



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNYUM SİYAH DROSSUNDAN HİDROMETALURJİK VE
PİROMETALURJİK YÖNTEMLER İLE Al_2O_3 ESASLI SERAMİKLERİN
ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Umay ÇINARLI
185107002**

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TURAN

MAYIS 2020



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNYUM SİYAH DROSSUNDAN HİDROMETALURJİK VE
PİROMETALURJİK YÖNTEMLER İLE Al_2O_3 ESASLI SERAMİKLERİN
ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Umay ÇINARLI
185107002**

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TURAN

MAYIS 2020

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 185107002 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Umay ÇINARLI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ALÜMİNYUM SİYAH DROSSUNDAN HİDROMETALURJİK VE PİROMETALURJİK YÖNTEMLER İLE Al_2O_3 ESASLI SERAMİKLERİN ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde sunmuş ve oy birliği ile başarılı bulunmuştur.

İmza / Kanaati
(Kabul/Red)

Tez Danışmanı : /.....

Jüri Üyeleri : /.....
..... /.....

Teslim Tarihi : 06 Mayıs 2020
Savunma Tarihi : 14 Mayıs 2020

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenin fazlasını sunan, güler yüzünü ve desteğini esirgemeyen, gerek bilgileriyle gerekse tecrübeleriyle beni gelecekteki mesleki hayatıma da hazırlayan çok değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TURAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca kıymetli bilgileriyle ve desteğiyle yanımda olan sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Mehmet BUĞDAYCI'ya teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, sahip olduğu engin bilgi ve birikimini esirgemeyen Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamda gerekli hammaddenin tedarikinde ve çalışmalarımda bilgisiyle destek olan Mehmet Emin AKİDİL'e teşekkürlerimi sunarım.

Analiz aşamasındaki desteklerinden dolayı Doç. Dr. Hakan MORCALI'ya, Araş. Gör. Kağan BENZEŞİK'e ve Yük. Müh. Fulya KORKUT'a teşekkür ederim. Ayrıca, sinterleme çalışmalarındaki desteklerinden dolayı Dr. Uğur DEMİRLER ve Met. Müh. Mehmet Hüseyin MEHMETZADE'ye teşekkür ederim.

EMR Laboratuvarı'nda, birlikte çalıştığım ve hiçbir zaman yardımlarını eksik etmeyen her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarım Gizem BARAN'a, Tuğçe ERGÜL'e ve bana yol gösteren kıymetli arkadaşım Araş. Gör. Nergiz KANMAZ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni her daim destekleyen, tecrübeleriyle yön veren ve sevgisini her zaman hissettiren canım annem Serap ÇINARLI'ya, kendi mesleği ile yoluma ışık tutan, işimi sevgiyle ve disiplinle yapmayı öğreten, her zaman arkamda durarak sevgisini gösteren canım babam Adem ÇINARLI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2020

Umay ÇINARLI
(Kimya ve Süreç Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
	No
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xxi
ABSTRACT.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. ALÜMİNYUM METALURJİSİ.....	3
2.1 Alüminyumun Özellikleri	3
2.2 Alüminyumun Üretimi.....	4
2.2.1 Birincil Alüminyum Üretiminde Boksit Cevheri	6
2.2.2 Alümina Üretimi	7
2.2.3 Metalik Alüminyum Üretimi.....	9
2.2.4 İkincil Alüminyum Üretimi	10
2.2.5 Alüminyum Alt Akış Prosesleri.....	13
2.3 Alüminyum Fiyatları ve Kullanım Alanları.....	14
2.4 Alüminyum Drossu.....	16
2.4.1 Alüminyum Drossunun Özellikleri.....	16
2.4.2 Alüminyum Drossunun Sınıflandırılması.....	17
2.4.3 Alüminyum Drossunun Oluşum Mekanizması ve Miktarı.....	18

3. ALÜMİNYUM DROSSUNUN DEĞERLENDİRİLMİYE YÖNTEMLERİ	21
3.1 Alüminyum Drossunun Çevresel Etkileri	21
3.2 Alüminyum Drossunun Toplanması	22
3.3 Alüminyum Drossunun Değerlendirilmesi	24
3.3.1 Geleneksel Yöntem	25
3.3.1.1 Pirometalurjik geleneksel yöntem	27
3.3.2 Hidrometalurjik Yöntem	28
4. MATERYAL VE METOD	31
4.1 Materyal	31
4.2 Metod	31
4.2.1 Karakterizasyon Çalışmaları	32
4.2.2 Termokimyasal Modelleme Çalışmaları	32
4.2.3 Kalsinasyon Deneyleri	32
4.2.4 Liç Deneyleri	33
4.2.5 Sinterleme Çalışmaları	34
4.2.6 Teknoekonomik Hesaplamalar.....	35
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	37
5.1 Alüminyum Siyah Drossunun Karakterizasyonu	37
5.2 Termokimyasal Modelleme Çalışma Sonuçları	38
5.3 Kalsinasyon Deneylerinin Sonuçları	40
5.3.1 TGA Analizleri.....	40
5.3.2 Kalsinasyon Deneyleri	40
5.4 Liç Deneylerinin Sonuçları	43

5.4.1 Drossun HCl, H ₂ SO ₄ ve HNO ₃ ile Liç Edilmesi	43
5.4.2 Drossun H ₂ SO ₄ ve HCl ile Liç Edilmesi	48
5.5 Sinterleme Çalışmalarının Sonuçları.....	49
5.6 Teknoekonomik Hesaplama Sonuçları	51
6. GENEL SONUÇLAR	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	63

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
Ağ.	: Ağırlıkça
dk.	: Dakika
HV	: Vickers Sertliği
TCMB	: Türkiye Cumhuriyeti Merkez Bankası
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Işınları Difraksiyon Spektrometresi
XRF	: X-Işınları Flöresans Spektrometresi

ÇİZELGE LİSTESİ	Sayfa No
Çizelge 2.1 Alüminyumun fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2 Birincil ve ikincil alüminyum endüstrilerinin karşılaştırılması.....	12
Çizelge 4.1 Liç çözeltilerinin molarite değerleri.....	33
Çizelge 5.1 Alüminyum siyah drossunun kimyasal analizi.....	37
Çizelge 5.2 Alüminyum siyah drossunun XRF analizi.....	37
Çizelge 5.3 Metalik Al ve AlN'nin standart reaksiyon entalpisi ve serbest enerji değerleri.....	38
Çizelge 5.4 Artan kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak ağ.% ürün miktarları.....	41
Çizelge 5.5 XRD analizinde tespit edilen bileşiklerin miktarları,%.....	46
Çizelge 5.6 10 mL reaktif - 40 mL distile su ile 60 dk. boyunca liç işlemi sonucunda elde edilen ürünlerin kazanım verimleri,%	47
Çizelge 5.7 XRD analizinde tespit edilen bileşik miktarları, ağ.%	49
Çizelge 5.8 Sinterlenen numunelerin sertlik ve yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ile değişimi ve numunelerde sinterleme sonucu oluşan ağırlık kaybı.....	50
Çizelge 5.9 Senaryo 1 için besleme miktarları.....	53
Çizelge 5.10 Senaryo 1 ve 2 için asit fiyatlandırması.....	53
Çizelge 5.11 Senaryo 1 ve 2 için günlük elektrik-su giderleri.....	54
Çizelge 5.12 Senaryo 1 ve 2 için günlük toplam maliyetler.....	54

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 Alüminyumun kimyasal özellikleri.....	3
Şekil 2.2 Alüminyum üretim süreçlerinin basitleştirilmiş iş-akış şeması.....	5
Şekil 2.3 Boksit cevheri ve madenciliği.....	6
Şekil 2.4 Bayer prosesi.....	8
Şekil 2.5 Elektroliz hücresi.....	9
Şekil 2.6 Alümina-kriyolit faz diyagramı.....	10
Şekil 2.7 İkincil alüminyum üretimi iş-akış şeması.....	11
Şekil 2.8 Kokil kalıba döküm.....	13
Şekil 2.9 Alüminyumun kullanım alanları.....	14
Şekil 2.10 Dünya çapında birincil alüminyum üretim miktarları.....	15
Şekil 2.11 Son beş yıla ait dolar bazında ton başına alüminyum fiyatları.....	16
Şekil 2.12 Devrilebilir döner fırından dross alma.....	16
Şekil 2.13 Temel dross çeşitlerinin görünüşleri.....	17
Şekil 2.14 Dross oluşum mekanizması.....	19
Şekil 3.1 (A) Alüminyum drossu ve (B) otomatik dross alma işlemi...	22
Şekil 3.2 Dross küvetinin yapısı.....	22
Şekil 3.3 Dross presinin görünümü.....	23
Şekil 3.4 (A) Küvette ve (B) küvetten alınmış preslenmiş dross.....	24
Şekil 3.5 Drossun fırından çekilme görüntüsü.....	24
Şekil 3.6 Alüminyum ve dross akış şeması.....	25
Şekil 3.7 Geleneksel yöntem.....	26
Şekil 3.8 Geleneksel yöntem ikinci prosesin iş-akış şeması.....	27
Şekil 3.9 Külçe alüminyumlar.....	27
Şekil 3.10 Hidrometalurjik yöntemin basamaklar.....	28
Şekil 3.11 Tuzlu çözeltilerin tankta kristalizasyonu.....	29

Şekil 4.1 Deneysel çalışmalardan fotoğraflar; (A) kalsinasyon, (B) liç.....	31
Şekil 4.2 Yapılan deneysel çalışmaların iş akış şeması.....	32
Şekil 4.3 Sinterleme çalışmalarından fotoğraflar; (A) şekillendirme, (B) sinterleme fırını ve (C) şekillendirilmiş seramik numunesi.....	35
Şekil 5.1 Alüminyum siyah drossunun XRD paterni.....	38
Şekil 5.2 1125 °C'ye kadar artan sıcaklıklar için modellenen Al-O-N Tpp diyagramı.....	39
Şekil 5.3 Alüminyum siyah drossunun N ₂ ve kuru hava ortamında TGA analizi.....	40
Şekil 5.4 Artan kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak ağırlık % ürün miktarları.....	41
Şekil 5.5 Alüminyum siyah drossunun artan sıcaklıkla renk değişimleri.....	42
Şekil 5.6 Kalsine edilmiş alüminyum siyah drossunun XRD paterni...	42
Şekil 5.7 Orijinal drossta artan reaktif miktarına bağlı olarak ağırlık % ürün miktarları.....	43
Şekil 5.8 Kalsine drossta artan reaktif miktarına bağlı olarak ağırlık % ürün miktarları.....	44
Şekil 5.9 HCl ile liç edilmiş alüminyum siyah drosslarının XRD paternleri.....	44
Şekil 5.10 H ₂ SO ₄ ile liç edilmiş alüminyum siyah drosslarının XRD paternleri.....	45
Şekil 5.11 HNO ₃ ile liç edilmiş alüminyum siyah drosslarının XRD paternleri.....	45
Şekil 5.12 Orijinal ve kalsine numunelerin liç sonrası görüntüleri.....	47
Şekil 5.13 Sülfürik asit ve hidroklorik asit ile uygulanan liç deneylerinde kalan ürün miktarları.....	48
Şekil 5.14 Sülfürik asit ve hidroklorik asit ile liç edilmiş ürünlerin XRD paternleri.....	49

Şekil 5.15 Sinterlenen numunelerin sertlik ve yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ile değişimi.....	50
Şekil 5.16 Artan sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin makroyapı görüntüleri.....	51
Şekil 5.17 (A) 1450 °C ve (B) 1550 °C’de sinterlenmiş numunelerin optik mikroskop ile alınmış mikroyapı görüntüleri (40x)....	51
Şekil 5.18 Senayo 1 için genel akış şeması.....	52
Şekil 5.19 Senayo 2 için genel akış şeması.....	52

ALÜMİNYUM SİYAH DROSSUNDAN HİDROMETALURJİK VE PİROMETALURJİK YÖNTEMLER İLE Al₂O₃ ESASLI SERAMİKLERİN ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Alüminyum drossu (curuf), ergitme, ergimiş metalin transferi ve rafinasyonu süreçlerinde alüminyumun oksijene olan yüksek ilgisinden dolayı oluşmaktadır. Dross, metalik ya da metalik olmayan bileşenler içermektedir ve siyah/beyaz olarak sınıflandırılmaktadır. Beyaz dross, yüksek metalik alüminyum içeriğine sahipken siyah dross düşük metalik alüminyum içeriğine sahiptir. Bu çalışmada, pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemlerle siyah drossun değerlendirilmesi için optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında, halojenür esaslı safsızlıkları buharlaştırma yoluyla gidermek ve metalik alüminyum içeriğini Al₂O₃'e dönüştürmek için siyah dross beş farklı sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Çalışmaların ikinci aşamasında, orijinal ve kalsine dross, mümkün olduğunca saf alümina esaslı seramik elde edebilmek için farklı reaktiflerle liç edilmiştir. Liç deneylerindeki amaç, empüritelerin çözeltilmeye alınarak liç deneylerinde kullanılan asitlerin içerisinde çözünürlüğü bulunmayan alüminanın filtre kekinde kalıp saflaştırılmasıdır. 1100 °C'de 60 dk. boyunca kalsine edilmiş drossun 10 mL H₂SO₄ ve 40 mL distile sudan oluşan çözelti içerisinde liç edilmesi ile gerçekleştirilmiş çalışmadan elde edilen alümina esaslı seramik tozları, 600 MPa tek eksenli basınç altında preslenmiş ve refrakter malzeme olarak kullanılabilirliğin görmek için argon atmosferi altında 1550 °C'ye kadar artan sıcaklıklarda 60 dk. süre ile sinterlenmiştir. Hammaddeleri, üretilen seramik tozlarını ve sinterlenmiş seramikleri karakterize etmek için XRD, XRF, kimyasal analiz, TGA, Vickers sertlik ölçümü ve Archimedes yoğunluk ölçümü teknikleri kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum siyah drossu; atık değerlendirme; hidrometalurji; pirometalurji.

INVESTIGATION OF Al_2O_3 -BASED CERAMIC PRODUCTION FROM ALUMINIUM BLACK DROSS THROUGH HYDROMETALLURGICAL AND PYROMETALLURGICAL OPERATIONS

ABSTRACT

Aluminium dross arises due to the high interest of aluminium to oxygen during melting, molten metal transfer and refining processes. The dross consists of metallic or non-metallic components depending on the charge. It can be classified as black and white. White dross has high metallic aluminium content whilst the black dross has low metallic aluminium content. In this study, it was aimed to determine the optimum conditions for the evaluation of black dross with pyrometallurgical and hydrometallurgical processes such as calcination and leaching. In the first stage of the experimental studies, the black dross was calcined at five different temperatures to remove halide-based impurities by evaporation and to convert the metallic aluminium content to Al_2O_3 . In the second stage, original and calcined black dross samples were leached with different reagents to obtain an alumina-based ceramic as pure as possible. The purpose of leaching experiments is to extract the impurities out and to purify the alumina-based ceramics in calcination products as filter cake because the alumina does not have solubility in the acids which are used in leaching experiments. Calcined black dross, which was calcined at 1100 °C for 60 minutes, was leached in a solution of 10 mL H_2SO_4 and 40 mL distilled water. Obtained alumina-based ceramic powders were pressed under 600 MPa uniaxial pressure and were sintered under argon atmosphere for 60 minutes at increasing temperatures up to 1550 °C to see the use of the produced powder as refractory material. XRD, XRF, chemical analysis, TGA, Vickers hardness measurement and Archimedes density techniques were used to characterize raw materials, ceramic powders and sintered ceramics.

Keywords: Aluminium black dross; waste valorization; hydrometallurgy; pyrometallurgy.

1. GİRİŞ

Birincil veya ikincil alüminyum tesislerinde ergitme ve rafinasyon işlemleri esnasında oluşan atıklar dross (curuf) olarak isimlendirilmektedir. Drosslar her ne kadar atık olarak sınıflandırılrsa da yüksek metalik alüminyum içerikleri nedeni ile dross işleyen ikincil tesisler için önemli bir hammaddedir [1].

Dross, birincil ya da ikincil ergitme, ergimiş metal transferi ve rafinasyon süreçlerinde alüminyumun oksijene olan yüksek ilgisinden dolayı, yani oksidasyon sonucu oluşur [2]. Şarja bağlı olarak metalik veya metalik olmayan bileşenler içeren kısmen amorf (düzensiz) yapıdadır. Ayrıca, metal, çeşitli tuzlar, oksitler ve diğer metalik olmayan bileşenlerden oluşur [3].

Temel olarak, alüminyum drossu metalik alüminyum içeriğine göre siyah ve beyaz olarak sınıflandırılmaktadır. Beyaz dross daha fazla metalik alüminyum (~ağ.%45'e kadar) içerirken siyah dross daha düşük miktarlarda metalik alüminyum (~ağ.%25'e kadar) içermektedir [4]. Beyaz dross, alüminyumun ergitilmesi esnasında düşük oranda flaks kullanımı (ağ. şarjın %1,5-3'ü kadar) ile ortaya çıkarken siyah dross, daha yüksek oranda flaks kullanılan (%5-10) alüminyum ergitme operasyonlarında ortaya çıkmaktadır. Ayrıca alüminyumun ergitilmesinde ortaya çıkan zengin dross (skim, ağ.%50-90 Al içerir) ve döner fırın drossu (tuz keki, ağ.%15'e kadar Al içerir) olarak isimlendirilen drosslar da bulunmaktadır [4]. 2019 yılı Dünya toplam alüminyum üretimi yaklaşık 63 milyon tondur ve son 14 yılda alüminyum üretimindeki ortalama artış hızı %5'in üzerindedir [5,6].

Atık malzemeler hava, toprak ve su kirliliğine neden olmaktadır [7,8]. Alüminyum drossu suyla temas ettiğinde NH_3 , CH_4 , PH_3 , H_2S , H_2 vb. gibi zararlı gazlar yaymaktadır [9]. Bu açıdan atık alüminyum drossunun geri dönüşümü büyük önem taşımaktadır [2].

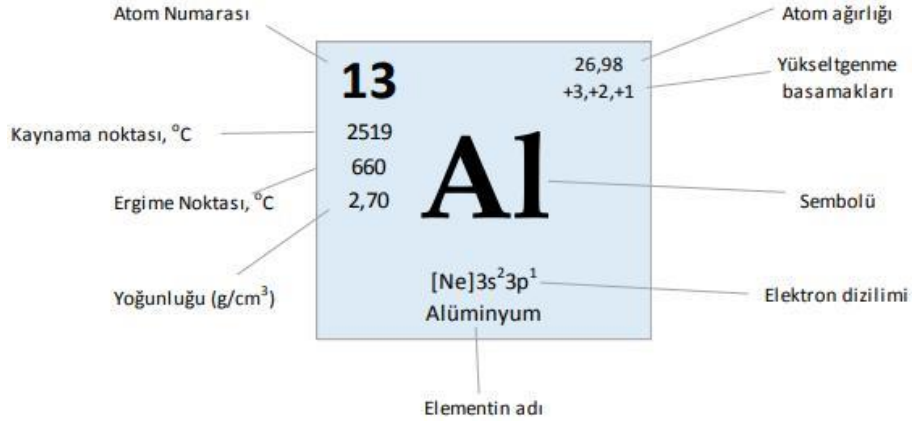
Atık olarak nitelendirilen alüminyum siyah drossu yeniden değerlendirildiğinde kendisine endüstride hammadde olarak yer bulabilecek bir ekonomik değere sahiptir. Aynı zamanda işlenmeden ve rafine edilmeden doğaya atıldığında çevresel sorunlara da sebep olmaktadır [1].

Güncel olarak dross geri kazanımı ağırlıklı olarak yüksek alüminyum içeriğinden dolayı beyaz drossa uygulanmaktadır. Bu yöntemde önce beyaz dross öğütülmekte, daha sonra eleme ve/veya pnömatik ayırma yolu ile alüminyum ve metalik olmayan bileşenler birbirinden ayrılmaktadır. Elde edilen alüminyum tozları ergitilip ağırlıkça yaklaşık %95 Al içeriğine sahip külçeler elde edilmektedir. Alüminyum tozlarının haricindeki diğer fraksiyon ise yüksek oranda alümina içeren tuz kekidir [9]. Hidrometalurji alanındaki yeni gelişmelerin ışığında, siyah drossun çeşitli asidik ve alkali ortamlarda çözünürülmesi ve filtre kekinde oksitli seramiklerin eldesine dair yöntemler de literatürde bulunmaktadır. Hidrometalurjik işlemlerde liç çözeltilerinden kristalizasyon yolu ile alüminyum ergitme işlemlerine uygun flaksların elde edilmesi de mümkündür [8 - 10].

2. ALÜMİNYUM METALURJİSİ

2.1 Alüminyumun Özellikleri

Alüminyum, yeryüzünde oksijen ve silisyumdan sonra en fazla bulunan (yaklaşık ağırlık %8) üçüncü elementtir. Doğada oksit ve silikat bileşikleri halinde bulunmaktadır. Yer kabuğunda, en fazla bulunan elementlerden biri olduğu halde endüstriyel boyuttaki üretimi 1886 yılında ergimiş tuz elektrolizi metodunun kullanılmasıyla gerçekleşmiştir. Alüminyum, periyodik tablonun üçüncü grubunda bulunur ayrıca proton ve elektron ile çekirdekte yerleşik 14 nötrondan oluşur (Şekil 2.1). Kristallografik yapısı kübik yüzey merkezlidir ve gümüşü renkli bir metaldir. 2,7 g/cm³'lük yoğunluğu ile magnezyumdan sonra en hafif ikinci yapısal metaldir [11-13].



Şekil 2.1 Alüminyumun kimyasal özellikleri [11].

