Teknik yazı

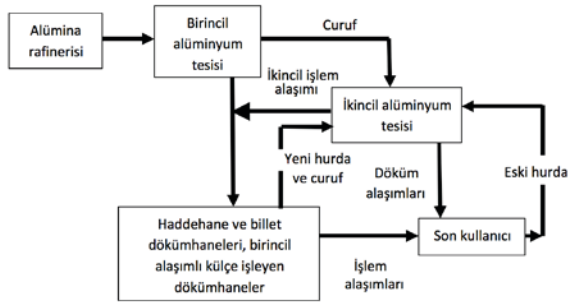
# ALÜMİNYUM CURUFLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ ve KALSİYUM ALÜMİNAT SENTETİK CURUF YAPICI ÜRETİMİ

Onuralp YÜCEL
Erman CAR

Istanbul Teknik Üniversitesi
Metalurji Mühendisi

## GİRİŞ

Bilindiği üzere alüminyum metali, geniş kullanım alanlarına sahip, çok yönlü ve geridönüştürülebilme (yeniden değerlendirilebilme) yeteneğinden ötürü enerji tüketen değil enerji depolayan bir metaldir. Bu özellikleri işlevselliği, ekonomikliği ve kolay işlenebilirliği ile birleştirildiğinde, günümüzde ve gelecek için, hem ülkemizde hem de dünyada birçok ürün alüminyum metalinden ve alüminyum alaşımlarından üretilmektedir ve üretilmeye devam edecektir.




**Şekil 1:** Birincil ve ikincil alüminyum üretim süreçlerinde malzeme akışı

Günümüzde metalik alüminyum ve alaşımları daha çok iki yöntem ile üretilebilmektedir:

Birincil üretim ile; boksit cevherlerinin Bayer Prosesi ile işlenmesi sonucu metalurjik kalite alümina elde edilir ve alüminadan ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle birincil metalik alüminyum üretilir. Birincil alüminyum üretimi enerji yoğun bir üretimdir. Sadece elektroliz aşamasında, kullanılan teknolojiye bağlı olarak ton birincil alüminyum başına 12 500 ile 16 500 kWsaat arasında enerji tüketilir. Uluslararası Alüminyum Enstitüsü (IAI) 2013 rakamlarına göre 2013 yılında dünya ortalaması 14 555 kWsaat (AC) olarak gerçekleşmiştir.

İkincil üretimde ise; cevherden elde edilen birincil alüminyum, kullanım ömrünü doldurduktan sonra oluşan hurda toplanıp temizlendikten sonra, diğer metal ve metal-dışı safsızlıklardan ayrıştırılarak yeniden ergitilimesi ile ikincil metal üretilir.

Böylece alüminyum hurdalar ve cüruf yeniden üretim döngüsüne girerek alüminyum ürüne dönüşür. *Gerek birincil alüminyum tesislerinden, gerek dökümhanelerden gerekse ikincil alüminyum tesislerinde oluşan curuf bir ara üründür ve içerdiği yüksek metalik alüminyum nedeni ile curuf işleyen ikincil tesisler için hammaddedir.*

Alüminyumun diğer metallerden ayıran en önemli özelliği enerji bankası gibi davranmasıdır. Birincil alüminyum sürecinde tüketilen 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 üretimi sürecinde oluşan çevresel zarar da, birincil üretim sürecinde oluşan zararın % 5'i kadardır.

Demografik hareketler ve özellikle Uzak Doğu'da yaşanan hızlı kentleşme, kentleşmeye bağlı olarak zenginliklerin yaygınlaşması ve tüketim artışı alüminyum talebinin daha uzun süre canlı kalacağına işarettir. Öte yandan küresel ısınma ve buna bağlı olarak sürdürülebilir kalkınma anlayışı yani, hammadde ve enerji ihtiyaçlarının çevre dostu üretim anlayışı ile birleştirilmesi ve böylece doğal kaynakların korunmasına yönelik yeni teknolojilerin benimsenmesi, ikincil alüminyum endüstrisi için itici güç olacaktır.

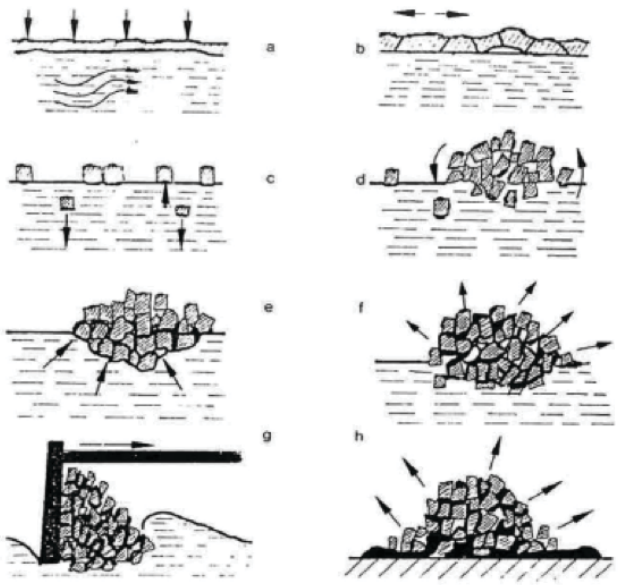
*Birincil alüminyum üretiminde enerji bulunabilirliği ve temini ne kadar öncelikli ise, ikincil alüminyum üretiminde de hurda bulunabilirliği ve temini en önemli sorundur. Alüminyum metalinin ve alaşımlarının çok geniş olan kullanım alanları, beraberinde, diğer metal ya da metal dışı malzemelerle kombine halde hurda çeşitliliğini de getirmektedir. Ancak gelişen teknoloji ile, her geçen gün daha düşük alüminyum içeren yani yüksek oranda fiziksel (ve kimyasal) kirliliğe sahip hurdaların işlenebilmesi mümkün olmaktadır.*

