

Alüminyum Cürufundan Flaks Üretilirken Oluşan Gazın İncelenmesi

¹Nedim SÖZBİR, ²Aynur MANZAK, ²Murat TEKER ve ¹Ünal UYSAL

¹Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Müh. Bölümü, 54187 Esentepe, Sakarya

²Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 54187 Esentepe, Sakarya

Özet :

Alüminyum cürufları birincil ve ikincil alüminyum üretimi sonucu oluşan atıklardır. Bu atıklar, beyaz ve kara cüruf olarak adlandırılır. Beyaz cüruf, kara cürufa göre daha fazla alüminyum metali ihtiva etmektedir. İçerdiği metal miktarı % 15-70 arasında değişmektedir. Kara cüruf ise % 12 ile 18 arasında alüminyum metali ihtiva etmektedir. Kara cürufun içerisinde % 40' dan daha yüksek miktarda tuzlar bulunmaktadır.

Tehlikeli atık olan alüminyum cürufları içerisinde bulunan azot, flor ve klor tuzları yıkanmak suretiyle tuzların geri alınması mümkündür. Ayrıca cüruf içindeki silisyum dioksit, karbon ve nem içeriğinin TS 13644'de belirtilen değerler arasında olması sağlanmalıdır. İçerisindeki tuzlardan arındırılan alüminyum cüruf, metalik alüminyum ve alüminyum oksit miktarlarına göre gruplandırılmaktadır. 10-100 mm boyutlarında peletlenmiş flaks veya 2-100 mm arasında parçacık boyutlarında peletlenmemiş flaks olarak üretilerek cüruftan ürün elde edilmesi mümkündür. Alüminyum cüruftan çelik endüstrisi için deoksidasyon ve cüruf çöktürücü ürün olan flaks elde edilirken, yıkama sonucunda oluşan kimyasal reaksiyon sonucunda bazı gazlar açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan gaz, H₂, NH₃, CH₄, PH₃ ve H₂S gaz karışımından oluşmaktadır. Bu çalışmada, örnek bir tesiste alüminyum cürufu 25° C ve 60° C sıcaklığındaki su ile yıkandığı zaman yaklaşık 460 mL gaz çıkışı olduğu ölçülmüştür. Alüminyum cüruf yıkama suyu sıcaklığı 25° C ve 60° C olduğu zaman gaz çıkışı yaklaşık aynı olduğu ve dolayısıyla su sıcaklığını artırmanın ekonomik olmadığı anlaşılmıştır. Oluşan gazın içeriği cürufun içeriğine göre değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada, örnek tesiste alüminyum cürufun yıkanması sonucunda NH₃ gazının çıktığı ve diğer gazların çıkışı olmadığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Alüminyum cüruf, deoksidasyon ve cüruf çöktürücü, flaks, gaz oluşumu

1. Giriş

Alüminyum; paketleme, konstrüksiyon ve ulaşım sektöründe kritik bir malzemedir. Alüminyum, cevherden (birincil üretim) ve hurdadan üretim (ikincil üretim) yöntemi ile üretilmektedir. Alüminyum cürufları söz konusu birincil ve ikincil alüminyum üretimi sonucu oluşan atıklardır. Bu cüruflar alüminyum içeriğine göre beyaz ve kara cüruf olarak sınıflandırılır. Beyaz cüruf yüksek alüminyum metali içermekte olup, birincil ve ikincil üretim sonucu alüminyumun ergitilmesi sonucu ortaya çıkan atıktır. Kara cüruf ise düşük alüminyum metali içermekte ve alüminyumun geri dönüşümü sonucu oluşan atıktır. Beyaz cüruf %15 ile 70 (ortalama %50) arasında geri dönüşebilir metalik alüminyum içerir. Bugün uygulanan teknolojilerle alüminyum cürufundan % 94'e kadar geri dönüşüm yapmak mümkündür. Kara cüruf ise alüminyum oksitli cüruf parçacıklarından oluşmaktadır. Geri dönüşebilen alüminyum değeri %12 ile 18 arasında olup yüksek miktarda tuz (tipik olarak % 40' dan fazla) içerir. Cürufun ergitilmesi sonucu pota dan metalik olmayan atık (tuz keki) ortaya çıkmaktadır. Tuz keki de % 3 ile 5 arasında alüminyum metali içermektedir [1].

