

ARAŞTIRMA MAKALESİ

TUZLU ALÜMİNYUM CÜRUFLLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

A.Binnaz YORUÇ, Mustafa ÇİĞDEM

*Yıldız Teknik Üniversitesi , Kimya-Metalürji Fakültesi , Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yıldız-İSTANBUL*

Geliş Tarihi: 20.02.2001

PROCESSING OF ALUMINIUM SALTY SLAGS

SUMMARY

In primary and secondary aluminium melting processes a dross layer containing 85 % metallic Al forms on the surface of molten aluminium bath. Therefore a significant amount of metal is removed from the furnace with the dross. Melt losses is one of the most important economical point in melting operations. The slags formed in aluminium melting can be grouped in to four categories:

1. Dross containing very high % of metallic aluminium ( > 60 % Al),
2. Normal melt drosses,
3. Drosses over 45 % of which dissolves in water and with high salt content,
4. Drosses containing 50 to 70 % salt and 7 % metallic aluminium.

Investigations are undertaken on the treatment of 3.and 4. type drosses to obtain salt, aluminium and nonmetallic products which can be used for various purposes.

In the present study, the primary aim is to determine the optimum conditions for the recovery of flux from the dross by leaching and crystallisation in the evaporator.

ÖZET

Birincil ve ikincil alüminyum üreten tesislerde alüminyum curuflarının fırınlardan çekilmesi sırasında ekonomik değeri büyük miktarlara ulaşan kayıplar olmaktadır.Bu curuflar, tuz ve alüminyum içeriğine bağlı olarak dört sınıfa ayrılmaktadır:

1. Yüksek alüminyum metali içeren curuflar ( > % 60 Al),
2. Normal eritme curufları,
3. % 45'den daha fazla suda çözünebilir bileşikler içeren yüksek tuz içerikli curuflar,
4. % 50- % 70 arasında tuz ve % 7 civarında metal içeren tuzlu curuflar.

3 ve 4 numaralı maddelerde tanımlanmış olan tuzlu curuflardan tuzun, metalin ve metalik olmayan kısmın kazanılmasının optimum koşullarda mümkün olup olamayacağı araştırmacılar tarafından incelenmektedir.Bu çalışmada, alüminyum tuzlu curufundan çözeltili alma işlemi (liç) ile flaksın kazanılması için optimum koşullar ve çözeltili alınmış tuzun çöktürülme koşulları incelenmiştir.

1. GİRİŞ

Alüminyum hurda ve curufları NaCl, NaCl + KCl karışımı ve bunlara ilave edilen % 5 oranındaki florürlerin varlığı altında döner ocaklarda eritilerek metalik alüminyum geri kazanılmaktadır[1].

Tuz flakslarının kullanımının ana amacı, hurdada mevcut organik ve inorganik atıkların metalden ayrılmasını sağlamak ve sıvı metali örtülemektir [1,2]. Bu işlem için kullanılan

tuz flaksın miktarı şarjın oksit içeriğine eşdeğerdir. Genelde flaksın miktarı % 10 ile % 40 arasında bir değişim sergilemektedir. Curuf ergitme işlemlerinde ise proses sonucu oluşan tuzlu curuf miktarı, elde edilen metal miktarına eşdeğerdir. Hurda ergitmesinde ise elde edilen metalin % 30- % 50'sine karşılık gelmektedir.

Tuzlu curufların atılmaları ve depolanmaları kompozisyonları dolayısıyla büyük risk ve zorluklar taşımaktadır [3,4]. İkincil alüminyum endüstrisi bu atıkların işlenmesi ve çevreye olan zararlı etkilerinin ortadan kaldırılması için çevreci örgütler ve resmi kuruluşlar tarafından baskı altında tutulmaktadır. Bu nedenle tuzlu curufların işlenmesi konusunda bir süreden beri yoğun çalışmalar yürütülmektedir [1,3,5-7].