*Alüminyum üretiminin artışı yani daha fazla ergitme yapılması, doğal olarak curuf oluşumunu arttıracaktır. Birincil tesisler, dökümhaneler ve hurda ergiten ikincil tesislerin curufları aynı zamanda ikincil tesisler için hammadde olurken, bu süreç de oluşan ikincil curufun işlenmesi "hem çevre hem de ekonomik açıdan" oldukça önemlidir.*

## CURUF

Birincil ya da ikincil ergitme, ergimiş metal transferi ve rafinasyon süreçlerinde alüminyumun oksijene olan yüksek ilgisinden ötürü, yani oksidasyon sonucu oluşan ve şarja bağlı olarak metalik ya da metalik olmayan bileşenler içeren amorf (düzensiz) yapıdır. Oksidasyon ile cüruf oluşumu tersinir olmayan bir tepkimedir. Yani oluşan oksitin termodinamik kararlılığı yüksektir (Gibbs serbest enerjisi negatiftir).

Alüminyum curufu, alüminyum, alüminyum oksit ile hurda ve alaşım elementleri ve kullanılan flakslara bağlı olarak diğer metal oksit, alkali ve halojenli bileşiklerden oluşur. Alüminyum curufunun başlıca özelliği, var olan oksit zarlarından kafes benzeri yapılar oluşturarak, ergitme sırasında tiksotropik (durunca donan, sallanınca sıvılaşan) davranışı ile metal damlacıklarını hapsetmesidir. Curuf içinde hapsolan metal damlacıkları, ergitme sürecindeki metalik alüminyum kaybının temel nedenidir. Ancak curufun içerdiği metal miktarı ile curuftan kazanılabilen metal miktarı, metal ergitme, curuf soğutma ve curuf ergitme işlemlerine bağlı olarak farklıdır. Diğer bir deyişle curuf içine hapsolan metalin tamamını kazanmak olanaksızdır. Soğuma sırasında termit reaksiyon (ince toz alüminyum taneciklerinin büyük ölçüde ısı salan reaksiyonları) sonucu tipik olarak dakikada % 1-2 oranında metalik alüminyum kaybı söz konusudur.




a) Curuf oluşumu,
b) Oksit yüzeyinde ($Al_2O_3$) çatlaklar oluşumu,
c) Alüminyum ergiyiğine batan ve yüzeyinde yüzen $Al_2O_3$ parçacıkları,
d) $Al_2O_3$ parçacıklarının kümelenmesi,
e) Arayüzeylere alüminyum ergiyiğinin girmesi
f) Arayüzeye giren ergiyiğin oksitlenmesi,
g) Ergiyik yüzeyinden cürufun sıyrılması,
h) Metalik alüminyumun cüruftan ayrılması.

**Şekil 2:** Curuf oluşumu (16)

Alüminyum curufları kompleks yapıdadır ve şarj malzemesi ve ergitme teknolojisine bağlı olarak farklı oranlarda aşağıda sıralanmış bileşenleri içerir:

Metalik oksitler,
- Nitrürler,
- Karbürler,
- Sülfürler,
- Flaks kaynaklı tuz ve tuz artıkları ( NaCl, KCl, Na3AlF6, vs.),
- Diğer kirlilikler,
- Metalik ve metal dışı safsızlıklar,
- Metalik alüminyum.

*Curuf bileşimi ergitilen malzeme ve ergitme sistemi ile doğrudan ilişkilidir. Farklı ergitme fırınlarında üretilen alüminyum metali içindeki empüriteler incelendiğinde, devrilebilir döner fırınlarda üretilen alüminyum da en önemli empüritelerin oksit esaslı olduğu gözlenmiştir. Buna karşın Reverber tipli fırınlarda ve sabit döner fırınlarda üretilen alüminyum metali içindeki empüriteler ise büyük oranda organik yapılar içerir.*

## CURUF ÇEŞİTLERİ

Beyaz Curuf (White dross): Düşük oranda yani ergitilen hurda şarjının % 1,5-3'ü kadar flaks kullanımı ile oluşan curuftur. Metal içeriği % 25-45 arasındadır.

Zengin Curuf (Skimm): Flakslama işlemi yapılmadan ergitme fırınından curuf alma, ergitme ve tutma fırınlarından rafinasyon sonrası curuf alma, transfer ve döküm sırasında yolluk ve tandişte oluşan ve külçe döküm sırasında, külçe yüzeyinden sıyırılan curuftur. Metal içeriği % 50-90 arasındadır. Farklı literatürlerde ayrı değerlendirilebildiği gibi beyaz cüruf sınıfına da sokulabilir.

Siyah Curuf (Black dross): Fiziksel form anlamında eritmesi güç ve fazla flaks kullanımı (ergitilen şarjın % 5-10'u) ile oluşan curuftur. Metal içeriği % 15-35 arasındadır.

Döner Fırın Curufu (Salt Cake): Döner fırınlarda, ergimiş flaks altında ergitme işlemlerinde, fazla flaks kullanımı (ergitilen şarjın % 8-20'si arasında) ve kriyolit (ergitme sonrası ergitilen şarjın % 0,05-0,07'si kadar) ile oluşan curuftur. Metal içeriği % 8-15 arasındadır.

