, Ni, Bi sayılabilir [13].

İşlenik Alüminyum ve alaşımları için dünyada en yaygın olarak kullanılan simgeleme dizisi, Amerikan Standartlar Birliği (ASA) tarafından belirlenen simgeleme dizisidir. Daha önceleri Amerikan Alüminyum Birliği (AA) tarafından kullanılan bu simgeleme 1957 yılında standart yapılmıştır. Bu simgeleme ilk elde dört rakam kullanan bir sayılma üzerine Çizelge 2.3' de açıklandığı biçimde kurulmuştur. Buna göre dört rakamlı sayısal simgenin ilk rakamı, hangi temel alaşım elementini içeren alüminyum alaşımı olduğunu göstermektedir [13, 14].

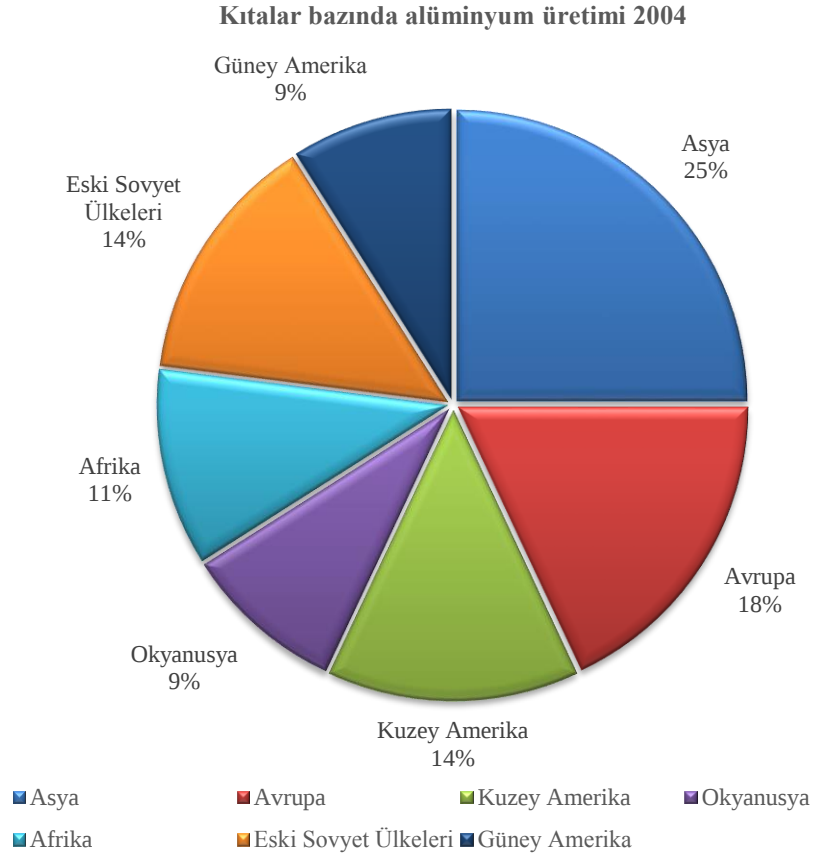
Çizelge 2.3 : Alüminyum işlem alaşımlarında simgeleme dizisi [13].

Simge	Temel Alaşım Elementi
1xxx	Alaşımsız alüminyum
2xxx	Bakırlı alüminyum alaşımı
3xxx	Manganezli alüminyum alaşımı
4xxx	Silis
5xxx	Magnezyum
6xxx	Magnezyum + Silisyum
7xxx	Çinko
8xxx	Diğer elementler

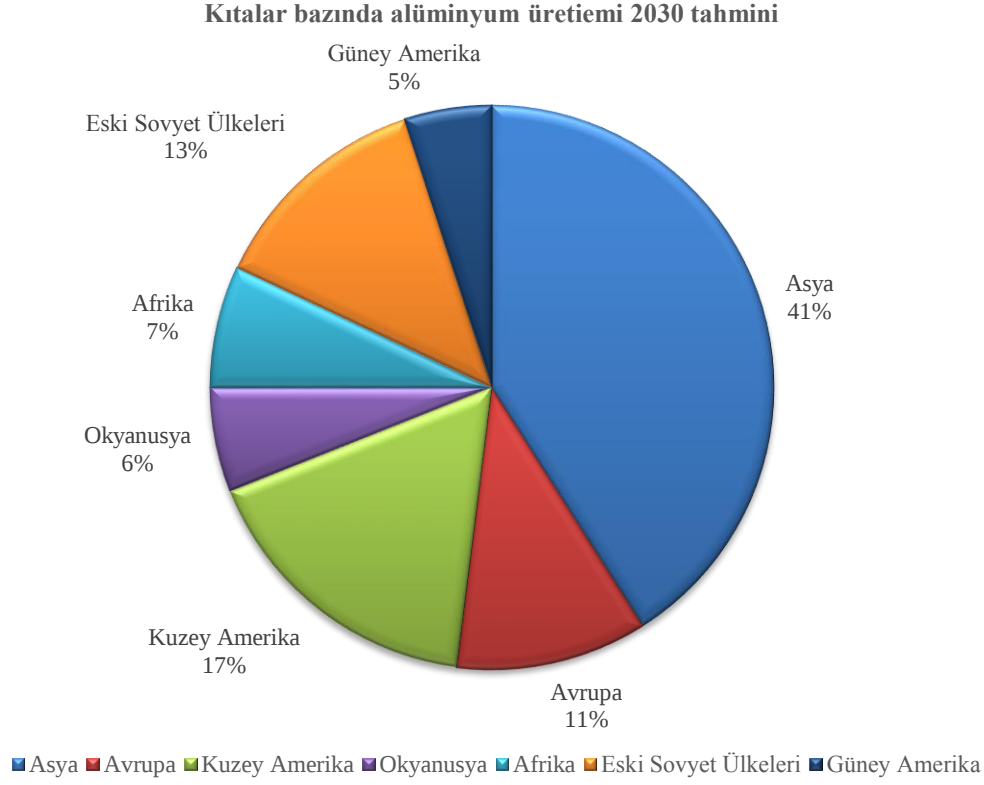
2.4 Dünya Alüminyum Üretim ve Tüketimi

Yaklaşık 150 yıl önce ticari anlamda üretimine başlanan alüminyum hala çok genç bir metal olmasına karşın, insanoğlunun binlerce yıl boyunca kullandığı bakır, kalay ve kurşunun bugünkü toplam üretimlerinden çok daha fazla bir miktarda üretilmektedir.

Şekil 2.1’ de 2004 yılında kıtalar arasındaki alüminyum üretimi, Şekil 2.2’ de 2030 yılında tahmini alüminyum üretiminin kıtalar bazındaki hali gösterilmiştir. Bu iki pasta diyagramı karşılaştırıldığında Çin bu şekilde büyümeye devam ederse 2030 yılında alüminyum üretiminin neredeyse % 50’ lik kısmını kendi bünyesinde bulunduracaktır. Bu durumda savunma ve yüksek teknoloji ürünleri üretiminde günden güne daha da çok kullanılmaya başlanan alüminyum metaliyle ilgili en büyük söz sahibi Çin olacaktır.



Şekil 2.1 : Kıtalar bazında 2004 alüminyum üretimi [17].



Şekil 2.2 : Kıtalar bazında 2030 yılı tahmini alüminyum üretimi [17].

Çizelge 2.4’ de görüldüğü üzere Çin köylerden şehirlere aldığı hızlı göç sebebiyle ekonomisi eksponansiyel bir şekilde büyümekte, bununla birlikte alüminyum üretimi de hızlı bir şekilde artmaktadır. Beklentiler birincil alüminyum üretiminin 2015’ de 64 milyon ton, 2025 yılında ise 93 milyon ton olacağı yönündedir. Bu dünya ekonomisinin ortalama büyüme beklentilerinin de üzerindedir ve itici güç Çin ekonomisidir [16].

Çizelge 2.4 : Yıllara göre ülkelerin birincil alüminyum üretimleri [17].

Yıl	Afrika	Körfez Ü.	Çin	Amerika	Avrupa	Okyanusya	Toplam
2009	1.681	B.Y.	12.964	7.267	7.839	2.211	37.706
2010	1.742	2.724	16.131	6.994	8.053	2.277	42.353
2011	1.805	3.483	17.786	7.154	8.346	2.306	45.789
2012	1.639	3.662	19.754	6.903	7.928	2.186	47.787
2013	1.811	3.887	21.936	6.823	7.520	2.106	50.602

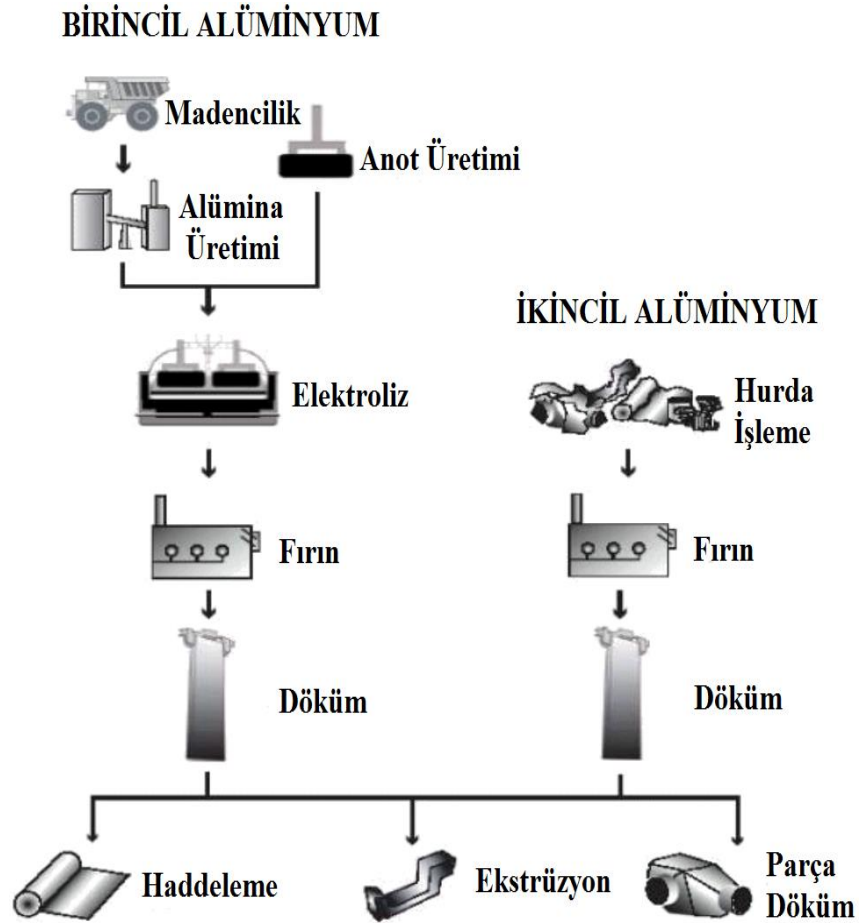
2.5 Üretim Yöntemleri

Metalik alüminyum iki yol ile üretilir [18]:

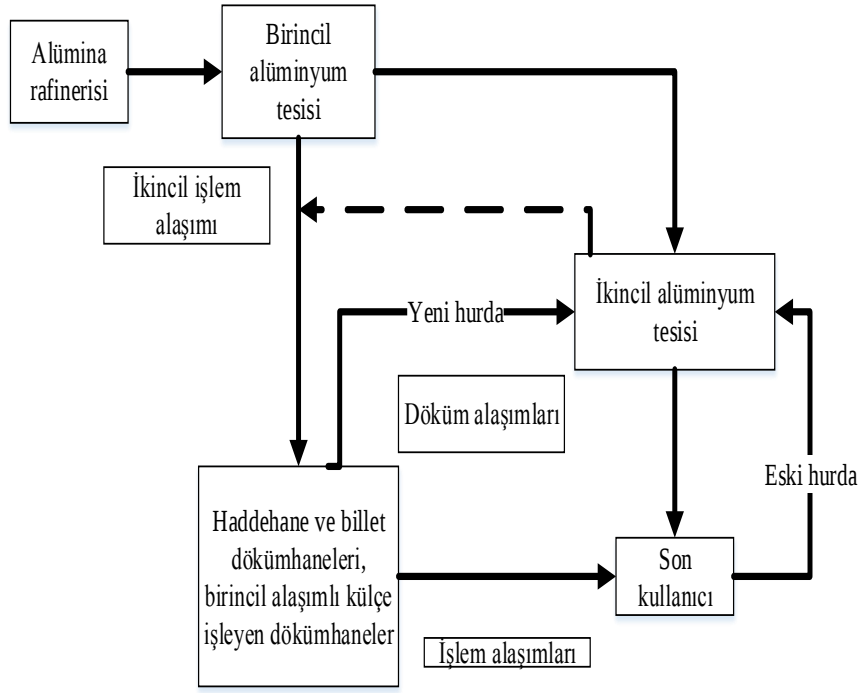
- 1- Boksit cevherlerinden “Birincil alüminyum üretimi”,
- 2- Hurdalardan “İkincil alüminyum üretimi”.

Birincil ve ikincil alüminyum üretiminin akış diyagramı Şekil 2.3’ de verilmiştir. Şekil incelendiğinde birincil alüminyum üretim adımlarının ikincil alüminyum üretim adımlarından daha fazla olduğu görülmektedir. Birincil alüminyum üretim adımları fazla olmasının yanı sıra adımların maliyeti ve uygulaması da ikincil alüminyuma kıyasla % 95 daha fazladır.

Alüminyum üretim sürecinde üretilen malzemelerin akışı Şekil 2.4’ de verilmiştir. Bu akış diyagramına göre alüminyum üretiminin en güzel tarafı, birincil alüminyum üretiminden çıkan malzemelerin hurdaya çıkması sonrasında ilk özelliklerinden çok az kaybederek ikincil alüminyumunda tekrar kullanılarak son kullanıcıya ulaşmasıdır.



Şekil 2.3 : Birincil ve ikincil alüminyum üretimi akış diyagramı [18].



Şekil 2.4 : Birincil ve ikincil alüminyum üretimi malzeme akışı [19].

2.5.1 Birincil Üretim

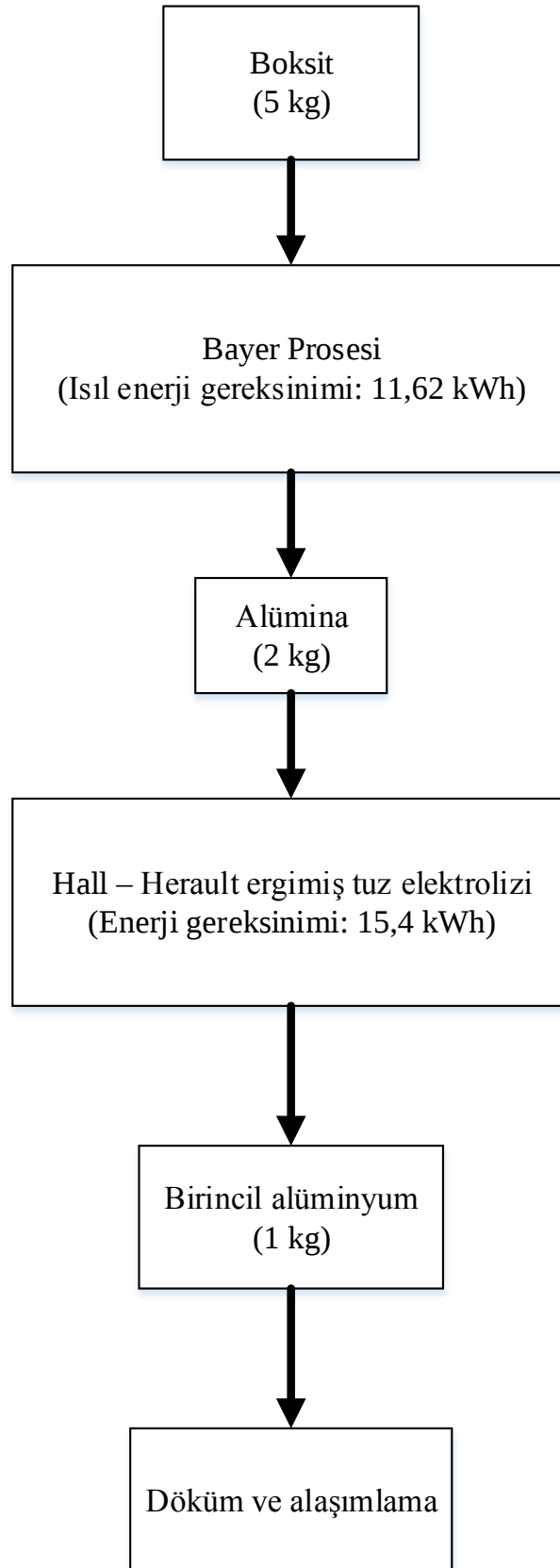
Birincil alüminyum üretimi, birbirinden bağımsız üç süreçten oluşur:

- 1- Boksit madenciliği
- 2- Boksit cevherlerinden Bayer Prosesi ile alümina üretimi
- 3- Alüminadan ergimiş tuz elektrolizi (Hall – Herault Prosesi) ile metalik alüminyum üretimi [19].

Alümina rafinerilerinde, Bayer Prosesi ile boksit cevherleri alüminyum okside (alümina) dönüştürülür. Boksit cevherinden alüminaya geçiş için, boksit kimyasal olarak proses edilmelidir çünkü prensip olarak alümina ve alümina ile birlikte bulunan diğer oksitlerin selektif olarak ayrıştırılması gerekir.

Boksit mineralleri genellikle böhmite ve gibsite mineralleri, diaspor ve korundum ile birlikte ve bir takım diğer empüriler (çoğunlukla demir, silisyum ve titanyum) eşliğinde bulunurlar.

Boksit minerallerinin alümina içeriği % 30 – 60 arasında değişir. Boksitler kullanım alanlarına göre aşındırıcı, çimento kalitesi, kimyasal kalite, metalürji kalite (alümina üretimi için) ve refrakter kalite gibi sınıflandırılabilir. Birincil alüminyum üretimi Şekil 2.5’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : Birincil alüminyum üretim şeması [19].