Tuzlu curufların işlenmesi kırma, öğütme, sınıflandırma, ergitme, çözündürme, filtrasyon ve kristalizasyon aşamalarından oluşmaktadır. Proses sürecinde klor bazlı tuzlar ve metalik alüminyum geri kazanılmakta,  $Al_2O_3$  ağırlıklı metal dışı partiküller değerlendirilmektedir. Ayrıca metal tozu ve oksitlerden oluşan ekzotermik ürünler de üretilebilmektedir [8-18].

Bu çalışmanın ana amacı; tuzlu curufların yeniden değerlendirilmesi süreçlerinde kullanılan parametrelerin optimizasyonu ve endüstriyel tuzlu curufları tuz, oksit ve metalik alüminyum açısından karakterize etmektir. İkincil alüminyum döküm endüstrisinin endüstriyel curufları içerisindeki flaks oranları % 75- % 80 seviyelerinde seyretmektedir. Metalik alüminyum oranı ise % 3 ile % 7 arasında bir değişim sergilemektedir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda endüstriyel tuzlu alüminyum curufları iki ayrı amaçla incelenmiştir. I.deneysel çalışma grubunda; tuzlu alüminyum curuflarının sudaki çözünürlük koşulları, çözüldükten tuz bileşiklerinin çöktürülme koşulları, metalik üründen alüminyum metalinin kazanımı ve metalik olmayan ürünün ayrılması kademeleri incelenmiştir.

Bu grup deneylerin yapılmasında esas amaç; flakslayıcı tuzun geri kazanılması ve geri kazanılan bu tuzun metalik ürünün ergitilmesinde flakslayıcı olarak kullanım olanaklarının incelenmesidir.

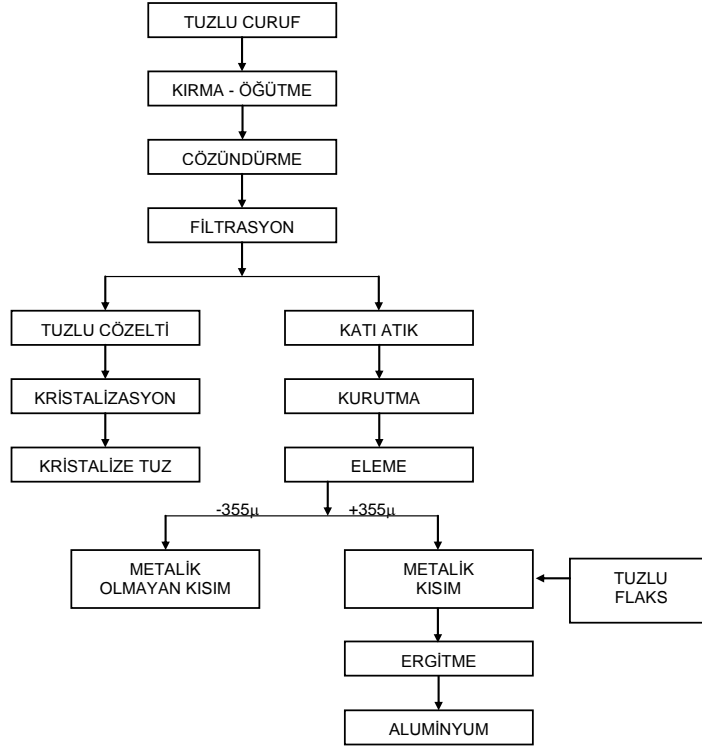
Bu çalışmada kullanılan endüstriyel tuzlu alüminyum curufları %69 NaCl, %29 KCl ve %2  $CaF_2$  içermektedir.

II. grup deneysel çalışmalarda ise tuzlu alüminyum curufu kırma , öğütme ve elek analizi işlemlerinden geçirilerek metalik alüminyumun yoğunlaştığı boyut ayrılmıştır. Bu metalik ürün tekrar öğütülmüş, elek analizi yapılmış ve – 125  $\mu$ 'luk kısım ( büyük oranda metal oksit içeren kısım ) suda çözündürülüp filtre edildikten sonra yaş kimyasal analiz ve atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS ) kimyasal analiz yöntemleri kullanılarak % Al miktarı belirlenmiştir.