*Öncelikle alüminyum curufu atık değil, metalik alüminyum içeriğinden ötürü ekonomik değeri olan bir yarı üründür. Yani curuf değerlendirme işlemlerinin ana amacı, curuf içindeki metalik alüminyumu kazanmak ve oluşan ikincil curufu çevre için tehlikesiz forma getirerek, bu curuftan ekonomik bir değer üretmektir.*

## CURUF SOĞUTMA

Deneyimler göstermiştir ki, curuf soğutulmadığı takdirde, termit reaksiyon sonucu her dakikada metalik alüminyum içeriğinin yaklaşık % 1- 2' si yanarak yani alüminyum okside dönüşerek kaybolur.

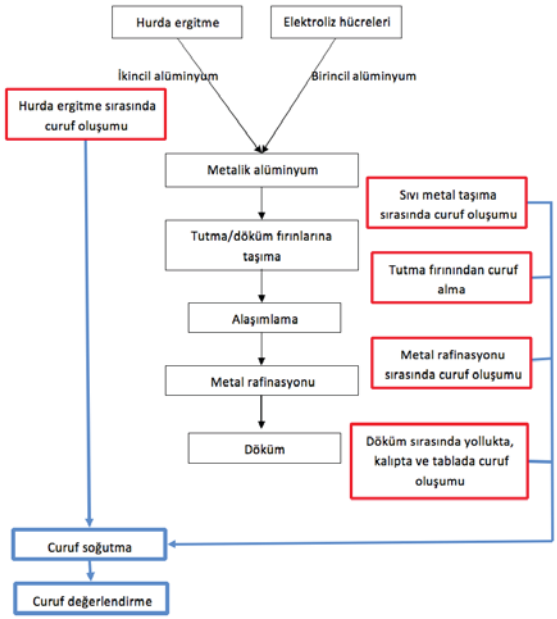
Alüminyum oksit formuna dönüşmüş olan metalik alüminyum, "geri kazanım verimi" tanımı içinde gerikazanımı olanaklı olmayan kısmı oluşturur. Ancak curuf içinde hapsolan ve düşük yüzey gerilimi nedeni ile bir araya gelemeyen küçük metalik alüminyum tanecikleri ve işletme pratiği ve ekipmanlarına bağlı olarak curuf ile birlikte yer alan serbest alüminyum, curuf soğutma ve yeniden ergitme proseslerine bağlı olarak bir ölçüde geri kazanılabilir.

Eğer soğutulmuş curuf, hiçbir ön işlem görmeksizin ergitilmek istenirse, kompozisyonu gereği yüksek sıcaklıklara çıkılmak zorunludur. Bu durumda curuf içindeki metalik alüminyum tanecikleri çok hızlı oksitlenerek yanar. Bu nedenle mekanik zenginleştirme ve tuz altında ergitme işlemlerine ihtiyaç duyulur.

Hızlı soğutma ile termit reaksiyonun şiddeti azaltılarak, curuf içindeki metalik alüminyum miktarı korunur.

**Şekil 3:** Soğutulmuş cüruf blokları

**Şekil 4:** Tuz keki




**Şekil 5:** Curuf oluşum süreci

## ALÜMİNYUM CURUFU VE ÇEVRE

Döner fırınlarda tuz altında curuf ergitme sonucu oluşan tuz keklerinin açık alanlarda depolanması, malzemenin su ve ortam nemine ve yağmur sularına olan yüksek reaktiviteleri liç olabilmeleri nedeniyle zehirli, zararlı, yanıcı, hatta patlayıcı ve çevreye kötü kokular yayan, $NH_3$, $CH_4$, $PH_3$, $H_2$ ve $H_2S$ gibi gazlar oluşturmalarına neden olur.

Amonyak gazı ($NH_3$), tuz keki içindeki nitrürlerin hidrolize olması ile oluşur:

$2AlN + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + Al(OH)_3$

$2AlN + 4H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NH_4(OH)$

$Al_5O_6N + H_2O \rightarrow 2Al_2O_3 + Al(OH)_3 + NH_4(OH)$

$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4(OH)$

Amonyak su içinde kolayca çözünebilir ve aynı zamanda pH değerinin 9 ve üstüne çıkmasına neden olur. Amonyak gazının en tipik özelliği çevreye yaydığı kötü kokudur.

Yüksek pH değeri, ince taneli metalik alüminyumun yüzeyinde mevcut alüminyum oksit filminin çözünmesine ve metalik alüminyum taneciklerinin hidrolize olarak, hidrojen gazı oluşturmalarına yol açmaktadır.

$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$ (+ ısı)
Sıcak $H_2 + O_{2(hava)} \rightarrow Al_2O_3$ + yanıcı maddeler → yangın

Benzer şekilde yapıda mevcut $Al_4C_3$'ün su ile reaksiyona girerek aşağıdaki reaksiyon uyarınca metan gazı oluşturabilmektedir:

$Al_4C_3 + 6H_2O \rightarrow 3CH_4 + 2Al_2O_3$

Stoklama sahasının iç yüzeylerindeki sıcaklığın ve basıncın artışı sonucu, alüminyum karbür, alüminyum siyanata dönüşebilmektedir.

$Al_4C + 6N_2 + 9C \rightarrow 4Al(CN)_3$ ve sonuç olarak;

$4Al(CN)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al_2O_3 + 12HCN$ bileşiklerinin oluşumu mümkündür.

Alüminyum karbür ve alüminyum nitrür dışında, alüminyum fosfat ve alüminyum sülfat da su ya da havanın nemi ile reaksiyona girebilir:

$AlP + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 2PH_3$

$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$

Sonuç olarak, tuz keklerinin açık alana şarjı sonucu $F^-$, $Cl^-$, $NH^{4-}$, $CN^-$ iyonları ve yüksek pH nedeni ile yer altı suları, $CH_4$, $H_2$, $H_2S$ ve $NH_3$ nedeni ile ise ortam havası kirletilmektedir.