Birincil alüminyum üretiminde ve alaşımlarının döküm aşamasında oluşan curufa; beyaz curuf (White dross) adı verilir. Alüminyum curufları arasında en çok metalik alüminyum içeren yapıdır (%70 ve üzeri). Şekil 2.6' da alüminyum beyaz curufu (White dross) gösterilmiştir.



Şekil 2.6 : Alüminyum beyaz curufu (white dross) [20].

2.5.2 İkincil Üretim

Yeniden üretim olgusu ile:

- Hazır durumda olan hammadde kullanımı ve buna bağlı olarak hammadde tasarrufu,
- Eldeki enerji kullanımı, buna bağlı olarak enerji tasarrufu ve enerji üretim süreçlerindeki kirli gaz salınımının azaltılması,
- Hem birincil üretim sürecindeki atıkların olmayışı hem de hurdaya çıkmış malzemelerin yeniden üretime katılması ile çevre kirliliği ile mücadele,
- Ekonomik kazanç sağlama isteği, birlikte hareket ederler.

Alüminyum hurdalarının daha fazla toplanması ve döngüye dahil olarak daha fazla yeniden üretilmiş alüminyum ürün kullanılması, hem alüminyum endüstrisi hem de sürdürülebilir kalkınma kaygısı taşıyan herkes için oldukça önemlidir [21].

İkincil alüminyum üretim süreci beş aşamalı bir prosestir:

- Hurda toplama, hurda ayırma, hazırlama ve ön işlemler, ergitme,
- Alaşımlandırma,

- c) Metal rafinasyonu
- d) Döküm
- e) Curuf temizleme ve değerlendirme [21].

Çizelge 2.5’ den de görüldüğü gibi:

- a) Alüminyum ürünlerin kullanım ömrü kısaldıkça, toplam tüketim içinde ikincil alüminyumun payı artar,
- b) Tüketim hızı düşük olduğundan kullanımdaki alüminyum ürünlerin, hammadde olarak ikincil üretime girme olasılığı artacağından, toplam tüketim içindeki payları artar,
- c) Tüketim hızı arttığında ise, kısa kullanım ömrüne sahip içecek kutuları gibi tipik ürünler, toplam üretime hammadde kaynağı olarak girer.

Çizelge 2.5 : Birincil ve ikincil alüminyum endüstrilerinin karşılaştırılması [8, 22].

Birincil Alüminyum Endüstrisi	İkincil Alüminyum Endüstrisi
Yüksek yatırım maliyeti	Düşük yatırım maliyeti
Uzun üretime geçme süresi	Kısa üretime geçme süresi
Yüksek enerji tüketimi	Enerji tasarrufu
Doğal boksit kaynaklarının hammadde olarak kullanılması	Boksit kaynaklarının kullanımında tasarruf
Yüksek oranda kirli gaz salınımı	Düşük oranda kirli gaz salınımı

İkincil alüminyum üretimi işlemleri arasında curuf oluşumu ve temizlenmesi adımı sırasında oluşan curufa siyah curuf (Black dross) adı verilir. Metalik alüminyum içeriği % 15 – 60 arasındadır [8, 21, 22].

2.5.2.1 Alüminyum siyah curufu

Fiziksel form anlamında ergimesi güç ve fazla flaks kullanımı (% 5 – 7) ile oluşan curuftur. Metal içeriği % 15 – 60 arasında olabilir [23]. Şekil 2.7’ de alüminyum siyah curufu (black dross) gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Alüminyum siyah curufu (black dross) [20].

Curuf oluşumunun nedenlerine bakacak olursak:

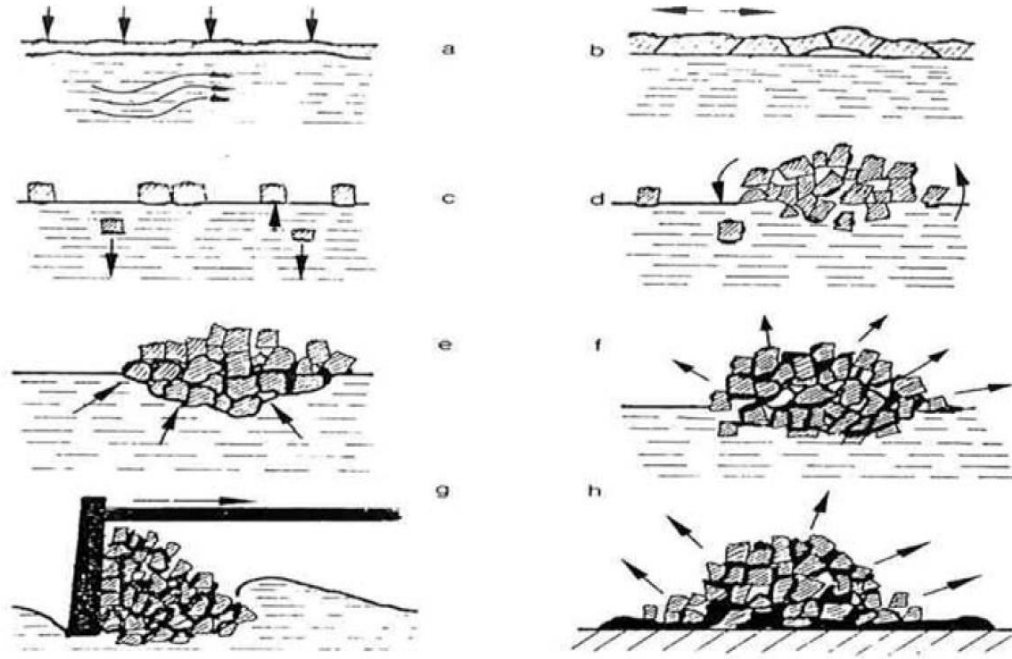
Doğal oksit filmi; ergimiş banyo üzerinde her zaman koruyucu bir oksit tabakası vardır. Eğer banyo hareket ettirilirse bu film kırılacak ve alttan gelen taze alüminyum damlacıkları fırın atmosferi ile temas ederek ve yeni oksit filmi tabakaları oluşturarak, oksidasyonun artışına neden olacaktır.

Karıştırma sırasında oluşan yüzey türbülansı; aktif gazlarla (N_2 , Ar) yapılan rafinasyon işlemlerinde gazların enjeksiyon hızı ve büyük çaplı gaz boloncukları koruyucu oksit tabakasının kırılmasına neden olur.

Yüksek sıcaklık oksidasyonu; oksijen ergimiş alüminyum içindeki çözünürlüğü artan sıcaklıkla yükselir. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda genel kabul, fırın sıcaklığının döküm sıcaklığının en fazla 50 – 60°C üzerinde tutmaktır. Bu duruma uyulmaz ve daha yüksek sıcaklıklarda tutulursa sıvı alüminyumun oksijen afinitesi daha da artar ve sonucunda curuf oluşumu artar [23, 24].

Şarj edilen malzemenin özellikleri; şarj malzemesi boya, lak, organik solvent, yağ, nem v.b. kirlilikler içeriyorsa, curuf miktarı ve buna bağlı olarak da sıvı metal kaybı artacaktır.

Bunlar haricinde yüzey türbülansı, şarj malzemesinin yüzey/ağırlık oranı, ergitme prosesi, ergitme sistemi kalitesi, doğrudan alev teması gibi unsurlarda curuf oluşumunu tetikleyen/arttıran parametrelerdir [8, 24, 25]. Şekil 2.8’ de curuf oluşumunun şematik hali gösterilmiştir.



- a) Curuf oluşumu
- b) Oksit yüzeyinde (Al_2O_3) çatlaklar oluşumu
- c) Alüminyum eriyiğine batan ve yüzeyinde yüzen Al_2O_3 parçacıkları
- d) Al_2O_3 parçacıklarının kümelenmesi
- e) Arayüzeylere alüminyum eriyiğinin girmesi
- f) Arayüzeye giren eriyiğin oksitlenmesi
- g) Ergiyik yüzeyinden cürufun sıyrılması
- h) Metalik alüminyumun cüruftan sıyrılması

Şekil 2.8 : Curuf oluşum aşamaları [25].

İkincil alüminyum üretiminde külçe, ingot ve hurda ergitme sonrası curuf giderimi aşamasında, flaks ($NaCl$, KCl) kullanılarak istenmeyen yapılar sıvı alüminyum alaşımı içinde topaklanmaya başlar. Bu sırada verilen N_2 (azot) gazı yardımıyla ergimiş sıvı alaşım içerisinde oluşan bu yapılar yoğunluk farkı ve verilen asal gaz sayesinde oluşan baloncuklar yardımıyla ergimiş alüminyum alaşımı üzerine taşınır; oluşan alüminyum siyah curufu, sıvı alüminyum metal/alaşımı üzerinde oluştuktan sonra gelberiler veya otomatik sistemler yardımıyla toplanarak curuf küvetine boşaltılır. Şekil 2.9’ de curuf giderimi sırasında oluşan curuf yapısı (gri renk), sıvı alüminyum alaşımı (kırmızı renk) üzerinde oluşması ve curufun çekilirken fırın görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 2.9 : Curuf oluşurken ve çekilirken fırın görüntüsü

Şekil 2.10’ de oluşan curufların içerisine doldurulacağı curuf küvetleri önden ve üstten görünümü gösterilmiştir. Bu küvetler iki parça halinde dizayn edilmiştir. Üstteki kazanın içine gelberiler yardımıyla doldurulan curuf, bu kazanlar için özel olarak üretilmiş preslerde preslenirken curufun hava ile teması kesilerek içerisindeki metalik alüminyumun yanması (oksitlenmesi) engellenir ve üst kazan içerisinde kalan fazla sıvı alüminyum presin yaptığı basınç sayesinde, curuf yapısından kurtulup delikten akarak alttaki kazana dolması sağlanmış olur. Bu sayede curuf işleme tesislerine gönderilecek olan curuf içerisindeki alüminyum miktarı azaltılmış yani anında geri kazanılmış ve ekonomik kazanç sağlanmış olur. Şekil 2.11’ de curuf çekildikten sonraki fırın görünümü gösterilmiştir.

Şekil 2.11’ de görüldüğü üzere curuf çekildikten sonra fırının üst kısmı kırmızı renkte görülmeli, gri renkteki yapılar kalmamalı. Curuf yapısının fırın iç yüzeyinden tamamen temizlenmemesi sonucunda döküm yapılan kısımda alüminyum alaşımlarına karışması ve yapıda gaz boşlukları ve kırılmalıklara neden olur.



Şekil 2.10 : Curuf küveti önden ve üstten görünümü



Şekil 2.11 : Curuf çekildikten sonra fırın görüntüsü

Pres sonrası curuf kazanları ters çevirilerek içerisinde kalıbın şeklini almış olan curuflar büyük katı parçalar halinde istiflenir, bu işlem sırasında yere dökülen küçük partüküller ise curuf çuvallarına doldurularak depolanır ve curuf işleme tesislerine gönderilmek üzere bekletilir. Şekil 2.12’ de curuf kazanları için üretilmiş curuf presi, Şekil 2.13’ de prenslenmiş curuf küveti, Şekil 2.14’ de curuf küveti altında kalan yüksek alüminyumlu (% 90) yapı, Şekil 2.15’ de istiflenmiş büyük curuf parçaları ve çuvala doldurulmuş küçük curuf partikülleri gösterilmiştir.



Şekil 2.12 : Curuf presi



Şekil 2.13 : Preslenmiş curuf küveti

Şekil 2.14’ de bulunan curuf küvetlerinin alt kısmında kalan minimum % 90 alüminyum içeren bu yapılar tekrar ergitilmek üzere hammde stok alanına gönderilir.



Şekil 2.14 : Curuf küveti altında kalan yüksek alüminyumlu (% 90 Al) yapı



Şekil 2.15 : İstiflenmiş büyük ve küçük curuf parçaları

Geri dönüşüm belgesine sahip, curuf işleme merkezine gelen alüminyum siyah curufları öncelikle kırılıp, öğütülür ve silklonlardan geçerek 250 - 500 µm altında kalan metalik olmayan tozlar (non-metallic residue: NMR) çuvallara doldurulup depolanır ve bu şekilde alüminyum siyah curuf atığının birinci kısmı oluşmuş olur. İkinci kısmı ise ergitme sırasında oluşan curuf, üçüncüsü ise ergitme sırasında bacaya kaçan ve filtrelerde kalan tozlardır. Şekil 2.16’ da ergitmek için uygun boyuta gelmiş alüminyum curuflarının ergitildiği yer indüksiyon ocakları gösterilmiştir. Bu ocaklardaki ana amaç curufun koruyucu flaks yardımıyla ergitilmesi sırasında;

1. Önceki üretimden içerisinde kalan tuzların metalik alüminyum ile reaksiyon verip alüminyumun oksitlenmesini engellemek,
2. Ergiyip sıvı hale gelen metalik alüminyumun belirli aralıklarla yapıdan alınıp külçe kalıplarına dökülüp geri dönüşüm işlemini tamamlamaktır.



Şekil 2.16 : Alüminyum curufunu ergitmek için kullanılan yer ocağı

Şekil 2.17’ de alüminyum curuflarının öğütülmesi sırasında 500 µm altındaki kalıp toz filtresinde kalan, ergitilme sırasında aspiratör yardımıyla baca filtresinde kalan

tozların karıştırılıp metali olmayan kısım (tuz keki) olarak isimlendirilen yapı gösterilmektedir. Metalik olmayan kısım ülkemizde en çok, çeşitli bağlayıcılar yardımıyla preslenip biriket halinde çelik sektöründe flaks olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında başka alanlarda kullanılması ve içerisinde bulunan alüminyum oksitin geri kazanılması için de çeşitli ar-ge çalışmaları devam etmektedir.



Şekil 2.17 : Metalik olmayan kısım (non-metallic residue: NMR)

2.6 Alüminyum Siyah Curufu ile ilgili Akademik ve Ticari Çalışmalar

Dünya genelinde yapılan birçok çalışmada siyah curuf yapısının; % 15 – 60 metalik alüminyum, tuz (% 5 – 20) ve alüminyum oksitten (% 20 – 60) oluştuğu belirtilmektedir. Siyah curufun işlenerek metalik alüminyumun geri kazanımı sağlandıktan sonra geriye kalan yapının (metalik olmayan kısım – non-metallic residues – NMR) kimyasal analizi incelendiğinde, bileşiminde % 5 – 20 metalik alüminyum, % 20 – 60 alüminyum oksit, % 1 – 5 sodyum klorür, %1,5 – 3 potasyum klorür ve ergitilen cüruf tipine bağlı olarak karbürler (Al_4C_3), nitrürler (AlN), sülfürler (Al_2S_3), Klorürler ($AlCl_3$), fosfit/fosfatlar (ALP) ve diğer metal oksitler (MgO , SiO_2 , FeO) bulunmaktadır. Bu yapıya curuf keki, tuz keki veya tuzlu curuf adı da verilmektedir [24, 26].

Bu çıkan atıkların Avrupa Komisyonu tarafından 1991 yılında tehlikeli atıklar sınıfında numaralandırılmışlardır [27].

100308: İkincil üretimden çıkan tuzlu curuflar

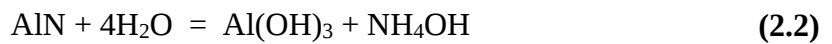
100309: İkincil üretimden çıkan siyah curuflar

100310: Tuzlu curuf ve siyah curufların işlenmesinin ardından çıkan atıklar

100315: Dros (Skimming) oluşumunun, emisyonu ve su ile teması sonucunda çıkan tehlikeli gazlar

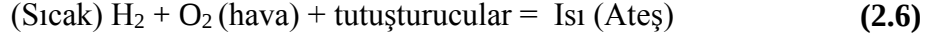
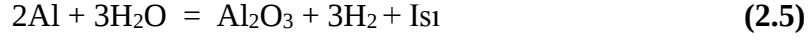
100304: Birincil üretim curufları

İçeriğine bağlı olarak; tuzlu curuflar Avrupa Tehlikeli Atıklar sınıfında toksik, sağlığa zararlı ve tehlikeli olarak sınıflandırılmıştır [27]. Öncelikle yüksek derecede yanıcı (H3-A), tahriş edici (H4), sağlığa zararlı (H5), suda çözünbilirdir (H13) kodları verilmiştir [25, 27]. Bu tip siyah curufların bertarafı dünya çapında sürekli araştırılan bir problemdir. Ülkemizde ise; bu işlem belediyenin belirli kuruluşu tarafından belli ücret karşılığında toplanarak, açık arazilerde ıslatılıp zemin tabanlılığı olarak kullanılmaktadır. Fakat bu bertaraf yöntemi sırasında çözünbilir tuz iyonları ve diğer bileşikler toprak altı sularına karışarak ciddi kirlilik problemlerine yol açmasına, ek olarak tarım arazilerine ve içme sularına karışarak sulama ve içme suyu olarak kullanılamamasına sebebiyet vermektedir [28, 29]. Ana sorun bu atığın içerisinde su da çözünbilir tuzlar (NaCl, KCl) ve AlN, Al₄C₃, AlP, Al₂S₃ içermesi ve suyla çok hızlı reaksiyon vererek çeşitli bileşikler oluşturmasıdır. Suyla reaksiyonu sırasında sağlığa zararlı, toksik, zehirli olan NH₃, CH₄, PH₃, H₂, H₂S gazlar açığa çıkmaktadır. Bu gazların doğaya salınması sera etkisini arttırmasının yanı sıra büyük çevresel kirliliklere neden olmaktadır [25, 30]. Reaksiyon 2.1' in başlaması için gerekli olan sıcaklık 60°C'dir. Bu sıcaklık ve üzerinde zincirleme bir şekilde aşağıdaki reaksiyonlar başlayacaktır.

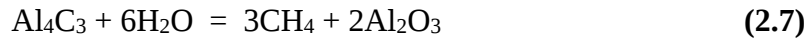


Amonyak su içerisinde pH 9'un üzerine çıkmasıyla kolayca çözülebilir. Bu atığın gömüldüğü yerlerde oluşan amonyak gazının kokusu alkali probleminin de

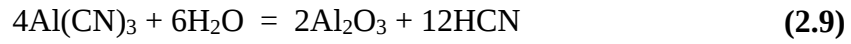
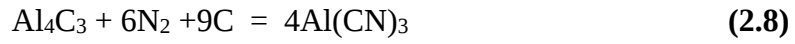
habercisidir. Çünkü yüksek pH da alüminyum partiküllerinin üzerinde bulunan alümina film tabakası çözülür. Alt kısımda kalan metalik alüminyum ile suyun reaksiyonundan ise sürekli olarak hidrojen gazı açığa çıkar.