Cüruf işleme tesislerinden veya alüminyum tesislerinin ergitme, tutma ya da alaşımlama süreçlerinden çıkan tuzlu cüruflar, işlem görmeden depolanırsa; su ve nem ile olan yüksek reaksiyonlarından dolayı zehirli, zararlı, yanıcı, hatta patlayıcı ve çevreye kötü kokular yayan, yer altı suları ve toprak kirliliği ve geri dönüşü olmayan doğal tahribatlara neden olurlar. Bu yüzden bu cürufların yıkanması, yıkama suyuna geçen tuzların çöktürme yöntemiyle ayrıştırılması ve dolayısıyla cürufun tuzsuzlaştırılması, çevre kirliliğinin önlenmesi ve ekonomik açıdan önem arz etmektedir.

Cürufların yıkanarak içerisindeki tuz bileşiklerinden arındırılması sonucu elde edilen ürün çelik tesislerindeki ergitme fırınlarında flaks olarak kullanılmakta ve dolayısıyla cüruf tekrar ekonomiye kazandırılabilir. Diğer yandan, söz konusu yıkama işleminin uygulanmasıyla, çevre kirliliğinin önlenmesi ve toplum sağlığının korunması açısından önemli bir hizmet yerine getirilmiş olmaktadır.

2. Tuzlu Alüminyum Cürufunun Yıkama

Tuzlu alüminyum cürufunun yıkanması ve dolayısıyla tuzundan arındırılması prosesinde; yıkama işlemine tabi tutulacak olan tuzlu cürufun niteliğine bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte, teorik olarak ve ortam pH' nın yüksek olması (9 ve üzeri) halinde H₂, CH₄, NH₃, PH₃ ve H₂S gibi gazlar açığa çıkabilmektedir [2,3].

Yüksek pH değeri, ince taneli metalik alüminyumun yüzeyinde mevcut alüminyum oksit filminin çözünmesine ve metalik alüminyum taneciklerinin hidrolize olarak, hidrojen gazı oluşturmalarına yol açmaktadır. Denklem (1)' de hidrojen gazının açığa çıktığı görülmektedir.



Amonyak gazı (NH₃), tuz keki içindeki nitrürlerin hidrolize olması ile meydana gelmektedir. Denklem (2)' de amonyak gazının açığa çıktığı görülmektedir.



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

Benzer şekilde yapıda mevcut Al₄C₃' ün su ile reaksiyona girerek aşağıdaki reaksiyon uyarınca metan gazı oluşturabilmektedir.



Alüminyum metal veya hurdaların ergitilmesi proseslerinde genel olarak NaCl' lü ve KCl' lü flakslar kullanılmaktadır. Dolayısıyla meydana gelen tuzlu kara cüruflarında daha ziyade sodyum ve potasyum tuzları bulunmaktadır. Kara cüruf içerisinde çok az miktarda (%15) bulunacak alüminyum metali büyük oranda oksit şeklinde olup, yıkama suyu ile reaksiyona

girmemektedir. Geri kalan metalik alüminyumdan da yine çok az bir kısmı alüminyum fosfür ve alüminyum sülfür bileşiği olması durumunda ancak;



ve



PH₃ ve H₂S meydana gelebilecektir.

Dolayısıyla tuzlu kara cüruflarının yıkanması prosesinde ortaya çıkacak olan gazların hacimsel oranı yaklaşık % 95 CH₄, H₂, NH₃ karışımı ve % 5 de PH₃ ve H₂S karışımı olacaktır [1,3].