*İster alüminyum tesislerinin ergitme, tutma ya da alaşımlama süreçlerinden çıkan curuflar, ister curuf işleme tesislerinden çıkan atıklar, eğer doğrudan yani işlem görmeden depolanırsa, yukarıda sıralanan tepkimeler oluşacak, yer altı suları ve toprak kirlenecek ve geri dönüşü olmayan doğal tahribatlar ortaya çıkacaktır. Bu nedenle bu curuf atıklarının rafinasyonu yani tuzsuzlaştırılması ve bu süreçte ekonomik değeri olan ürünlerin üretimi, bugün modern ülkelerde tercih edilen, uygulanan ve devlet tarafından desteklenen projelerdir.*

## CURUF DEĞERLENDİRME

Birincil ve ikincil alüminyum tesisleri ile dökümhanelerde, ergitme, tutma, alaşımlama ve metal transferi sırasında oluşan, içerdiği metalik alüminyum miktarından ötürü cüruf (beyaz ve zengin curuf) bir atık değil, yarı-üründür. Yani ekonomik bir değere sahiptir. Aynı zamanda işlenmeden ve rafine edilmeden doğaya atıldığında, yukarıda sıraladığımız çevresel sorunların yaşanmaması olanaksızdır. *Yani curuf değerlendirme sürecinde çevresel kaygılar ve ekonomik değer yaratma isteği birlikte düşünülmelidir.*

Metalik alüminyum kaybını önlemek amacı ile soğutulan ve mekanik olarak zenginleştirilen cüruf, tercihen devrilebilir döner fırınlarda tuz altında ergitilir. Bu tuzların ana bileşenleri, NaCl ve KCl'dir ve düşük oranlarda Na3AlF6 ve CaF2 içermektedir Bu bileşenlerin oranları, ergime sıcaklığı, metalik alüminyumdan daha düşük olacak şekilde, farklı oranlarda ayarlanır. Tuz karışımı, cüruftan daha önce ergitilir ve içine katı, zenginleştirilmiş cüruf şarj edilir. Döner fırın ergitmesinde tuzun üç önemli işlevi vardır:

- Curuf içine hapsolmuş küçük metalik alüminyum taneciklerini yüzey gerilimlerini düşürerek, fırının dönme hareketi sayesinde aglomere olmasını sağlamak,
- Isı iletimine katkıda bulunarak, aşırı oksidasyonu önlemek,
- Metalik alüminyumun cüruftan ayrılmasını sağlamakdır.

Tuz karışımı kullanılan döner fırın teknolojisine bağlı olarak, şarjın % 8-20'si arasında değişir.

***Ancak hangi teknoloji kullanılırsa kullanılsın, curuf içindeki metalik alüminyumun tamamını kazanmak teknik olarak mümkün değildir ve her zaman siyah curuf ya da tuz keki % 8-15 arasında metalik alüminyum içerir.***

Curuf ergitme işlemi sonrası, üretilen siyah curuf ya da tuz keki ise, yine ekonomik olarak bir değer taşıyan ve doğaya olduğu gibi bırakıldığında ciddi çevresel tehlikeler yaratan bir ikincil curuf olarak tanımlanabilir.

*Tuz keki içinde sodyumun büyük bölümü NaCl (halinde) ve potasyumun büyük bölümü ise KCl (syloite) formundadır ve her iki tuz da suda çözünebilmektedir.*

Bu ikincil curuf, çeşitli mekanik ve hidro-metalurjik işlemler sonucunda;

- Demir-çelik sektörü için sentetik curuf yapıcı,
- Kimya endüstrisi için çeşitli reaksiyon aktivatör/katalizör üretimi,
- İkincil alümina üretimi,
- İçme suyu rafinasyonu için şap üretimi ve
- Çimento üretimi için çeşitli katkı maddeleri üretiminde kullanılır.

## İKİNCİL KALSİYUM ALÜMİNAT CURUF YAPICI ÜRETİMİ

Alüminyum siyah curuf ve tuz keklerinin işlenmesi ihtiyacını doğuran 3 temel etmen vardır :

- Tehlikeli atık olarak tanımlanan curufun temizlenmesi, tehlikesizleştirilmesi,
- Curufun içerdiği ve çevresel sorunların ana kaynağı olan tuz ve tuz atıklarının curuftan ayırlarak, ergitme proseslerinde yeniden kullanılması,
- Curuf işleme ve temizleme sonrasında elde edilen alüminyum oksitçe zengin ve ekonomik değeri olan yapının değerlendirilmesi.

*Hem curuf ve tuz keklerinin yarattığı çevresel sorunların üstesinden gelmek hem de ikincil curuf atıklarından ekonomik olarak değer yaratabilmenin teknik çözümlerinden birisi de ikincil alümina üretimidir. Merker, Bruch ve Buntenbach yaptığı çalışmada, ergitme fırınına bağlı olarak, üretilen alüminyum içindeki empüriteler incelenmiş ve görülmüştür ki, Reverber fırınlarda ergitilen alüminyum içindeki başlıca empüriteler organik esaslı iken, geleneksel döner fırınlarda hem organik hem oksit esaslı empüritelere, devrilebilir döner fırınlarda ise başlıca oksit esaslı empüritelere rastlanmaktadır (5). Bu bulgu, soğutulmuş ve zenginleştirilmiş cürufun, devrilebilir döner fırınlarda tuz altında ergitilmesi ile metalik alüminyum kazanılırken, oluşan tuz kekinin büyük oranda oksit esaslı olduğunu ve ikincil alümina üretimine olanaklı olduğunu göstermiştir.*

