

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNYUM ELEKTROLİZİNDE İLERİ TEKNOLOJİ
UYGULAMALARI**

Metalürji ve Malzeme Yük. Müh. Tuba KARAHAN

**FBE Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 28 Eylül 2007
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)
İkinci Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail DUMAN (İTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet TOPUZ (YTÜ)
: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)
: Prof. Dr. Ahmet EKERİM (YTÜ)
: Prof. Dr. Mehmet KOZ (MÜ)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ	1
2. ALÜMİNYUM	3
2.1 Tarihçe	3
2.2 Alüminyum Üretimnin, Özelliklerinin ve Kullanımının Tarihine Genel Bakış	5
2.3 Alüminyumun Özellikleri	8
2.4 Alüminyumun Kullanım Yerleri	11
3. DÜNYA'DA ve TÜRKİYE'DE ALÜMİNYUM ENDÜSTRİSİ	13
3.1 Dünya'da Alüminyum Endüstrisi	13
3.2 Alüminyum Ürünleri	20
3.2.1 Ekstrüzyon Ürünleri	20
3.2.2 Yassı Ürünler	22
3.2.3 Alüminyum İletkenler.....	24
3.2.4 Alüminyum Ürünlerinde Maliyet ve Fiyatlar	24
3.3 Endüstriler Bazında Alüminyum Kullanımı	26
3.3.1 İnşaat.....	29
3.3.2 Ambalaj.....	30
3.3.3 Mühendislik Uygulamaları	30
3.4 Alüminyum Hurdalarının Değerlendirilmesi (İkincil Alüminyum).....	31
3.5 Türk Alüminyum Sektörü.....	36

3.5.1 İthalat	39
3.5.2 İhracat	41
3.5.3 Yurtiçi Tüketim	42
4. ALÜMİNYUM ÜRETİM TEKNOLOJİSİ	46
4.1 Boksit	51
4.2 Alümina ve Bayer Prosesi	51
4.3 Faraday Yasaları	53
4.4 Hall – Héroult Prosesi	55
4.5 Elektroliz Hücresi.....	56
4.5.1 Anot	57
4.5.1.1 Önceden Pişmiş (Prebaked) Anotlar.....	57
4.5.1.2 Söderberg (Kendi Kendine Pişen) Anotlar	58
4.5.2 Söderberg Anot ile Önceden Pişmiş Anodun Karşılaştırılması	61
4.5.3 Katot	62
4.5.4 Elektroliz Serileri	64
4.6 Hücre İşletmeciliği	66
4.6.1 Hücrelere Alümina Beslenmesi.....	66
4.6.2 Hücrelerden Metal Çekilmesi	69
4.6.3 Anot Hizmetleri.....	71
4.7 Hücre İçindeki Elektrokimyasal Reaksiyonlar	73
4.7.1 Elektrolitin Dissosiyasyon Reaksiyonları.....	73
4.7.2 Birincil Elektrod Reaksiyonları.....	73
4.7.3 İkincil Elektrod Reaksiyonları	74
4.8 Elektrolit	74
4.8.1 Elektrolit Katkıları.....	79
4.8.2 Elektrolit Özellikleri	82
5. ANOT EFEKTİ.....	86

5.1 Anot Efektinin Oluşum Mekanizması	87
5.2 Anot Efektinin Sırasında Hücrede Meydana Gelen Değişiklikler	91
5.3 Anot Efektinin Önlenmesi ve Söndürülmesi	92
5.4 Anot Efektinin Olumlu Sonuçları	96
5.5 Anot Efektinin Olumsuz Sonuçları	97
5.6 Anot Efektinin Enerji Maliyeti	98
5.7 Anot Efektinin Çevresel Etkisi ve Maliyeti.....	99
6. ALÜMİNYUM ELEKTROLİZİNDE YENİ TEKNOLOJİLER	100
6.1 Yeni Elektrod Malzemeleri.....	102
6.1.1 Sürekli Pişmiş Anotlar	102
6.1.2 İnert Anotlar	105
6.1.2.1 Enerji Balansı ve Çevresel Etkiler.....	106
6.1.3 Drenajlı Hücre Teknolojisi	109
6.2 Ultrason Dalgalarının Alüminyum Elektrolizine Etkileri	112
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	117
7.1 Deney Düzenegi Tasarımı, Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	117
7.2 Elektrolit Bileşenlerinin X-Işını Kırınım Analizleri	129
7.3 Alüminyum Oksidin Özgöl Yüzey Alanı Ölçümü.....	130
7.4 Reaksiyon Gazlarının GCMS Analizleri	130
7.5 Elektrolit Bileşimi Seçimine Yönelik Testler	131
7.6 Elektroliz Hücresinde Ergitme Testleri	131
7.7 Anot Efektinin Söndürme Testleri	132
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	134
8.1 Elektrolit Bileşenlerinin X-Işını Kırınımı Analizi Sonuçları.....	134
8.2 Alüminyum Oksidin Özgöl Yüzey Alanı	134
8.3 Elektrolit Bileşimi Seçimi	134
8.4 Elektroliz Hücresinde Ergitme Testleri Sonuçları	138

8.5 Anot Efekti Söndürme Testleri Sonuçları	141
8.6 Reaksiyon Gazlarının GCMS Analiz Sonuçları	149
9. GENEL SONUÇLAR	152
KAYNAKLAR.....	154
EK 1 Hall – Héroult Prosesinin 2 Nisan 1889 Tarihli Patenti.....	158
EK 2 Deney Düzeneği Genel Görünümü Şematik Gösterimi (Blok Diyagram).....	161
EK 3 K-tipi Termokupl Sıcaklık-Termogerilim Abaküsü	162
ÖZGEÇMİŞ.....	164

SİMGE LİSTESİ

A	Atom ağırlığı
EW	Eşdeğer ağırlık (Eşdeğer gram)
F	Faraday sabiti
Hz	Frekans
I	Akım şiddeti
J	Elektrokimyasal eşdeğer
M	Açığa çıkan madde miktarı
n	Elektriksel yük değeri
P	Bir hücrenin üreteceği alüminyum miktarı
Q	Elektrik yükü miktarı
t	Zaman
V	Gerilim
ρ	Yoğunluk
μ	Akım verimi

KISALTMA LİSTESİ

IAI	International Aluminium Institute
CNIA	China Nonferrous Metals Industry Association
LME	London Metal Exchange
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
USD	United States Dollar
EFTA	European Free Trade Association
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PFC	Perflorocarbon
AE	Anot Efektı
DC	Direct Current
PTFE	Politetrafloroetilen
EPA	Environmental Protection Agency
MHD	Manyeto hidrodinamik
AR-GE	Araştırma Geliştirme
CPA	Continuous Prebaked Anode
EMK	Elektro Motor Kuvvet
NTNU	The Norwegian University of Science and Technology
GCMS	Gas Chromatograph Mass Spectrometer
HES	Hidroelektrik Santral

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2 .1 Charles Martin Hall.....	3
Şekil 2.2 Paul Louis Toussaint Hérault	4
Şekil 2.3 İlk Charles Martin Hall hücreleri	6
Şekil 3.1 Dünya'da ekstrüzyon ürünlerinin sektörlere göre dağılımı	21
Şekil 3.2 Avrupa'da ekstrüzyon ürünlerinin sektörlere göre dağılımı	22
Şekil 3.3 Yassı ürün pazarının Avrupa'da sektörlere göre dağılımı	23
Şekil 3.4 Avrupa'da alüminyum üretimi	34
Şekil 3.5 Türkiye'de alüminyum ürünleri tüketim miktarı.....	37
Şekil 3.6 Türkiye'de yıllara göre alüminyum ürünleri üretimi.....	38
Şekil 3.7 Türkiye'de yıllara göre alüminyum ürünleri ithalatı	40
Şekil 3.8 Türkiye'de yıllara göre alüminyum ürünleri ihracatı	42
Şekil 3.9 Türkiye'de alüminyumun kişi başına tüketimi.....	44
Şekil 4.1a Alüminyum entegre üretim süreci.....	47
Şekil 4.1b Alüminyum entegre üretim süreci.....	48
Şekil 4.1c Alüminyum entegre üretim süreci.....	49
Şekil 4.1d Alüminyum entegre üretim süreci.....	50
Şekil 4.2 Bayer prosesinin akım şeması.....	52
Şekil 4.3 Bir hücrenin kesiti	55
Şekil 4.4 Söderberg (kendi kendine pişen) anotlu ve önceden pişmiş (Prebaked) anotlu hücreler.....	57
Şekil 4.5 Önceden pişmiş anotlu hücre	58
Şekil 4.6 Söderberg anotlu hücre.....	60
Şekil 4.7 Farklı yan kabuk oluşumlarının,metal ve katot arası akımın yönüne etkisi	63
Şekil 4.8 Elektrolizhane örnekleri	65
Şekil 4.9 Elektroliz hücresi içinde elektrolitin sirkülasyonu.....	66
Şekil 4.10 Nokta besleyici sistem	68
Şekil 4.11 Söderberg hücreden metal çekimi.....	70
Şekil 4.12 Önceden pişmiş anotlu hücrelerden metal çekimi	70
Şekil 4.13 Mobil metal çekme aracı	71
Şekil 4.14 Çok amaçlı elektrolizhane köprü vinci.....	72
Şekil 4.15 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ denge diyagramının kriyolit kısmı.....	75
Şekil 4.16 Tipik bir Hall-Hérault hücresindeki ısı kayıpları.....	79
Şekil 4.17 Katkı malzemelerinin (% kütle) Al_2O_3 (kütle) çözünürlüğüne etkisi	82

Şekil 4.18 Katkı malzemelerinin (% kütle) elektriksel iletkenliğe etkisi	83
Şekil 4.19 Katkı malzemelerinin (% kütle)yoğunluğa etkisi	84
Şekil 4.20 Katkı malzemelerinin (% kütle)viskoziteye etkisi	85
Şekil 5.1 Anot efekti öncesi ve esnasında gaz kabarcıkları	87
Şekil 5.2 Anot aktif yüzey alanının daralması	88
Şekil 5.3 Anodun hemen altındaki gaz kabarcığının geometrisi	89
Şekil 5.4 Anot altında kitlesel bant şeklinde oluşan gaz filmi	89
Şekil 5.5 Kritik akım yoğunluğu ve ıslatma kenar açısının 1000°C'de NaF-AlF ₃ sisteminde AlF ₃ içeriği ile değişimi	92
Şekil 5.6 Kritik akım yoğunluğu ve ıslatma kenar açısının 1000°C'de Na ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃ sisteminde Al ₂ O ₃ içeriği ile değişimi	93
Şekil 5.7 AE öncesi endüstriyel hücrede gerçekleşen voltaj düşüşü	94
Şekil 5.8 Söderberg hücrelerde anoddan hava üfleyerek ,otomatik AE söndürme sistemi	95
Şekil 6.1 Erftwerk hücresinin boyuna kesiti	103
Şekil 6.2 Erftwerk hücresinin enine kesiti	103
Şekil 6.3 Drenajlı katot örneği.....	105
Şekil 6.4 Karbon anot hücre voltajı ve güç dağılımı	107
Şekil 6.5 İnert anot hücre voltajı ve güç dağılımı.....	108
Şekil 6.6 Drenajlı katotlar ve eğik yüzeyli anotlarla çalıştırılan elektroliz hücresi.....	111
Şekil 6.7 Ses basıncı, basınç dalgaları ve kabarcıktaki boyut değişiminin zamana bağlı değişimi	112
Şekil 6.8 Şeffaf elektroliz hücresi.....	114
Şekil 6.9 Ultrasonik yayılım ile kabarcıklara bağlı periyodik voltaj değişimi.....	115
Şekil 6.10 Sulu çözelti elektrolizi ve kriyolit eriyikli alüminyum elektrolizinde kullanılan deney düzeneği	115
Şekil 6.11 Farklı çaplı anotlarda ultrason etkisi öncesi ve ultrason etkisi sonrası durum	116
Şekil 7.1 Deney düzeneğinin soldan genel görünümü.....	117
Şekil 7.2 Deney düzeneğinin sağdan genel görünümü	118
Şekil 7.3 Katot genel görünüm	119
Şekil 7.4 Anodun önceki(a) ve sonraki (b) hali.....	119
Şekil 7.5 Gaz akışı kontrol sistemi	120
Şekil 7.6 İndüksiyon fırınının önden görünümü	121
Şekil 7.7 İndüksiyon bobininin kuvars boru dışına yerleşiminin şematik görünümü	121
Şekil 7.8 Elektroliz hücresi alt ve üst tutucu sistemi	122
Şekil 7.9 Alüminyum oksit elyaftan sıkıştırılmış plakaların tornada şekillendirilmesi.....	123

Şekil 7.10 Titreşim mekanizmaları	124
Şekil 7.11 Titreşim jeneratörüne ait genlik, dalga boyu, frekans değerleri ve bilyanın hareketi	125
Şekil 7.12 Poligon darbe kafası genel görünümü	126
Şekil 7.13 Geri getirme yayları	126
Şekil 7.14 Poligon darbe kafası açık hali ve şematik görünümü.....	127
Şekil 7.15 Sıcaklık ölçme sistemi.....	128
Şekil 7.16 Sistemden çıkan gazların gaz torbasında toplanması	129
Şekil 7.17 X-ışını kırınım analiz cihazı	129
Şekil 7.18 Özgül yüzey alanı ölçüm cihazı	130
Şekil 7.19 Gaz kromatografi -kütle spektrometre cihazı	131
Şekil 7.20 Katot haznesi içindeki alüminyum	132
Şekil 8.1 Na_3AlF_6 'ya ait X-ışını kırınım pikleri.....	135
Şekil 8.2 AlF_3 'e ait X-ışını kırınım pikleri	136
Şekil 8.3 Al_2O_3 'e ait X-ışını kırınım pikleri	137
Şekil 8.4 Sıvı alüminyum üzerinde ark oluşturma denemeleri	139
Şekil 8.5 Toz haldeki elektrolitin sinterleşerek, anot bloğuna ve alümina zarfa yapışması ...	139
Şekil 8.6 Sırçalar halinde koyulmuş elektrolit parçaları	141
Şekil 8.7 Birinci AE'ne ait gerilim- zaman grafiği	145
Şekil 8.8 İkinci AE'ne ait gerilim-zaman grafiği	146
Şekil 8.9 Üçüncü ve dördüncü AE'lerine ait gerilim-zaman grafiği.....	147
Şekil 8.10 Beşinci, altıncı, yedinci ve sekizinci AE'lerine ait gerilim-zaman grafiği	149
Şekil 8.11 Torba-1 analizinden elde edilen şiddet-zaman grafiği	150
Şekil 8.12 Torba-1 analizinden elde edilen gaz kromatografi pikleri.....	150
Şekil 8.13 Torba-2 analizinden elde edilen şiddet-zaman grafiği	151
Şekil 8.14 Torba-2 analizinden elde edilen gaz kromatografi pikleri.....	151

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Alüminyumun genel özellikleri	10
Çizelge 3.1 Ülkelere göre boksit rezervleri.....	13
Çizelge 3.2 Dünya'da 2006 / 2007 (Ocak-Şubat-Mart) arasında üretilen alümina miktarı	15
Çizelge 3.3 2006 / 2007 (Ocak-Şubat-Mart) arasında Çin'de üretilen alümina miktarı	16
Çizelge 3.4 Dünya'da 2003 / 2007 (Ocak-Şubat-Mart) arasında üretilen alüminyum miktarı	16
Çizelge 3.5 2003 / 2007 (Ocak-Şubat-Mart) arasında Çin'de üretilen alüminyum miktarı	18
Çizelge 3.6 Avrupa alüminyum endüstrisi denge tablosu.....	19
Çizelge 3.7 Yıllar itibariyle ekstrüzyon ürünlerinin bölgesel bazda tüketim rakamları	20
Çizelge 3.8 Avrupa'da yarı mamullerin ürünler bazında dağılımı.....	22
Çizelge 3.9 Ülkelerde alüminyum maliyetleri ve enerji	25
Çizelge 3.10 Kişi başına tüketimlerin son 30 yıla göre dünya genelinde dağılımı	27
Çizelge 3.11 Avrupa'da kişi başı ortalama alüminyum tüketiminin ülkelere göre dağılımı.....	28
Çizelge 3.12 Alüminyum ürünlerinin sektörel kullanımı	29
Çizelge 3.13 Alüminyumun kullanım ömürleri ve geri kazanma oranları	31
Çizelge 3.14 Hurdaların değerlendirilmesinde geri kazanım oranları	32
Çizelge 3.15 Avrupa'da alüminyum kutu kullanımı ve geri dönüşümü	36
Çizelge 3.16 Yıllara göre yarı mamul tüketimi ve değişim yüzdeleri	43
Çizelge 3.17 Türkiye'de yıllara göre kişi başı tüketim ve değişim yüzdeleri	43

ÖNSÖZ

Bu doktora tezimi, doğduğum andan itibaren hep yanımda olan, kendisine olan sevgimi kelimelerle ifade edemeyeceğim, hasta yatağında bile bu çalışmamı soran, yeri hiç bir şekilde dolmayacak, 03.02.2007’de kaybettiğim canım, biricik Anneannem Emine TÜRKER’e ithaf etmek istiyorum.

Lisans öğrenciliğimde hocam, lisansüstü çalışmalarım da aynı zamanda danışman hocam da olan, her an ilgisini, desteğini ve sevgisini üzerimden eksik etmeyen, beni daima teşvik eden, yönlendiren, bizlerin yetişmesi, daima daha ileriye gidebilmemiz için hiçbir fedakârlık ve sorumluluktan kaçınmayan, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU’na, sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunmak istiyorum.

Doktora tezi çalışmalarım da, ikinci danışmanlığımı kabul etme nezaketini gösteren, bitmek tükenmek bilmeyen bir gayret ve enerji ile beni daima yönlendiren, bıkmadan, usanmadan, günlerce, gerektiğinde geç saatlere hatta sabahlara kadar laboratuvar da benimle birlikte çalışan, emeklerinin karşılığını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. İsmail DUMAN’a da sonsuz şükran ve teşekkürlerimi ifade etmek istiyorum.

Çalışmalarım a hep destek veren ve tezimin deneysel safhasında ve özellikle son 7-8 aylık dönemde, tezimi tamamlayabilmem için, bana İ.T.Ü.’de sürekli çalışabilme imkanı sağlayan, Dekanımız Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN’e ve Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Ahmet EKERİM’e teşekkür etmeyi borç biliyorum.

ETİ Alüminyum A.Ş. Genel Müdürlüğü, Alüminyum Fabrikası Seydişehir tesislerini ziyaretlerimde, beni çok büyük misafirperverlikle konuk eden, üretimin pratik uygulamasını en ince detayına kadar bana gösteren, engin pratik tecrübesinden istifade etmemi sağlayan, kurduğumuz deney düzeneği için bize teknik lojistik destek veren ve tezimin her safhasında bana bilgi desteği veren, ETİ Alüminyum A.Ş. Genel Müdürlüğü, Alüminyum Fabrikası eski Müdürü, Metalürji Mühendisi Sayın Nurettin YALVAÇ’a teşekkürlerimi ve şükranlarımı arz ediyorum.

Akademik çalışmalarımın her safhasında, hep yanımda olan, bana her zaman destek veren, yön gösteren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet TOPUZ’a da teşekkür etmeyi borç biliyorum.

Deneysel çalışmalarım sırasında, benim Bölümün imkânlarından yararlanabilmeme müsaade eden ve daima yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, İ.T.Ü. Kimya-Metalürji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı, Sayın Prof. Dr. Niyazi ERUSLU’ya teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında, değerli bilgileri ile bana hep destek veren, beni hep pozitif yönde yönlendirmeye gayret eden Sayın Prof. Dr. Servet TİMUR’ a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, gerektiğinde sabahlara kadar benimle kalıp deneysel çalışmalarım da yardımcı olan, stresimi, üzüntümü ve sevincimi daima benimle paylaşan, canım arkadaşım, Yük. Müh. Duygu BOZKURT AĞAOĞULLARI’na ve tüm ailesine içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Deney düzeneğimin hazırlanmasında ve çalıştırılmasında ve tezimin hazırlanması aşamasında çok değerli yardımlarını gördüğüm, Yük. Müh. Selim ERTÜRK’e teşekkür ederim.

Bütün teknik resimlerimi çizen, Yük. Müh. Ali ULUS’a teşekkür ederim.

Deney düzeneğimin en önemli parçalarını hazırlayan ve araştırmalara katkıda bulunmuş olmak gibi ulvi bir düşünceyle, büyük bir itina ve özel emekle hazırlanmış imalat ve montajlarını Üniversiteye hibe eden, Eşteks Makine, Yedek Parça, İthalat-İhracat Ltd Şti sahipleri Naci ACAR ve Uğur ACAR’a teşekkür ederim.

Deney düzeneğimde kullandığım yirmidörtgen poligonu, amacına uygun olarak ve uygun malzeme ile hazırlayan, Özgür AKOVA ve Akyüzlü Taşlama ve Makine Yedek Parça Sanayi çalışanlarına da teşekkür ederim.

Burada isimlerini teker teker zikredemediğim, çalışmamın değişik safhalarında bana destek ve yardımcı olan, gerek Y.T.Ü. ve gerekse İ.T.Ü.'deki saygıdeğer hocalarıma, Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma, idari ve teknik personele, üniversite dışındaki tüm yakınlarıma, dostlarıma ve bana zerre misali dahi olsa yardımı ve emeği geçmiş olan herkese teşekkürlerimi ve minnet duygularımı ifade ediyorum.

Hayatım boyunca benim hep yanımda olan, bana hep destek veren, beni hep doğruya ve güzele yönlendirmeye çalışan ve teşvik eden, iyi ve kötü bütün duygularımı, her şeyimi her zaman paylaşılabildiğim, sevgi, şefkat ve desteklerini üzerimden hiç eksik etmeyen, benim için en değerli şey olan Aileme; duygularımı en sıcak biçimde hissedilen Sevgili Annem Melek KARAHAN'a, benimle adeta tekrar bir doktora daha yapan Canım Babam M. Emin KARAHAN'a ve benim evdeki sorumluluk yükümü büyük ölçüde üstlenen Biricik Kardeşim Betül KARAHAN'a da teşekkür ediyorum.

Temmuz 2007

Metalürji ve Malzeme Yük. Müh.

Tuba KARAHAN

ÖZET

Günümüzde, endüstriyel olarak birincil alüminyum üretimi Bayer Prosesi ile Hall-Héroult prosesinin birleştirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Patentinin Charles Martin Hall ve Paul Louis Toussaint Héroult tarafından başvuru tarihi olan 1886'den bu yana geçen 121 yıl boyunca üretimi giderek artan bir şekilde sürdürülen alüminyumun günlük yaşamımızdaki öneminin daha da artacağı gözlenmektedir.

Birincil alüminyum, ana olarak kriyolit içeren bir elektrolit içinde alüminanın elektroliz redüksiyonu yani Hall-Héroult prosesi ile üretilir. Elektroliz hücresinde, bir veya birkaç anot elektrolit banyosunu içeren katot içerisinde bulunmaktadır. Yüksek akım uygulandığında hücre içinde sıcaklık yaklaşık 900°C - 950°C'lere çıkar ve kriyolit içinde alümina çözünür.

Çözünen alümina içerisindeki oksijen serbest kalır ve anodun karbonuyla birleşerek karbon monoksit ve/veya karbon dioksit gazı olarak dışarı atılır. Oksijenin uzaklaşmasıyla metalik alüminyum kriyolitın altında birikir. Üretilen alüminyum daha sonra vakumlu potalar yardımıyla çekilir ve dökümhanelere yollanır.

Bu çalışmada; 0,30 kW, 1400 d/d trifaze küçük motor, 0,55 kW, 2800 d/d trifaze büyük motor ve 0,75kW'lık frekans değiştirici ile kurulmuş olan laboratuvar tipi alüminyum elektroliz hücresine farklı subsonik ve sonik titreşimler uygulanmış ve bu titreşimlerle, elektroliz işlemi esnasında ortaya çıkan gazların anot altında birikmesiyle oluşan anot efektinin giderilip giderilemeyeceği araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum elektrolizi, Hall-Héroult prosesi, Elektrolit, Anot efekti, Sonik titreşim, Subsonik titreşim

ABSTRACT

The only method now used industrially to produce primary aluminum is the combination of the Bayer Process with the Hall-Héroult process. It is being observed that Aluminium, which has been applied to be patented by Charles Martin Hall and Paul Louis Toussaint Héroult in 1886, has always been important in our daily lives; and, this demand is expected to increase the importance in production ever since 121 years.

Primary aluminium is produced by the electrolytic reduction of alumina dissolved in an electrolyte mainly containing cryolite by Hall-Héroult process. In the electrolysis cell, one or several carbon anodes are dipped into the cathode containing the bath. In case a high current is activated, the heat increases up to 900°C - 950°C and the alumina gets dissolved in the cryolite.

Within the dissolved alumina, oxygen gets free and when oxygen reacts with the carbon anode, the carbon monoxide and/or carbon dioxide gas is being discarded out. With the quittance of oxygen, the metallic aluminium will gather under the cryolite. The produced aluminium, with the help of vacuum crucibles, will then be pulled out and sent to foundries for further action.

In this study; different subsonic and sonic vibrations which have obtained from 0.30 kW, 1400 rpm three phase motor, 0,55 kW, 2800 rpm three phase motor and 0,75kW frequency converter, have applied to laboratory type aluminium electrolysis cell and the possibility of eliminating the anode effect has been observed.

Keywords: Aluminium electrolysis, Hall-Héroult process, Electrolyte, Anode effect, Sonic vibration, Subsonic vibration

1. GİRİŞ

Alüminyum miktar bakımından, yerkabuğundaki %8,13 oranındaki varlığıyla metalik elementler arasında birinci, tüm elementler arasında ise oksijen ve silisyumdan sonra üçüncüdür. Oksijene karşı olan aşırı ilgisi nedeniyle doğada elementel halde bulunması mümkün olmayan alüminyumun mineralleri genel olarak oksitler ve silikatlar biçimindedir. Genel olarak boksit adı verilen alüminyum cevherleri, hidrargilit, böhmit ve diasporit olmak üzere 3 farklı mineral yapısında olabilirler (Grjotheim ve Kvande, 1993).

Çömlekçilik sanatı ilk olarak milattan önce 5300 yıllarında Kuzey Irak'ta ortaya çıkmıştır. En kaliteli çömlekler yüksek oranda alüminyum silikat içeren killeri kullanılarak üretilmekte, şap gibi alüminyum içeren diğer bazı bileşikler, milattan önce 2000'li yıllarda eski Babil ve Mısırlılar tarafından bilinmekte ve kumaş boyacılığında, bazı kimyasal işlemlerde ve tıbbi amaçlarla kullanılmaktaydı.

Tarih boyunca genelde "kil metal" olarak tanımlanan alüminyum, oluşturduğu bileşiklerden ayırabilecek herhangi bir yöntem geliştirilemedi. Bu bakış açısıyla alüminyum tarihsel anlamda çok "genç" bir metaldir.

Alüminyum adı; Latincesi "alum" (şap) olan "alumen"den türetilmiştir. L.B.G. de Morveau 1761'de "alumen" terimi yerine "alumine" teriminin kullanılmasını önermiştir. 1787'de Lavoisier "alumine"nin, o ana kadar henüz keşfedilmemiş bir metalin oksidi olduğunu ifade etmiş ve bu açıklama kabul görmüştür. Sir Humphrey Davy bu metal "aluminium" olarak adlandırmışsa da, bilinen elementlerin çoğunun sonu "ium" eki ile bittiği için (calcium, natrium (sodyum), potassium, magnesium vb.) bir uyum sağlamak amacıyla bu isim Henri Sainte-Claire Deville tarafından "aluminium"a dönüştürülmüştür. "Aluminium" adlandırması bugün Kuzey Amerika'da hala kullanılmakta ise de, dünyada artık yaygın olarak "aluminium" adı kullanılmaktadır. (Yalvaç, 2003)

Hidrojen elektrokimyasal olarak alüminyumdan daha soy olduğundan, alüminyumun sulu elektrolitik proses ile üretimi mümkün değildir. İlk ticari alüminyum, 19. yüzyılın ortalarında, pahalı bir termik redüksiyon prosesi olan, sodyum alüminyum klorürün metalik sodyumla reaksiyonu girmesi sonucu üretilmiştir. 1886 yılında, Paul Louis Toussaint Héroult ve Charles Hall, ergimiş kriyolit içinde çözünmüş alüminanın, elektrolitik olarak dekompoze edilerek sıvı alüminyuma dönüştüğünü bulmuşlardır (Grjotheim ve Kvande, 1993).

Bugün dünyada 22.000.000 tonu primer olmak üzere 26.000.000 ton alüminyum üretilmektedir. 730.000.000 ton/yıl ile başı çeken demir çelikten sonra en çok üretilen

metaldir. Demir elik üretiminin yanında alüminyum üretim miktarı çok küçük gibi görülebilir. Ancak, ürettiği katma değer açısından yıllık 22.000.000 ton alüminyumun katma değer karşılığı 150.000.000 ton demir çeliğe eşdeğerdir.

Primer alüminyum üretim yöntemi, boksitten saf alüminaya gidiş yolu olan Bayer prosesi ile ergimiş tuz elektrolizi tekniğinin birleştirilmesinden oluşur. Karbon esaslı hazne-katot ve anot arasında düşük voltaj ve yüksek akım şiddetinde bir elektrik arkı oluşturup bir yandan şarj (kriyolit+alümina) sıvı tutulurken diğer yandan da elektrokimyasal iş yapılır. Böylece reaksiyon ortamı hem elektroliz hcreti hem de doğru akım ark ocağı olarak kullanılır (Duman, 2003).

Bu prosenin patenti resmen 2 Nisan 1889'da alınmış olmasına rağmen alüminyum üretimi hala üzerinde çalışılan bir konudur. Birçok gelişmeler yaşanmış olsa bile halen Hall – Hroult'un ortaya koyduğu temel ilkeler geçerlidir. Hücrenin sadece bir parçası veya bir sorunu bile başlı başına bir araştırma konusu olabilir.

Hall – Hroult prosenin tüketilen bileşimi olarak kullanılan saflaştırılmış Al_2O_3 'n ergime sıcaklığı $2040^{\circ}C$ olduğundan elektrolitin daha düşük sıcaklıkta ergimesini sağlamak için elektrolitin büyük bir kısmı kriyolitten (Na_3AlF_6) oluşturulur. % 10 alümina, % 90 kriyolit içeren ötektik noktanın ergime sıcaklığı $962^{\circ}C$ 'dir. Preslenmiş petrokok karbonundan yapılan katot haznesi ile Söderberg pastasından ya da prebaked (nceden pişirilmış) karbondan oluşan anot arasında, 4,2 V gerilim altında 100 000 A akım şiddetiyle bir elektrik arkı oluşturulur. Ortalama 410 kW güç ile hem elektrolit ve metali sıvı halde tutacak sıcaklık sağlanır, hem de elektrokimyasal iş yapılır.

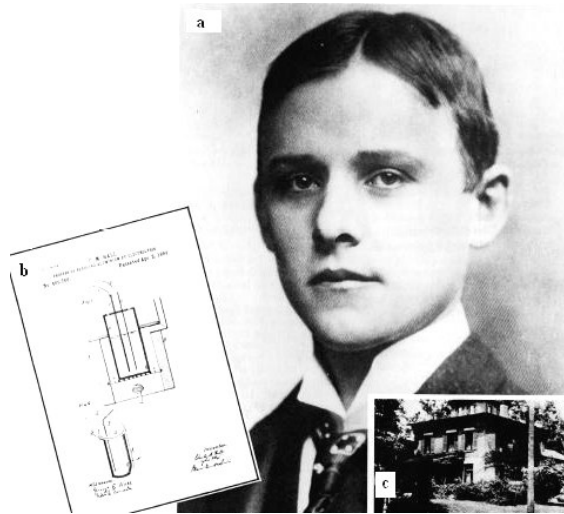
2. ALÜMİNYUM

2.1 Tarihçe

İnsanlık tarihinde madenciliğin çok eski bir kökeninin olduğu bilinmektedir. Demir, bakır, kalay, altın vb. gibi metallerin metalürjisi binlerce yıl önce başlamış ve uygarlığın gelişimine bunların katkısı çok büyük olmuştur. Ama alüminyumun elde edilebilmesi için çok uzun bir süre beklemek gerekmiştir. Diğer metal ve alaşımların üretimi ve şekillendirilmesi için yeterli olabilen ateşin gücü alüminyuma yetmemiştir.

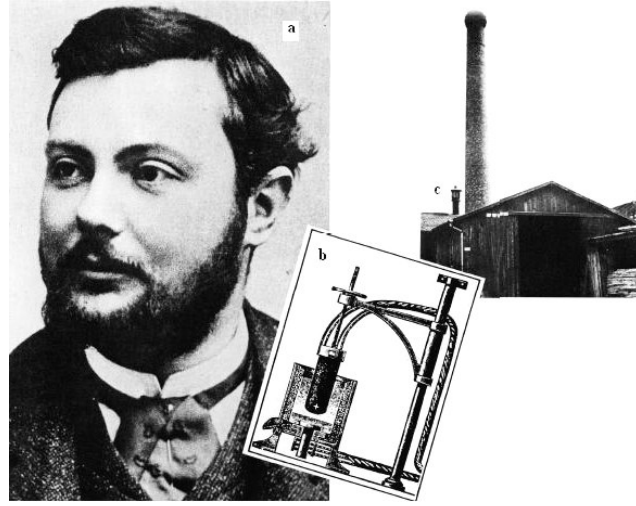
Alüminyumun endüstriyel ölçeklerde üretimi Hall-Héroutl prosesinin bulunmasıyla mümkün olmuştur. Charles Martin Hall (A.B.D., 6.Aralık.1863-27.Aralık.1914) ve Paul Louis Toussaint Héroutl (Fransa, 10.Nisan.1863-9.Mayıs.1914) insanlık tarihinde ender görülebilecek bir rastlantının örneği olan iki kişidir. Doğum ve ölüm yılları aynıdır. Yaşadıkları yerler, yaşama biçimleri ve karakterleri farklı da olsa alüminyum üretimi konusunda aynı şeyleri düşünmüşler, aynı sonuca ulaştıktan sonra aynı yıl patent başvurusunda bulunmuşlardır.

9 Temmuz 1886 tarihinde, henüz 22 yaşındayken alüminyum üretim patentine başvuran, Charles Martin Hall (Şekil 2.1a) çalışmalarına daha Ohio'daki Oberlin College'da öğrenci iken başlamış ve mezuniyetinden sonra ailesine ait ahşap bir barakada (Şekil 2.1c) geliştirdiği hücre ile ilk elektrolitik alüminyumunu üretmeyi başarmıştır.



Şekil 2.1 a.Charles Martin Hall, b.Orijinal Hall patenti, c. Hall'un Oberlin, Ohio'daki ahşap evi, 1886 (Hall-Heroult Centennial, 1986)

Hemen hemen aynı anda, Fransa'da P. L. T. H roult ( ekil 2.2a) da elektroliz yöntemiyle alüminyum üretmenin yolunu bulmuştur. Ama H roult ilk anda buluşunun önemini tam olarak kavrayamamış ve çalışmalarını daha ziyade alüminyum alaşımlarının geliştirilmesi üzerine yoğunlaştırmıştır.



Şekil 2.2 a. Paul Louis Toussaint H roult, b.Saf alüminyum ürettiği ilk hücre, c. Elektroliz deneylerini gerçekleştirdiği Geulette, Fransa’daki H roult tabakhane binası (Hall-H roult Centennial, 1986)

Bu iki bilim adamının yaptığı buluş, alüminyum oksidin (alüminanın) ergimiş kriyolit in içinde     nd r lerek üzerinden güçlü bir elektrik akım geçirildiğinde, metalik alüminyumun elektrolitin altında sıvı halde biriktiğini fark etmeleri şeklinde özetlenebilir (Yalvaç, 2003).

ABD’deki Washington abidesinin zirvesinin yapımında alüminyum kullanılması kararlaştırılmış ve o tarihte alüminyumun yaklaşık 30 gramının maliyeti bu projede çalışan bir işçinin yevmiyesinin iki katına eşdeğer olmuştur (Binczewski, 1995).

Adolf Hitler’in iktidara gelişinden hemen sonraki yıllarda Almanya, alüminyum üretiminde dünya lideri olmuştur. Ancak 1942’de, ABD’de yeni hidroelektrik santral projelerinin ( rneğin, Grand Coulee Barajı) devreye alınması, ABD’ye Nazi Almanya’sının ba  edemeyeceği bir üstünlük sağlamıştır. Bu  st nl k, dört yıl içinde 60 bin savaş uçağı yapmaya yetecek kadar alüminyum üretimi şeklinde ortaya çıkmıştır (www.abraluminyum.com, 2007).

Hall ve H roult patentlerinde, farklı bir anlatım ve çizim biçimi kullanmış olsalar da, aslında ikisi de aynı şeyden yani anot ve katot kullanarak yapılan bir ergimiş tuz elektrolizi sisteminden söz ediyorlardı. O halde, Hall-H roult prosesinin ke fine kadar öncelikle elektrik,

elektrokimya ve karbon elektrotlar hakkında bazı keşif ve gelişmelerin yaşanması gerekmektedir.

Sadece 121 yıl önce ticari anlamda üretimine başlanan alüminyum hala çok genç bir metal olmasına karşın, insanoğlunun binlerce yıl boyunca kullandığı bakır, kalay ve kurşunun bugünkü toplam üretimlerinden çok daha fazla bir miktarda üretilmektedir (Yalvaç, 2001).

2.2 Alüminyum Üretiminin, Özelliklerinin ve Kullanımının Tarihine Genel Bakış

- **1809** yılında Sir Humphrey Davy ergimiş demirle alüminyum oksidi (alüminayı) karıştırıp üzerine elektrik arkı uygulamış ve bir demir/alüminyum alaşımı elde etmiştir. Bu uygulama esnasında, alüminyumun demirle karışmasından hemen önce geçen o kısa süre içerisinde, dünyadaki ilk serbest metalik alüminyumun üretilmiş olduğu söylenebilir.

- **1821**'de P. Berthier (Fransa), ülkesinin güneyindeki Les Baux köyünde %52 oranında alüminyum oksit içeren kırmızı renkli, sert ve kile benzeyen bir mineral bulmuş ve bugün alüminyum üretiminin en çok kullanılan hammaddesi olan bu minerale "Boksit" adını vermiştir.

- **1825**'de Danimarkalı Hans Christian Oerstedt laboratuvarındaki çalışmalarının sonucunda minicik bir alüminyum parçası elde ederek metalürjik anlamda ilk üretimi gerçekleştirmiştir. Oerstedt, seyreltilmiş potasyum amalgamını susuz alüminyum klorür ile tepkimeye sokup, meydana gelen civayı destile ederek ayırdı ve geriye saf kabul edilebilecek alüminyumun kalmasını sağlamıştır.

- **1845**'de Alman bilim adamı Wöhler, Oersted'in yönteminden yola çıkarak potasyum çözeltisi içinde alüminyum klorürü indirgeyerek toz halinde, sadece toplu iğne başı büyüklüğünde olan alüminyum taneciklerini üretmeyi başarmıştır.

- **1854**'de III. Napolyon tarafından ticari alüminyum üretmesi için teşvik edilen, Fransız bilim adamı Saint- Claire Deville, Wöhler'in kullandığı yöntemi biraz daha geliştirerek, sodyum çözeltisi içinde alüminyum klorürü indirgemeyi başarmış ve bu kez bilya büyüklüğünde alüminyum parçaları elde edilmiştir.

- Aynı yıl, Bunsen ve Deville elektrolit olarak fused sodyum klorür kullanarak elektroliz yöntemiyle ilk alüminyumu üretmişlerdir.