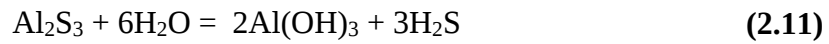
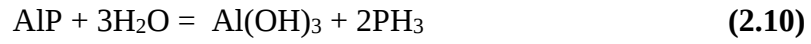
Alüminyum karbürün (Al_4C_3) su ile reaksiyonu sırasında ise metan oluşur. Metan oluşum miktarı alüminyum karbür miktarı ile doğru orantılıdır.



Gömülen bu atıkların zamanla basınç ve sıcaklık artışıyla birlikte siyanür oluşumu yaşanabilmektedir. Bunun nedeni ise; alüminyum karbürün parçalanmasından kaynaklanmakta ve sonucunda HCN (hidrojen siyanür) çıkmaktadır.



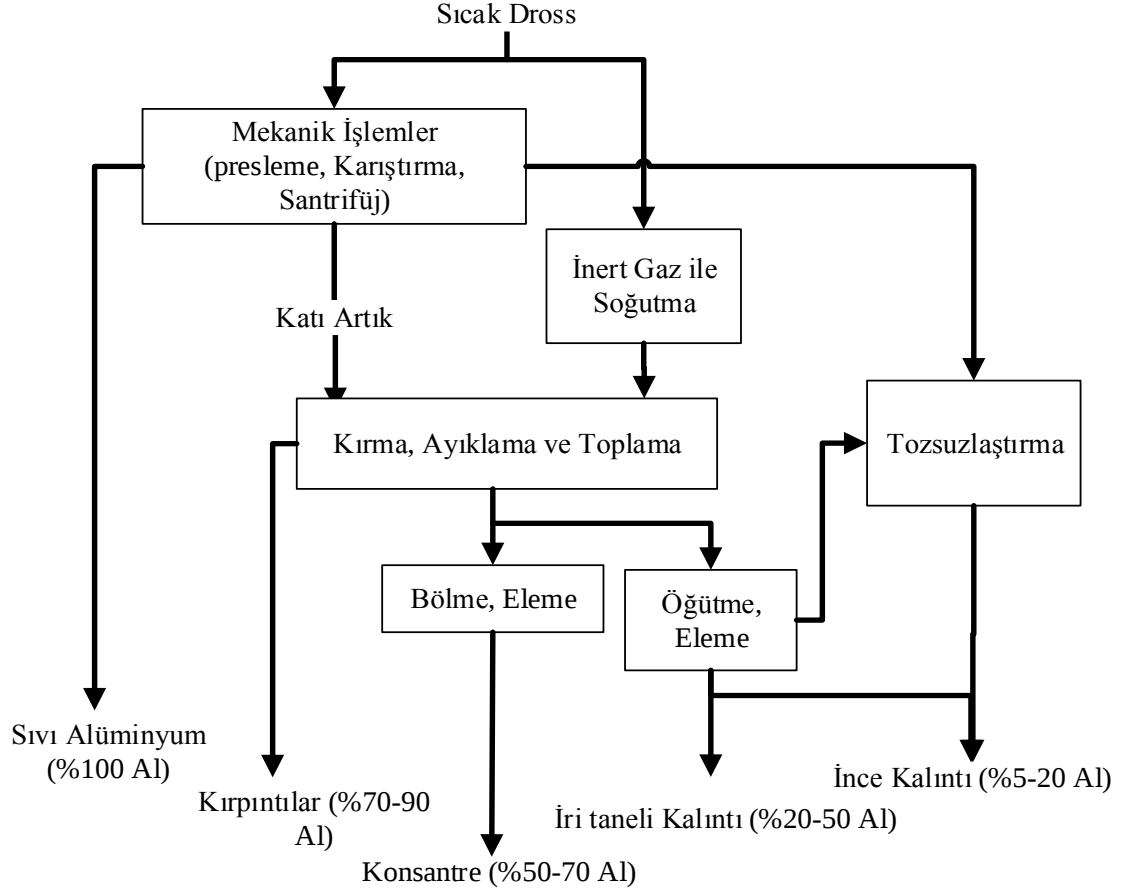
Ek olarak, alüminyum fosfor ve sülfür sulu ortamda çok hızlı reaksiyon vererek hatta havadaki nem bile fosfin ve hidrojen sülfür gazları çıkarmaya yeterli olmaktadır.



Bu reaksiyonlardan anlaşılabileceği gibi, alüminyum tuzlu curufu hiçbir işlem görmeden olduğu gibi, tehlikeli atık olarak gömüldüğünde; yeraltı sularında (F^- , Cl^- , NH_4^+ , CN^- , yüksek pH) ve atmosfer de ciddi kirliliklere (CH_4 , H_2 , NH_3) sebep olmaktadır [30].

Dünya genelinde curuf işlenmesi geleneksel olarak iki kademede gerçekleşmektedir.

a) Pirometalurjik (Sıcak ve Soğuk) Geri Kazanım: İkincil alüminyum üretiminde; dross (ergiyik kaybı) alüminyum metal geri dönüşümü için Şekil 2.18’de verilen akış diyagramında üretilip son halini aldıktan sonra reverber ve indüksiyon tipi fırınlarda ergitilerek geri dönüşü sağlanmaktadır.



Şekil 2.18 : Sıcak ve soğuk geri kazanım akış diyagramı

b) Hidrometalurjik Geri Kazanım: curufun öğütülmesi, zengin metalik kısmın sıyrılmasının ardından su ile liç işlemi (oda veya yüksek sıcaklık veya basınç) yapılarak tuzlu kısmın su içerisinde çözünmesinin sağlanması ve kalan oksitli kısmın eldesi kademelerinden oluşmaktadır [31, 32]. Tuz, sulu çözelti filtre edilerek ve buharlaştırma işlemiyle geri kazanılabilmektedir. Kalan artık kısım ki, büyük çoğunluğu alümina ve diğer metal oksitlerden oluşan kısım; yıkanıp kalsine edildikten sonra birçok endüstri kolunda (çimento, seramik, inşaat) kullanılabilmektedir [33, 34]. Bu geleneksel yöntem zamanla geliştirilse de, üzerinde durulması gereken proses parametreleri, öğütme süresi, tane boyutu, liç sıcaklığı, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, kalsinasyon sıcaklığıdır.

Birleşmiş Milletler Madencilik Bürosu 1970'li yılların sonlarına doğru alüminyum, alüminyum oksit ve tuzlu curufun geri kazanılması için curufların öğütülmesine gerek duyulmayan bir metod geliştirmiştir [35]. Bu metod; tuzlu curuf oda sıcaklığında, doymuş tuzlu su çözeltisi elde edilmesi amacıyla su ile liç edilmiştir. Daha sonra, çamur kısmından metalik alüminyumca zengin kısım ayrılarak döner (rotary) fırınlara

tekrar geri kazanılması için eğitilmiştir. Kalan çamurlu kısım ise vakum filtre işlemine tabi tutularak temiz tuzlu çözelti ve alüminyum oksit keki elde edilmiştir. % 80' den fazla metalik alüminyum ve tuz flaksının tamamı geri kazanılmıştır fakat bu yöntem geri kalan metal oksitlerin değerlendirmesi üzerine bir çalışma içermemesinin yanı sıra pahalı ve zor işlem basamakları içermektedir.

Günümüzü kadar dünya geneline bakıldığında sadece akademik olarak değil, ayrıca ticari olarak birçok şirket siyah curuf atığı (NMR) üzerine çalışmıştır; yaş öğütme yaparak metalik içeriği zenginleştirmeye çalışılmış, yapı içerisindeki tuz, metalik alüminyum ve oksit kısımları geri kazanma ve/veya başka alanlarda hammadde kaynağı olarak kullanmayı başarmıştır [36].

Ticari faaliyet yapan şirketlerden bahsedecek olursak:

- a)** Alustockach Avrupa' daki kurulmuş ilk tuz keki (NMR) geri dönüş firmasıdır. Tuzun geri kazanımını sağlayarak ergitme işlemlerinde tekrar kullanılması amacıyla geri kazanmaktadır. Alüminyum granülleri ise ergitme işlemine katkı malzemesi olarak belirli oranlarda karıştırılmak üzere kullanılmaktadır. Geriye kalan alüminyum oksit bazlı yapı ise çimento, refrakter v.b. sektörlerde kullanılmaktadır. Bu hammadde kaynaklarının elde edilmesi için yapılan işlemler sırasıyla: kırma, yaş öğütme ve elek analizi işlemidir. Yaş öğütme sayesinde alüminyum granül halini alarak ergitme işlemine katkı malzemesi olarak kullanılmaya elverişli hale gelmektedir. Bu işlemlerden sonra sulu çözelti içinde kalan tuzun geri kazanımı ve geriye kalan yapının diğer sektörlerde hammadde kaynağı olarak kullanılması mümkündür [37].
- b)** ENgitec Teknoloji S.P.A. 1977 yılında İtalya'da ilk sistemini kurmuştur. Proses sayesinde tuz (flaks) geri kazanımı yapılmıştır. Proses adımları; a) Kırma/öğütme/eleme b) Su ile liç/filtreleme c) Gaz eliminasyonu/tuzlu çözelti saflaştırılması d) Buharlaştırma/kristalizasyon basamaklarını içermektedir [38].
- c)** Berzelius Umwelt-Service AG (B.U.S) şirketinin hem dros hem de tuz kekini işleyebildiği bir proses bulunmaktadır. İki ayrı tesisi, SEGL GmbH Luren ve Hanse GmbH Hannover'da kurulmuştur. Alüminyum hurdalarını ergiterek ikincil alüminyum üretimi yapan bu firmada sonuç olarak tuzlu curuf oluşmaktadır. Tuzlu curuf içindeki metalik alüminyum miktarı ortalama % 7 olarak belirlenmiştir [39]. Uygulanan Proses B.U.S. sistemi olarak adlandırılırken, proses adımları: a) Öğütme/eleme, b) Liç, c) Gas değerlendirilmesi, d) Katı/sıvı ayrımı ve e)

Kristalizasyon [28]. Yukarıdaki proses adımları sonucunda tuzlu curuf tamamen ayırmakta ve atık çıkmamaktadır. Bu çalışma incelendiğinde özellikle gaz değerlendirilmesi için kurulan filtrasyon işlemi sırasında kullanan ekipmanların ekonomik değerleri fazla olmaktadır. Ayrıca tuz konsantrasyonu elde edilmesi için yapılan liç işlemi yüksek sıcaklıkta (80 °C) yapıldığından da bu proses yüksek maliyetli olmaktadır.

d) Alumitech Şirketi Aleris ile ortak çalışarak bir kapalı proses geliştirmiştir; bu proses sayesinde hem metalik alüminyum geri dönüşümü hem de metalik olmayan kısım (non-metallic residue: NMR) kazanımı sağlanarak hammadde kaynağı olarak satışı yapılabilmektedir [40]. Kırılmış olan tuzlu curuf liç tankına yönlendirilir. Burada normal şartlar altında gerçekleşen liç işlemi sayesinde tuzlu cürufun tuz kısmı çözeltiye geçer. Çözeltide ağırlıkça % 22' lik tuz bulunmakta ve çözeltiden buharlaştırma ve kristalizasyon işlemleriyle üretilmektedir. Çözünmeyen kısımda (çoğunlukla alüminyum oksit) liç çözeltisinden ayrılır ve tekrar su ile yıkanarak içinde artık kalan tuzlardan da arınması sağlanır. Bu işlem sonrasında satışa sunulmaya hazır hale gelmiştir. İçinde metalik alüminyum kalan kısmı ekzotermik reaksiyon oluşturmaları için çelik sanayinde deoksidasyon ve curufa çekme işlemlerinde kullanılmak üzere satılabilmektedir. Metalik alüminyum içermeyen kısım ise, seramik fiber üretiminde kullanılan pis oksit olarak hammadde kaynağı olarak satılma imkanı bulmaktadır. Buradan üretililecek olan seramik fiberler 1100 °C' lere kadar kullanılabilmektedir. Bu çalışma incelendiğinde ise elde olan tuzlu curuf miktarları fazla olduğundan ve yıkama işlemi birkaç kez tekrarlandığından dolayı büyük alan gerektirmektedir. Normal şartlar altında bulunan liç çözeltilerinden tuz eldesi sırasında buharlaştırma kademesinde çok fazla enerji harcanacağından yüksek maliyetli bir prosestir.

e) Fransa' daki tek firma olan 1990 yılında kurulan RVA şirketi de curuf geri dönüşümü yapan bir diğer firmadır. Eleme ve öğütme işlemlerinden sonra alüminyum granüllerini ikincil üretim yapan firmalara hammadde kaynağı olarak satmakta, geriye kalan yapı su ile liç edilerek içerisinde bulunan % 67 NaCl, % 28 KCl, ve % 2 CaF₂ geri dönüşümü sağlanarak kullanılmakta ve son olarak kalan yapı ise çimento ve refrakter sanayilerine hammadde kaynağı olarak satılmaktadır [37, 38].

Akademik olarak yapılan çalışmaları inceleyecek olursak;

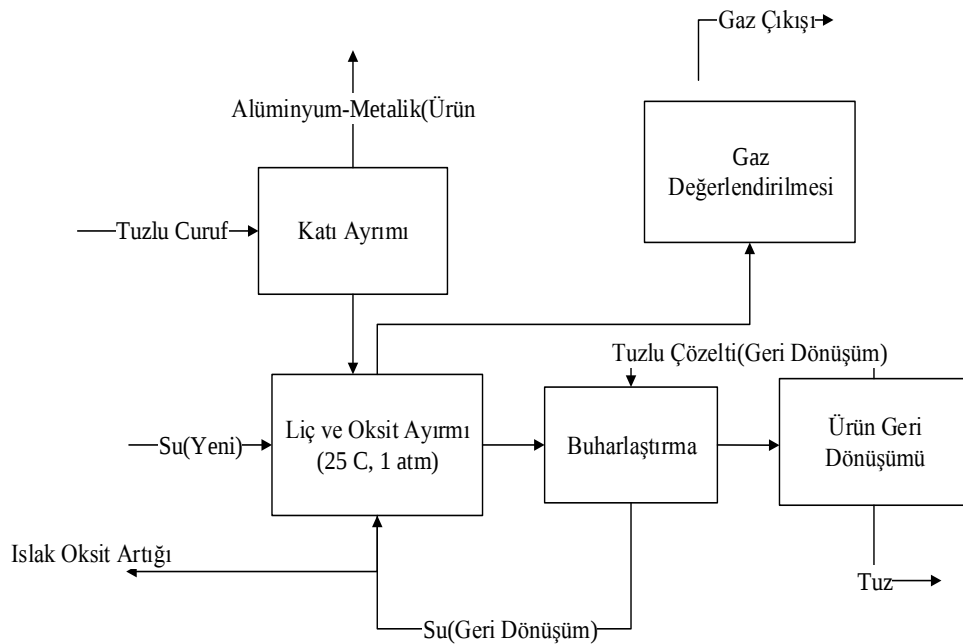
- a) Graziano ve ekibi dört adet potansiyel tuzlu curuf geri dönüşüm prosesi üzerinde çalışmış ve bunları ekonomik olarak da incelemiştir. Proseslerde katı hazırlanması, gaz değerlendirilmesi ve ürün kazanımı kısımlarından oluşmaktadır.

Katı hazırlanması kısmında; tuzlu curuf, kırma, eleme ve manyetik ayırma işlemlerinden geçerek demir bulunmayan alüminyumca zengin ikincil üretimde kullanılabilen hammadde kaynağı ayrılmaktadır. Bu sayede alüminyumun %70' i geri kazanılmış olur. 1 mm altında kalan tozlar liç işlemine gönderilir [41].

Gaz değerlendirilmesi kısmında; liç işlemi sırasında oluşan reaksiyonlar sonucunda zehirli ve patlayıcı gazlar açığa çıkar. Avrupa Komisyonuna göre; hidrojen, metan, hidrojen sülfür, amonyak v.b. açığa çıkmaktadır. Bu kısımda oksitleyici ve klorür yakalayıcı işlemler yapılmaktadır.

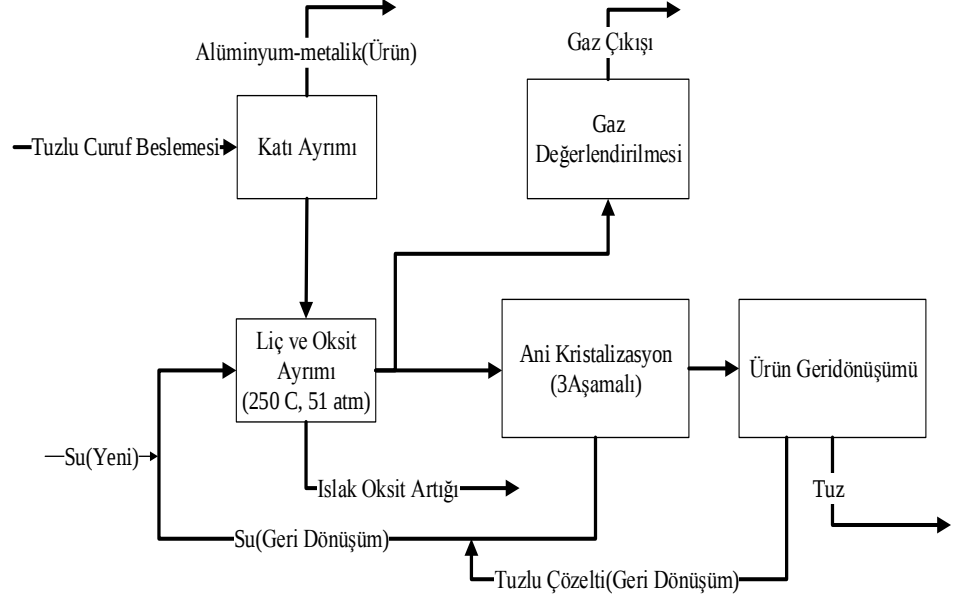
Ürün kazanımı kısmında ise; tuzlu çözelti ile oksit artık kısım birbirinden santrifüj ile ayrılmaktadır. Oksit kısım kurutulur ve hammadde kaynağı olarak satılır [41].