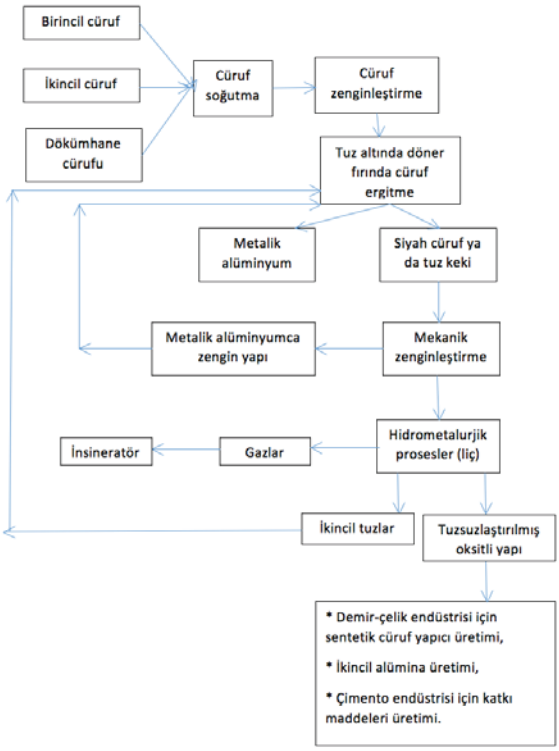
Günümüzde gittikçe artan "temiz ve kaliteli çelik" ihtiyacı, özellikle elektrik ark ocaklı tesislerde, daha etkin rafinasyon yöntemlerinin zorunlu kılmaktadır.

Bu amaçla kullanılan geleneksel kalsiyum alüminat curuf yapıcılar, boksit cevherlerinde elde edilen birincil alümina ile kireçtaşının, ergime ile birleştirilmesi sayesinde üretilir. Geleneksel sentetik curüf yapıcılar, pota metalürjisinde sıvı çeliğin içerdiği kükürdün giderilmesi ile curufun kontrolü ve örtü flaksı olarak, sıvı çeliğin gaz kapmasını engellemek amacı ile kullanılır.

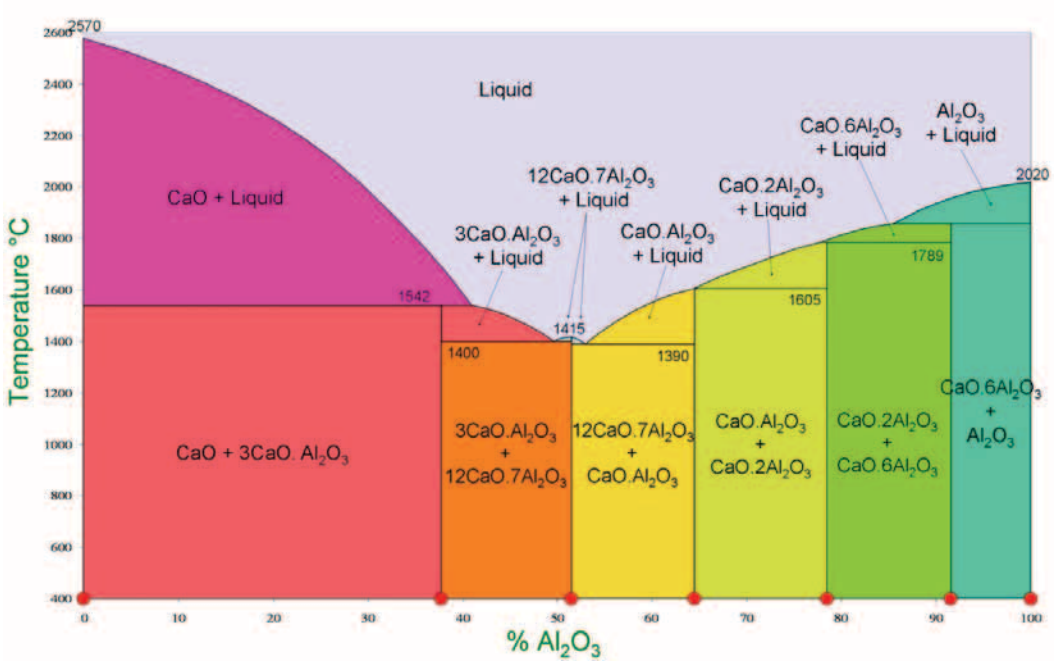
**Şekil 6:** Devrilebilir döner fırından cüruf alma

Bu curuf yapıcılar da $Al_2O_3$ içeriği % 40-70 arasındadır ve kalan kireçtaşından gelen CaO 'dir. Sentetik cüruf yapıcı üretimi için gerekli olan alümina boksit cevherlerinden ya da uygun alüminyum cüruflardan elde edilebilir. Ancak boksit cevherlerinden birincil alümina üretimi karmaşık ve maliyetli bir prosesdir.