II. grup deneylerin yapılmasındaki amaç ise yüksek oranda metalik fazın bulunduğu tane boyutunu belirleyip (elek analizi ile ), bu boyuttaki ürünü tekrar öğütüp metal fazını serbestleştirdikten sonra tekrar elek analizi ile metalik ve metalik olmayan ürünü ayırmaktır. Bu ayırımdan sonra ise yaş ve AAS kimyasal analiz yöntemleri ile metalik olmayan ürünlerdeki % Al miktarı belirlenmiştir.

### 2.1. I. Grup Deneysel Çalışmalar

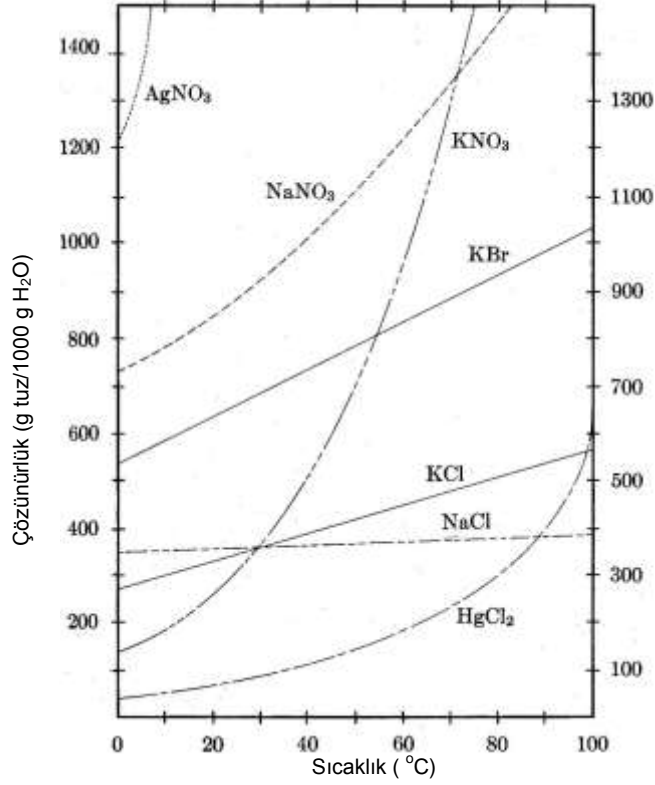
Bu gruptaki deneysel çalışmalarda , endüstriyel tuzlu curuflar kullanılarak tuzun ( flakslayıcı tuz ), metalik kısmın (Al metali) ve metalik olmayan kısmın (metal oksitler) ayrı ayrı elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda uygulanan deneysel çalışmalara ait akım şeması Şekil 1'de verilmiştir.



**Şekil 1.** Tuzlu curuftan flakslayıcı tuz, metalik aluminyum ve metalik olmayan ürünün kazanılmasına ait deneysel işlem kademeleri

Tuzlu curuf numuneleri çeneli, merdeneli ve konili kırıcılarda kırıldıktan sonra bilyalı değirmende öğütülerek tane serbestleşmesi sağlanmıştır. Öğütülmüş numuneler 110° C'da 30 dak. etüv içinde kurutulmuş, 20 dak. desikatörde bekletilmiş ve 5'er g'lık tartımlar alınmıştır.

Çözünürlük-Sıcaklık diyagramından (şekil 2) yararlanılarak belirlenen iki farklı katı/sıvı oranları çözündürme işlemlerinde kullanılmıştır. Çözündürme işlemleri sırasında sıcaklık, çözündürme süresi ve karıştırma parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre optimum çözündürme koşulları belirlenmiştir.



Şekil 2. Bazı tuz bileşiklerinin su içindeki çözünürlükleri [19].