- **1855**'te Paris'te düzenlenen bir sergide alüminyum çubuklar çok değerli bir metal olarak, değerli mücevherlerle süslenmiş muhteşem taşlar eşliğinde insanlara tanıtılmıştır. Başlangıçta altın ve platinden bile daha pahalı olan alüminyum, izleyen ilk 10 yıl sonunda %90 oranında

ucuzlamışsa da, fiyatı hala endüstrinin geniş ölçüde kabul edebileceği seviyelerin çok üstünde seyretmiştir.

- **1856**'da Endüstriyel olarak alüminyum üretimine, Fransa Nanterre'de Deville tarafından başlanmıştır.

- **1885**'te Hamilton Y. Cassner (A.B.D.), Deville'in prosesini daha da geliştirmiş ve o yıl tam 15 ton alüminyum üretmeyi başarmıştır.

- **1886** yılında, o güne kadar pek tanınmayan iki genç bilim adamı, Charles Martin Hall (A.B.D.) ve Paul Louis Toussaint Héroult (Fransa), birbirlerinden habersiz şekilde ayrı ayrı çalışarak, günümüzde Hall-Héroult yöntemi olarak bilinen ve bugün alüminyum üretiminde genel anlamda kullanılan yeni bir elektrolitik üretim teknolojisi keşfetmişlerdir.

- **1888** yılında Alman kimyacı Karl Joseph Bayer, alüminyum oksit (alümina) üretimi için geliştirilmiş bir teknoloji konusunda patent almıştır. Bu patentle birlikte "alüminyum çağı"nın başlaması için gerekli bütün taşlar da yerine konmuştur. Bayer ve Hall-Héroult prosesleri, günümüzün bu bol bulunan ve çok yönlü muhteşem metalinin insanlığın hizmetine sunulmasını sağlayan teknolojiler olmuştur.

- **1888**'de İsviçre'nin Neuhausen kentinde "Schweizerische Metallurgische Gesellschaft" (günümüzdeki AIAG ve Alusuisse'nin atası) tarafından Héroult patentiyile, yine aynı yıl A.B.D.'deki Pittsburgh kentinde "Pittsburgh Reduction Company" (bugünkü ALCOA'nın atası, Şekil 2.3) tarafından Hall patentiyile ilk alüminyum elektrolizhaneleri kurulmuştur. Bu tarihten itibaren bu konuda çok hızlı teknik ve ekonomik gelişmeler yaşanmaya başlanmış, 1900 yılına gelindiğinde İsviçre Neuhausen'de (1888) ve Amerika ile birlikte Fransa Froges'te (1889), İngiltere Patricroft'ta (1890) Hall prosesini kullanarak, Almanya (1898) ve Avusturya da (1899) alüminyum üreten ülkeler arasındaki yerlerini almışlardır.



Şekil 2.3 İlk Charles Martin Hall hücreleri (Pittsburgh Reduction Company, 1888)
(Yalvaç, 2003)

Alüminyumun temel hammaddesi olan alüminanın elde edildiği boksit cevheri açısından bakıldığında, bu önemli mineralin ekonomik değerinin aslında geç anlaşılmış olduğu görülmektedir. Kireç taşlarının kırmızı renkli, şap esaslı mineraller içermekte olduğu 1820'lerden beri bilinmektedir. Ama alüminyum üretimi için bunların ne kadar önemli cevherler olduğu 1940'lı yıllara kadar anlaşılamamıştır. 1943'te proses araştırmalarında kullanılmak üzere 2500 ton cevher Amerika Birleşik Devletleri'ne taşınmış ve burada yapılan araştırmaların ardından Bayer teknolojisini kullanarak alümina üretilmesinde boksitin ne kadar uygun bir cevher olduğu anlaşılmıştır (Yalvaç, 2001, 2003).

Alüminyumdan yapılmış yapı ürünleri ilk kez İkinci Dünya Savaşından önce pencere ve kapılardaki kullanımıyla ortaya çıkmıştır. Ama bu metalin konut inşaatları sektöründeki ağırlığı asıl olarak bu savaştan sonra artmaya başlamıştır.

Savaş sırasında, askeri uçakların üretimindeki artışa paralel olarak alüminyum endüstrisinde çok hızlı bir büyüme meydana gelmiştir. Savaşın hemen ertesinde ise çok büyümüş bir alüminyum üretim sektörü ve bunun karşısında savaş yıkımlarının sonucu olarak büyük bir konut talebi mevcut olunca, alüminyum endüstrisinin gelişmesinde herhangi bir yavaşlama olmamıştır.

Yıllar itibarıyla alüminyumun dünyadaki üretim gelişimi şu şekilde olmuştur:

- 1900 yılında toplam yıllık üretim 8.000 ton,
- 1913 yılında toplam yıllık üretim 65.000 ton,
- 1920 yılında toplam yıllık üretim 128.000 ton,
- 1938 yılında toplam yıllık üretim 537.000 ton,
- 1946 yılında toplam yıllık üretim 681.000 ton,
- 2000 yılında toplam yıllık üretim 24,5 milyon ton
- 2006 yılında toplam yıllık üretim yaklaşık 30 milyon ton (Yalvaç 2003).

Ünlü Fransız bilim kurgu yazarı Jules Verne 1865 yılında yayınlanan “Dünyadan Aya” kitabında şöyle demektedir : “Alüminyum, gümüşün parlaklığına, altının asaletine, demirin sağlamlığına, bakırın uysallığına, camın hafifliğine, rahat işlenebilirliğe, kolay bulanabilirliğe, demirin üç katı hafifliğe sahiptir.” (www.talsad.org.tr, 2007)

2.3 Alüminyumun Özellikleri

Alüminyumun metal olarak özellikleri birçok durumda onun ideal ve ekonomik bir malzeme olmasını sağlar.

- Alüminyum hafiftir (Yoğunluğu $2,7 \text{ g/cm}^3$ civarındadır. Aynı hacimdeki bir çelik malzemenin ağırlığının ancak üçte biri kadar ağırlıktadır.).
- Alüminyum, kolayca oluşan koruyucu oksit tabakasından dolayı, hava şartlarına, yiyecek maddelerine ve günlük yaşamda kullanılan pek çok sıvı ve gazlara karşı dayanıklıdır (Alüminyum hava ile temasa geçtiğinde yüzeyi $0,000000635 \text{ cm}$ kalınlığında, ince ve dayanıklı bir oksit tabakası ile kaplanır. Yüzeydeki bu tabaka metali korozyondan korur. Anodizasyon işlemi alüminyumun mukavemetini daha da artırır. Anodize edilmiş alüminyumun oksidasyon direnci daha da yüksektir).
- Alüminyumun yansıtma kabiliyeti yüksektir. Alüminyum ışığı, ısıyı ve elektro manyetik dalgaları çok iyi yansıtır. Ne kadar saf olursa yansıtma özelliği o kadar artar. Gümüşü beyaz renginin bu özelliğe olan katkısı ile beraber gerek iç gerekse dış mimarî için cazibeli bir görünüme sahiptir. Alüminyumun bu güzel görünümü, anodik oksidasyon (eloksal), lâke maddeleri vs. gibi uygulamalar ile uzun müddet korunabilir. Hatta birçok uygulamada tabii oksit tabakası bile yeterli olur.
- Mekanik özelliklerinin geniş bir dağılım aralığı vardır. Mukavemeti, sertlik ve diğer özellikleri ısıtılarak işlenerek çok değişik değerlere ulaşabilir. Düşük sıcaklıklarda çelik daha kırılgan hale gelirken alüminyumun gerilme mukavemeti artar ve mükemmel özelliklerini korur. Saf alüminyumun gerilme mukavemeti fazla yüksek değildir. Ama alaşımlandırma ve çeşitli ısıtma işlemleri sayesinde mukavemeti 60 kg/mm^2 'ye kadar artırılabilir. (Uygulamanın özelliklerine göre gereken mukavemeti sağlayacak uygun bir alüminyum alaşımı seçilebilir.) Çeşitli alüminyum alaşımlarının mukavemeti, normal yapı çeliğinin mukavemetine denk veya daha yüksektir.
- Alüminyum elastik bir malzemedir. Bu nedenle ani darbelere karşı dayanıklıdır. (Çeliklerin tersine, düşük sıcaklıklarda ani darbelere karşı mukavemeti azalmaz.)
- Alüminyum soğuk şekillendirilmeye uygun bir metaldir. Alüminyumdan folyo, tel (kalınlığı $1/100 \text{ mm.}$ den daha ince olan folyo veya tel halinde), levha, şerit, çubuk ve karmaşık şekilli ekstrüzyon ürünlerini kolaylıkla üretmek mümkündür. Alüminyum karmaşık biçim ve oyuklara sahip parçaların ekstrüzyonunda kullanılabilecek en iyi

malzeme olarak bilinir. Alüminyuma şekil vermek için döküm, dövme, haddeleme, presleme, ekstrüzyon, çekme gibi tüm metotlar uygulanabilir.

- Alüminyumun elektrik iletkenliği oldukça iyidir. Birim ağırlığa göre en iyi iletken metaldir (Alüminyumun elektrik iletkenliği bakırın yaklaşık olarak %65'i kadardır. Ama buna karşılık alüminyumun ağırlığı aynı hacme sahip bakırın sadece üçte biri kadardır.).
- Alüminyum aynı zamanda bir süper iletkendir. Süper iletkenliğe geçiş kritik sıcaklığı 1,2 K (-271,95 °C)'dir.
- Alüminyumun ısı iletkenliği yüksektir. Alüminyum ısıyı çeliğe göre yaklaşık olarak üç kat daha iyi iletir.
- İyi bir akıcılığı vardır. Düşük ergime ve dolum sıcaklıkları nedeniyle çelik ve dökme demir gibi malzemelere göre ergitme işlemi ve dökümü kolaydır.
- Alüminyuma kolaylıkla kimyasal veya elektrokimyasal yüzey işleme işlemleri uygulanabilir ve boyanabilir.
- Alüminyumu hurdalarından geriye kazanmak hem çok kolay hem de çok ekonomiktir. Çünkü hurdadan ergiterek alüminyumu geri kazanma işlemi için gereken enerji, aynı miktardaki alüminyumun elektroliz yoluyla elde edilmesi için gereken enerjinin sadece %5'i kadardır.
- Diğer metallere göre neredeyse %100 geri dönüşümlü olan alüminyumun geleceğin metali olmasını sağlayan en önemli ana unsurlardan bir tanesi de ekolojik özelliğidir. Dünyada, özellikle gelişmiş ülkelerde, kamuoylarının 1980'lerde doruğa ulaşan çevre korumacılığı baskısıyla ve 1973 ve 1979 yıllarındaki petrol krizleriyle hızlanan sınırlı kaynakların en ekonomik, çevreyi en az kirletecek ve daha az enerji tüketecek şekilde kullanımı gibi kriterler alüminyumu alternatif malzemelere göre daha avantajlı hale getirmiştir.
- Kütle halinde iken yanıcı / parlayıcı değildir. (İnce taneli iken yakılabilir. Bu reaksiyonun ardından açığa CO veya CO₂, Al₂O₃ ve su çıkar.)
- Alüminyum anti manyetik bir malzemedir.
- Kaynak ve lehimlemede alüminyum oksidi giderici maddeler kullanılması gerekir. Koruyucu gaz (örneğin argon) altında kaynak yapılır. Çelikte birlikte kullanılacaksa

çeliğe göre elastiklik modülünün daha küçük, genleşme katsayısının ise daha büyük olduğu dikkate alınmalıdır.

- Bazik maddelere ve hidroksitlere karşı dayanıksızdır. Bakır ve alaşımlarıyla teması halinde elektrokimyasal korozyona uğrayabilir.
- Sürtünme ve aşınmaya karşı direnci düşüktür (Dikeç ve Demirel, 2005; Yalvaç,2003).

Çizelge 2.1 Alüminyumun genel özellikleri (Yalvaç,2003)

Sembolü	Al
Atom Numarası	13
Atom Ağırlığı	26.98 g/mol
Yoğunluğu (20 °C’de)	2.7 gr/cm ³
Ergime sıcaklığı	659.8°C (933,52 K)
Kaynama sıcaklığı	2450°C (2740,15 K)
100 °C’deki özgül ısı	0.2241 cal/g (938J/kg)
Ergime ısı	400.0 cal/g (1.67kJ/kg)
Kristal Yapısı	Kübik
20 °C’deki elektrik iletkenliği	% 64.94
Isı iletkenliği	0.55 cal/cm.s.°C
Elektrik iletkenliği	37.74 m/Ohm.mm ²
Konfigürasyon	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹
Oksidasyon değeri	Al/Al ³⁺
Elastiklik modülü	7.2 10 ³ kp/mm ²
Kayma modülü	2.7 10 ³ kp/mm ²

2.4 Alüminyumun Kullanım Yerleri

— Alüminyum hafifliği nedeniyle, özellikle hava yolları, deniz yolları, kara yolları ve demir yolları ile yapılan taşımacılıkta kullanılır. Yükleme kapasitesini artırarak taşımacılık maliyetlerinin düşmesine yardım eder (Örneğin alüminyumun otomotiv sanayinde kullanımı, aracın ağırlığını azaltarak yakıt tüketimini düşürmekte, buna karşılık yük kapasitesini arttırmaktadır.)

— Alüminyum hava, sıcaklık, nem ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı olduğundan inşaat, taşımacılık, elektrik ve elektronik, ambalaj vb. gibi sektörlerde, ayrıca el aletleri ve mutfak eşyası yapımında güvenle kullanılır.

— Alüminyumu anodizasyon işlemiyle değişik renklerde boyamak mümkündür. Bu yüzden alüminyumun inşaat sektöründe çeşitli iç ve dış yapı malzemesi olarak, çeşitli mutfak araç ve gereçleri ve elektrikli el aletlerinin üretiminde kullanımı son derece yaygındır.

— Toz haline getirilmiş alüminyum, boyalara gümüşümsü renk vermede kullanılır. Alüminyum pulcukları (özellikle ahşap boyamada), astar boyalarına da katılabilir. Böylece kurumayla birlikte alüminyum pulcuklar su geçirmez bir tabaka oluşturur.

— Alüminyumun çok hızlı oksitlenme özelliği, katı roket yakıtı olarak ve diğer piroteknik kompozisyonların üretiminde kullanılmasına imkân sağlar.

— Alüminyum oksit (alümina), doğada korundum (rubi ve safir) halinde bulunur ve cam yapımında kullanılır. Sentetik rubi ve safir, lazerlerde koherent ışık yapımında kullanılır.

— Elektrik iletkeni olarak alüminyum çok ekonomik bir malzemedir. Bakırla eşit elektrik iletkenliğine sahip, onun yarı ağırlığında ve fiyatı da daha ucuz olduğundan, güç iletiminde, aydınlatma araçlarında ve diğer elektrikselsel alanlarda yaygın olarak kullanılır (www.metalprices.com, 2007).

— Alüminyum iyi bir ısı iletkeni olduğundan, mutfak eşyaları ve klima cihazları yapımında, endüstride çeşitli ısı dönüştürücüler olarak ve otomotiv endüstrisinde motor parçaları üretiminde kullanılır. Yine bu özelliği sayesinde güneş enerjisi kolektörü olarak kullanıldığında büyük bir enerji ve para tasarrufu sağlar.

— Yüksek safiyette alüminyum (SPA, %99.98 - %99.999 Al) elektronik ve CD'lerde kullanılır.

— Alüminyumun yüksek ısı iletkenliği ve kolay şekillendirilebilir oluşundan dolayı, yeni bilgisayarların CPU (Merkezi İşlem Birimi)'lerinin ısı uzaklaştırıcılarında kullanılır (Bakır ısı uzaklaştırıcıları daha küçük olmalarına karşın daha pahalı ve yapımları daha zordur.).

— Alüminyum anti-manyetik olduğundan, denizcilikte manyetik pusulalarda, parabolik antenlerde, bilgisayar disklerinde vb. gibi pek çok yerde kullanılır.

— Alüminyumun yüksek yansıtma özelliği sayesinde yansıtıcı aynaların, çeşitli yansıtıcıların (sobalar, kızılötesi kurutucular, ışık yansıtıcılar vb.) ve mikro dalga fırınların imalatında kullanılır. Ayrıca binalarda kullanılabilecek iyi bir yalıtım malzemesidir (www.abraluminyum.com; Yalvaç, 2003).

3. DÜNYA'DA ve TÜRKİYE'DE ALÜMİNYUM ENDÜSTRİSİ

3.1 Dünya'da Alüminyum Endüstrisi

Dünyadaki metal alüminyum üretiminin %90'ı boksit cevherinden temin edilmektedir. Bu nedenle Boksit cevheri dünya ticaretinde önemli bir yer tutmaktadır (Çizelge 3.1)

Çizelge 3.1 Ülkelere göre boksit rezervleri (Milyon Ton)
(Sehnke,1993; US Geological Survey, 1999)

ÜLKE	REZERV	BAZ REZERV
GİNE	7.400	8.600
BREZİLYA	3.900	4.900
AVUSTRALYA	3.200	7.000
JAMAİKA	2.000	2.000
HİNDİSTAN	1.500	2.300
ÇİN	720	2.000
GUYANA	700	900
YUNANİSTAN	600	650
SURİNAM	580	600
YUGOSLAVYA	350	400
VENEZUELA	320	350
RUSYA	200	200
TÜRKİYE	36	400
ABD	20	40
DİĞERLERİ	3.474	3.660
TOPLAM	25000	34000

Kaynak olarak ele alındığında dünya boksit varlığı 55-75 milyar ton olarak tahmin edilmektedir. Bu kütlenin %33'ü Güney Amerika'da, %27'si Afrika'da, %17'si Asya'da, %13'ü Okyanusya'da ve %10'u diğer ülkelerde bulunmaktadır. Türkiye'nin boksit rezervindeki payı sadece %0,144'dür. Ancak henüz aranmamış bölgelerimiz mevcuttur (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

Dünya Boksit üretim kapasitesinin yılda 153 milyon tonun üzerinde olduğu bilinmektedir. Boksit üretimi genel olarak açık ve yeraltı madencilik yöntemleri kullanılarak yapılmakta olup üretimin %90'ı açık işletmelerde gerçekleşmektedir.

Ülke bazında Avustralya 44 milyon ton senelik üretim ile başta gelmektedir. Bu ülkeyi 16,5 milyon ton ile Gine, 12 milyon ton ile Jamaika ve Brezilya takip etmektedir. Bu rakamlara göre dünya boksit üretiminin %36'sını Avustralya tek başına gerçekleştirmektedir.

Dünyada boksit tüketim miktarları genel olarak alüminyum veya alümina üretim değerlerinden hareketle belirlenebilmektedir. Halen mevcut koşullarda, **2-2,5** ton boksitten **1** ton alümina veya **4-4,5** ton boksitten **1** ton alüminyum üretilmektedir (Duman, 2003).

Türkiye'de boksit cevheri sektöründe üretim faaliyeti yapan kuruluşlar kapsamında sadece Eti Alüminyum A.Ş.'ye ait, Mortaş ve Doğan kuzu boksit cevheri yataklarını barındıran Mortaş Boksit İşletmesi mevcuttur (Bu işletmenin kapasitesi 400.000 ton/yıl mertebesindedir.). (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

Günümüzde, boksit ve alüminada uluslararası ticaret, **Alcoa ve Alcan** gibi büyük entegre alüminyum üreticileri ve **BHP Billiton, Glencore** gibi uluslararası ticaret firmaları tarafından kontrol edilmektedir. Bu şirketler dünyada yaygın bir şekilde alümina tesislerine ve boksit maden işletmelerine sahiptirler. Uygun boksit kaynaklarına sahip ülkelerde, alümina ve boksit operasyonları entegre edilmekte ve elde edilen alümina, büyük oranda gelişmiş ülkelerde bulunan alüminyum üretim tesislerine sevk edilmektedir.

Boksit cevherinden yapılan alüminyum üretiminin ikinci ana safhası alümina üretimidir. Alümina üretimi dünya genelinde incelendiğinde uluslararası dağılımda dikkate değer farklılıklar görülmektedir. Her ne kadar Okyanusya kıtasında dünya boksit üretiminin %36'sı gerçekleşiyor olsa da, dünya alümina üretiminde en büyük payı %35' lik paylarla Amerika ve Okyanusya kıtaları paylaşmaktadır. Avustralya, Brezilya, Guyana, Surinam ve Venezuela alümina üretiminin yapıldığı belli başlı ülkelerdir (Duman 2003).

Tüm dünyada, 1997 yılında alümina üretimi **43 milyon** ton civarında iken 2006 yılında bu miktar **58 milyon** ton mertebelerine ulaşmıştır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 Dünya’da 2006 / 2007 (Ocak-Şubat-Mart) arasında üretilen alümina miktarı
(1000 Metrik ton) (www.world-aluminium.org, 2007)

YIL	AFRİKA	KUZEY AMERİKA	LATİN AMERİKA	ASYA	BATI AVRUPA	ORTA&DOĞU AVRUPA	OKYANUSYA	TOPLAM
2006	530	6,799	14,872	5,364	6,748	5,475	18,607	58,395
2006 (1.Çeyrek)	127	1,705	3,413	1,414	1,662	1,324	4,496	14,141
2007 (1.Çeyrek)	102	1,382	3,720	1,386	1,790	1,360	4,555	14,295

Afrika: Gine

Kuzey Amerika: Kanada, ABD

Latin Amerika: Brezilya, Guyana, Jamaika, Surinam, Venezuela

Doğu Asya: Çin*, Japonya, Güney Kore*

Güney Asya: Azerbaycan*, Hindistan, İran*, Kazakistan, Türkiye

Batı Avrupa: Fransa, Almanya, Yunanistan, İrlanda, İtalya, İspanya

Orta/Doğu Avrupa: Bosna Hersek*, Macaristan, Romanya*, Rusya Federasyonu, Sırbistan ve Karadağ, Ukrayna

Okyanusya: Avustralya

(* işaretli ülkeler, alümina üretimlerini, Uluslararası Alüminyum Enstitüsü’ne (IAI- International Aluminium Institute) direkt bildirmemişlerdir.)

Çin’de üretilen alümina miktarı, Uluslararası Alüminyum Enstitüsü’nün (IAI), Çin Demir dışı Metaller Endüstrisi Derneği’nden (CNIA- China Nonferrous Metals Industry Association) almış olduğu değerler, Çizelge 3.3’de verilmiştir. (www.world-aluminium.org, 2007).

Çizelge 3.3 2006 / 2007 (Ocak-Şubat-Mart) arasında Çin’de üretilen alümina miktarı (1000 Metrik Ton) (www.world-aluminium.org, 2007)

YIL	ÇİN HALK CUMHURİYETİ
2006	13,696
2006 (1.Çeyrek)	2,768
2007 (1.Çeyrek)	4,378

Dünyada birincil alüminyum üretimi 1950’lerden itibaren hızla artarak, demir dışı metallerde en çok kullanılan metal olmuştur. 2006 yılında dünyada yaklaşık 23,8 milyon ton birincil alüminyum üretimi gerçekleşmiştir. Dünyada 44 ülkede bulunan 167 tesisin toplam sıvı alüminyum üretim kapasitesi 25 milyon tondur. 2006’da dünyada birincil alüminyum kullanımı yıllık ortalama 22 milyon tondur.

2003–2007 yılları arasında birincil alüminyumun başlıca üretim bölgeleri ve üretim miktarları Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4 Dünya’da 2003 / 2007 (Ocak-Şubat-Mart-Nisan) arasında üretilen alüminyum miktarı (1000 M.Ton) (www.world-aluminium.org, 2007)

YIL	AFRİKA	KUZEY AMERİKA	LATİN AMERİKA	ASYA	BATI AVRUPA	ORTA&DOĞU AVRUPA	OKYANUSYA	TOPLAM
2003	1,428	5,495	2,275	2,475	4,068	3,996	2,198	21,935
2004	1,711	5,110	2,356	2,735	4,295	4,139	2,246	22,592
2005	1,753	5,382	2,391	3,139	4,352	4,194	2,252	23,463
2006	1,864	5,333	2,493	3,493	4,178	4,230	2,274	23,865
2006 (İlk 4Ay)	611	1,766	815	1,126	1,375	1,395	734	7,822
2007 (İlk 4Ay)	604	1,818	827	1,208	1,378	1,426	761	8,022

Afrika: Kamerun, Mısır, Gana, Mozambik, Nijerya, Güney Afrika

Kuzey Amerika: Kanada, ABD

Latin Amerika: Arjantin, Brezilya, Meksika, Venezuela

Doğu Asya: Çin*, Japonya, Kuzey Kore*, Güney Kore*, Tacikistan

Güney Asya: Azerbaycan*, Bahreyn, Hindistan, Endonezya, İran*, Türkiye, Birleşik Arap Emirlikleri

Batı Avrupa: Fransa, Almanya, Yunanistan, İzlanda, İtalya, Hollanda, Norveç, İspanya, İsveç, İsviçre, İngiltere

Orta/Doğu Avrupa: Bosna Hersek*, Hırvatistan*, Macaristan, Polonya*, Romanya*, Rusya Federasyonu, Sırbistan Karadağ, Slovakya, Slovenya, Ukrayna

Okyanusya: Avustralya, Yeni Zelanda

(* işaretli ülkeler, alümina üretimlerini, Uluslararası Alüminyum Enstitüsü'ne (IAI- International Aluminium Institute) direkt bildirmemişlerdir.) (www.world-aluminium.org, 2007).

Dünyada birincil alüminyum üretim tesisleri genellikle elektrik enerjisi kaynaklarının bulunduğu bölgelerde kurulmuştur. Avrupa, dünyada toplam birincil alüminyum üretiminin %25'ini tüketmektedir. Bu oran yaklaşık olarak 5,84 milyon ton birincil alüminyuma tekabül etmekte olup, ayrıca 2,25 milyon tonda ikincil alüminyum kullanmaktadırlar.

Genel olarak **alüminyum fiyatının %10 – 15 alümina fiyatı, alümina fiyatının %10–15 boksit fiyatı** olarak piyasalarda kabul gören bir yaklaşımdır.

Dünyanın önde gelen alüminyum üreticileri, *Alcoa*, *Reynolds*, *Keiser* (Amerika), *Alcan* (Kanada), *Pechiney* (Fransa), *Hydro* (Norveç) ve *Rusal* ve *Sual* (Rusya) firmalarıdır. Bu firmaların toplam üretimi dünya birincil alüminyum üretiminin %60 seviyelerine tekabül etmektedir.

Çizelge 3.4'de belirtilen toplam birincil alüminyum üretimine Çin dahil edilmiş olsa da, Çin'de üretilen alüminyum miktarlarına ait sağlıklı veriler bulunmamaktadır. Çizelge 3.5'de, Uluslararası Alüminyum Enstitüsü'nün (IAI), Çin Demir dışı Metaller Endüstrisi Derneği'nden (CNIA- China Nonferrous Metals Industry Association) almış olduğu değerler verilmektedir (www.world-aluminium.org, 2007).

Çizelge 3.5 2003 / 2007 (Ocak-Şubat-Mart-Nisan) arasında Çin’de üretilen alüminyum miktarı (1000 M.Ton) (www.world-aluminium.org, 2007)

YIL	ÇİN HALK CUMHURİYETİ
2003	5,547
2004	6,689
2005	7,806
2006	9,349
2006 (İlk 4Ay)	2,784
2007 (İlk 4Ay)	3,850

1990 yılından itibaren Doğu Avrupa ülkelerinin başta Sovyetler Birliği olmak üzere politik ve ekonomik olarak dağılması, dünyadaki dengeleri bozmuştur. Özellikle ekonomik alanda köklü değişiklik ve gruplaşmalar yaşanmıştır. Doğu Avrupa ülkelerinin dağılmasından sonra alüminyum üretiminde büyük bir potansiyele sahip olan, başta Rusya olmak üzere bazı ülkelerin, ürünlerini döviz ihtiyaçları nedeniyle piyasaya sürmelerinin de etkisiyle alüminyumda arz fazlası yaşanmıştır. Rusya’dan Batıya ihraç edilen alüminyum miktarı, 1991 yılında 3 katına çıkarak 1 milyon ton, 1992 ve 1993 yıllarında ise yaklaşık 2 milyon ton seviyelerine çıkmıştır. Bu da batıdaki sürümde çok kısa bir zaman içinde %13’lük artış demektir. Bu durumda piyasada, yeni bir kaynak gelmeden en az üç yıl önce haber alınıp hazırlanılması gerekmektedir. Bu ani ve büyük miktardaki alüminyum akımı, dünya piyasa dengelerini alt üst etmiş ve fiyatların düşmesine neden olmuştur. İlk reaksiyon olarak bazı birincil alüminyum fabrikaları kapatılmış, bazıları da geçici olarak üretimlerini durdurmuş ya da azaltmıştır.

Batılı üreticiler, Doğu Avrupa’daki üreticilerin çevre normlarına uymadıklarını öne sürerek, haksız rekabetin, ürünlere kota koyarak önlenmesini gündeme getirmişlerdir. Alüminyum Fiyatlarının Emtia Borsalarında tarihte karşılaştığı en düşük değerlere inmesi nedeniyle, Avrupa Birliği ile 5 Büyük Alüminyum üreticisi ülke arasında (Avustralya, Kanada, Norveç, Rusya, ABD) alüminyum üretiminde kesinti öngören bir Mutabakat Zaptı imzalanmıştır. 1994 Şubatında Brüksel’de imzalanan ortak muhtırayla dünyada yılda 1,5-2 milyon tonluk fazladan sürüm olduğu belirlenip, arz/talep dengesini sağlamak amacıyla bu fazlalığın 8 ay ile 2 yıl arasında devre dışı bırakılmasına karar verilmiştir. Rusya, Batıda da kesinti yapılması şartı ile üretimde senelik 500.000 ton kesinti yapmayı kabul etmiştir. Bu anlaşma pazarın iyileşmesine ön ayak olmuş ve senelik 1,25 milyon tonluk kapasite devre dışı bırakılmıştır.

Üretim kısıtlamasını müteakip artmaya başlayan Alüminyum fiyatları, 2000 USD/MT kadar yükselmiş ve 1995 – 1996 yılları arasında 1500 ila 2000 USD/MT seviyelerinde dalgalanmıştır. 1998 yılında patlak veren Asya kriziyle beraber fiyatlar tekrar düşüş trendine girmiştir.

2000’li yıllara gelindiğinde ise Amerika’nın kuzeydoğu eyaletlerinde faaliyet gösteren birincil alüminyum üreten firmaların, yükselen enerji maliyetleri nedeniyle üretimlerini kısmen ya da tamamen kapatarak yaklaşık 1,6 milyon tonluk kapasitenin 8 ile 12 ay gibi kısa bir süre zarfında devre dışı kalmasına sebebiyet vermişlerdir. Bu olay, 1998 yılında 1380 USD/MT fiyatlara gerileyen alüminyumun fiyatını 2000 yılında 1600 USD/MT seviyesine yükseltmiştir.

2007 yılına geldiğimizde ise, dünya alüminyum pazarını etkileyebilecek en önemli faktörlerden birinin Çin olduğu görülmektedir. Birincil Alüminyum üretimini her yıl çok hızlı arttıran Çin, yeni kapasitelerin devreye girmesi ve modernizasyon çalışmalarının tamamlanması sonucunda 2003 yılında 4,2 milyon ton, 2005 yılında ise 6,5 milyon ton birincil alüminyum üretimi ile belirlenmiş hedefin de üstüne çıkmış Çizelge 3.5’de görülmektedir. (Çin’de üretim yapan irili ufaklı, yaklaşık 130 adet firmanın büyük bir kısmının yüksek maliyetli ve eski teknolojiye sahip tesisler olması, firmaların alümina taleplerini büyük oranda ithalat yoluyla karşılamaları ve alümina fiyatlarının dünya piyasalarında yükselmesi, Çin’deki birincil alüminyum üretimini kısıtlayıcı faktörler olarak görülmektedir.)

Avrupa’da, alüminyum endüstrisinde 236.570 kişi istihdam edilmekte olup, bu rakam 15 Avrupa Birliği ülkesini, Norveç, İsviçre ve Türkiye’yi de kapsamaktadır. Avrupa alüminyum endüstrisi için denge tablosu Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.6 Avrupa alüminyum endüstrisi denge tablosu (milyon ton) (www.eaa.net, 2003)

TÜKETİM (TOPLAM)	8.15
BİRİNCİL AL. ÜRETİM	3.90
İTHALAT	2.00
GERİ KAZANILMIŞ ALÜ.	2.25

Avrupa’da yaklaşık olarak pazar büyüklüğü 25 milyar Euro civarında olup, 6 maden üretim tesisi, 8 adet alümina tesisi, 32 adet smelter, 55 adet haddeleme tesisi, 330 adet ekstrüzyon tesisi, 1300 adet dökümhane, 174 adet rafineri ve 80 adet de folyo tesisi bulunmaktadır.

3.2 Alüminyum Ürünleri

Alüminyum, ekstrüzyon, haddeleme ve döküm işlemleri ile çeşitli yarı-ürün ve ürünler haline dönüştürülmektedir.

Ekstrüzyon yöntemi ile çeşitli kesitlerde profil, çubuk, boru, lamalar ve filmaşın, sıcak ve soğuk haddeleme yöntemi ile alüminyumdan plaka, levha ve folyo gibi yassı ürünler elde edilmektedir. Ayrıca kokil, basınçlı veya kum döküm yöntemleri ile çeşitli büyüklük ve şekilde parçalar üretilmektedir.

3.2.1 Ekstrüzyon Ürünleri

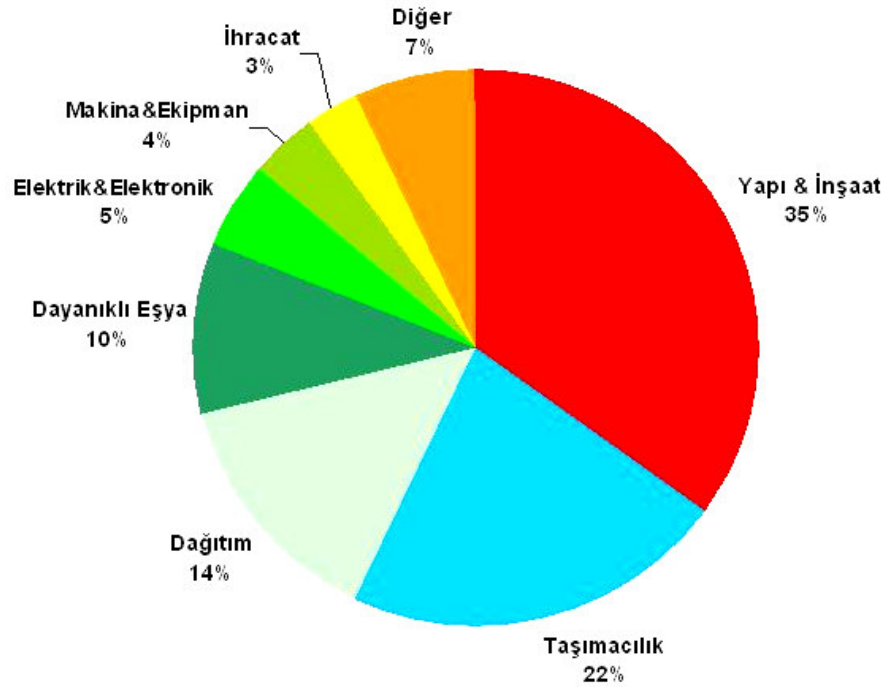
Alüminyum ekstrüzyon ürünleri ağırlıklı olarak yapı ve inşaat sanayinde, taşımacılıkta (kara, hava, deniz ve demiryolu taşımacılığında), elektrik ve elektronik sanayinde, makine sanayinde, dayanıklı eşya üretiminde vb. kullanılmaktadır.

ABD, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerindeki, yıllar itibariyle ekstrüzyon ürünlerinin bölgesel bazda tüketim rakamları Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Yıllar itibariyle ekstrüzyon ürünlerinin bölgesel bazda tüketim rakamları (bin ton)
(www.aluminium.crugroup.com, 2003)

YIL	ABD	Japonya	Almanya	Fransa	İtalya	İngiltere	Diğer Avrupa ülkeleri	Toplam
1998	1745	1047	591	300	337	211	771	5000
1999	1864	1056	614	329	363	208	854	5288
2000	1850	1107	650	362	390	205	928	5491
2001	1460	1022	583	348	365	196	949	4925
2002	1450	994	575	340	356	192	949	4856

Dünyada ekstrüzyon ürünlerinin sektörlere göre dağılımı Şekil 3.1’de verilmiştir.

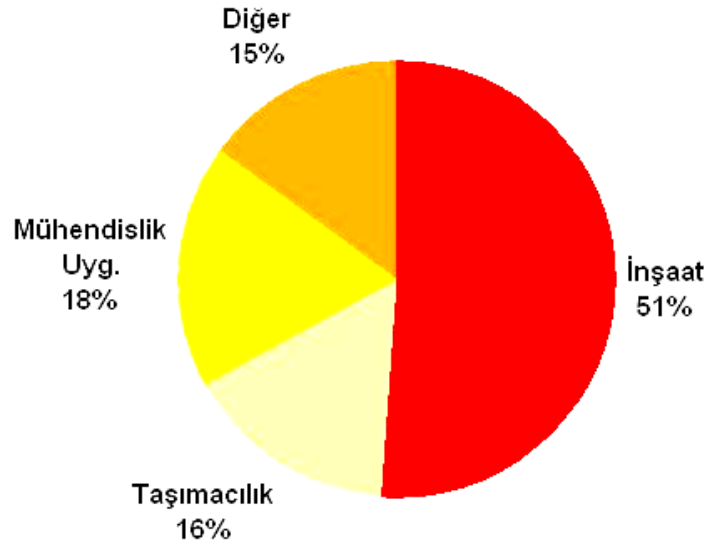


Şekil 3.1 Dünya’da ekstrüzyon ürünlerinin sektörlere göre dağılımı (Duman, 2003)

Avrupa alüminyum ürünleri pazarının %50’sini ekstrüzyon ürünleri teşkil etmektedir. Ekstrüzyon ürünlerinin, Avrupa pazarında da ağırlıklı olarak kullanıldığı sektör, yapı ve inşaat sektörüdür. İnşaat sektöründe spesifik olarak kullanım alanları iç ve dış kapı ve pencere sistemleri, prefabrik yapılar, cephe ve çatı kaplamalarıdır. İnşaat sektörünün yanı sıra taşımacılık sektöründe de kullanılmaktadır.

Son 20 yılda ekstrüzyon ürünlerinde talep yıllık ortalama % 3,3 oranında bir büyüme kaydetmiştir. 1980 yılında toplam talep 1.25 milyon ton iken, pazar büyüklüğü 2000 yılında 2.45 milyon tona ulaşmıştır.

Avrupa’da toplam 330 adet ekstrüzyon tesisi bulunmaktadır. Avrupa’da ekstrüzyon ürünlerinin sektörlere göre dağılımı Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 Avrupa’da ekstrüzyon ürünlerinin sektörlere göre dağılımı (Duman, 2003)

Avrupa’da otomotiv sektöründeki üretim artışına paralel olarak, alüminyumun çeliğin yerini alması ile birlikte ekstrüzyon ürünleri pazarının büyümesi, bu sektörlerin Avrupa’da sürükleyici sektörler olmasını sağlamıştır (Çizelge 3.8).

Çizelge 3.8 Avrupa’da yarı mamullerin ürünler bazında dağılımı (www.eaa.net, 2003)

Yassı Mamüller	42%
Ekstrüzyon Ürünleri	30%
Döküm ürünleri	24%
Diğer	4%

Asya pazarında ise özellikle Japonya’da ekstrüzyon ürünleri pazarı tüketim açısından, yapı ve inşaat, taşımacılık, otomotiv ve endüstriyel makineler sektöründe yükselen bir trend izlemektedir.