Alümina terimi susuz alüminyumoksit ($Al_2O_3$) için kullanılan bir terimdir. Birincil alümina üretiminde kullanılan yöntem olan Bayer Prosesi, çok uzun zamandır kullanılmasına karşın, yerine değişik bir teknoloji konulamamıştır ve bu proses gelişerek egemenliğini sürdürmektedir




**Şekil 7:** Cüruf değerlendirme




**Şekil 8:** CaO-$Al_2O_3$ ikili denge diyagramı

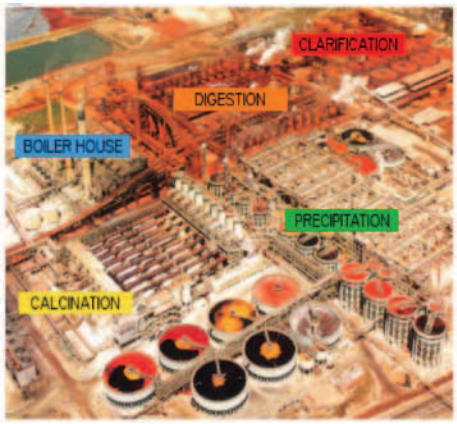
Bayer Prosesi üç aşamalı prosesdir:

- **Çözümlendirme,**
  Boksit içindeki aluminyumoksit, diğer yabancı maddelerden ayırabilmek için önce kostik soda çözeltisi ile muamale edilir. Bu sırada çözelti içinde çözünemeyen maddeler filtrasyon ile dışarı atılır.

- **Çöktürme,**
  Çözelti içinden alüminyum hidroksit çöktürülür, yıkanır ve kurutulur, bu sırada ayrılan kostik çözeltisi, yeniden kullanılmak üzere sisteme geri beslenir.

- **Kalsinasyon,**
  Alüminyum hidroksit çözeltisi kalsine edilerek, ince taneli ve beyaz renkli alüminyum oksit elde edilir ve alüminyum hammaddesi olarak, birincil alüminyum fabrikalarına gönderilir.

Çöktürme aşamasında, cevher içindeki alümina, sodyum alüminat şeklinde çözülür. Boksit içerisindeki silisyum reaksiyona girer ve çözeltiden sodyum alüminyum silikat olarak çöker. Demir ve titanyum oksit ve diğer safsızlıklar kimyasal olarak etkilenmezler ve katı olarak, çözeltiden çökerek ayrılırlar.




**Şekil 9:** Alümina rafinerisi

Kırmızı çamur olarak bilinen bu atık madde sodyum alüminat çözeltisinden ayrılır, kostik sodanın geri kazanılması için yıkanır ve sonra depolama alanına pompalanır. Kırmızı çamur, Fe, Al, Ti, Si, Na ve Ca oksitleri ile birlikte yüksek oranda NaOH içerir. Bu nedenle yüksek alkalineteye sahiptir (pH 12.2 'den büyük).

Daha önce de belirtildiği üzere, birincil alümina üretimi hem karmaşık hem de maliyetli bir prosesdir.

**Tablo 1:** Kullanım alanlarına göre boksitlerin komposizyonu

| İçerik (% ) | Metalurjik | Kimyasal | Çimento | Refrakter | Aşındırıcı |
|---|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | 50-55 | min.55 | 45-55 | 84,5 | 80-85 |
| $SiO_2$ | 15 | 5-18 | max 6 | 7,5 | 4-8 |
| $Fe_2O_3$ | 5-30 | max 2 | 20-30 | 2,5 | 2-5 |
| $TiO_2$ | 0-6 | 3 | 3 | 4 | 2-5 |

Boksit cevherlerinin kalsinasyonu ile alümina içeriği % 60-90 arasında çıkartılabilmektedir. Geri kalan bileşenler, çelik rafinasyonunda istenmeyen yapılardır.

Ancak metalürjik kalite alümina üretimi için Uluslararası Alüminyum Enstitüsü (IAI) verilerine göre ton alümina başına 2013 yılında 13 125 MJ enerji harcanmıştır. Hem boksit kaynaklarının verimli kullanımı, hem Bayer Prosesi sırasında harcanan enerji ve bu enerjinin üretimi hem de proses kaynaklı katı, sıvı ve gaz atıkların eliminasyonu ve hem de daha işlevsel sentetik flaks yapıcı üretimi, alüminyum siyah cüruf ya da tuz keklerinin curuf yapıcı hammadde olarak kullanımı ile mümkündür.

Helmhotz Institut'un yaptığı analizlerde, özellikle devrilebilir döner fırınlarda üretilen tuz kekindeki metal dışı safsızlıkların tamamına yakının oksit formunda olduğu, alümina içeriğinin % 60'dan fazla olduğu ve ana mineralojik yapının, kalsine boksite benzer şekilde ά-alümina fazından oluştuğu gösterilmiştir (5).

Tuz kekinden üretilen ikincil alümina ile sentetik curuf yapıcı üretimi mümkündür ve hem daha ekonomik hem de daha çevreci bir uygulamadır. İlave olarak, prosesin doğası gereği curuf yapıcının içerdiği % 8-15 arasındaki metalik alüminyum sayesinde;

- Curuf yapıcı aynı zamanda oksijen giderici işlevi görerek, metalik alüminyuma olan ihtiyacı azaltır,
- Curufu $Al_2O_3$ içeriği açısından zenginleştirerek, kükürt giderme verimini artırır,
- Curufun içerdiği MgO ve kalıntı florürler, ocak astarının korunmasına yardımcı olur.

## İKİNCİL ALÜMİNA ÜRETİMİ

Farklı üretim tesislerinden gelen ve farklı bileşim ve yapıdaki curuflar, mekanik zenginleştirme işlemi sonrasında, döner fırınlarda tuz ergiyiği altında ergitilerek, içerdikleri metalik alüminyumun bir kısmı kazanılır. Elde kalan ikincil cüruf yani tuz keki ise, nisbeten daha homojen bir yapıya sahiptir.
Prosesin esası, yapı içindeki çözünebilir değerli metallerin, uygun çözücüler içinde, çözündürülerek ayrılmasıdır. Liç prosesinin temel parametreleri :

- Çözücü seçimi ve konsantrasyonu,
- Sıcaklık,
- Temas süresi ve
- Çözeltinin karıştırılma hızı olarak sıralanabilir.