3. Deneysel Metod

Deney için, şekil de görülen test düzeneğinden iki adet kurulmuştur. Düzeneklerden birine, mevcut bütün hammaddeyi temsil edecek şekilde temin edilmiş olan homojen, yıkanmamış tuzlu kara cürufundan 50 gr alınır ve oda sıcaklığındaki 100 mL su ilave edilerek karıştırılmak suretiyle gaz çıkışı gözlenmiştir. Yaklaşık 24 saat boyunca, çıkan gaz beherdeki su içinde bulunan mezurda toplanmış ve toplanan gaz miktarı ölçülmüştür.

Söz konusu deney, benzer iki ayrı numunede 25 C° ve 60 C° sıcaklığındaki su ile ayrı ayrı yapılmıştır. Diğer test düzeneğinde ise, yıkanmış ve dolayısıyla tuzundan arındırılmış alüminyum cürufu kullanılmış ve deney yine 25 °C ve 60 °C sıcaklığındaki su ile ayrı ayrı yapılmıştır. Bu deneyde dikkate değer bir gaz çıkışı olmadığı gözlenmiştir. Yıkanmamış (tuzlu) kara alüminyum cürufu ile ve 25 °C sıcaklıktaki su ile yapılan test sonucunda, yıkanmamış 50 gr alüminyum cürufundan 23 mL kadar gaz meydana geldiği ve yıkanmış 50 gr alüminyum cürufunun yine 25 °C sıcaklıktaki su ile yapılan test sonucundan ise eser miktarda gaz çıkışı olduğu görülmüştür. Yine yıkanmamış tuzlu kara alüminyum cürufu ve 60 °C sıcaklıktaki su ile yapılan test sonucunda, yıkanmamış 50 gr alüminyum cürufundan 24 mL kadar gaz meydana geldiği ve ayrıca yıkanmış 50 gr alüminyum cürufunun yine 60 °C sıcaklıktaki su ile yapılan test sonucunda ise eser miktarda gaz çıkışı olduğu görülmüştür.

İki farklı sıcaklıktaki (25 °C ve 60 °C) su ile çözülebilen tuz miktarları yaklaşık olarak eşit olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıklardaki su ile alüminyum cüruf içerisinde çözülebilen tuz miktarı farkı yaklaşık % 2 dir [4]. 60 °C sıcaklıkta su ile yıkama yaparak yaklaşık % 2 kadar fazla tuz cüruftan alınmaktadır. 60 °C sıcaklıkta su ile yıkama yapmanın çok fazla avantajlı olmadığı görülmektedir. Tesiste uygulanacak olan prosesin amacının, cüruf içindeki tuzun ayrıştırılması olduğuna göre, düşük sıcaklıkta (oda sıcaklığı 25 °C) yıkama yaparak tuzların alınabildiği ve enerji ekonomisi açısından daha uygun olacağı görülmektedir.