3.2.2 Yassı Ürünler

Plaka, levha ve folyo gibi yassı ürünler dünyada tüketilen alüminyumun %50’sini teşkil etmektedir. Kuzey Amerika ve Avrupa’da ambalaj sektörü (hem levha hemde folyo ürünün kullanılması açısından) tüketilen alüminyumdan büyük bir pay almaktadır.

Levha ürünleri ağırlıklı olarak inşaat sektöründe çatı ve cephe kaplamalarında, taşımacılıkta

ve yavaş yavaş teknik özelliklerinin üstünlüğü sayesinde otomobil üretiminde de kullanılmaktadır. Gelecek on yılda otomobil gövde üretiminde de alüminyum levha tüketiminin dünyada hızla artacağı öngörülmektedir. Plakalar ağırlıklı olarak hava taşımacılığında, askeri araçlarda, kapı yapımında, gemi yapımında kullanılmaktadır.

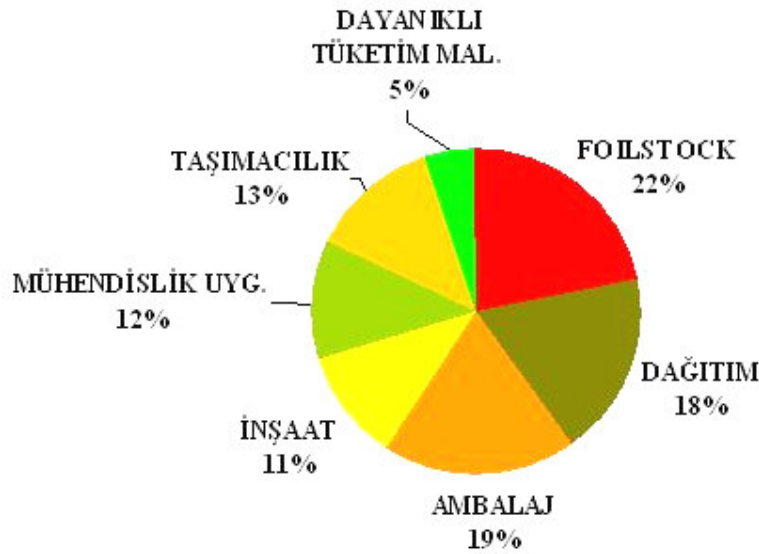
Folyo ürünleri ise ambalaj dışında elektronik ekipmanlarda, yapı izolasyonlarında, baskı plakalarında ve radyatör yapımında kullanılmaktadır.

Yakın gelecekte, dünyada alüminyumun hafif olması, korozyona karşı dayanıklı olması gibi teknik özelliklerinin üstünlüğünden gelen bir etki ile ağırlıklı olarak otomotiv sanayinde kullanılacağı tahmin edilmektedir.

Alüminyum yassı ürünlerin otomotiv sanayinin yanı sıra, uzay-havacılık ve ambalaj sektöründe hızla artmıştır.

Dünya’da yassı ürünlerin, % 30’u taşımacılıkta, %18’i ambalaj sanayinde, %19’u inşaat sektöründe, %9’u elektrik endüstrisinde, %7’si dayanıklı mallar sektöründe, %6’sı makine ve ekipmanlarda, %11’i mobilya ve spor ekipmanlarında kullanılmaktadır.

Avrupa’da yassı ürün pazarının sektörlere göre dağılımı Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3 Yassı ürün pazarının Avrupa’da sektörlere göre dağılımı (Duman, 2003)

3.2.3 Alüminyum İletkenler

Alüminyum son derece iletken bir metaldir. Bu nedenle, tüm alüminyum kullanımının Avrupa’da %10’u, ABD’de %9’u, Japonya’da %7’si elektrik ve elektronik sektöründe kullanılmaktadır. Alüminyumun bu alanda en çok kullanıldığı yer, elektrik nakil hatlarıdır. Çelik “özlü” alüminyum iletkenler, yüksek voltajlı elektrik nakil hatlarında tercih edilen tek malzeme olmuştur.

Alüminyum, yeraltı kablolarında, elektrik borularında ve motor bobin sarımında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Elektronikte, alüminyum kullanım yerleri arasında, şaseler, yongalar, transistör soğutucuları, CD’ler ve elektronik cihazların kasaları bulunmaktadır (Duman, 2003).

3.2.4 Alüminyum Ürünlerinde Maliyet ve Fiyatlar

Alüminyum üretiminde ana maliyet kalemleri enerji, hammadde, malzeme ve ekipman ile personel giderlerinden oluşmaktadır. Dünyadaki tesislerle de kıyaslandığında uygulanan yüksek enerji fiyat tarifeleri yıllardır maliyet giderlerini arttırıcı ana unsur olmuştur. Alüminyumun cevher halinden kullanılır hale getirilmesine kadar bir ton birincil alüminyum üretimi için tüketilen toplam enerji 50.000–66.500 kcal/kg.Al civarındadır. Ancak üretim maliyetleri içinde enerjinin payı kullanılan tekniğe göre de değişmektedir. Enerjiyi çok ucuz alan modern tesislerde sıvı alüminyum üretim maliyetleri 860–1.050 USD/ton iken enerjinin payı %10-12 arasında değişmektedir. Yine modern teknolojilere sahip LME (Londra Metal Borsası)’ye endeksli ülkelerde üretim maliyetleri 900–1.200 USD/ton arasındadır. Eski teknolojilere ait tesislerde ise üretim maliyetleri 1.350–1.650 USD/ton arasında değişmektedir. Enerjiyi uzun vadeli anlaşmalarla veya LME’ye endeksli temin eden ülkelerdeki üreticilerin üretim maliyetlerindeki enerjinin payı %15–30 civarındadır.

Elektroliz işlemi için gerekli 1000°C’ye yakın sıcaklıkta redüklenen metalin elektrolit içinde geri çözülmesi enerji sarfiyatını teorik değerin üstüne çıkarmaktaysa da, alüminyum üretim hücrelerindeki elektrik tüketiminin en büyük kısmı anot-katot arasında oluşturulan elektrik arkı yardımıyla katı şarjı ergitme ve onu ergimiş durumda tutma zorunluluğundan kaynaklanır.

Bir alüminyum primer üretim tesisinde toplam enerji giderinin %85-91’e ulaşan bölümü elektrometalürji ünitelerinde harcanır, ancak, bunun yaklaşık %20’si galvanik işleme %80’i ise izabeyi sıvı durumda tutmaya gider.

Bazı ülkelerde alüminyum maliyetleri ve enerji arasındaki ilişki Çizelge 3.9’da

gösterilmektedir. Bu ülkelerin alüminyum işletmelerine ucuz elektrik sağlamalarının nedeni; birim metal başına sağlanan katma değerin, dünya metalürji sektöründeki diğer metallerden daha yüksek olmasıdır.

Çizelge 3.9 Ülkelerde alüminyum maliyetleri ve enerji (DPT Öz. İh. Kom. Rap., 2006)

ÜLKE	ENERJİ FİYATI (Cent/Kwh)	ÜRETİM MALİYETİ (USD/Ton)	ENERJİNİN PAYI (%)
Hollanda	1.60	1300	16
BDT	0.63	1050–1550	10–15
ABD	2.10	1100–1380	24–30
Güney Afrika	2.00	1050–1150	25–27
Venezüella	0.71	1100–1250	10–12
Brezilya	2.17	1150	31
Avustralya	1.45	950–1050	18–20
Kanada	0.70	860	11
Fransa	1.92	900	28
Türkiye	4.40	1520	47

Seydişehir Alüminyum Tesislerinde enerjinin üretim maliyetindeki payı son 16 yıl içinde %37–47 arasında değişmektedir. Bu miktar dünya üreticilerinin ortalaması ile karşılaştırıldığında %15–20 daha fazladır. Bu fark uygulanan enerji fiyat politikasından kaynaklanmaktadır. (Dünya alüminyum üretiminin yarısından fazlası enerjiyi 0,5–2 cent/kwh'tan üretirken ve dünya alüminyum sektörünün tükettiği elektriğin ortalama fiyatı 2 cent/kwh iken, Seydişehir Alüminyum Tesisleri ortalamanın 2–2,5 katı bir fiyatla elektrik enerjisi tüketmektedir. Alüminyum fiyatları LME'ye (Londra Metal Borsası) göre belirlendiğinden bu fiyatlara yakın üretim maliyetine sahip olmayan firmalar üretimden çekilmek zorunda kalmaktadır.).

II. Dünya Savaşı'ndan 1973 ilk petrol krizine kadar enerji fiyatları genelde fazla düşmediğinden bu dönemde enerji tüketim değerleri üzerinde fazla durulmamış, daha çok metal üretimi üzerinde durulmuştur. Ancak 1973 yılında başlayan petrol fiyatlarındaki beklenmeyen artışlar alüminyum fiyatlarını yükseltmiş ve sonuçta maliyet artışları nedeniyle alüminyuma olan talep düşmeye başlamıştır. Bu nedenle alüminyum üretiminde dünya birincil alüminyum üreticileri, enerjinin bol ve ucuz olduğu bölgelere doğru kayarak ucuza mal etme yöntemlerine başvurmuşlar ve en ucuz enerji de hidroelektrik santrallerde üretildiğinden birincil alüminyum üretiminde kullanılan enerji dünyada hidroelektrik

santrallere kaydırılmıştır.

Türkiye'de de Seydişehir Alüminyum Tesislerinin kuruluşuna esas olmak üzere Oymapınar Hidroelektrik Santralının kurulması da bu nedene dayanmaktadır. Ancak 1970'li yıllarda enerji üretimi Etibank'tan Türkiye Elektrik Kurumu'na geçmiş ve bu nedenle Seydişehir Alüminyum Tesisleri ve Oymapınar Santrali ayrı ayrı tesis edilmişlerdir.

Ülkemizde ikincil alüminyum külçe fiyatları genelde Seydişehir fiyatları ele alınarak tespit edilmektedir. Özelleştirme sonrası Seydişehir fiyatları %16 arttırılarak Londra Metal Borsası bazına getirilmiştir.

Ekstrüzyon ürünlerinin fiyatları büyük oranda Londra Metal Borsası Endeksi'ne bağlıdır. Fiyatlar üreticinin enerji ve işçilik gibi giderlerinde büyük değişiklik göstermemekle birlikte USD, Euro ve YTL paritelerinden etkilenmektedir. Özellikle yurtiçi tüketicilerde ekstrüzyon ürünlerinin fiyatlarını Londra Metal Borsası'na orantılı değiştirmek mümkün olmamaktadır. Büyük miktarlardaki alımlar için fiyat LME'ye bağlı verilebilmesine rağmen ekstrüzyon ürünlerinin çoğunda hammadde fiyat dalgalanmalarını üreticiler ya daha önceden yapılan hammadde satın alma anlaşmaları ile ya da yaptıkları hammadde stokları ile kompanse etmektedirler.

Alüminyum yassı haddelenmiş ürünlerin ana hammaddesi olan alüminyum külçenin dünya metal borsalarında işlem gören bir emtia olması nedeniyle hammadde fiyatı da arz-talep dengesine bağlı olarak sürekli olarak değişmekte ve bu değişim doğrudan alüminyum yassı haddelenmiş ürün fiyatlarına yansımaktadır. Zaman zaman mevsimsel dalgalanmalar ve alüminyum yassı haddelenmiş ürün arz-talep dengesine dayalı değişimler olmakla birlikte bu değişimler hammadde fiyat dalgalanmaları yanında düşük kalmaktadır.

Alüminyum iletken üretiminde ana hammadde olarak kullanılan alüminyum külçenin fiyatı Londra Metal Borsası tarafından belirlenmekte olup, bu fiyatlar sürekli değişmekte ve genelde fiyatların yükselmesi yönünde olmaktadır. Bu durumda üreticiyi olumsuz olarak etkilemektedir.

Alüminyum Döküm sektörünün hammaddesi olan külçe alüminyum birincil ve ikincil olarak kullanılmaktadır. Fiyatlar LME borsa üzerinde belirli bir ilave ile tespit edilmektedir (Günay, 2006)

3.3 Endüstriler Bazında Alüminyum Kullanımı

Taşımacılık, ulaşım sektöründe taşıt araçlarının üretiminde kullanılan en önemli malzemelerden birisidir. Taşıt üreticileri, alüminyumdaki teknolojik gelişmeleri de yakından

takip ederek, taşıt ağırlığını azaltmak için yoğun çaba harcamaktadırlar. Ağırlığı hafifletmek sadece daha az yakıt kullanımı için değil, ayrıca son kullanıcılardan gelen talepler doğrultusunda da önem kazanmıştır. Nihai kullanıcıların yeni trendleri takip etmesi, güvenliğe önem vermesi, klima, abs, hava yastığı gibi aksesuarların standart olması yolunda talepleri, araçların ağırlığını hafifletme yönünde baskıları artırıcı etkenler olmuştur.

Binek otomobilde 2000 yılında yaklaşık olarak araç başı 100 kg alüminyum kullanırken, bu rakamın talepler doğrultusunda 2005 yılında 150 kg'a ulaşmıştır.

Otobüs ve tren gibi sık sık hareket eden ve duran araçlarda, aracın hafif olması daha da fazla önem kazanmaktadır.

1960'lı ve 1970'li yıllarda alüminyum, yolcu trenlerinde kullanılmaya başlaması ile önemli bir akım başlamıştır. Tramvaylardan trene geçilen bu dönemde özellikle kapı ve pencere sistemlerinde yoğun kullanım, tüketimi artmıştır. 70'li yıllardan sonra teknolojinin gelişmesine paralel olarak yeraltı taşımacılığının önem kazanmasıyla alüminyum tüketimi daha da artmıştır. 1980'li yıllarda Avrupa'nın büyük şehirleri arasında kurulan taşımacılık ağında hızlı trenlerin devreye girmesi alüminyum kullanımının önemini artırmıştır. Fransa'da Alstom firmasının geliştirdiği hafiflik esasına dayanarak alüminyumun kullanılması, saatte 300 km'den fazla hızla giden trenlerin üretilmesine ve %40 daha fazla yolcu taşımaya imkân sağlamıştır.

Dünya genelinde kişi başına tüketim miktarları, Çizelge 3.10'da verilmiştir (Duman, 2003).

Çizelge 3.10 Kişi başına tüketimlerin son 30 yıla göre dünya genelinde dağılımı
(www.aluminum.org, 2003)

Bölgeler	1980	1990	2000
Avrupa	13.9	17.2	22
A.B.D	25.7	26.9	36.2
Japonya	19.5	31.4	26.6

Avrupa'da kişi başına ortalama alüminyum tüketimi 22 kg civarındadır.

Gemi inşaat sanayinde ise alüminyum kullanım oranı 1990'lı yıllardan itibaren artmaya başlamıştır. Bu artış özellikle İspanya, Finlandiya ve İsveç'te gemi inşaatı sektöründe artan

taleple gelmiştir. Ayrıca deniz araçlarında, özellikle teknelerde alüminyum süper-yapı sistemleri ile ağırlık merkezi daha aşağıya çekilmekte ve böylece teknenin dengesi artırılmakta ve daha çok kullanım hacmi sağlanmaktadır. Küçük teknelerin ve yatların yelken direkleri alüminyumdan yapılmaktadır.

Avrupa’da kişi başına ortalama alüminyum tüketimi Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 3.11 Avrupa’da kişi başı ortalama alüminyum tüketiminin ülkelere göre dağılımı
(www.eaa.net, 2003)

Avusturya	28.1 kg
Belçika	20.4 kg
Danimarka	22.3 kg
Finlandiya	15.9 kg
Fransa	22.3 kg
Almanya	24.7 kg
Yunanistan	15.3 kg
İtalya	30.2 kg
Hollanda	39.2 kg
Norveç	28.4 kg
Portekiz	8.3 kg
İspanya	12.4 kg
İsveç	30.1 kg
İsviçre	24.1 kg
Türkiye	3.0 kg
İngiltere	14.9 kg

Bir uçağın ağırlıkça %80'i alüminyumdan oluşmaktadır. Alüminyum alaşımlarının hafifliği yanı sıra sağlamlığı, uçakların ve dolayısı ile havacılık sektörünün gelişmesine en büyük katkıyı yapmıştır. Alüminyum–bakır alaşımlarından sonra gelecekte en önemli uçak malzemesi alüminyum–lityum alaşımları olacaktır. Alüminyum–lityum alaşımları ile uçakların %15 hafiflemesi mümkün gözükmemektedir. Corus, Alcoa ve Pechiney uçak sanayine alüminyum tedarik eden gruplar içinde en büyük payı almaktadır.

3.3.1 İnşaat

İnşaat sektörü, yılda yaklaşık Avrupa'da 1,2 milyon ton, ABD'de 1 milyon ton, Japonya'da 915.000 ton alüminyum kullanmaktadır.

Son 50 yılda yapı ve inşaat sektörü alüminyum kullanımını büyük ölçüde artıran sektör olmuştur. İnşaat sektörünün ekstrüzyon ve yassı ürünlerin tüketiminde aldığı pay %36'dır. İnşaat sektörünü %25 bir pay ile ambalaj sektörü takip etmektedir. Alüminyum ekstrüzyon, yassı ürünler ve döküm ürünleri kapı, pencere doğramaları, cephe, çatı kaplamaları ve aksesuarların yapımında kullanılmaktadır (Çizelge 3.12).

Çizelge 3.12 Alüminyum ürünlerinin sektörel kullanımı (www.immib.org.tr, 2003)

Ekstrüzyon Ürünleri	Pay (%)
İnşaat / Ulaşım	54 / 13
Mühendislik Uygulamaları	14
Diğer	19
Yassı Ürünler	
Ambalaj	52
İnşaat / Ulaşım	15 / 7
Mühendislik Uygulamaları	11
Diğer	15
Döküm Ürünleri	
Ulaşım / İnşaat	75 / 7
Mühendislik Uygulamaları	14
Diğer	4

Alüminyumun sağlamlığı yanında sahip olduğu dekoratif görünüm, eloksal kaplama ile bir bakıma ölümsüzleşir. Gerek natürel gerekse renkli eloksal kaplama veya lake boya ile alüminyum, mimar ve mühendisler için inşaat sektöründe zengin seçenekler sunmaktadır. Ayrıca alüminyum, tarihi binaların yenilenmesinde kullanılarak inşaat sektöründe önemli bir rol oynamıştır.

3.3.2 Ambalaj

Alüminyum, en kullanışlı ambalaj malzemelerinden birisidir. Alüminyum, konteyner imalatından ilaç kutularına kadar çok çeşitli ambalaj uygulamalarında kullanılmaktadır. Dış macunu tüpü, çikolata ve şekerleme ambalajları, folyoya sarılı fırın yemekleri, meşrubat kutuları parfüm şişeleri uygulama örnekleridir.

Alüminyumun homojen yapısı, ince folyo şeklinde üretilmesi, hava geçirmezliği ve kolay şekillenebilmesi onu ideal bir ambalaj malzemesi yapmaktadır. Alüminyum folyo, hava ve mor ötesi ışınları geçirmediğinden, gıdaları doğal renk ve tadları ile birlikte korur. Alüminyumun en yaygın kullanıldığı alanlardan birisi de meşrubat ve bira kutularıdır. Dünyada kullanılan tüm içecek kutularının %80'i alüminyum kutulardır. Bunun nedeni, hafif, açılması kolay, darbeye dayanıklı, sağlam, çabuk soğutma özelliği ve geri kazanılabilir olmalarıdır.

Alüminyumun %50'si esnek ve yarı mukavim uygulamalarda (folyo ürünleri), diğer yarıda mukavim uygulamalarda (meşrubat kutuları, deodorat, parfüm kutuları, tüpler, kapaklar) kullanılmaktadır. Alüminyum folyonun %75'i ambalaj sektöründe kullanılmaktadır.

Boş meşrubat kutularının tüketimi Avrupa'da 2001 yılında %7,1 oranında artış ile bir patlama yapmıştır. Yaklaşık olarak 38 milyar meşrubat kutusu tüketilmiştir. En büyük artış Orta ve Doğu Avrupa ülkelerinden gelmiştir. Batı Avrupa ülkelerinde ortalama %5 oranında bir artış görülürken, ekonomik kriz yüzünden tek düşüş gösteren ülke Türkiye olmuştur.

Dünya aerosol kutu üretiminde, en büyük payı %40 ile deodorant pazarı almaktadır. Deodorant pazarının %16'sını saç spreyi, %15'ini saç köpüğü, %5'ini tıraş köpüğü ve %4'ünü de diğer kozmetik ürünleri oluşturmaktadır.

3.3.3 Mühendislik Uygulamaları

Alüminyumun yüksek dayanım, rölatif ağırlık oranının düşüklüğü, korozyona dayanımı ve işleme kolaylığı gibi üstün özellikleri makine donanım uygulamalarında kullanılmasını sağlamıştır.

Karmaşık kesitli parçaların üretiminde, alüminyum ekstrüzyon ürünleri büyük avantajlar sağlamaktadır. Vites kutuları, motor blokları ve silindir kafaları kolaylıkla alüminyum döküm ile yapılmaktadır. Krank mili yataklarında alüminyum kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca son yıllarda otomotiv sektöründe parlak, boya ve bakım gerektirmeyen hafif alaşımlı jantlarda da alüminyum kullanılmaktadır (Duman, 2003).

3.4 Alüminyum Hurdalarının Değerlendirilmesi (İkincil Alüminyum)

Alüminyum üretimi her ne kadar enerji kullanımı açısından yüksek maliyet gerektiriyorsa da, kullanılan ve ömrü dolan uç ürünlerin defalarca ekonomiye yeniden kazandırılması ve yeniden birincil alüminyum üretiminin sağlanması için sadece eskisinin %5'i kadar enerji kullanılması gerekmektedir (Günay, 2006).

İkincil alüminyum üretiminde kullanılan, alüminyum hurdalarının başlıca iki kaynağı: işlem ve döküm ürünlerinin üretimi sırasında oluşan geri kazanma olasılığı %100 olan *yeni hurda* ve kullanım ömrünü doldurmuş yapısı, şekli ve et kalınlığına göre geri kazanma olasılığı %30–95 arasında değişen *eski hurda*'dır.

Defalarca yeniden kullanılabilir bir metal olan alüminyumun alanlarına göre kullanım ömürleri ve teknolojik gelişmelerin sağladığı geri kazanma oranları Çizelge 3.13'de verilmiştir. Bir ülkede değerlendirilen yeni hurda miktarı alüminyum sanayisinin kapasitesi ve kapasite kullanım oranı ile, eski hurda miktarı ise ülkenin alüminyum geçmişi ile doğru orantılıdır.

Çizelge 3.13 Alüminyumun kullanım ömürleri ve geri kazanma oranları
(Temürtürkan ve Kabukçu, 2003)

Kullanım Alanı	Kullanım Ömrü (Yıl)	Geri Kazanma Oranı (%)	
		25 Yıl Önce	Günümüzde
Yeni Hurda	0	100	100
Otomotiv	10-30	50	95
Yapı	30-50	70	85
Ambalajlama	1/2-2	5-20	30

Alüminyumun geri dönüşümü ile ilgili uygulamalar, *kapalı ve açık döngü geri dönüşüm* olmak üzere iki kategoride tanımlanmaktadır.

Alüminyum üretimi sırasında çıkan hurdaların yani yeni hurdanın tekrar aynı ürünün

üretilmesinde değerlendirilmesi veya kullanılmış içecek kutularının tekrar içecek kutusu üretiminde kullanılması kapalı döngü geri dönüşüme, çeşitli alüminyum hurda malzemelerini, alaşım elementlerini hatta birincil alüminyum bir arada kullanarak döküm alaşımları üretmekse açık döngü geri dönüşüme örneklerdir. Kapalı döngü geri dönüşümde malzemenin özelliğini yitirmesi ihtimali vardır. Kapalı ve açık döngü geri dönüşüm arasında seçim yapılırken, metalin en yüksek artı değeri kazanması için piyasadaki hurda yeterliliği, geri dönüşümün ekonomikliği gibi hususlar dikkate alınmaktadır.

Alüminyumun yeniden değerlendirilmesi; hurda toplanması, tasnifi ve hazırlanması, ergitme, rafinasyon, alaşımlama gibi süreçleri içermektedir. Kirlenmiş hurdaların yeniden kullanılabilmesini sağlamak ve çoğu alüminyum hurdalarının yüksek yüzey alanı/hacim oranı nedeniyle artan ergitme kaybını en aza indirmek özel önem taşımaktadır.

Alüminyum hurdalarının cinslerine göre gruplandırılması gerekir. Ergitme oranını yükseltmek, elde edilecek sıvı metalin kirlenmesini önleyerek ergiyik kalitesini yükseltmek ve emisyonu azaltmak amacıyla boyalı ve yağlı hurda malzemeler ergitme öncesi boyadan ve yağdan arındırılırlar. Nemin giderilmesi amacı ile ön-ısıtma uygulanması da bir diğer ergitme öncesi işlemdir.

İkincil alüminyum üretiminde reverber, döner ve indüksiyon fırınlar kullanılmaktadır. Kullanılacak fırın tipini belirlemede ergitilecek hurdanın cinsi, büyüklüğü ve kirlilik derecesi göz önünde bulundurulmaktadır. Ergitilecek hurdanın cinsine ve yapılmak istenen ürünün özelliklerine göre mevcut ergitme tekniklerinden bir veya birkaçı kullanılmaktadır. İkincil alüminyum üretiminde kullanılan fırınlarda hurdaların yapısına göre geri kazanım oranları Çizelge 3.14’de verilmiştir.

Çizelge 3.14 Hurdaların değerlendirilmesinde geri kazanım oranları
(Temürtürkan ve Kabukçu, 2003)

Hurda Cinsi	Geri Kazanım Oranı(%)		
	R. FIRINI	D. FIRIN	İ. FIRINI
Levha, Kırpıntı, Araiş	87	90	93
Preslenmiş Talaş, Folyo	80	85	90
Döküm Makine Parçaları	85	88	-
İçecek Kutuları	75	85	85
Şişe Kapakları	65	70	75

Bir kısmı devrilebilir olan, daha çok düşük değerli, çok demirli alüminyum hurdalar ve alüminyum curufunun ergitilmesi için tercih edilen döner fırınlarda ergitme işleminde yakıt olarak fuel oil veya gaz yakıtlar ve genellikle oksijen brülörler kullanılır. Brülörden refrakter duvarına iletilen ısı, dönme sırasında ısınmış refrakterle temas eden şarj malzemelerinin ısınmasını sağlar. Metalden önce şarj edilen flaks eriyerek metal yüzeyine çıktığından sıvı alüminyumun havayla temasını keserek oksitlenmeyi engeller. Ergitme firesinin düşük olduğu, ısı veriminin çok yüksek (%55 civarında) olduğu ve çok çeşitli hurda malzemenin ergitilebildiği bu fırınlarda rafinasyon işlemleri ve alaşımlama yapılamaz. Ayrıca yüksek miktarda 1 ton sıvı alüminyum için 300 kg kullanılan tuzlu flakstan dolayı oluşan atık da çevresel etkisinden dolayı göz ardı edilemez. Döner fırınlar büyük parçalar için uygun fırınlar değildir.

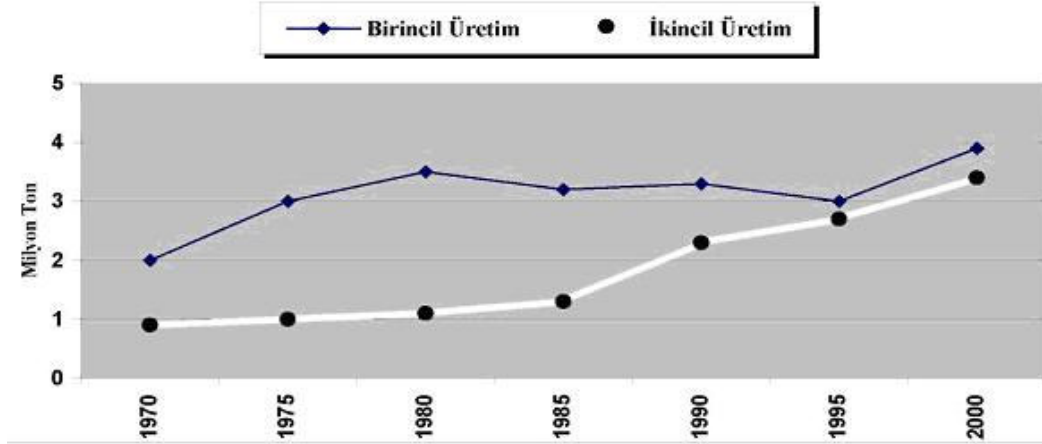
Reverber fırınlar özellikle büyük hurdaların şarj edilebilmesi için uygun fırınlardır. Fakat geniş kapaklara sahip olması hem kaçakların artmasına hem de şarj sırasında yüksek ısı kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle verimleri döner fırınlara göre daha düşüktür. Ancak baca gazının yanma havasının veya şarjın ön ısıtılmasında kullanılması ile ısı verimi %20'den %40'a kadar yükseltilebilir. Curuf oluşumu nedeniyle alüminyum kaybı da döner fırına göre yüksektir. Yani yüzey alanı/hacim oranı yüksek hurda malzemelerin ergitilmesi için uygun değildir. Ancak bu fırınlarda rafinasyon ve alaşımlama yapılabilmektedir.

İndüksiyon fırınları temiz ve küçük hurda malzemelerin ergitilmesi için uygundur. Isıl verimi % 40 civarındadır. Elektromanyetik karıştırma ile şarj ve alaşım metallerinin uygun biçimde karıştırılması sağlanır. Fırın sıcaklığı otomatik olarak kontrol edilebilir. Yanma gazının olmaması ve flaks kullanımının çok az olması çevreye zarar vermemesi açısından önemlidir.

1980'den itibaren ikincil alüminyum sektöründeki büyüme hızı, birincil alüminyumdan daha büyüktür. Son 20 yılda birincil alüminyum üretimindeki büyüme yaklaşık %2,5 iken, ikincil sektördeki bu değer %5'dir. Her iki ürün sınırlı alanlar dışında birbirlerini ikame ettiklerinden hurda toplama ve yeniden değerlendirme yatırımlarının artması birincil alüminyumun aleyhinedir.

Alüminyum sektörü ile ilgili ileriye dönük trendler hazırlanırken, ikincil üretim konusu da dikkatle incelenmelidir. Geri dönüşüm, alüminyum sektörünün gerek arz, gerek talep cephelerinde etkilidir. Uzun vadede birincil üretim, yarı-mamul alüminyum metali talebinin büyük bölümünü karşılamaya devam edecektir, fakat ikincil üretimin de önemini giderek arttırması beklenmektedir.

Birincil üretim; 1975 yılında toplam alüminyum arzının %81'ini karşılarken, bu oran 2003 yılında %71'e gerilemiştir. 1975–2003 döneminde birincil alüminyum üretimi ortalama yılda %2,9 artış gösterirken, aynı dönemde ikincil üretimdeki büyüme yılda ortalama %5,1 olarak gerçekleşmiştir. Uzun vadede ise; ikincil üretimdeki büyümenin devam etmekle birlikte ivme kaybedeceği ve yılda %3,3 civarında gerçekleşebileceği beklenmektedir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Avrupa’da alüminyum üretimi (Metalurji Dergisi, Alüminyum Raporu, 2004)

Son yıllarda birincil alüminyum üretimi konusunda söz sahibi olan bazı büyük firmalar birincil alüminyum sahasında büyümeyi daha küçük bağımsız firmalara bırakarak ikincil alüminyum sanayisine yatırım yapmaya başlamışlardır. Ekonomik kriterler nedeniyle birincil alüminyuma olan talep hızında düşme yanında, ekolojik baskıların etken olduğu çevre ile ilgili yaptırımların da etkili olduğu bir gerçektir. Bu gelişmeler, hurda toplanması ile ilgili birçok organizasyonlara gidilmesine ve yeni toplama tekniklerinin bulunmasına yol açmıştır.

Dünyadaki gelişmelere paralel olarak, ülkemizde de alışveriş merkezlerinde ve yerleşim alanlarında alüminyum kutu toplama merkezleri kurulması, halkın da bu konuda bilinçlendirilmesi faydalı olacaktır. Ayrıca bilinçlendirme faaliyetlerinin daha ilköğretimden başlatılarak çevre sorunlarına duyarlı bir nesil yetiştirilmesi amaçlanmalıdır.

Kıt olan doğal kaynakları gelecek kuşakların da kullanabilmeleri için, sürdürülebilir kalkınma anlayışı çerçevesinde, tüketimlerinin azaltılması, enerji tüketiminin düşürülmesi ve çevrenin korunması açılarından, hurda alüminyumun toplatılarak yeniden değerlendiren ikincil alüminyum sektörü büyük önem taşımakta, hurdadan üretilen alüminyumun toplam alüminyum üretimi içindeki payı sürekli olarak artmaktadır.

Bugün dünyada üretilen toplam alüminyumun %35-38'i ikincil alüminyumdur. Bunun hemen hemen yarısını ABD tek başına üretmektedir. Batı Avrupa ülkelerinde ise 2001 yılında 4 milyon ton birincil üretim ve 1.97 milyon ton birincil alüminyum ithaline karşılık, 2,5 milyon tonu döküm kalanı işlem alaşımları olmak üzere toplam 3,5 milyon ton ikincil alüminyum üretilmiştir. Diğer Avrupa ülkelerinde ise enerji maliyetinin yüksek olması nedeniyle ikincil alüminyumda ithal yoluna gidilmiştir.

Alüminyum hurda arzının önemli bir kısmı içecek kutularından kaynaklanmakta olup, dünya ikincil alüminyum üretiminde içecek kutularının payı %27-55 arası değişmektedir. Bu pay ülkelerin yaşam standartlarına ve nüfuslarına paralel bir artış eğilimi göstermektedir. Avrupa'da alüminyum kutularının geri dönüşümü ile ilgili veriler Çizelge 3.15'de verilmiştir. İçecek kutuları ABD ikincil alüminyum üretiminin ana kaynağıdır (Metalurji Dergisi, Alüminyum Raporu, 2004).

Çizelge 3.15 Avrupa’da alüminyum kutu kullanımı ve geri dönüşümü (www.eaa.net, 2001)

ÜLKE	İçecek Kutusu Kullanımı			Geri Dönüşüm Oranı (%)
	Toplam Kutu (1)	Alüminyum Kutu (2)	Alüminyum Payı	
İNGİLTERE	7120	5300	74%	42%
İSPANYA	5880	2350	40%	20%
İTALYA	1500	1850	97%	46%
YUNANİSTAN	1050	1050	100%	36%
ALMANYA	7300	950	13%	80% (4)
İSVEÇ	916	916	100%	88%
TÜRKİYE	1030	835	81%	50%
FRANSA	2500	820	28%	29% (2)
AVUSTURYA	800	750	94%	50% (2)
BENALÜKS	2060	490	24%	80% (3)
PORTEKİZ	480	340	71%	21%
İRLANDA	340	265	78%	26%
NORVEÇ	225	224	100%	89%
İZLANDA				
İSVİÇRE	185	185	100%	91%
FİNLANDİYA	110	110	100%	84%
TOP. B.AVRUPA	22296	16435	61%	45% (6)
POLONYA	1650	1600	97%	39%
DİĞER B/M AVRUPA	3454	3405	99%	n.a.
GENEL TOPLAM	37400	21440	57%	n.a.

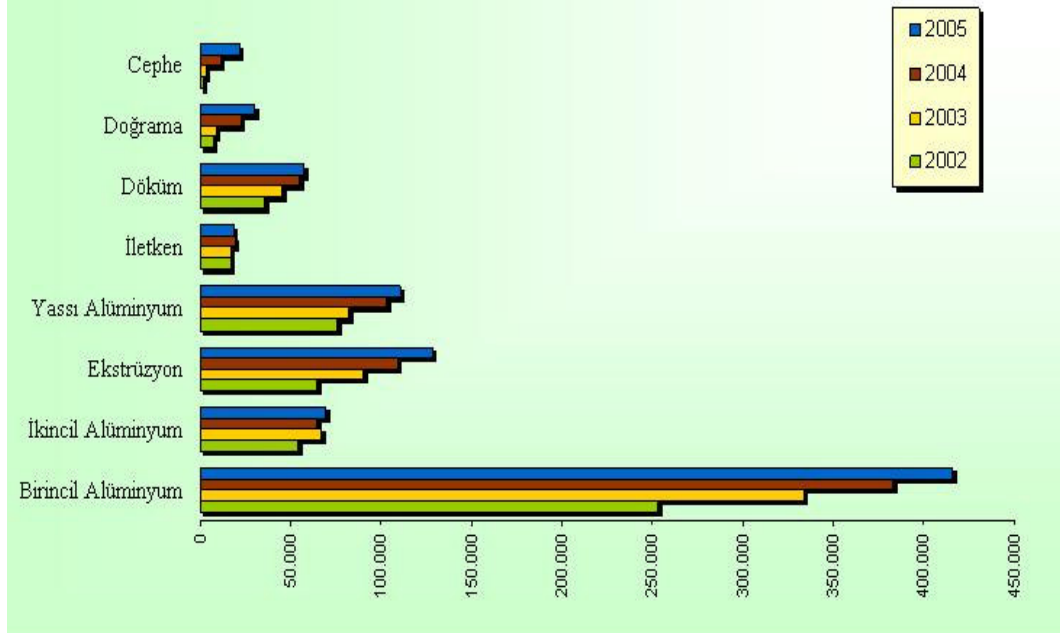
(1)Milyon Adet; (2)Tahmini; (3)Belçika ve Hollanda’da Metallerle Birlikte; (4)Tahmini; (5)Belirsizlikler Dikkate Alınarak.

3.5 Türk Alüminyum Sektörü

Ülkemizde alüminyum endüstrisi 1950’li yıllarda masa kenarlarına çevrilen alüminyum profiller, perde kornişleri, oto aksesuar çıtaları (nikelaj yerine) üretimi ile başlamış hızla gelişerek, mutfak eşyaları, binalara doğrama profilleri, elektrik iletkenleri ve alüminyum levha, şerit, folyo ve diğer üretim alanlarına yayılmıştır.

1956 yılında, çok küçük ve az sayıdaki atölyelerde, 100 ton kadar alüminyum işlendiği belirtilmektedir. 1960’lardan itibaren, özellikle dayanıklı tüketim mallarının üretimine başlanması ve otomotiv sektöründeki gelişmeler, alüminyuma olan talebi artırmış, 1970 yılı

tüketimi, 20.000 tondan 1992 yılında 150.000 tona, 2005 yılında ise yaklaşık 400.000 tona yükselmiştir (Şekil 3.5).