Prosesin ana amacı, kek de kalan metalik alüminyumu kazanmak, tuz ve tuzlu bileşikleri kek den temizlemek ve alümina içeriği yüksek bir yapı elde etmektir.

Tuz keki işlenmesine ilişkin bir çok proses olmasına karşın, seçilmiş en yalın proses hakkında aşağıda bilgi verilmiştir.
Bu yöntemde ilk aşama mekanik zenginleştirme yapılarak, metalik alüminyumun ayrılması sağlanır.

Mekanik işlemler için genellikle çekiçli kırıcılar tercih edilir. Kırma sonrası metalik alüminyum, diğer bileşiklerden ayrılır ve sonuçta kabaca 3 fraksiyon elde edilebilir :

- 20 mm'den daha iri metalik alüminyum parçalar,
- 1-20 mm arası boyutta alüminyum parçalar içeren tuz keki karışımı,
- 1 mm'den küçük tuz keki tozu.

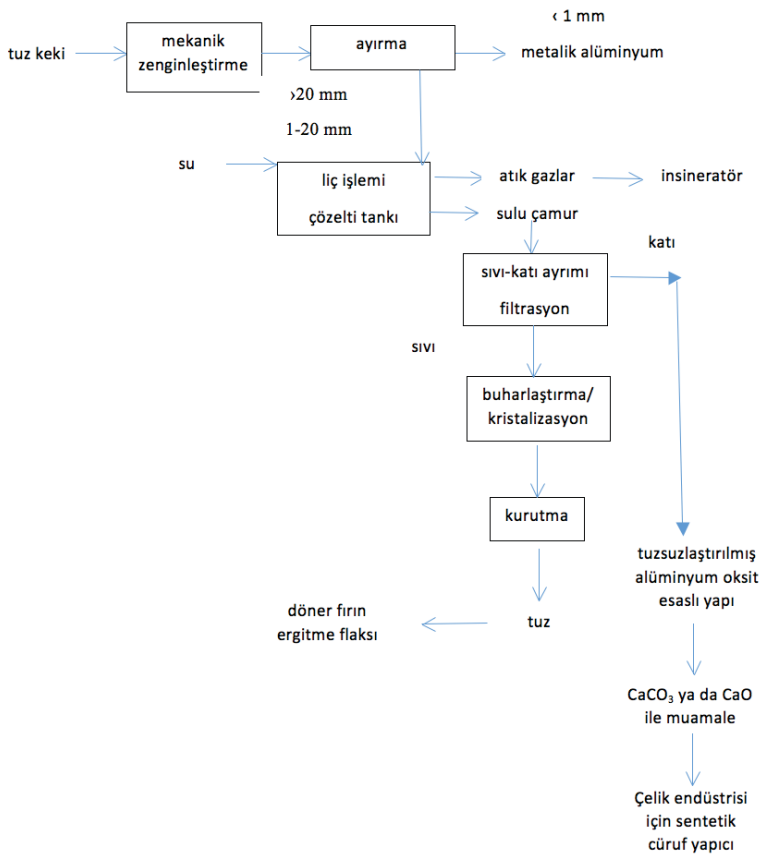
Kırma işlemini izleyen eleme ile, metalik parçalar yeniden ergitilmek üzere, alüminyum ergitme fırınlarına gönderilir. Kalan tuz keki ise, liç işlemi için çözündürme tankına alınır. Liç işleminin 3 temel amacı vardır:

1. 1 mm'nin altındaki kekin içindeki tuzlu bileşiklerin tamamen çözeltiye alınması,
2. Su ile temas sırasında oluşan gazların kontrolü ve toksik gazların toplanması,
3. Çözünmeden kalan alüminanın çözeltiden filtrasyon yolu ile ayrılması ve böylece ürünün klorür içeriğinin % 0,5'in altına düşmesi.

Oluşan gazların etkin şekilde uzaklaştırılması, liç sıcaklığının mümkün olduğunca yüksek olmasına bağlıdır. Aynı zamanda gazların uzaklaştırılması için gerekli olan süre, tuzların çözünmesi için gerekli olan süreden daha uzundur.

Yüksek sıcaklıklarda yapılan liç işlemi, ekzotermik bir reaksiyon olan hidroliz ile birlikte gider ve insineratörden kalan ısının küçük bir bölümü atık gazların uzaklaştırılmasına harcanır. Klorür değerinin istenen değere ulaşması için çözelti kıvamlaştırıcılara (thickener) alınır. Kıvamlaştırma ve sonrasında çöktürme işlemi iki kademede yapılır. Önce kaba çöktürme ile alüminyum oksit açısından zengin olan iri fraksiyonlar ayrılarak, kırıcıya geri beslenir ve ince parçalar içeren çamur ise filtreye gönderilir. Filtre keki kademeli tanklarda ve tersakım prensibine göre su ile yıkanır. İşlem suyu ise sisteme geri beslenir. Buradan elde edilen tuzsuzlaştırılmış, alüminyum oksit içeren konsantre cüruf, kalsiyum alüminat flaksı üretimine hazır hale gelmiştir. Elde edilen ikincil alümina, hem yüksek alümina içeriği hem de metalik alüminyum içeriği nedeni ile kalsiyum alüminat esaslı curuf yapıcı üretiminde kullanılabilir.