- 1) Klasik durum (geleneksel) prosesi (base case – 25 °C’de liç işlemi, buharlaştırma ve kristalizasyon): Tuzlu curufların klasik (geleneksel) proses akış diyagramı şekil 2.19’ da gösterilmiştir. Bu diyagram sonucunda çıkan tuzlar ikincil alüminyum ergitme işlemlerinde kullanılabilen kalitededirler. Liç işlemleri sırasında çıkan gazların geri dönüşümü sağlanırsa % 10’ a yakın enerji tasarrufu sağlanmış olur.



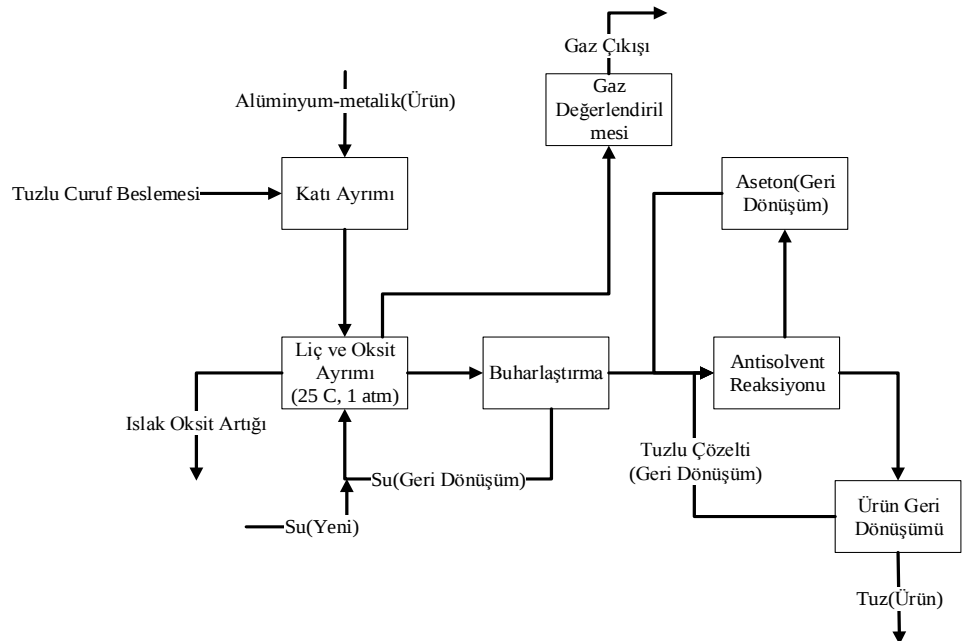
Şekil 2.19 : Klasik (geleneksel) proses akış diyagramı [41].

- 2) Yüksek sıcaklık prosesi (250°C’de liç işlemi, ani kristalizasyon ile çöktürme): Yüksek sıcaklık prosesi akış diyagramı şekil 2.20’ de verilmiştir. Şekil incelendiğinde yüksek sıcaklık ve basınç altında otoklavda liç işlemi yapıldığından ilk kurulum ve işletim maliyeti oldukça yüksektir.



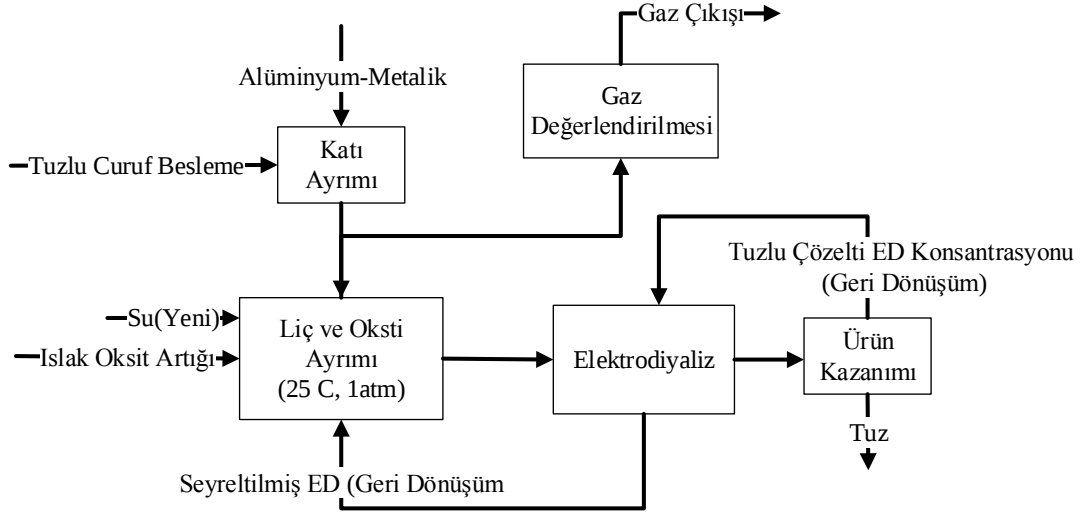
Şekil 2.20 : Yüksek sıcaklık prosesi akış diyagramı [41].

- 3) Solvent/antisolvent prosesi(25 °C’de liç işlemi, aseton ilavesi ile tuz çöktürülmesi): Solvent/antisolvent prosesi akış diyagramı şekil 2.21’ de verilmiştir. Bu yöntem yüksek işletim maliyeti sebebiyle sadece akademik çalışma olarak yapılmaktadır.



Şekil 2.21 : Solvent/antisolvent prosesi akış diyagramı [41].

- 4) Elektrodializ prosesi (25 °C’de liç işlemi, konsantrasyon oluşturma ve elektrodializ ile tuz çöktürülmesi): Elektrodializ prosesi akış diyagramı şekil 2.22’ de verilmiştir. Şekil incelendiğinde bu proses Avustralya’ da endüstriyel çalışma yapan ALNAK firması tarafından patentli bir prosestir.



Şekil 2.22 : Elektrodializ prosesi akış diyagramı [41].

Bu araştırma incelendiğinde ise en yüksek maliyet solvent/antisolvent prosesine ait iken, düşük maliyet elektrodializ yönteminde tespit edilmiştir. Solvent/antisolvent prosesinin yüksek maliyetli olması aslında çok önemli değildir. Çünkü yüksek maliyetin yanında yüksek geri kazanım da olmaktadır.

- b) Dash ve ekibi alüminyum siyah curufu atığı (NMR) içinde bulunan % 40 – 70 alüminyum oksit yapısını sülfürik asit kullanarak geri kazanım üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda ön işlemlere tabi tutulmadan NMR içerisindeki alüminyumun % 30 luk H_2SO_4 çözeltisi, 90°C sıcaklık ve 1 saat süre ile geri kazanılmasının mümkün olduğunu ve en iyi verimi elde ettiklerini görmüşlerdir. Elde ettikleri verim ise yaklaşık olarak % 85 civarındadır. Bu durum için sadece yüksek miktarda asit oranı değil bunun yanında yüksek miktarda suyunda gerekli olduğu kanısına varmışlardır. Çünkü asit miktarı arttıkça su parçalanması da arttığından yapının çözülebileceği bir çözelti de ortadan kalkmış olmaktadır [33].

Dash ve ekibinin çalışması incelendiğinde sülfürik asit ile birlikte çalışmak yanında çok kötü bir kokuyu da getiriyor. Bunun yanı sıra sülfürik asit ile alüminyum oksit yapısının alınması olduğunu kabul etsek dahi, spinel, alüminyum

silikat gibi çok kuvvetli yapıların yüksek sıcaklık olmadan direk alınmaları pek mümkün değildir.

- c) Zhou ve ekibi 2013 yılında NMR yapısı içerisindeki alüminyumun geri kazanılması için sodyum karbonat kullanarak; partikül boyutu, liç sıcaklığı, liç süresi, sodyum karbonat konsantresi ve katı/sıvı oranını inceleyerek; Al_2O_3 yapısının $85^{\circ}C$ ' de, 2 saat sürede, % 10 sodyum karbonat konsantresi ve katı/sıvı oranı 8 olmasıyla birlikte % 98,5 lik kısmını çözeltiye almayı başarmışlardır [42].

Zhou ve ekibinin çalışması ticari olarak incelendiğinde; yüksek verim elde edilmesi için gerekli olan sürelerin çok uzun olduğu için ekonomik olarak pek karlı bir çalışma olmayacağı gözükmemektedir. Bunun yerine sodyum karbonattan daha aktif bir malzeme kullanılması daha ekonomik sonuç elde edilmesini sağlayacaktır.

- d) Tsakiridis ve ekibinin 2013 yılında yapmış olduğu bir çalışmada NMR yapısındaki NMR yapısındaki tuzun ve alüminyumun alınması incelenmiştir. Buna göre öncelikli olarak öğütme ve elek işlemleri yapılmış; ardından, - 100 μm altındaki tozlar alınarak tuz geri kazanımı yapılmıştır. Geriye kalan Al_2O_3 bazlı yapıdaki alüminyum geri kazanmak için otoklavda basınç altında bayer tipi bir proses; $240^{\circ}C$ ' de, 260 g/l güçlü NaOH konsantrasyonu ile gerçekleştirilerek % 57.5'lik bir verim elde edilmiştir [43].

Tsakiridis ve ekibinin çalışmasına bakıldığında düşük verim elde edilmesinin en büyük nedeni otoklav işleminde toz yapısında bulunan yalnızca corundum (Al_2O_3) çözeltiye geçmektedir. Spinel ve alüminyum silikat yapıları kararlılıklarını korudukları için yapı içerisinde kalmakta ve çözeltiye geçmemektedirler. Ayrıca bu proses endüstriyel olarak uygulandığında ise sürekli aynı kalite de toz atık gelmeyeceği için bayer tipi proses zamanla kirlenecek ve prosesin bir yerde tıkanma olasılığı artacaktır.

Yapılan ticari ve literatür araştırmaları taraması sonucu var olan metotların başlangıçları aynı olmasına rağmen her bir kişinin/kurumun çalışma şekilleri ve/veya yayınlar kendi içerisinde farklılıklar göstermektedir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçların bir atığın değerlendirilmesi konusunda kabul edilebilir düzeyde geri kazanım verimleri içermesine rağmen tasarlanan sistemin sürekli olmayışı, düşük geri kazanım verimli, uygulama zorlukları ve ucuz olmaması yöntemlerin eksiklikleri

olarak tespit edilmiştir. Bu tez çalışması, yukarıda bahsi geçen birçok uygulamada yapılan çalışmaların eksikliklerini tamamlayıcı bir özelliğe sahip olacaktır. Görüldüğü üzere ulusal ve uluslararası literatürde geri kazanım verimlerinin düşük kalması ve curufların içerisinde var olan bütün elementlerin değerlendirilmesi hakkında çok detaylı çalışmaların bulunmaması ve yapılmış çalışmaların da var olan eksiklikleri giderme konusunda üzerlerine düşen misyonu yerine getirememesinden dolayı bu projenin hayata geçirilmesi ülkemizin, diğer ülkedeki firmalarla rekabet edebilir olmasını sağlayacaktır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Keskinler Metal ve Hurda Ltd. Şti' nden temin edilen alüminyum siyah curufunun öğütülmesi sonrasında yapılan ayırım sonucu, büyük metalik kısımları uzaklaştırılmış ve kalan metalik olmayan kısımdaki (non – metallic residue: NMR) tuz, metalik alüminyum ve alüminyum oksit yapısının hidro ve pirometalurjik yöntemler ile geri kazanımı için çalışılmıştır.

3.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada geri dönüşüm belgesine sahip, alüminyum siyah curufu geri dönüşümü yapan Keskinler Metal ve Hurda Ltd. Şti. firmasından temin edilen alüminyum siyah curufu kullanılmıştır ve kimyasal bileşimi Çizelge 3.1' de gösterilmiştir. Çizelge 3.1' den, metalik alüminyum miktarının dünya genelinde kullanılan alüminyum siyah curuflarından daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durumun başlıca sebebi ikincil alüminyum üretiminde curuf oluşumu ve temizlenmesi aşamalarında kullanılan teknolojilerin Avrupa ve Amerika' ya kıyasla daha eski olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3.1 : Alüminyum siyah curufu kimyasal bileşimi (%).

Numune	Al _T	Al _{Me}	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Tuz	C	S	N
Al siyah curufu	53,95	23,59	57,07	7,45	3,34	2,80	0,88	0,28	4,59

Öğütme, elek analizi gibi ön işlemleri yapılmış alüminyum siyah curufunun tuz eliminasyonu için yapılan su ile çözümlendirme deneylerinde saf su (iletkenlik 0,55 µS/cm) kullanılmıştır.

Bu işlemin ardından yapı içerisindeki metalik alüminyum ve alüminyum oksitin geri kazanılması amacıyla yapılan çözümlendirme ve eritiş deneylerinde MERCK kalite (% 99) katı NaOH kullanılmıştır.

Çözündürme ve eritiş deneyleri sonucunda üretilen çözeltilerden alüminyum hidroksit çöktürme işlemlerinde MERCK kalite seyreltilmiş (% 20) H_2SO_4 kullanılmıştır.

Öğütme işleminden sonra numune elek analizi işlemine tabi tutulmuştur. Elek analizi işleminde kullanılan elekler sırasıyla 45, 75, 90, 125, 250, 500, 710, 850, 1400 μm açıklığındadır.

Çözeltiye alma (liç) işlemleri çalkantılı liç tankında falkon tüpler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

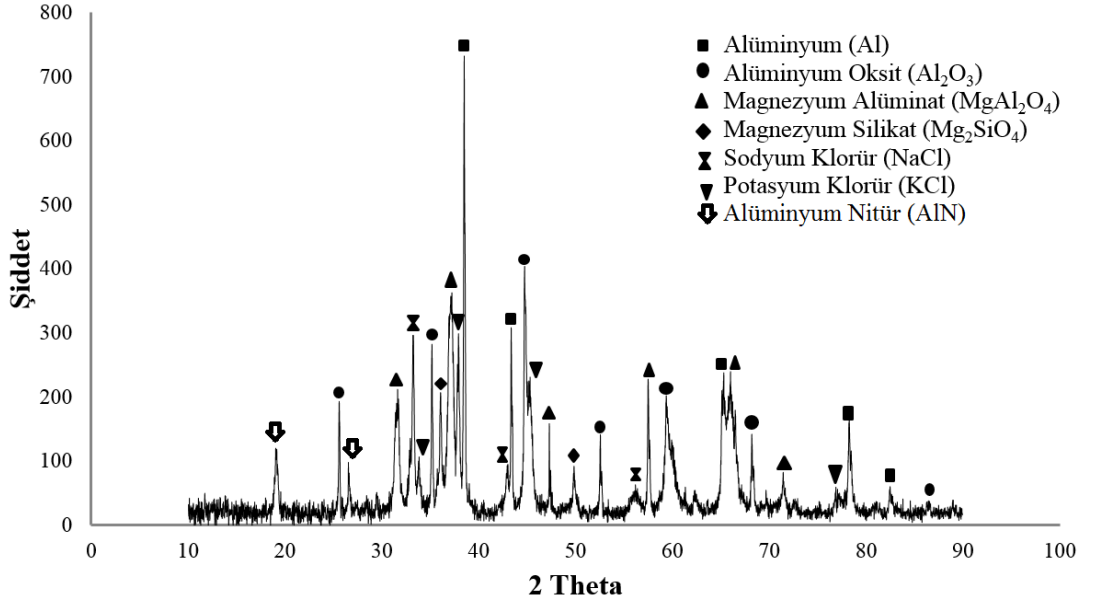
Eritiş deneyleri $1200^\circ C$ ' ye çıkabilen kamara tipi fırında demir krozeler ile gerçekleştirilmiştir.

Eleme işlemi sonrasında 125 μm altındaki tozlar, literatür çalışmalarında da en çok çalışılmış ve en uygun geri kazanım verimi vereceği düşünüldüğünden 3 boyutlu karıştırıcı yardımıyla 1 saat süreyle karıştırılarak liç deneyleri için hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında elde edilen yapının kimyasal analizi Çizelge 3.2' de, XRD sonucu ise Şekil 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : 125 μm altındaki hammaddenin kimyasal içeriği (%).

Numune	Al _T	Al _{Me}	Al ₂ O ₃	Mg	SiO ₂	NaCl	KCl	C	S	N
-125 μm	50,09	12,84	70,03	4,33	3,34	0,63	0,22	0,83	0,29	4,59

Şekil 3.1' de görüldüğü üzere XRD sonucu, numunenin kimyasal analizini teyit eder nitelikte bileşikler göstermiştir. Yapı metalik halde alüminyum, corundum ve magnezyum ile bileşik formunda (spinel – Al_2MgO_3) alüminyum oksitten oluşmaktadır. Bununla birlikte magnezyum silikat ve tuz olarak ikincil alüminyum üretiminde flaks olarak en çok kullanılan NaCl ve KCl yapıları da gözlemlenmiştir.