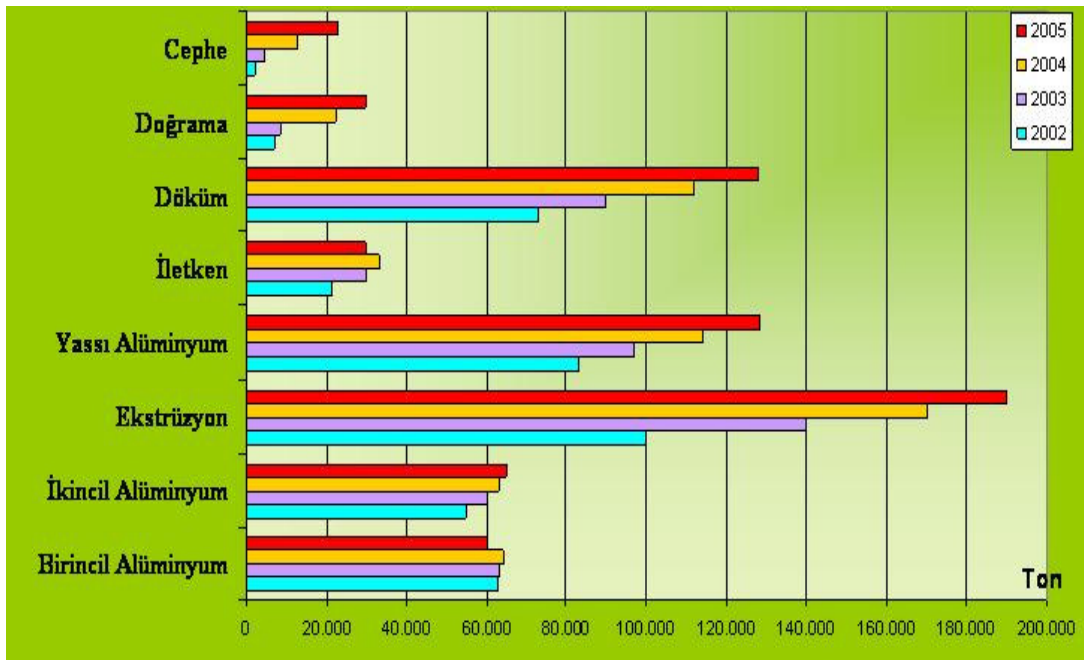
Şekil 3.5 Türkiye’de alüminyum ürünleri tüketim miktarı (www.talsad.org.tr, 2007)

Mayıs 1974’te Dökümhane fabrikası, Şubat 1976-Mart 1979 arasında da Haddehane fabrikasının değişik üniteleri tamamlanarak işletmeye alınmış olan Seydişehir ETİ Alüminyum A.Ş. 13.08.2003 tarih ve 2003/49 sayılı Özelleştirme Yüksek Kurulu kararı ile özelleştirme kapsam ve programına dahil edilmiştir. 28.07.2005 tarihinde özelleştirmesi tamamlanan Seydişehir ETİ Alüminyum A.Ş. Cengiz Şirketler Grubu bünyesinde üretim faaliyetlerine devam etmektedir. 1970’li yılların başlarında elektrik enerjisi yetersizliği nedeniyle talebe cevap verebilecek kadar metal üretilmemesi birincil alüminyumun (hammadde) üretimini ve bu endüstrinin gelişmesini kısıtlamıştır. Ülkemizin tek hammadde üreticisi bu tesisin yıllık üretim kapasitesi 60.000 tondur. Seydişehir ETİ Alüminyum A.Ş. tesisleri dışında, değişik alanlarda faaliyet gösteren, çoğunluğu küçük ölçekli, toplam 400 civarında firma mevcuttur (www.etialuminyum.com, 2007).

Sadece Seydişehir ETİ Alüminyum A.Ş. tesisleri hem üretici, hem işleyici durumundadır. Özel sektör kuruluşları sadece yarı ürün ve/veya nihai ürün üreten kuruluşlardır. Bunlar, üretilen ve/veya ithal edilen külçe, döküm ve işleme ingotlarını, dökme, form verme, haddeleme, çekme işlemlerine tabi tutarak çeşitli alüminyum mamul üretmekte, ayrıca hurda ve/veya külçeleri ergitip alaşımlandırarak ikincil alüminyum üretmektedirler.

Seydişehir ETİ Alüminyum A.Ş. haricindeki firmaların kurulu toplam alüminyum ve alüminyum ürünleri üretim kapasiteleri yaklaşık 400.000 ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir. Ülkemizde yılda ortalama 200–220 bin ton tüketim söz konusudur. Alüminyum işleme sektöründe ürün cinsine göre kapasite kullanım oranları %35 ile %85 arasında değişmektedir. Bu verilere göre tahmini 150.000 ton yıllık atıl kapasite olduğu hesaplanmaktadır.

Türkiye alüminyum sanayindeki üretim kapasiteleri (Şekil 3.6), yassı ürünlerde 130.000 ton/yıl, uzun ürünlerde ekstrüzyon) 150.000 ton/yıl, iletkenlerde 60.000 ton/yıl ve döküm ürünlerinde 60.000 ton/yıl olarak tahmin edilmektedir (Duman, 2003).



Şekil 3.6 Türkiye’de yıllara göre alüminyum ürünleri üretimi (www.talsad.org.tr, 2007)

Günümüzde Türk alüminyum sektörü, büyüyen ve gelişen bir sektör olup yükselen bir eğilimle alüminyum yarı ürünlerini ve çeşitli diğer ürünleri Avrupa, Asya ve Afrika ülkelerine ihraç ederek önemini ve gelişmesini gün geçtikçe artırmaktadır. Ülkemizde alüminyum kullanımı kişi başına yılda (2005 yılı verilerine göre) 5 kg. civarında olup, bu miktar gelişmiş ülkelerin ortalamasına göre 6–7 kez daha düşüktür ve ileri ülkelerdeki 30 kg/yıl seviyesindeki tüketimin çok altındadır. Ancak kişi başına 30 kg/yıl gibi seviyelere çıkabilen kullanım, sektörün önünde büyük bir gelişme alanı olduğunu göstermektedir. Mevcut üretim tesislerimiz, dünya ölçülerine göre orta ve küçük ölçekli olmakla beraber, ekonomimizin

gelişmesine paralel olarak sektörde de gelişme görülmektedir. Mevcut sorunların aşılması halinde, hızlı büyüme sağlayacak sektörlerimizden biri, alüminyum sektörüdür.

Türkiye’ de alüminyum sektörü 2001 ve 2002 yıllarında üretim ve iç satış hacminde önemli bir daralma yaşamıştır. Bu dönemde ihracat faaliyetleri ağırlık kazanırken, daha sonraki yıllarda üretim ve iç satışlarla birlikte, ihracatta da başarı grafiği yükselmiştir. Alüminyum sektörü 2003 yılında çok önemli bir ivme yakalarken, 2004 yılında da bu eğilim devam etmiştir. Bu gelişmelerin ardından sektör ortalama yüzde 10-15 civarında büyüme göstermiştir. Alüminyumun en fazla kullanıldığı sektörler olan otomotiv, beyaz ve kahverengi eşya üretimindeki artış, büyümedeki temel etkenlerdir.

Ayrıca, uzun kriz dönemlerinin ardından ekonomik istikrarın sağlanması da büyümeyi tetiklerken, gelecek yıllarda da bu büyümenin devam etmesi beklenmektedir. Günümüzde Türkiye alüminyum sektörü 3 milyar USD’a yakın iş hacmiyle ülke sanayinin en önemli sektörlerinden birisidir. Son yıllarda özellikle hadde ve ekstrüzyon ürünlerinde yapılan yeni yatırımlar sayesinde dünya pazarlarında rekabet edebilir ölçekte kapasitelere ulaşılmış olup bu sektörler ihracatta önemli aşamalar kaydetmektedirler.

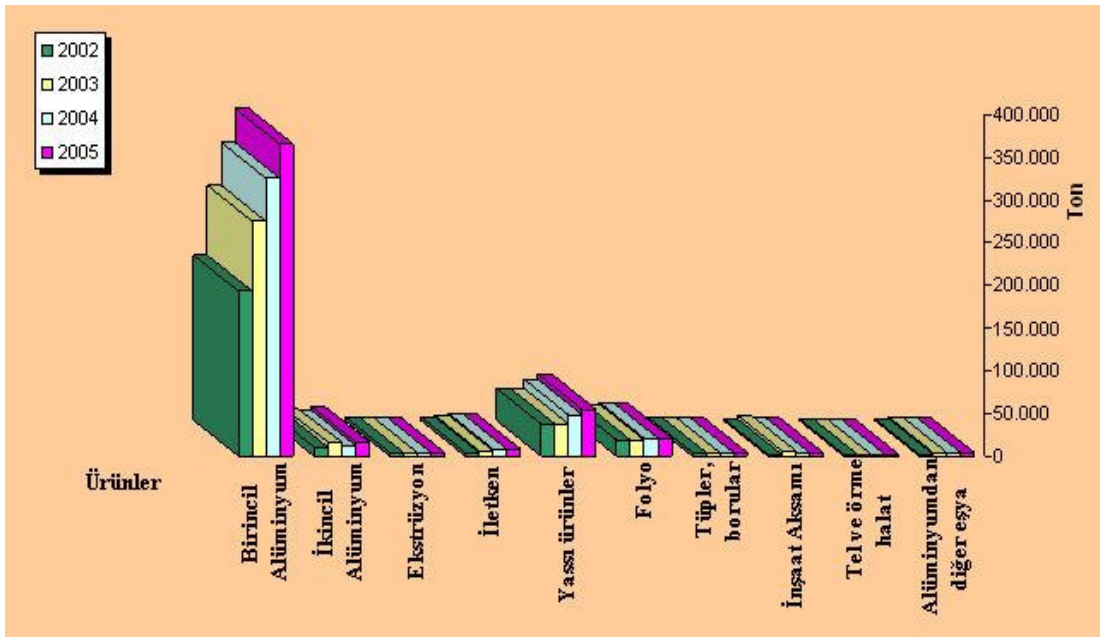
Ülkemizde, alüminyum ekstrüzyon, yassı-ürünler, döküm ürünleri ve iletkenlerin geniş çapta üretimi, özel sektör tarafından gerçekleştirilmektedir. Türkiye’de alüminyum sektöründe faaliyet gösteren firmaların toplam üretim kapasiteleri 400 ila 450 bin ton civarında seyretmektedir. Yıllık üretim kapasitesi, yaklaşık olarak; ekstrüzyon ürünlerinde 200.000 ila 220.000 ton, yassı ürünlerde 150.000 ton civarında, döküm ürünlerinde 180.000 ton, iletkenlerde ise 60.000 ton olarak tahmin edilmektedir. Sektörde yaklaşık 140 bin ton atıl kapasite olduğu da tahmin edilmekte ve bu atıl kapasite ihracatla aşılmaya çalışılmaktadır. Kurulu kapasitenin tamamının devreye alınabilmesi için alüminyum sektörüne gereken önemin verilmesi gerekmektedir. Sorunun çözümünün, gerekli yatırımların yapılması ve mevcut sorunlara çözüm bulunmasıyla sağlanacağı öngörülmektedir (Kibar, 2006).

3.5.1 İthalat

Türkiye alüminyum sektörü hammadde gereksiniminin, Seydişehir ETİ Alüminyum A.Ş. tesislerinin dışında kalan kısmını ithalatla karşılamaktadır. Seydişehir ETİ Alüminyum A.Ş. Tesislerinde hammadde 60 bin ton dolayında üretilbildiği için, sektör hammadde ihtiyacının yüzde 75’ini ithal etmek zorunda kalmaktadır. Buna karşılık sektör ciddi oranda alüminyum ürünleri (mamul) ihracatında bulunmaktadır. Alüminyum ürünleri üretiminin yarısından fazlası ihraç edilmektedir. Buna rağmen ihracat toplamı ithalat toplamının yarısı kadardır. Bunun bir

nedeni de son yıllarda ürün ithalatında görülen artıştır. Birincil alüminyumun yanında ithalatın önemli bir bölümünü de levha ve folyo ağırlıklı ürün ithalatı oluşturmaktadır. Bu durum göz önüne alınırsa birincil alüminyum, alümina ve diğer alüminyum ürünlerinin ithalatı, yarı ürün ağırlıklı ihracatı ikiye katlamaktadır.

Devlet İstatistik Enstitüsünden elde edilen verilere göre, Türkiye’de 2000 yılında tüm alüminyum ürünlerinde 544 milyon dolarlık ithalat yapılmıştır (Şekil 3.7). 2001 yılında Türk lirasının dolar karşısında büyük değer kaybetmesinin bir sonucu olarak toplam ithalatta bir düşüş yaşanmış ve bir önceki seneye oranla %30 luk bir kayıp olmuştur. Ancak 2002 yılının ilk 9 aylık süresi içinde alüminyum ürünleri ithalatında yaklaşık 193.000 tona ulaşmıştır.



Şekil 3.7 Türkiye’de yıllara göre alüminyum ürünleri ithalatı (www.talsad.org.tr, 2007)

2001 senesinde ithalatın düşmesi ile birlikte firmalar ihracata daha çok yönelmişler, pazar arayışlarını dış ülkelerde sürdürerek alımdan ziyade dış satışa önem vermişlerdir. 2001 yılında toplam ithalat 417 milyon dolar iken, 2002 yılı toplam ithalatı 522 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir. 2003 yılında ithalat rakamlarına baktığımızda miktar bazında yüzde 33’lük, değer bazında yüzde 39’luk artışla 367 bin tonluk ve 728 milyon dolarlık ithalat gerçekleşmiştir. Tüm alüminyum ürünleri bazında 2004 yılında toplam ithalat 430.000 tona ve değer olarak da 956 milyon dolara ulaşmıştır. Bu miktarların yaklaşık yüzde 75’ini birincil alüminyum, yüzde 15’ini alüminyum hurdası ve yüzde 10’unu ise ikincil alüminyum

oluşturmaktadır. 2005 yılında ise 509 bin ton ve 1.200 milyon dolar değerinde ithalat gerçekleşmiştir.

İthalatta en önemli kalem (70 bin ton, yaklaşık 113 milyon değerinde) birincil alüminyum; miktar bazında toplam alüminyum ithalatının yüzde 75'ini, değer bazında ise yüzde 60'ını oluşturmaktadır. Birincil alüminyumu 54 bin ton ile yassı ürünler takip etmektedir. Yaklaşık 18 bin ton folyo ürünleri ithalatı bu rakama dâhil edilmiştir.

3.5.2 İhracat

1999 yılında yaşanan deprem ve daha sonra tüm Türkiye'yi etkisi altına alan ekonomik krizler sebebiyle sektör firmaları iç piyasada pazarları daralınca ihracata yönelmişlerdir. Bu yüzden de alüminyum ihracatı da her yıl yükselen bir eğilim göstermiştir.

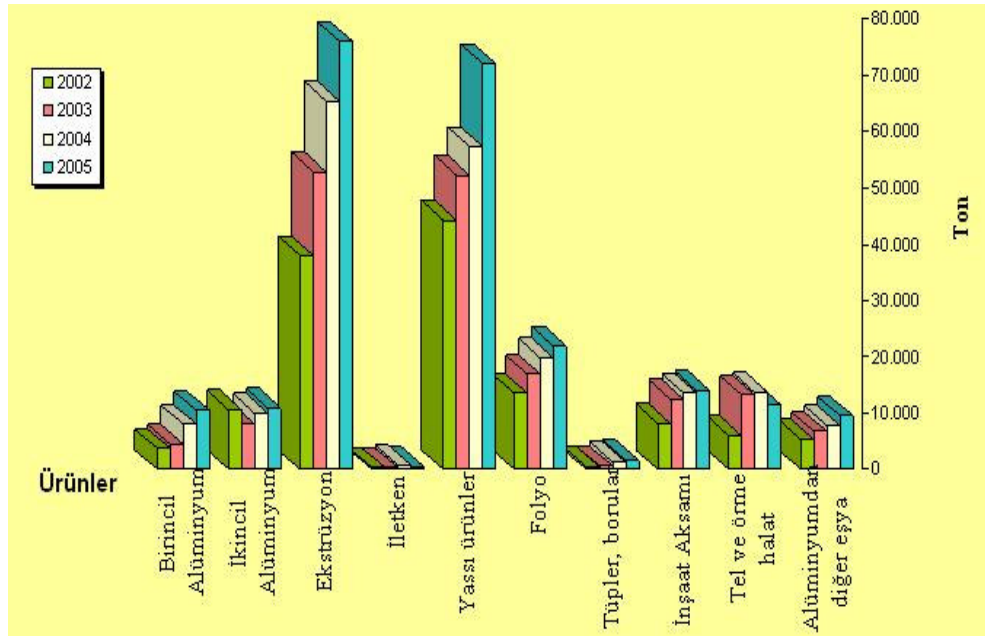
2000 yılında %8,8 oranında artarak 286 milyon dolar düzeyine çıkan alüminyum sanayi ihracatı 2001 yılında da performansını korumuş ve 319 milyon dolara, 2002 yılında ise % 6 oranında bir artış göstererek 142 bin ton ile 370 milyon dolara ulaşmıştır. 2002 yılı ihracatında birinci sırayı 58 bin ton ile yassı ürünler almaktadır. Bu ürün grubunda 117 milyon dolarlık ihracat kazancı sağlanırken, folyo ürünlerinin payı 13.500 ton ile 33,5 milyon dolar olmuştur. Yassı ürün grubunu 38 bin ton ile ekstrüzyon ürünleri takip etmektedir. Toplam 103 milyon dolarlık ekstrüzyon ürünleri ihracatı gerçekleşmiştir.

2003 yılında ihracat 180 bin ton ile 480 milyon doları yakalamıştır. Dünya alüminyum piyasasında önemli gelişmeler yaşanırken, Türkiye'de alüminyum ürünleri ihracatında, özellikle 2003 yılından itibaren istikrarlı bir artış gözlenmiştir.

Firmalar, sektörün gelişimine en büyük katkıyı sağlayan ihracatta, çoğunlukla Avrupa ülkeleriyle çalıştıkları için dolayısıyla da dünya pazarlarında rekabet edebilmeleri açısından ürün geliştirme ve ürün kalitesi oldukça büyük bir önem taşımaktadır.

2004 yılında toplam alüminyum ürünlerinde 212 bin ton ve 645 milyon dolar değerinde, 2005 yılında ise toplamda 254 bin ton ve 834 milyon dolar değerinde alüminyum ihracatı gerçekleştirilmiştir. İhracatta ise en önemli payı % 29'luk oranla ekstrüzyon ürünleri almakta ve bunu % 28'lik oranla yassı ürünler takip etmektedir (Şekil 3.8).

İhracatta öne çıkan ülkeler ise, çubuk ve profillerde Almanya, İngiltere ve Bulgaristan olurken, sac ve levha ihracatında ilk üç ülkeyi ise yine Avrupa ülkeleri; İtalya, İspanya ve Almanya oluşturmaktadır. İnşaat aksamı ihracatında ise, Kazakistan, Almanya ve Rusya ön plana çıkmıştır (Kibar, 2006; Duman, 2003).



Şekil 3.8 Türkiye’de yıllara göre alüminyum ürünleri ihracatı (www.talsad.org.tr, 2007)

3.5.3 Yurtiçi Tüketim

Dünyada alüminyum son 30 yıllık süreçte çok daha fazla tercih edilirken, kişi başına tüketim miktarları Amerika’da 29 kilogram seviyelerindeyken 15 ülkenin dâhil olduğu Avrupa Birliği ve EFTA (European Free Trade Association) ülkelerinde (İsviçre, Norveç, İzlanda ve Liechtenstein) kişi başına tüketim 22 kilograama ulaşmıştır. Dünyada son yıllarda alüminyum kullanımında en fazla büyüme potansiyeli Çin ve diğer gelişmekte olan ülkelerde gözlenmektedir.

Türkiye’de ise sektörde yaşanan birçok sorun nedeniyle bu rakamlar çok düşük kalmıştır. 2001 yılında tüketimde düşme yaşanırken, normal koşullarda Türkiye’nin yıllık alüminyum kullanımı 350 – 400 bin ton civarında olduğu kaydedilmiştir.

Tüketim hacimlerine baktığımızda, yarı mamul bazında (ekstrüzyon, yassı ve iletken) 2001 yılında toplam tüketimde yaşanan yüzde 26’lık düşüşün ardından 2002 yılında yüzde 39’luk bir artışla alüminyum talebi 257 bin tona, 2003 yılında da yüzde 22’lik artışla 326 bin tona ulaşmıştır (Çizelge 3.16).

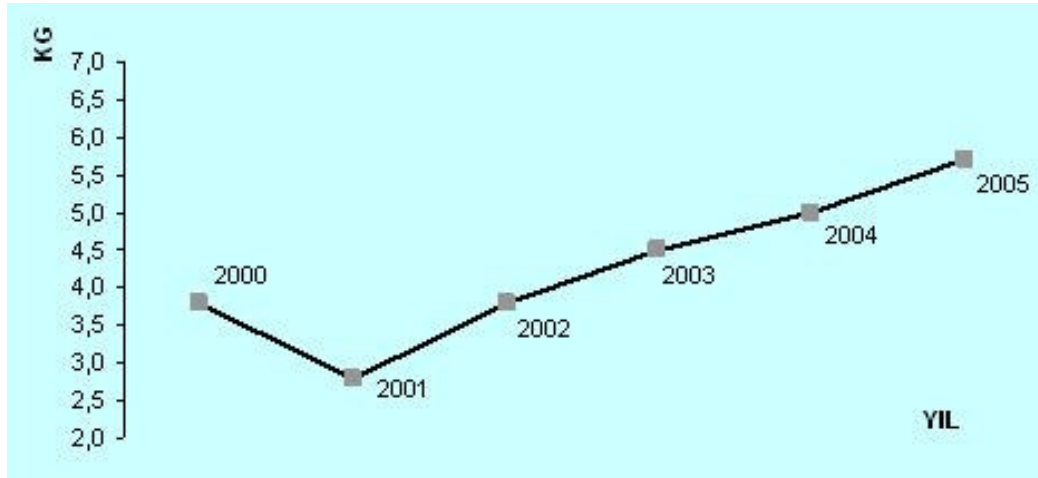
Çizelge 3.16 Yıllara göre yarı mamul tüketimi ve değişim yüzdeleri (www.talsad.org.tr, 2005)

YIL	Yarı Mamul Tüketimi (ton)	Değişim %
2000	259.650	-
2001	192.615	- 26
2002	266.900	39
2003	326.453	22
2004	365.128	12
2005	416.173	

Kişi başına tüketim ise Türkiye’de 2003 yılında 4,5 kilogram iken 2004 yılında 5 kilograama ulaşmıştır (Çizelge 3.17, Şekil 3.9).

Çizelge 3.17 Türkiye’de yıllara göre kişi başı tüketim ve değişim yüzdeleri (www.talsad.org.tr, 2005)

YIL	Kişi başına Tüketim (kg)	Değişim %
2000	3.8	9
2001	2.8	-26
2002	3.8	36
2003	4.5	18
2004	5.0	11
2005	5.7	



Şekil 3.9 Türkiye’de alüminyumun kişi başına tüketimi (www.talsad.org.tr, 2007)

Türkiye’deki alüminyumun, kişi başına tüketiminin, gelişmiş ülkelerin seviyesine henüz ulaşamaması sebebiyle, bu sektörün önünde büyük bir gelişme alanı olduğu görülmektedir.

Türkiye’deki mevcut üretim tesisleri, dünya ölçülerine göre orta ve küçük ölçekli tesislerdir. Türkiye ekonomisinde yaşanacak gelişmelere paralel olarak sektörde de ileriki yıllarda daha fazla gelişme görülmesi beklenmektedir. Yaşanan sorunların aşılması halinde, sektörün hızlı bir büyüme trendi yakalayacağı öngörülmektedir.

Ekstrüzyon ürünlerinin en büyük tüketim sahası bütün dünyada olduğu gibi Türkiye’de de inşaat sektörüdür. 2001 yılı krizi ile birlikte tüm sektörlerde olduğu gibi inşaat sektöründe büyük bir düşüş gözlenmiş ve ekstrüzyon ürünleri tüketim hızında bir azalma meydana gelmiştir. Üretici firmalar bu açıklarını kapatmak için ihracat olanaklarını artırma yoluna gitmişlerdir. Alüminyum ekstrüzyon ürünlerinin diğer tüketim sahaları içinde, endüstriyel uygulamalar, otomotiv, raylı ve denizyolu taşımacılığı, beyaz eşya, elektrik ve elektronik, sektörleri gelmektedir. Kişi başı alüminyum tüketiminin Türkiye’ye göre çok daha yüksek olduğu Batı Avrupa Ülkeleri’nde dahi her yıl ekstrüzyon ürünlerin olan talep % 6,2 artış gösterirken, Türkiye’de ekstrüzyon ürünlerine olan talep artışının daha yüksek olması doğaldır.

1999 yılında yaşanan depremde sonra 2000 yılında inşaat sektöründeki kullanımın artması nedeniyle artan tüketim miktarları 2001 yılındaki ekonomik kriz nedeniyle büyük bir düşüş göstermiştir. Her sektörde olduğu gibi alüminyum yassı ürünlerin kullanıcısı olan kuruluşlar 2002 yılı itibariyle ihracata yönelik çalışmalarda bulunmuşlar dolayısıyla iç tüketimde gözle görülür artışlar sağlanmıştır. Özellikle otomotiv, beyaz eşya ve elektronik sektörlerinde umulandan çok daha iyi üretim ve ihracat miktarlarına ulaşılmasıyla bu sektörlerde kullanım

alanı bulan alüminyum yassı ürünlerin de tüketimi artmıştır. Otomotiv, beyaz eşya ve elektronik sektörlerindeki yabancı firmaların maliyet düşürme amaçlı üretim merkezlerini Türkiye'ye kaydırmaları alüminyum yassı ürünlerin yurtiçi tüketimini arttıran önemli etkenlerden bir tanesidir.

Alüminyum iletkenler, Enerji Nakil Hatlarında, enerjinin dağıtım ve taşınmasında kullanılmaktadır. Türkiye'nin elektrifikasyon alt yapısı büyük ölçüde tamamlanmıştır. Bu sebeple yurt içi tüketim de belirgin bir artış olmamakta, mevcut tüketimler ise şebekelerin yenilenmesi işlerinde kullanılmaktadır (Kibar, 2006).

4. ALÜMİNYUM ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Bugün Alüminyum üretiminde, bütün dünya tarafından kullanılan 5 ana üretim aşaması vardır:

- ❖ Boksit Madeni işletmeciliği
- ❖ Boksit Cevherinden Alümina üretimi
- ❖ Alüminada elektroliz yolu ile sıvı alüminyum üretimi
- ❖ Sıvı alüminyumun alaşımlandırılarak dökülmesi
- ❖ Ekstrüzyon ve haddeleme işlemleriyle yarı ürün veya nihai mamul üretimi

Alüminyum sektörü yukarda belirtilen aşamalar dâhilinde:

- Birincil alüminyum üreten tesisler;
- Bu tesislerin üretmiş olduğu saf ya da alaşımlı külçe ve/ veya ingotu hammadde olarak kullanarak dökme, biçimlendirme, haddeleme, çekme ve dövme işlemlerine tabi tutarak mal üreten tesisler
- Hurda alüminyumu tekrar ergitme yoluyla ikincil alüminyum üreten tesisler şeklinde sıralanabilir.

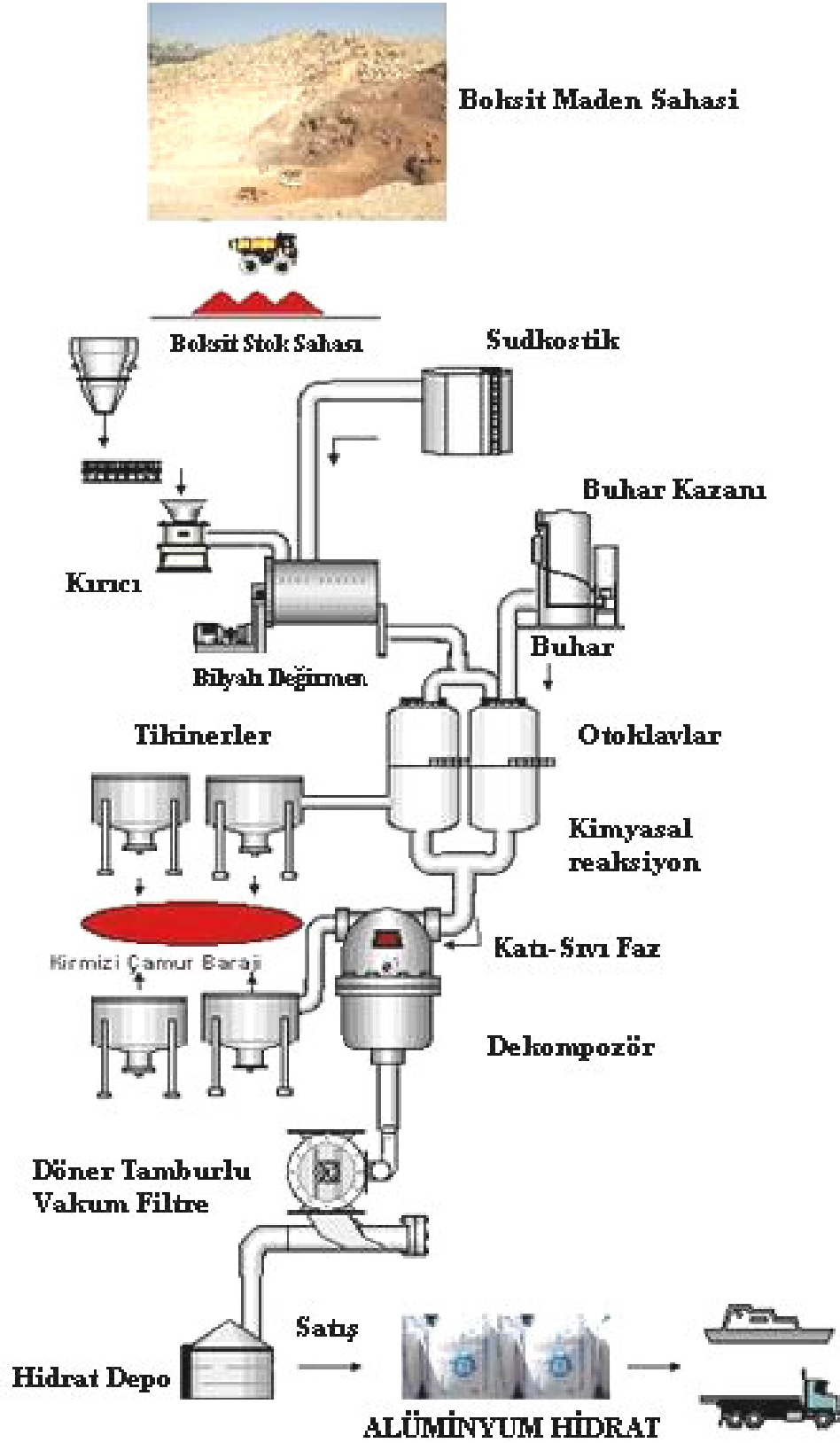
Alüminyum doğrudan yüksek saflıkta üretilebilen bir metal olduğundan, üretim metalurjisi sahasında özel bir yere sahiptir.

Yeryüzünde alüminyum, saf olarak bulunmadığından eldesi; alüminyum silikat, demir oksit ve alüminyum oksitten oluşan **Boksit Cevherinden** yapılır.

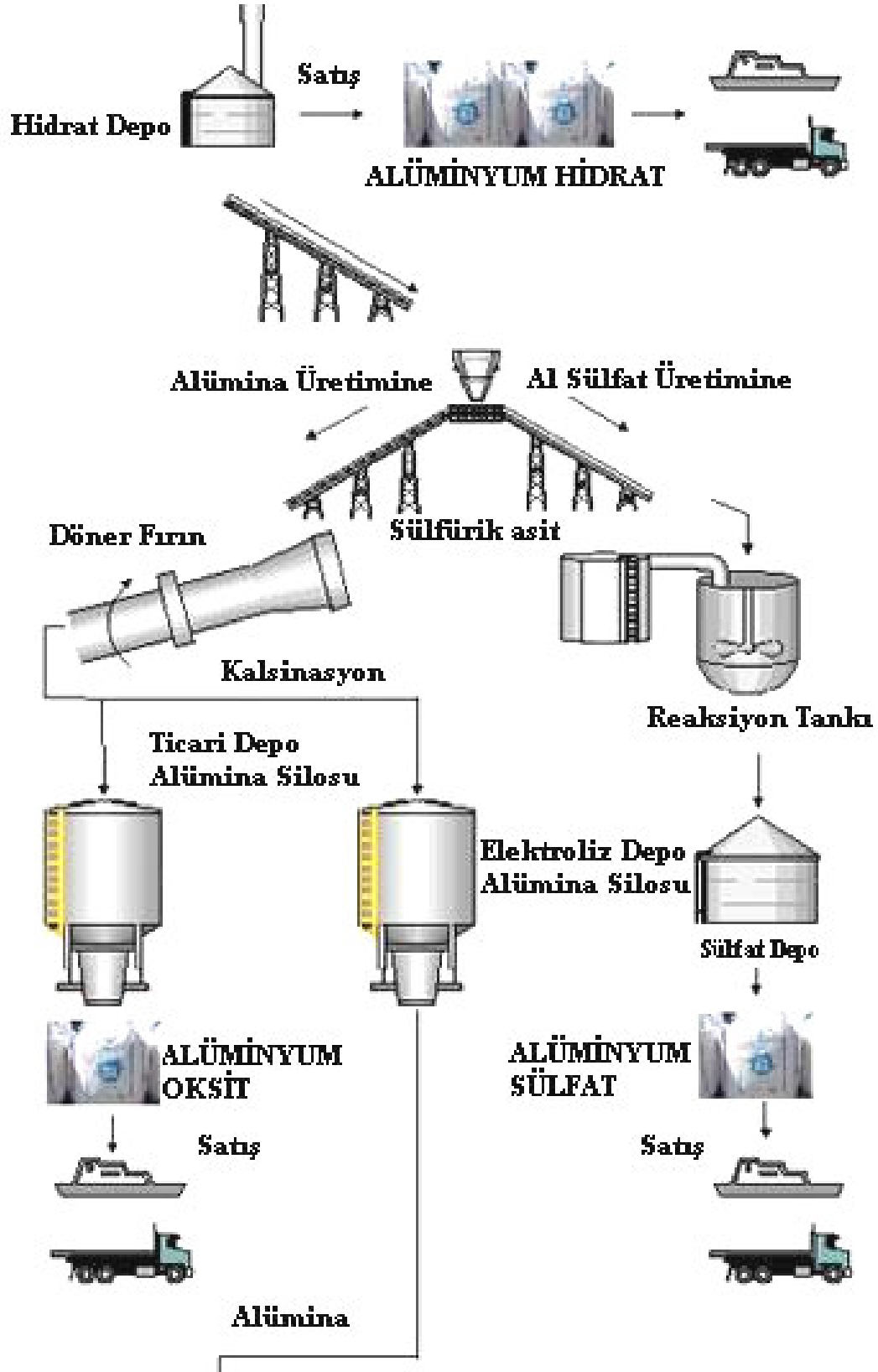
Boksit, Bayer işlemiyle **alümina** haline dönüştürülür. Bayer işleminde öğütülmüş boksit, ısı ve basınç altında sudkostik ile reaksiyona sokulur. Bu işlemin sonucunda meydana gelen sodyum alüminat çözeltisi yabancı maddelerden ayrılıp arıtıldıktan sonra dekompoze edilir. Dekompozisyon sonucu oluşan alüminyum hidrat, kalsine edilerek alümina haline getirilir. Alümina tesisleri, genellikle boksit cevherlerinin yanına kurulur.

Alümina, *Hücre* adı verilen üretim birimlerinde elektroliz yöntemiyle **alüminyuma** indirgenir. Bu kademedeki, üretim maliyetinin en büyük girdisi olan enerji tüketimi çok yükündür.

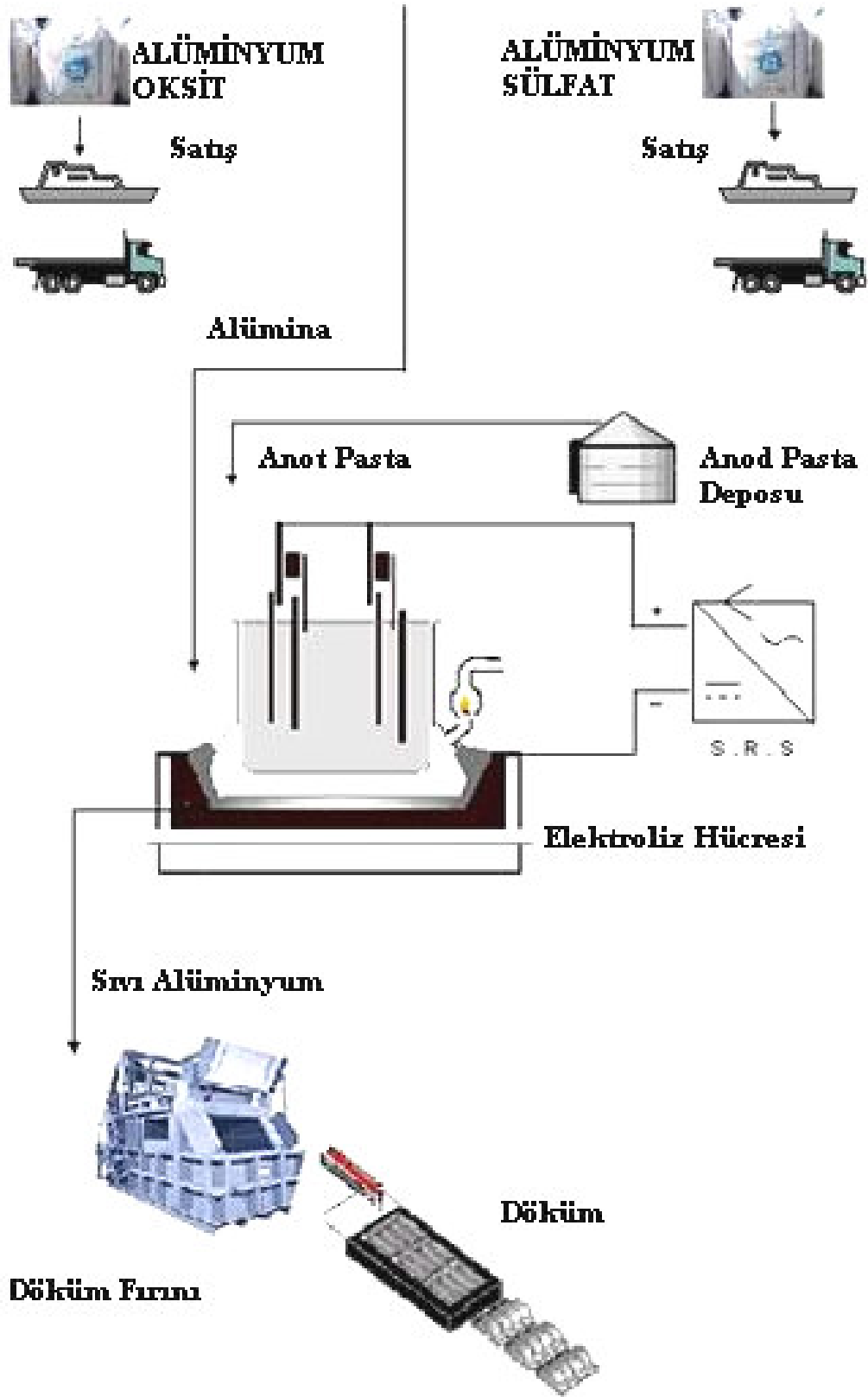
Genel olarak, ağırlıkça 4 ton boksitten 2 ton alümina ve 2 ton alüminadan da 1 ton alüminyum elde edilmektedir. Ayrıca alüminyum üretimi, ikincil alüminyum üretimi olarak da bilinen, alüminyumun ve hurdaların tekrar kazandırılması şeklinde de gerçekleşmektedir. (Grjotheim ve Kvande 1993; Duman, 2003)



Şekil 4.1a. Alüminyum entegre üretim süreci (www.etialuminyum.com, 2007)



Şekil 4.1 b. Alüminyum entegre üretim süreci (www.etialuminyum.com, 2007)



Şekil 4.1 c. Alüminyum entegre üretim süreci (www.etialuminyum.com, 2007)



Şekil 4.1 d. Alüminyum entegre üretim süreci (www.etialuminyum.com, 2007)

4.1 Boksit

Boksit, alümina üretimi için kullanılan en önemli cevherdir. Boksit ağırlıkça % 40 – 60 Al_2O_3 ve az miktarlarda silika, titanya ve demir oksitler içerir. Boksitler alüminyum hidratları içerirler ki; bunlar genelde gibsit $\text{Al}(\text{OH})_3$ bazen de böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$ ve diasporit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formunda olurlar. Genellikle oolitik, masif, toprağımsı ve kil gibi bulunur. Yağımsı parıltılıdır.