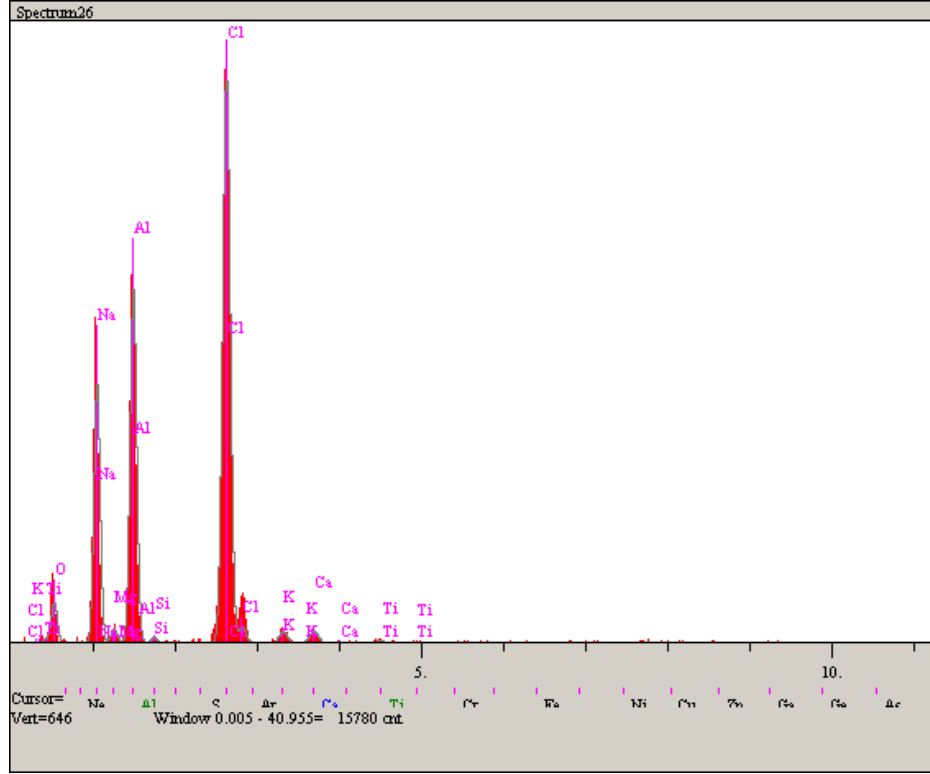
Şekil 1. Test Düzeneği

4. Çıkan Gazın Yönetmeliğe Göre Durumu

Örnek tesiste yaklaşık 40.000 ton/yıl (135 ton/gün) alüminyum cürufu, geri dönüşüm işlemine tabi tutularak çelik endüstrisi için flaks üretimi yapılacaktır.

Laboratuvar deney sonucunda; 50 gr tuzlu kara alüminyum cürufunun, 25 °C ve 60 °C sıcaklığındaki su ile yıkanmasına bağlı olarak sırasıyla 23 mL ve 24 mL toplam gaz çıkışı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, yıkanmamış bir ton tuzlu kara alüminyum cürufunun oda sıcaklığında (25 °C) yıkanması sonucunda yaklaşık 0,46 m³/gün gaz çıkacaktır. Tesisin günlük cüruf yıkama kapasitesinin yaklaşık 135 ton olduğu göz önüne alındığında da, günlük toplam gaz hacminin 62,1 m³/gün olacağı, günde yaklaşık 16 saat (iki vardiya) çalışıldığında da saatlik gaz hacminin yaklaşık 3.89 m³/h olacağı tespit edilebilmektedir.

İlgili tesise ait alüminyum cürufun SEM ve XRD analizleri Şekil 2 ve Şekil 3' de görülmektedir. Analizler içerisinde karbon, fosfür ve sülfürlü bileşiklerin bulunmadığı görülmektedir. Bu analizler incelendiğinde cüruf içerisinde AlN (alüminyum nitrür) fazla miktarda olduğu ve sırası ile Al₂MgO₄ (Magnesium aluminate), NaCl (sodyum klorür) ve Al₂O₃ (alüminyum oksit) bileşiklerinin olduğu görülmektedir. Dolayısıyla tuzlu kara alüminyum cürufunun yıkama prosesi sonucunda içerdiği element ve bileşiklerden dolayı sadece amonyak (NH₃), eser miktarda hidrojen (H₂) ve eser miktarda metan (CH₄) gazları çıkışı olacaktır.