Hafif olması, yeterli mekanik mukavemeti, korozyon direnci, kolay şekil verilebilirliği, ısı ve elektrik iletkenliği gibi özellikleri alüminyumu otomotiv, ambalaj, inşaat, savunma sanayi ve boya gibi birçok alanda kullanılabilir yapmaktadır [11].

İletkenlik özelliği incelendiğinde alüminyumun elektrik ve ısıyı iyi iletmektedir. İletkenliğinin yüksek olmasından dolayı ısıtma ve soğutma uygulamalarında kullanılmaktadır. Işığı ve ısıyı yansıtılabilmektedir. Termokimyasal özellikleri incelendiğinde her ne kadar oksijen ile reaksiyona girme eğilimi çok yüksek olarak görünse de pasifleşebilen bir metal olması korozyon direncini arttırmaktadır. Alüminyum alaşımlarının çekme mukavemeti 700 MPa'a kadar yükseltilebilmektedir (7068 standardı ve çökeltme sertleştirilmesi yapılmış alüminyum alaşımları). Dövme yolu ile şekillendirilebilir. Ayrıca hurdaya ayrıldıktan sonra, geri dönüştürülüp tekrar

tekrar defalarca kullanılabilir [14]. Alümiyum ve alaşımları, tüm bu özellikleri nedeni ile yaygın kullanım alanına sahiptir.

Çizelge 2.1: Alümiyumun fiziksel özellikleri [14].

Yoğunluk	2,698 g/cm ³ (25 °C'de)
Sıvı haldeki yoğunluk	2,375 g/cm ³ (660,32 °C'de)
Ergime noktası	933,47 K (660,32 °C)
Kaynama noktası	2792 K (2518,85 °C)
Ergime ısısı	10,71 kJ/mol
Buharlaştırma ısısı	294 kJ/mol
Isı kapasitesi	24,2 J/(mol.K)
Elektrik direnci	26,5 nΩ.m (25 °C'de)
Isıl direnci	237 W/(m.K)
Isıl genişleme	23,1 μm/(m.K) (25 °C'de)
Ses hızı	5000 m/s (20 °C'de)
Akışkanlık	0,01378 Poise (662 °C'de)

2.2 Alümiyumun Üretimi

Ergimiş tuz elektrolizi yönteminin kullanılmasıyla endüstriyel alümiyum üretimi ilk kez 1886 yılında gerçekleşmiştir. Alümiyum, ilk olarak elektrik kabloları ve ev dekorasyon ürünlerinde kullanılmıştır. 1939-1945 yıllarında savaş ortamından dolayı uçak sanayinde, 1960'lı yıllarda alümiyum sac ve levhalar olarak inşaat sanayinde, 1970 ve 1980'li yıllarda ABD'de kutulama piyasasındaki büyük taleple bu alanda alümiyum kullanılmıştır. Petrol krizlerinden sonra, daha hafif otomobillerin üretimine talepler artmış ve bundan dolayı otomotiv sektöründe bakır, çelik ve dökme demirin yerini uygun yerlerde alümiyum almaya başlamıştır [11].

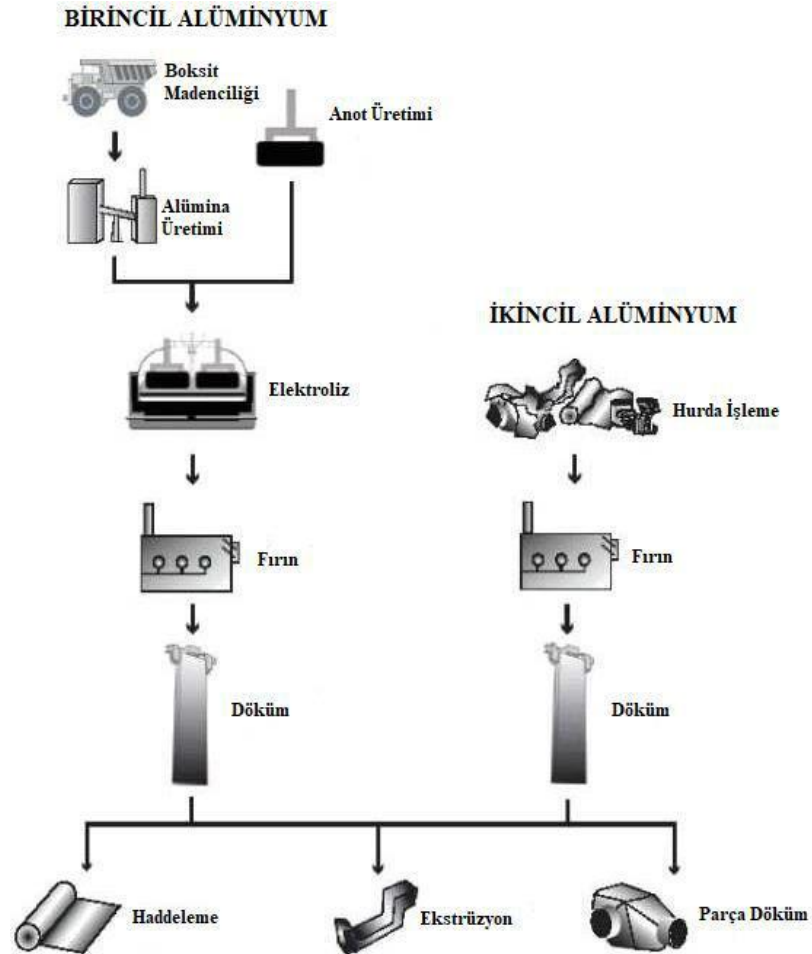
Boksit cevherlerinden, Bayer prosesiyle metalurjik kalite alümina (Al₂O₃) elde edilmektedir (Şekil 2.2). Bu işlemin ardından Al₂O₃'ten ergimiş tuz elektrolizi ile

metal saflığı %99,0-%99,8 arasında olan işlenmemiş ham alüminyum elde edilmektedir [15].

Birincil alüminyum üretimi üç adımdan oluşmaktadır:

1. Boksit madenciliği,
2. Bayer Prosesi ile boksit cevherinden alümina üretimi,
3. Hall-Herault Prosesi (ergimis tuz elektrolizi) ile alüminadan metalik alüminyum üretimi. [16].

Kullanım ömrü dolmuş malzemeler (eski hurda) ve çeşitli alüminyum işleme proseslerinde ortaya çıkan proses hurdaları ikincil üretim tesislerinde işlenmektedir [15]. Hurda toplama, hurda ayırma (hazırlama ve ön-işlemler), ergitme, alaşımlandırma, metal rafinasyonu, döküm ve dross temizleme-dross değerlendirme aşamaları olmak üzere ikincil alüminyum üretimi yedi adımdan oluşmaktadır [15].



Şekil 2.2 Alüminyum üretim süreçlerinin basitleştirilmiş iş-akış şeması [12].

2.2.1 Birincil Alüminyum Üretiminde Boksit Cevheri

Dünyadaki alüminyum metal üretiminin % 90'ı boksit cevherlerinden yapılmaktadır. Boksit, Fransa'da Marsilya yakınındaki Les Baux adlı küçük bir kasabada 1821 yılında keşfedilmiştir [17]. Alüminyum oksit ve hidroksitlerin bir karışımıdır. İçeriğindeki demir miktarına bağlı olarak sarı, kahverengi ve kırmızı renkte olabileceği gibi kirli-beyazdan griye renk aralıklarında da olabilir (Şekil 2.3) [18]. Boksit minerallerinin alümina içeriği %30-60 arasında değişir [19].

Dünyada 55-75 milyar ton boksit kaynağının olduğu tahmin edilmektedir. Bunun 30 milyar tonu işletilebilirdir. Gine dünyanın en zengin boksit rezervine sahiptir (7,4 milyar ton) ardından 6 milyar ton rezerv ile Avustralya gelmektedir. Bu ülkelerin ardından Güney Amerika ve onun ardından 2,2 milyar ton ile Çin gelmektedir. Ancak Çin boksit kaynaklarının çoğu diasporittir. Türkiye'de 422 milyon ton boksit rezervi bulunur ve bunların çoğu Toros kuşağı içinde yer alır. Seydişehir (Konya) ve Akseki (Antalya) yörelerinde işletilebilir rezerv yaklaşık 31 milyon tondur. Dünya üzerinde boksit madenciliği büyük ölçüde açık saha madenciliği yolu ile yapılmaktadır ve son derece emek yoğun bir sektördür [11,19].



a) Boksit cevheri



b) Boksit madenciliği

Şekil 2.3 Boksit cevheri ve madenciliği [18].

Boksit mineralleri, tropikal ve subtropikal bölgelerde lateritleşme sonucu meydana gelir. Mineralojik içeriklerine göre üçe, oluşum şekillerine göre ise ikiye ayrılır [11];

Minerolojik Yapılarına Göre Boksitler

Gibsitik Boksitler (Trihidratik) $(Al_2O_3 \cdot H_2O)[Al(OH)_3]$: Püskürük kayalardaki feldispat ve korundun düşük sıcaklıklarda dekompozisyonu ile meydana gelir.

Böhmitik Boksitler (Monohidratik) $(Al_2O_3 \cdot H_2O)[AlO(OH)]$: Gibsitin dehidratasyonu sırasında bir ara ürün olarak oluşur.

Diyasporitik Boksitler (Monohidratik) ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)[$AlO(OH)$]: Yüksek sıcaklıklarda oluşur.

Oluşum Tarzlarına Göre Boksitler

Silikat Boksitler: Alüminyumca zengin silikat kayaçlarının aşınması ve yıkanması sonucu meydana gelirler. Bunun için en uygun ortamlar; yağışlı ve ılık, tropikal iklimler, geçirgenliği ve tektonik stabilitesi olan kayaçlardır.

Karstik Boksitler: Kireçtaşı ve dolomitlerin karstik boşluklarında meydana gelirler. Alüminyumca başka ortamlarda çözmüş olan asidik karakterli yüzey suları, kireçtaşları içinde nötrleşerek alüminyumca zenginleşmesine sebep olurlar [18].

Gibsitik, böhmitik ve kısmen diasporik cevherler bugün ticari olarak metalik alüminyum üretiminde kullanılabilen cevherlerdir [19].

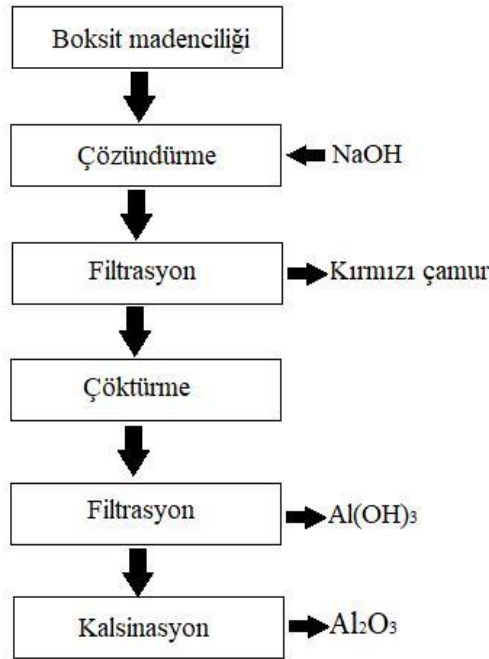
2.2.2 Alümina Üretimi

Susuz alüminyum oksit (Al_2O_3) için alümina terimi kullanılmaktadır. Alümina üretiminde kullanılan yöntem olan Bayer Prosesi, 1887'de Avusturyalı kimyager Karl Josef Bayer tarafından bulunmuştur ve o zamandan beri dünya çapında kullanılmaktadır. Her bir boksit yatağı diğerlerinden farklılık gösterir dolayısıyla alümina tesisleri kullanılacak boksit türüne göre özel olarak tasarlanmaktadır ve genellikle fabrikaların boksit madenlerine yakın kurulması tercih edilmektedir. Bayer prosesinde kullanılan cevherler "metalurjik kalite boksit" olarak isimlendirilmektedir. Metalurjik kaliteyi belirleyen en önemli faktör ise cevherdeki kazanılabilir alümina miktarıyla reaktif silis (SiO_2) içeriği arasındaki kütle oranıdır. Silis modülünün optimum bir değerde tutulması ile proses ekonomik olarak işleyebilmektedir. Optimum modülün alt sınır ortalamasının 7-8 civarında olduğu kabul edilmektedir ayrıca iyi kalite boksitlerin silis modül değeri 10'un üzerindedir. [1,20,21].

Bayer prosesi temel olarak üç adımdan oluşmaktadır (Şekil 2.4):

İlk adım çözündürmedir. Bu adımda, kostik soda çözeltisi ($NaOH$) ile boksit içindeki alümina çözeltiye alınır ve gang minerallerinden ayrılır. Gibsitik mineraller 135-150 °C aralığında kostik çözeltide iyi çözünme gösterirken, böhmitik mineraller 205-245 °C aralığında ve diasporik mineraller ise 250 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çözünmektedir. Düşük sıcaklıkta çözünebilmeleri nedeniyle gibsitik mineraller Bayer

prosesi için daha uygun görülmektedir. İkinci adımda yani çöktürme işleminde ise, çözeltinin içerisinde alüminyum hidroksit kristalizasyon yolu ile çöktürülür. Ardından yıkama ve kurutma işlemleri uygulanır. Bu işlemde ayrılan NaOH çözeltisi, yeniden kullanılmak için sisteme geri beslenir. Boksit cevheri içerisindeki alümina sodyum alüminat bileşiği halinde ilk adımda çözülür ve çöktürme aşamasında boksit cevheri içerisindeki silisyum reaksiyona girer. Katı faz çöktürme ve yıkama işlemlerinden sonra kırmızı çamur adı verilen atık depolama alanına pompalanır. Geriye kalan berrak sodyum alüminat çözeltisi dekompozörlerde hidroliz edilerek alüminyum hidroksit $[Al(OH)_3]$ kristalleri halinde çöktürülür. Son adım kalsinasyon işlemidir. Alüminyum hidroksit çözeltisi döner fırında 1010-1260 °C’de kalsine edilir ve ince taneli, beyaz renkli alümina elde edilir (**Denk.1**). Bu aşamadan sonra üretilen alümina, alüminyum hammaddesi olarak alüminyum ergimiş tuz elektrolizi tesislerine gönderilir [1, 22].

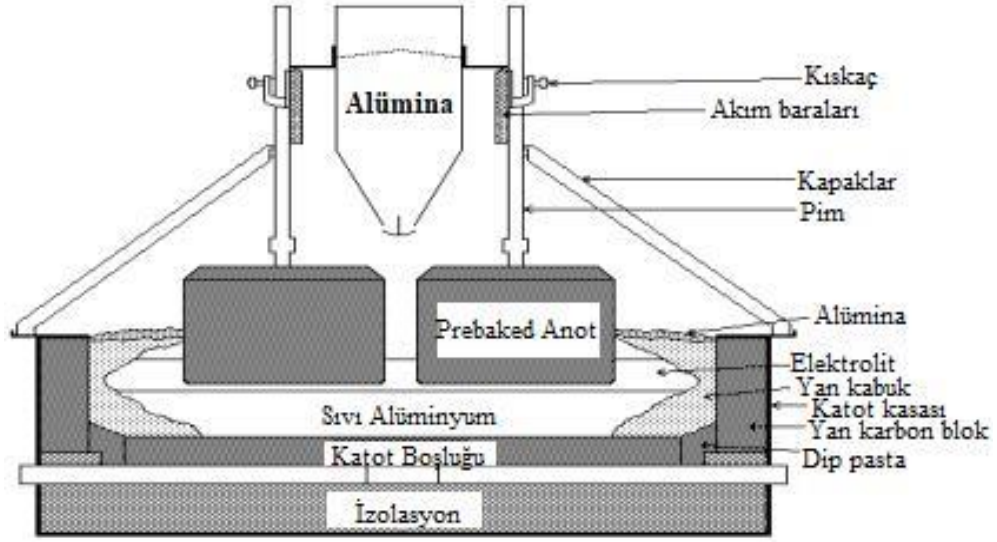


Şekil 2.4 Bayer prosesi [20].

2.2.3 Metalik Alüminyum Üretimi

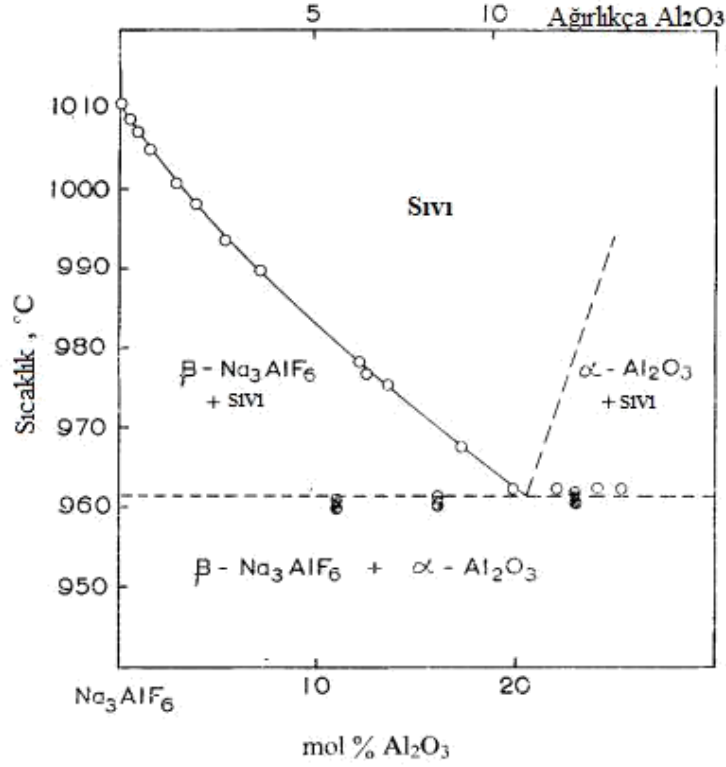
Boksit cevherinden alümina üretiminden sonraki adım, alüminanın ergimiş tuz banyosunda elektroliziyle metalik alüminyum elde edilmesidir. Hall-Heroult yöntemi olarak bilinen bu proses ile yaklaşık olarak 2 ton alüminadan 1 ton alüminyum elde edilmektedir. Birincil alüminyum üretiminin tamamı elektroliz hücrelerinde

gerçekleştirilmektedir ve bu işlemdeki en önemli maliyet faktörü kullanılan elektrik enerjisidir. Bu nedenle alternatif yöntemler üzerine birçok çalışma yapılmıştır ancak pilot tesisler kurulmuş olsa bile endüstriyel uygulama alanı bulunamamıştır. Prosesin küresel ısınma potansiyelinin mümkün olduğunca düşürülebilmesi için hidroelektrik santrallerinden elde edilen elektrik enerjisinin alüminyum elektrolizinde kullanılmasına özen gösterilmektedir. Günümüzde tüm birincil alüminyum üretim tesislerindeki hücrelerin yapısının temelinde anot (yaygın olarak ön pişirilmiş, prebaked), katot ve bara sistemleri bulunmaktadır (Şekil 2.5) [12].



Şekil 2.5 Elektroliz hücresi [12].

Elektroliz hücresinde alüminanın çözüneceği elektrolit olarak kriyolit (Na_3AlF_6) kullanılmaktadır. Alümina ile kriyolitın yaklaşık ağırlık %11-12 alümina konsantrasyonunda ve $962\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ötektiği bulunmaktadır ve tüm şarjın sıvı halde olması için bu oranlarda alümina erigimiş tuz banyosunda tutulmaktadır (Şekil 2.6) [23].



Şekil 2.6 Alümina-kriyolit faz diyagramı [23].

Alüminanın alüminyum içeriği, elektroliz hücrelerinde yüksek akım (100-400 kA) ve 4V civarında potansiyel fark değerleri ile 950-980 °C sıcaklıkta indirgenmektedir. Ergimiş tuz banyosundan akım geçmeye başlamasıyla alüminyumoksit parçalanır. Sıvı halde elde edilen metalik alüminyumun yoğunluğu elektrolitten daha ağır olduğundan dolayı banyonun tabanında toplanmaktadır ve ayrıca katot görevi yapmaktadır. Alüminanın parçalanmasıyla açığa çıkan oksijen, petrol koku ve anot karbonu ile birleşerek oluşan CO₂, CO, C_nH_n ve gaz fazındaki flor bileşikleri ile birlikte gaz temizleme sistemine beslenmektedir. Bu işlemlerin sonucunda indirgenen alüminyum metali tabanda (katot üzerinde) birikmektedir. Biriken sıvı alüminyum belirli periyotlar ile alınıp alaşımlandırması ve külçe halinde ara ürün olarak dökülmesi için dökümhaneye gönderilir [12,24].

2.2.4 İkincil Alüminyum Üretimi

Alüminyum hurdaları ikincil alüminyum üretiminde metal kaynağı olarak kullanılmaktadır. İki çeşit hurda vardır: Döküm ve işlem ürünlerinin üretimi esnasında oluşan yeni hurda (proses hurdası) ve kullanım ömrünü doldurmuş eski hurda. Yeni hurdalardan geri kazanım oranı %100'e yakınken eski hurdalarda bu oran hurdanın şekline, et kalınlığına ve yapısına bağlı olarak %30-95 arasında

değişmektedir. Ayrıca hurda haricinde alüminyum ergitme, rafinasyon ve aktarma süreçlerinde oluşan drosslar da hammadde olarak kullanılmaktadır. İkincil alüminyum üretim sürecinde en önemli faktör hurda kalitesi ve bulunabilirliğidir [12,15,25].