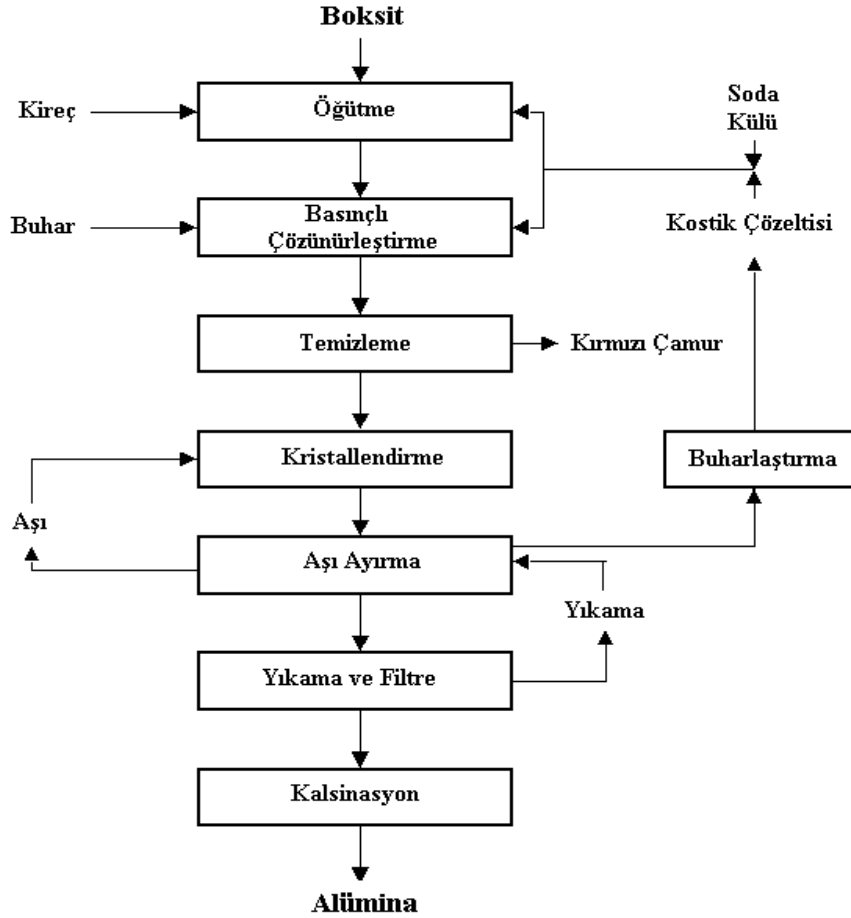
4.2 Alümina ve Bayer Prosesi

Alümina (Al_2O_3) elektroliz yöntemiyle alüminyum üretiminde kullanılan bir hammadde olup Bayer Prosesi ile üretilir. Alümina üretmek için boksit mineralinin bir takım kimyasal işlemlerden geçmesi gerekir. Prensipte olarak ya alümina, ya da boksitteki diğer oksitler birbirinden tercihli olarak ayrıştırılabilir. Ancak, alüminyum iyonlarının sulu çözeltiler içindeki amfoterik davranışı yüzünden ikinci yol, yani diğer oksitlerin boksitten ayrılması işlemi pratikte oldukça zor bir iştir.

Bayer prosesi alüminanın tercihli olarak çözündürülmesi esasına dayanır. Kinetik olarak kuvvetli kostik çözeltisi içinde çözündürme tercih edilmektedir. Amaç, kostik çözeltisi içinde mümkün olduğu kadar fazla alümina ve bunun yanında mümkün olduğu kadar az safsızlık oksidi çözündürmektir. Kırılmış boksit 140–250 gr/lt. Na_2O konsantrasyonuna sahip kuvvetli kostik çözeltisi içinde, sonuçta sodyum alüminat oluşturacak şekilde yüksek sıcaklık ve basınç altında işlem görür. Prosesin bu ilk aşamasına **basınçlı çözünürleştirme** adı verilir.

İçerdiği Fe_2O_3 yüzünden kırmızı renkli olan ve kırmızı çamur olarak adlandırılan çözünmeyen oksitler, alümina çözeltisinden filtreleme yoluyla ayrılır. Soğutularak çözeltinin aşırı doymuş hale gelmesinden sonra aşılama ve çekirdek oluşturma yoluyla sodyum alüminat çözeltisinden alüminyum hidroksit $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ kristallerinin meydana gelmesi sağlanır. Bu ikinci aşama da **kristallendirme** olarak adlandırılır.

Prosesin üçüncü aşaması ise **kalsinasyondur**. Alüminyum hidroksit, döner veya akışkan yataklı kalsinasyon fırınlarında, çeşitli kristalografik yapılara sahip olan alüminaya dönüştürülür. Günümüzün modern alümina tesislerinde akışkan yataklı kalsinasyon fırınları kullanılması yapılmış en önemli gelişmedir. Çünkü bu fırınlardaki enerji tüketimi döner fırınlara göre % 30-40 oranında daha az olmaktadır. Oluşan alümina kristalografik yapısı itibarıyla γ (gama) alümina olarak adlandırılır ve aslında bu bir ara yapıdır. Bu yapının kalıcı bir biçime yani α (alfa) alüminaya dönüşmesi için kalsinasyon sıcaklığının 1250°C 'ye ulaşması gerekmektedir. Bayer prosesinin akım şeması Şekil 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.2 Bayer prosesinin akım şeması (Grjotheim ve Kvande, 1993)

Alüminyum üretiminde iki ayrı tip alümina kullanılır. Bunlar “kumsu” ve “unsu” alümina olarak adlandırılır. İsminin de çağrıştırdığı gibi kumsu alümina daha kolay akabilen ve bu yüzden daha kolay taşınabilen bir alüminadır. Bu malzeme B.E.T. yüzey alanı daha fazla olan iri kristallerden oluşmuş ve daha düşük sıcaklıklarda kalsine edilmiş bir alümina tipidir. Alfa alümina içeriği daha az ve ince tanecik oranı daha düşüktür. Önceden pişmiş anotlu hücrelerde kullanılır.

Akma özelliği daha zayıf olan pudramsı toz görünümündeki unsu alümina ise daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilir ve alfa fazı içeriği daha fazladır. Buna karşılık B.E.T. yüzey alanı daha küçük ve ince tanecik miktarı da daha yüksektir. Unsu alüminalar da kendi kendine pişen (söderberg) anotlu hücrelerde kullanılır (Grjotheim ve Kvande, 1993).

4.3 Faraday Yasaları

Michael Faraday tarafından, 19. yüzyılda iki elektroliz yasası halinde tanımlanan Faraday yasaları, alüminyumun elektrolizin de temelini oluşturmaktadır.

Katotta bir metal iyonunun (katyonunun) deşarj olması için, katottan bu iyonla belirli sayıda elektronun taşınması, yani belirli miktarda elektrik yükünün geçmesi gerekir. Bu miktar iyon yükünün büyüklüğüne bağlıdır.

Buna göre, bir sodyum iyonunun deşarjı için bir elektronun taşınması ($\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$), bir bakır iyonu için iki elektron ($\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$), bir alüminyum iyonu için üç elektron ($\text{Al}^{3+} + 3 e^- = \text{Al}$) vb. gereklidir. Her iyon belirli bir kütleyle sahiptir. Ayrışan maddenin kütlesi ile geçen elektrik miktarı arasında kantitatif bir ilişki vardır.

Birinci Faraday Yasası: “Elektroliz sırasında elektrik akımının ürettiği kimyasal değişim miktarı, geçen elektrik miktarıyla doğru orantılıdır.” Eşit akımlar **eşdeğer** miktarlarda değişimler üretir.

İkinci Faraday Yasası: “Belli miktarda bir elektrik akımı geçişiyle elektrotlarda biriken veya açığa çıkan madde miktarı, o maddenin kimyasal eşdeğer ağırlığı ile doğru orantılıdır.” “**Eşdeğer ağırlık**”, bir elementin atom ağırlığının, elektriksel yük değerliğine bölünmesiyle bulunan rakamın gram olarak ifadesidir. Eşdeğer ağırlığa eşit madde miktarına “**gram-eşdeğer**” denir.

$$EW = \frac{A}{n} \quad (4.1)$$

EW: gram-eşdeğer, A: Atom ağırlığı, N: değerlik

Örneğin, sodyumun gram-eşdeğeri $\frac{23}{1} = 23$ gram, bakırın $\frac{63,6}{2} = 31,8$ gram ve alüminyumun $\frac{27}{3} = 9$ gramdır.

Her iki yasa toparlanacak olursa, elektroliz sırasında açığa çıkan madde miktarı, geçen **Q** elektrik yükü miktarına yani **I** akım şiddetine ve **t** geçiş zamanına, ayrıca o maddenin eşdeğer ağırlığına bağlıdır.

Faraday ayrıca, her maddenin bir gram-eşdeğerini ayırmak için aynı miktarda elektrik enerjisi harcamak gerektiğini saptamıştır. Bu miktar 96.500 Coulomb = 26,8 amper.saat olup **F** harfi ile gösterilir. Buna göre Faraday Yasasının formül olarak ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$M = \frac{EW}{F} Q = \frac{EW}{F} I.t \quad (4.2)$$

Eğer **EW** gram; **F** Coulomb (veya amper.saat); **I** amper ve **t** saniye (veya saat) ile ifade edilirse, açığa çıkan madde miktarı **M** gram ile ifade edilecektir.

96.500 Coulomb (26,8 amper.saat) miktarında elektrik yükü geçişiyle elde edilen madde miktarı $\frac{EW}{F}$ ye o maddenin “**elektrokimyasal eşdeğeri**” (**J**) denir ve gram/amper.saniye (gram/amper.saat) olarak ölçülür.

Bu durumda (4.1) formülü şu hale dönüşecektir:

$$M = J.I.t \quad (4.3)$$

Alüminyum için elektrokimyasal eşdeğeri (J_{Al}) şöyle hesaplayabiliriz:

$$J_{Al} = EW/F = 9 / 96.500 = 0,000093268 \text{ gr/amp.san.} \quad (4.4)$$

$$J_{Al} = EW/F = 9 / 26,8 = 0,3355 \text{ gr/amp.saat} \quad (4.5)$$

Yani; 1 amperlik bir akım şiddeti 1 saniye süreyle geçtiği zaman 0,000093268 gram alüminyum, 1 saat süreyle geçtiği zaman 0.3355 gram alüminyum açığa çıkacaktır.

Bir elektroliz hücresinin üreteceği alüminyum miktarı Faraday Yasasına göre hesaplanacak olursa:

$$P = 0,3355.I.t\mu \quad (4.6)$$

yazılabilir. Burada:

P: Bir hücrenin pratik olarak üreteceği alüminyum miktarı (gr)

0,3355 : Faraday Yasasında alüminyum için öngörülen sabit sayı

I: Akım şiddeti (A), t: Zaman (saat)

μ : Akım verimi (pratik olarak üretilen miktarın teorik olarak üretilmesi gereken miktara bölümü)(proje değeri %85)'dir.

Buna göre bir hücrede, bir günde, 100 kA'de ve %85 akım veriminde;

$$P = 0,3355 \times 100.000 \times 24.0,85 \text{ gr}$$

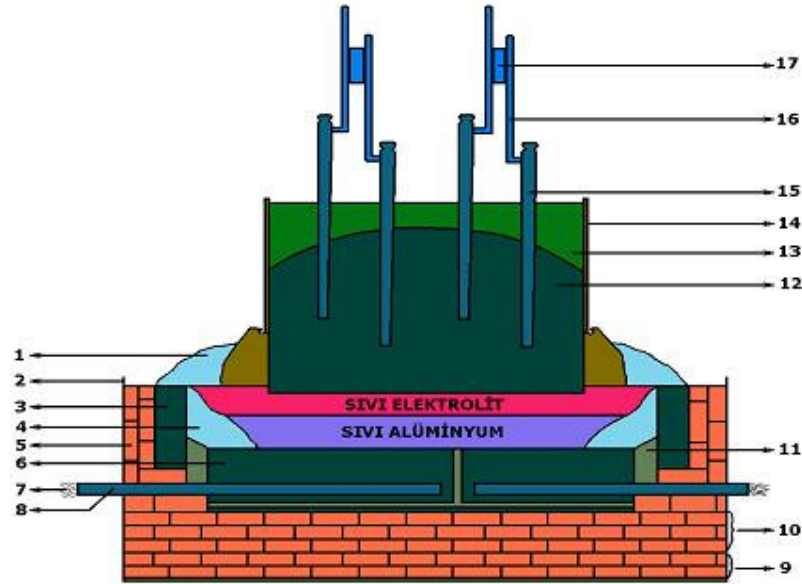
P= 684,42 kg alüminyum üretmesi gerekir (Yalvaç, 2001).

Bu şekilde, bir elektrolizhanenin günlük üretimi hücre sayısına göre hesaplanabilir.

4.4 Hall – Hérault Prosesi

Alüminyum “**hücre**” olarak adlandırılan elektrolitik sistemlerde, alüminanın elektroliz yoluyla metalik alüminyuma indirgenmesi sonucunda elde edilir (Şekil 4.3). Her bir hücre “**Anot**” ve “**Katot**” olarak adlandırılan iki kısımdan oluşur. Hücreler birbirlerine elektriksel açıdan “**Seri**” bağlanırlar ve “**Elektroliz Seri**”lerini oluştururlar. Alüminyum üretim tesisleri kapasitelerine göre bir ya da daha fazla elektroliz serisinden meydana gelebilir.

Alüminyum üretimi sırasında hücrelere yapılan işlemlere “**Hücre İşletmeciliği**” adı verilir.



Şekil 4.3 Bir hücrenin kesiti

1-Alümina; 2-Katot kasası; 3-Yan karbon blok; 4-Yan kabuk (katı elektrolit); 5-Şamot tuğla; 6-Taban karbon blok; 7-Fleksler; 8-Katot pimi; 9-İzolasyon tuğlası; 10-Şamot tuğla; 11-Dip pasta; 12-Anodun koklaşmış kısmı; 13-Anot sıvı fazı; 14-Anot kasası; 15-Anot piminin çelik kısmı; 16-Anot piminin alüminyum kısmı; 17-Anot barası (Çamlıdere, 1987)

Charles Martin Hall (Amerika’da) ve Paul Louis Toussaint Hérault (Fransa’da), ergimiş kriyolit (Na₃AlF₆) içinde alüminanın (Al₂O₃) çözündürülerek elektrolitik yöntemle metalik alüminyum üretiminin, 1886 yılında, birbirlerinin yaptıkları çalışmadan habersiz, iki ay arayla patentlerini alan bilim adamlarıdır. Bu sebeple, günümüzde birincil alüminyumun endüstriyel ölçekte üretildiği hücrelere bu yüzden ikisinin de adı kullanılarak “Hall-Hérault hücreleri”, işleme de “Hall-Hérault prosesi” adı verilmektedir.

Alternatif üretim yöntemleri konusunda pek çok araştırma yapılmış olmasına karşın, günümüzde kullanılan tek yöntem halen Hall-Héroult yöntemidir. En azından önümüzdeki yirmi yıl içinde bu prosesin yerini alabilecek bir başka tekniğin ortaya çıkması beklenmemektedir. (Yalvaç, 2003)

Alüminyumun sadece ergimiş tuz elektrolizi ile üretilmesinin sebepleri şu şekilde sıralanabilir:

- Alüminyum oksidin karbotermik redüksiyonu 2000°C'nin üzerinde gerçekleşir.
- Alüminyum kalsiyum ve titanyum ile birlikte karbür yapıcı ender hafif metallere dendir.
- Alüminyum oksidin (karbür yapıcı refrakter metallerin üretiminde olduğu gibi) hidrojen gazı ile redüksiyonu da mümkün değildir, daha doğrusu ancak plazma sıcaklığında gerçekleştirilebilir.
- EMF serisindeki -1.66 V oksidasyon potansiyeli ile sulu çözeltilerden redüklenmeye çalışıldığında, katoddan sadece hidrojen gazı çıkar.
- Pek çok alkali ve toprak alkali metal, klorür tuzlarının ergimiş banyolarından elektroliz edilmelerine rağmen, alüminyumda bu mümkün değildir. Çünkü $AlCl_3$ 186°C'de buharlaşır.
- Ergitilmiş tuz elektroliziyle alüminyum teorik olarak AlF_3 elektrolitinden üretilbilirse de 22.000.000 ton/yıl primer üretim için dünyanın florürlü cevher (NaF, CaF_2) potansiyeli yetmez (Duman vd., 2003).

20. yüzyılın ilk uygulamalarında 10.000 A olan akım şiddeti günümüzde 500.000 ampere ulaşmıştır. Önceleri 1 kg Al için 50 kWh harcanırken, şimdilerde bu değer 12,5 kWh DC'dir. Böylece reaksiyon ortamı hem elektroliz hücresi hem de doğru akım ark ocağı olarak kullanılır.

4.5 Elektroliz Hücresi

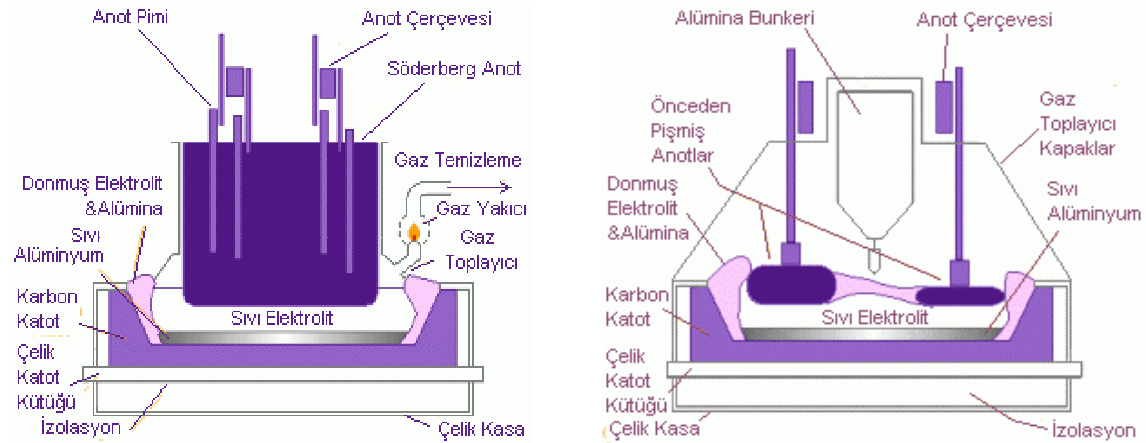
Bir elektroliz hücresi esas olarak iki kısımdan oluşur:

- Kok ve zift karışımının pişmesiyle hazırlanmış ve elektrolitin içine dalmış durumdaki karbon kütle elektroliz sisteminde **“anot”** (veya pozitif elektrot) görevi yapar.
- Anodun altında bulunan ve çelikten yapılmış dikdörtgen kesitli büyük bir kasanın içine yerleştirilen, metalürjik kok ile ziftin pişirilmesiyle üretilmiş karbon kütle de sistemde **“katot”** (veya negatif elektrot) olarak görev yapar.

Kullanılan anotların üretim teknolojisine bağlı olarak, genel anlamda iki ayrı hücre tipi vardır. Bunlar **Prebaked (Önceden Pişmiş) Anotlu** ve **Söderberg (Kendi Kendine Pişen) Anotlu** hücrelerdir. Ayrıca birbirlerine seri olarak bağlanan hücrelerin yerleşim konumlarına göre “yan yana (side by side)” ve “uç uca (end to end)” şeklinde bir sınıflandırma daha yapılır.

4.5.1 Anot

Hall-Héroult prosesindeki reaksiyonlar gereği anotlar sürekli olarak tükenmektedir. Birbirinden farklı iki ayrı anot tipi vardır: Önceden pişmiş anotlar ve sürekli, mono blok, kendi kendine pişen Söderberg anotlar (Şekil 4.4). Anotların üretiminde iki temel hammadde kullanılır. Bunlar, belirli bir tane boyut dağılımına sahip kalsine petrol koku harmanı ve bu tanecikleri birbirine bağlayan taş kömürü ziftidir.

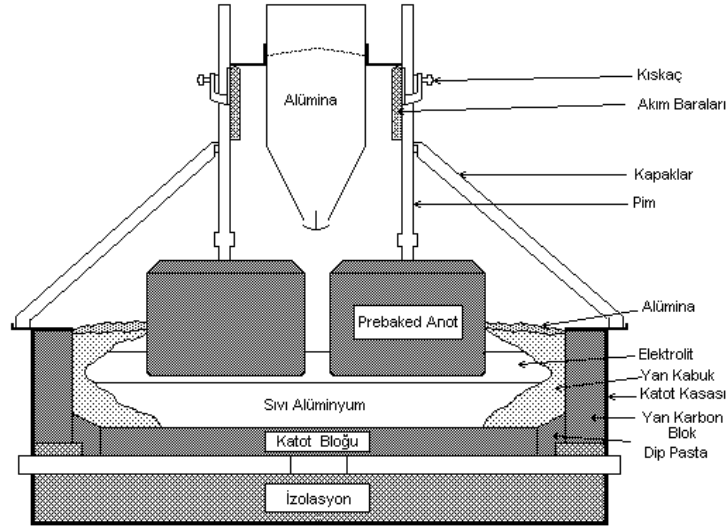


Şekil 4.4 Söderberg (kendi kendine pişen) anotlu ve önceden pişmiş (Prebaked) anotlu hücreler (www.world-aluminium.org, 2007)

4.5.1.1 Önceden Pişmiş (Prebaked) Anotlar

Bir karıştırıcıda hazırlanan petrol koku ve taş kömürü zifti karışımı uygun boyutlarda bloklar (Şekil 4.5) halinde kalıplandıktan sonra anot pişirme fırınlarında yaklaşık 1100°C’de pişirilir. Pişirme fırınlarına “Ring Tipi Fırınlar” da denir. “Açık” ve “Kapalı” olmak üzere iki tip ring fırınından günümüzde tercih edileni “Açık Tip Ring Fırınları”dır.

Pişmiş anotların her birine monte edilen anot pimlerinin uçlarında bir, iki, üç, dört veya altı tane bağlantı çubuğu bulunur. Anot bloklarında da bağlantı çubuğu sayısına uygun miktarda oyuk vardır. Bağlantı çubukları oyuklara yerleştirildikten sonra boş kalan yerler pik döküm ile doldurularak pim anoda sabitlenir. Anot pimlerinin görevi hem anot bloklarını hücre üzerindeki çerçeveye sabitlemek, hem de sistem enerjisinin anoda iletilmesini sağlamaktır.



Şekil 4.5 Önceden pişmiş anotlu hücre (Yalvaç, 2001)

Çalışan bir hücrede anotlar sürekli olarak tükendiğinden, bu blokların belli aralıklarla yenileriyle değiştirilmeleri gerekir. Bu iş için özel tasarlanmış araçlar kullanılır. Normal olarak anot bloğunun 3/4'ü tükendikten sonra değiştirme işlemi yapılır ki bu da 22–30 günlük bir dönem demektir. Modern hücrelerin çoğunda 16–40 adet pişirilmiş anot bloğu bulunduğundan, ortalama olarak her hücrede günde bir anodun değiştirilmesi gerektiğini söylemek mümkündür. Hücreden çıkarılan anoda kullanılmış anot hurdası denir. Bunlar bir temizleme istasyonunda üzerine yapışmış alümina ve kriyolitlerinden temizlendikten sonra pimlerinden ayrılır ve bir kırıcıdan geçirildikten sonra, yeniden anot üretiminde kullanılmak üzere stoklanır. Anot hurdalarının temizlenmesiyle geriye kazanılan alümina ve kriyolit artıkları da elektroliz hücrelerine beslenir.

4.5.1.2 Söderberg (Kendi Kendine Pişen) Anotlar

Söderberg anotların hammaddesi de petrol koku ve taş kömürü ziftidir. Ancak her iki anot tipindeki bağlayıcı miktarı birbirinden farklıdır. Söderberg anotlarda teknolojisine bağlı olarak ağırlıkça %26–33 oranında taş kömürü zifti kullanılırken, önceden pişmiş anotlarda bu oran ağırlıkça %13–16 arasında değişmektedir. (Taş kömürü zifti petrol kokundan %50–100 oranında daha pahalı bir malzemedir).

Anot pasta direkt olarak anot kalitesini etkilediği için hammadde özellikleri önem taşır. Hammadde özelliklerini fiziksel ve kimyasal olarak tanımlamak olasıdır. Ama bu özelliklerin sonuçta elde edilebilecek değerlerle bağıntısını önceden kesin olarak saptamak zordur. Çünkü

ziftin kimyasal yapısı çok karmaşık olup, az araştırılmış bir konudur. Bundan ayrı olarak, üretim sürecinde, birçok ek parametreler ortaya çıkar. Bunların bir kısmı son derece önemlidir ve üretim parametrelerinden bir tanesinde, yaptığı etkileri saptamak için, diğerlerini sabit tutarak değişiklikler yapmak olanaksızdır. Yani hammaddelerden herhangi bir tanesinin özelliklerinin etkisini saptamak oldukça zor bir iştir. Bu nedenle doğal olarak hammadde ve üretim yöntemlerinin seçilme ilkelerinde araştırmalar yapmak gerekir.

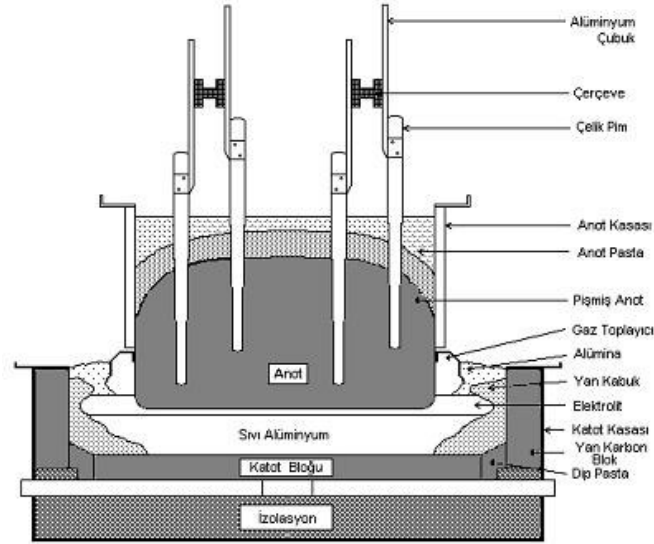
Yapılan araştırmalar sonucu hammadde özelliklerindeki değişikliklerin anot pasta kalitesini bozmakta olduğu, hammadde reaktifliklerinin birbirine yakın ve kararlı olmaları gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Üstten pimli, kendi kendine pişen Söderberg anotlu elektroliz hücrelerinin anotlarından, şu özellikler istenir:

- Yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmalıdır. Enerji sarfiyatının az olması için, anot, elektriği iletirken minimum dirence sahip olmalıdır.
- Alümina ve kriyolit karışımlarından oluşan elektrolitin yaratacağı kimyasal ve mekanik aşınmalara karşı dirençli olmalıdır; yani elektrolitle temas yüzeylerinde, anotta gereksiz aşınmalar meydana gelmemelidir.
- Anodun elektrolitle temas eden yerlerinde sıcaklık 950°C - 970°C olduğundan, yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olmalıdır.
- İşletme koşullarında anot mekanik darbelerle karşılaşabileceği için, mekanik mukavemeti yüksek olmalıdır.
- Maliyeti az olmalıdır.
- Porozite miktarı düşük olmalıdır. Anot pasta içinde bulunan Fe, Si, Ti, V ve Mn gibi safsızlıklar yanma esnasında anotta boşluklar meydana getirirler. Ayrıca bu safsızlıklar aynen metale geçecekleri için, üretilen alüminyumun kalitesini de düşürürler. Bu nedenle hammaddeler içinde bu safsızlıkların mümkün olduğunca az bulunmaları gerekir.

Aynı zamanda karbon esaslı olan bu elektrodun; monolitik ve mekanik mukavemeti yüksek olmalıdır. Bu elektrotta çatlak bulunmamalı, elektrik iletkenliği iyi ve oksitlenme özelliği az olmalıdır.

Oksitlenme özelliğinin az olması için, anodun porozitesinin az olması gerekir. Eğer anodun porozitesi fazlaysa elektrolit ile temas eden yüzey fazla olacak, buna bağlı olarak da anot ve dolayısıyla anot pasta tüketimi artacaktır (Özeren, 1986).

Anot pasta üretim tesisinde kok ve ziftin karıştırılmasıyla briket şeklinde üretilen anot pasta, Söderberg anotların (Şekil 4.6) üstüne beslenir. Anot tabanından itibaren tükendikçe, üstten beslenen pasta anodu çevreleyen çelik kasa içerisinde aşağıya doğru iner.



Şekil 4.6 Söderberg anotlu hücre (Yalvaç, 2001)

Anot gövdesi üst taraftan aşağıya doğru giderek artan bir ısı dağılımına sahiptir. Sıcak bölgelere gelen anot pastanın bünyesindeki taş kömürü zifti ergiyerek üst kısımda bir sıvı faz meydana getirir. Petrol koku tanecikleri de bu fazın dibindeki yarı kok bölgesine doğru çöker. Yarı kok bölgesindeki sıcaklık 350–450°C civarındadır. Bu sıcaklıkta ziftin içindeki uçucu maddeler ortamdan ayrılır (Taş kömürü ziftinde %50–55 oranında uçucu madde bulunur). Ziftten geriye kalanlar petrol koku taneciklerini birbirine bağlayacak şekilde koklaşır. Böylece alt taraftan sürekli olarak tükenen anot üst taraftan tazelenir. Bu işlem için gereken ısı hem akımı geçirmekte olan anodun oluşturduğu dirençten hem de elektrolitteki CO₂ oluşumu sırasında açığa çıkan ısıdan karşılanır.

Akım Söderberg anotlarda, anoda saplanmış durumdaki çelik pimler vasıtasıyla iletilir. Anot, aynı zamanda elektrik enerjisini getiren üstteki çerçeveye bu pimler yardımıyla bağlanır. Pimlerin anoda yerleştirilme biçimine göre iki ayrı tip Söderberg anot tipi mevcuttur. Eğer pimler anoda üst taraftan düşey olarak yerleştirilmişse bu tip anotlara “Düşey Pimli Anotlar”, yanlardan yerleştirilmişse “Yatay Pimli Anotlar” adı verilir. Yatay pimli Söderberg anotlar göreceli olarak daha eski bir teknoloji olup, bu tip hücrelerin kapasiteleri daha düşüktür (Duman ve Yalvaç, 2003).

4.5.2 Söderberg Anot ile Önceden Pişmiş Anodun Karşılaştırılması

Anotlardan hangisinin daha uygun olduğu incelenecek olursa; günümüzün çağdaş hücrelerinin önceden pişmiş anotlu hücreler olduğu görülmektedir. Daha yeni bir teknoloji olmasına karşın yeni kurulan elektrolizhanelerin hiç birinde artık Söderberg anotlu sistemler tercih edilmemektedir. Hall ve Héroult'un orijinal patentlerindeki hücre anotları önceden pişmiş anot tipindedir. Bu patentlere dayanılarak kurulan ilk elektrolizhaneler hep pişmiş anotlu hücrelerle çalışmıştır.

İlk kez Norveçli C.W. Söderberg tarafından 1918 yılında tanıtılan ve onun adıyla anılan Söderberg anotlar alüminyum üretim teknolojisinde gerçek bir devrim niteliğindedir. Çünkü önceden pişmiş anotları üretmek için elektrolizhanelerden ayrı bir anot üretim fabrikasının varlığı gerekirken, Söderberg anotlar için sadece petrol koku ve taşkömürü ziftini belirli oranlarda karıştırıp anot pasta üreten göreceli olarak çok küçük bir tesis yeterli olmaktadır. Anot pastanın pişerek karbona dönüşmesi olayında bizzat hücrenin ürettiği ısıdan istifade edilmektedir. Dolayısı ile Söderberg anotlu sistemler ilk çıktığı zaman pişmiş anotlu sistemlere göre yatırım ve işletme maliyetleri açısından çok büyük avantaj sağlamıştır.

Ancak zaman içinde gelişen çevre bilinci ve bunun ortaya çıkardığı yasal zorlamalar yüzünden, özellikle 1980'li yıllardan itibaren yeni kurulan elektrolizhanelerde önceden pişmiş anotlu hücre tipi tek seçenek haline gelmiştir. Çünkü anot pasta bileşenlerinden birisi olan taş kömürü ziftinin yaklaşık %55'i uçucu maddelerden oluşmakta ve karbon oluşumu sırasında bunlar gaz halinde açığa çıkmaktadır. Bu gazlar genel olarak çeşitli PAH (polisiklik aromatik hidrokarbon) bileşiklerinden oluşmaktadır. Söderberg anotların üst kısımları açık olduğundan PAH bileşenleri ve bu arada bir miktar SO₂ gazı da doğrudan çalışma ortamına ve atmosfere yayılır. Söderberg anotların üstünü kapalı tutmak, teknolojik işlemlerin sürdürülmesi açısından çok büyük zorluklar meydana getirir.

Anot pişirme tesislerinde ise blokların pişirildiği ring fırınlarında gaz tutma sistemleri bulunduğundan ziftin içindeki uçucu maddeler bir sorun teşkil etmez. Ayrıca önceden pişmiş anotlu hücreleri kapalı olarak kurmak hiç bir teknolojik engel çıkarmaz. Bu nedenle elektroliz olayı sırasında oluşan flor bileşiklerinin neredeyse tamamı tutularak doğrudan gaz temizleme sistemlerine gönderilir.

Bu avantajları nedeniyle alüminyum üretim teknolojisi üzerine yapılan geliştirme çalışmalarında hep önceden pişmiş anotlu hücre sistemleri göz önüne alınmıştır. Bu çalışmalar sonucunda üretim maliyetlerindeki en önemli kalem olan özgül enerji tüketimi (bir ton alüminyum elde etmek için harcanan elektrik enerjisi) pişmiş anotlu sistemlerde

Söderberg sistemlere göre %13–18 oranında azalmıştır. Aynı şekilde kriyolit ve alüminyum florür tüketimleri de pişmiş anotlu sistemlerde daha düşük olup, hücre çalışma ömürleri (katot ömürleri) nerdeyse iki kat daha uzundur (Yalvaç, 2003).

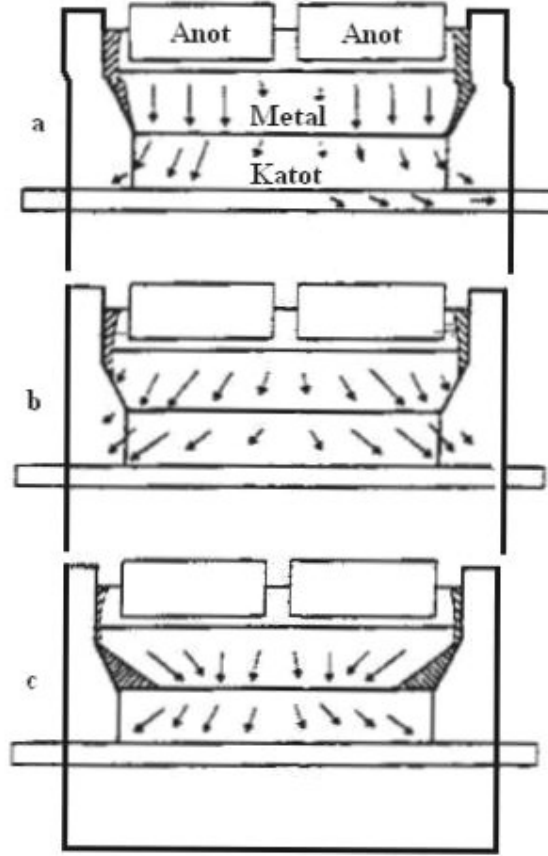
4.5.3 Katot

Alüminyum üretim endüstrisinde, hücredeki sıvı alüminyum ve elektrolitin tamamını içinde bulunduran hazneye "**Katot**" adı verilir. Hücrenin katodu biraz karmaşık bir yapıya sahiptir. Dikdörtgen kesitli çelik bir kasanın içine önce çeşitli refrakter ve yalıtım malzemeleri döşenir. Bunların üzerine özel olarak şekillendirilip pişirilmiş ve uygun boyutlardaki "**taban**" ve "**yan**" karbon bloklar yerleştirilir. Bu karbonlar birbirleriyle ya yapıştırma pastaları ile yapıştırılarak ya da aralarına, yine asıl olarak zift ve kok karışımından hazırlanmış olan oldukça viskoz bir dolgu pastası dövmek suretiyle doldurularak birleştirilir. Elektrik akımını diğer hücrelere iletmek üzere, taban karbon bloklarda bulunan "**U**" şeklindeki oluklara, bir uçları katot kasasının dışında kalacak şekilde çelik kütükler yerleştirilmiştir. Bu kütüklerin yerleştirilmesi sırasında kalan boşluklar karbon pastası veya pik döküm ile doldurulur.

Endüstriyel katotların boyları genelde 9–14 m uzunluğunda, 3–5 m genişliğinde ve 1–1,5 m derinliğinde olabilir. Fakat bütün malzemeleri döşenmiş bir katot haznesinin derinliği ancak 40–50 cm'dir.

Elektroliz işlemi sırasında üretilerek hazne içerisinde biriken sıvı alüminyumun bizzat kendisi katot işlevini görür. Çalışılan çok yüksek akım şiddetlerinin (80.000–350.000 amper) oluşturduğu manyetik alanlar yüzünden katot haznesinde yer alan alüminyum sürekli olarak hareket halindedir. Bu hareketliliğin çalkalanmaya dönüşmeden kontrol altında tutulabilmesi için katot tasarımları ve manyetik alan hesaplamalarının büyük bir titizlikle yapılması gerekir. Ayrıca elektroliz işlemi sırasında akım şiddeti, hücre gerilimleri ve metal/elektrolit seviyeleriyle sıcaklıkları sürekli olarak denetim altında tutulur ve bunlarda ince ayarlamalar yapılır.

Sıvı haldeki elektrolit ve alüminyumun aşındırıcı etkisine karşı koyabilecek herhangi bir madde bilinmemektedir. Bu nedenle katot tasarlanırken yan duvarlarda elektrolitin donarak karbon yüzeylerini korumak üzere bir kabuk oluşturmaya yetecek kadar ısı kaybetmesini sağlamasına dikkat edilir ve yalıtım malzemeleri buna göre belirlenir. Bu donmuş tabakaya elektroliz işletmeciliğinde "**yan kabuk**" (Şekil 4.7) denir.



Şekil 4.7 Farklı yan kabuk oluşumlarının, metal ve katot arası akımın yönüne etkisi a) dengeli durum b) Yetersiz kabuk c) Gereğinden fazla oluşmuş kabuk (Grjotheim ve Kvande, 1993)

Yan kabuğun oluşum şekli, metal katmandaki yatay akım bileşenlerine ve sıvının hidrodinamik davranışına büyük etki yapmaktadır. Kabuğun kalınlığı ve anot altına denk gelen uzantısı akım bileşenlerini etkiler. Yan kabuk oluşumu dinamik olarak değişen bir parametredir ve dinamik davranışının kontrolü, hücrenin elektromanyetik kararlılığını temin eder.