Şekil 3.1 : 125 µm altındaki hammaddenin XRD sonucu

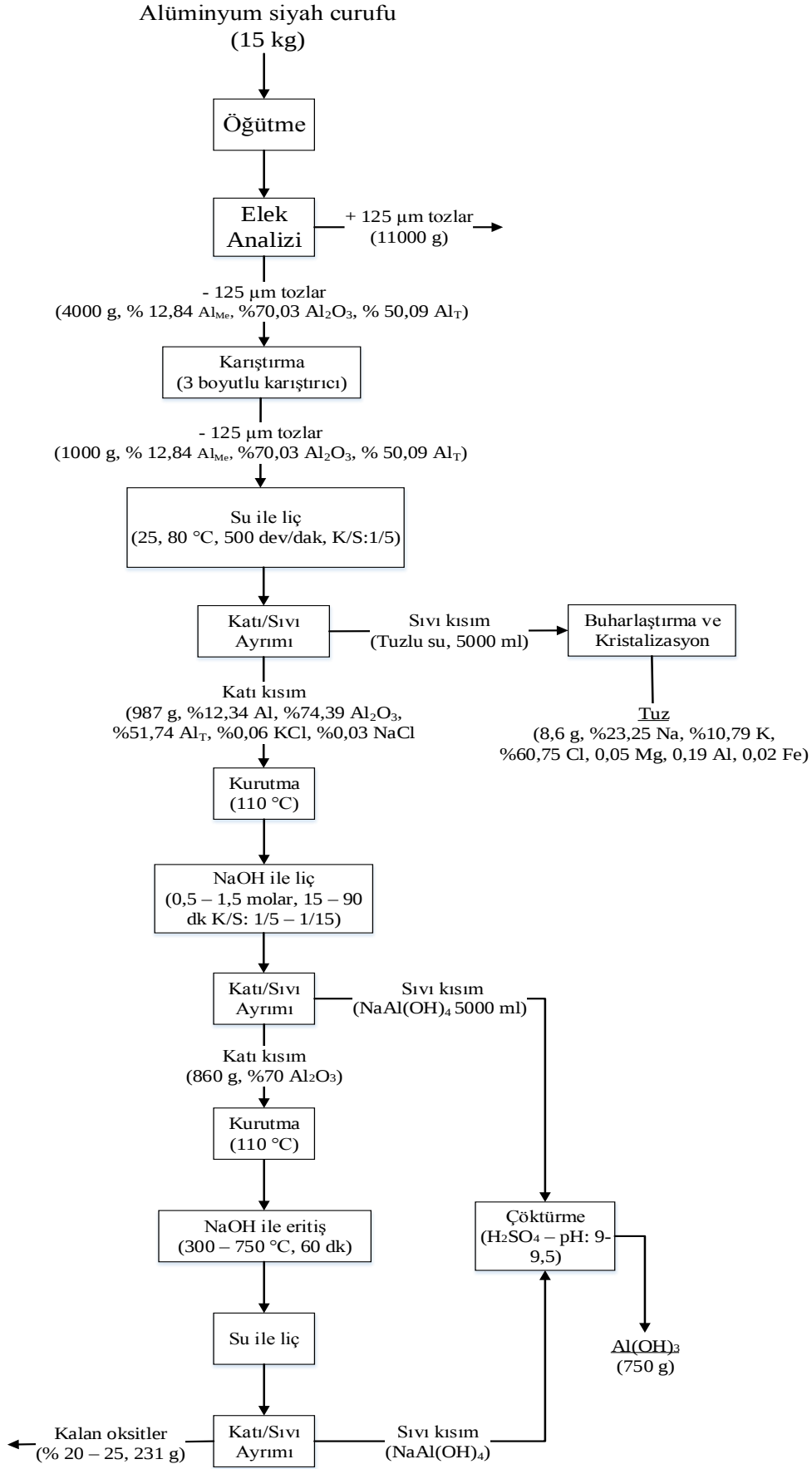
710 µm ve üzerindeki parçacıklar alüminyum siyah curufu ergitmesinde katkı malzemesi olarak eklenip ergitilmeye uygun malzemeler olduğu için ayrılmıştır. +125 µm ve -710 µm arasındaki kısım ergitme işleminde kullanılması teknoekonomik olarak mümkün olmadığından dolayı tekrar öğütme işlemine tabi tutulup liç işlemine daha uygun hale getirilmesi için ayrılmıştır.

3.2 Deneylerin Yapılışı

Bu çalışmada gerçekleştirilen deneylerin yapılışını gösteren akış diyagramı Şekil 3.2’ de gösterilmiştir. Bu akış diyagramına göre karıştırma işlemi sonucunda elde edilen homojen yaklaşık 4000 gram miktarında toz deneylerde kullanılmıştır. NaCl, KCl tuzlarının numuneden giderilmesi amacıyla 1/5 katı/sıvı oranında, karıştırma hızı 500 dev/dak, 60 dakika, 25°C’ de ve 1/5 katı/sıvı oranında, 500 dev/dak, 60 dakika, 80°C’ de su ile liç deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonrasında katı – sıvı ayrımı yapılmıştır.

Sıvı kısım yani tuzlu su, buharlaştırma ve kristalizasyon işlemlerine tabi tutulup tuz üretimi sağlanmış ve bu tuz kimyasal analiz işlemine tabi tutulmuştur.

Katı kısım ise 110°C’ de etüvde 4 saat bekletilip kurutulmuş ve örnek numuneler kimyasal analiz işlemine tabi tutulup, XRD sonuçları incelenmiştir. Kurutulmuş olan bu toz havanda öğütüldükten sonra içerdiği metalik alüminyumun çözeltiye alınması amacıyla sodyum hidroksit ilavesi ile iki farklı grup halinde, liç deneyleri yapılmıştır.



Şekil 3.2 : Deneysel çalışmaların iş akış şeması

Birinci grup deneylerde katı/sıvı oranı 1/10 olarak sabit tutulup 0,25 g toz numune kullanılmıştır. Süre (15, 30, 45, 60, 90 dak) ve NaOH konsantrasyonunun (0,5 , 0,7 , 0,9 , 1,0 , 1,2 , 1,5 molar) çözeltiye geçme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. İkinci grup deneylerde ise yine 0,25 g toz kullanıp, süre 60 dakika olarak sabit tutulmuştur. NaOH konsantrasyonu (0,7 , 0,9 , 1,0 , 1,2 1,5 molar) ve katı/sıvı oranının (1/5, 1/10, 1/15) etkisi aynı amaçla incelenmiştir. Deneylerin tamamı oda sıcaklığında (25°C) gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda katı – sıvı ayrımı vakum motoru yardımıyla hızlı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Katı – sıvı ayrımı sonrası elde edilen sodyum alüminat (NaAlO_2) çözeltisi seyreltik H_2SO_4 çözeltisi ilavesi ile pH ayarlanmış ve çöktürme işlemine tabi tutulup alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) üretimi sağlanmıştır. Bu numune XRD ile sonucu incelenmiştir. Katı kısım ise etüvde 110°C’ de 4 saat bekletilip kurutulmuş; kimyasal ve XRD analiz işlemlerine tabi tutulmuştur.

Kurutulmuş katı yapı havanda öğütülüp, yapısında kimyasal analiz işlemi sonucunda belirlenen % 78 Al_2O_3 ’ in geri kazanımı için NaOH ile eritiş deneyleri yapılmıştır. Bu geri kazanım deney serisinde, 0,25 gram toz numune, toz/NaOH mol oranı 1/2, süre ise 60 dakika olarak sabit tutularak, sıcaklık (300, 400, 500, 600, 700 ve 750°C) ile çözeltiye geçen toplam alüminyum miktarlarındaki artış incelenmiş ve ürünler kimyasal analize tabi tutulmuştur. Deneyler kamara tipi fırında gerçekleştirilmiştir.

Eritiş işlemi sonrasında yapı suda çözülebilecek hale geldiği için su ile liç edilmiştir. Sonrasında ise yine katı – sıvı ayrımı yapılmıştır.

Sıvı kısım (NaAlO_2 çözeltisi) seyreltik H_2SO_4 çözeltisi ile pH ayarlanarak çöktürme işlemine tabi tutulmuş, ürün kurutulmuş ve alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) üretimi sağlanmıştır. Eritiş işlemi sonrasında su ile liç edilip katı – sıvı ayrımı yapıldıktan sonra kalan katı kısım ise başlangıç hammaddesinin ağırlıkça % 20 – 25 oranında olup, kimyasal içeriği metal oksitlerden oluşan, çevreye zararı bulunmayan bir yapıdır.

3.3 Deney Sonuçları

Deneylerde kullanılan alüminyum siyah curufunun öğütülmesi sonrasında -45 – +500 μm arası elek analizi ve kimyasal bileşimi Çizelge 3.3’ de ve +710 – 1400 μm arasındaki elek analizi ve kimyasal bileşimi Çizelge 3.4’ de verilmiştir. Çizelge 3.3’ de 125 μm altındaki tozlar 3 boyutlu karıştırıcı ile karıştırılıp deneylerde kullanılmak

üzere hazır hale getirilmiştir. +125 ile +500 μm arasında kalan tozlar boyutları nedeniyle ergitmeye uygun değildir. Bu yüzden tekrar öğütme işlemine tabi tutulup boyutları 125 μm ' nin altına düşürülüp hidrometalurjik olarak değerlendirilmeleri gerekmektedir. Çizelge 3.4' de verilen +710 – 1400 μm arasındaki tozlarda Al_{Me} değerleri yüksek olduğu için, alüminyum siyah curufu geri dönüşümü sırasında katkı malzemesi olarak kullanılıp, metalik alüminyum olarak geri kazanılmaları mümkündür [37, 43].

Çizelge 3.3 : -45 – +500 μm arasındaki tozların elek ve kimyasal analiz sonucu (%).

Boyut (μm)	Miktar (g)	Miktar	Kümülatif dağılım	Al_{T}	Al_{Me}	Al_2O_3	Al_{Me} + Al_2O_3	Geri kalan
-45	663	5,58	100,00	46,92	7,44	74,56	82,00	18,00
+45	1303	10,94	95,25	48,47	10,69	71,35	82,04	17,96
+75	556	4,67	85,91	50,26	13,34	69,73	83,07	16,93
+90	1519	12,76	82,93	51,49	16,89	65,35	82,24	17,76
+125	4883	41,00	71,04	57,09	28,68	53,66	82,34	17,66
+250	681	5,72	36,04	66,00	47,21	35,50	82,71	17,29
+500	2304	19,33	31,12	71,65	52,49	36,18	88,68	11,32

Çizelge 3.4 : +710 – +1400 μm arasındaki tozların elek ve kim. analiz sonucu (%).

Boyut (μm)	Miktar (g)	Miktar	Kümülatif dağılımı	Al_{T}	Al_{Me}	Al_2O_3	Al_{Me} + Al_2O_3	Geri kalan
+710	652	20,84	100	60,13	59,11	31,48	80,59	19,41
+850	954	30,49	54,78	62,59	61,19	21,54	82,73	27,27
+1400	1523	48,67	50,29	77,00	75,22	3,37	78,58	21,42

3.3.1 Tuz giderimi (su ile liç) deney sonuçları

-125 μm altındaki tozlar 3 boyutlu karıştırıcı yardımı ile karıştırıldıktan sonra kimyasal analiz işlemi yapılmıştır. Çizelge 3.5' de karıştırılmış olan -125 μm altındaki tozların 1 saat süreyle yapılan su ile liç işlemi öncesi ve sonrası (25 ve 80°C de) kimyasal analiz sonuçları gösterilmiştir.

Çizelge 3.5’ de görüldüğü gibi yıkanmamış toz içerisinde yüksek miktarda (% 4,59) azot bulunmaktadır. Bunun başlıca nedeni ülkemizde ikincil alüminyum üretiminde curuf oluşturulması ve temizlenmesi aşamasında kullanılan asal gazın, pahalı olan argon yerine beşte bir fiyatında olan azotun seçilmesidir. Yüksek sıcaklıktaki (650°C) metalik alüminyumun azota karşı olan afinitesi yüksek olduğundan, AlN bileşiğinin oluşumu fazla olmaktadır.

İkincil alüminyum üretiminde kullanılan flaksların (NaCl ve KCl) su içerisinde çözünürlükleri 25°C’ de yaklaşık 400 gram/litredir. Bu yüzden yıkanmamış toz içerisindeki sadece tuzun giderilmesi isteniyorsa su ile liç işleminin 25°C’ de gerçekleştirilmesi yeterli olacaktır. Eğer yapının tuz, yanıcı ve zehirli gazlardan (NH₃, PH₃, H₂S, CH₄, H₂) temizlenmesi isteniyorsa 80°C’ de 2 kademeli olacak şekilde su ile liç işlemi gerçekleştirilmelidir [37].

Çizelge 3.5 : Liç öncesi ve sonrası tozların kimyasal analiz sonuçları (%).

Numune	Al _T	Al _{Me}	Al ₂ O ₃	Mg	SiO ₂	NaCl	KCl	C	S	N
(-125 µm)	50,09	12,84	70,03	4,33	3,34	0,63	0,22	0,83	0,29	4,59
25°C Y.T.	50,74	12,34	72,19	4,30	3,21	0,06	0,03	0,88	0,19	1,95
80°C Y.T.	50,68	12,00	72,71	4,27	3,20	0,02	0,02	0,85	0,18	0,62

Çizelge 3.5 incelendiğinde homojen hale getirdiğimiz 125 µm altı tozun oda sıcaklığında 1/5 k/s oranında ve 500 dev/dak karıştırma hızında çözümlendirilmesi sonucunda numunenin, Cl ve N içeriği önemli miktarda azaltılabilmektedir. Ancak oda sıcaklığından 80°C’ ye çıkarılması çözümlendirme artığının içeriğini fazla değiştirmemiştir.

25°C’ de AlN’ ün parçalanması oldukça yavaştır. 25°C’ de gerçekleştirilen su ile liç deneyinde 45. dakikadan sonra yeterli sıcaklığa (60°C) ulaşıldığında AlN çok daha hızlı parçalanmaya (su ile reaksiyon vermeye) ve NH₃ gazı oluşmaya başlamış ve diğer zehirli, yanıcı ve patlayıcı gazların oluşum reaksiyonlarını literatüre göre tetiklemiştir [37, 41 - 43]. Amonyak oluşumu su içerisinde çözünmesiyle pH 5 – 7’ den pH 9 ve üzerine yükselmektedir. pH’ ın 9’ un üzerine çıkmasıyla birlikte metalik halde bulunan alüminyumun yüzeyindeki oksit tabakası (Al₂O₃) da çözünmekte, metalik alüminyum ile su ekzotermik reaksiyon vererek Al₂O₃’ e dönüşmekte ve metalik alüminyum miktarı azalmaktadır. Sıcaklığın 70°C’ nin üzerine çıkmasıyla birlikte yapıda bulunan

Al_4C_3 , AlP ve Al_2S_3 bileşikleri de su ile reaksiyon vererek parçalanmaya PH_3 ve H_2S gibi zehirli, CH_4 ve H_2 gibi yanıcı ve patlayıcı gazların oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum kendini sürekli tekrar ederek yapıda bulunan AlN tükenene kadar devam etmektedir [30]. Bu sürecin toplam süresi ise yapılan deneylerde 1000 gramlık toz için yaklaşık 5 saat olarak gözlemlenmiştir. 25°C ' de azot giderim yüzdesi 42,48 $((1,95/4,59)*100)$ olarak belirlenmiştir.

80°C ' de yapılan liç deneyinde ise AlN' ün hızlı parçalanması için gerekli ısı ortamda bulunduğu için zehirli gaz çıkışı 1. dakikadan itibaren başlamaktadır. Ayrıca AlN bertarafı için yüksek sıcaklık gerektiğinden Çizelge 3.3' de görüldüğü gibi 80°C ' deki azot giderimi % 86,4 $((0,62/4,59)*100)$, 25°C ' dekinden çok daha fazla olmuştur. Şekil 3.3' de su ile liç deneyinin yapılışı ve vakumlu katı – sıvı ayrımı (süzme) deney seti, Şekil 3.4' de katı – sıvı ayrımı yapılmış kalıntı gösterilmektedir.

Kalıntı 110°C ' ye ayarlanmış etüv içerisinde 4 saat süreyle kurutulmuştur. Bu işlem后会 sonra havan kullanılarak tekrar öğütülmüştür.

Katı – sıvı ayrımı sonrasında elde edilen tuz çözeltisi buharlaştırma ve kristalizasyon işlemlerine tabi tutulup tuz üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tuza kimyasal analiz işlemi uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 3.6' da gösterilmiştir.

Çizelge 3.6' dan görüleceği üzere elde edilen tuz ikincil alüminyum üretiminde veya alüminyum siyah curufu geri dönüşümü proseslerinde kullanılabilecek kalitededir.

Çizelge 3.6 : Üretilen tuzun kimyasal bileşimi (%).

Numune	Na	K	Cl	F	Mg	Al	Fe	Mn	Ca	Cu	Zn	Co
Tuz	23,25	10,79	60,75	2,45	0,05	0,2	0,02	0,01	2,51	0,01	0,01	N/A*



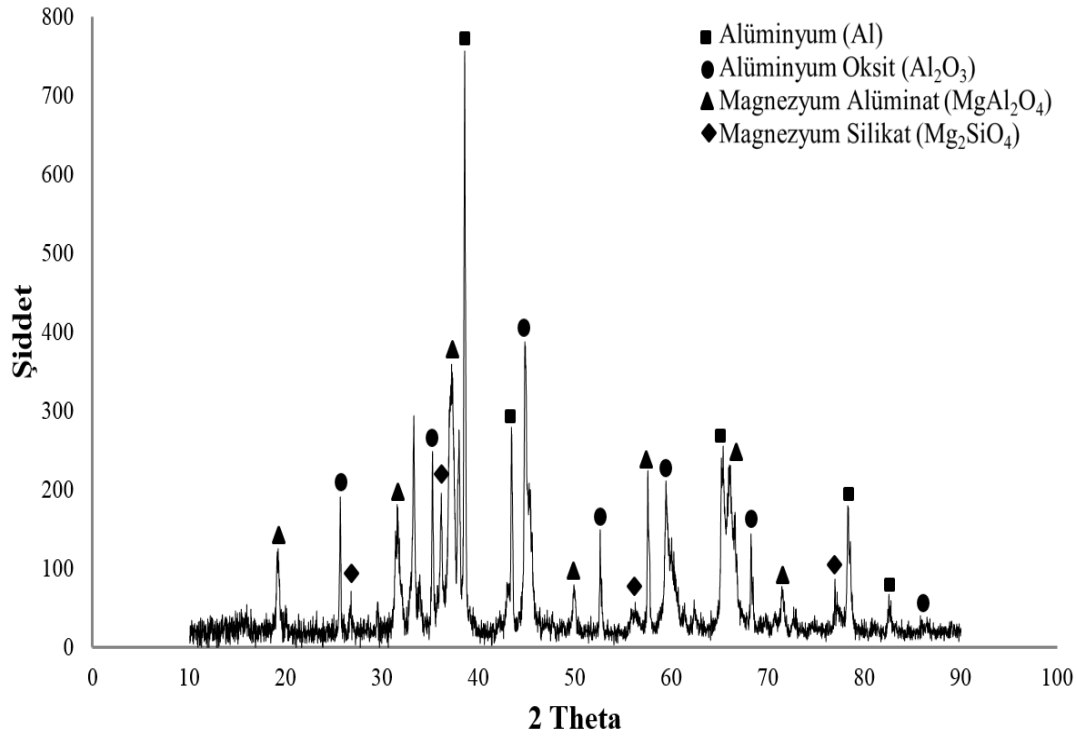
Şekil 3.3: Liç deneyi yapılışı ve vakumlu katı – sıvı ayrımı (süzme) deney seti



Şekil 3.4 : Katı – sıvı ayrım işlemi sonrası kalıntı görünümü

80°C’ de yapılan su ile liç işlemi ardından katı – sıvı ayrımı yapılmış olan kalıntının XRD sonucu Şekil 3.5’ de gösterilmiştir.