İkincil alüminyum üretimi; hurda toplama ve ayırma prosesi, ergitme/alaşımlandırma prosesi olarak 2 ana başlıkta toplanabilir. Hurda toplama ve ayırma prosesi kendi içerisinde ayıklama, sınıflandırma ve temizleme aşamaları olarak ayrılırken; ergitme ve alaşımlandırma prosesi temizleme, ergitme, rafinasyon, alaşımlandırma ve döküm aşamaları olarak ayrılmaktadır (Şekil 2.7). Öncelikle hurdaların cinslerine göre gruplandırılması gerekmektedir. Eriyik kalitesini yükseltmek ve emisyonu azaltmak için boyalı ve yağlı hurdalar boyadan ve yağdan arındırılmaktadırlar. Ergitme işleminden önce nemin giderilmesi amacıyla ön ısıtma işlemi uygulanmaktadır [15, 25].



Şekil 2.7 İkincil alüminyum üretimi iş-akış şeması [25].

Thomas tipi döner fırınlar, reverber fırınları ve indüksiyon fırınları ikincil alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Kullanılacak fırın ya da fırınların tipi, hurdanın cinsine ve üretilecek ürünün özelliklerine göre seçilmektedir. Döner fırınlarda yakıt olarak fuel oil veya gaz yakıtlar ayrıca oksijen brülörler kullanılmaktadır. Brülörden refrakter duvarına iletilen ısı, dönme esnasında şarj malzemelerinin ısınmış refrakterle temas etmesiyle ısınmasını sağlamaktadır. Ayrıca hurda ile beraber şarj edilen flaks malzemeleri, ergiyerek metal yüzeyini kaplamakta ve alüminyumun havayla temasını keserek oksitlenmeyi engellemektedir. Bu tip

fırınlarda alaşımlandırma işlemi ve rafinasyon işlemi yapılamamaktadır. Reverber fırınlar döner fırınların aksine büyük hurdaların şarj edilebilmesi için uygun fırınlardır ve yüksek kapasite ile çalışırlar. Ancak geniş kapaklarının olmasından dolayı yüksek ısı kaybı olmaktadır ayrıca dross oluşumu nedeniyle alüminyum kaybı da döner fırına göre yüksektir. Bu yüzden döner fırınlara göre verimleri daha düşüktür. Reverber fırınlarda rafinasyon ve alaşımlandırma işlemi yapılabilmektedir. İndüksiyon fırınları küçük ve temiz hurdaların ergitilmesinde ve tutma amaçlı kullanılabilir. Bu tip fırınlarda elektromanyetik karıştırma ile şarj ve alaşım metallerinin düzgün biçimde karıştırılması sağlanmaktadır. Ayrıca yanma gazının olmaması ve çok az miktarda flaks kullanılmasından dolayı diğer fırın tiplerine göre çevreye zarar vermemektedir [12].

Taşımacılıkta kullanılan alüminyumun %95'i, inşaatta kullanılanın %98'i ve içecek kutularında kullanılanın %65-70'i geri dönüştürülebilmektedir. Endüstriyel alüminyum üretiminin başladığı yıldan bu yana üretilen tüm alüminyum, ikincil alüminyum endüstrisi için potansiyel hammadde kaynağıdır ve sürdürülebilir alüminyum ekonomisi için itici gücü oluşturmaktadır. Ayrıca, birincil alüminyum üretimi arttıkça, ikincil alüminyum hammadde kaynakları da artmaya devam etmektedir [15].

Çizelge 2.2: Birincil ve ikincil alüminyum endüstrilerinin karşılaştırılması [15].

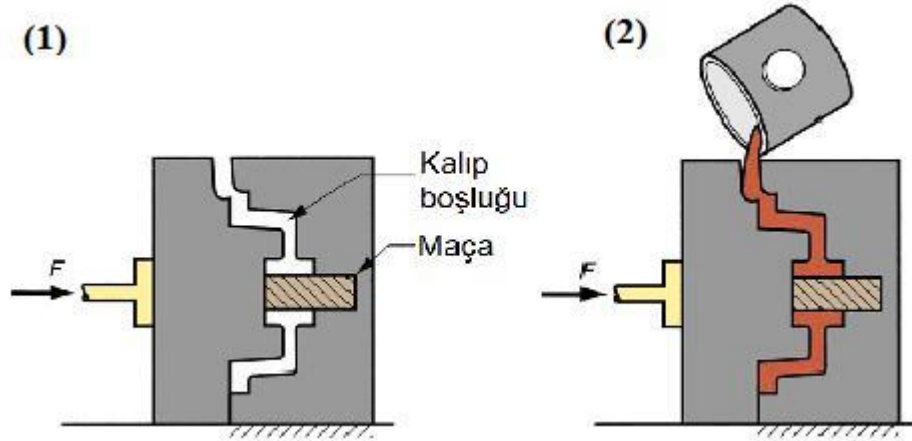
Birincil Alüminyum Endüstrisi	İkincil Alüminyum Endüstrisi
Yüksek yatırım maliyeti	Düşük yatırım maliyeti
Yüksek enerji tüketimi	Enerji tasarrufu
Uzun üretime geçme süreci	Kısa üretime geçme süreci
Yüksek oranda sera gazı salınımı	Düşük oranda sera gazı salınımı
Doğal boksit kaynaklarının hammadde olarak kullanımı	Boksit kaynaklarının kullanımında tasarruf

2.2.5 Alüminyum Alt Akış Prosesleri

Kalıp maliyetlerinin düşük olması ve çeşitli boyutlardaki parçalarda uygulanabilmesi sebepleriyle kum kalıba döküm alüminyum üretiminde kullanılan yöntemlerinden bir tanesidir. Bu yöntem makine yardımıyla (otomatik) kalıplama ve elle kalıplama

olarak ikiye ayrılmaktadır. Döküm parçalarının tek veya küçük çaplı üretimi için uygun olmakla birlikte birkaç gramdan ton mertebesine kadar olan parçaların dökümü yapılabilmektedir [26].

Kokil (metal) kalıba döküm ise karmaşık biçimli, boyut toleransı dar olan ve çok sayıda üretilecek parçalar için uygun bir yöntemdir. Bu yöntem ile alüminyum gibi düşük sıcaklıkta eriyen malzemelerden bir kalıp ile 100.000'e yakın parça dökülebilir. Kokil kalıplar genellikle açılıp kapanan iki veya daha çok parçadan oluşmaktadır. Kalıp kapandıktan sonra oluşan boşluğa ergimiş metal dökülür. Katılaşma beklendikten sonra kalıp açılır ve parça çıkarılır. Sıvı metalin basınç altında doldurulmasına dayanan ve katılaşmanın da basınç altında gerçekleştiği yüksek basınçlı döküm yöntemi ise kokil kalıba döküme benzemektedir. Şekil 2.8'de görüldüğü üzere kokil dökümde dolun ve katılaşma yerçekimi ile gerçekleşirken, basınçlı dökümde işlem basınç altında gerçekleşmektedir [27].

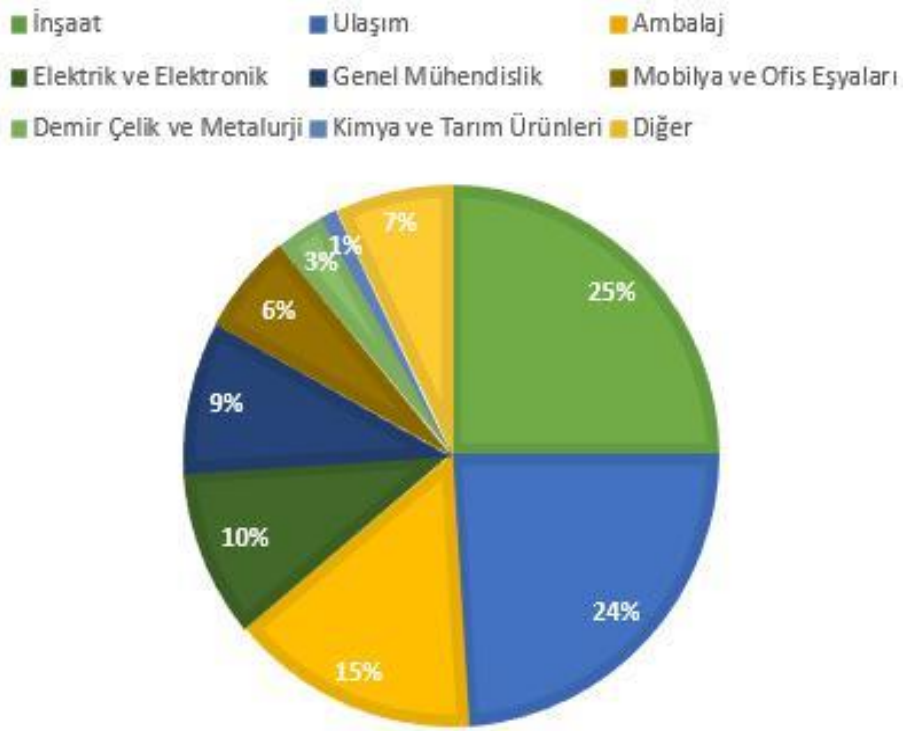


Şekil 2.8 Kokil kalıba döküm [28].

Bu yöntem sıcak ve soğuk kamaralı basınçlı döküm olarak ikiye ayrılmaktadır. Sıcak kamaralı basınçlı döküm, çinko, zamak ve bazı magnezyum alaşımları gibi ergime ve döküm sıcaklığı düşük malzemelerden ince ve kompleks parçaların seri üretiminde kullanılmaktadır. Soğuk kamaralı basınçlı dökümde ise ergime sıcaklığı nispeten daha yüksek alüminyum ve bazı magnezyum alaşımlarının dökümleri yapılmaktadır ayrıca bu yöntem sıcak kamaralı basınçlı döküme göre daha yaygındır. Katılaşma basınç altında olmaktadır bundan dolayı diğer alüminyum döküm işlemlerine göre daha yüksek mukavemette ürünler ve son işlem gerektirmeyen nihai döküm ürünleri elde edilmektedir [29].

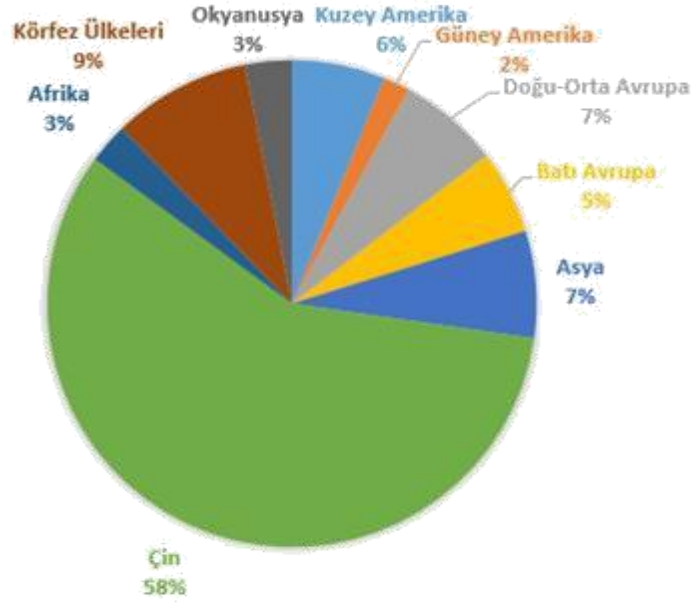
2.3 Alüminyum Fiyatları ve Kullanım Alanları

Alüminyum hafifliği, yüksek korozyon direnci ve kullanım kolaylığı gibi sahip olduğu birçok özelliğinden dolayı çeşitli endüstrilerde kendine yer bulmakta ve birçok alanda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [30]. Şekil 2.9’da görüldüğü üzere alüminyum özellikle inşaat, ulaşım gibi sektörlerde yoğunlukla kullanılmaktadır. Ayrıca ambalaj, elektrik-elektronik, mobilya gibi alanlarda da ihtiyaç duyulan bir malzemedir.



Şekil 2.9 Alüminyumun kullanım alanları [30].

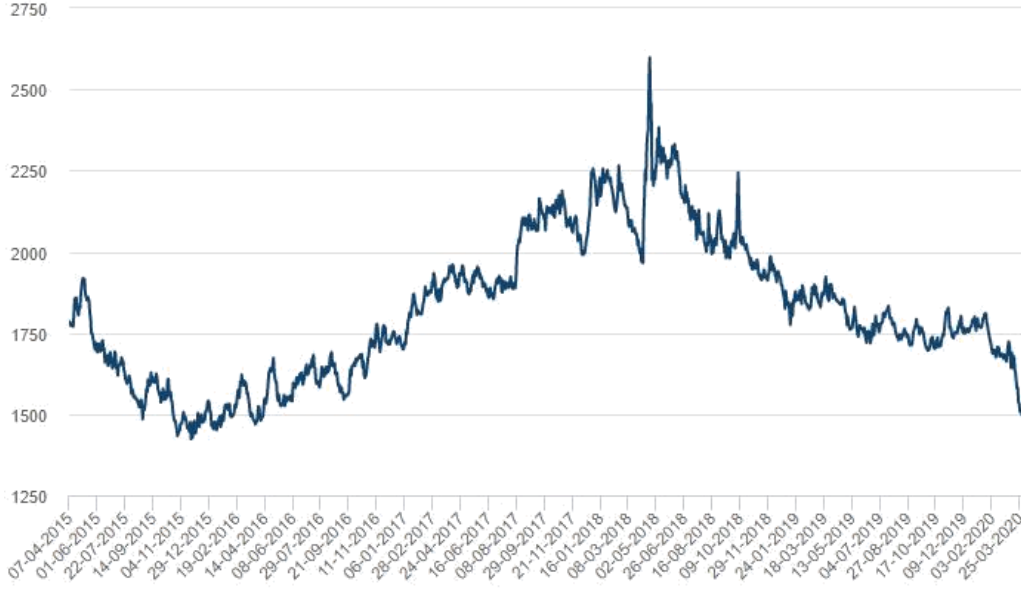
İngiltere’de 1808 yılında bulunduğu halde 1886 yılında elektroliz yöntemiyle ilk kez endüstriyel çapta üretimine başlanmıştır. 1886 yılında kullanılan bu yöntem günümüzde de kullanılmaya devam ettiğinden dolayı başlangıç yılı olarak kabul edilmektedir. 1950’li yıllarda Türkiye alüminyum ile tanışmıştır ve alüminyum uygulamaları 1900’lü yıllarda mutfak eşyaları, iletkenlerin yapımı ve bina doğramaları ile başlamıştır. Diğer ülkelerle karşılaştırıldığında alüminyumun Türkiye’de kısa bir geçmişi vardır. 2001 yılından itibaren birincil alüminyum üretimi dünya çapında artış göstermiştir [30,31]. 2019 yılında Dünya alüminyum üretimi 63 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Alüminyum üretiminde Çin büyük rol oynamaktadır (Şekil 2.10). Avrupa ülkeleri çevreyle ilgili uygulamalardan dolayı birincil alüminyum üretiminde düşüş kaydetmekteydiler [31].



2019 Yılı

Şekil 2.10 Dünya çapında birincil alüminyum üretim miktarları [32].

Şekil 2.11’de dolar cinsinden ton başına alüminyum fiyatlarının son beş yıldaki değişimi görülmektedir. 2015 yılında yaklaşık 1.600 dolar civarlarında seyreden alüminyum fiyatları 2018 yılında ton başına 2.597 dolara kadar yükseliş göstermiştir. 2018 yılından beri alüminyum fiyatları düşüş göstermektedir ve 2020 yılı Nisan ayı alüminyum fiyatı yaklaşık 1500 USD/ton’dur.



Şekil 2.11 Son beş yıla ait dolar bazında ton başına alüminyum fiyatları [33].

2.4 Alüminyum Drossu

2.4.1 Alüminyum Drossunun Özellikleri

Bölüm 2.2’de belirtildiği gibi alüminyum iki farklı yöntem ile üretilmektedir. Bunlar, birincil alüminyum üretim yöntemi ve ikincil alüminyum üretim yöntemi olarak bilinmektedir. Birincil alüminyum üretiminde cevherden yani boksitten üretim yapılırken ikincil alüminyum üretiminde hurda veya drossan geri dönüşüm ile üretim yapılmaktadır. Her iki üretim yönteminde de ergitme, ergimiş metal transferi ve rafinasyon süreçlerinde alüminyumun oksijene olan yüksek ilgisinden dolayı alüminyum drossu oluşmaktadır (Şekil 2.12). Oluşan dross (beyaz dross) ağırlıkça %45’e varan yüksek metalik alüminyum içeriğinden dolayı alüminyum drossu işleyen ikincil üretim tesisleri için önemli bir hammaddedir [1,4].



Şekil 2.12 Devrilebilir döner fırından dross alma [1].

Alüminyum drossu metalik ve metalik olmayan bileşikler içerir ve kristalin ve amorf yapıların bir karışımıdır. Drossun içeriği, şarj malzemesinin özelliklerine, fırın tasarımı ve proses koşullarına bağlı olarak değişmektedir. İçeriğinde genel olarak alüminyum, alüminyum oksit, metal oksitler, metal nitrürler, alkali ve halojenürlü bileşikler bulunmaktadır. Biraz daha açacak olursak; metal oksitler, nitrürler, karbürler, sülfürler, flakslara bağlı olarak tuz, diğer emprüteler, metalik ve metal dışı safsızlıklar ve metalik alüminyum drossun kompleks içeriğini oluşturmaktadır. Temel bileşeni alüminyum oksittir ve bu bileşiğin termodinamik kararlılığı yüksektir. Alüminyum drossunun başlıca özelliği, ergitme sırasında tiksotropik davranış göstermesidir. Tiksotropik özelliği ile metal damlacıklarını hapseder, hapsolan metal damlacıkları ergime sırasında alüminyum kaybına neden olur. Hapsolan metalin tamamını kazanmak imkânsızdır. Kazanılabilen metal miktarı, metal ergitme, dross soğutma ve dross ergitme gibi işlemlere bağlı olarak değişmektedir [1,4,34].

2.4.2 Alüminyum Drossunun Sınıflandırılması

Alüminyum drossları içeriğindeki metalik alüminyum miktarına göre sınıflandırılmaktadır. Temel olarak beyaz ve siyah dross olarak kategorize edilmektedirler. Beyaz dross, birincil ve ikincil üretim yöntemlerinde alüminyumun ergitilmesi sonucunda ve hurda şarjının ağırlıkça %1,5-3'ü kadar flaks kullanımından ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.13). Beyaz drossun alüminyum metali içeriği %25 ile %45 arasında değişmektedir. Birincil üretim ve ocak drosslarına metalik alüminyum içeriği açısından bakıldığında, ekonomik değere sahip yarı ürün olduğu görülmektedir. Ancak işlenmeden doğaya bırakılır ise çevresel problemlere neden olmaktadır [1].



Beyaz Dross



Siyah Dross

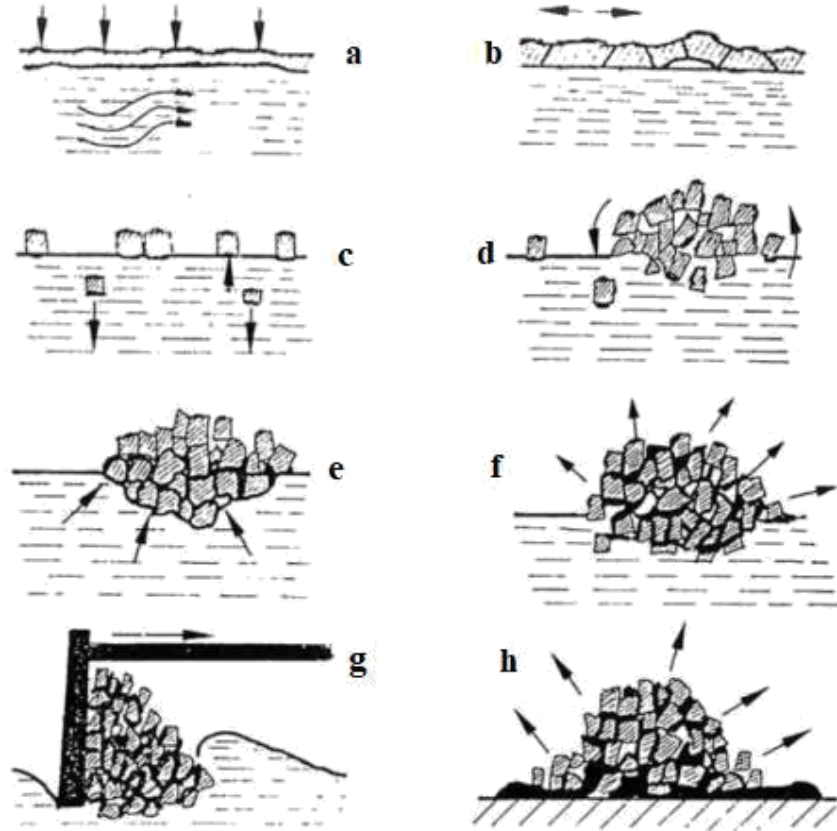
Şekil 2.13 Temel dross çeşitlerinin görünüşleri [35].

Siyah dross ise ikincil alüminyum üretiminde ergitme sonrasında oluşmaktadır. Ergitilen şarjın ağırlıkça %5-10'u kadar flaks kullanımından yani fazla flaks kaynaklı oluşan drossur (Şekil 2.13). Metalik alüminyum içeriği %15-25 arasında değişmektedir. Ayrıca içeriğinde metalik alüminyumun dışında, NaCl, KCl, Al₂O₃, AlN, MgO gibi bileşenler de bulundurmaktadır. Alüminyum siyah drossundan da metalik alüminyum geri kazanımı yapılabilmektedir ve bu işlem esnasında tuzlu alüminyum drossu (tuz keki) meydana gelmektedir. Tuz kekinin metalik alüminyum içeriği %8-15'dir ve yapısında NaCl, KCl, CaF₂, Al, Al₂O₃ ve diğer metal oksitleri (SiO₂, MgO, Na₂O, vb.) bulundurmaktadır. Ek olarak, beyaz dross sınıfında da sayılan zengin dross olarak adlandırılan bir atık daha vardır. Metalik alüminyum içeriği %50-90 arasında değişmektedir. Flakslama işlemi yapılmadan ergitme fırınından alınan, yolluk ve tandište oluşan ve külçe yüzeyinden sıyrılan drossur [1,8,36].