Taban karbonların yüzeyinde benzeri bir kabuk tabakasının oluşması asla istenmez. "**Çökelti**" olarak adlandırılan bu kabuğun oluşturacağı direnç yüzünden hücrelerde aşırı ısınma meydana gelir ve çalışma rejimleri bozulur. Bu nedenle sıvı alüminyum tabakasıyla taban karbonlarının yüzeyleri arasındaki elektriksel temasın iyi olması için bu bölgenin sürekli olarak temiz kalması gerekir. Aksi halde, hiç kuşkusuz, taban karbonlarının aşınmaya maruz kalması kaçınılmaz olacaktır. Katot karbonlarının aşınmasına yol açan en önemli etkenlerden birisi de, elektrolitle teması sırasında bünyesine nüfuz eden sodyumdur. Karbonun sodyum nüfuz eden bölgeleri kabarak "**pullanır**" ve bloktan kopar.

Katot, hücre işletmeye alındıktan sonra zamanla, yukarıda belirtilen karmaşık elektrokimyasal ve fizikokimyasal reaksiyonlar sonucunda akım iletici ve metal/elektrolit taşıyıcı olarak orijinal bazı özelliklerini kaybeder. Bir süre sonra hücreyi çalışır durumda tutmak, hem teknik hem de ekonomik açıdan zarar verici bir hale gelir. Bu gibi "**yaşlanmış**" hücrelerin devre dışı bırakılıp, katotlarının astarlarını oluşturan malzemelerin yenilenmesi gerekir. Bu işleme "**Hücre Büyük Onarımı**" adı verilir.

Normal koşullarda bir katodun ömrü 1000–2000 gün arasında değişmektedir. Günümüzde geliştirilmiş malzemelerin kullanımı ve daha uygun katot tasarımları sayesinde, özellikle yeni kurulan tesislerde bu sürenin 3000 günü aşması sağlanmış durumdadır. Bazı yayınlarda belirtildiğine göre son teknolojiye sahip hücrelerin çalışma ömürleri 4000 günü aşacaktır (Grjotheim ve Kvande, 1993).

4.5.4 Elektroliz Serileri

Hücreler elektriksel olarak birbirlerine seri bağlanarak "**elektroliz binaları**"nı ve ikişer bina birbirlerine seri bağlanarak "**elektroliz seri**"lerini meydana getirirler. Elektroliz serilerinde 100–250 hücre bulunur. Her bir hücrenin katodundan çıkan akım bir sonraki hücrenin anoduna iletilir. Akım iletiminde kullanılan iletkenlere "**akım baraları**" denir ve bunlar genel olarak alüminyumdan imal edilmişlerdir.

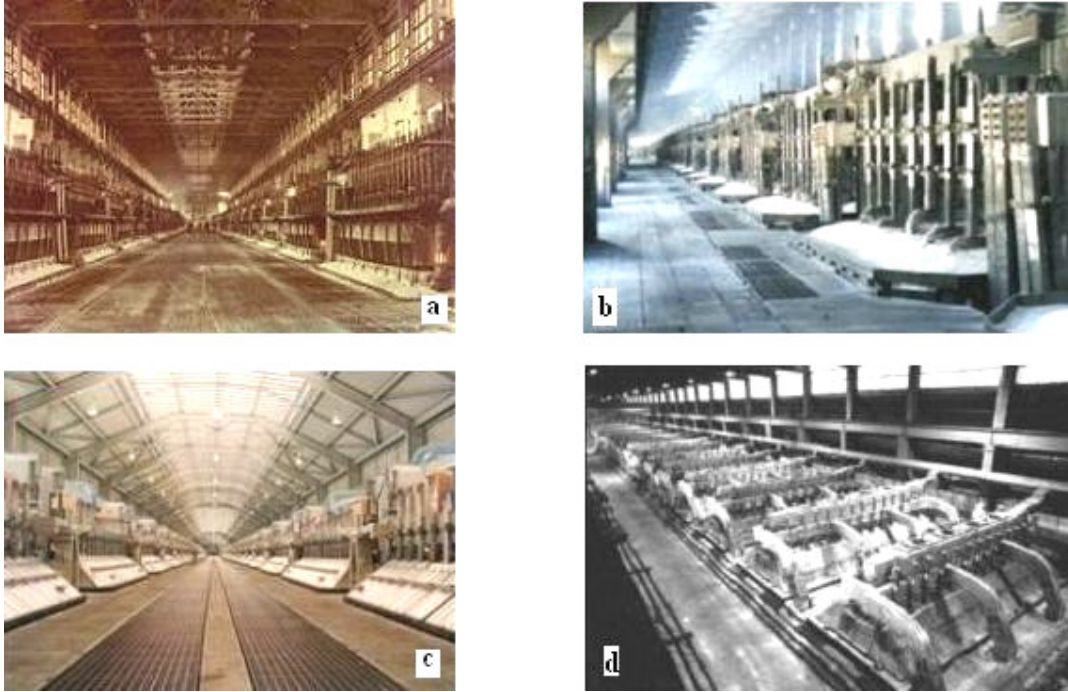
Serilere elektrik akımı yüksek voltajlı doğrultuculardan beslenir. Elektrik üretim tesislerinden gelen alternatif akım bu doğrultucularda doğru akıma çevrildikten sonra serilere verilir. Teknik emniyet nedenleriyle bu doğrultucuların sağladığı gerilim genel olarak 1000 V'un altındadır. Ancak çok modern bazı elektrolizhanelerde 1500 V'a kadar besleme yapabilen doğrultucuları görmek artık mümkündür.

Çalışma sırasında serilere verilen akımın sabit olması gerekir. Ayrıca bütün hücrelerde ısı dengesi, çalışma koşulları, hücrenin yaşı ve katodun o andaki durumuna bağlı olarak yapılması gereken gerilim ayarlamaları için özel sistemler mevcuttur.

Günümüz elektrolizhanelerinin çoğunda hücre işletmeciliği ile ilgili rutin işlemlerin çoğu merkezi bir bilgisayar sisteminin denetiminde yapılmakta olup bu sistemlere "**Otomatik Kontrol Sistemleri**" adı verilir (Yalvaç, 2003).

Elektroliz hücrelerinin çalışma gerilimlerini otomatik olarak ayarlamak ve bu arada bazı temel hücre hizmetlerine ilişkin verileri ölçmek, bunları belirli bir süreye kadar geriye dönük olarak raporlamak ve görüntülemek amacıyla elektrolizhanelere otomatik kontrol sistemleri kurulmaktadır (Yalvaç, 2001).

Serilerde hücreler birbirlerine, ya uç uca ya da uzun kenarları boyunca yan yana yerleştirilerek bağlanırlar. Günümüzde yeni kurulan elektrolizhanelerde yan yana yerleştirilmiş hücre tasarımları tercih edilmektedir. Şekil 4.8’de çeşitli elektrolizhane örnekleri görülmektedir (Duman ve Yalvaç, 2003).



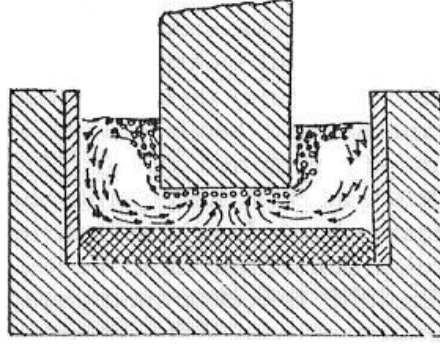
Şekil 4.8 Elektrolizhane örnekleri a) Uç uca dizilmiş Söderberg anotlu hücreler, b) Uç uca dizilmiş önceden pişmiş anotlu açık tip hücreler, c) Uç uca dizilmiş önceden pişmiş anotlu kapalı hücreler, d) Yan yana dizilmiş önceden pişmiş anotlu kapalı hücreler (Yalvaç, 2003)

Elektroliz serilerinde kabuk kırma, hammadde besleme, pim veya anot değiştirme, metal çekme, katot büyük onarımı vb. gibi temel hücre hizmetlerini yerine getirmek amacıyla çok amaçlı köprü vinçleri, özel olarak tasarlanmış kabuk kırma ve hammadde besleme araçları, forkliftler, traktörler ve çeşitli el aletleri kullanılır.

Üretim faaliyeti sonunda hücrelerde biriken sıvı haldeki alüminyum, bu iş için özel olarak tasarlanmış vakum potalarıyla hücrelerden çekilerek açık potalara dökülür ve katılaşmasına meydan verilmeden araçlarla dökümhaneye gönderilir.

Hücrelerin normal çalışma gerilimi 4–5 V arasında değişen küçük bir değerdir. Ancak beslenen akımın şiddeti çok yüksektir. Normalde 100–200 kA arasında olan akım şiddeti yeni hücrelerde artık 350 kA’e kadar yükselmiştir. Hatta 500 kA akım şiddetiyle çalışan bazı hücrelerin (Pechiney AP50 teknolojisi) test aşamaları da tamamlanmış durumdadır.

Elektrik akımı baralarla bir hücreden diğerine iletilirken yüksek akım şiddetinden dolayı çevrede güçlü manyetik alanlar meydana gelir. Oluşan manyetik alanlar hücrelerdeki sıvı alüminyum ve elektrolit tabakalarını hareketlendirir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 Elektroliz hücresi içinde elektrolitin sirkülasyonu (Sezgin, 1989)

Bu hareketlilik o kadar güçlüdür ki eğer önlem alınmazsa oluşan çalkalanma nedeniyle hücrelerdeki sıvı malzemeler dışarıya doğru saçılırlar. Ayrıca sıvı alüminyum tabakası anoda kolayca ulaşır ve bu kısa devreler sırasında alüminyum üretimi durur. Bunun önüne geçmek için akım ileten baraların kesitleri, sayıları ve yerleştirilecekleri konumlar çok özel bilgisayar simülasyonları ve matematiksel modellemelerle tespit edilir. Genel olarak bu işleme “**Manyetik Kompensasyon**” denir ve know-how gerektiren bir teknolojidir.

4.6 Hücre İşletmeciliği

Hücre işletmeciliği açısından yapılan hizmetler genel olarak aynı amaca yönelik olsa da, biçim bakımından anot tiplerine göre birbirlerinden farklılıklar göstermektedir. Hücrelere alümina beslenmesi, metal çekilmesi ve anotla ilgili çeşitli işlemler temel hücre hizmetlerini oluşturur.

4.6.1 Hücrelere Alümina Beslenmesi

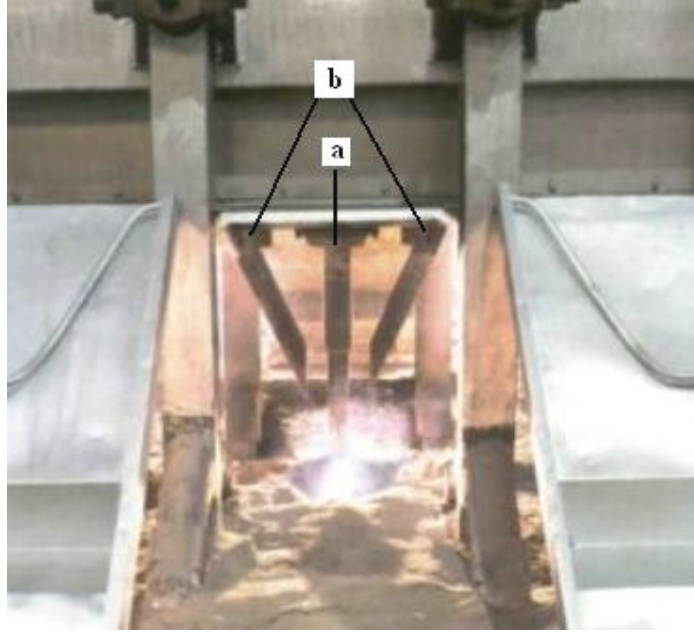
Bir hücrede elektroliz olayı devam ettiği sürece elektrolitin içinde çözünmüş olan alümina miktarı azalır. Üretimin kesilmemesi için periyodik olarak alümina beslemesi yapılması gerekir. Prensip olarak alümina besleme işleminde, önce elektrolitin üzerindeki donmuş kabuk kırılarak sıvı elektrolit açığa çıkarılır, ardından elektrolitte çözünmek üzere taze alümina şarj edilir ve bundan sonra da yüzeyde yeniden kabuk oluşur.

Çok eskiden kabuk kırma işlemi el ile yapılmaktaydı. Bu da özellikle kabuk sert olduğunda, yoğun miktarda kaba işçiliği gerektirirdi. 50 yıl kadar önce martipikörlere (pnömatik darbeli tabancalara) benzeyen kırıcılar ortaya çıktı. O zamanlar alümina hücrelere yan kenarlar boyunca beslenmekteydi.

1960'larda özel kabuk kırıcı araçların ortaya çıkması önemli bir aşamadır. Bu araçlarda, yan tarafından uzanan mafsallı bir kolun ucuna yerleştirilmiş döner bir disk veya darbeli hidrolik bir bom vardır. Kırıcı uzun kenar boyunca hareket eder ve disk veya bomun yardımıyla kabuk kırılır. Ardından gelen bunkerli bir araç yardımıyla da açık yüzeylere alümina beslenir. Bu besleme yönteminin kötü yönleri, kabuk kırma ve alümina besleme işlemleri sırasında aşırı tozlaşma meydana gelmesi ve oldukça uzun süreli aralıklarla (4–8 saat) fazla ve kontrolsüz miktarlarda alümina besleme zorunda kalınmasıdır. Bu yöntem halen uç uca dizili önceden pişmiş ve söderberg hücreli bazı elektrolizhanelerde kullanılmaya devam etmektedir.

Yine 1960'lı yılların başlarında hücrelere mekanik bıçak tipi kırıcı ve besleyiciler monte edilmeye başlandı. Önceden pişmiş anotlu hücrelerin iki sıra anotlarının arasında kalan boşluğa uzunlamasına olarak bir veya iki tane monte edilen bu bıçak kırıcılarla kabuk kırıldıktan sonra, yine hücreye monte edilmiş bir bunkerden 60–120 dakikalık aralıklarla alümina, hacimsel olarak ölçülerek hücreye beslenirdi. Günümüzde buna benzer bıçak kırıcılı ve bunkerli mekanik sistemleri kullanan çok sayıda söderberg hücreli tesisler de mevcuttur. Ancak bu hücrelerde kırıcı bıçaklarla alümina besleme bunkerleri, hücrelerin uzun kenarları boyunca monte edilmişlerdir.

Bu konudaki en son gelişme 1980'li yıllarda ortaya çıkan ve "**nokta besleme**" diye adlandırılan besleme sistemleridir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 Nokta besleyici sistem

a)kırıcı, b)alümina besleyiciler (Yalvaç, 2003)

Bu yöntem gerçekten de besleme teknolojisinde ileriye doğru yapılmış büyük bir hamledir. Halen bütün modern hücrelerin en önemli özelliklerinden birisi nokta besleyici sistemlere sahip olmalarıdır. Bu yöntemde hücrelerin orta bölgelerinde 2–5 noktadan kabuğun üzerinde küçük birer delik açılır ve her seferinde 1–2 kg. alümina beslenir. Kabuk, hızlı hareket eden pnömatik bir silindirin ucuna monte edilmiş 6–10 cm. çapındaki kırıcı çubuklarla kırılır. Çubuğun her hareketinde ölçüsü belli olan bir haznede birikmiş alümina hücreye iner. Kırma ve besleme süre aralıkları isteğe göre ayarlanabilir. Farklı iki basınçlı hava silindiri kullanarak kırma ve besleme işlemlerinin ayrı ayrı yapılması pratik olarak mümkündür. Alümina bunkerini demonte etmeye gerek kalmadan, bakım-onarım amaçlı olarak kırıcı ve besleyici üniteler kolayca sökülüp takılabilirler. Nokta besleme sisteminin sağladığı en büyük avantajlar, elektrolit içindeki alümina konsantrasyonunun sabit tutulabilmesi ve yüzer-gezer kabuk oluşumunun meydana gelmemesidir. Bu sistem, hücre çalışma rejiminin dengesini hep optimum seviyede tutarak performansın sürekli olarak yüksek olmasını sağlamaktadır. Nokta besleme sistemi sayesinde, yüksek alüminyum florür içeriği ile daha düşük hücre sıcaklıklarında ve daha az sayıda anot efekti ile çalışmak mümkün olmakta, bunların bir sonucu olarak da akım verimi ve enerji tüketim değerleri işletme bazında çok iyi noktalara gelmektedir.

4.6.2 Hücrelerden Metal Çekilmesi

Çalışmasını sürdüren bir hücrede:



reaksiyonlar sonunda Al tabana çöker.



(4.7), (4.8), (4.9), (4.10) reaksiyonları gereğince katotta metalik sıvı alüminyum birikirken oluşan CO₂ gazları ortamı terk eder. Katottaki sıvı alüminyum belli bir seviyeye gelince bu hücreden metal çekilmesi gerekir.

Bu seviye genel olarak söderberg hücreler için, 30–40 cm. ve önceden pişmiş anotlu hücreler için 20–25 cm'dir. Ne zaman ve ne kadar metal çekileceğine karar verilirken kullanılan temel ölçüt, metal çekimi öncesi ve sonrasında hücrenin genel ısı dengesinin korunmasıdır. Fazla yüksek metal seviyesi hücrenin soğumasına yol açarken, düşük metal seviyesi hücrenin aşırı ısınmasına neden olur.

Hücrelerden metal almak için eskiden kepçeler kullanılırdı. Daha sonra hücre katotları tabanlarına yakın bir yerde boşaltma deliği bulunacak şekilde tasarlanmaya başladı. Metal alınacağı zaman bu delik açılır, alüminyum alındıktan sonra refrakter bir tıkaçla tekrar kapatılırdı. Ama hücre sayıları ve üretim kapasiteleri arttıkça bu yöntemler artık uygulanamaz bir hale gelmiştir.

Günümüzde bir hücrenin günlük üretim miktarı kapasitesine göre 700 kg (100 kA'lık hücreler) ile 2.600 kg (350 kA'lık hücreler) arasında değişmektedir. Ortalama büyüklükte bir elektrolizhanede günde 400–600 ton sıvı alüminyum üretilir (Seydişehir Alüminyum Tesislerinde ortalama 165–170 ton/gün). Dünyanın en büyük alüminyum tesisi olan Bratsk (Rusya) Alüminyum Üretim Tesislerinin günlük kapasitesi 2.500 tondan daha fazladır.

Hücrelerden sıvı alüminyum almak için günümüzde sifon yöntemi kullanılır. Bu iş için kullanılan potanın üç açık noktası vardır. Bunlardan birisine alüminyumun potaya çekilmesini sağlayan pik döküm esaslı bir boru bağlanmıştır. İkincisi potaya dolan alüminyum boşaltmak için kullanılır. Üçüncüsü ise bir hortumla vakum hattına bağlıdır. Bir hücreden metal çekileceği zaman, potanın metal çekme borusu hücredeki sıvı alüminyum tabakasına daldırılır (Şekil 4.11). Metal boşaltma deliği sızdırmaz olacak şekilde seramik elyaf esaslı bir plaka ile

kapatılır. Vakum hattından emiş uygulandığı zaman sıvı alüminyum pota borusundan yükselerek potanın içine dolar. Yeteri kadar metal çekildikten sonra vakum sağlayan hortum çıkarılır ve pota hücreden uzaklaştırılır. Çekilen sıvı alüminyum elektrolizhane binasının uygun bir yerinde, açık bir potaya boşaltılır ve katılaşmasına izin verilmeden dökümhaneye gönderilir.



Şekil 4.11 Söderberg hücreden metal çekimi (Yalvaç, 2003)

Vakum potaları genel olarak elektroliz binalarında bulunan köprü vinçleri yardımıyla kullanılır (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 Önceden pişmiş anotlu hücrelerden metal çekimi (Yalvaç, 2003)

Ancak günümüzde giderek artan bir şekilde, bu iş için özel olarak tasarlanmış, tartım sistemine sahip mobil metal çekme araçları (Şekil 4.13) kullanılmaya başlamıştır. Bu araçlarla

çekilen metal dökümhaneye açık potaya boşaltıldıktan sonra gönderilebileceği gibi, araç vasıtasıyla doğrudan doğruya taşımak da mümkündür. Bu takdirde metal çekme faaliyeti için köprü vincini kullanma zorunluluğu da ortadan kalkar.



Şekil 4.13 Mobil metal çekme aracı (Yalvaç,2003)

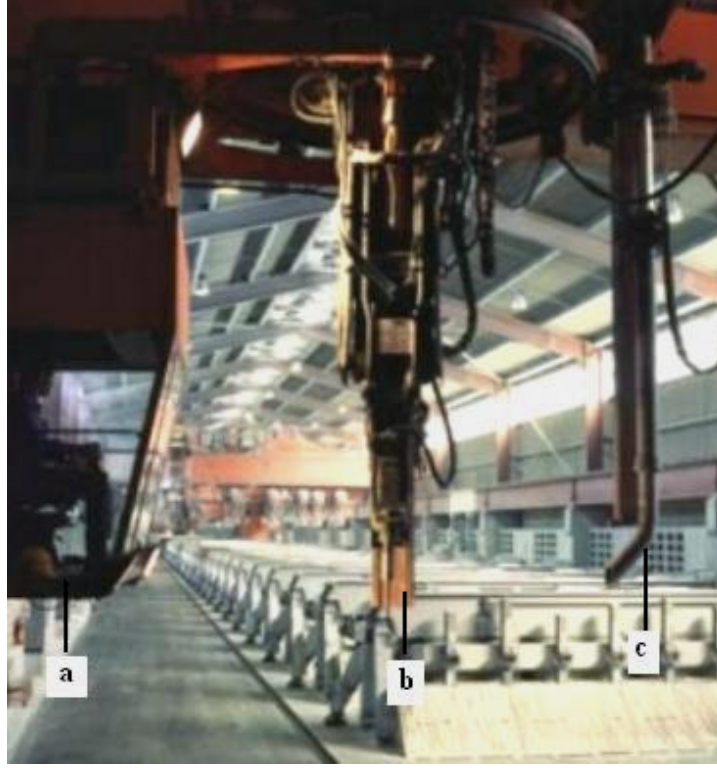
4.6.3 Anot Hizmetleri

Hücre işletmeciliğinde en önemli hizmetlerden birisi anotlara yapılan hizmetlerdir. Elektroliz çalışanları arasında "Anot hücrenin kalbidir" özdeyişi çok yaygın olup, aslında bir gerçeği ifade eder. Çünkü anot performansında herhangi bir nedenden dolayı meydana gelebilecek bir sorun alüminyum üretimine ilişkin her türlü verimi büyük ölçüde düşürür. Hatta bazen hücre çalışamaz hale gelir. Bu nedenle, daha oluşturma aşamasından başlayarak tükenene kadar anotlara verilen her türlü hizmetin uygun malzemelerle, yerinde ve zamanında yapılması bir zorunluluktur.

Önceden pişmiş anotlarla söderberg anotlara yapılan hizmetler birbirinden farklıdır. Genel olarak söderberg anotlara verilen hizmetlerin daha zor ve hassas olduğunu söylemek mümkündür. Bu yüzden söderberg sistemlerde anot kökenli hücre sorunlarıyla daha sık karşılaşılır.

Önceden pişmiş anotlu hücrelerde, tükenmiş anot blokları hücrelerden alınarak yerlerine yenileri yerleştirilir. Bunun için değiştirilecek bloğun üzerindeki alümina temizlenir. Anot bloğunu çevreleyen donmuş elektrolit kırılır. Bu bloğu çerçeveye sabitleyen bağlantılar da açıldıktan sonra blok dışarı alınır ve yerine, tabanı eskisiyle aynı seviyede kalacak şekilde yeni bir anot bloğu bağlanır.

Uç uca bağlanmış hücelere sahip elektrolizhanelerde, blokları mobil bir araç yardımıyla değiştirmek mümkünse de, bu işlem için yaygın olarak özel tasarlanmış köprü vinçleri (Şekil 4.14) kullanılmaktadır.



Şekil 4.14 Çok amaçlı elektrolizhane köprü vinci

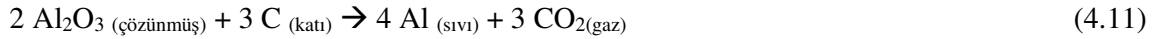
a)operatör kabini, b)anot değiştirme kolu, c)alümina besleme borusu (Yalvaç, 2003)

Yan yana dizilmiş hücre sistemlerinde ise sadece söz konusu bu köprü vinçleri kullanılabilir. Operatörüne emniyetli ve konforlu bir kullanım olanağı sağlayan bu vinçler oldukça karmaşık cihazlar olup, anot değiştirmenin yanı sıra metal çekme ve hücre bunkerlerine alümina besleme hizmetlerinde de kullanılabilir. Bu vinçlerde bulunan özel robotik bir kol yardımıyla eski anot yerinden çıkarıldıktan sonra yerine yenisi yerleştirilir.

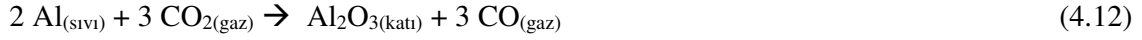
Hücreye yerleştirilen yeni anot bloğunun hücreye dalan kısımlarında ince bir donmuş elektrolit tabakası oluşur. Bu tabakanın tamamen erimesi yaklaşık olarak iki günü bulur. Bu süre içinde bu bloktan geçen akım miktarı azalacağından hücredeki diğer anot bloklarından geçen akım bir miktar artar. Donmuş elektrolit tabakasının erimesinden sonra anodun çektiği akım normale döner (Yalvaç, 2003).

4.7 Hücre İçindeki Elektrokimyasal Reaksiyonlar

Elektroliz işleminin toplu reaksiyon denklemi şu şekilde ifade edilebilir:



Reaksiyon mekanizmasının böyle olmasına karşın, metalik hale dönüşen alüminyumun bir kısmı katot haznesinde birikmek yerine anotta oluşan CO_2 ile tepkimeye girebilir:

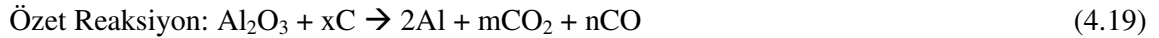
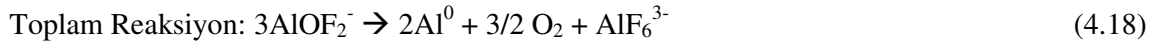
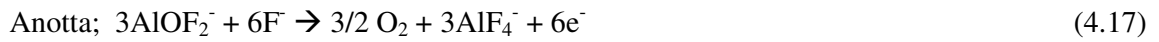
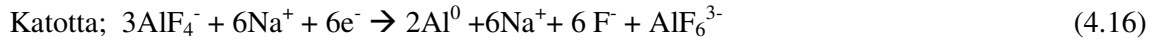


Elbette ki bu reaksiyon hücrenin verimini düşürürken anot karbonunun da aşırı tüketilmesine sebep olan istenmeyen bir tepkimedir.

4.7.1 Elektrolitin Dissosiyasyon Reaksiyonları



4.7.2 Birincil Elektrod Reaksiyonları



$$x = 1,5 + y \quad (4.21)$$

$$m = 1,5 - y \quad (4.22)$$

$$n = 2y \quad (4.23)$$



(E^* =Elektrot potansiyeli)

Alüminyum Üretiminde: %100 CO oluşumu durumunda anot iki kat hızlı harcanır. %100 CO₂ oluşumu durumunda ise, ısı dengesi olumsuz etkilenir.

4.7.3 İkincil Elektrod Reaksiyonları



(Thonstad vd., 2000)

Bir önceki ikincil reaksiyonlar hücre çalışma koşullarının dengeden sapması durumunda ortaya çıkarlar. Katotta Na deşarj hücre sıcaklığı 1100°C'yi aştığı zaman gerçekleşebilir. Normalde 962°C'de çalışan bir hücrenin Na deşarj sıcaklığına çıkması ancak anot efekti sırasında mümkündür. Yine benzer şekilde engeli çalışan bir hücrenin anodunda sadece oksijen iyonlarının deşarjı ve buna bağlı olarak CO/CO₂ karışımının oluşması beklenirken, anot potansiyelinin aşırı yükselmesi sonucu daha pozitif olan florür iyonları oksijen iyonlarının yerine deşarj olur. Bu ise anot gazında bol miktarda perflorokarbon (PFC) bulunması demektir. PFC oluşumu anot efektinin hem sebebi hem de sonucudur (Duman vd., 2003).

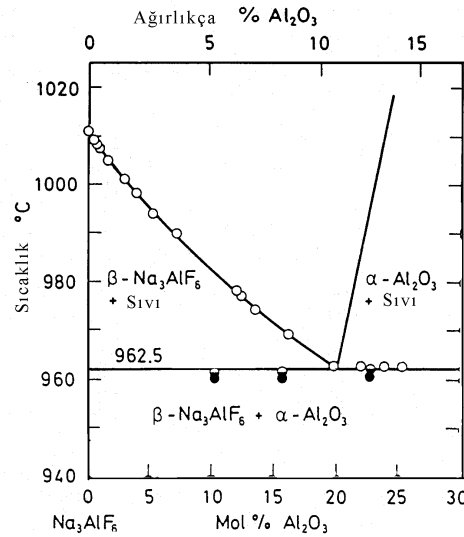
4.8 Elektrolit

Anot ile katot arasında kalan boşluk "**elektrolit**" olarak adlandırılan bir karışım ile doldurulur. Alüminayı çözebilen tek madde olan kriyolit elektrolitin ana bileşenidir. Elektrolit alüminyum florür (AlF₃), kalsiyum florür (CaF₂) ve diğer bazı katkı maddelerinin ilavesiyle daha iyi bir hale getirilir.

Normal koşullarda elektroliz prosesi boyunca elektrolitin tükenmesi söz konusu değildir. Ama buharlaşma, hidroliz ve katot astarlarına emilme gibi olaylar yüzünden mevcut elektrolit

miktarında kayıplar meydana gelir. Modern hücrelerde 4–6 ton arasında elektrolit bulunur ki, seviye olarak bu miktarın yüksekliği 20 cm. civarındadır (Yalvaç, 2003).

Alüminanın ergime sıcaklığı teknik olarak kolay elde edilebilir bir sıcaklık olmadığından, alüminyum elektrolizi çok daha ucuz, kolay ve çok daha basit hücrelerle gerçekleştirilememektedir. 2040°C olan ergime sıcaklığını, 962°C'ye düşürebilmenin yolu (Şekil 4.15) alümina-kriyolit ötektiği oluşturmaktır (Eşiz, 2002).



Şekil 4.15 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ denge diyagramının kriyolit kısmı (Grjotheim ve Kvande, 1993)

Normal çalışan bir hücrenin sıcaklığı 955–965°C arasında değişir. Bu eriyiğe saf alümina beslenerek iyonlarına ayrıştırılır. İçinde çözülmüş alümina bulunan hücre sistemine 4–5 V gibi düşük bir gerilim ve ancak 80.000–350.000 amper gibi çok yüksek akım şiddeti uygulanarak elektroliz olayının meydana gelmesi sağlanır.

Bu işlem sonucunda alüminyum iyonları katottan elektron alarak metalik sıvı alüminyuma dönüşür ve katot haznesinde birikir. Oksijen iyonları ise anotta elektron bırakarak elementel oksijen haline gelirse de, ortamın sıcaklığı ve ortamda bulunan karbon nedeniyle bu halini koruyamaz. Anot karbonunu tüketerek CO_2 haline dönüşür ve hücreyi terk eder (Yalvaç, 2003).

962,5°C'e karşılık gelen %10,5 Al_2O_3 içerikli ötektik nokta elektroliz pratiği açısından çok elverişli değildir. Çünkü bu kadar çok Al_2O_3 içeren elektrolitin elektrik iletkenliği düşük,

viskozitesi yüksek ve yeni Al_2O_3 çözebilme yeteneği sınırlıdır. Bu nedenle elektrolit içerisindeki ortalama Al_2O_3 oranı %2–7 arasında tutulur.

Şekil 4.15'deki diyagrama bakıldığında bu alümina oranlarının 800°C ve hatta 1000°C üzerinde elektrolit sıcaklıkları gerektirdiği görülür. Bir elektroliz hücresine taze Al_2O_3 besleneceği zaman elektrolit yüzdesi %2'ye düştüğü halde hücre sıcaklığı 970°C 'lerde olmaktadır (Eşiz, 2002).

Hall-Hérout yönteminin ilk kullanılmaya başlamasından bu yana elektrolit kimyasında pek çok değişiklikler meydana gelmiştir. Çeşitli katkı maddelerinin değişen oranlarda ilave edilmesiyle gerçekleştirilen bu değişikliklerin amacı hep hücre performanslarını artırmak, daha yüksek elektrik iletkenliği sağlamak, elektrolitin fizikokimyasal özelliklerini iyileştirmek, elektrolitteki metal çözünürlüğünü düşürmek, daha düşük yoğunluk ve buhar basıncı elde etmek olmuştur. Bütün katkı maddeleri elektrolitin ergime sıcaklığını, dolayısıyla hücre çalışma sıcaklığını düşürür. Ama bu olumlu etkinin yanı sıra bu maddeler ne yazık ki, alüminanın elektrolitteki çözünme oranını da düşürür. Çağdaş hücrelerde bu sorun modern alümina besleme teknikleriyle çözülmüş ve elektrolitteki alümina içeriğinin sürekli olarak ve kolayca denetim altında tutulabilmesiyle bu kritik problem artık geçmişte kalmıştır.

Kutuplar arası mesafe, diğer bir deyişle anot tabanıyla sıvı alüminyum tabakasının üst yüzeyi arasındaki mesafe genel olarak 4–5 cm.dir. Böylece elektrolit, anottan katoda elektrik akımının geçişini sağlamak ve alüminayı çözmek gibi temel işlevlerinin yanı sıra, katotta üretilen alüminyumla anottan çıkan CO_2 gazları arasında fiziksel bir engel teşkil etmekte ve alüminyumun yeniden oksitlenmesini önleyerek her türlü verimin daha yüksek olmasını temin etmektedir. Aynı derecede önemli bir diğer işlevi de, ısı üreten direnci sayesinde hücrenin kendi kendini ısıtmasını sağlamasıdır (Yalvaç, 2003)

Elektrolit olarak kullanılan kriyolit (Na_3AlF_6) bilinen en iyi alümina çözücü olmakla birlikte hücrelerin performansını artırmak ve elektrolitin ergime sıcaklığını düşürmek için bazı katkı maddeleri de elektrolite ilave edilir. Elektrolit aynı zamanda, katot haznesindeki sıvı elementel alüminyum ile anotta oluşan CO_2 ve CO 'in arasında yer alarak bu maddeleri birbirlerinden ayırmaktadır.

Elektrolitin hücre çeperi ile yukarıdan inen anot arasında kalan boşluk ayrıca izole edilmez. Atmosfere açık olan bu yüzey alanı sıvı elektrolitin donarak oluşturduğu bir kabuk ile kendiliğinden örtülür. Kabuk üzerine alümina tozu serpilerek kabuğun içeriden erimesi ve bünyesine yavaş yavaş ama sürekli olarak alümina alması sağlanır.

Elektrolitin genel bileşimi; %86–90 kriyolit, %2–10 alümina, %2–5 AlF_3 , %3–5 CaF_2 'dür. Ergimiş elektrolit saydam, akışkan ve oldukça aşındırıcı bir sıvıdır. Yoğunluğu katı halde (20°C 'de) $2,95 \text{ gr/cm}^3$ ve sıvı halde (960°C) $2,1 \text{ gr/cm}^3$ tür. Ayrıca:

1. Elektrolit, alüminyumdan daha düşük elektrot potansiyeline sahip diğer maddeleri çok az miktarda içermelidir.
2. Alüminayı %16 oranına kadar çözebilmelidir.
3. Viskozitesi düşük olmalıdır.
4. Sıvı haldeki yoğunluğu, alüminyumun yoğunluğundan daha düşük olmalıdır.
5. Banyo direnci için gerekli enerji kullanımını düşük seviyelerde tutabilmek için, yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmalıdır.
6. Karbonla reaksiyona girmemelidir.
7. Nem çekici özelliği olmamalıdır.
8. Hücre çalışma sıcaklığında aşırı miktarda uçucu madde içermemelidir.
9. Alüminyumun üretim maliyetine etkisi fazla olmamalıdır (yaklaşık %1).

Hall – Hérault prosesinde yapılan hücre işletmeciliği iyileştirmeleri elektrolit bileşimindeki fiziksel ve kimyasal özelliklerin değiştirilmesi ile mümkün olmuştur. Bunlara, elektrolitin yoğunluğunun ve buhar basıncının düşürülmesi, ara yüzey gerilimlerinin ve elektrik iletkenliğinin artırılması örnek olarak verilebilir. Eklenen tüm katkı maddeleri elektrolitin ergime sıcaklığını düşürür fakat aynı zamanda alüminanın elektrolit içinde çözünübilirliğini de düşürmektedir. Modern alümina besleme teknikleri sayesinde elektrolit içerisindeki alümina içeriğini kontrol etmek kolaylaşmıştır. Böylece eski yıllardaki gibi kritik bir durum olmaktan çıkmıştır.

Hücrede elektrolit yüksekliği çok değişmez ve genellikle 20 cm mertebesinde olmaktadır. Anodun alt yüzü ile sıvı metal havuzunun arasındaki dikey mesafe 4 ile 5 cm arasındadır. Böylece elektrolit ana görevi olan alüminayı çözüp elektrolitik parçalama suretiyle alüminyum üretimini sağlamasına ek olarak katodik olarak üretilen alüminyum metalinin ve anodik olarak oluşan karbon dioksitin fiziksel olarak ayrılmasını da sağlar

Alümina ergimiş kriyolit içinde çözünür ve farklı alüminyum kompleks oksiflorür anyonları oluşturur. Bu iyonların yapıları tam olarak bilinmemekle birlikte, çözünen alümina konsantrasyonuna göre iki alüminyum atomu, bir veya iki oksijen atomu ve dört, altı veya

sekiz flor atomu içerdği tahmin edilmektedir. Buradaki önemli nokta, bu anyonların pozitif anot tarafından elektrostatik olarak çekilip karbon dioksit oluşumu için oksijen sağlamasıdır (Eşiz, 2002).

(4.11) denkleminin stokiometrik hesabına göre, 1 ton sıvı alüminyum üretmek için 1.89 ton alümina ve 1,22 ton CO₂ oluşturacak şekilde 0,33 ton karbon tüketilmesi gerekir. Ancak çeşitli kayıplar nedeniyle hem alümina hem de karbon tüketimi bu miktarlardan daha fazladır.

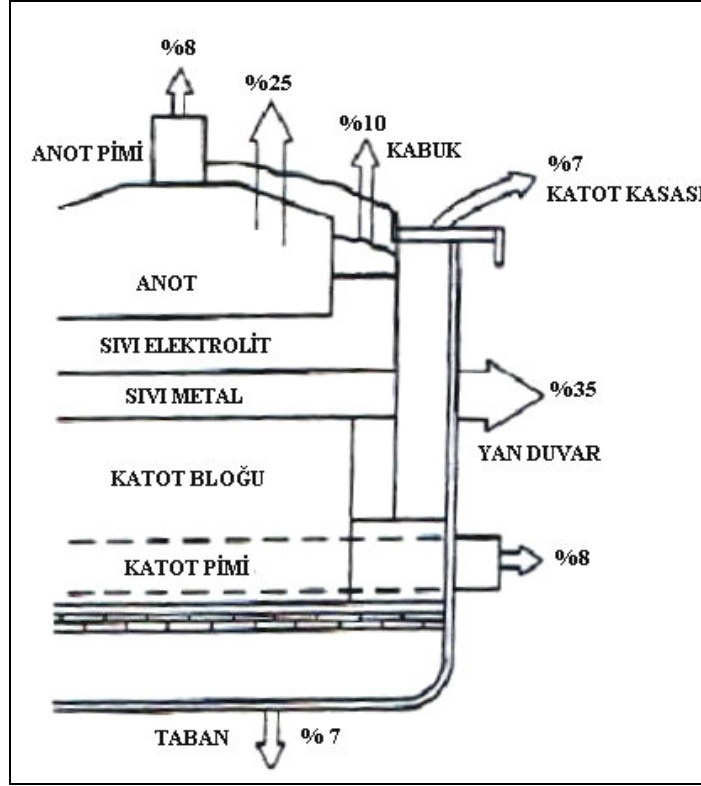
Eski tasarımlı hücrelerde geniş periyotlarda (4–8 saat) ve fazla miktarlarda yapılan alümina besleme tekniği artık, çağdaş hücrelerde yerini özel tasarlanmış otomatik nokta besleyicilere (Şekil 4.11) bırakmıştır. Alümina bu hücrelerin üstünde bulunan silolardan beslenir. Her hücrede kapasitesine göre 2–5 adet arasında bulunan hacimsel ölçekli nokta besleyiciler sayesinde neredeyse dakika başına 1–2 kg. alümina beslemek artık mümkündür. Kısa aralıklarla ve küçük miktarlarda besleme yapmak, alüminanın tamamının çok hızlı bir şekilde çözünerek elektrolite dağılmasını sağlar. Çağdaş hücrelerde alümina içeriği ağırlıkça %2–3 gibi çok dar bir aralıkta tutulur.