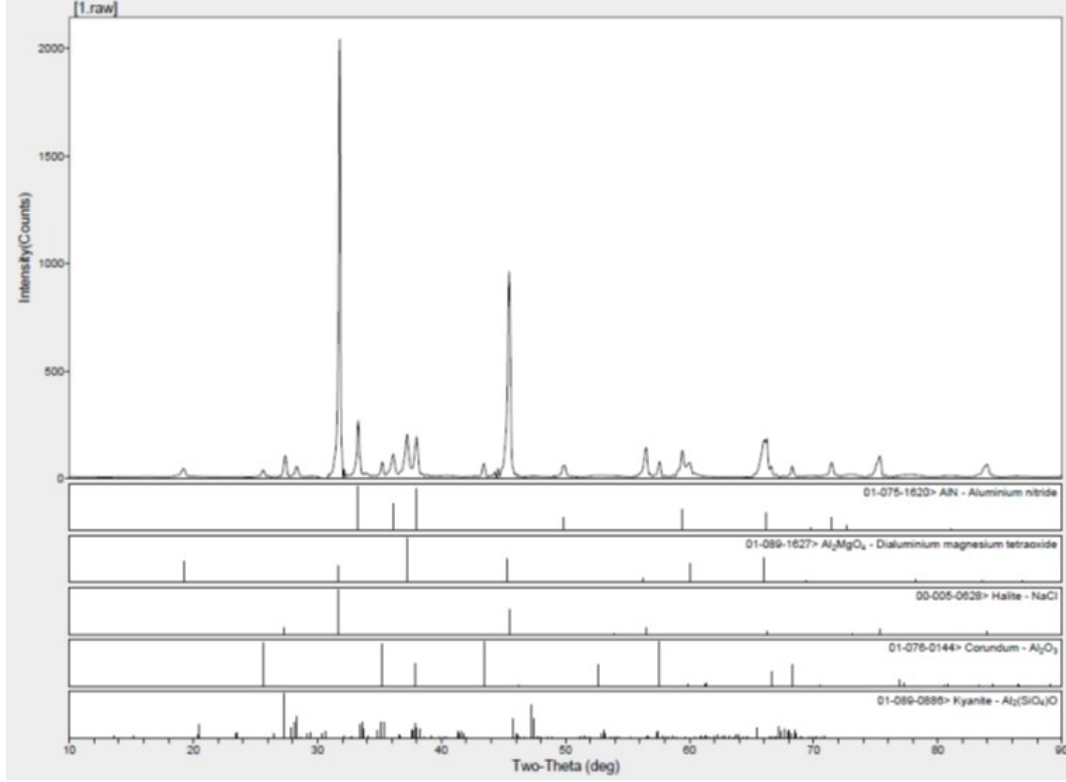


Element	Atomik ağırlık (%)	Conc. ağırlık (%)
O	23.167	14.057
Na	21.004	18.312
Mg	1.103	1.017
Al	22.243	22.759
Si	0.422	0.450
Cl	30.425	40.906
K	0.760	1.127
Ca	0.740	1.124
Ti	0.136	0.247
Toplam	100	100

Şekil 2. Alüminyum Cürufun içerisinde SEM Analizi sonucu görülen elementler

Yıkama sonucunda çıkan gazın debisi yaklaşık $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sn}$ olup, yanma için lel hacmi oluşturmamaktadır. Bu yüzden ortamda yanma riski oluşturmaz. Yanma gerçekleşse bile çabuk söner.

Yıkama sonucu örnek tesisten çıkacak günlük gaz miktarının $62,1 \text{ m}^3/\text{gün}$, saatlik gaz miktarının $3.89 \text{ m}^3/\text{h}$ olduğu esas alındığında ve ortalama gaz yoğunluğu da yaklaşık $0,66 \text{ kg}/\text{m}^3$ kabul edildiğin de, çıkan gazın saatlik kütleli debisinin de $2,6 \text{ kg}/\text{h}$ olacağı hesaplanabilmektedir. Bu değerin, Tablo 1 ' de belirtilen değerlerin altında olduğu görülmektedir (günde iki vardiya ve 16 saat çalışıldığı esas alınmıştır).