Şekil 3.5’ de XRD sonucu incelendiğinde yapıda beklenildiği üzere başlangıç hammadde de bulunan tuz bileşiklerine (NaCl, KCl) rastlanmamıştır.



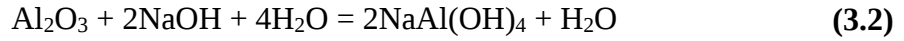
Şekil 3.5 : 80°C’ de su ile liç sonrası kalan kalıntının XRD sonucu

3.3.2 NaOH ile Liç Deney Sonuçları

80°C’ de yapılan su ile liç deneyi sonrasında kalan yapı içerisindeki metalik alüminyumun çözeltiye alınması amacıyla NaOH ilavesi ile liç deneyleri yapılmıştır. Metalik alüminyumun NaOH çözeltisi ile reaksiyonu sonucunda sodyum alüminat (NaAlO₂) oluşumu gerçekleşmektedir. NaOH ile liç deneylerinde ilk aşamada NaOH konsantrasyonu (0,5 , 0,7 , 0,9 , 1,0 , 1,2 , 1,5 molar) ve sürenin (15, 30, 45, 60, 90 dakika) etkisi incelenmiştir. Şekil 3.6’ da deneylerin yapıldığı çalkantılı liç tankı ve deneylerin yapıldığı falkon tüpler gösterilmiştir. Al_{Me} ve Al_T çözeltiye geçme verimlerinin hesaplanma formülleri 3.3 ve 3.4 eşitliklerinde verilmiştir. 80°C’ de yıkanması ardından yapılan katı – sıvı ayrımı yapılmış ve elde edilen katı kısmın NaOH ilavesi ile liç işlemleri reaksiyon 3.1 ve 3.2’ de gözüktüğü gibi gerçekleşmektedir. Şekil 3.6’ da liç deneylerinde kullanılan çalkantılı su banyosu ve falkon tüpler gösterilmiştir.

Alüminyumun çözeltiye geçme verimi hesaplamaları öncelikle liç işlemleri ardından elde edilen çözeltilerin kimyasal analiz işlemi yapılmasıyla içerisinde bulunan metalik

ve toplam alüminyum miktarları (g) belirlenir ve başlangıç hammadde içerisinde bulunan metalik ve toplam alüminyum miktarlarına (g) oranlanması ve yüz ile çarpılmasıyla ile % geri kazanım verimi hesaplanmış olur. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Al_{Me} için Şekil 3.7’ de, Al_T için Şekil 3.8’ de verilmiştir.

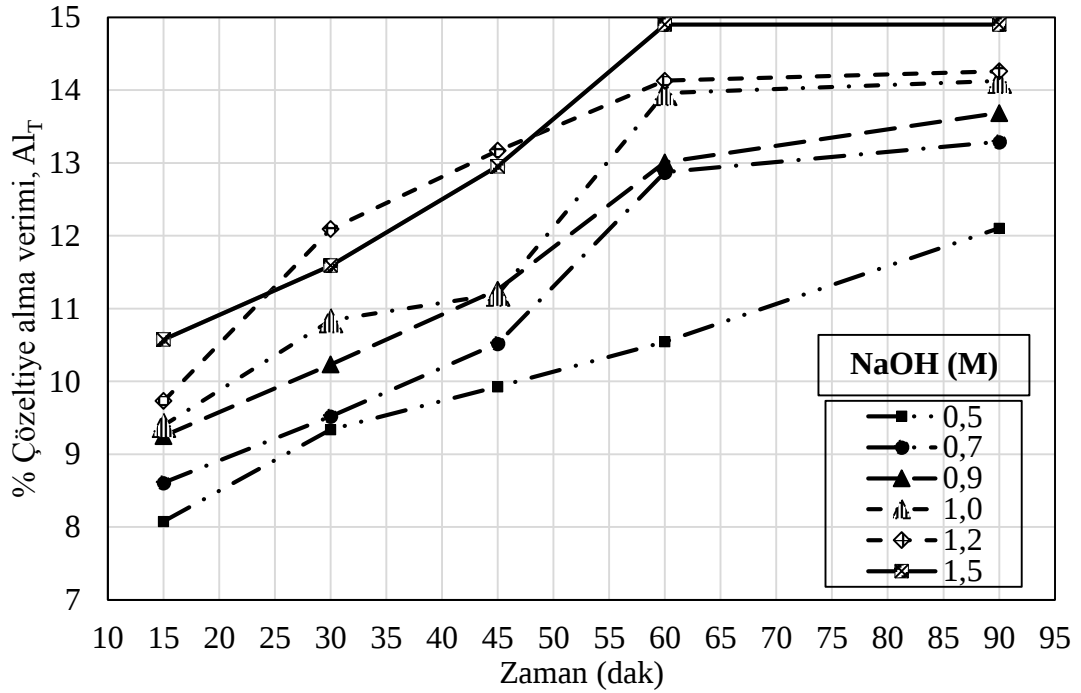


$$Al_{Me} \text{ ç.a. } \% = (\text{Çözümlendirilmiş } Al_{Me} \text{ miktarı} / \text{Başlangıç } Al_{Me} \text{ miktarı}) * 100 \quad (3.3)$$

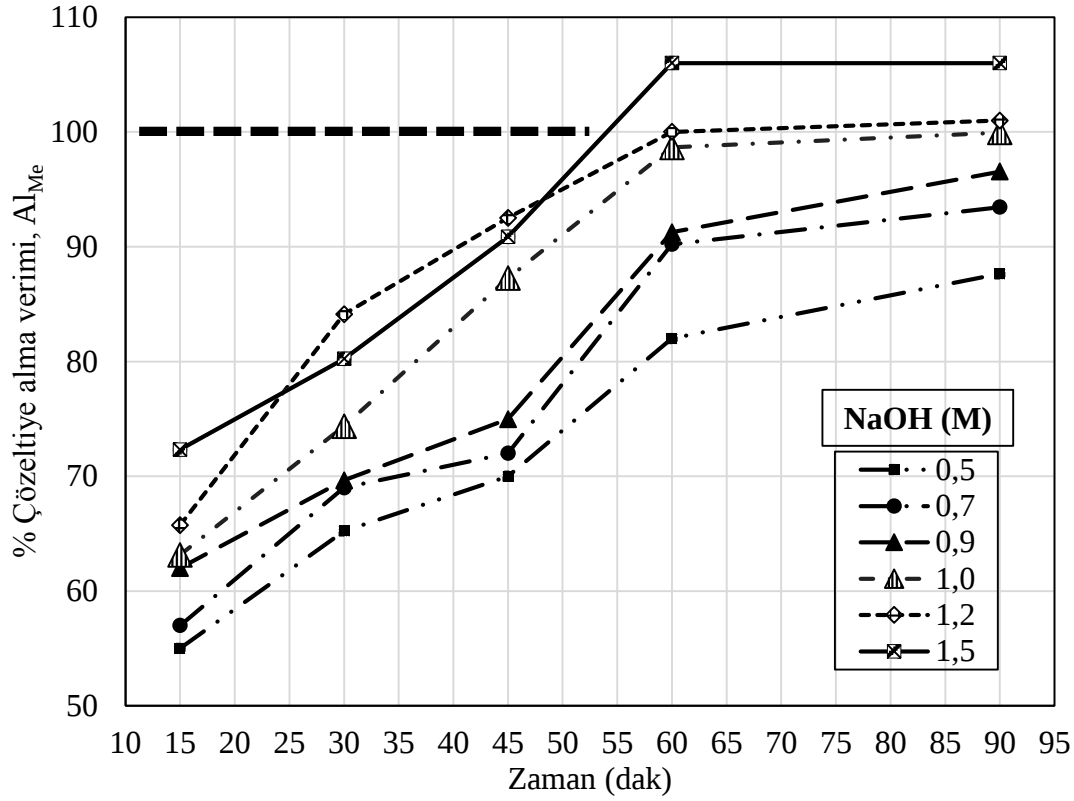
$$Al_T \text{ ç.a. } \% = (\text{Çözümlendirilmiş } Al_T \text{ miktarı} / \text{Başlangıç } Al_T \text{ miktarı}) * 100 \quad (3.4)$$



Şekil 3.6 : Çalkantılı su banyosu ve deneylerde kullanılan falkon tüpler



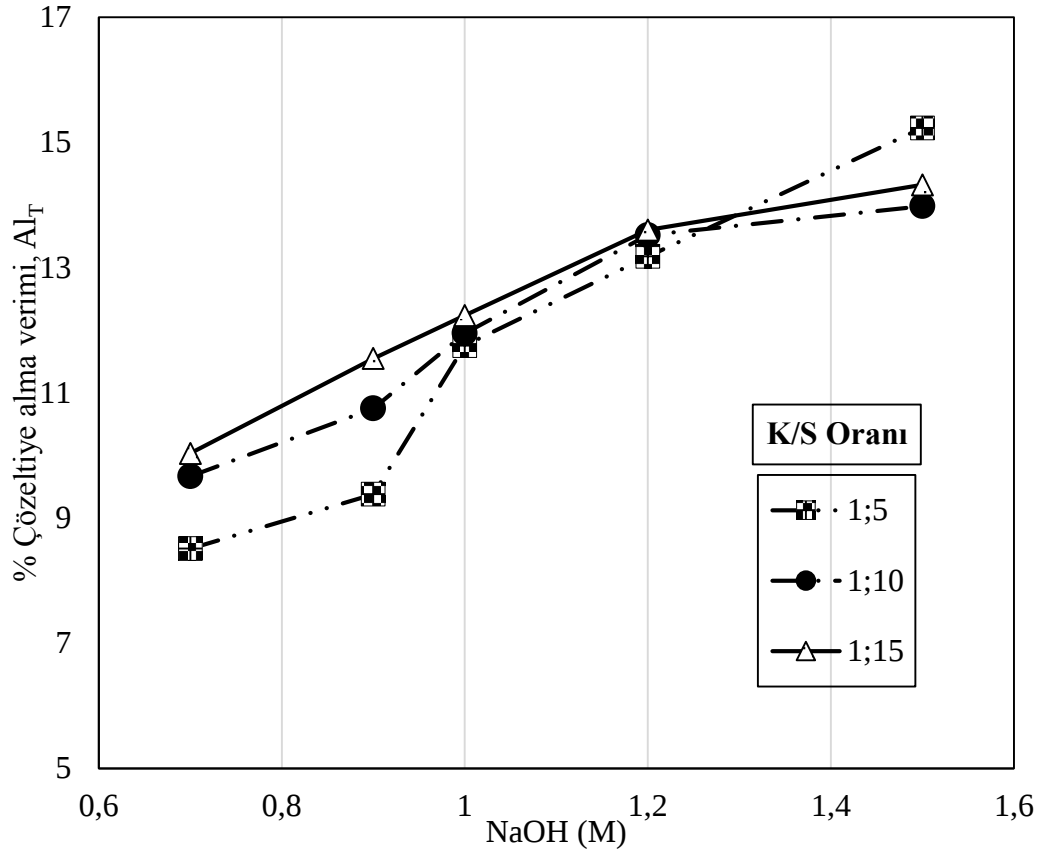
Şekil 3.7 : Sürenin ve NaOH konsantrasyonunun Al_T çözeltiye alınmasına etkisi
(1/10 katı/sıvı oranı, 0,25 gram toz)



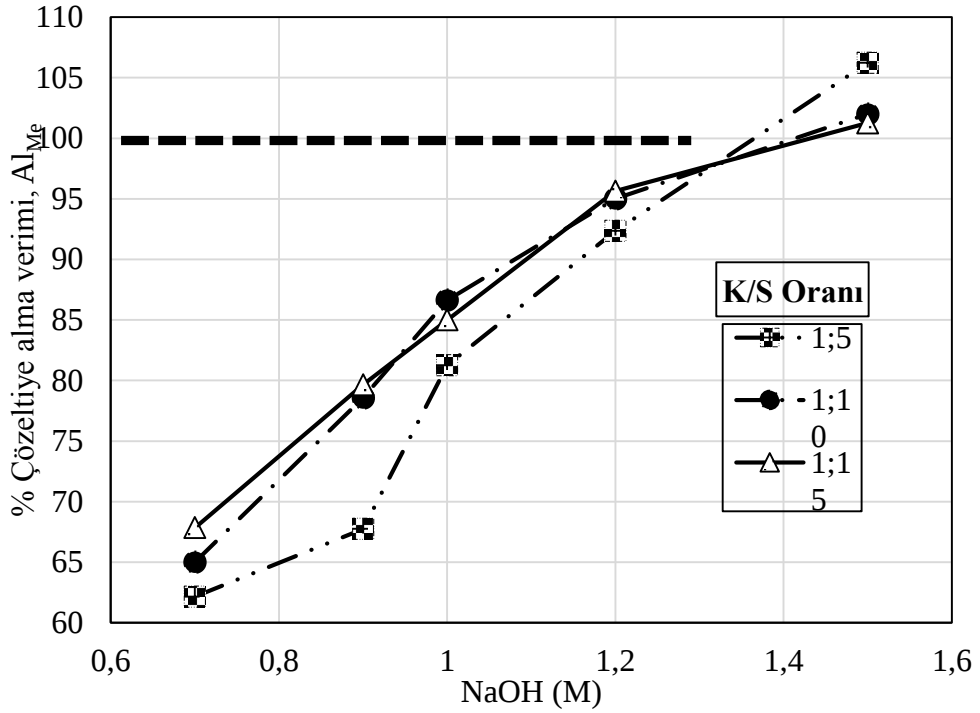
Şekil 3.8 : Sürenin ve NaOH konsantrasyonunun Al_{Me} çözeltiye alınmasına etkisi
(1/10 katı/sıvı oranı, 0,25 gram toz, 25°C)

Şekil 3.7' den görüldüğü gibi süre ve çözeltiye katılan NaOH konsantrasyonunu artışına bağlı olarak çözeltiye alınan alüminyum miktarı artmaktadır. NaOH molar konsantrasyonunun 1,5 olduğu şart da 60 dakika sonunda hammadde de mevcut alüminyumun yaklaşık % 15' inin çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. Bu durumun detaylandırılabilmesi için hammaddede ki toplam alüminyumun yerine metalik alüminyum içinde irdelemeler yapılmış ve benzer durum gözlenmiştir (Şekil 3.8). Görüldüğü üzere Al_{Me} tamamen çözünmüş buna ilaveten bir miktar (% 1 – 2) diğer alüminyum bileşiklerinden de ($Al_2O_3 + AlN$) çözünmüş olduğu tespit edilmiştir. % 100 Al_{Me} oranı grafiklerde yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

Bir önceki deney grubundan elde edilen veriler doğrultusunda metalik alüminyumun çözeltiye alma deney serisi devamında katı – sıvı oranı (1/5, 1/10, 1/15) ve NaOH konsantrasyonunun (0,7 , 0,9 , 1,0 , 1,2 , 1,5 molar) etkisi incelenmiştir. Deneyler sonrasında elde edilen sonuçlar Şekil 3.9 ve Şekil 3.10' da gösterilmiştir.