Sıcaklığın çözünürlük üzerine etkisini belirlemek amacıyla 20°C, 50°C, 75°C ve 100°C sıcaklıklarda katı/sıvı : 1/15 oranı kullanılarak 1 saat süreyle karıştırma yapılmadan çözündürme deneyleri yapılmıştır (tablo1 ve şekil 3).

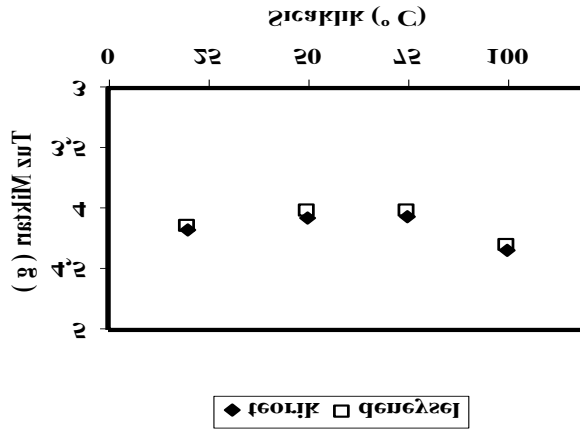
Tablo 1. Tuzlu curufun değişik sıcaklıklarda karıştırma yapılmadan 1 saat çözündürülmesiyle elde edilen tuz miktarları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Teorik olarak çözünebilir tuz miktarı $M_t$ (g)	Deneyel olarak çözünebilir tuz miktarı $M_d$ (g)
1	20	4.1725	4.1260
2	50	4.0735	4.0000
3	75	4.0635	4.0000
4	100	4.3424	4.2832

Açıklama [r1]:

Açıklama [r2]:

Açıklama [r3]:

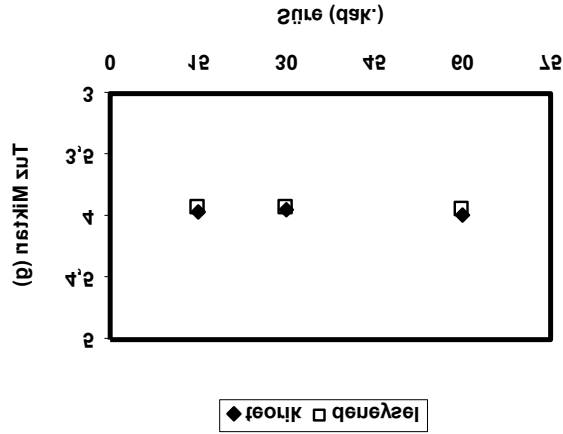


**Şekil 3.** Tuzlu curufun değişik sıcaklıklarda karıştırma yapılmadan 1 saat çözündürülmesi sonucu tuz miktarlarında oluşan değişim

Karıştırma süresinin çözünürlüğe etkisini belirlemek için 20°C'da katı/sıvı : 1/ 4 oranı kullanılarak 15, 30 ve 60 dak.'lık sürelerde karıştırma uygulanarak çözündürme deneyleri yapılmıştır (tablo 2 ve şekil 4).

**Tablo 2.** Tuzlu curufun değişik sürelerde ve karıştırma yapılarak 20°C'da çözündürülmesinden elde edilen tuz miktarları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Teorik olarak çözünebilir tuz miktarı $M_t$ (g)	Deneysel olarak çözünebilir tuz miktarı $M_d$ (g)
5	15	3.9625	3.9095
6	30	3.9433	3.9080
7	60	3.9878	3.9229