Şekil 3. Alüminyum Cürufun XRD Analizi

5. Sonuç

Örnek tesiste yıkama işlemine tabi tutulacak olan tuzlu kara alüminyum cürufunun analizi, yıkama işlemine yönelik laboratuvar bazında yapılan test sonuçları ve bazı literatür çalışmaları dikkate alındığında; işletmede hammadde olarak kullanılacak olan ve içerisindeki tuzun ayrıştırılmasına yönelik olarak yıkama işlemine tabi tutulacak olan tuzlu kara alüminyum cürufunda, metal bileşiklerinden alüminyum fosfür, alüminyum sülfürün ve Al_4C_3 bulunmadığı görülmüştür. Örnek tesiste yıkama sonucu sadece amonyak (NH_3) gazı çıkışı olduğu anlaşılmıştır. Yıkama işleminin $25\text{ }^\circ\text{C}$ ve $60\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığındaki su ile yapılması sonucu cüruftan ayrılan tuz miktarının yaklaşık aynı olduğu, dolayısıyla suyun ısıtılması için harcanacak enerjiden tasarruf edilmesi gerektiği ve oda sıcaklığında uygulanacak işlem sonucunda meydana gelecek gaz emisyon miktarının da daha az olacağı, tesisin saatlik cüruf yıkama kapasitesinin yaklaşık $8,44\text{ ton/h}$ olduğu ve buna bağlı olarak da çıkacak toplam gaz miktarının yaklaşık $3.89\text{ m}^3/\text{h}$ ve dolayısıyla toplam gaz emisyonun saatlik kütsel debisinin de 2.6 kg/h olacaktır. Bu durumda yıkama sonucunda çıkacak gazın emisyon değeri Tablo 1’de belirtilen değerlerin altında olduğu görülmektedir.

Alüminyum cürufundan çelik endüstrisi için flaks yapılırken içerisindeki tuzların oda sıcaklığındaki ($25\text{ }^\circ\text{C}$) su ile yıkanması ekonomik olarak avantajlı olduğu daha sıcak su ile yıkama yapmanın avantajlı olmadığı görülmüştür.

Tablo 1. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği Ek-2 Tablo 2.1 Kütleli Debiler [5].

Emisyonlar	Normal işletme şartlarında ve haftalık iş günlerindeki işletme saatleri için kütleli debiler (kg/saat)	
	Bacadan	Baca Dışındaki Yerlerden
Toz	10	1
Kurşun	0.5	0.05
Kadmiyum	0.01	0.001
Talyum	0.01	0.001
Klor	20	2
Hidrojen klorür ve Gaz Halde İnorganik Klorür Bileşikleri	20	2
Hidrojen florür ve Gaz Halde İnorganik Florür Bileşikleri	2	0.2
Hidrojen Sülfür	4	0.4
Karbon Monoksit	500	50
Kükürt Dioksit	60	6
Azot Dioksit [NO _x (NO ₂ cinsinden)]	40	4
Toplam Organik Bileşikler	30	3

Not: Tablodaki emisyonlar İşletmenin tamamından (bacaların toplamı) yayılan saatlik kütleli debilerdir.

6. Kaynaklar

- [1] Nedim Sozbir, Mustafa Akçil, ve Hasan Okuyucu “Alüminyum Cürufundan Alüminyum Metali ve Flaks Eldesi”, ISEM2014 Adıyaman – TÜRKİYE, 1108-113, 2014.
- [2] Onuralp Yücel ve Erman Car “Alüminyum Cüruflarının Değerlendirilmesi ve Kalsiyum Alüminat Sentetik Cüruf Yapıcı Üretimi”, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, Metalurji Sayı: 175, Ağustos 2015.
- [3] H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung and M. Ni “A Review on Hydrogen Production Using Aluminium and Aluminium Alloys”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (2009) 845–853.
- [4] A. Binnaz Yoruç ve Mustafa Çiğdem “Tuzlu Alüminyum Cüruflarının Değerlendirilmesi”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2001.
- [5] Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete, Sayı:29211, 20 Aralık 2014.