Şekil 3.9: NaOH konsantrasyonu ve K/S oranının Al_T çözeltiye alınmasına etkisi
(60 dakika, 0,25 gram toz, 25°C)



Şekil 3.10: NaOH konsantrasyonu ve K/S oranının Al_{Me} çözeltiye alınmasına etkisi
(60 dakika, 0,25 gram toz, 25°C)

Şekil 3.9 ve Şekil 3.10 incelendiğinde katı/sıvı oranındaki değişim metalik alüminyumun çözeltiye alınmasında çok etkili olmadığı görülmektedir. Bu yüzden metalik alüminyumun geri kazanım deney serilerinde Al_{Me} çözeltiye geçme yüzdesinde en yüksek verim 1,5 Molar NaOH konsantrasyonu ile birlikte 1/5 katı/sıvı oranında gözlemlenmiştir. Al_{Me} diyagramlarında çözeltiye alma veriminin bazı noktalarda % 100' ün üzerinde olmasının nedeni; sodyum hidroksitin tozun içinde bulunan metalik alüminyumun tamamını çözeltiye alması, bunun yanında ek olarak bu yapıdaki diğer alüminyum bileşiklerinde ($Al_2O_3 + AlN$) az bir kısmını da (% 1 – 1,5) çözeltiye almasından kaynaklanmaktadır. % 100 Al_{Me} oranı grafiklerde yatay kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

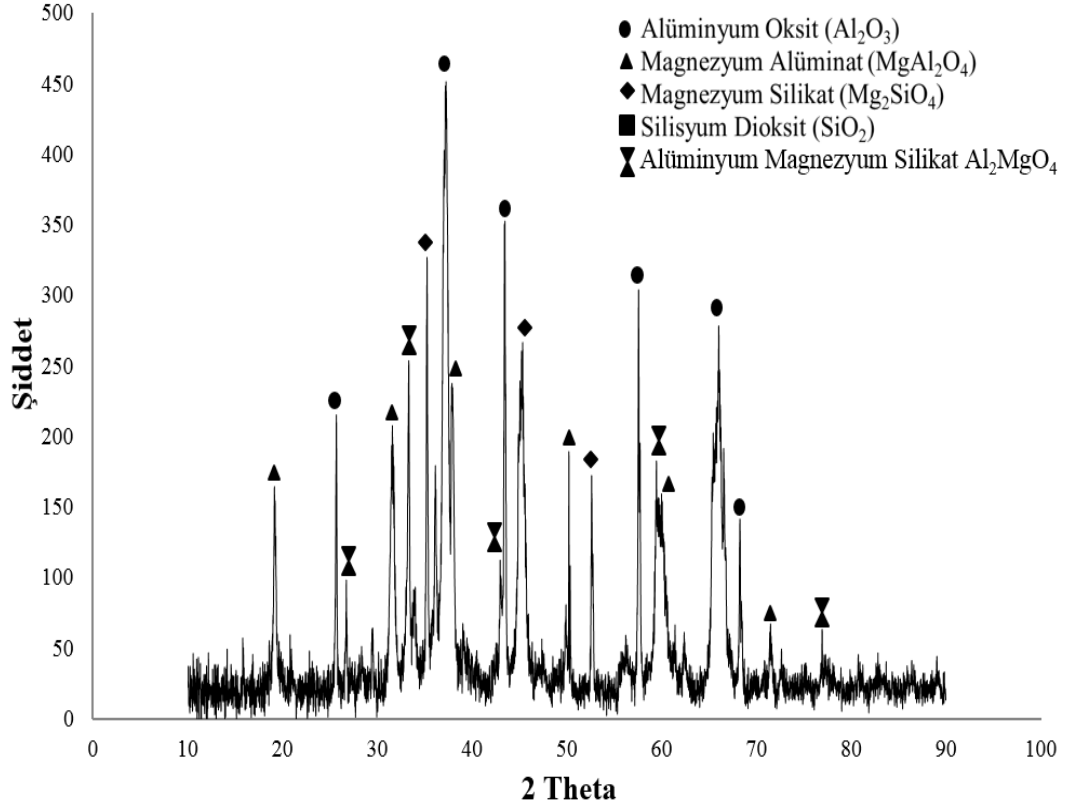
NaOH ile liç deney serisinde metalik alüminyumun çözeltiye en yüksek oranda geçmesinin sağlandığı bir saatlik süre ile 1/5 katı/sıvı oranı ve 1,5 molarlık NaOH konsantrasyonu ile yapılan deney sonucunda, katı – sıvı ayrımı yapılmış, elde edilen katı kalıntı kimyasal analiz işlemine tabi tutuluş ve kimyasal analiz sonucu Çizelge 3.7' de, XRD' sonucu Şekil 3.11' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.7 incelendiğinde 1/5 katı/sıvı oranı, 60 dakika ve 1,5 molar NaOH konsantrasyonu ile yapılan liç işlemi sonucunda çözünmeden kalan kalıntının içerisinde kimyasal analiz işlemi sonucunda % 0,15 metalik alüminyum bulunduğu hesaplanmıştır. Başlangıç alüminyum miktarı % 12 olduğundan geri kazanım verimi yaklaşık % 99 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3.11 incelendiğinde yapıda kimyasal analiz sonuçları doğrultusunda, beklenildiği üzere metalik alüminyuma rastlanmamıştır. Bu durum metalik alüminyumun çözeltiye alınması ile ilgili deneylerin başarıyla gerçekleştiği görülmüştür.

Çizelge 3.7 : NaOH liçi sonrası kalan kalıntının kimyasal içeriği (%).

Al_T	Al_{Me}	Al_2O_3	Mg	SiO_2
41,49	0,15	78	4,26	5,34



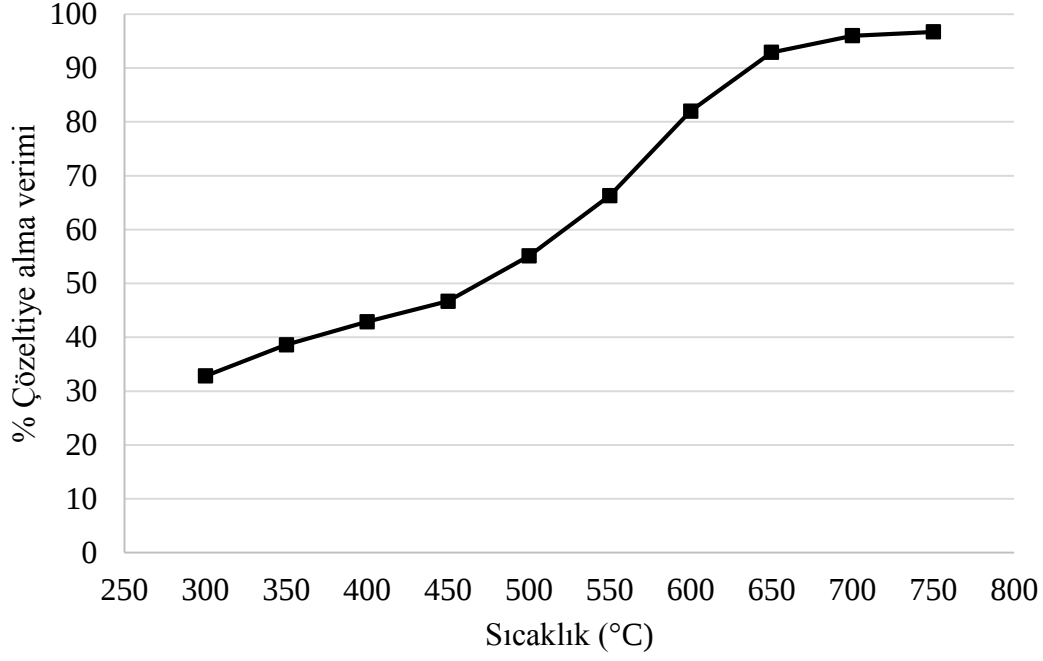
Şekil 3.11: NaOH liçi deneyi sonrasında kalan kalıntının XRD sonucu

3.3.3 NaOH ile Eritiş Deney Sonuçları

Bir önceki deney grubu çalışmalarında, içindeki metalik alüminyumunu alınmış tozun içerisinde bulunan %78 Al_2O_3 ' ün NaOH ilavesi ile ergiterek çözümlendirmenin sıcaklık ile değişim şartları incelenmiştir.

0,25 gram toz ile teorik miktarının iki katına tekabül eden 0,25 gram NaOH miktarı ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ mol oranı 1/4) ile demir krozede 60 dakikada sabit tutularak değişen sıcaklığın toplam alüminyum geri kazanımına etkisi belirlenmiştir.

Eritiş deneyleri sonrasında fırından alınan ve suda çözünebilir hale gelen yapılar su ile liç edilmiştir. Elde edilen bu çözeltiler kimyasal analiz işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 3.12' de eritiş deneyleri sonucunda yapılan su ile liç işlemi ardından çözeltiliye geçen alüminyum miktarı (%) gösterilmiştir.



Şekil 3.12: Sıcaklığın alüminyumun çözeltiye geçmesine etkisi
(Katı/NaOH 1/2 , 60 dakika, 0,25 gram toz)

Şekil 3.12 incelendiğinde eritiş deneylerinde sıcaklık arttıkça çözeltiye geçme verimi de artmaktadır. Bu durum 650°C' ye kadar devam etmektedir. 650°C' den 750°C'ye kadar çözeltiye alma veriminin sabitlenmeye başladığı gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda verimin düşük olmasının nedeni yapıda bulunan %78 alüminyum oksitin sadece corundum (Al_2O_3 – kübik) formunda değil, ayrıca spinel (Al_2MgO_3) ve silikat (Al_2SiO_5) yapısı halinde de bulunmasından kaynaklanmaktadır. Spinel ve silikat yapıları yüksek sıcaklıklarda parçalanma eğilimi göstermektedirler. Düşük sıcaklıklarda yapıdaki corundum yapısı çözeltiye alınabildiği için geri kazanım verimleri düşük çıkmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda en yüksek çözeltiye alma verimi ekonomik şartlarda değerlendirildiğinde 700°C olarak belirlenmiş ve % 96,7 olarak hesaplanmıştır [43 – 46].

4. LİÇ VE ERİTİŞ DENEY ÇÖZELTİLERİNDEN $\text{Al}(\text{OH})_3$ ÜRETİMİ

Bu tez çalışmasında alüminyum siyah curuflarının içerisinde bulunan metalik alüminyum ve Al_2O_3 ' in sırasıyla liç ve ergitme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Bu bağlamda bir öndeki deney çalışmalarında en yüksek çözeltiye alma verimlerinin elde edildiği parametreler kullanılarak 80°C ' de yıkanmış ve tuzu giderilmiş 1000 gramlık $125\ \mu\text{m}$ altı toz alınarak yarı pilot bir çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk olarak bu toz, 25°C ' de 1/5 katı/sıvı oranı ve 1,5 molar NaOH çözeltisi ile 60 dakika boyunca liç edilmiş ve ardından katı – sıvı ayrımı yapılmıştır. Katı – sıvı ayrımından sonra kalan katı kısım, 700°C ' de, 1/2 örnek/NaOH mol oranı ile 60 dakika boyunca eritiş işlemine tabi tutulmuş ve su ile çözeltiye alınmıştır. Elde edilen ve pH değeri 12 – 12,5 olan liç çözeltilerinin (sıvı kısımlar) bir araya getirilerek seyreltik H_2SO_4 çözeltisi ilavesi ile pH 9 – 9,5 değeri aralığına getirilmiştir. Bu değer aralığında stabil halde kalmayan sodyum alüminat ($\text{NaAl}(\text{OH})_4$) bileşiği bozunmaya ve alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) olarak çökmeye başlamıştır.

Çöktürme işleminin bitmesinin ardından katı/sıvı ayrımı yapılmıştır. Süzme işlemi sonrası elde edilen alüminyum hidroksit vakum desikatörde bekletilerek neminden kurtulması sağlanmış ve yapısı Şekil 4.1' de gösterilmiştir.

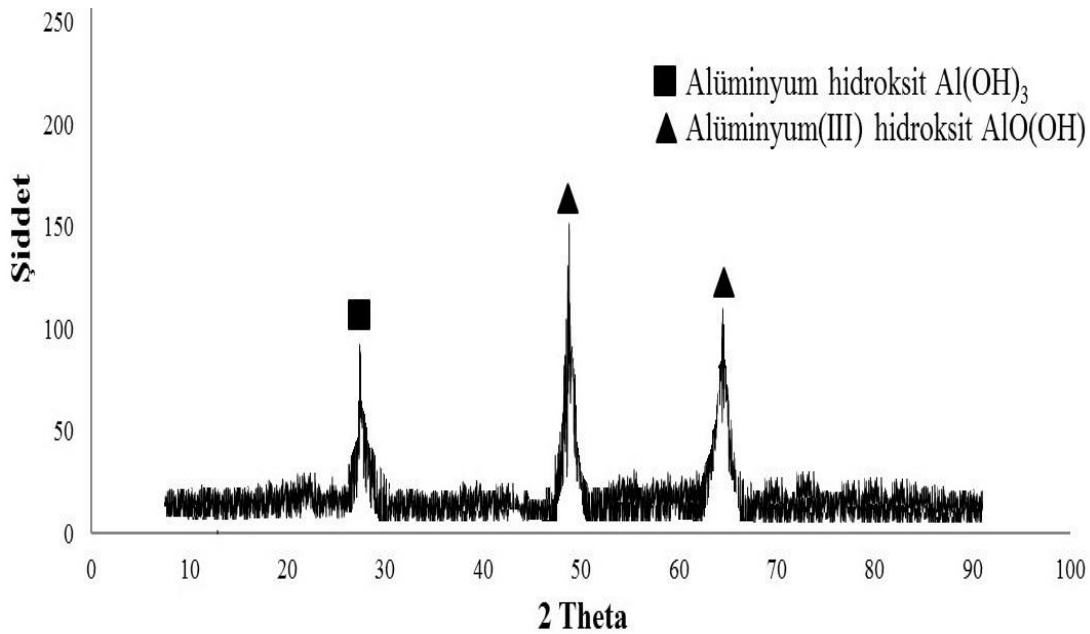


Şekil 4.1 : Üretilen alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

Üretilen alüminyum hidroksit 105°C’ de etüvde 1 saat bekletilmiş, ardından kimyasal analiz işlemine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Sonuçlardan analaşılaçağı üzere elde edilmiş olan alüminyum hidroksit yapısı ticari satışı bulunan alüminyum hidroksit kimyasal bileşimi ile yakın değerler göstermiştir. Buradan elde edilen alüminyum hidroksitin XRD sonucu Şekil 4.2’ de gösterilmiştir. XRD sonucu, kimyasal analiz sonucu ile yakın değerler verdiği belirlenmiştir.

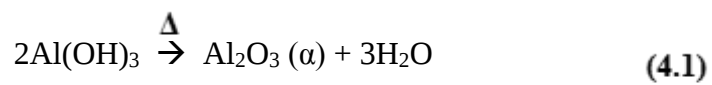
Çizelge 4.1 : Alüminyum hidroksitin kimyasal bileşimi (%).

Numune	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Al(OH) ₃	99,84	65,27	0,02	0,06



Şekil 4.2 : Alüminyum hidroksit XRD sonucu

Üretilen alüminyum hidroksitin 100 gramı kamara fırını kullanılarak 1100°C de 60 dakika süreyle kalsinasyon edilmiştir. Bu sayede alüminyum hidroksit suyunu bırakarak, alüminyum oksit üretimi sağlanmıştır. Bu işlemin gerçekleştiği reaksiyon 4.1 eşitliğinde verilmiştir.



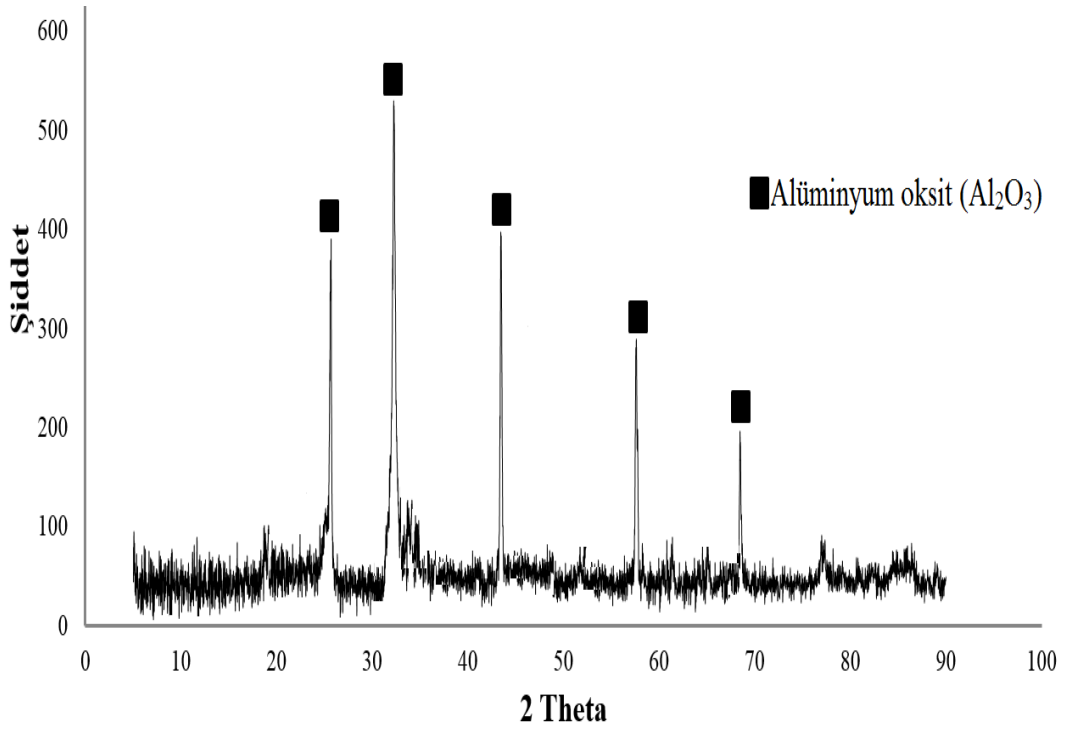
Reaksiyon 4.1 incelendiğinde iki mol alüminyum hidroksit reaksiyona girerek bir mol alüminyum oksit oluşmaktadır. Bu bağlamda, 100 gram alüminyum hidroksit

reaksiyona girdiğinde teorik olarak 75 gram alüminyum oksit oluşması muhtemel görülmektedir.

Üretilen alüminyum oksit kimyasal analiz ve XRD işlemine tabi tutulmuştur ve sonuçlar Çizelge 4.2’ de ve Şekil 4.3’ de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda kimyasal analiz ve XRD sonucu birbirini doğrulamaktadır. Ayrıca elde edilen alüminyum oksit refrakter sanayi başta olmak üzere kimya, seramik v.b. birçok sanayi sektöründe hammadde kaynağı olarak kullanabilecek kaliteye sahip olduğu belirlenmiştir.

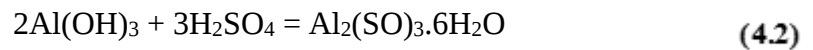
Çizelge 4.2 : Alüminyum oksitin kimyasal bileşimi (%).

Numune	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Al ₂ O ₃	99,85	0,03	0,02	N/A	0,07	0,01



Şekil 4.3 : Alüminyum oksit XRD sonucu

Üretilen alüminyum hidroksitin 100 gramı sülfürik asit ilavesi ile liç edilerek alüminyum sülfat üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu işleme ait reaksiyon 4.2 eşitliğinde gösterilmiştir.