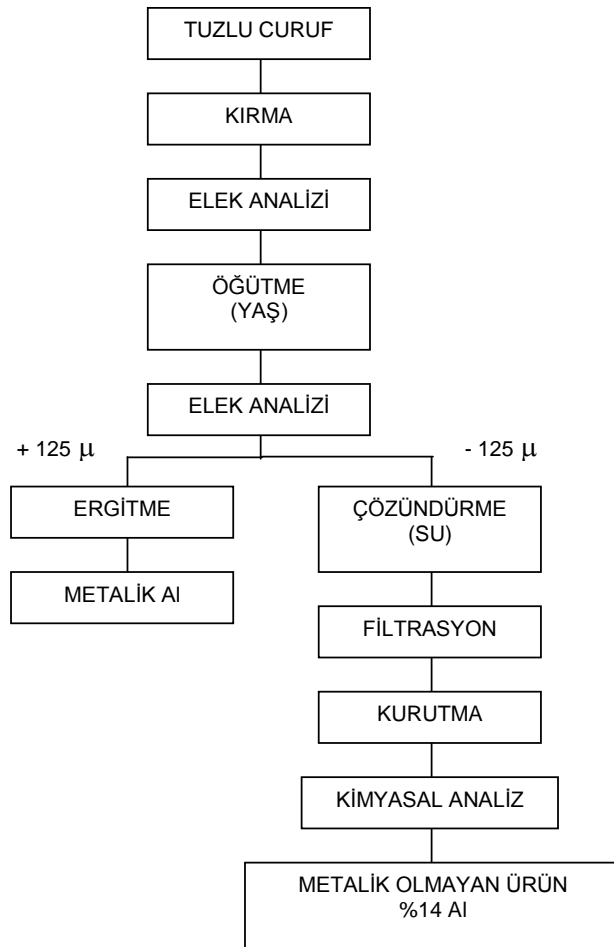
**Şekil 4.** Tuzlu curufun değişik sürelerde 20°C'da ve karıştırma yapılarak çözündürülmesinden elde edilmiş tuz miktarlarının değişimi

Her deney sonunda elde edilen çözeltiler filtre edilmiş ve süzüntüler buharlaştırılarak tuz çöktürülmüştür. Filtre artığı, 110°C'da 30 dak. etüv içinde kurutulduktan sonra % Al değerini belirlemek amacıyla platin krozede eritiş ( 5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0.3 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ) işlemi uygulanarak çözündürülmüştür. Çözündürülmüş numune,atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS,Hilger and Watts/Atomspek H1550 ) ile analiz edilerek % Al değeri belirlenmiştir.

Tablo 2 ve şekil 4'de belirtilen deneysel sonuçlar yardımıyla oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırma yapılarak uygulanan çözündürme deneylerinde 180 g tuzlu curuf kullanılmıştır. Elde edilen artık, kurutulduktan sonra 250 µ'luk elekten elenerek boyut ayırma işlemi uygulanmış ve + 250 µ boyuttaki metalik alüminyum, bu çalışmada geri kazanılan tuz ile eritilerek alüminyum metali elde edilmiştir.

## 2.2. II.Grup Deneysel Çalışmalar

Bu grup deneysel çalışmalarda endüstriyel tuzlu alüminyum curufları çeneli, merdaneli ve konili kırıcılarda kırıldıktan sonra elek analiz yöntemi ile boyutsal sınıflama yapılmıştır (şekil 5 ve tablo 3). + 355 µ boyutundaki curuf numunesi bilyalı değirmende 20 dak. süreyle yaş olarak öğütüldükten sonra basınçlı su altında elek analizi uygulanmış ve tablo 4'teki değerler elde edilmiştir.



**Şekil 5.** Endüstriyel tuzlu alüminyum curufundan metalik olmayan ürünün ayrılması ve % Al miktarının belirlenmesine ait deneysel işlem kademeleri

**Tablo 3.** Endüstriyel tuzlu alüminyum curufunun elek analizi

Tane Boyutu ( $\mu$ )	Miktar ( g )
+ 355	1370
+ 250	250
+ 180	180
+ 125	630
Toplam	2430