Yüksek alümina içeriği ile elektrolitte aşırı doymuşluk yüzünden çözünmemiş alümina bulunabilir. Çözünmeyen alümina ise metal tabakasının altına inerek çökelti oluşturur. Çökelti oluşan hücrede alümina çözünürlüğü daha da düşer.

Düşük alümina içeriği de anot efekti riskini arttırarak anodun çalışma ömrüne olumsuz etki eder. Anot efekti, düşük alümina içeriği yüzünden anodu ıslatma özelliği azalan elektrolitle anot tabanı arasında CO ile birlikte CF₄ ve C₂F₆ gibi PFC'ların oluşması ve bu gaz tabakasının elektriksel direncinin çok yüksek olması yüzünden meydana gelir.

Alüminyumun temel hammaddesi olmasının yanı sıra, alüminanın aynı zamanda hücrede ısı yalıtımı sağlamak gibi bir görevi de vardır. Elektrolit kabuğunun üzerinde bulunan alümina tabakası hücrede oluşan ısının dışarıya kaçmasını engeller. Şekil 4.16'dan da görüldüğü gibi, elektroliz hücresinin üst kısmında %40 ila %60 arası ısı kaybı olmaktadır. Hücrenin üst kısmında bulunan, karbon anotlar, anot pimleri ve elektrolitin üstünü kapatan katı kabuk enerjinin korunmasına yardımcı olan en önemli bölgelerdir. Sistemde en çok ısı kaybına sebep olan anot gazlarıdır. Anot gazları sistemi terk ederken, anodun üstünde yer alan anodu ve kabuğu da ısıtır, böylece alüminadaki nem de kısmen giderilmiş olur. Son yıllarda, hücrelerin boyutları ve amperajları arttıkça, hücrelerin yüzey/hacim oranlarında azalma meydana gelmiştir. Isı kaybı da yüzey alanına bağlı olduğundan, hücre boyutları ve amperajlar arttıkça ısı kaybının enerji tüketimine oranı azalmaktadır. Ayrıca önceden pişmiş anotlu hücrelerde

anot bloklarının üzeri alümina ile örtülerek anot karbonlarının havanın oksijeni yüzünden aşırı tükenmesi de en aza indirilmiş olur.



Şekil 4.16 Tipik bir Hall-Héroult hücresindeki ısı kayıpları (Grjotheim ve Kvande, 1993)

Alüminanın diğer bir görevi de, çağdaş elektrolizhanelerde bulunan ve "kuru gaz temizleme sistemleri" olarak adlandırılan anot gazları temizleme tesislerinde, hücrelerden çıkan flor gazlarını tutmak ve bu sayede hem çevrenin temiz kalmasını sağlamak ve hem de flor bileşiklerinin tüketimini azaltmaktır. Hücrelerden yayılan hidrojen florür gazı ve bu arada çoğunluğunu sodyum tetraflor alüminat'ın (NaAlF_4) oluşturduğu diğer flor yayınımları kuru gaz temizleme sistemlerinde alümina tozuna emdirilir. Flor bileşikleri emdirilmiş alüminaya ikincil alümina denir ve hücrelere beslenir. CO_2 gazı kuru gaz temizleme sistemlerinden doğrudan geçerek atmosfere bırakılır (Grjotheim ve Kvande, 1993).

4.8.1 Elektrolit katkıları

Birçok katkı maddesinin faydaları bilinmesine rağmen, ergimiş kriyolit (Na_3AlF_6) alümina elektrolizi için temel bileşen olmaya devam etmektedir. Çünkü kriyolit oksitler için kendine has yüksek bir çözme özelliğine sahiptir. İdeal bir katkı maddesi ergiyik içerisindeki

redüklenmiş alüminyumun çözünürlüğünü azaltmalı ve Faraday verimini arttırabilmek için ergime (likidus) sıcaklığını düşürmelidir. Alümina çözünürlüğünü arttırmalı veya en azından düşmesine sebep olmamalıdır. Daha iyi güç verimi için elektrik iletkenliğini arttırmalı; alüminyum ve ergimiş tuzların ayrışmasını sağlamak için yoğunluğu azaltmalı ve florür kaybını minimum seviyeye düşürebilmek için buhar basıncını azaltmalıdır. Alüminyum (katyon için) veya oksijen'den (anyon için) daha düşük ayrışma potansiyeline sahip iyonik bileşenleri içermemelidir ya da üretmemelidir (Davidson, 2000).

Modern alümina indirgeme hücrelerinde kriyolite ek olarak elektrolit içeriğinde:

Ağırlıkça % 6 – 13 alüminyum florür (AlF_3),

Ağırlıkça % 4 – 6 kalsiyum florür (CaF_2),

Ağırlıkça % 2 – 4 alümina (Al_2O_3) bulunabilmektedir.

Bazen ağırlıkça % 2 – 4 lityum florür (LiF) ve/veya magnezyum florür (MgF_2) ilavesi yapılmaktadır. Bu durumda AlF_3 miktarı % 6 – 7'nin altında tutulmaktadır (Grjotheim ve Kvande, 1993).

En sık kullanılan katkı maddelerinden birisi AlF_3 'tür.

AlF_3 'ün faydalı etkileri; ergime sıcaklığını, redüklenmiş alüminyumun elektrolit içerisindeki çözünürlüğünü, yüzey gerilimini ve viskoziteyi azaltmaktadır.

AlF_3 'ün zararlı etkileri; alümina çözünürlüğünü ve elektrik iletkenliğini azaltmak ve buhar basıncını arttırmaktır.

NaF 'nin AlF_3 'e olan mol oranı, “kriyolit oranı” olarak tanımlanır. Kriyolit oranı (CR), 3NaF 'ye, 1 AlF_3 olduğu zaman nötrallik durumu gerçekleşir. Elektrolitin asiditesi veya NaF 'nin AlF_3 'e oranı hücre operasyonu esnasında kontrol edilmesi gereken önemli bir faktördür.

En çok rastlanan katkı maddelerinden biri de CaF_2 'dür. Elektrolit içerisine nadiren bilinçli olarak katılır. Elektrolite beslenen alümina ile küçük bir miktar CaO empüritesi de elektrolit içerisine girerek, (4.29) nolu reaksiyon gereğince CaF_2 'ye dönüşür.



Böylece elektrolit içerisindeki CaF_2 oranı %3–8 arasında bir sabit konsantrasyon değerine ulaşır. Alümina ile birlikte elektroliz sistemine sürekli olarak yeni CaO girmesine rağmen konsantrasyon değerinin sabit kalmasının nedeni hücre içinden buharlaşarak yada tozlaşma yoluyla aynı oranda CaF_2 kaybolmasıdır.

CaF₂'nin faydalı etkileri; ergime sıcaklığını, buhar basıncını ve elektrolit içerisindeki redüklenmiş alüminyumun çözünürlüğünü düşürmektir.

CaF₂'nin zararlı etkileri; alümina çözünürlüğünü ve elektrik iletkenliğini azaltmak, yoğunluğu, viskoziteyi ve elektrolit yüzey gerilimini arttırmaktır.

Diğer bir katkı maddesi de **LiF**'dir. LiF de (4.30) nolu reaksiyon uyarınca elektrolit içerisine lityum karbonat olarak eklenir. Lityum karbonat, alüminyum florür ile reaksiyona girerek, LiF, alümina ve karbondioksit oluşturur.



LiF'ün faydalı etkileri; ergime sıcaklığını, buhar basıncını, metal çözünürlüğünü ve viskoziteyi düşürmek, elektrik iletkenliğini arttırmaktır.

LiF'ün zararlı etkileri; alümina çözünürlüğünü düşürmesi, sistemin toplam çözünürlüğünü düşürmesi ve alüminanın çözünme kinetiğini ters yönde etkilemesidir.

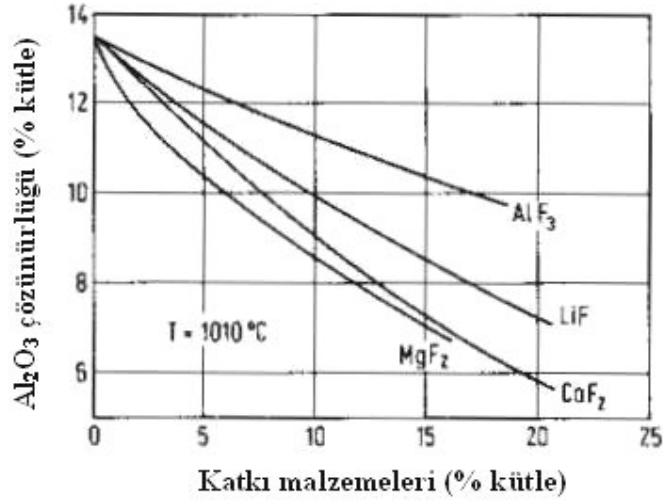
LiF, katkı maddelerinin en pahalısıdır bu nedenle faydalarının maliyeti karşısında getirdikleri dikkatlice hesaplanmalı ve değerlendirilmelidir.

MgF₂; CaF₂'ye benzer şekilde, az miktarda (%0,1–0,4) elektrolit içerisinde birikir. Bazı üreticiler bilinçli olarak elektrolit içerisine yaklaşık olarak %6 ya varan oranlarda MgF₂ ekler.

MgF₂'nin faydalı etkileri; çözültide askıda duran toz halindeki karbonun ıslanma özelliğini ortadan kaldırmak, yüzeye çıkmasını ve burada yanmasını sağlamaktır. Ergime sıcaklığını düşürmede CaF₂'den daha etkilidir. Ayrıca metal çözünürlüğünü düşürmede ve buhar basıncını azaltmada da CaF₂'den daha etkili olduğuna dair kanıtlar bulunmaktadır.

MgF₂'nin zararlı etkileri; alümina çözünürlüğünü ve elektrik iletkenliğini düşürür. Yoğunluğu, viskoziteyi ve yüzey gerilimini artırır.

Yukarda da bahsedildiği gibi, bütün katkı malzemeleri Al₂O₃ çözünürlüğünü düşürücü etki yapmaktadır (Şekil 4.17).



Şekil 4.17 Katkı malzemelerinin (%kütle) Al₂O₃ (% kütle) çözünürlüğüne etkisi (Pawlek, 1983)

NaCl'nin, yalnız başına ya da MgF₂ ile birlikte katkı maddesi olarak kullanılması konusunda da çalışmalar yapılmıştır.

NaCl'nin faydalı etkileri; elektrik iletkenliğini arttırmak, yoğunluk, viskozite, ergime sıcaklığı, metal çözünürlüğü ve yüzey gerilim miktarını azaltmaktır.

NaCl'nin zararlı etkileri; alümina çözünürlüğünü düşürmektir, buna ek olarak buhar basıncını da düşürebilir. Hücreden gelen dumanın daha fazla nem getirmesine ve buna bağlı olarak daha fazla korozyon olmasına yol açar. Anot gazı içerisinde az miktarda HCl ve belirli koşullar altında Cl₂ gazı görülmesine neden olur.

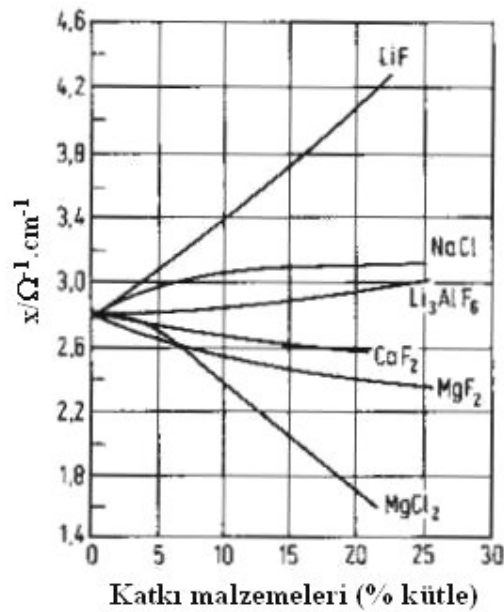
Yukarıda belirtilen problemler nedeni ile NaCl'nin uygulama alanları genişleyememiştir (Davidson, 2000; Haupin, 1991, Ratkje, 1991).

4.8.2 Elektrolit Özellikleri

Ergime Sıcaklığı; Donma olayının meydana geldiği sıcaklık yani ergime sıcaklığı elektrolitin en önemli özelliklerinden biridir. Elektrolit içerisinde hiçbir çökelti meydana gelmeyecek sıcaklığı belirler. Elektrolit, eklenen alüminanın çözünme ısını sağlamak üzere yeterli miktarda aşırı sıcaklığa ihtiyaç duyar. Tüm katkı maddeleri, kriyolit ergiyiklerinin ergime sıcaklığını düşürür. Ergime sıcaklığındaki bu düşüş genellikle avantaj olarak kabul edilir, çünkü bu şekilde hücrenin işletme sıcaklığı da düşürülebilir ve prosesin akım verimi artırılabilir. Diğer taraftan işlem sıcaklığındaki 1°C azalma, akım verimini %0,18 civarında artırır.

“Fazla ısı” yan duvarlarda ve tabanda oluşan donmuş elektrolit kabuğunun kalınlığını kontrol eder. Hücrenin grafit yan duvarları donmuş elektrolit katmanı ile erozyondan korunur. Diğer taraftan, elektrolit tabandaki metal yastığının altına kapilerite etkisi ile sürünmektedir ve eğer sıcaklık ergime sıcaklığının altına inerse donar. Elektrolit anodun alt kısmında donmamalıdır. Elektrolitin donması, katot voltajının yükselmesine ve aynı zamanda ergimiş alüminyum içinde yatay elektrik akışına (Şekil 4.7) yol açar (Verstreken, 1997).

Elektrik İletkenliği; Elektrolitin elektrik iletkenliği, hücre voltajı ve güç verimi için önemli bir faktördür. Elektrolitin elektrik iletkenliğinin karbon etkisi ile azaldığı bilinmektedir. Buradaki şaşırtıcı durum ise, elektrolitten daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip bir malzeme eklendiğinde elektrolitin iletkenliğini düşürmesidir. Şekil 4.18’de elektrolit katkılarının, elektriksel iletkenliğe etkisi görülmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi, LiF elektriksel iletkenliğe en çok olumlu etki yapan katkı malzemesidir.



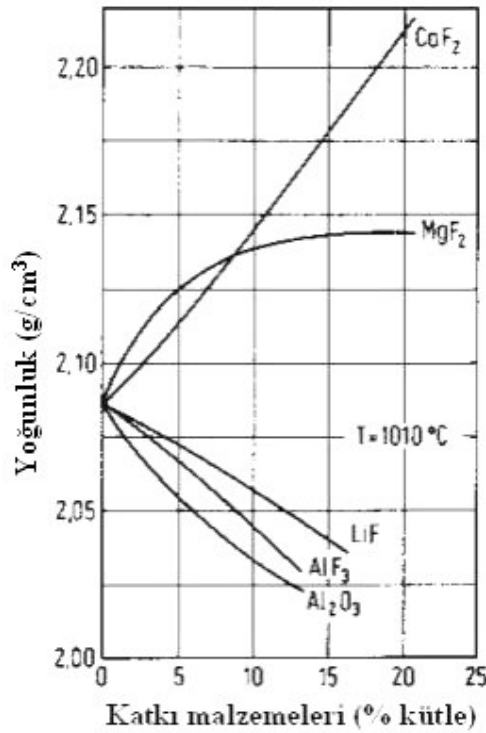
Şekil 4.18 Katkı malzemelerinin (% kütle) elektriksel iletkenliğe etkisi (Pawlek, 1983)

Elektrolit İçerisinde Alüminyum Çözünürlüğü; Redüklenmiş alüminyumun, elektrolit içerisindeki çözünürlüğü çok önemlidir. Çünkü daha sonra anot gazları ile tekrar oksitlenebilir ve bu da akım veriminin düşmesinin ana sebeplerindendir. Bir elektroliz hücresine de ergitme, sıcak tutma ve elektrokimyasal reaksiyon için toplam özgül enerji sarfiyatının teorik değeri, 6,23 kwh/kgAl’dir. Ancak sınaî uygulamada bu değer 13–17,5 kwh/kgAl olarak gerçekleşmektedir. % 100’den daha fazla bir enerji kaybı anlamına gelen bu yüksek sarfiyatın temel nedeni, olası elektrolit sıvısı içinde iyondan teşekkül eden alüminyum zerreciklerinin,

atomsal düzeyde kaçınılmaz şekilde yarı yarıya reoksidasyona uğramasıdır.

Yoğunluk; Elektrolit ve ergimiş alüminyum arasındaki yoğunluk farkı küçüktür, bu nedenle ufak farklılıklar alüminyum ile elektrolit ara yüzeyinde dikkate değer hareketlenmeler yaratabilmektedir. O halde, yoğunluk farkını arttırabilmek için, elektrolitin yoğunluğunu düşürmek gerekir. Elektrolitin yoğunluğu ise $2,1\text{g/cm}^3$ olmakla birlikte elektrolit katkılarından büyük oranda etkilenecek 2,0–2,2 arasında değişen değerler alabilir.

Şekil 4.19'dan da görüldüğü gibi, Al_2O_3 , AlF_3 ve LiF ilaveleri ile yoğunluk düşmekte, CaF_2 ve MgF_2 ilavesi ile de yoğunluk yükselmektedir.



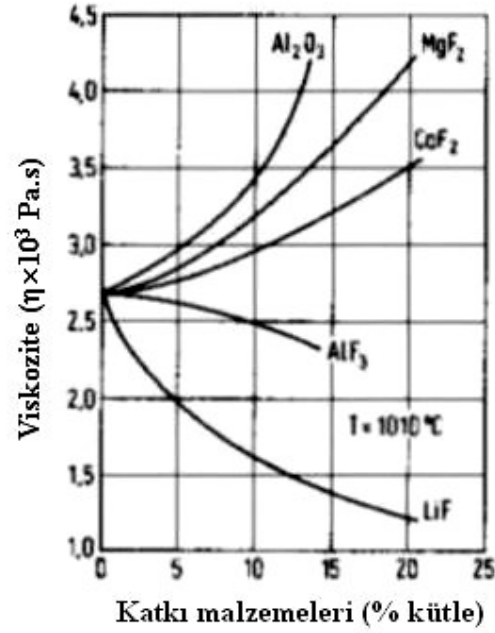
Şekil 4.19 Katkı malzemelerinin (% kütle) yoğunluğa etkisi (Pawlek, 1983)

Viskozite; Viskozite, ergiyik ve metal petler arasındaki konveksiyon, anot yüzeyinde gaz kabarcıklarının boşaltılması ve alüminanın elektrolit içerisinde çözünme oranı gibi hidrodinamik prosesleri etkiler. Ergimiş alüminyumun viskozitesi, birimi mPa.s olmak koşulu ile aşağıdaki eşitlik (4.31) yardımı ile hesaplanır (Banerjee ve Evans, 1990).

$$\eta_{\text{Al}} = 0,2567 \exp(1,572/T) \quad (4.31)$$

LiF , CaF_2 ve MgF_2 katkı malzemeleri, Al_2O_3 'ün çözünme hızını bir noktaya kadar etkilememektedir, sistem içinde çözünmüş olan Al_2O_3 'ün etkisi daha yüksektir. Al_2O_3 'ün

elektrolit banyosundaki dağılımı için ayrıca viskozite ve difüzyon hızı da bir ölçüdür. Difüzyon katsayısına etki edilmesi aynı zamanda viskoziteyi de önemli derecede etkilemiş olur. Şekil 4.20'den de görüldüğü gibi Al_2O_3 , CaF_2 ve MgF_2 ilaveleri viskoziteyi arttırırken, LiF ilavesi ile viskozite önemli derecede düşmektedir.



Şekil 4.20 Katkı malzemelerinin (% kütle) viskoziteye etkisi (Pawlek, 1983)

5. ANOT EFEKTİ

Anot efekti (AE), alüminyum elektrolizi esnasında hücre içindeki alümina miktarının kütle olarak %1–1,5 civarına düşmesi ile gerçekleşir. Normal şartlarda, hücreye yapılan besleme ile alümina konsantrasyonu sabit tutulmalıdır. Bir başka deyişle; elektroliz prosesi için tüketilen alümina miktarı ile çözünmüş alümina miktarı birbirine eşit olmalıdır. Fakat bu çok kolay sağlanabilen bir durum değildir, hücreye beslenen alümina hemen çözünmeyip bazen çamur oluşumuna sebep olur (Grjotheim ve Kvande, 1993).

Alümina açısından zengin eriyiklerde, anottan küçük gaz kabarcıkları çıkar; buna karşılık AE'nin bir önceki adımı, gittikçe büyüyen kabarcıklardır. Bu kabarcıkların yüzey gerilimi yeterince yüksek ise, yani temas açıları küçükse AE riski yoktur. Ancak gaz kabarcıkları birleşip aynı zamanda temas açısını büyütüyorlarsa “anot efekti geliyor” demektir (Vogt, 1997).

AE, hücre voltajındaki ani yükselme ile kendini gösterir. AE, elektroliz reaksiyonları sonucu oluşan ve büyüyen gaz kabarcıklarının, anodun alt yüzeyinde birikerek, anodun elektrolit tarafından ıslatılmasına mani olması sonucu meydana gelir. Anot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan kabarcıklar sonucu artan elektriksel dirence bağlı olarak, akım şiddeti sabit olduğu için, hücre voltajında ani bir artış görülür, anot ve temas halindeki elektrolit katman kısmen aşırı ısınır. Hücre içi sıcaklık, aşırı güç çekişi nedeniyle yaklaşık 200°C artar ve bu değişikliklere bağlı olarak gerek anotta gerekse katotta istenmeyen kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Anot gaz bileşimi öncelikle CO'e doğru değişim göstermekte ve AE esnasında ise %3-25 CF₄ oluşumu gözlenmektedir. Eser miktarda, (CF_x)_n formunda (n değişken, x<4), diğer florokarbon gazları da oluşmaktadır (Grjotheim ve Kvande, 1993).

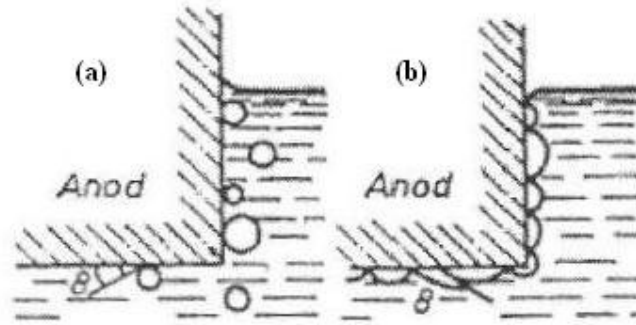
Normal olarak 4–5 V arasında olan hücre gerilimi AE sırasında 30–40 V'a kadar yükselir. Bu sırada hücrenin alüminyum üretim faaliyeti tamamen durur. Bu nedenle AE çok kısa zamanda giderilmelidir. AE'nin giderilmesi için anodun altında oluşan direnç artırıcı gazların ortamdaki uzaklaştırılması gerekir. Bu işlem için çeşitli yöntemler mevcutsa da çağdaş hücrelerde en yaygın olarak kullanılanı, anodu indirerek veya bir şekilde sıvı alüminyumunu hareketlendirerek çok kısa bir süre için hücreden enerji geçişini kesintiye uğratmak ve bu arada alümina besleyerek elektroliti normal konsantrasyonuna getirmektir. Eski tip hücrelerde anot altında biriken gazlar genel olarak ağaç sokarak veya basınçlı kuru hava uygulayarak ortamdaki uzaklaştırılır (Yalvaç, 2003).

“Anot Efektii” ilk olarak 1909’da Kay THOMPSON tarafından “anodun, ergimiş kriyolit yüzeyinde oluşan ve anodun kriyolit ile temasını kesen gaz filminin içine dalmış olması” şeklinde tanımlanmıştır.

AE alümina miktarının düşmesi dışında, elektrolitin geniş sınırlar içinde değişebilen bileşimine de bağlıdır. AE, eğer akım yoğunluğu yeteri kadar artarsa her elektrolit içinde gerçekleşebilir. Anodun zerindeki gaz katmanı, kalıcı olmadığı ve zayıf yapışma özelliğine sahip olduğu sürece AE ortaya çıkmaz (Vogt, 1997).

5.1 Anot Efectinin Oluşum Mekanizması

Anodun alt yüzeyinde (şekil 5.1), aktif çekirdeklenme bölgesinde büyüyen gaz kabarcığı elektrolitin anodu ıslatma kabiliyetini düşürür. En sonunda anodun yüzeyi gaz kabarcıklarıyla kaplanır. Kabarcık katmanının hareket hızı ne kadar düşerse, ıslanabilirlik ne kadar azalırsa ve kabarcık popülasyon yoğunluğu ne kadar artarsa, anot gaz ile o kadar kolay kaplanır (Vogt, 1997).

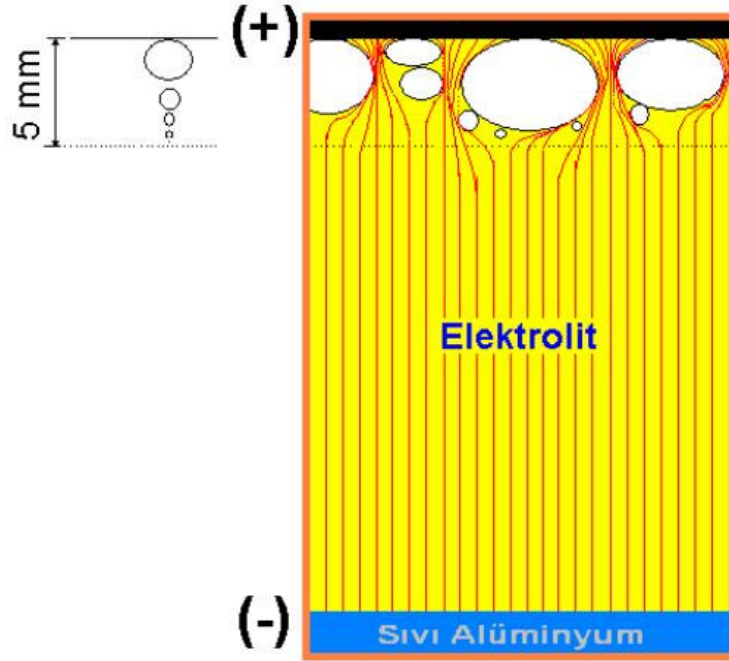


şekil 5.1 Anot efekti öncesi ve esnasında gaz kabarcıkları

(a) normal anot, (b) AE oluşan anot (Duman vd.,2003)

Endüstriyel hücrelerde sabit akım altında ani voltaj artışı olarak ortaya çıkan AE, potansiyostatik çalışma koşulları altında akım yoğunluğundaki keskin düşüş (limit akım yoğunluğu platosunun kş) olarak görülmelidir.

Anod yüzeyinin gaz tabakasıyla kaplanması arttıkça elektroliz için aktif yüzey alanı daralır (şekil 5.2). Efectif yüzey alanının azalmasıyla, kısmi akım yoğunluğu artar. Alümina eklenmediği sürece, difüzyon fazla voltajı artar, hücre kaçınılmaz bir şekilde AE’ne doğru gider.



Şekil 5.2 Anot aktif yüzey alanının daralması (Duman vd.,2003)

$0,7 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğuna sahip tipik bir endüstriyel hücrede, gaz oluşumu $0,2 \text{ cm/s}$ 'lik ($0,2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2.\text{s}$) hıza sahiptir. Yüzey gerilim kuvvetlerine bağlı olarak, içinde kabarcık barındıran anot / elektrolit ara yüzey katmanının derinliği ortalama $0,5 \text{ cm}$ 'dir.

Elektrolizin herhangi bir anında anot alt yüzeyinin % 20'si kabarcıkla kaplandığında, gazın anottaki ortalama yerleşim zamanı 2 saniyeden çok olmamalıdır. Söderberg hücrelerde bu olay, gazın yanlardan kaçmadan önce anodun alt yüzeyi boyunca yüksek hızla ($0,5 - 2 \text{ m/s}$) akıyor olması gerektiği anlamına gelir.

Gaz kabarcığının boyutu ve akışı hücre akımıyla, elektrolit ile anot arasındaki temas açısıyla (Şekil 5.3), hareket eden sıvının sürüklenme kuvvetiyle, elektrolitin yüzey gerilimiyle, anot boyutuyla ve eğimiyle kontrol edilir. Gaz hareket ettikçe, kabarcıklar birbirine değerek ve birleşerek, anodun yüzeyinde geniş alanları kaplayacak büyük ve yassı gaz kabarcıkları oluştururlar.

Alümina içeriği düştükçe anodun ıslanabilirliği azalır ve gaz kabarcıkları yayvanlaşma eğilimi gösterirler.

yükselir. Ara yüzey gaz konsantrasyonu genellikle akım yoğunluğu arttıkça artar. Bu davranış bütün elektrokimyasal prosesler için tipiktir. Her çekirdek eğer çözünmüş gazın aşırı doymuşluğu belli bir karakteristik eşiği geçerse aktif hale gelir. Bu nedenle akım yoğunluğu arttıkça aktive olan kabarcık çekirdeği sayısı da artar. Elektrot yüzeyindeki kabarcık popülasyon yoğunluğu büyür ve gerek akım geçişi, gerekse kütle transferi için gerekli olan enine kesit alanını daraltır.

AE'yi etkileyen parametreler sıcaklık ve basınç olduğu gibi ayrıca geometri ve anodun hemen altındaki kabarcık katmanının sıvı dinamiğidir.

Artan sıcaklık temas açısını da güçlü bir şekilde azaltır ve anodun ıslanabilirliğini sağlar (Vogt, 1997).

AE sırasında anottan elektrolite geçen akım, ne şekilde gelirse gelsin, ilk reaksiyon ürünün Faraday Yasası'na göre gaz olması beklenir. Kimyasal açıdan karbon anotta birçok farklı gaz oluşabilir.

Normal elektroliz sırasında anot gazında sadece CO₂ ve CO bulunur ve CO₂ ilk anot ürünü olarak oraya çıkar. CO daha çok katodik akım veriminde düşmeye neden olan reoksidasyon reaksiyonundan gelir.



Endüstriyel hücrelerde, Al₂O₃ ağırlıkça %0.5-2 civarına düşerse hücre voltajı bir anda çok yükselir. Hücre voltajında görülen bu ani artışın temel nedeni (anodu çevreleyen gaz filminin direnç artırıcı etkisinin yanı sıra) anot polarizasyonunun yükselmesidir.

Örneğin sulu çözeltilerde hidroksil anyonları içindeki oksijenin deşarj potansiyeli 1,23 V'dur. Susuz ortamda gerçekleşen alüminyum elektrolizinde ise oksiflorür kompleksleri (AlOF₂⁻) içindeki oksijenin karbona deşarj potansiyeli 1,19 V değerindedir. Yani, anot polarizasyonu 2,85 V sınırını aşmadıkça, flor iyonlarının flor gazına dönüşme şansı yoktur. Ancak, AE ortaya çıktığında, anot polarizasyonu bu değerin çok üstüne çıkar; yani anodik flor gazını oluşturacak koşullar fazlasıyla sağlanır. Flor iyonu anotta flor gazına oksitlendiğinde gaz olarak barınması zordur. Yüksek reaktivitesinden dolayı bu gaz florokarbonlara dönüşerek hızla tüketir:



(5.3) numaralı denklem, karbondiflorür moleküllerinin birbirine kolaylıkla bağlanarak $(CF_2)_n$ şeklinde zincirleme reaksiyon vereceğini ifade eder. Karbontetraflorür molekülleri de bünyelerinden flor gazı atarak benzer bir polimerleşme ortaya koyabilmektelerse de, bu reaksiyon genellikle daha yavaş gelişir. Buna karşılık, hızlı gelişen karbondiflorür polimerleşmesi kısaca PTFE olarak ifade edilen ve jele benzer bir yapıyla anot yüzeyini sarıp izole eden bir bileşik oluşturur. Kimya endüstrisinde saf olarak üretildiğinde politetrafloretilenin ticari adı “teflon”dur. Günlük yaşamdan tanınan teflon ile anodu saran yoğunlaşmış gaz örtüsünün bu akrabalığı, ileri düzeylere taşınmış AE’nde hücre potansiyelinin 60 V’a dayanmasını da açıklayabilir. Dağılması ciddi mekanik ve pnömatik müdahaleler gerektiren bu inatçı örtü nedeniyle ortaya çıkan AE’ne “Sönmeyen Anot Efekti” denir (Erkişi, 2003)

Normal elektrolizde anot gazı CO ve CO₂’den oluşurken, AE sırasında bunlarla beraber %3–25 oranında CF₄ de çıkar. Saf kriyolitte, gazın %80’ini CF₄ oluşturur. Böyle bir sisteme az da olsa oksijen iyonları girdiği zaman (örneğin Al₂O₃ ilavesi) CF₄ içeriği, belirgin bir şekilde azalır (Nordmo ve Thonstad, 1985).

5.2 Anot Efekti Sırasında Hücrede Meydana Gelen Değişiklikler

AE sırasında oluşan filmin kalınlığı voltaj, zaman ve konuma göre değişiklik gösterir. Gaz kabarcıkları AE süresince anoda yapışmaya çalışır. Elektrolitin izotermal buhar basıncı, AlF₃ miktarı arttıkça yükselir. CF₄ oluşumu yüksek voltajda önlenemez ve elektrolizi desteklemek için alümina beslemenin anlamı kalmaz, bu nedenle akım yoğunluğu alümina konsantrasyonuna bağlı olmaz.

Hücre voltajı normalde 4 V iken, 1 saniye gibi kısa bir sürede 25 V’a, 2 dakika içinde 40 V’a çıkar. Bu olaya hücre içinde şiddetli bir türbülans eşlik ederken anot yüzeyinde voltaj salınımları nedeniyle salınımlı ark (ark üfleme) meydana gelir. AE sırasında hücreden gelen cıvırtı ve ıslık seslerinin kaynağı budur.

Yaklaşık olarak 47 V sınırı anotta kıvılcımların çıkmaya başladığı alt voltaj değeridir. Buna rağmen hemen bu sınırdan veya daha düşük voltajlarda anodun parladığı ve bölgesel olarak yer yer kıvılcım fışkırdığı görülür. Bunun nedeni, anot yüzeyindeki pürüzlerdir. Gaz filmi tarafından örtülemeyen bu bölgesel çıkıntı uçları elektriksel alan çizgilerinin düğümlendiği noktalardır (Şekil 5.2) ve çok yüksek akım yoğunluğuna sahip olup tek tek ve anot düzleminden çok daha hızlı tükenirler (Nordmo ve Thonstad, 1984).

Normal elektrolizde gaz kompozisyonu % 90 – 95 CO₂, % 5 – 10 CO’tir. AE’den hemen önce

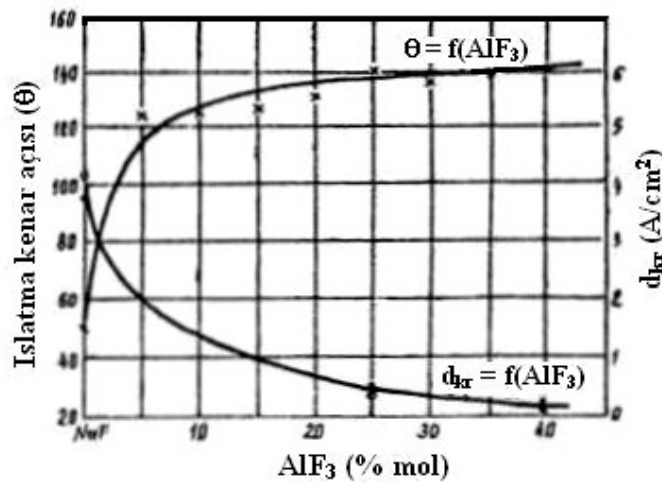
% 71 CO₂, % 29 CO'tir. AE sırasında % 20 CO₂, %65 CO'tir. CF₄ gazı AE'nin başlangıcında çıkar ve tüm gazın % 10 -20'sini oluşturarak maksimuma ulaşır. AE bitene kadar (daha fazla CF₄ çıkamadığı için) % 16'da sabitlenir. C₂F₆, AE'nin başlangıcında ortaya çıkar ve daha fazla C₂F₆ çıkmadığı için 1 dakika sonunda % 1 – 2'lik maksimum seviyeye ulaşır. C₂F₆ çıkışı, CF₄'ten farklı olarak AE süresinden bağımsızdır (Erkişi, 2003).

AE esnasında, hücre voltajının yükselmesi ve sıcaklık artışı ile beraber yan duvarlarda oluşturulmuş elektrolit kabuğunda erime meydana gelir. Bu erime anot katot yüzeylerinin eşitliğini (elektrotların birbirlerine aynı büyüklükteki yüzey alanlarıyla bakışını) engeller. Böylece anodun düşey yüzeyleri, katot haznenin yan duvarlarıyla elektriksel alan çizgileri oluşturarak kesitten blok halinde kopacak şekilde enine aşınma gösterir (Zhuxian ve Mingjie, 1987)

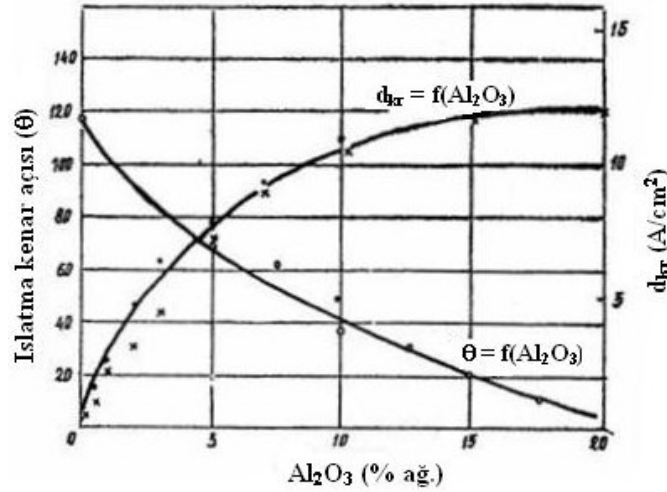
5.3 Anot Efektinin Önlenmesi ve Söndürülmesi

İyi durumdaki hücrelerde AE %0,5–1 Al₂O₃ gibi düşük değerlerde oluşurken, problemlı hücrelerde bu değer %2'nin üzerindedir. Kachanovskaya, AE'nin bu denli farklı Al₂O₃ oranlarında oluşabilmesini, anot-elektrolit ara yüzeyindeki Al₂O₃ konsantrasyonu ile elektrolit matrisi içindeki Al₂O₃ konsantrasyonları arasında ciddi gradyentler oluşmasına ve gazın anot yüzeyini farklı yapısal özelliklerle (tanecik iç basıncı, ıslatma açısı, viskozite) kaplamasına bağlamaktadır (Kachanovskaya vd., 1973)

Kritik akım yoğunluğu ve ıslatma kenar açısının 1000°C'de NaF-AlF₃ sisteminde AlF₃ içeriği Şekil 5.5'de, Na₃AlF₆-Al₂O₃ sisteminde Al₂O₃ içeriği ile değişimi ise Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.5 Kritik akım yoğunluğu ve ıslatma kenar açısının 1000°C'de NaF-AlF₃ sisteminde AlF₃ içeriği ile değişimi (Beljajev vd., 1975)



Şekil 5.6 Kritik akım yoğunluğu ve ıslatma kenar açısının 1000°C'de Na₃AlF₆-Al₂O₃ sisteminde Al₂O₃ içeriği ile değişimi (Beljajev vd., 1975)

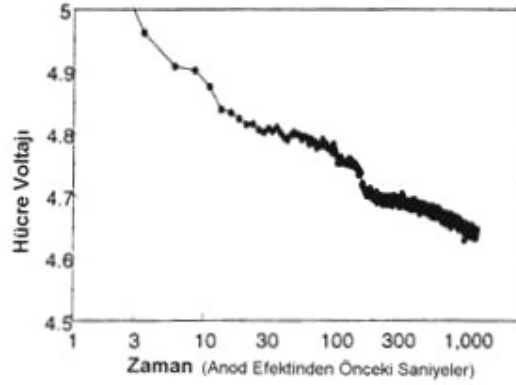
AE'ni kontrol edebilmek için, çözülmüş alüminayı kontrol edebilen bazı cihazlar geliştirilmektedir ve yakında AE'nin oluşumu tümüyle engellenebilecektir. Daha da iyi bir kontrol ise alümina çözülme hızını ve çözülmüş alümina seviyesini denetlemek ile olur. Günümüzde bunu mümkün kılan cihazlar bulunmaktadır.