2.4.3 Alüminyum Drossunun Oluşum Mekanizması ve Miktarı

Alüminyum drossu, alüminyumun oksijene olan yüksek ilgisinden dolayı yani oksidasyon sonucu oluşur. Oksidasyon sonucunda, metalik alüminyum okside olarak alüminyum okside dönüşür ve dross olarak dışarı alınır. Ayrıca, dross oluşumuyla oksit filmi kafes benzeri yapılar oluşturur ve bu yapılar küçük alüminyum taneciklerini içine hapsederek metal kaybına neden olur.

Şekil 2.14'te alüminyum drossunun oluşumu görülmektedir. Her bir aşama açıklanacak olursa; a) dross oluşumunun başlangıcını, b) oksit yüzeyinde (Al₂O₃) çatlakların oluşumunu, c) Al₂O₃ parçacıklarının alüminyum ergiyiğine batmasını ve bazılarının yüzeyinde yüzmesini, d) Al₂O₃ parçacıklarının kümelenmesini, e) arayüzeyle alüminyum ergiyiğinin girmesini, f) arayüze giren ergiyiğin oksitlenmesini, g) ergiyik yüzeyinden drossun sıyrılmasını, h) drossun metalik alüminyumdan ayrılmasını göstermektedir [1].



Şekil 2.14 Dross oluşum mekanizması [1].

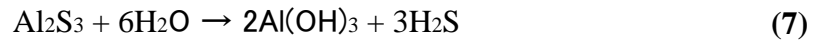
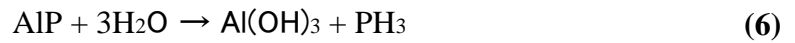
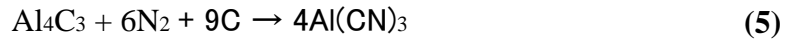
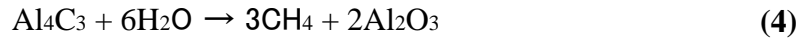
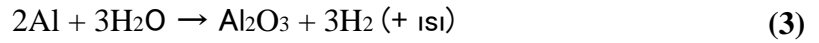
Dünya genelinde yılda 5 milyon ton alüminyum endüstrisi atığı ortaya çıkmaktadır. Çıkan atığın yaklaşık 4 milyon tonu beyaz dross iken 1 milyon tonu ise siyah drosstur. 2010 yılında üretilen toplam 56 milyon ton alüminyumun 18 milyon tonu hurdadan üretilmiştir. 2020 yılı için öngörü ise şu şekildedir, 97 milyon ton alüminyum ihtiyacı olacak ve bunun 37 milyon tonu hurdadan üretilecektir. Ancak bu drossların %95'i çeşitli alanlara gömülerek bertaraf edilmektedir. Özellikle siyah dross ve tuz kekleri, su/nem ile temas ettiğinde patlayıcı, yanıcı özellik göstermektedir. Ayrıca açığa zehirli gazların çıkmasına sebep olmaktadır. Drossların çevre problemi oluşturmaması açısından bertarafı yerine değerlendirilip yeniden endüstriye kazandırılması önem arz etmektedir. Bölüm 3'te drossların değerlendirilmesi konusuna değinilecektir [4,37,38].

3. ALÜMİNYUM DROSSUNUN DEĞERLENDİRİLME YÖNTEMLERİ

3.1 Alüminyum Drossunun Çevresel Etkileri

Alüminyumun eritilmesi ve alaşımlandırılması gibi süreçlerde ortaya çıkan drosslar veya dross işleme tesislerinde çıkan atıklar işlem görmeden depolandığında, yer altı sularını ve toprağı kirletmekte ve geri dönüşü olmayan doğal tahribatlara neden olmaktadır. Dünya'nın birçok ülkesinde alüminyum tuzlu drosslarının bertaraf edilmeden veya geri dönüşümü yapılmadan gömülmesi yasaktır bu nedenle yeterli teknolojiye sahip ülkelerde drosslar bertaraf edilmek yerine işlenip geri kazanılmaktadır [1,8].

Drossların açık alanlarda depolanmasının yani bertarafının önemli sorunu, drossun su ve hatta havadaki nem ile yüksek reaktivitesidir. Yüksek reaktivite sonucunda son derece yanıcı, zehirli, zararlı ve çevreye kötü kokular yayan CH₄, NH₃, H₂, PH₃, ve H₂S gibi gazlar ortama yayılmaktadır [39]. Aşağıdaki denklemlerde drossun içeriğindeki bileşenlerin su ile olan reaksiyonları verilmiştir.



Amonyak gazı, dross içerisindeki nitrürlü bileşiklerin hidrolize olmasıyla; hidrojen gazı, metalik alüminyumun hidrolize olmasıyla; metan gazı, Al₄C₃'ün su ile reaksiyona girmesiyle meydana gelmektedir. Dross depolama sahasında basıncın ve iç yüzeylerin artması sonucunda alüminyum karbür, alüminyum siyanüre dönüşebilmektedir. Ayrıca alüminyum fosfat ve alüminyum sülfat da su ile reaksiyona girebilmektedir. Tüm bunların sonucunda, drossların işlem görmeden bertarafıyla yer altı suları F⁻, Cl⁻, NH₄⁺, CN⁻ iyonları, çevre yani ortam havası ise

CH₄, H₂, NH₃ ve H₂S gazları ile kirlenmektedir. Birincil ve ikincil alüminyum üretiminin bir sonucu olarak meydana gelen beyaz ve siyah drossların içerisinde

önemli miktarda metalik alüminyum bulunmaktadır. Bu nedenle drossların değerlendirilmesi teknoekonomik olarak da önemli bir husustur [1,4].

3.2 Alüminyum Drossunun Toplanması

Sıvı alüminyum metali üzerinde oluşan alüminyum drossu, gelberiler veya otomatik sistemler ile alınarak dross küvetlerine doldurulmaktadır (Şekil 3.1). Dross küvetleri, ortaya çıkan drossların metalik alüminyum içeriklerinin yerinde (tesiste) geri kazanıldığı mekanik ve presleme esaslı sistemlerdir [40].



Şekil 3.1 (A) Alüminyum drossu ve (B) otomatik dross alma işlemi [41, 42].

Şekil 3.2’de görüldüğü üzere ortaya çıkan drossların doldurulduğu küvetler iki parçadan oluşmaktadır. Üstte delikli kazan ve altta sıvı alüminyumun doldurulduğu kalıp bulunmaktadır [40].



Şekil 3.2 Dross küvetinin yapısı [43].

Üst parça kazan şeklindedir ve içerisine fırından alınan sıcak dross konulmaktadır. Daha sonra bu kazanlar için üretilmiş olan presler ile dross preslenmektedir. Bu pres

Şekil 3.3’de görülmektedir. Preslenme aşamasında drossun oksitlenmesi engellenir bunun sebebi drossun hava ile temasının kesilmesidir. Presin yaptığı basınç ile kalan sıvı alüminyum, drosstan ayrılarak kazanın altındaki delikten akmakta ve alttaki kalıba dolup katılaşmaktadır [40,41].



Şekil 3.3 Dross presinin görünümü [44].

Dross kazanının alt deliğinden akarak biriktirilen yapı minimum ağ.%90 alüminyum içermektedir. Bu yapılar tekrar ergitilmek üzere hammadde stok alanına gönderilmektedir. Presleme işlemi ile dross içerisindeki metalik alüminyum miktarı düşürülmektedir böylece hem yerinde geri kazanım yapılmış olmaktadır hem de ekonomik kazanç sağlanmaktadır. Şekil 3.4’te görüldüğü üzere, dross kazanları ters döndürülerek presin etkisi ile kazanın şeklini almış ve metalik alüminyum içeriği büyük ölçüde alınmış olan büyük parça drosslar küvetten alınmaktadır ve sonrasında istiflenmektedir [40,41]. Preslenmiş drosslar dross işleme tesislerine gönderilmektedir.



Şekil 3.4 (A) Kuvette ve (B) kuvetten alınmış preslenmiş dross [41].

Dross küvetlere alındığında fırında gri renkli yapılar kalmamalı, kıvılcıkta görüntü olmalıdır (Şekil 3.5). Drossun fırının içindeki sıvı metal yüzeyinden tamamen temizlenmesi gerekmektedir. Temizlenmediği takdirde döküm esnasında alüminyum alaşımlarına karışmaktadır. Drossun alüminyum alaşımlarına karışması ile yapıda inklüzyonlar ve gaz boşlukları oluşmaktadır [40].



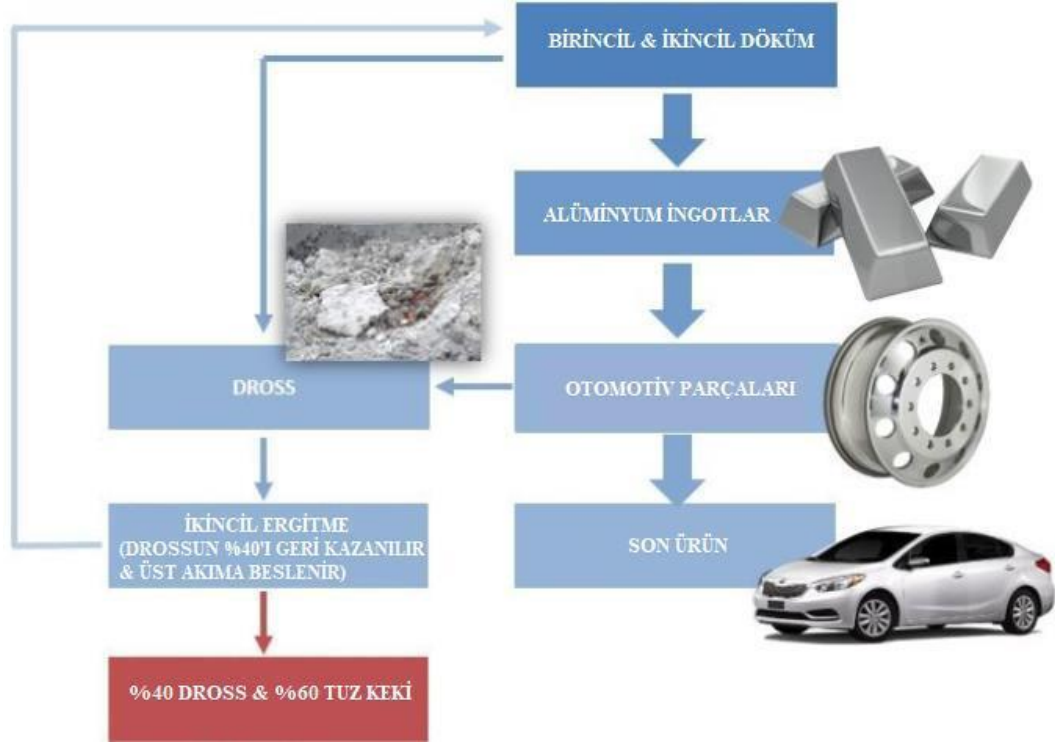
Şekil 3.5 Drossun fırından çekilme görüntüsü [45].

3.3 Alüminyum Drossunun Değerlendirilmesi

Ülkemizde her yıl yaklaşık 50 bin ton alüminyum drossu üretildiği tahmin edilmektedir. Dross değerlendirme sürecinin temel amaçları, dross içerisindeki metalik alüminyumu kazanmak, drossu çevre için tehlikesiz forma getirmek ve drosstan ekonomik bir değer üretmektir (Şekil 3.6) [1,3].

Zararlı bileşiklerin yanı sıra, dross ayrıca Al_2O_3 , metalik Al, SiO_2 , MgO vb. gibi birçok ekonomik değeri yüksek metal ve bileşikler içerir. Geri kazanım ile bu bileşiklerin bazıları çelik imalatında deoksidan, refrakter malzemesi, flaks 24

hammadesi ve çimento malzemesi gibi faydalı ürünlere dönüştürülebilmektedir. Özellikle mekanik zenginleştirme işlemi sonrasında, Thomas tipi devrilebilir döner fırınlarda ergitilerek içerdikleri metalik alüminyumun bir kısmı kazanılmaktadır. Kalan metal dışı yapılardan yani tuz kekinden ekonomik değer taşıyan ürünlerin üretilmesi çalışmaları yapılmaktadır [46,47].



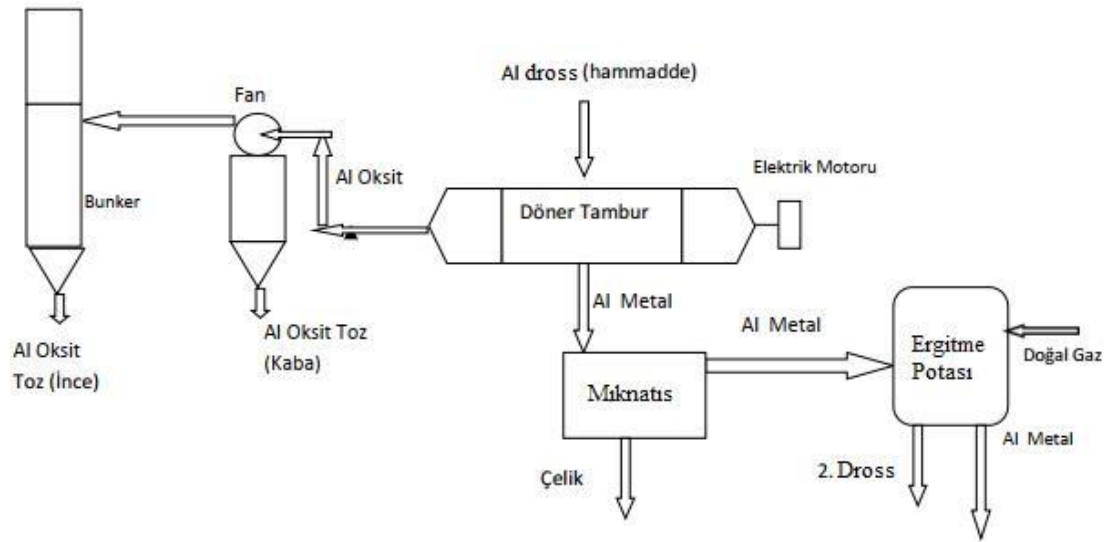
Şekil 3.6 Alüminyum ve dross akış şeması [48].

Hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler kullanılarak drosslardan geri kazanım çalışmaları yapılmaktadır. Hidrometalurjik yöntemle geri kazanımda zararlı gaz oluşumunu kontrol etmek, enerji ve su kullanımını azaltmak amacıyla farklı teknikler geliştirilmeye devam etmektedir [1,3].

3.3.1 Geleneksel Yöntem

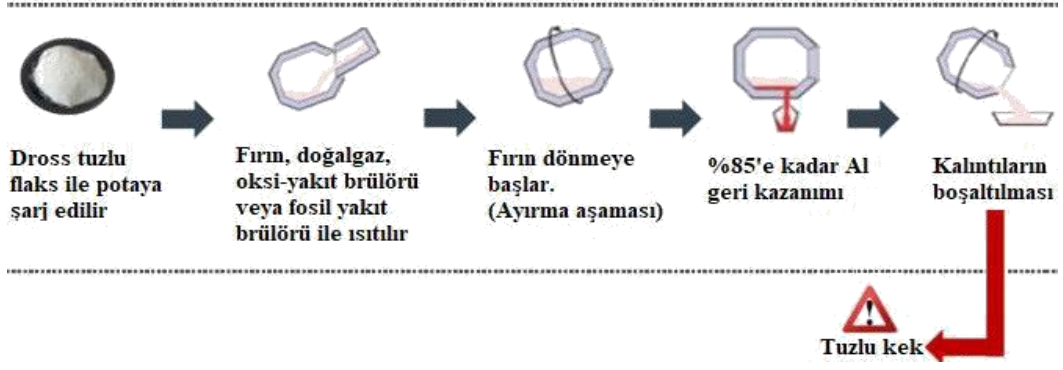
Beyaz ve siyah drosslara geri kazanım prosesleri uygulanarak metalik alüminyum ve alüminyum oksit elde edilmektedir. Geleneksel işlem ile drossdan geri kazanımda ilk adım drossun öğütülmesidir. Geri kazanım işlemi, drossa bulunan metalik alüminyumun mekanik işlemler vasıtasıyla ayrılmasından oluşmaktadır. Birinci proses, alüminyumun çelik bilyalı döner tamburda oksitli kısmından ayrılması ve geri kalan oksit tozlarının toplanarak değerlendirilmesi aşamalarından oluşmaktadır [35,49].

Geri kazanım prosesi Şekil 3.7’de görülmektedir. İçerisinde çelik bilyalar bulunan döner tamburda fiziksel işleme drossa bulunan alüminyum metali alüminyum oksit ve diğer bileşiklerden ayrılmaktadır. Alüminyum metali döner tamburun dibinde birikir. Diğer bileşenler ise çok daha hafif bir malzeme olduğu için fan yardımıyla çekilerek torba filtrelerde tutulmaktadır. Torba filtrelerde tutulan alüminyum oksit ve diğer bileşikler bunkerde toplanmakta ve bunker tabanından çuvallara aktarılıp geçici depolama sahasına gönderilmektedir. Döner tamburun tabanındaki metalik alüminyum, tamburdan alınarak ergitme fırınına gönderilmektedir, ergitme işlemi yaklaşık 750 °C’de gerçekleşmektedir [35].



Şekil 3.7 Geleneksel yöntem [35].

İkinci proste, ilk prostedeki gibi öğütme işlemi ile başlamaktadır. Daha sonra eleme ile ayrılabilen alüminyumun kazanılması eleme işlemi ile yapılmaktadır. Eleme işleminin ardından tuzlu flaks ile dross ergitme işlemine tabi tutulmaktadır (Şekil 3.8). Diğer yöntemden farklı olarak burada metalik alüminyumun önemli bir kısmı ergitme esnasında ayrılmaktadır [50].



Şekil 3.8 Geleneksel yöntem ikinci prosesin iş-akış şeması [51].

Ergitme işlemi ile sıvı halde bulunan alüminyum metal kalıplara dökülerek külçe alüminyum elde edilmektedir. Elde edilen külçe alüminyumlar Şekil 3.9'da verilmiştir. Ergitme işlemine bağlı olarak oluşan dross yani tuz keki, alüminyum dross ile beraber tekrar hammadde olarak kullanılmaktadır [35, 52].



Şekil 3.9 Külçe alüminyumlar [53].

3.3.1.1 Pirometalurjik geleneksel yöntem

Değerli metalik kısmın geri kazanımını sağlamak için yüksek sıcaklıklarda ve ergitme yolu ile uygulanan işlemlere pirometalurjik işlem denilmektedir.

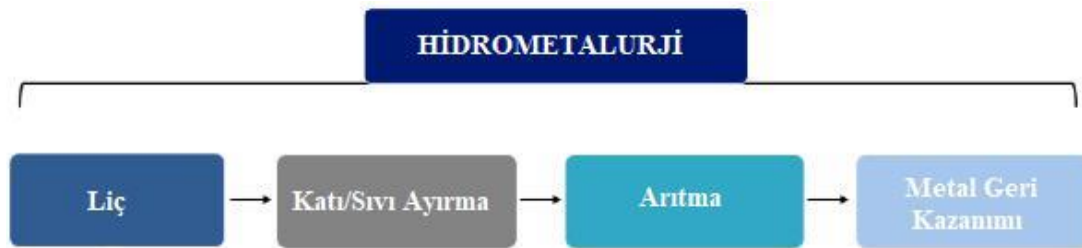
Pirometalurjik işlemler sonucunda malzeme fiziksel ve kimyasal değişime uğramaktadır ve böylece kıymetli metallerin kazanımı sağlanmaktadır. Kalsinasyon,

kavurma, kurutma, vb. gibi işlemler pirometalurjik işlemlerdir. Alüminyum drossuna pressleme, karıştırma gibi mekanik işlemler ya da inert gaz ile soğutma işlemi uygulandıktan sonra kırma, ayıklama gibi işlemler uygulanmaktadır. Son olarak eleme işlemine tabi tutulan dross, reverber fırında veya indüksiyon tipi fırında ergitilerek geri kazanım gerçekleştirilmektedir [10,40,54].

Pirometalurjik yöntemin en büyük dezavantajı yayılan gazlar ve katı parçacıklar ile çevre kirliliği sorunu meydana getirmesidir. Ayrıca bu tür proseslerde yüksek sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Bu da yüksek enerji sarfiyatına neden olmaktadır [55].

3.3.2 Hidrometalurjik Yöntem

Öğütme, eleme ve zengin metalik alüminyum içerikli kısmın ayrılması aşamalarından sonra hidrometalurjik işlem uygulanmaktadır. Hidrometalurjik yöntem, tuz gibi bileşenlerin çözündürülmesi ve çözeltiye alınan kısmın geri kazanılması olmak üzere iki temel aşamadan oluşmaktadır (Şekil 3.10) [55].



Şekil 3.10 Hidrometalurjik yöntemin basamakları [56].

Geleneksel olarak, oda sıcaklığında ya da yüksek sıcaklıkta su ile liç yapılmaktadır. Tuzlu yapılar su içerisinde çözünmektedir ve oksitli kısmın kazanımı sağlanmaktadır. Alümina ve diğer alaşım elementlerini içeren kısım yıkanıp kalsine edilerek çeşitli endüstrilerde kullanılabilir ürün olarak elde edilebilmektedir. Tuzlu çözeltiye buharlaştırma işlemi uygulanarak tuzun geri kazanımı sağlanmaktadır (Şekil 3.11). Günümüzde hidrometalurjik yöntemler halen gelişmektedir. Su ile yapılan geleneksel hidrometalurjik yöntemin dışında, HCl, H₂SO₄, HNO₃ gibi asit çözeltileri ve alkali çözeltilerle de liç işlemi yapılabilmektedir [10,57].