**Tablo 4.** + 355  $\mu$  boyutundaki endüstriyel alüminyum curufunun elek analizi

Tane Boyutu ( $\mu$ )	Miktar ( g )
+ 125	64.75
- 125	400.33
Toplam	465.08

+ 125  $\mu$ ' un üzerindeki ürün, metalik alüminyum içeren kısım olarak alınmış ve ergitme işlemi uygulanmıştır. -125  $\mu$  tane boyutuna sahip ve yüksek oranda metal oksit içeren ürün ise 2 gün su içerisinde bekletildikten sonra filtre edilmiş ve 200°C'da etüv içinde kurutulmuştur. Numune alma yöntemine göre kurutulmuş curuftan kimyasal analiz için numune alınmış ve 110°C'da 1 saat etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınan numuneler 20 dak. desikatörde soğutulduktan sonra  $\pm 0.01$  mg duyarlılığa sahip terazide iki ayrı tartım alınmış ve % Al miktarının belirlenmesi için numuneler üçlü asit\* karışımında çözündürülmüşler ve filtre edilmişlerdir. Çökelti, sıcak su ile 5-6 kez yıkanarak kalan tuzların çözündürülmesi sağlanmıştır. Süzüntüler 200 ml'ye buharlaştırıldıktan sonra 250 ml'ye distile su ile tamamlanmışlar ve AAS'de ( Hilger and Watts / Atomspek H1550 ) analiz edilmişlerdir. Analiz sonuçlarına göre ortalama % Al değeri, % 14 olarak belirlenmiştir.

\* Üçlü Asit Karışımının Bileşimi : 715 ml ( 1:2 )'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 215 ml HCl + 70 ml HNO<sub>3</sub>

### 3. DENEY SONUÇLARININ YORUMU

Alüminyum üreten bir tesisten alınan tuzlu alüminyum curufunun değerlendirilmesine yönelik yapılan iki grup deneysel çalışmanın sonuçları aşağıda verildiği gibidir :

#### 3.1. I.Grup deneysel çalışmalarda; endüstriyel tuzlu alüminyum curufunun sudaki çözünürlüğüne sıcaklığın, karıştırmanın ve çözündürme süresinin etkisi;

- 20°C, 50°C, 75°C ve 100°C'da yapılan deneyler, sıcaklığın tuz çözünürlüğü üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Oda sıcaklığında (20°C) çalışmak optimum tuz çözünürlüğünü sağlamak için yeterli olmaktadır (şekil 2 ve 3 ).
- Mekanik karıştırma yapılmayan (tablo1) ve yapılan (tablo2) deneylerde karıştırmanın çözünürlük değerlerinde önemli bir artışa neden olmadığı gözlenmiştir. Ama hızlı çözünürlük sağlamak amacıyla karıştırma yapılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.



- 15, 30 ve 60 dak.'lık çözündürme süreleri sonucunda elde edilen tuz miktarları aynı olmaktadır. Bu nedenle 15 dak.'lık çözündürme süresi yeterli olmaktadır.
- Optimum tuz çözündürme verimi için; oda sıcaklığı, karıştırma ve 15 dak. karıştırma süresi yeterli olmaktadır.
  - Elde edilen tuzun, alüminyum üretiminde flaks olarak tekrar kullanılabilmesi de denenmiş ve bu amaçla, artıktaki alüminyum metalince zengin kısım elek analizi ile ayrıldıktan sonra ergitilmiş ve daha temiz bir alüminyum metali elde edilmiştir.

### 3.2. II. grup deneysel çalışmalar sonucunda ise;

- -125 µ tane boyutuna sahip tuzlu alüminyum curufunun tuz kısmının su içinde çözündürülmesi ve çözeltinin filtre edilmesinden elde edilen metalik olmayan ürün içinde % 14 alüminyum metali olduğu belirlenmiştir.
- Metalik olmayan ürün ile ilgili olarak değerlendirme çalışmalarının, hem metalik alüminyum eldesine hem de seramik malzeme üretimine yönelik olarak sürdürülmesi gerekmektedir.