Kalan çözeltinin buharlaştırılması sonucu, kristalizasyon ile kazanılan tuz, ergitme flaksı olarak ikinci ürün halinde döner fırınlarda kullanılabilir.




**Şekil 10:** Tuz keki işlenmesi

## SONUÇ

Alüminyum proses süreçlerinde oluşan curuf, içerdiği metalik alüminum nedeni ile atık değil, yarı-üründür. Soğutulmuş curuf zenginleştirilerek, yeniden devrilebilir döner fırınlarda tuz altında ergitildiğinde oluşan tuz kekinin ana bileşenleri;

- Metalik alüminyum,
- İkincil tuz ve
- Metal dışı ürünler olacaktır.

Devrilebilir döner fırınlarda üretilen metal dışı ürünler, yüksek alümina içeriği nedeni ile (% 40-80) ikincil alümina üretimine uygun yapılardır. Devrilebilir döner fırınlarda yanma havası yerine oksijen kullanımı sayesinde, tuz keki içindeki AlN oluşumu sınırlanabilmekte ve $NH_3$ formasyonu azaltılabilmektedir.

Özellikle hidrometalurjik aşamada (liç), enerji ve su kullanımını azaltmak ve zararlı gaz oluşumunu kontrol etmek amacı ile, değişik teknikler geliştirilmiş ve geliştirilmeye devam edilmektedir.

Bu prosesler :
- Yüksek sıcaklıkta liç,
- Tuzların aseton ilavesi ile çöktürülmesi ve
- Elektrodializ prosesleri olarak sıralanabilir.

Elimizde çok sağlıklı veriler olmamakla birlikte, ülkemizde yaklaşık 10.000 tonu tuz keki olmak üzere toplam 50.000 ton alüminyum curufu üretildiği tahmin edilmektedir. Bu curufların modern, devrilebilir döner fırınlarda minimum çevresel zarar ile ergitilerek içindeki alüminyumun geri kazanılması ve kalan metal dışı yapılardan, gelişen çelik sektörüne yararlı sentetik curuf yapıcılar başta olmak üzere, ekonomik değer taşıyan ürünlerin üretilmesi, önümüzde üzerinde ciddi çalışmaların yapılması gerektiği bir alan olarak durmaktadır.

## KAYNAKLAR


1. J.N. Hryn-E.J. Daniels, Recycling Aluminum Salt Cake, Process Engineering Section, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory
2. David J. Roth, The Approach to Zero Waste from Smelter and Secondary Dross Processing, GPS Global Solutions, Materials Science Forum, Vol: 693, pp 24-32
3. Ray D. Peterson, A Historical Perspective on Dross Processing, Aleris International Inc, Materials Science Forum, Vol: 693, pp 13-23
4. Gary Hawkins, The Dross Processing, 5th International Metal Quality Workshop, 18-22 March 2012 Dubai
5. Dr. S. Bundenbach, G. Merker, Dr. K.H. Bruch, About the Reclamation of Aluminium Salt Slag/Salt Cake/Black Dross, Conference Processing and Recycling, 2013, Helmholtz-Insititut Freiberg
6. Graham Taylor, Cristopher McClung, Fluoride Emission Control During the Non-Salt Processing of Aluminium Smelter Dross
7. Liu Qingsheng, Zhong Chunming, Fang Hui, Xue Jilai, High Purity Alumina Powders Extracted from Aluminium Dross by the Calcining-Leaching Process, Light Metals 2012, Edited by Stephan J. Lindsay, TMS 2011
8. B.J. Jodt, E.J. Daniels, P.V. Bonsignore, D.E. Karvelas, Argonne National Laboratory, Seventh International Conference on Solid Waste Management and Secondary Materials, 1991
9. K. Sreenivasarao, F. Patsiogiannis, J.N. Hryn, Concentration and Precipitation of NaCl and KCl from Salt Cake LEach Solutions by Electrodialysis, Argonne National Laboratory, The 126th Annual Meeting of The Minerals and Metals, and Materials Society, Florida, 1997
10. J.N. Hryn, E.J. Daniels, T.B. Gurganus, K.M. Tomaswick, Products from Salt Cake Residue Oxide, Argonne National Laboratory and Alcoa Technical Center, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Alabama, 1995
11. J. Mukhopadhyay, Y.V. Ramana, Upendra Singh, Extraction of Value Added Products from Aluminium Dross Material to Achieve Zero Waste, Light Metals 2005, Edited by Halvor Kvande, TMS 2005
12. Zholnin A.G., Zakharov A.E., Novickhov, S.B., Stroganov A.G., Peculiarities of Aluminium Dross Melting in a Laboratory Tilting Rotary Furnace, Light Metals 2004, Edited by Alton T. Tabereaux, TMS 2004
13. John N. Hryn, The Energy and Environmental Implications of Recovering Salt Flux from Salt Slag Generated by the Aluminium Industry, 2008
14. J.Y.Hwang, X.Huang, Z.Xu, Recovery of Metals from Aluminium Dross and Saltcake, Journal of Mineral&Materials Characterization&Engineering, Vol 5, pp 47-62, 2006
15. O.Manfredi, W.Wuth, I. Bohlinger, Characterizing the Physical and Chemical Properties of Aluminium Dross, JOM November 1997
16. K.E. Lorber, Treatment and Disposal of Residues from Aluminium Dross Recovery, Institute for Sustainable Waste Management and Technology, Montan University Leoben
17. Miskufova A., Petranikova, Kovacs M., Briancin J., Havlik T., Orac D., Leaching of Aluminium Dross in Alkaline Solution, European Metallurgical Conference 2009, Austria
18. Erman Car, Alüminyum Üretim Süreçleri, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Yayımı, 2011