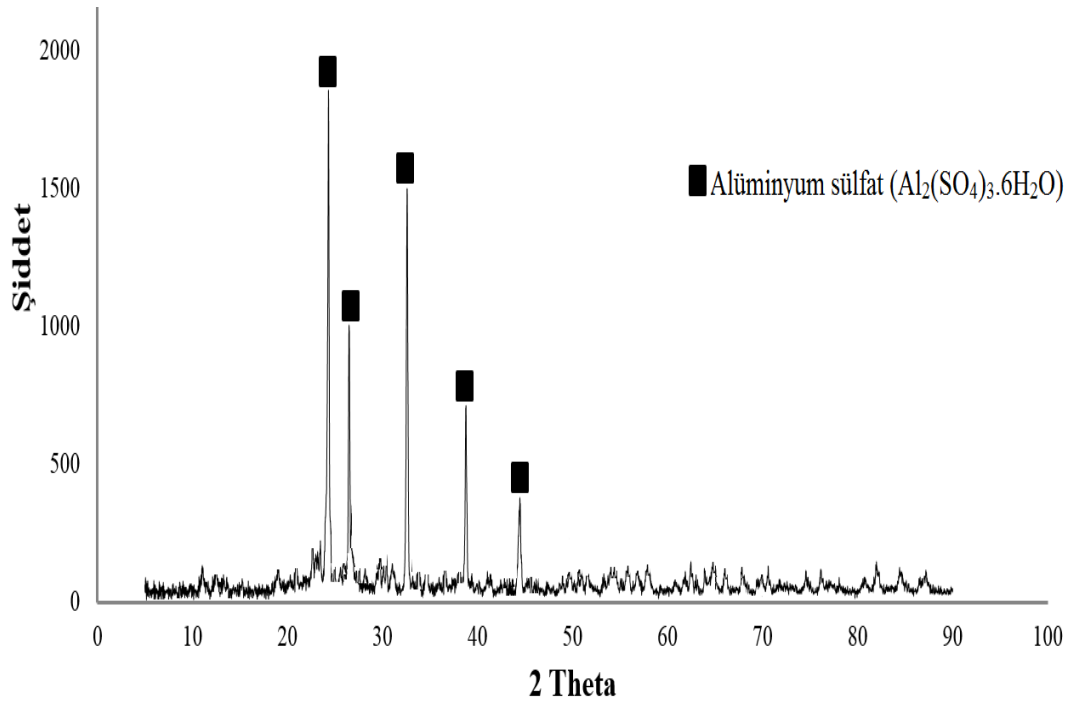
Reksiyon 4.2' den görüldüğü üzere iki mol alüminyum hidroksit reaksiyona girerek bir mol alüminyum sülfat üretimi gerçekleşmektedir. Bu durumda 100 gram alüminyum hidroksit reaksiyona girdiğinde teorik olarak yaklaşık 200 gram alüminyum sülfat oluşumunu mümkün kılmaktadır.

Elde edilen alüminyum sülfat kimyasal analiz ve XRD işlemine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.3 ve Şekil 4.4' de verilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda üretilen alüminyum sülfatın atık su temizlenmesi ile ilgili tesislerde ve gübre sanayinde kullanılabilecek kalitede olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen tüm ürünler vakumlu desikatör öncesi, sonrası tartılarak içerdikleri nem miktarları hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.4' de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde alüminyum hidroksitin % 7,3, alüminyum oksitin % 24 ve alüminyum sülfat yapısının % 20 nem barındırdığı hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3 : Alüminyum sülfat kimyasal bileşimi (%).

Numune	Asit	Fe	Al	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na	Mg	K	Ca	Zn
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	0,5	0,21	9,01	17	0,10	0,48	N/A*	N/A*	0,09	N/A*



Şekil 4.4 : Alüminyum sülfat XRD sonucu

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. İkincil alüminyum üretimi sırasında ergitme işlemi sonrasında flaks ve asal gazlar yardımıyla curuf oluşumu ve temizlenmesi işlemi gerçekleştirilir. İkincil alüminyum üretiminde oluşan bu curufa alüminyum siyah curufu adı verilir. Bu curuf içinde bulundurduğu metalik alüminyumun (% 20 – 60) geri kazanılması amacıyla geri dönüşüm belgesine sahip curuf işleme tesislerine gönderilir. Bu tesislerde, alüminyum siyah curufunun öğütülmesi ve ergitilmesi sırasında uçuşan tozların filtrelerde toplanmasıyla oluşan curuf keki (metalik olmayan kısım, non-metalliz residue: NMR) yapısı içerisinde bulundurduğu % 5 – 10 tuzlar (NaCl, KCl) nedeniyle bertaraf edilmeden toprağa gömülmesi sonucunda tuzların yer altı sularına karışıp, bu suların sulama veya içme su kaynağı olarak kullanılmalarına engel olmaktadır. Ayrıca bünyesinde bulunan yüksek oranda (% 4 ve üzeri) alüminyum nitrürden (AlN) dolayı, gömülmesi ile yeterli sıcaklık (60°C) ve basınç (1,5 bar) oluştuğunda su ile reaksiyona girip, parçalanması ve amonyak (NH₃) gazı salınımına neden olmaktadır. Amonyak gazının oluşmasıyla birlikte toprak ortamında pH değeri 9 ve üzerine çıkmakta ve NMR yapısında bulunan metalik alüminyumun dış koruyucu oksit filmi çözünmeye başlamaktadır. Oksit filmi çözündüğünde metalik alüminyum da su ile ekzotermik reaksiyon vererek sıcaklığın daha da artmasına ve Al₄C₃, AlP ve Al₂S₃ gibi bileşiklerinde parçalanmasına (su ile reaksiyona girmesi) neden olmaktadır. Parçalanmaya başlayan metalik alüminyum ve bileşikleri PH₃, H₂S gibi zehirli, CH₄, H₂ gibi patlayıcı ve yanıcı gazların çıkmasına neden olmaktadır. Fakat bu tozun yapısında bulunan tuz, metalik alüminyum ve alüminyum oksit yapısının geri kazanılması uygun şartlar altında mümkün olabilmekte ve birçok alanda hammadde olarak (metalurji – çelik sektörü, çimento, seramik v.b.) kullanım bulabilmektedir.
2. NMR yapısında bulunan tuzların (NaCl, KCl) giderilmesi için sıcaklık veya karıştırma hızı etken parametreler değildir. Tuzlar oda sıcaklığında (25°C)

yapılan deneylerde bile yüksek verimle (400 g Tuz/L Su) çözünmektedir. Sıcaklık, AlN yapısının giderilmesi (zehirli gazların giderilmesi) için etken bir parametredir. Oda sıcaklığında yapılan deneyde azot oranı 4,59' dan 1,95'e düşürölüp % 42,48 verim elde edilirken, yüksek sıcaklıklarda (80°C) yapılan liç işlemlerinde azot oranı % 4,59' dan % 0,62' ye (% 86,4 verim) kadar düşürölümüştür. Bu sayede yapıdan kaynaklanan zehirli gazların (NH₃ – azot kimyasal analizi sonuçlarına göre) giderilme yüzdesi de artmıştır.

3. Metalik alüminyumun, alüminyum hidroksit olarak çözeltiye alınması için yapılan NaOH ile liç deneylerinde çözeltiye alma için en yüksek verim 1/5 katı/sıvı oranı, 1,5 molar NaOH konsantrasyonu ve 60 dakika süre, 25°C ile elde edilmiştir.
4. Tuz ve metalik alüminyum giderilmiş NMR yapısı içinde kalan %78 Al₂O₃, sadece corundum (Al₂O₃ – Kübik) şeklinde olmayıp, spinel (MgAl₂O₄) ve silikat (Al₂SiO₅) yapıları halinde de bulunduğu için otoklavda, yüksek basınç (200 bar) ve sıcaklıklarda (250°C) yapılan işlem ile yüksek verim elde edilemeyecektir. Bunun nedeni, spinel ve silikat yapıları 250°C' de otoklavda liç işleminde stabil halde kalıp, parçalanmayacaktır. Bu nedenle, spinel ve silikat yapılarının parçalanıp alüminyum oksit yapısının geri kazanılması için daha yüksek sıcaklıklar (> 650°C) gerekmektedir. Tuz ve metalik alüminyum geri kazanılmış olan NMR yapısındaki kalan alüminyumun geri kazanımı için NaOH ile eritiş deneyleri yapılmış ve ardından suda çözünebilecek hale gelen yapı su ile çözüldürölümüştür. Yüksek sıcaklıklarda yapılan NaOH ile eritiş deneylerinde en yüksek çözeltiye alma verimi % 96,7 olarak hesaplanmış ve bu işlem 700°C' de gerçekleşmiştir.
5. Ülkemizde enerji büyük bir maliyet olduğu için tuz giderim işlemleri sürenin daha uzun tutularak (120 – 180 dakika) 25°C' de gerçekleştirilmesi prosesin ekonomikliğı açısından daha faydalı olacaktır.
6. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan miktarlar çok daha fazla olacağından daha yüksek sıcaklıklara çıkılması oldukça kolay olacaktır. Bu durumda metalik alüminyumun çözeltiye alınması hem daha düşük sürelerde (45 dak.) hem de daha düşük NaOH konsantrasyonu (1,2 molar) ile sağlanabilecektir. Metalik alüminyumun NaOH ile çözümlendirilmesi sırasındaki reaksiyonu aşırı ekzotermik olduğundan ve yüksek miktarda H₂ gazı çıkmaktadır.

Reaksiyon kontrollü tanklarda yapılmalı ve tankın doluluk oranı tüm kapasitesinin maksimum 20' de 1'i kadar olmalıdır.

7. NAOH ile eritiş deneyleri demir krozelerde gerçekleştirilmiştir. Demir kroze sodyum hidroksite karşı kimyasal açıdan dayanıksız olduğundan zaman içerisinde delinmeye ve kullanılamaz hale gelmiştir. Sodyum hidroksite kimyasal olarak dayanıklı bir seramik olan zirkonyum oksit (ZrO_2) bu işlemlerde kullanılırsa daha güvenli deney koşulları sağlanmış olur. Sodyum hidroksit ile eritiş deneyleri endüstriyel olarak gerçekleştirilmesi zirkonyum oksitin pahalı olmasından dolayı teknoekonomik olarak karlı değildir.

KAYNAKLAR

- [1] Ankara Alüminyum Sanayicileri Derneği, (2003). *Alüminyum Tarihçesi, Gelişimi, Mevcut Durumu ve Hedefleri*, Adres: <http://ankaraasad.org.tr/2011/06/1-turkiye-aluminyumsempozyumu-13-mayis-2003/9/>
- [2] Yayın No: DPT 2406-ÖİK: 467 (1995). *Alüminyum Çalışma Raporu*, Ana Metal Sanayileri Özel İhtisas Komisyonu, TC Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı
- [3] **Yağcıgil, H.** (1997). *Alüminyum Mamülleri Sanayi*, Türkiye İş Bankası A.Ş. Genel Müdürlük, İktisadi Araştırma ve Planlama Müdürlüğü
- [4] **Demircioğlu, P.** (2002) *Alüminyum Alaşımların Dökümünde Gaz Oluşumu ve Gaz Giderme Tekniklerinin İncelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi
- [5] **Wittbecker, G.** (2008). *Aluminium recycling : A Key Sustainability Element for the Primary Produces and The Alcoa Commitment*, USA: ALCOA
- [6] **Choudhay, N. K.** (1998). *Aluminium & Recycling – An Economic & Ecofriendly Concept*, INDAL, USA
- [7] **Totten, E., Öackenzie, D. S.** (2003). *Handbook of aluminium – Volume 1: Physical Metallurgy and Processes*, CRC Press, 162 - 168
- [8] **Car, E.** (2011). *Alüminyum Üretim Süreçleri*, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası
- [9] **Mukhopadhyay, J., Ramana, Y. V. ve Singh, U.** (2005). *Extraction of Value Added Products from Aluminium Dross Material to Achieve Zero Waste*, TMS Light Met., 1209-1212
- [10] **IAI. Global Aluminium Recycling Committee**, (2009). *Global Aluminium Recycling: A Cornerstone of Sustainable Development*, International Aluminium Institute

- [11] **Wernick, I. K., Themelis, N. J.** (1998). Recycling Metals for the Environment, *Annu., Rev., Energy Env.*, 465 – 497
- [12] **Dietrich, G.** (1999). *Aluminium Technology, Applications and Environment / A Profile of a Modern Metal*, Kanada: John Wiley and sons
- [13] **Deschams, A., Dumont, D., Brechet, Y., Sigli, C. ve Dubost, B.** (2001). Process Modelling og Age-Hardening Aluminium Alloys: from Microstructure Evolution to Mechanical and Fracture Properties, *Materials Science*, 298 – 305
- [14] **Durmuş, S., Akgün, S., Şahin, S.** (2009). Çökelme Sertleştirilmesi Uygulanmış AA 7012 Alüminyum Alaşımlarında Sertliğin Mikro Yapı ile Değişiminin İncelenmesi, IATS (09), Türkiye
- [15] **URL**<<http://www.world-aluminium.org/statistics/#data> Alındığı Tarih 15.10.2014
- [16] **Zheng, L. ve Soria, A.** (2011). *Prospective Study of the World Aluminium Industry*, JRC European Commission, Brussels
- [17] **URL**<<http://www.world-aluminium.org/statistics/#map> Alındığı Tarih 16.10.2014
- [18] TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, (2004). Alüminyum Raporu, Alüminyum Komisyonu
- [19] **Zelder, G., Race, S. A. ve Pinderhughes, R. R.** (2003). *Bauxite and Aluminium: A Cradle to Grave Analysis*, (Ders Notu)
- [20] **Petavratzi, E. ve Wilson, S.** (2007). *Residues from Aluminium Dross Recycling in Cement*, England: Defra
- [21] **Schlesinger, M. E.** (2007). *Aluminium Recycling*, CRC Press
- [22] **Schimidz, C.** (2006). *Handbook of Aluminium Recycling / Fundamentals, Mechanical Preparation, Metallurgical Processing, Plant Design*, Vulkan – Verlag press, ISBN-13: 978-3802729706
- [23] **Peterson, R. D. ve Newton, L.** (2002). *Review of Aluminium Dross Processing*, Light Metals Proceedings of Sessions, TMS, 1029 – 1037
- [24] **Hwang, J. Y., Huang, X. ve Xu, Z.** (2006). Recovery of Metals from Aluminium Dross and Salt Cake, *J. Min., Mat., Charact.*, 47 – 62
- [25] **Lorber, K. E. ve Antrekowitsch, H.** (2010). Treatment and Disposal of Residues from Aluminium Dross Recovery, *Journal of Mining and Metallurgy*, (2), 25 - 38

- [26] **Jody, B. J., Daniels, E. J., Bonsignore, P. V. ve Karvelas, D. E.** (1992). Recycling of Aluminium Salt Cake, *Resour., Manage., Technol*, (20), 38 – 49
- [27] European Waste Catalogue and Hazardous Waste List, (2002). Environmental Protection Agency, Ireland
- [28] **Unger, T. W. ve Beckmann, M.** (1992). *Salt Slag Processing for Recycling*, in: Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting, 1159 – 1162
- [29] **Das, B. R., Dash, B., Tripathy, B. C. ve Bhattacharya. I. N.** (2007). Production of η -alumina from Waste Aluminium Dross, *International Journal of Mineral Processing*, 252 – 258
- [30] **Xiao, Y., Reuter, M. A. ve Boin, U.** (2005). Aluminium Recycling and Environmental Issues of Salt Slag Treatment, *J., Environ. Sci. Health.*, 1861 – 1875
- [31] **Bodnar, R. J., Vityk, M. O. ve Hryn, J. N.** (1997). *Phase Equilibria in the System H_2O -NaCl-KCl-MgCl₂ Relevant to Salt Cake Processing*, in: Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting, Orlando, USA, sf 1145 – 1151
- [32] **Scotch, J. T. ve Collins, R. L.** (1995). Reduction of Salt Cake Waste by Removing Low Value Oxide Fines, *Journal of Hazardous Materials*, 937 – 946
- [33] **Dash, B., Das, B. R. ve Tripathy, B. C.** (2008). Acid Dissolution of Alumina From Waste Aluminium Dross, *Hydrometallurgy*, 45 - 53
- [34] **Bahr, A. ve Kues, J.** (1978). Processing of Salt Slags from Aluminium Remelting Plants, *Complex Metallurgy* 78, 134 – 143
- [35] **Magyar, M. J. ve Kaplan R. S.** (1980). Experimental Processing of Salt Slags from an Aluminium Dross Furnace, U.S.A. Bureau of Mines, Report No 8446, Michigan, USA
- [36] **Yerushalmi, D.** (1992). *Production of Aluminium Oxide Products (NMP) from Secondary Dross and Saltcake Treatment*, in: Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting, 1083 – 1084
- [37] **Tsakiridis, P. E.** (2012). Aluminium Salt Slag Characterization and Utilization – A review, *Journal of Hazardous Metals*, ISSN 0304-3894

- [38] **Reynolds, R. M. ve Olper, M.** (1990). *The Engitec System for Treatment of Salt Slag from Secondary Aluminium Smelters*, in: Second International Symposium, The Minerals, Metals & Materials Society, 439 - 450
- [39] **Beckmann, M.** (1991). *Recovery of Aluminium and Salt Slag in Nordrhain* TMS, Westphalen, 586 – 589
- [40] **Hogan, T.** (2007). *Recycling in the Aluminium Industry*, in: Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting
- [41] **Graziano, D., Hryn, J. N. ve Daniels, E. J.** (1996). *The economics of salt cake recycling*, in: Light Metals, Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting, 1255 – 1260
- [42] **Zhou, Y., Wu, L. ve Wang J.** (2013). Alumina Extraction from High – Alumina Ladle Furnace Refining Slag, *Hydrometallurgy*, DOI:10.1016/j.hydromet.2013.08.007
- [43] **Tsakiridis, P. E., Oustadakis, P. ve Leonardou, S. A.** (2013). Aluminium recovery during black dross hydrothermal treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, 23 - 32
- [44] **Aktas, S., Eyuboglu, C., Morcali, M.H., Özbey, S., Sucuoglu, Y.** (2014). Production of chromium oxide from turkish chromite concentrate Using ethanol, *High Temperature Mater.* DOI: 10.1515/htmp-2014-0056,
- [45] **Arslan, C., Orhan, G.** (1997). Investigation of chrome (VI) Oxide production from chromite concentrate by alkali fusion, *Int. J. Miner. Process*, 86 – 97
- [46] **Zhang, Y., Zheng, S., Xu, H.** (2010). Decomposition of chromite ore by oxygen in molten NaOH – NaNO₃, *Int. J. of Mineral Processing*, 10 – 17

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Osman Halil ÇELİK
Doğum Yeri ve Tarihi : Kadıköy 17.04.1988
E-Posta : o.halilcelik@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2011, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya – Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Bölümü