Sonuç olarak; endüstriyel tuzlu alüminyum curuflarından flakslayıcı tuzu kazanmanın ve bu tuzu alüminyum'un geri dönüşümünde flaks malzemesi olarak kullanmanın mümkün olacağı görülmüştür. Metalik olmayan üründe alüminyum içeriğinin gözardı edilemeyecek bir seviyede bulunduğu ve değerlendirme çalışmalarının yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

### REFERANSLAR

- [1] Shell,D.J., Nilmani, M., Fox, M.H. and Rankin, W. J., "Aluminium Dross Treatment Using Salt Fluxes", The Minerals , Metals and Materials Society, 1995, 133-146.
- [2] Çiğdem, M.and Küçükkaragöz, S., "Effect of Fluxes on Metal Recovery in Secondary Aluminium Melting", Annual Technical Meeting-1999, Indian Institute of Metals,15-16 Nov. 1999,Kanpur,Indian.
- [3] Hengelmolen,A.,"The Three E's of Remelting Systems Design: Environmental Aspects, Economics, Ergonomics",Metal Bulletin's 5<sup>th</sup> International Secondary Aluminium Conference,8-10May1996, Amsterdam,Netherlands,43-57.
- [4] Labarre, M., "Enviromental Legislation as It Relates to the Aluminium Recycling Industry", Metal Bulletin's 5<sup>th</sup> International Secondary Aluminium Conference, 8-10 May 1996 ,Amsterdam,Netherlands, 69-93.
- [5] Whiteley, P.R., "Dross Processing – Current Status" , 3<sup>rd</sup> Australian- Asian- Pacific Course and Conference, Aluminium Cast House Technology (Theory–Practice), 1993.
- [6] Kabukçu, S., "Alüminyum Curuflarından Metalin Geri Kazanılması İçin Ekonomik Bir Proses",TMMOB Metalurji Müh. Odası Dergisi, Sayı:45, Ağustos 1986, 25-27.
- [7] Ünlü, N. ve Eruslu, N., "Tuz Kullanılmaksızın Droslardan Alüminyum'un Geri Kazanımı", Metal Dünyası ,Sayı:69, Şubat 1999, 47-50.

- [8] Yerushalmi, D. and Sarko, L., "Method of Recycling Aluminium Dross", U.S. Patent No: 5,424,260, June 13 1995 .
- [9] Yerushalmi, D., "Aluminium Dross Recovery Process", U.S. Patent No: S5102453, Apr. 7 1991.
- [10] Montagna, D., "Fluxless Recovery of Metallic Aluminium from Wastes", U.S. Patent No: 3,999,980 , Dec. 28 1976.
- [11] Kobele, K., Gotz ,G., Beckmann, M., Rode, E. and Berger, F., "Process of Treating Aluminium-Containing Fused Slag", U.S. Patent No: S4732606, March 22 1988.
- [12] Akıncı, H., "Dross'lardan Alüminyumun Geri kazanılması ve Döner Fırın Yöntemi", 1. Alüminyum Kongresi Bildiriler Kitabı , TMMOB Metalurji Müh. Odası, 141-154.
- [13] Stewart, Jr.; D.L. and Vanlinden, Jan H.L., "Process for the Removal of Salts from Aluminium Dross", U.S. Patent No: 5227143, July 13 1993.
- [14] Papafingos, P.N. and Lance, R.T., "Salt Cake Processing Method and Apparatus", U.S. Patent No: S4073644, Feb. 14 1978.
- [15] Papafingos, P.N. and Lance, R.T., "Salt Cake Evaporator Apparatus", U.S. Patent No: S4090916, May 23 1978.
- [16] Lyon, J.P. and Halpin, N.E., "Salt Recovery from Aluminium Black Dross", U.S. Patent No: S4569723, Feb. 11 1986 .
- [17] Peterson, R.D., "Spent Salt Flux Recycling", U.S. Patent No: S4752328, June 21 1988 .
- [18] Bahr, A. and Kues, J., "Process for the Treatment of Aluminium-Salt Slags", U.S. Patent No: S4275847, June 30, 1981.
- [19] Hepler, L.G., "Chemical Principles", Carnegie Institute of Technology, Blaisdell Publishing Company, 1964, 135.