Şekil 3.11 Tuzlu çözeltilerin tankta kristalizasyonu [58].

Pirometalurjik işlemlerle geri kazanımı pahalı olan atıkların değerlendirilmesinde ve özellikle kompleks yapıların değerlendirilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Hidrometalurjik işlemlerin diğer bir avantajı da oda sıcaklığı ya da düşük sıcaklıklarda uygulanabilir olmasıdır. Buna karşın hidrometalurjik yöntemlerde katı ve sıvı atıkların giderimi sorunu meydana gelmektedir [55].

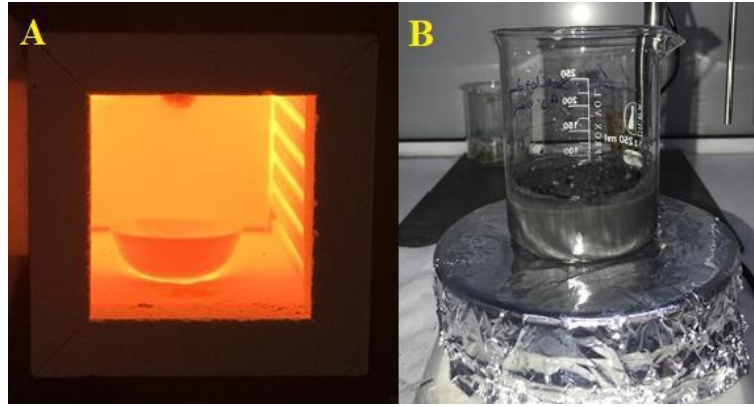
4. MATERYAL VE

METOD 4.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan alüminyum siyah drossu, endüstriyel ölçekte dross geri kazanımı gerçekleştirilen firmalardan temin edilmiştir. Liç işlemlerinde kullanılan hidroklorik asit (ağ.%37), sülfürik asit (ağ.%95-97), nitrik asit (ağ.%65) ve katı sodyum hidroksit (ağ.%99) MERCK kalitedir. Ayrıca tüm liç işlemlerinde saf su (iletkenlik 0,55 $\mu\text{S}/\text{cm}$) kullanılmıştır.

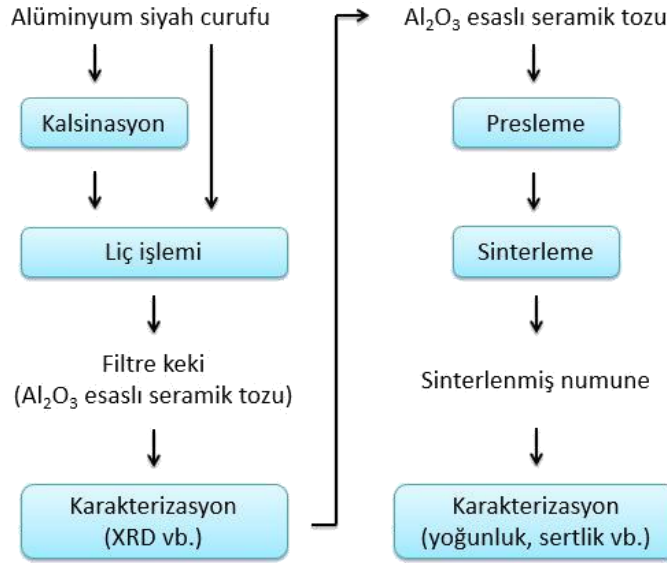
4.2 Metod

Bu çalışmada, pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemler ile siyah drossun değerlendirilmesi için optimum koşulların belirlenmesi amacıyla çeşitli deneysel çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Deneysel çalışmalardan fotoğraflar; (A) kalsinasyon, (B) liç.

İlk olarak alüminyum siyah drossunun karakterize edilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Alüminyum siyah drossunun karakterizasyonu tamamlandıktan sonra deneysel çalışmalara başlanmıştır. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında, halojenür esaslı safsızlıkları buharlaştırma-parçalanma yolu ile gidermek ve metalik Al içeriğini Al_2O_3 'e (alümina) dönüştürmek için siyah dross kalsine edilmiştir. Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında, oldukça saf alümina esaslı bir seramik tozu elde edebilmek için çeşitli reaktiflerle orijinal ve kalsine siyah dross numuneleri liç edilmiştir. Optimize edilmiş olan çalışma koşullarından elde edilen numunelerin seramik hammadde olarak kullanılabilmesi için farklı sıcaklıklarda sinterleme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmaları özetleyen akış şeması Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 Yapılan deneysel çalışmaların iş akış şeması.

4.2.1 Karakterizasyon Çalışmaları

Siyah drossun karakterizasyonu, X-ışınları floresans spektrometresi (XRF, Thermo Scientific, Niton XL5), X-ışınları difraksiyon spektrometresi (XRD, PANalytical PW3040/60, Cu-K α) ve atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ortalama partikül boyutunun belirlenmesi için elek analizi yapılmıştır (Protek Lab, PES 8). Elek analizinde kullanılan elekler 45, 63, 125, 250, 500, 1000, 2000 μm açıklığındadır.

4.2.2 Termokimyasal Modelleme Çalışmaları

Termokimyasal modelleme çalışmaları, HSC Chemistry 6.12 yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Modelleme çalışmalarında kullanılan modüller ‘‘Reaction Equations’’ ve ‘‘Tpp Diagrams’’tır.

4.2.3 Kalsinasyon Deneyleri

Kalsinasyon deneyleri termogravimetrik analiz (TGA, Seiko, TG/DTA 6300) ve kamara tipi fırın (Protek Lab, PMF-1103) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TGA deneyleri N₂ (azot) atmosferinde ve kuru hava atmosferinde 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızı ile oda sıcaklığından (25 $^{\circ}\text{C}$) 1000 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar artan sıcaklıklarda ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Kamara tipi fırında gerçekleştirilen kalsinasyon deneylerinde alüminyum siyah drossu 4 gram tartılarak 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızı ile 5 farklı sıcaklıkta (700, 800, 900, 1000, 1100 $^{\circ}\text{C}$) 60 dakika boyunca bekletilmiştir. Kalsinasyon işlemi, alümina kayıkçıklar içerisinde gerçekleştirilmiş ve kalsine numuneler oda

sıcaklığına soğutulduktan sonra hassas terazi (Shimadzu, TW423L) yardımıyla tartılıp ağırlık değişimleri kaydedilmiştir.

4.2.4 Liç Deneyleri

Liç deneylerinin katı-sıvı oranı 1/10 olarak belirlenmiştir ve her liç deneyinde 5 gram numune kullanılmıştır. Liç deneyleri, 60 dk. boyunca oda sıcaklığında (25 °C) ve 320 rpm karıştırma hızı ile manyetik karıştırıcı (Weightlab, WN-H320) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Liç deney numuneleri, orijinal siyah dross ve 1100 °C’de kalsine edilmiş siyah dross olarak belirlenmiştir.

Liç deneylerine ilk olarak 1100 °C’de kalsine ve orijinal dross numunelerinin distile su içerisindeki liç deneyleri ile başlanılmıştır. Daha sonra artan oranlarda (5, 10, 20 mL) HCl, H₂SO₄ ve HNO₃’ten oluşan (gerisi 50 mL’ye tamamlanacak şekilde distile su) çözeltiler içerisinde numuneler 60 dk. süre ile liç edilmiştir. Çözeltilerin molarite değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.1’de verilmiştir. Liç sonrası çözeltiler filtre kâğıdından vakum pompası yardımıyla süzölmüştür. Süzöntüde askıda katı madde kalmamasına önem verilmiştir. Liç kekleri 105 °C’de 2 saat boyunca etüv içerisinde (Protek Lab, PLF-120) kurutulmuştur.

Çizelge 4.1: Liç çözeltilerinin molarite değerleri.

Reaktif Adı	Reaktif Miktarı (mL)	Molarite
HCl	5	1,2
	10	2,4
	20	4,8
H ₂ SO ₄	5	1,7
	10	3,5
	20	7,1
HNO ₃	5	1,4
	10	2,8
	20	5,7

Bir sonraki deney serisinde, 1100 °C’de kalsine edilmiş siyah dross ilk olarak 3,5 molar H₂SO₄ ile liç edilmiştir ve ardından 105 °C’de kurutulmuştur. Bu numune

daha sonra 2,4 molar HCl ile liç edilip süzöldükten sonra yeniden 105 °C’de 2 saat kurutulmuştur.

Liç deneylerinin en son serisinde ise 1100 °C’de kalsine edilmiş siyah dross 5 mL H₂SO₄ ve 5 mL HCl ile hazırlanmış 3 molar çözeltide liç edilmiştir. Katı-sıvı ayrımı vakum pompası ile gerçekleştirilmiştir ve sonrasında filtre keki 105 °C’de 2 saat kurutulmuştur.

10 mL HCl, H₂SO₄, HNO₃ ve 40 mL distile su ile hazırlanmış çözeltilerde 60 dk. boyunca liç işlemi uygulanmasının ardından 2 saat 105 °C’de kurutulan numunelerin kazanım verimleri XRD analizinde elde edilen sonuçlara göre hesaplanmıştır. Bu hesaplamada alüminyumlu bileşikler baz alınarak içeriklerindeki alüminyum miktarları bulunmuş ve numunedeki toplam alüminyum miktarına oranlanmıştır.

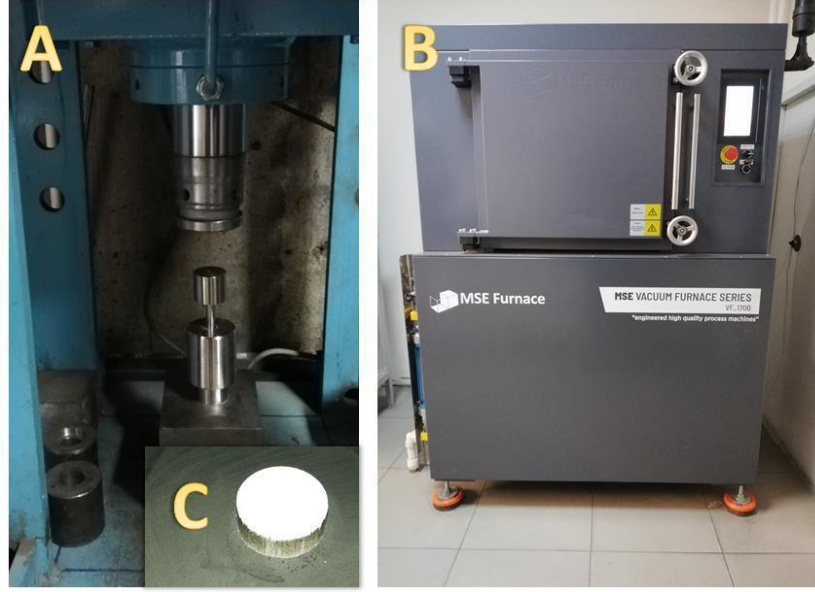
4.2.5 Sinterleme Çalışmaları

Daha önceki deneysel çalışmalarda, 1100 °C’de 60 dk. süre ile kalsine edilmiş siyah drossun 1/10 katı/sıvı oranı ile 10 mL H₂SO₄ ve 40 mL distile sudan oluşan (3,5 molar) çözelti içerisinde liç edilmesi ile gerçekleştirilmiş deneysel çalışma şartlarında üretilmiş olan alümina esaslı seramik tozlarının sinterleme yolu ile kompaktlaşabilirlik özellikleri de tez kapsamında çalışılmıştır. Seramik tozları önce tek eksenli pres kullanılarak (Hidroliksan, 100 t) 1.2379 kalite soğuk işlem takım çeliğinden imal edilmiş olan kalıp içerisinde (Dikçal Makina) şekillendirilmiştir. Üretilen numuneler 15 mm çap ve yaklaşık 3 mm kalınlığa sahip silindir şeklindedir. Kullanılan şekillendirme basıncı 600 MPa ve basınç uygulama süresi 15 sn.’dir.

Preslenen numuneler, Ar-%5,2 H₂ (v/v) atmosferi altında, 10 °C/dk. ısıtma hızı ile 1350 °C, 1450 °C ve 1550 °C sıcaklıklarda 60 dk. süre ile sinterlenmiştir (MSE, VF_1700).

Sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçümlerinde, Arşimet metodu kullanılmıştır (Precisa, LS220A scs). Numuneler sıcak kalıplanmış ve yüzey hazırlama işlemleri sırası ile 240, 600 ve 1000 grit zımparalama kağıtları kullanılarak yapılmıştır. Yüzeyleri hazırlanmış numunelerin sertlik ölçümleri (Qness, Q250c) universal sertlik cihazı kullanılarak yapılmıştır (Vickers sertlik – 1 kgf, HV 1). Aynı zamanda ilgili

sertlik cihazı mikroyapı görüntülerinin alınmasında da kullanılmıştır. Deneysel çalışmalara ait fotoğraflar Şekil 4.3'te paylaşılmaktadır.



Şekil 4.3 Sinterleme çalışmalarından fotoğraflar; (A) şekillendirme, (B) sinterleme fırını ve (C) şekillendirilmiş seramik numunesi.

4.2.6 Teknoekonomik Hesaplamalar

Deneysel çalışmalar iki farklı senaryo olarak düşünülerek teknoekonomik hesaplamalar yapılmıştır. Günde bir ton drossun işlendiği varsayılarak yapılan bu iki senaryodan ilkinde, alüminyum siyah drossuna liç işleminden önce kalsinasyon işlemi uygulanmaktadır. Senaryo ikide ise, alüminyum siyah drossuna kalsinasyon işlemi uygulanmaksızın liç işlemi yapılmaktadır. Ayrıca ekonomik analizde yapılan hesaplamalarda yatırım maliyetleri dahil edilmemiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Alüminyum Siyah Drossunun Karakterizasyonu

XRF, XRD ve AAS kullanılarak gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarının şartları bir önceki bölümde verilmiştir. Çizelge 5.1’de AAS sonuçları gösterilmektedir. Buna göre siyah dross içerisindeki metalik alüminyum miktarının %18,77, toplam alüminyum miktarının ise %40,55 olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.1: Alüminyum siyah drossunun kimyasal analizi.

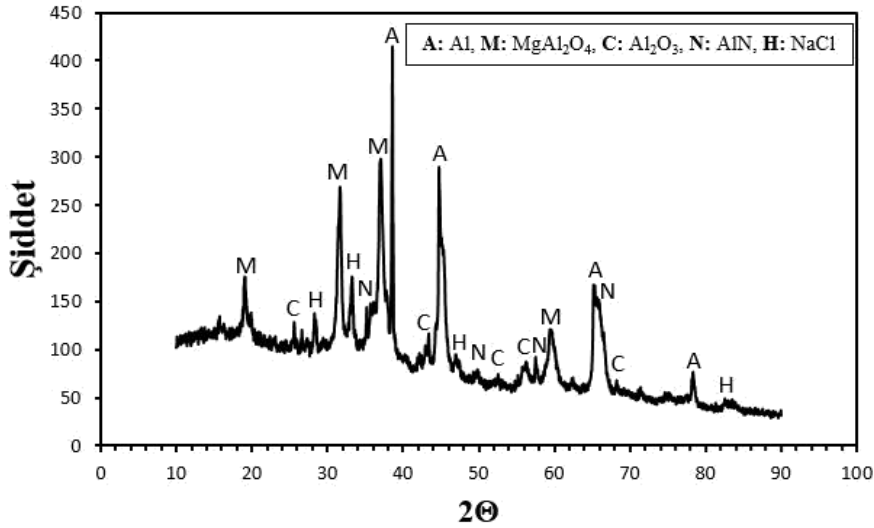
	Miktar, %
Al (Toplam)	40,55
Al (Metalik)	18,77

XRF sonuçları Çizelge 5.2’de paylaşılmaktadır. Kullanılan XRF yönteminde periyodik tabloda atom numarası Mg’dan itibaren olan elementler tespit edilebildiği için Mg’dan düşük atom numarasına sahip olası elementler ilgili çizelgede paylaşılammıştır. Ayrıca yapılan elek analizi sonucunda drossun ortalama partikül boyutu 159,23 µm olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 5.2: Alüminyum siyah drossunun XRF analizi.

Element	Al	Mg	Cl	Si	Fe
Miktar, ağırlık %	23,91	3,40	2,73	1,08	1,02
±	0,44	0,52	0,02	0,02	0,00
Element	S	Cu	Zn	Ti	Ba
Miktar, ağırlık %	0,72	0,65	0,57	0,51	0,10
±	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00

Şekil 5.1’de drossun XRD ile tespit edilmiş bileşimsel analizi verilmektedir. Şekilde de görülebileceği üzere alüminyum siyah drossu Al, MgAl₂O₄, Al₂O₃, AlN, NaCl fazlarını içermektedir.



Şekil 5.1 Alüminyum siyah drossunun XRD paterni.

5.2 Termokimyasal Modelleme Çalışma Sonuçları

Alüminyum drossları önemli miktarda metalik alüminyum ve AlN içermektedir ve drossun ortalama partikül boyutu düşük olduğu için oldukça reaktiftir. Çizelge 5.3'te metalik alüminyumun ve AlN'ün "HSC Chemistry 6.12 – Reaction Equations modülü" ile hesaplanan standart koşullardaki reaksiyon entalpisi ve serbest enerji değerleri verilmiştir.

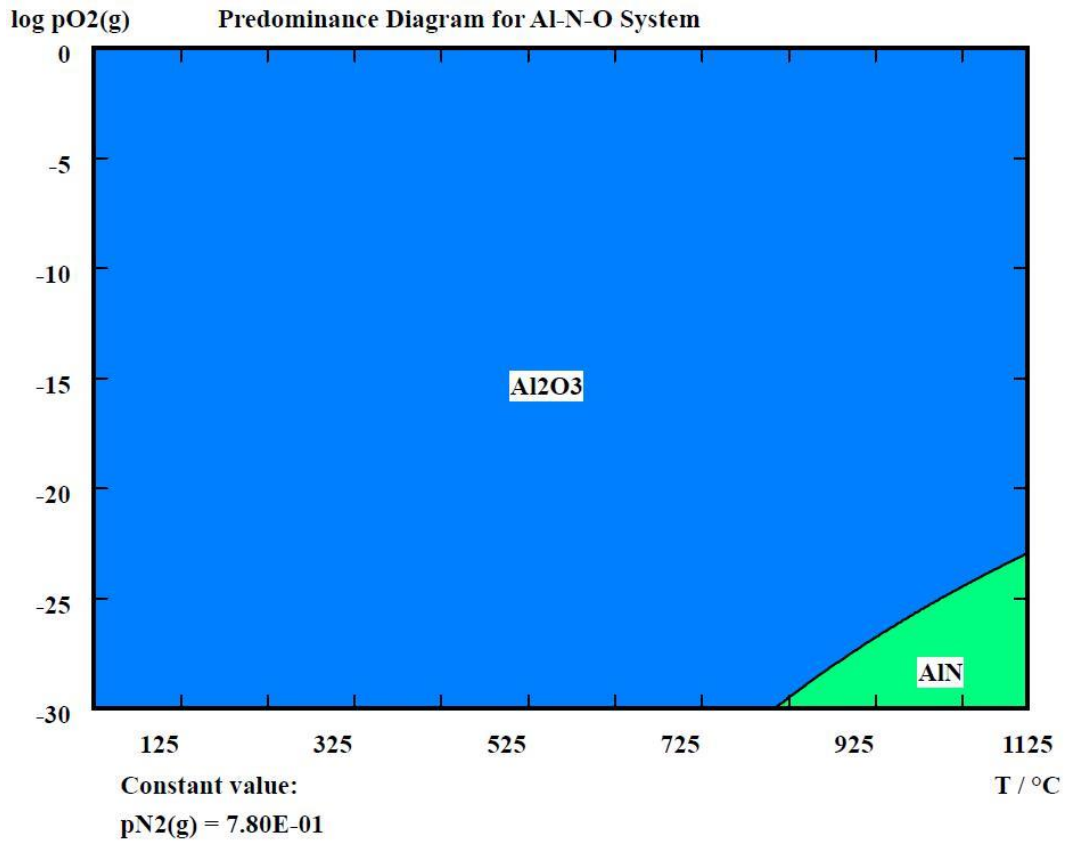
Çizelge 5.3: Metalik Al ve AlN'nin standart reaksiyon entalpisi ve serbest enerji değerleri.

Reaksiyon	$\Delta H^{\circ}_{\text{reaks.}}$, kJ	$\Delta G^{\circ}_{\text{reaks.}}$, kJ
$2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	-1675,69	-1582,27
$2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$	-818,20	-870,85
$2\text{AlN} + 7/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NO}_2$	-973,52	-905,83
$\text{AlN} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$	-146,59	-156,70

Çizelgeden görülebildiği gibi, metalik alüminyumun hem oksijen hem de su ile olan reaksiyonu yüksek oranda ekzotermiktir. Özellikle dross depolama sahalarında drossların su ile teması sonucu (yağmur vb.) ortaya çıkan yangınlar bu ekzotermik reaksiyonların ürünüdür. AlN'nin oksijen ve su ile reaksiyonlarının da metalik alüminyumunki kadar olmasa da ekzotermik olduğu ilgili çizelgede görülmektedir.

Dross işleyen tesislerde, yüksek oranda AlN içeren drossların su ile reaksiyonu sonucu ortaya amonyak gazının yaydığı kokunun çalışma şartlarını zorlaştırdığı da endüstriyel uygulamada rapor edilen bir durumdur.

“HSC Chemistry 6.12 – Tpp Diagrams modülü” kullanılarak sabit N₂ kısmi basıncı (0,78 bar) altında oda sıcaklığından 1125 °C’ye kadar artan sıcaklıklar ve 1 bar’a kadar artan O₂ kısmi basıncı için Al-N-O sisteminin kararlı fazları modellenmiştir. Şekil 5.2’den de görülebildiği üzere atmosferik şartlarda ve tüm sıcaklıklar için Al₂O₃ kararlı olan faz olacaktır. Sadece atmosferik şartlarda karşılaşılamayacak çok düşük O₂ kısmi basınç değerlerinde ve reaksiyon atmosferinin neredeyse 100% (v/v) oranında N₂’den oluştuğu durumda, yaklaşık 800 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda kararlı olan faz AlN olacaktır. Ancak, AlN’nin kararlı olduğu bu şartlar (TGA analizi haricinde) tez kapsamında kullanılmadığı için deneysel çalışmalarda elde edilecek ürünlerde AlN oluşumu öngörülmemiştir.

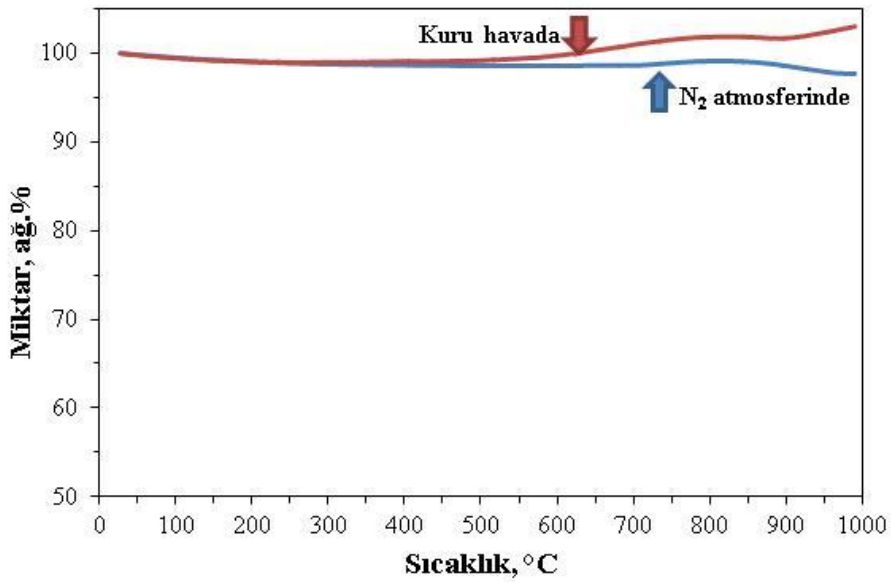


Şekil 5.2 1125 °C’ye kadar artan sıcaklıklar için modellenen Al-O-N Tpp diyagramı.

5.3 Kalsinasyon Deneylerinin Sonuçları

5.3.1 TGA Analizleri

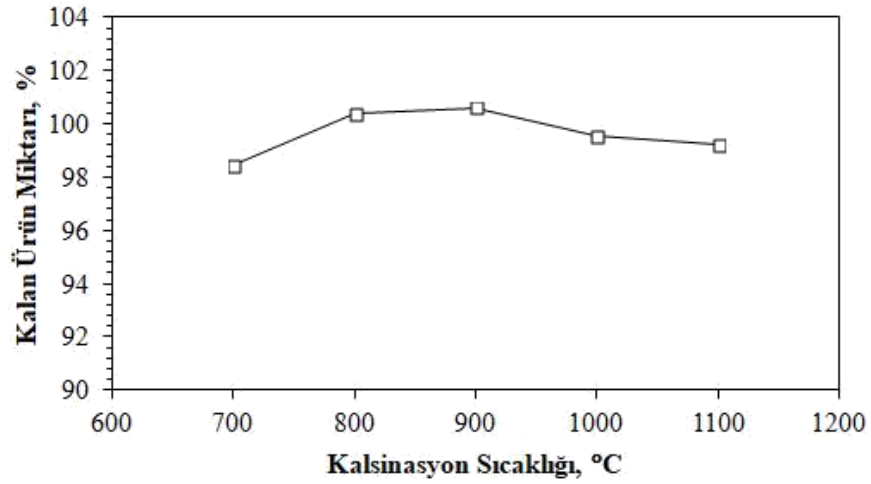
Oda sıcaklığından (25 °C) 1000 °C'ye kadar artan sıcaklıklarda yapılan TGA analizlerinin sonuçları Şekil 5.3'te paylaşılmaktadır. Şekil 5.3 incelendiğinde, N₂ (azot) atmosferinde yapılan TGA analizinde numunenin 990 °C'ye kadar %2,3 ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir. Kuru havada yapılan analizde ise, 990 °C'de %2,96 ağırlık artışı meydana gelmiştir. NaCl'nin buharlaşma sıcaklığı 1400 °C'nin üzerinde olduğu için 1000 °C'ye kadar yapılan piroliz ile yapıdaki NaCl'ün uzaklaştırılmadığı öngörülmektedir.



Şekil 5.3 Alüminyum siyah drossunun N₂ ve kuru hava ortamında TGA analizi.

5.3.2 Kalsinasyon Deneyleri

5 farklı sıcaklıkta yapılan kalsinasyon deneylerine ait kalan ürün miktarları Şekil 5.4'te ve Çizelge 5.4'te verilmiştir.



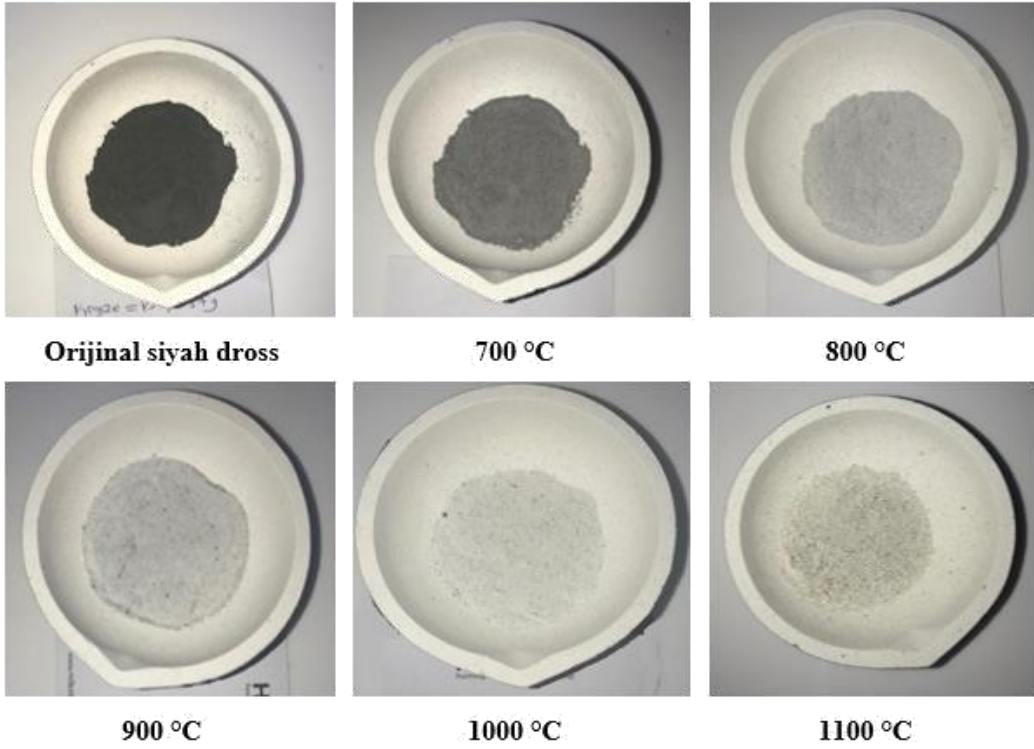
Şekil 5.4 Artan kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak ağ.% ürün miktarları.

Kalsinasyon sonuçları incelendiğinde TGA testleri ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Artan sıcaklıkla tuzların bir kısmı uzaklaştığından ağırlık kaybı meydana gelmiştir.

Çizelge 5.4: Artan kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak ağ.% ürün miktarları.

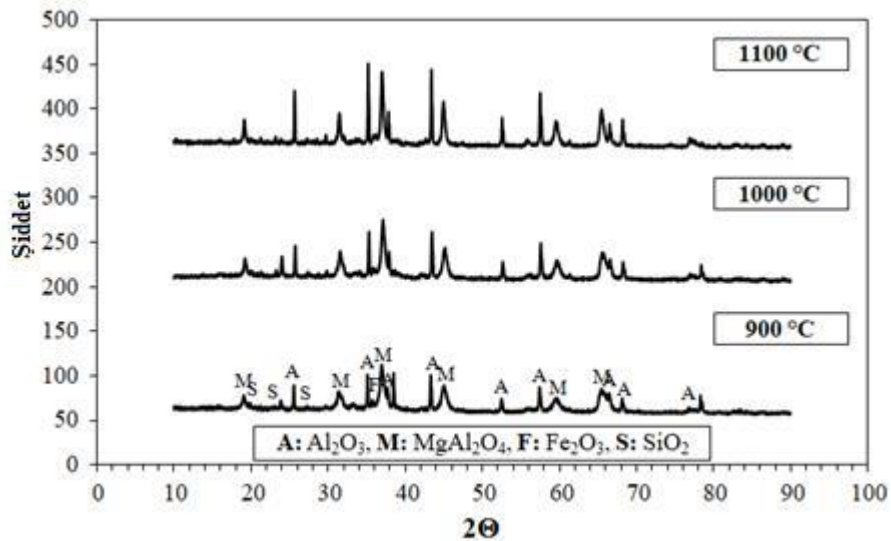
Kalsinasyon Sıcaklığı, °C	Kalan Ürün Miktarı, %
700	98,42
800	100,40
900	100,62
1000	99,55
1100	99,20

Kalsine edilmiş numunelerde sıcaklığa bağlı renk değişimleri ise Şekil 5.5'te verilmiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile siyah drossun renginde açılma olduğu görülmektedir.



Şekil 5.5 Alüminyum siyah drossunun artan sıcaklıkla renk değişimleri.

900 °C, 1000 °C ve 1100 °C’de kalsine edilmiş numuneler XRD yöntemi ile karakterize edilmiştir. Şekil 5.6’da kalsinasyon sıcaklığı arttıkça alümina ve magnezyum alüminat miktarlarının arttığı görülmektedir. Liç işlemi öncesi metalik alüminyum içeriğinin alüminaya dönüşmesi sağlanarak geri kazanım oranını artırmak amaçlanmıştır.

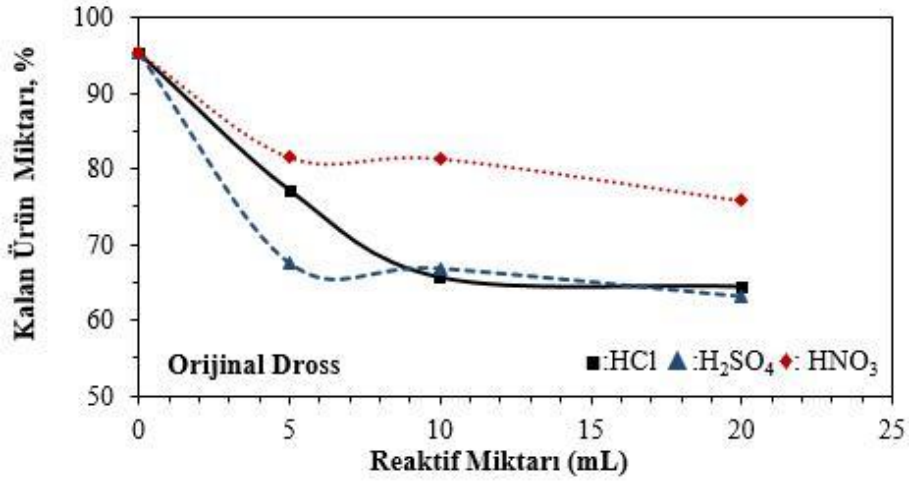


Şekil 5.6 Kalsine edilmiş alüminyum siyah drossunun XRD paterni.

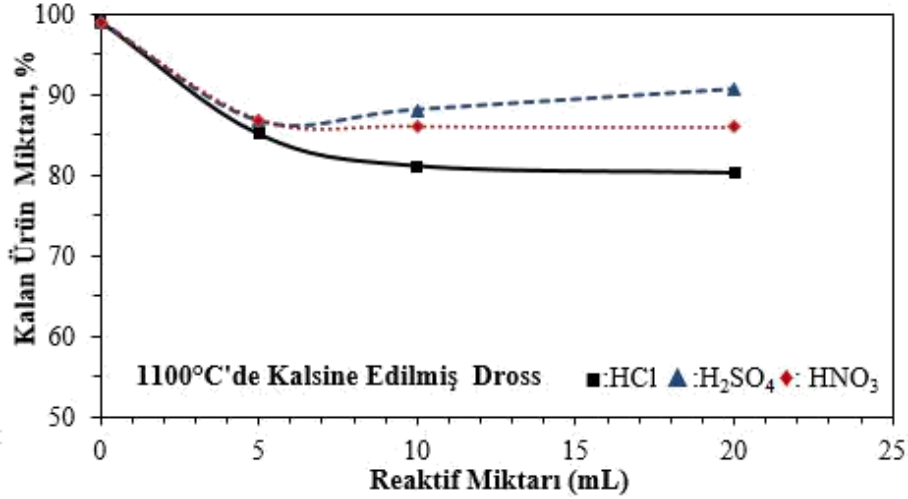
5.4 Liç Deneylerinin Sonuçları

5.4.1 Drossun HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ ile Liç Edilmesi

HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ reaktifleri kullanılarak orijinal ve kalsine siyah drossa liç deneyleri yapılmıştır. Üç farklı reaktifle yapılan liç deneylerinin süreleri (60 dk.) ve liç numune miktarları (5 g) birbirine eşittir. Şekil 5.7’de ve Şekil 5.8’de orijinal drossun ve kalsine edilmiş drossun liç sonrası kalan ürün miktarları verilmiştir. İki grafik kıyaslandığında kalsine edilmiş drossun her üç reaktifle liçi sonrasında ağırlık kaybının orijinal drossa göre daha az olduğu görülmektedir. Ağırlık kaybında meydana gelen azalışın düşük olmasının sebebi kalsinasyondan sonra alüminyumun alüminaya dönüşmesidir. Metalik alüminyum asitte çözünürken alümina asitlere karşı dirençlidir. Reaktiflere göre grafik incelenirse, nitrik asitin oksitleyici etkisinden dolayı kalsine edilmemiş drossdaki ağırlık kaybının daha düşük olduğu görülmektedir. Liç sonrasında uzaklaşan tuzların bu ağırlık kaybına sebep olduğu öngörülmektedir.

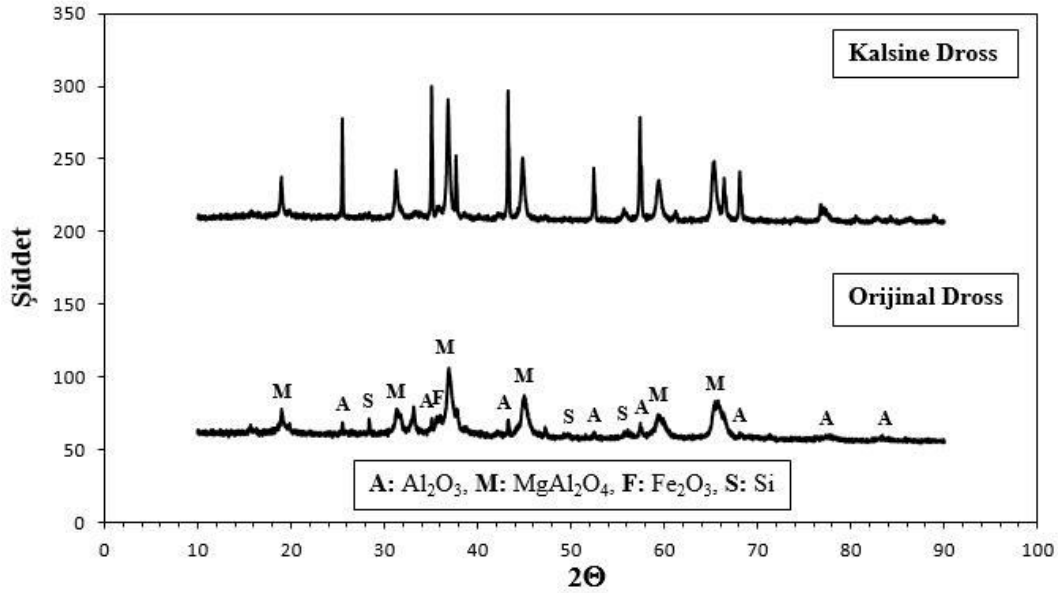


Şekil 5.7 Orijinal drossa artan reaktif miktarına bağlı olarak ağırlık ürün miktarları.

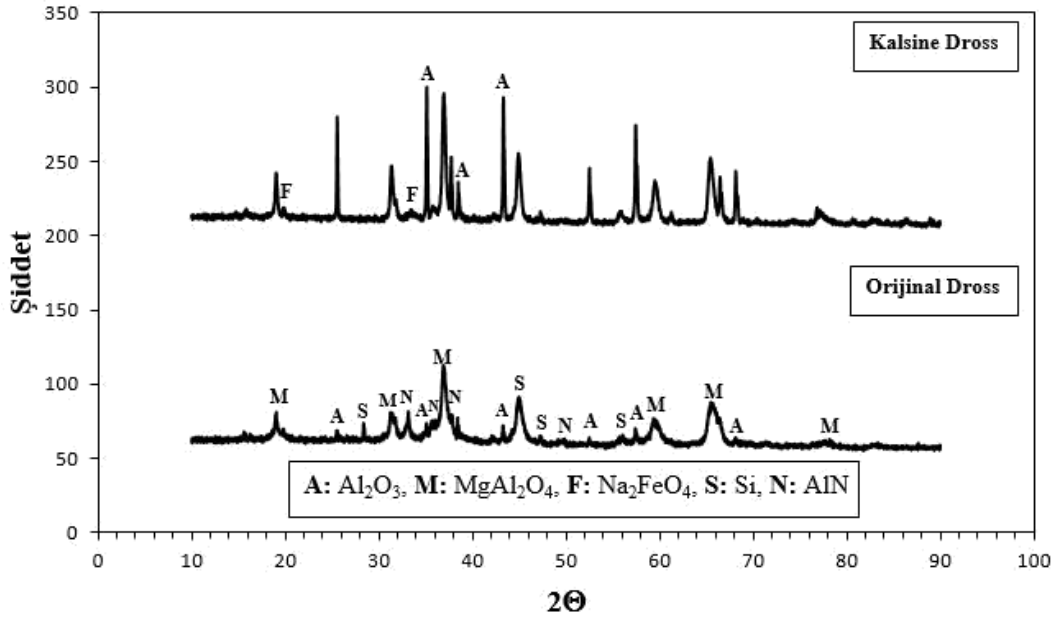


Şekil 5.8 Kalsine drosssta artan reaktif miktarına bağlı olarak ağırlık yüzde ürün miktarları.

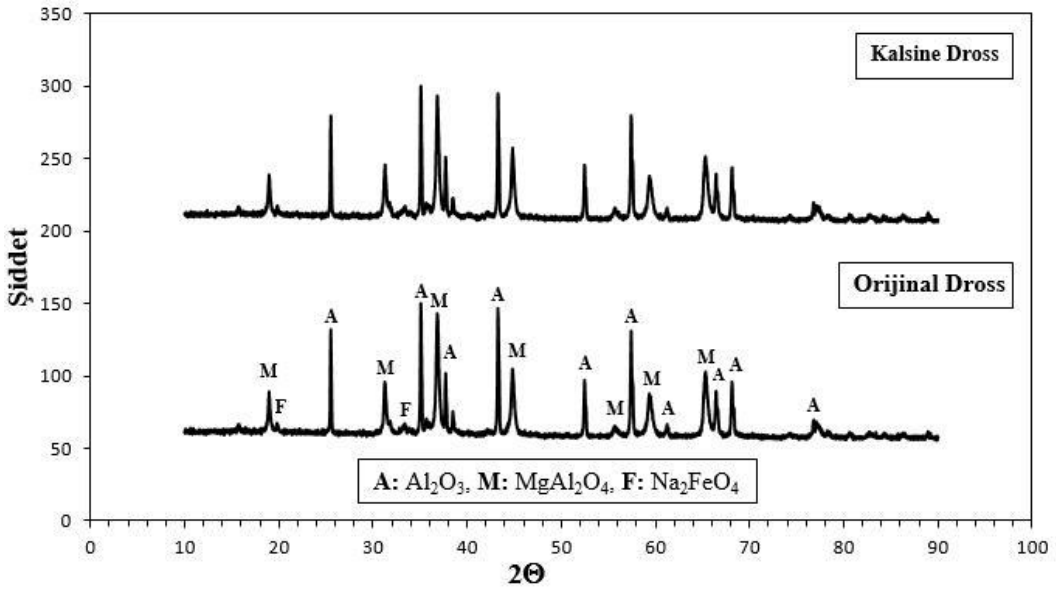
Ağırlık kaybının sabitlendiği numuneler yani 10 mL reaktif kullanılan numuneler XRD analizi ile incelenmiştir (Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11). XRD sonuçlarına göre, tuzların gideriminin sağlandığı ve kalsine edilmiş drosslarda liç sonrasında alümina ve spinel (magnezyum alüminat) bileşiklerinin miktarlarının arttığı görülmektedir.



Şekil 5.9 HCl ile liç edilmiş alüminyum siyah drosslarının XRD paternleri.



Şekil 5.10 H₂SO₄ ile liç edilmiş alüminyum siyah drosslarının XRD paternleri.



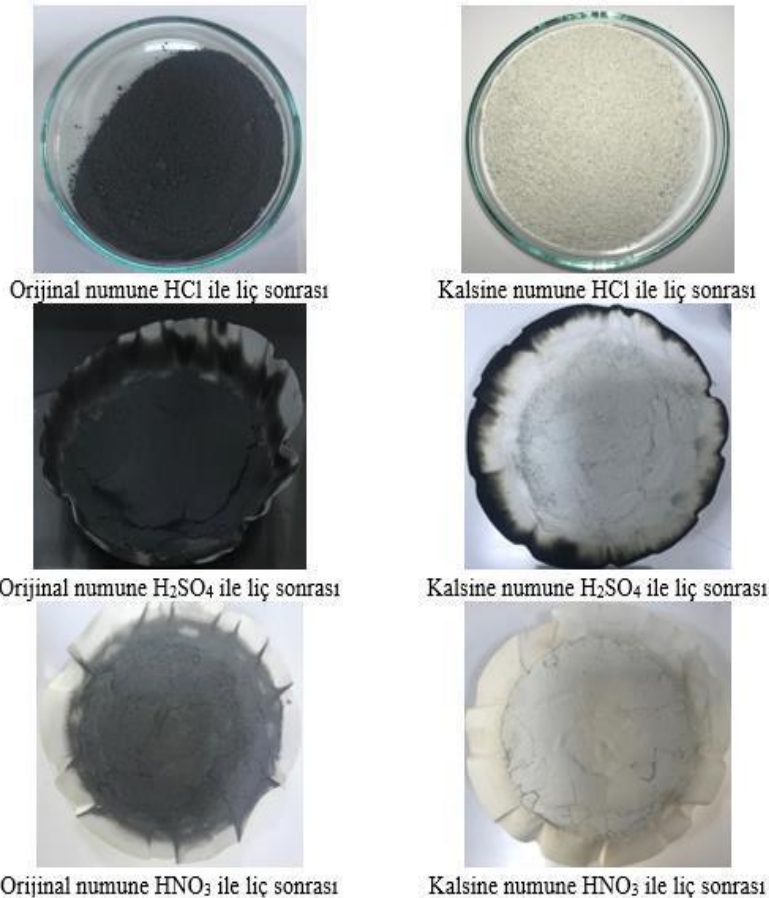
Şekil 5.11 HNO₃ ile liç edilmiş alüminyum siyah drosslarının XRD paternleri.

Rietveld analizi ile orijinal ve kalsine edilmiş drossların içeriği daha net bir şekilde incelenebilmektedir. Rietveld analizine göre (Çizelge 5.5), kalsine ve orijinal drossların liç sonuçları kıyaslandığında orijinal drossa uygulanan liç işlemlerinden sonra AlN gibi istenmeyen bileşiklerin yapıda kaldığı görülmektedir. Hidroklorik asit ile yapılan liç sonrasında demir oksit oranının yüksek olduğunu görülmektedir. Nitrik asit oksitleyici özelliğinden dolayı hem orijinal hem de kalsine drossa iyi sonuçlar vermiştir. Kalsine edilmiş ve sülfürik asit liçi uygulanmış drossa bakıldığında safsızlık miktarının az olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.5: XRD analizinde tespit edilen bileşiklerin miktarları,%.

Numune	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	Si	Na ₂ FeO ₄	AlN
Kalsine HCl	42,3	55	2,7	-	-	-
Orijinal HCl	5,7	72,5	20,8	1	-	-
Kalsine H ₂ SO ₄	36,8	61,4	-	-	1,8	-
Orijinal H ₂ SO ₄	4,1	75,8	-	1,8		18,3
Kalsine HNO ₃	44,5	53,3	-	-	2,2	-
Orijinal HNO ₃	45,2	52,6	-	-	2,2	-

Şekil 5.12’de farklı reaktiflerle liç işlemi uygulandıktan sonra orijinal ve kalsine drossun renk değişiklikleri görülmektedir. Özellikle kalsine edilmiş numuneler için, liç işleminden sonra alümina esaslı içeriğin arttığına göstergesi olan beyaz renk miktarının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.12 Orijinal ve kalsine numunelerin liç sonrası görüntüleri.

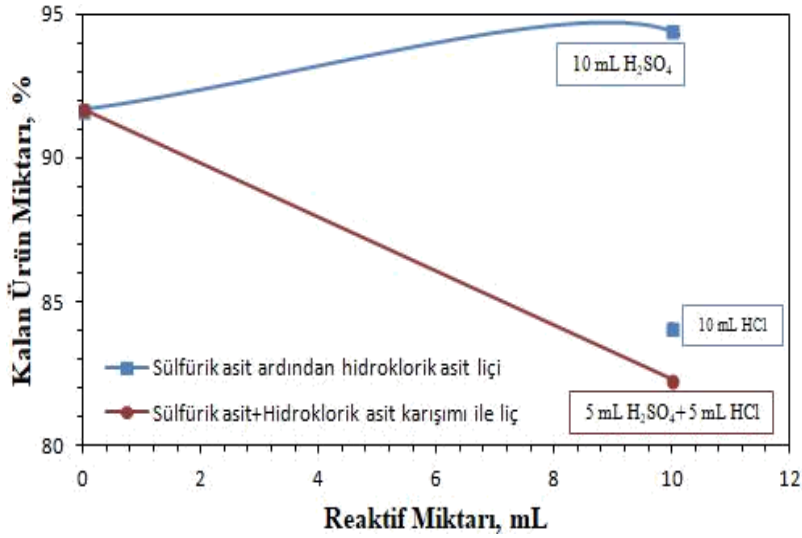
10 mL HCl, H₂SO₄ ve HNO₃'ten ve 40 mL distile sudan oluşan çözeltiler içerisinde 60 dk. süre ile liç edilen numunelere ait Rietveld analizini destekleyen Çizelge 5.6'da, drossdaki alüminyumun alümina ve magnezyum alüminat şeklinde son üründe toplam geri kazanım verimleri gösterilmektedir. Sülfürik asitin, kalsine edilmiş drossa nitrik asite göre iyi bir performans gösterdiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.6: 10 mL reaktif - 40 mL distile su ile 60 dk. boyunca liç işlemi sonucunda elde edilen ürünlerin kazanım verimleri,%.

Liç Reaktanı	Orijinal	Kalsine
HCl	78,19	97,32
H ₂ SO ₄	97,88	98,18
HNO ₃	97,78	97,80

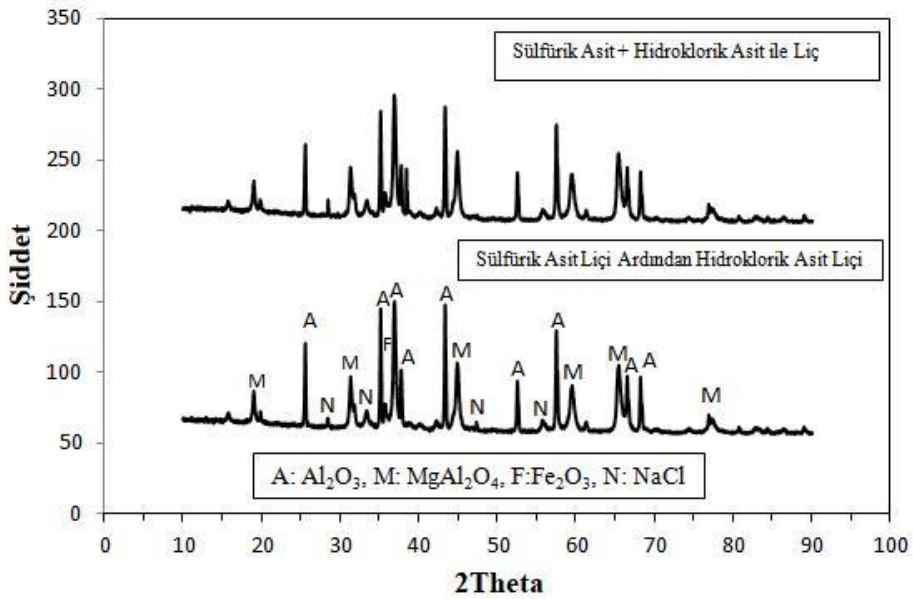
5.4.2 Drossun H₂SO₄ ve HCl ile Liç Edilmesi

Bu gruptaki ilk deney serisinde, 5 gram 1100°C'de 60 dk. kalsine edilmiş alüminyum siyah drossuna birbirini takip eden iki kere liç işlemi uygulanmıştır. İlk liç işlemi 3,5 molar H₂SO₄ çözeltisi ile takip eden liç işlemi ise 2,4 molar HCl ile gerçekleştirilmiştir. Bu gruptaki ikinci deney serisinde ise 5 gram 1100 °C'de 60 dk. kalsine edilmiş alüminyum siyah drossuna 5 mL H₂SO₄ ve 5 mL HCl (40 mL distile su) ile hazırlanmış 3 molarlık çözelti ile liç işlemi uygulanmıştır. Art arda liç ve iki asit ile hazırlanan liç işlemi ile safsızlıkların azaltılması ve geri kazanım oranının artırılması amaçlanmaktadır. Şekil 5.13'e bakıldığında art arda liç işlemi yapmak yerine her iki asit ile hazırlanmış çözelti ile liç işlemi yapılmasının daha çabuk sonuç verdiği görülmektedir.



Şekil 5.13 Sulfürik asit ve hidroklorik asit ile uygulanan liç deneylerinde kalan ürün miktarları.

Liç sonrası elde edilen filtre keklerinin XRD karakterizasyonu yapılmış ve Şekil 5.14'te paylaşılmıştır. Rietveld analizi kullanılarak belirlenen bileşiklerin içerikleri ise Çizelge 5.7'de verilmiştir. Yapılan analizlere göre; sulfürik asit liçi ardından hidroklorik asit liçi uygulandığında NaCl ve Fe₂O₃ bileşiklerinin yapıda kaldığı görülmektedir. Tuzlu içeriğin uzaklaştırılması tam olarak sağlanamamıştır. Ancak sulfürik asit ve hidroklorik asit karışımı ile yürütülen deneysel çalışmaların liç kekleri incelendiğinde yapıda empüritelerin kalmadığı yalnızca alümina ve spinel bileşiklerinin elde edildiği görülmektedir.



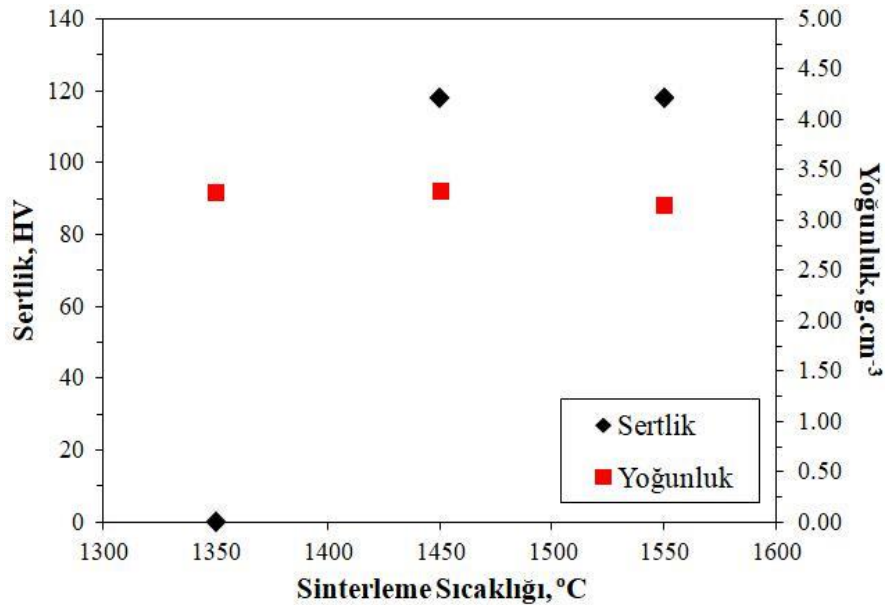
Şekil 5.14 Sulfürik asit ve hidroklorik asit ile liç edilmiş ürünlerin XRD paternleri.

Çizelge 5.7: XRD analizinde tespit edilen bileşik miktarları, ağırlık %.

Numune	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	NaCl
H ₂ SO ₄ liçi ardından HCl liçi	14,3	55,2	26,6	3,9
H ₂ SO ₄ + HCl ile liç	39,1	60,9	-	-

5.5 Sinterleme Çalışmalarının Sonuçları

1100 °C’de 60 dk. süre ile kalsine edilmiş siyah drossun 10 mL H₂SO₄ ve 40 mL distile sudan oluşan çözelti içerisinde liç edilmesi ile gerçekleştirilmiş deneysel çalışma şartlarında üretilmiş olan alümina esaslı seramik tozlarının artan sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinterleme işleminin sonucunda, 1350 °C’de sinterlenen numunede sertlik ölçülemedi. Ancak 1450 °C ve 1550 °C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde ölçüm yapılabildi ve bu değerler sırasıyla 69,45 HV ve 69,58 HV’dir. Sinterlenen numunelerde ölçülen yoğunluk değerleri, 3,15 g.cm⁻³ ile 3,29 g.cm⁻³ arasında değişmiş ve artan sıcaklık ile kayda değer bir değişim tespit edilememiştir (Şekil 5.15 ve Çizelge 5.8).

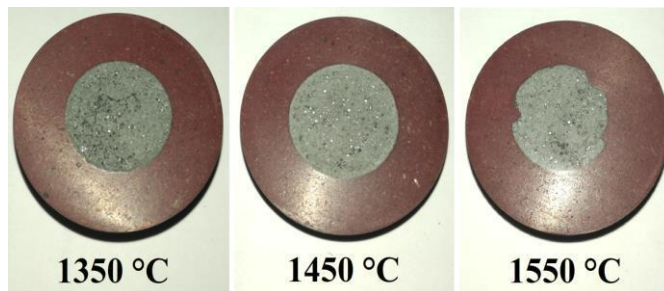


Şekil 5.15 Sinterlenen numunelerin sertlik ve yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ile değişimi.

Çizelge 5.8: Sinterlenen numunelerin sertlik ve yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ile değişimi ve numunelerde sinterleme sonucu oluşan ağırlık kaybı.

T, °C	Sertlik, HV	d, g.cm ⁻³	Ağırlık Kaybı, %
1550	69,58	3,15	10,66
1450	69,45	3,29	8,98
1350	0,00	3,27	8,84

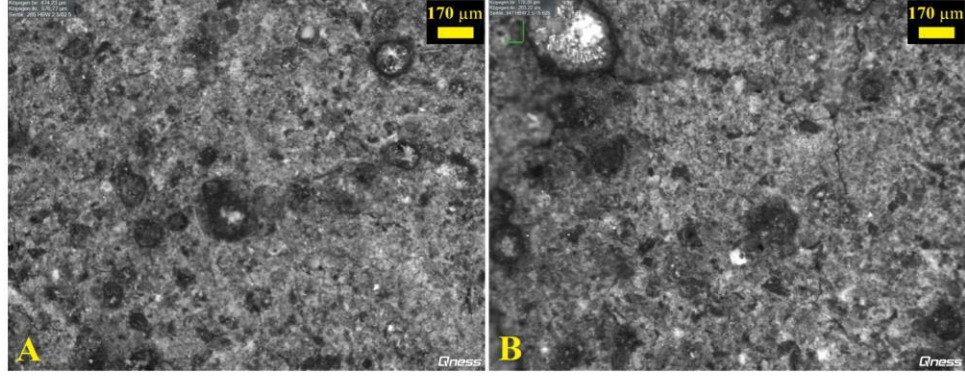
Sinterleme sonucu numunelerde oluşan ağırlık kayıpları da Çizelge 5.8’de paylaşılmıştır. Artan sıcaklık ile numunelerde ağırlık kaybının 1550 °C’de %10,66’ya kadar yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu durum numunelerde hala bir miktar yüksek sıcaklıklarda buharlaşabilen halojenür esaslı bileşikler olduğu kanaatini oluşturmaktadır. Söz konusu sinterleme sıcaklıkları (örn. 1550 °C) her ne kadar alümina esaslı seramiklerin sinterlenmesi için uygulanabilir sıcaklıklar olsa da bu tip gaz çıkışlarının sinterleme esnasında kompaktlaşmayı negatif yönde etkilediği ölçülen düşük sertlik ve yoğunluk değerlerinin de ışığında öngörülmektedir. Şekil 5.16’da sinterlenmiş numunelerin parlatma sonrası alınan makrografları paylaşılmaktadır. 1350 °C’de sinterlenen numunede, düşük sıcaklıkta iyi kompaktlaşamama ve gaz çıkışı neticesinde elde edilen çatlaklı yapı ilgili makroyapı görüntüsünde görülebilmektedir.



Şekil 5.16 Artan sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin makroyapı görüntüleri.

Şekil 5.17’de 1450 °C ve 1550 °C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin optik mikroskop ile alınan mikroyapı görüntüleri verilmektedir. Elde edilen mikroyapıların gözenekli ve çatlaklı bir halde olduğu gözlemlenilmektedir. Bu durum numunelerde ölçülen düşük sertlik değerlerini de desteklemektedir. Gerçekleştirilen sinterleme deneylerinin sonuçlarından, bu tip malzemeler için 1550 °C’nin üstünde sinterleme

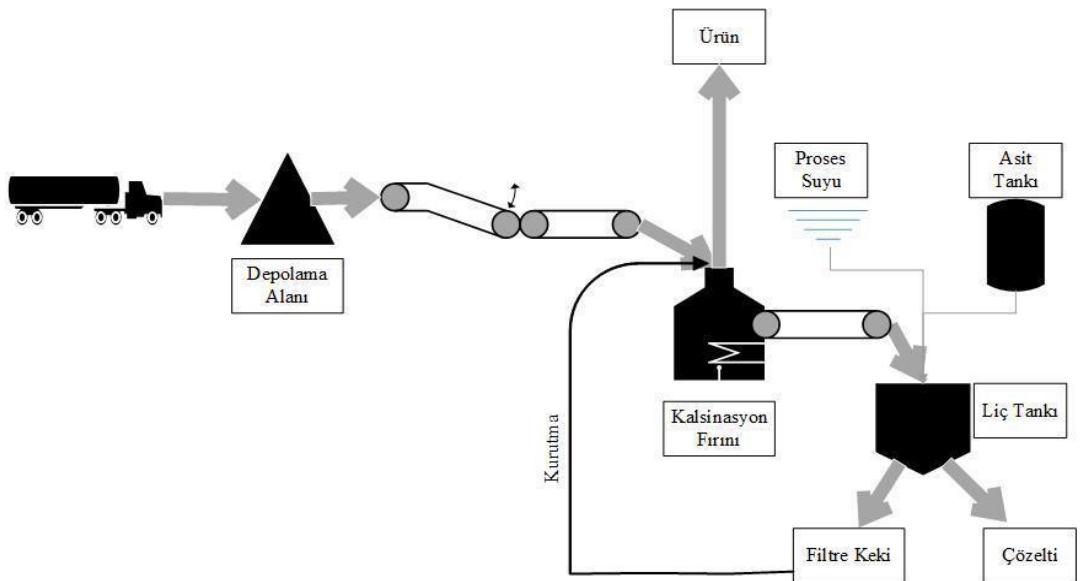
sıcaklıklarının ve 60 dk.' dan daha uzun sinterleme sürelerinin daha yüksek sertlik ve yoğunluk değerlerine sahip ve daha az poroziteli numuneler elde edilemesini sağlayacağı kanaati oluşmuştur.



Şekil 5.17 (A) 1450 °C ve (B) 1550 °C' de sinterlenmiş numunelerin optik mikroskop ile alınmış mikroyapı görüntüleri (40x).

5.6 Teknoekonomik Hesaplama Sonuçları

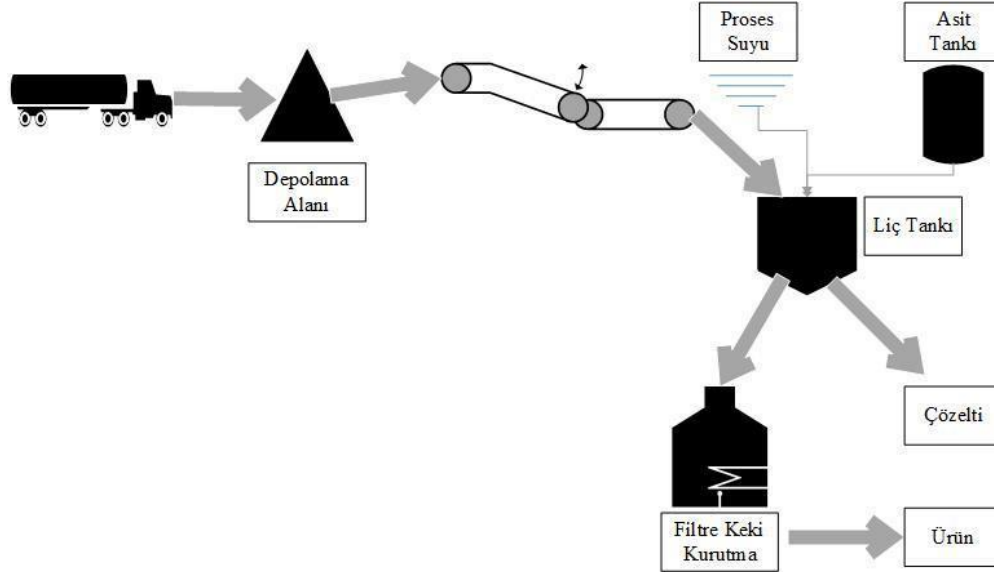
Senaryo 1' in varsayımlarına göre; günlük çalışma 8 saattir, kalsinasyon sıcaklığı 1100 °C' dir ve süresi 1 saattir, filtre keki kurutulmak üzere liç işleminden sonra yeniden kalsinasyon fırınına beslenecektir, liç işlemi 1 saattir, filtre keki kurutma süresi 2 saattir ve sıcaklık 105 °C' dir, günde iki çalışma yapılacaktır ve fırın sürekli çalışacaktır (Şekil 5.18).



Şekil 5.18 Senaryo 1 için genel akış şeması.

Senaryo 2' nin varsayımlarına göre; günlük çalışma 6 saattir, hammaddeye kalsinasyon yapılmaksızın liç işlemi yapılacaktır, liç işlemi 1 saattir, filtre keki

kurutma süresi 2 saat ve sıcaklık 105 °C'dir, günde 2 çalışma yapılacaktır ve kurutma fırını sürekli çalışacaktır (Şekil 5.19).



Şekil 5.19 Senaryo 2 için genel akış şeması.

Çizelge 5.9'da her iki senaryoya ait günlük işlenen bir ton hammadde için sisteme beslenen asit ve su miktarları yer almaktadır. Ayrıca sistemden ayrılan filtre keki miktarları da hesaplanarak bu çizelgelerde verilmiştir. Senaryo 1'de beslenen su ve asit miktarı Senaryo 2'ye göre biraz daha azdır.

Çizelge 5.9: Senaryo 1 için besleme miktarları.

	Senaryo 1		Senaryo 2	
	Günlük Miktar	İşlem Başına Miktar	Günlük Miktar	İşlem Başına Miktar
Fırına beslenen dross, kg	1000	500	-	-
Liç tankına beslenen dross, kg	992	496	1000	500
Liç tankına beslenen su, L	7936	3968	8000	4000
Liç tankına beslenen H ₂ SO ₄ , L	2064	1032	2000	1000
Filtre keki miktarı, kg	888,94	444,45	674,48	337,24

Çizelge 5.10’da iki senaryo için günlük kullanılan asitlerin fiyatlandırılması görülmektedir. Asit fiyatlandırmasında, 20.04.2020 günü belirlenen gösterge niteliğindeki TCMB (Türkiye Cumhuriyet Merkez Bankası) Euro kuru 7,54 TL olarak baz alınmıştır. Yine o döneme ait elektrik ve su birim fiyatları baz alınarak hammadde işleme esnasındaki gider hesabı yapılmıştır (Çizelge 5.11).

Çizelge 5.10: Senaryo 1 ve 2 için asit fiyatlandırması.

Kullanılan Asit Tipi	m ³ Fiyatı (USD)	%18 KDV’li Fiyat (TL)	Senaryo 1	Senaryo 2
			ΣFiyat/gün (TL)	ΣFiyat/gün Fiyat (TL)
H ₂ SO ₄	200	1654,5	3414,8	3309

Çizelge 5.11: Senaryo 1 ve 2 için günlük elektrik-su giderleri.

Birim Fiyat	Senaryo 1	Senaryo 2	
	ΣFiyat/gün	ΣFiyat/gün	
Su (İşyeri hamsu)	4 TL/m ³	31,7 TL	32 TL
Elektrik	48,15 kr/kWh	101,57 TL	27,06 TL

İki senaryo genel olarak karşılaştırılırsa, Senaryo 1’de 1 ton drossu işledikten sonra elde edilen ürün miktarı Senaryo 2’ye göre daha fazladır. Ayrıca, hem kalsinasyon hem de liç işlemleri uygulandığında elde edilen ürün daha saf olmaktadır. Kullanılan asit çeşitlerine bakıldığında sülfürik asit, hem fiyat hem de daha saf ürün eldesi (Çizelge 5.5) açılarından daha uygundur.

Senaryo başına günlük maliyetler hesaplanmıştır. Günlük maliyetler hesaplanırken işçilik maliyeti de hesaba katılmıştır ancak yatırım maliyetleri katılmamıştır. 1 işçinin asgari ücretle çalıştığı varsayımı yapılmıştır. 2020 yılı için asgari ücretin işverene toplam maliyeti 3458,03 TL olarak belirlenmiştir. Çizelge 5.12 incelendiğinde, günde 1 ton dross işlemek için hesaplanan günlük maliyetlerin her iki senaryoda birbirine yakın olduğunu görülmektedir. Senaryo 1’e göre günlük minimum maliyet toplam 3705,2 TL’dir. Buna göre Senaryo 2 hesaplandığında bu

maliyet 3525,2 TL olmaktadır. Özetle, günlük olarak elde edilen ürünlerin satış fiyatları işletmenin kârlılıkla çalıştırılabilmesi için hesaplanan ilgili günlük toplam maliyetlerin üzerinde olmalıdır.

Çizelge 5.12: Senaryo 1 ve 2 için günlük toplam maliyetler.

Reaktif	Senaryo 1	Senaryo 2
H ₂ SO ₄	3705,2 TL	3525,2 TL

6. GENEL SONUÇLAR

Çeşitli işlemlerle ortaya çıkan alüminyum drossları çevre için tehlike arz etmektedir. Özellikle yer altı suları ve topraklarda kirliliğe neden olan drosslar, işlem görmeden arazilere gömüldükleri takdirde yangınlara, çeşitli zehirli gazların doğaya karışmasına ve Cl^- , NH_4^- , CN^- gibi iyonların yer altı sularına karışmasına sebebiyet vermektedir. Ancak bunların yanında, drossun içeriğinde önemli miktarda metalik alüminyum içeriği de bulunmaktadır. Bu nedenle drossun atık olarak nitelendirilmesi pek doğru bir tanım değildir. Gerekli işlemlerden geçtikten sonra kendisine endüstride hammadde olarak yer bulabilecek ekonomik değere sahiptir. Çevre problemi oluşturmaması açısından ve içeriğindeki geri kazanılabilecek yapılardan dolayı drossun bertarafı yerine geri kazanımı önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, alüminyum siyah drossundan alümina esaslı bileşikler elde etmek için pratik bir teknik geliştirilmesi amaçlanmıştır. İncelenen süreç, kalsinasyon ve liç operasyonlarının birleşimidir. Farklı reaktiflerin ürün kalitesine ve geri kazanım verimliliğine etkilerini görmek için çeşitli deneysel çalışmalar yapılmıştır. 5 farklı sıcaklıkta (700, 800, 900, 1000, 1100 °C) 60 dakika boyunca yapılan kalsinasyon deneyleri, metalik alüminyumun alüminaya dönüşümünün artan sıcaklıkla arttığını göstermiştir. 1/10 katı/sıvı oranı ve 60 dk. süre ile yapılan liç deneylerinde üç farklı asit (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) kullanılmıştır. HNO_3 'ün yüksek reaktivitesinde dolayı bu alanda kullanıma uygun olmadığı, H_2SO_4 'ün ise hem fiyat hem de performans açısından bu alanda kullanım için uygun olduğu gözlemlenmiştir. 1100 °C'de 60 dk. süre ile kalsine edilmiş siyah drossun 1/10 katı/sıvı oranı ile 3,5 molar H_2SO_4 çözeltisi içerisinde liç edilmesi sonucunda, %98,18'lik geri kazanım verimi elde edilmiştir. Bu şartlarda üretilen seramik tozları, 600 MPa basınç altında şekillendirildikten sonra, 1550 °C'ye kadar artan sıcaklıklarda ve 60 dk. süre ile sinterlenmiştir. 1550 °C'de sinterlenen numunede, 69,58 HV sertlik ile beraber $3,15 g.cm^{-3}$ yoğunluk değeri ölçülmüştür. Ayrıca sinterleme sonrası numunede %10,66 ağırlık kaybı da tespit edilmiştir. Her ne kadar uygulanan sinterleme sıcaklığı çok düşük olmasa da numunelerde elde edilen düşük sertlik ve yoğunluk değerlerinin, numunenin sinterlenmesi esnasında numuneden buharlaşma yolu ile ayrılan ve numunede kalmış halojenür esaslı bileşiklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Halojenür esaslı bileşiklerin yapıdan uzaklaşması, sinterlenen yapıları poroz hale getirmiş ve böylece numunelerde ölçülen sertlik ve yoğunluk değerleri düşmüştür.

Tez kapsamında yapılan sinterleme çalışmalarının sonuçlarından hareketle, benzer malzemeler konusunda çalışma gerçekleştirecek araştırmacılara, sinterlemede kompaktlaşmanın arttırılabilmesi için 1550 °C'nin üzerinde sinterleme sıcaklıkları ve 60 dk.'dan fazla sinterleme süreleri ile çalışılması önerilmektedir.

Alüminyum siyah drossunun endüstriyel ölçekte toplam üretim maliyetinin belirlenmesi açısından teknoekonomik hesaplamalar yapılmıştır. Günde bir ton drossun işlendiği varsayılarak yapılan bu iki senaryonun günlük maliyetleri birbirine yakındır. Senaryo 1 için maliyet ortalama 3705,2 TL iken Senaryo 2 için 3525,2 TL olarak hesaplanmıştır. Her ne kadar daha maliyetli görünse de Senaryo 1 ve H₂SO₄ reaktifi kullanılarak yapılan geri kazanımın daha verimli olduğu çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir.

Destekleyen Kiři ve Kurum Bilgisi.

Bu tez çalışması, Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından, 2019/YL/0002 numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] O. Yücel, E. Car, Alüminyum cüruflarının değerlendirilmesi ve kalsiyum alüminat sentetik curuf yapıcı üretimi, Metalurji Dergisi. 175 (2015) 35-43.
- [2] T. T. N. Nguyen, M. S. Lee, T.H. Nguyen, Ball milling treatment of black dross for selective dissolution of alumina in sodium hydroxide leaching, Processes. 29 (2018) 1-11.
- [3] H. Hasırcı, Çelik dökümde alternatif gaz giderme malzemesi olarak alüminyum cürufu kullanımının incelenmesi, Politeknik Dergisi. (2020) 0-0.
- [4] N. Sözbir, A. Manzak, M. Akçil, A. Ateş, Çelik endüstrisi için alüminyum cüruflarından flaks üretimi, Akademik Platform Dergisi. 6 (2018) 08-16.
- [5] S. Begum, Recycling of aluminum from aluminum cans, Journal of the Chemical Society of Pakistan. 35 (2013) 1490-1493.
- [6] A&T Bank. Alüminyum sektörü. https://www.atbank.com.tr/documents/ALUMINYUM%20SEKTORU_AGUSTOS%202017.PDF , 2019.
- [7] L. Souter L., S. A. Watmough, Geochemistry and toxicity of a large slag pile and its drainage complex in Sudbury, Science of the Total Environment. 605 (2017) 461-470.
- [8] F. F. Uysal, S. Bahar, Cüruf çeşitleri ve kullanım alanları, Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi. 19 (2018) 37-52.
- [9] K. Tripathy, S Mahalik, C. K. Sarangi, B. C. Tripathy, K. Sanjay, I. N. Bhattacharya, A pyro-hydrometallurgical process for the recovery of alumina from waste aluminium dross, Minerals Engineering. 137 (2019) 181-186.
- [10] P. E. Tsakiridis, P. Oustadakis, S. A. Leonardou, Aluminium recovery during black dross hydrothermal treatment, Journal of Environmental Chemical Engineering. 1 (2013) 23-32.
- [11] MTA Genel Müdürlüğü. Dünyada ve Türkiye’de alüminyum. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/aluminyum.pdf> , 2019.

- [12] TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası. Alüminyum raporu. https://www.metalurji.org.tr/arsiv/05_sektorel_rapor/aluminyum_raporu.pdf , 2019.
- [13] Assan Alüminyum. Her yönüyle alüminyum. <https://www.assanaluminyum.com/tr-tr/surdurulebilirlik/her-yonuyle-aluminyum> , 2020.
- [14] Güray Alüminyum. Alüminyum teknik özellikler. <https://gurayaluminyum.com.tr/aluminyum-teknik-ozellikler/> , 2020.
- [15]E. Car, İkincil alüminyum üretimine genel bir bakış, Metalurji Dergisi. 160 (2011) 42-50.
- [16]E. Car, Birincil alüminyum üretim teknolojilerine genel bir bakış, Metalurji Dergisi. 156 (2010) 37-48.
- [17]D. Baş, E. Y. Yazıcı, O. Celep, Geçmişten günümüze hidrometalurji, Yer Altı Kaynakları Dergisi. 5 (2014) 39-50.
- [18]MTA. Boksit. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/boksit> , 2020.
- [19]E. Car, Boksit madenciliği, Metalurji Dergisi. 153 (2009) 20-27.
- [20]J Ruys, Alumina ceramics: biomedical and clinical applications, in: A. J. Ruys, Refining of Alumina: the Bayer Process, Woodhead Publishing, Cambridge, 2018, pp. 39-70.
- [21]M. Birinci, R. Gök, Ön desilikasyon amaçlı boksit zenginleştirme işlemleri üzerine güncel bir değerlendirme, Bilimsel Madencilik Dergisi. 57 (2018) 197-218.
- [22]F. M. Kaußen, B. Friedrich, Methods for alkaline recovery of aluminum from bauxite residue, Journal of Sustainable Metallurgy. 2 (2016) 353-364.
- [23]E. H. Moors, Technology strategies for sustainable metals production systems: a case study of primary aluminium production in the Netherlands and Norway, Journal of Cleaner Production. 14 (2006) 1121-1138.
- [24]F. Y. Bor, Ekstraktif Metalurji Prensipleri- Kısım II, İTÜ Matbaası, İstanbul, 1989.

- [25] J. Brynestad, K. Grjotheim, F. Gxonvold, J. L. Holm, S. Urne, Cryolite + alumina phase diagram and the constitution of melt in this system, Discussions of the Faraday Society. 52 (1971) 90-96.
- [26] Kocaeli Döküm, Kum kalıba döküm. <https://www.kocaelidokum.com/kum-kaliba-dokum.html> , 2020.
- [27] A. Obalı, E. Car, İkincil alüminyum üretim sürecinde tesis tasarımı ve teknoloji seçimi.
<http://hafifmesrepmetaller.com/gallery/ikincialuminyumuretimsurecindedesistasarimiveteknolojiseçimi.pdf> , 2020.
- [28] Green Mechanic, Permanent mold casting processes. <https://www.green-mechanic.com/2014/04/permanent-mold-casting-processes.html> , 2020.
- [29] C. Yapıcı, E. Aydoğmuş, A.Turan, O. Yucel, An investigation on the grain refinement mechanism of AlTi5B1 master alloy for the high pressure die casting (HPDC) of etial 160 (DIN 226) aluminum alloys, International Metallurgy and Materials Congress (IMMC16), 29 Eylül- 01 Ekim 2012, İstanbul, Türkiye.
- [30] İDDMİB, Alüminyum sektörü Ocak 2019 değerlendirmesi.
<http://www.turkishmetals.org/files/downloads/Sekt%C3%B6rler/2019%20OCAK/ALUMINYUM%20SEKTORU%20OCAK%202019%20DEGERLENDIRME%20RAPORU.pdf> , 2019.
- [31] Ankara Sanayi Odası, Alüminyum sektörü. <https://www.aso.org.tr/wp-content/uploads/2017/09/17.pdf> , 2019.
- [32] World Aluminium, Primary aluminium production. <http://www.world-aluminium.org/statistics/#map> , 2020.
- [33] London Metal Exchange, LME aluminium. <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Aluminium#tabIndex=2> , 2020.
- [34] E. Car, Alüminyum üretim süreçlerinde kullanılan ergitme ve tutma fırınlarına genel bir bakış.
<http://hafifmesrepmetaller.com/gallery/aluminyumuretimsureclerindekullanilane rgitmevetutma.pdf> , 2020.

- [35]N. Sözbir, A. Ateş, M. Akçil, Alüminyum cürufundan çelik endüstrisi için flaks üretimi, International Symposium on Environment and Morality, 04-06 Kasım 2016, Alanya, Türkiye.
- [36]A. Gil, S. A. Korili, Management and valorization of aluminum saline slags: current status and future trends, Chemical Engineering Journal. 289 (2016) 74-84.
- [37]R. Beheshti, J. M. Bustnes, S. Akhtar, R. E. Aune, Black dross: processing salt removal from black dross by thermal treatment, The Journal of Minerals. 66 (2014) 2243-2252.
- [38]X. L. Huang, A. E. Badawy, M. Arambewela, R. Ford, M. Barlaz, T. Tolaymat, Characterization of salt cake from secondary aluminum production, Journal of Hazardous Materials. 273 (2014) 192-199.
- [39]S. Buntenschach, About the reclamation of aluminium - salt slag / salt cake / black dross, Processing and Recycling Conference, 13-14 Kasım 2013, Freiberg, Almanya.
- [40]O.H. Çelik, Alüminyum siyah curuflarındaki alüminyumun ve bileşiklerinin hidro ve pirometalurjik yöntemler ile geri kazanılması, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2015.
- [41]ALTEK Group, Maximising revenue streams from dross generation and recycling.
<https://www.metalbulletin.com/events/download.ashx/document/speaker/8376/aOID000000X0j3RMAR/Presentation> , 2020.
- [42]Light Metal Age, Hydro extrusion lichtervelde starts operation of a new melting furnace. <https://www.lightmetalage.com/news/industry-news/casthouse/hydro-extrusion-lichtervelde-starts-operation-of-a-new-melting-furnace/> , 2019.
- [43]Dykast, Dross pans. <https://www.dykast.com/products/dross-pans/21437> , 2020.
- [44]ALTEK, Press head design. <https://www.altek-al.com/press-heads.html> , 2020.
- [45]RIA, In-furnace dross processing. <https://www.ria-che.de/en/ifdp.html> , 2020.

- [46] P. Li, M. Guo, M. Zhang, X. D. Wang, S. Seetharaman, Spinel synthesis from aluminium dross, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 120 (2011) 247-250.
- [47] L. Qingsheng, Z. Chunming, F. Hui, X. Jilai, High purity alumina powders extracted from aluminum dross by the calcining leaching process, *The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*. (2011) 197-198.
- [48] David D'Aoust, Aluminum dross - stop burning your bottom line. <https://www.linkedin.com/pulse/aluminum-dross-stop-burning-your-bottom-line-david-d-aoust/> , 2020.
- [49] A. Gil, S. Albeniz, S.A. Korili, Valorization of the saline slags generated during secondary aluminium melting processes as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*. 251 (2014) 43-50.
- [50] B.R. Das, B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, Production of g-alumina from waste aluminium dross, *Minerals Engineering*. 20 (2007) 252-258.
- [51] David D'Aoust, Sustainable & profitable aluminum dross practices. <https://www.linkedin.com/pulse/sustainable-profitable-aluminum-dross-practices-david-d-aoust/> , 2020.
- [52] A. Gil, Management of salt cake generated at secondary aluminum melting plants by disposal in a controlled landfill: characteristics of the controlled landfill and a study of environmental impacts, *Environmental Engineering Science*. 24 (2007) 1234-1244.
- [53] Radöksan, Alüminyum külçe. <http://radoksan.com/tr/urunler/uretilen-mamullerimiz/5/aluminyum-kulce/> , 2020.
- [54] H. Arik, Ekstraktif metalurji ders notu. <https://www.ugursoy.com/wp-content/uploads/2019/02/ekstraktif-metalurji-halil-arik-100s.pdf> , 2019.
- [55] F. Habashi, M. Canbazoglu, Hidrometalurji, *Bilimsel Madencilik Dergisi*. 25 (1986) 39-52.
- [56] R. Waters, Hydrometallurgy: more like chemical mining, *Valve World*. (2019) 53-54.

[57]S. Djerad, Pyrometallurgical method for the recovery of aluminum from $\text{Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst, International Journal of Science and Technology. 3 (2017) 210-223.

[58]Befesa, Improvements in the crystallisation plant of befesa salt slags in valladolid.

https://www.befesa.com/web/en/prensa/historico_de_noticias/2012/bma_20120914.html , 2020.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Umay Çınarlı

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul - 14.06.1995

E-Posta: cinarliumay@gmail.com

Lisans: Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği

Yayın ve Patent Listesi:

- [1] O. I. Şahin, F. Ozan, N. Kanmaz, U. Çınarlı, J. H. Yücesoy, Safran ve Samanlı deltalarındaki mikrobiyolojik aktivitenin fizikokimyasal parametrelere etkisi, 30. Ulusal Kimya Kongresi, 5 - 8 Kasım 2018, Gazimağusa, KKTC.
- [2] T. Ergül, U. Çınarlı, M. Buğdaycı, A. Turan, Self-propagating high-temperature synthesis of titanium carbide, XV. International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 16 - 20 Eylül 2019, Moskova, Rusya.
- [3] U. Çınarlı, A. Turan, Valorisation of aluminium black dross through pyrometallurgical and hydrometallurgical operations, 9th International Aluminium Symposium, 10 - 11 Ekim 2019, İstanbul, Türkiye.
- [4] U. Çınarlı, A. Turan, A pyro hydrometallurgical process for the valorisation of aluminium black dross, International Materials Technologies and Metallurgy Conference, 31 Ekim - 01 Kasım 2019, İstanbul, Türkiye.
- [5] T. Ergül, U. Çınarlı, M. Buğdaycı, A. Turan, Self propagating high temperature synthesis of TiC From TiO₂ C Black and Mg reactants, International Materials Technologies and Metallurgy Conference, 31 - 01 Ekim 2019, İstanbul, Türkiye.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Bildiri:

- [1] U. Çınarlı, A. Turan, Valorisation of aluminium black dross through pyrometallurgical and hydrometallurgical operations, 9th International Aluminium Symposium, 10 -11 Ekim 2019, İstanbul, Türkiye.
- [2] U. Çınarlı, A. Turan, A pyro hydrometallurgical process for the valorisation of aluminium black dross, International Materials Technologies and Metallurgy Conference, 31 Ekim - 01 Kasım 2019, İstanbul, Türkiye.