AE alümina seviyesi kontrol edilerek tolere edilebilir. Alttan besleme AE ihtimalini azaltırken, AE'nin hemen ardından, yukarıdan besleme daha fazla çökelti (elektrolitle karışmamış, çözülmemiş alümina; alüminyum ve karbon katot arasında gezen aşındırıcı topaklar) oluşmasına neden olur (Haverkamp, 1999).

AE'ni başlamadan tespit etmek için, Söderberg anotlarının kabuğuna veya anot kasasına ultrasonik titreşim ve/veya vibrasyon sensörleri yerleştirilir. Bu sensörler, gaz kabarcığı çıkarma gibi değişiklikleri ve AE'nin yaklaştığını belirleyebilirler. Çelik endüstrisinde bu amaçla geniş uygulama alanı bulmuş olan bu sensörler, Söderberg hücrelerdeki AE'nin sıklığını düşürme konusunda çok yardımcı olabilirler.

Potansiyel artışının süresi ve büyüklüğü, AE'nin meydana geldiği sıradaki alümina içeriğine bağlıdır. AE'nin sabit bir alümina içeriğinde meydana gelmemesi, hücre voltajının AE tahmininde kullanılmasını zorlaştırmıştır. Thonstad ve arkadaşları AE'den 15 dakika önce anotların yüzeyindeki akım dağılımının normal olduğunu, ancak AE'ne 100 saniye kala durumun öyle olmadığını gözlemlemişlerdir. Gerek alümina içeriğinin değişkenliği, gerekse alümina içeriğine bağlı olmayan voltaj salınımları (Şekil 5.7), zaten güç olan AE tahminlerini daha da zorlaştırır. Bu zorluklara rağmen alüminyum endüstrisi, önceden pişmiş anotlu

hücrelerde, mükemmel alümina kontrol stratejileri geliştirmiştir. Bu stratejiler, hücre direncinin yaklaşık %3-4 alümina içeriğinde bir minimumdan geçmesi gerçeğine ve alümina oranının azalmasıyla voltajın sürekli bir artış göstermesi olgusuna dayanmaktadır (Thonstad vd., 2000).



Şekil 5.7 AE öncesi endüstriyel hücrede gerçekleşen voltaj düşüşü (Haverkamp, 1999)

AE söndürmenin birkaç farklı yolu vardır. Çoğu modern hücrelerin otomatik AE söndürme sistemleri mevcuttur. Genel teknik anot seviyesini kısa bir süre için düşürmektir. Anot pimlerinin belli periyotlarla indirilip kaldırılması ile ya da anot tablasına eğim verilmesiyle AE otomatik olarak söndürülür.

AE söndürmenin iki temel koşulu; anodun altındaki gazları uzaklaştırmak, elektrolit içindeki çözünmüş alümina konsantrasyonunu artırmak için alümina beslemesi yapmaktır (Grjotheim ve Kvande, 1993).

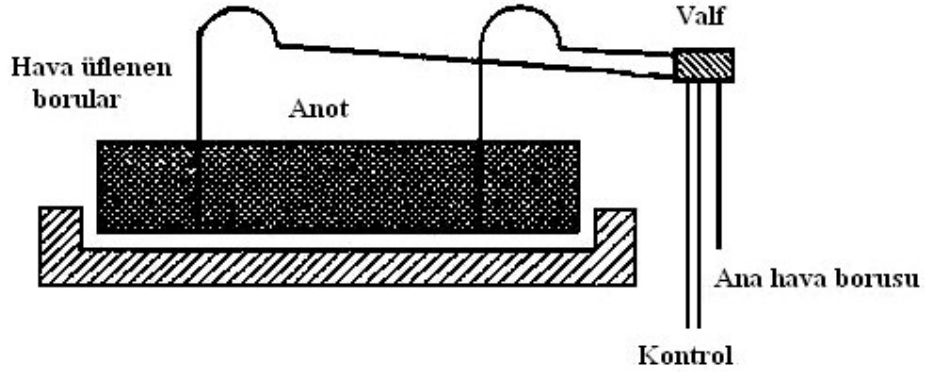
AE alümina kabuğunun, “lom” olarak adlandırılan çelik bir çubuk yardımıyla kırılarak hücreye bir miktar alümina beslenmesi ve ardından hücre içine ince-uzun bir biçimde kesilmiş odun (genellikle kavak odunu) sokularak veya ince-uzun bir çelik boru yardımıyla hücre içine basınçlı kuru hava verilerek söndürülür. Ağaçtan çıkan gazlar veya basınçlı hava, anot altında biriken direnç oluşturan gazları sürükleyerek ortamdan uzaklaştırır ve alümina içeriği ayarlanmış hücrenin çalışma gerilimi normale döner (Yalvaç, 2001)

Aynı hücre içinde kısa devre yapma veya hücreyi dışarıdan şöntleyerek devre dışı bırakma gibi uygulamalarda AE’ nin söndürülmesinde etkili yöntemlerdir. AE’nin gerçekleşme sıklığı, hücre dizaynı, hücre kontrolü ve alümina besleme pratiğine bağlı olarak değişir (Thonstad vd., 2000).

Otomatik AE söndürme sistemlerinin avantajı düşük flor gazı emisyonu, daha kolay ve

güvenli çalışma ortamı ve daha az insan gücü gerektirmesidir. Modern alümina redüksiyon hücrelerinin daha iyi kontrol edilmesi AE'nin süresini ve sıklığını azaltmıştır.

Şekil 5.8'de Söderberg hücrelere, şöntleme ve kısa devre dışında uygulanan farklı bir yöntem görülmektedir. Bu yöntemde anoda dikine yerleştirilmiş borular sayesinde anodun alt yüzeyine otomatik olarak hava üflenmektedir (Grjotheim ve Kvande, 1993).



Şekil 5.8 Söderberg hücrelerde anodan hava üfleyerek, otomatik AE söndürme sistemi (Grjotheim ve Kvande, 1993).

AE'nin gerek sıklığının gerekse söndürülme süresinin kısaltılması çalışmaları özellikle 90'lı yılların sonuna doğru büyük yoğunluk kazanmıştır. Manüel söndürme dakikalarca sürerken, otomatik kontrollü sistemlerde bu işlemin süresi 40 – 80 saniyeye indirilebilmiştir. AE tedavisinde sıçrama niteliğindeki bu gelişmeler, aslında çevre kontrol yönetmeliklerinin sıkılaştırılması sayesinde sağlanmaktadır. Çünkü anılan yıllara kadar, AE'nin yol açtığı fazladan enerji sarfiyatına katlanılmış; ancak, AE sırasında oluşan PFC emisyonları uzun süre göz ardı edilmiştir.

Çevre yönetmeliklerinin baskısı ile çok çeşitli sistemler, pilot çapta denenerek endüstriye önerilmiştir.

Söderberg hücrelerinde hem alümina oranını kontrol etmek, hem de AE sıklığını düşürmek için Hydro Aluminum ve Elkem Söderberg hücrelerinde uzun kenarlardan nokta besleme sistemini başarıyla endüstriyel ölçekte uygulamışlardır.

Utigard, Söderberg hücrede kontrollü ve devamlı alümina beslemeyi sağlamak için alümina tozunu lanslar (meme) yardımıyla doğrudan anot reaksiyon bölgesine üfleme esasına dayalı bir proses geliştirmiştir. Ancak bu yöntem henüz endüstriyel yaygınlık kazanmamıştır.

COF₂, CF₄ ve C₂F₆ gazları su buharının bulunduğu ortamda kararlı olmadıklarından, AE sırasında anot tabanına su buharınca zengin hava üfleme yoluyla bu gazlar henüz hücreyi terk etmeden, onları HF ve CO₂'ye dönüştürmek mümkündür. Su buharı, anot yüzeyindeki herhangi CF_x gazıyla reaksiyona girerek, AE'ni hızlı bir şekilde söndürebilir.



Anodun alt yüzeyine hava ile verilen su buharı anot yüzeyini çok hızlı kaplayarak her tür CF_x ile reaksiyona girip AE'ni süratle söndürür. Hücreyi terk etmiş CF_x gazları ise ayrı bir reaktör içinde, örneğin metan gazının yanmasından oluşacak CO₂ + H₂O buharı karışımı kullanılarak ve metan gazının yanma ısısı ile 700°C'ye ısıtılmış Al₂O₃ katalizörü yardımıyla HF (dolayısıyla AlF₃) ve CO₂'e dönüştürülebilir (Thonstad vd., 2000).

5.4 Anot Efektinin Olumlu Sonuçları

Her ne kadar AE istenmese de, bazı yararları da vardır (Grjotheim vd., 1995).

Elektrolitteki alümina miktarını kontrol etmek zordur. AE elektrolitteki alümina konsantrasyonunu periyodik olarak düzenlemenin en basit yoludur.

Seyrek olarak oluşan AE'nin, faydalı olduğuna dair iki tez vardır. Birinci teze göre; devamlı yukardan besleme yapılamaz. Fakat bu tez daha iyi alümina besleme stratejileri nedeniyle pek geçerli değildir. İkinci teze göre ise, AE banyoda ve metalde oluşan aşırı türbülans nedeniyle temizleme etkisine sahiptir ve böylece karbon tozu interpolar boşluktan uzaklaşır. Bu durum özellikle Söderberg hücreler için geçerlidir. Birçok eski hücre hala günde 1-3 AE ile çalıştırılmaktadır. Bu nedenle, alüminyum elektroliz hücrelerinde AE hala hem deneysel hem de teorik çalışmalara konu olmaya devam etmektedir (Grjotheim ve Kvande, 1993).

Karbon tozunu, yanabileceği elektrolit yüzeyine çıkaran aşırı türbülans, temizlenmeyi sağlar. Ayrıca aşırı ısı ve türbülans, anoddaki çıkıntıların da yanmasını sağlayabilir. Termal hareket altında anot yüzeyi daha homojen hale gelir ve hücre normal elektrolize döndüğünde daha kararlı bir şekilde çalışır (Haverkamp, 1999).

Geleneksel olarak kenardan beslenen uç uca hücrelerde her vardiyada bir anot efektinin olması istenir. Bunun ana nedeni, hücrenin akım yoğunluğunu çok fazla etkileyen çamur oluşumunu engellemektir.

AE'nin yararlı sonuçları olduğuna ilişkin bu tezler, aslında teknolojinin henüz yeterince gelişmemiş olduğu dönem için geçerlidir. AE ancak gelişmemiş ve analitik yöntemlerden mahrum teknolojilerde bir rehber olabilir ve bu rehberlik çok yüksek bir maliyet gerektirir.

Günümüzde AE'i "kontrol dışı" bir durum olarak değerlendirilmektedir (Syrdal, 2002).

Banyodaki alümina oranının analitik olarak denetlenebildiği günümüzde, alümina beslemek için AE'ni beklemek anlamsızdır. AE'nin manüel söndürülme yöntemleri yakından incelendiğinde, örneğin anot yüzeyinin gelberi ve çatlaklarla kazınması ya da basınçlı havaya maruz bırakılması gibi önlemlerin gerçekte hücre çalışma koşullarına ağır müdahale anlamına gelmektedir ve karbon tozlaşmasının başlıca nedeni budur. Yani AE söndürülürken, hücrede yaratılan zarar ancak bir sonraki AE ile ortadan kaldırılabilmektedir. Elektrolit içinde bulundukları sürece (iletken olduklarından) bipolar elektrot gibi çalışan karbon tozlarının yüzeyde hava oksijeni ile yanabilmeleri için hücreyi atmosfere karşı izole eden elektrolit kabuğunun erimesi gerektiğini ve bu erimeyi sağlayacak koşulun hücre sıcaklığında 1000°C'nin üzerine çıkmak anlamına geldiğini göz ardı etmemek gerekir. Bunun yanı sıra, AE oluşumuna yol açan oksijen fakirleşmesinin çamur oluşumundan kaynaklanmış olması ihtimali varken, AE söndürmek için hücreye ısrarla ve çok miktarda Al_2O_3 yüklenmesi yeni AE'lerini teşvik etme anlamına gelir. Şiddetli termal hareketin anot yüzeyindeki pürüzleri düzelttiği bir gerçek olmakla birlikte, bu pürüzlerin daha çok AE'ni söndürme amacıyla anoda yapılan mekanik girişimlerden kaynaklandığı unutulmamalıdır.

5.5 Anot Etkinin Olumsuz Sonuçları

Olumsuz etkiler uzun süre enerji, iş gücü ve hammadde sarfiyatı çerçevesinde irdelenmiş olmakla birlikte, son zamanlarda çevre yasalarının getirdiği tazminat yükü neredeyse enerji kaybı maliyetini aşar duruma geldiğinden özellikle AE sırasında oluşan sera gazları emisyonu, araştırmaların ve önlem yatırımlarının odak noktası olmuştur.

AE sırasında aşırı güç çekişine bağlı aşırı ısınma nedeniyle hücre sıcaklığının artması, gerek enerji bedeli olarak, gerekse iş gücü ile hammadde sarfiyatı açısından ilave maliyet getirir. Yine AE nedeniyle ortaya çıkan çevresel tahribat da paraya çevrilerek ilgili işletmenin masraf hanesine yazılır (Erkişi, 2003).

5.6 Anot Efektinin Enerji Maliyeti

Aşırı güç çekişine bağlı olarak ortaya çıkan fazladan enerji sarfiyatı pratik açıdan en kolay hesaplanabilen maliyettir.

Günde hücre başına 2 – 4 AE yaşanan ve AE'nin 3,5 dakikada söndürüldüğü bir elektroliz işletmesinde (Söderberg anotlarla çalışan böyle bir işletmeye örnek olarak Seydişehir ETİ Alüminyum Tesislerini ele alırsak) hücre voltajları AE süresi boyunca 30 V değerinde kalıyorsa, o hücrenin fazladan enerji çekişi;

$$(AE/gün) \times (AE \text{ süresi}) \times (\text{Hücre Voltajı}) \times (\text{Akım}) =$$

$$3 \times (3,5/60 \text{ saat}) \times (30 \text{ V}) \times (100.000 \text{ A}) = 525.000 \text{ Wh} = 525 \text{ kWh bulunur.} \quad (5.7)$$

Böyle bir hücre günde 680 kg Al ürettiğine göre 1 ton Al başına harcanan fazladan enerji ;

$$525 \text{ kWh} / 0.68 \text{ t} = 772 \text{ kWh olacaktır.} \quad (5.8)$$

Bu işletme yılda 60.000 ton Al ürettiğine göre

$$772 \times 60.000 = 46.320.000 \text{ kWh değerine ulaşılır.} \quad (5.9)$$

1 kWh elektriğin 4,4 cent olduğu kabul edilirse, fazladan ödenmesi gereken yıllık maliyet;

$$46.320.000 \text{ kWh} \times (4,4/100) = 2.038.080 \text{ USD tutar.}$$

Literatür verilerine göre AE'nin her 1 dakika süresi enerji sarfiyatını % 1 – 1,6 arasında arttırmaktadır.

AE sırasında 1 dakikada;

$$525 \text{ kWh} / 3.5 \text{ dak} = 150 \text{ kWh / dak} \quad (5.10)$$

fazladan enerji tüketiliyorsa, Seydişehir'de kg alüminyum başına doğru akım yönünden tüketilen enerji miktarı;

$$680 \text{ kg} \times 15,8 \text{ kWh / kg} = 10.744 \text{ kWh} \quad (5.11)$$

Ton başına tüketim

$$10.744 \text{ kWh} / 0,68 \text{ t} = 15.800 \text{ kWh/ t 'dur.} \quad (5.12)$$

Fazladan enerji tüketiminin toplam tüketime oranı;

$$150 / 15.800 = 0,009 = \%0,9 \quad (5.13)$$

Seydişehir Alüminyum Tesisleri için hesaplanan fazladan enerji gideri AE'nin 1 dakikası için % 0,9 olup iyimser bir değerdir (Duman vd., 2003).

2007 başı itibariyle, Türkiye'de, işletmede olan bütün Hidroelektrik Santrallerin (HES), toplam ortalama yıllık enerji üretimi 37.049 Gwh'dir. Dolayısıyla 5.9 eşitliğinde hesaplanan, hücreden fazladan çekilen enerji (46,32 Gwh), toplam hidroelektrik enerji üretimimizin; $46,32 / 37.049 = 0,00125$ 'ini teşkil etmekte olup, çok büyük bir kayıptır.

Kaybolan enerji; Tercan HES'in ortalama yıllık üretiminin % 91'ine, Demirköprü HES'in yıllık üretiminin % 24'üne, Kıralkızı HES'in yıllık enerji üretiminin %32'sine ve Oymapınar HES'in yıllık enerji üretiminin %3'üne karşı gelmektedir (DSİ, 2007).

5.7 Anot Efektinin Çevresel Etkisi ve Maliyeti

AE süresince perflorakarbon gazları yayılır. 1 kg CF₄ yüzyıllık dönem içinde 1 kg CO₂ gazından 6900 kat daha fazla kızılötesi enerji tutar. CF₄'ün atmosferde kalma süresi (US EPA – Amerikan Çevre Koruma Ajansı verilerine göre) 50.000 yıldır (www.epa.gov; Kvande ve Haupin, 2000).

Benzer şekilde C₂F₆ gazının da küresel ısınma potansiyeli CO₂ gazının 9200 katıdır. Yüksek anodik potansiyel etkisi altında anot yüzeyinde oluşan PFC gazlarının tümü CO₂'den çok daha tehlikeli sera gazlarıdır. PFC gazlarının atmosferde barınma ömürleri 10⁴ – 10⁶ yıl arasında değişir (Nordmo ve Thonstad, 1984).

Her yıl dünya birincil alüminyum sektörünün yaklaşık 20 milyon ton alüminyum üretirken, atmosfere gönderdiği CF₄ miktarı 30.000 ton ve C₂F₆ miktarı 3000 ton civarındadır. Sanayileşmiş ülkelerde, CO₂ emisyonunun tonu başına ödenen çevre tazminatı 7 – 40 \$'dır. CF₄ (30 000 x 6900) ve C₂F₆ (3 000 x 9200) miktarları CO₂ olarak hesaplandığında 234,6.10⁶ton emisyon bulunur. Bunun dünya alüminyum sektörüne yıllık faturası (15 \$/ton CO₂ baz alındığında) 3,5 milyar \$ tutmaktadır ki, AE'nin azaltılması ve hatta tümüyle ortadan kaldırılması çabaları bu yoğun ceza baskısı nedeniyle giderek artmaktadır (Duman vd., 2003).

6. ALÜMİNYUM ELEKTROLİZİNDE YENİ TEKNOLOJİLER

Diğer birçok endüstri alanında olduğu gibi alüminyum üretiminde de bilim ve teknoloji konularında ortaya çıkan yenilik ve buluşlar zaman yitirilmeden elektroliz teknolojisine uyarlanmıştır. Motorlu ve elektrikli araç ve makinelerle hammadde üretim teknolojilerindeki gelişmeler çalışma kolaylığı yaratmış, hücrelerdeki manyeto hidrodinamik (MHD) etkileşimlerin çözümlenmesi sonucunda hücre sistemleri için geliştirilen bara tasarımlarının uygulamaya konulmasıyla daha yüksek akım şiddetiyle çalışan hücreleri devreye almak mümkün olmuştur. Bunların sonucunda verimler artarak genel maliyetler giderek azalmıştır.

Bir karşılaştırma yapacak olursak özgül enerji tüketimi 4 kat azalmış ve ton alüminyum başına özgül enerji tüketiminin 13.000 kWh mertebesine kadar inmesi mümkün olmuştur. Kriyolit tüketimi çağdaş hücrelerde sıfır noktasına gelmiş ve %92–96 arası akım verimleri de artık normal kabul edilmeye başlamıştır. Bu noktaya gelinmesinde üretim maliyetlerinin düşürülmesi için yapılan çalışmaların etkisi çok büyüktür. Ancak alüminyum üretim teknolojisinin çalışma ortamı ve çevrede yarattığı olumsuz etkilerin giderilmesi için oluşturulan kamuoyu baskısını da göz ardı etmemek gerekir. Bu baskı, üreticilerin hücre tipi seçiminde ve atık maddelerin geriye kazanılması için ağır maliyetli yatırımları yapmasında, dolayısıyla bu konularda AR-GE çalışmalarına hatırı sayılır büyüklükte kaynaklar ayırmasında zorlayıcı bir unsur olmuştur (Duman ve Yalvaç, 2003).

Elli yıl öncesinde 10 kA akım şiddeti ve 50 kWh/kgAl özgül enerji tüketimi ile çalışan hücrelerin, bugünkü 500 kA, 13,5 kWh/kgAl tüketen hücrelerine dönüşmesini sağlamak için; daha önceki bölümlerde de bahsedilen, sürekli besleme, merkezden nokta besleme, AE tahmin ve ihbar sistemleri gibi önlemler alınmıştır. Ayrıca sürekli pişmiş anotlar, inert anotlar, TiB₂ kaplı anotlar, önceden pişmiş dikey (vertical) anotlar, drenajlı katotlar vb. yenilikler yapılmıştır.

Çabalar; enerji sarfiyatını ve çevresel emisyonları düşürmeye yöneliktir. Bu amaçla; hücre besleme teknikleri değiştirilmekte, giderek daha büyük hücreler kurulmakta, AE'nden tümüyle kurtulmanın yolları aranmakta, elektrolit bileşimleri üzerinde oynanmakta, yeni tip elektrot malzemeleri ve tasarımlar geliştirilmektedir (Ertürk ve Duman, 2003).

Kimyasal ve elektrokimyasal proseslerin olduğu hücre içindeki elektrolit üzerine de birçok değişiklik yapılmıştır. En önemli hedef; elektrolitin ergime sıcaklığını yani hücre çalışma sıcaklığını düşürmektir. Pratikte bunu sağlamak için elektrolite AlF₃ ilavesi yapılmaktadır. Sıcaklığı düşürmenin başka bir yolu da LiF ve/veya MgF₂ ilavesidir. Farklı katkı

malzemelerinin ilavesi ile elektrolit bileşiminde iyileştirme ve kimyasal, fiziksel özelliklerde de değişiklik yapılmıştır.

Elektrolite ilave edilen alüminanın kalitesi çok büyük önem taşımaktadır. Elektroliz hücreleri için en uygun alüminanın nasıl olması gerektiği, hala tartışılan bir konudur. En önemli parametrelerden biri B.E.T yüzey alanıdır. Kenardan beslenen hücrelerde B.E.T. yüzey alanının 35–50 m²/g, merkezden beslenen hücrelerde ise 65–70 m²/g en uygun değerlerdir (Grjotheim ve Kvande, 1993).

100 yılı aşkın bir süredir alüminyum elektrolizinde kazanılan deneyim, hücrelerin sağlıklı bir rejimde çalışabilmesi için elektrolit bünyesinde çökelti oluşumuna izin verilmemesi gerektiğini göstermiştir. 4–6 saatlik aralıklarla yan kabuk kırarak büyük miktarda Al₂O₃ beslemek yerine çok daha kısa aralıklarla, hatta sürekli olarak nokta beslemesi yapmanın hücre dengesini olağanüstü ölçüde arttırdığı saptanmıştır. Merkezden nokta beslemeli sisteme izin veren önceden pişmiş anotların yaş pasta elektrotlara karşı en önemli üstünlüğü de bu konuda ortaya çıkmaktadır (Ertürk ve Duman, 2003).

Söderberg hücreler günde birden çok (2–4 defa) AE eğilimi gösterir. Nokta besleme ile bu değer 0,4–0,5’e düşürülebilir. Nokta beslemeli önceden pişmiş anotlu hücrelerde AE sıklığı günde 0,05’den daha az olacak şekilde (20–33 günde 1 AE’ne) düşürülebilir (Vanvoren vd., 2001)

Elektroliz tekniğinde 1940 yılından bu yana sürekli olarak daha büyük hücreler ve daha yüksek amperajlar kullanmaya doğru eğilim artmaktadır.

50 kA’lık hücre tipinden 500 kA’lık “süper potalar”a gelindiğinde, önceden pişmiş anotlu hücrede toplam anot alanı 5m²’den 38m² ye çıkmıştır. Büyük katot hazneli hücrelerin en önemli avantajı daha az sayıda ölçme komut regülasyon sistemiyle daha büyük kapasitelere hakim olmaktır (Tabereaux, 2000).

Alüminyum üretimindeki yüksek enerji sarfiyatına ve yüksek miktardaki sera gazları (CF₄, C₂F₆, CO₂) emisyonuna toptan bir çare olmak üzere elektroliz tekniğinde atılan son adımlar hem anot ve katot malzemesini hem de hücre dizaynını (bunlara bağlı olarak da elektrolit bileşimini) radikal biçimde değiştirme yönündedir.

6.1 Yeni Elektrot Malzemeleri

Alüminyum elektrolizinde sürekli tüketilen karbon anotlardan ve bunların yol açtığı sera gazlarından kurtulmak için arayışlar giderek yoğunluk kazanmaktadır. Alüminanın redüksiyonunda sıvı alüminyum ve oksijen ayrıştırıldığı için, bu oksijeni anot gazı olarak görmek elektroliz tekniğinin başlangıcından bu yana (Charles Martin Hall tarafından da) hep hayal edilmiştir.

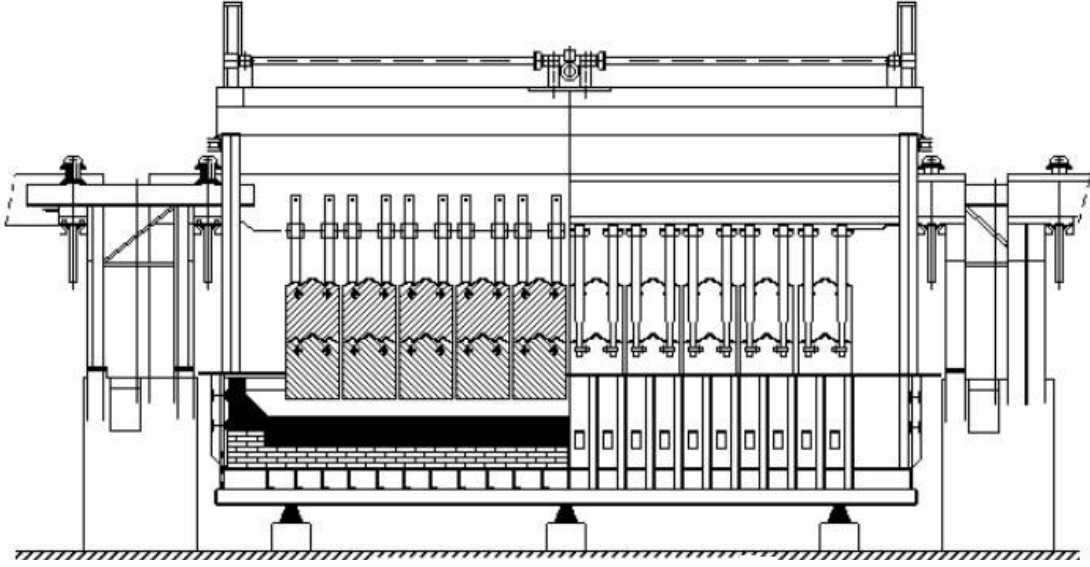
6.1.1 Sürekli Pişmiş Anotlar

Sürekli pişmiş anotlu sistemler (CPA-Continuous Prebaked Anode) olarak tanımlanan Erftwerk hücre teknolojisi, 1950'li yıllarda VAW tarafından geliştirilen bir teknolojidir. Proses kontrol ve çalışma tekniklerindeki sürekli gelişmelerin bir sonucu olarak bugün Erftwerk hücreleri, teknik ve ekonomik rekabette iddialı bir konuma gelmiştir.

Yaygın olarak kullanılmakta olan klasik pişmiş anotlu hücrelerin tersine, Erftwerk hücrelerinde anot değiştirme olayı yoktur. Ayrıca pahalı bir yatırım olan anot pimleme ünitesine (Rodding Shop) ihtiyaç duyulmamaktadır. Bundan başka, anotlar tamamen tüketildiği için kullanılmış anot artığının yeniden değerlendirilmesi, elektrolit artıklarının temizlenmesi ve geriye kazanılması zorunluluğu ortadan kalkmıştır.

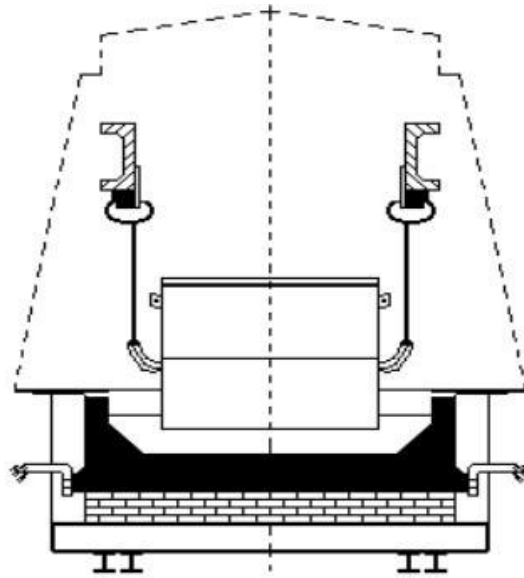
Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de 10 anot bloklu bir Erftwerk hücresinin boyuna ve enine kesitleri ile anot yerleştirme düzeni görülmektedir.

Her bir anot 2250x900x750 mm boyutlarında ve yaklaşık 2.500 kg ağırlığındadır. Anotların alt ve üst yüzeyleri düz olmayıp, üst kısımlarda çıkıntı ve alt kısımlarda girinti bulunmaktadır. Yeni yerleştirilecek olan anodun alt kısmına yapıştırma pastası sürülür. Kok ve zift içeren yapıştırma pastası anot blokları arasında güçlü bir mekanik bağlantı sağlar. Bu pasta hücrenin sıcak ortamında koklaşır. Yapıştırma bölgesindeki bağlantının mukavemeti ve güvenilirliğinin çok büyük bir önemi vardır. Bu nedenle yapıştırma pastasının her kullanılışında tane boyut dağılımı, zift içeriği ve akışkanlığı titizlikle kontrol altında tutulur. Yapıştırma pastasının sahip olduğu yüksek zift içeriği nedeniyle, oluşturduğu kokun gözenekliliği (porozitesi) ve çalışma anındaki gerilim düşümü pişmiş anotlarınkine göre daha yüksektir. Yapıştırma pastası kullanılırken, uygulandığı anot yüzeyinin önceden ısıtılmış ve tozdan arındırılmış olmasının yanı sıra, yüzeye dikkatle ve dengeli bir şekilde yayılması gerekir.



Şekil 6.1 Erftwerk Hücresinin Boyuna Kesiti (Scholemann ve Wilkening, 2001).

Çelik dökümden yapılmış ve akım ileten anot pimleri, anot bloklarıyla yan taraflarından temas sağlarlar. Bu temas, anot yanlarındaki yuvalara yerleştirilmiş grafit ve melas karışımı bir malzeme aracılığı ile gerçekleşir. Çelik pimlerin elektrolitle doğrudan bir teması olmadığı için, bu yöntemde alüminyumun demirle “kirlenmesi” söz konusu olmamaktadır. Yuvalara dövülerek yerleştirilen karışım anot bloğuyla sıkı bir temas sağlamakta olup elektriksel direnci düşüktür. Çelik pimler anot çerçevesindeki bakır çubuklara cıvata ve kısıkaçlarla sabitlenmiştir.



Şekil 6.2 Erftwerk Hücresinin Enine Kesiti (Scholemann ve Wilkening, 2001).

Erftwerk hücrelerinin tipik değerleri; 129kA akım şiddeti, 4,7 V hücre gerilimi, %92 akım verimi, 15,3 kWh/kg.Al enerji tüketimi, 415 kg/t.Al anot tüketimi olarak sıralanabilir.

Erftwerk hücre sistemlerinde, normal koşullar altında ve normal bir tüketim hızında, başlangıçta 900 mm yüksekliğinde olan anot bloklarının üzerine, her 60 günde bir yenisinin yerleştirilmesi gerekmektedir. Yeni anodun yerleştirilmesine, hücredeki mevcut anot bloğunun üst yüzeyinin sıcaklığına göre karar verilir.

Ayrıca, anot yerleştirilmesi işleminden önce birleşme yüzeylerindeki tozların tamamen temizlenmesinin çok büyük bir önemi vardır. Anot bloklarının arasındaki düşey boşluklara unsu alümina doldurulur ve sıkıştırılır. Enerji taşıyan anot pimleri elektrolit kabuğuna yaklaşıncaya, bunları anotlara sabitleyen küçük pimler sökülür ve anot pimleri krikoyla yukarıya kaldırılarak üstteki anoda yeniden sabitlenir. Bunun ardından, alt sıradaki anotların yan taraflarındaki yuvalarda bulunan ve enerjiyi anot piminden anoda aktaran malzeme sökülerek alınır. Yandan beslemeli Erftwerk hücrelerinde kabuk kırma ve alümina besleme işlemi 6 saatte bir yapılır. Hücrelerin kabukları diskli kabuk kırıcılarla kırıldıktan sonra, alümina besleme araçlarıyla alümina verilir. Hücreler tamamen kapalı olup, her iki uzun kenar boyunca yan kapaklar bulunmaktadır. Ayrıca servis amaçlı olarak hücre üstlerinde ayrı bir kapak daha mevcuttur.

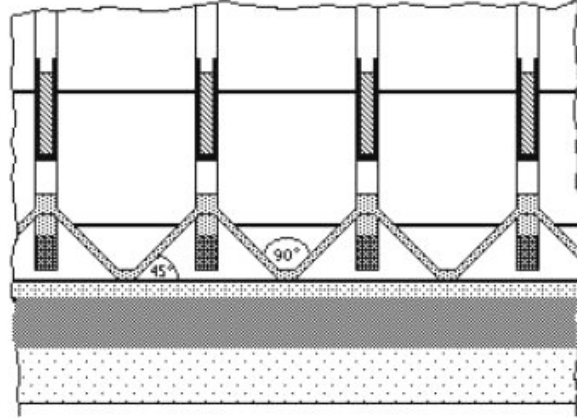
Sorun yaratan kusurlu bir anot bloğunu değiştirmek, çok ağır işçiliği gerektiren bir işlemdir. Bu nedenle, anot hatalarının önüne geçmek için çok sıkı kalite kontrol sistemleri uygulanmaktadır.

Elektrolizhanelerin ilk olarak devreye alınmasından bu yana hücrelerin elektrolit yapısında çeşitli değişiklikler olmuş, aşırı AlF_3 içeriği giderek yükselmiştir. İlk dönemlerde %3–5 aralığında olan bu değer 1980’lerde %7-8’e kadar artırılmıştır. Bu hücrelerinin elektrolit bileşimi: %8 aşırı AlF_3 , %2,5 LiF , %3,0 CaF_2 ’dür. Fazla AlF_3 ve Li_2CO_3 ilavesinin bir sonucu olarak, ortalama elektrolit sıcaklığı 965°C den 951°C’ye düşmüş ve bu sayede akım verimi yükselirken anot tüketimi de azalmıştır. Anotları büyütme veya elektrolit bileşimini ayarlamak suretiyle Erftwerk hücrelerini daha yüksek akım şiddetlerinde çalışması mümkündür. 2000 yılının ilk yarısında akım verimleri, %92’ye ulaşmıştır.

Sürekli pişmiş anotlu sistemlerin, sürekli olmayan sistemlere göre avantajları olarak; anot değiştirme zorunluluğu olmamasından dolayı hücre ısı dengesinin daha iyi korunması, anotlardaki akım dağılımında sağlanan homojenlik sayesinde, manyetik alanlar yüzünden hücre içindeki sıvı malzemenin hareketliliğinin (manyeto-hidrokinamik hareketlerin) olumsuz

etkilenmemesi sayılabilir. Ayrıca anot değişimi olmaması sayesinde, kullanılmış sıcak anotlardan ve bunlar değiştirilirken elektrolitin açık kalan yüzeylerinden meydana gelen flor yayınımları olmamaktadır

Sürekli pişmiş anotları, drenajlı (kanallı) katotlara uyarlamak gelişme konusunda büyük olanaklar vaat eden bir alandır (Şekil 6.3). Bu katot tasarımı akım şiddetiyle birlikte elektrolitin ısı üretiminde belirgin bir azalmayı sağlamaktadır.



Şekil 6.3 Drenajlı katot örneği (Scholemann ve Wilkening, 2001).

Bu sistemde enerjinin aktığı yönde metal tabakası bulunmamakta ve bunun sonucu olarak sıvı metal manyetik alanlardan etkilenmemektedir.

Önceden denenmiş ve geliştirilmeye aday diğer bir konu da, anot bloklarına enerji girişini azar azar artırarak sağlayan farklı bir bağlantı sistemidir. Bu sistem anotları çevreleyen kasalara uyarlandığı zaman havanın etkisiyle yanma miktarı ve ısı kayıplarını en aza indirmek mümkün olacaktır. Sergilenmeye çalışılan ve enerji tüketiminin 10–11 kWh/kgAl seviyelerine indirilmesi konusunda gerçekçi olanaklar sağlayan bu örnekler sürekli pişmiş anotlu sistemlerin çok yönlü uygulanabilirliğini göstermektedir (Scholemann ve Wilkening, 2001).

6.1.2 İnert Anotlar

Elektroliz işleminin daha düşük enerji sarfiyatıyla yürütülmesi yönünde atılan önemli adımlardan biri de elektrolit bileşimini yüksek AlF_3 yönüne kaydırarak (elektrolit rasyosunu 1,30'dan 1,13'e çekerek) hücre çalışma sıcaklığını 40–50°C aşağıya indirmektir. Elektrolit bileşimi üzerinde yapılan bu değişiklik, karbon anot yanmasından sağlanan entalpi katkısından vazgeçmeye, buna rağmen hücreyi dondurmadan çalıştırmaya yöneliktir (Sadoway, 2001).

Düşük elektroliz sıcaklıklarıyla çalışma eğiliminin arkasındaki esas hedef, metal oksit bazlı ve metalik bağlayıcılı inert anotlara geçiştir.

İnert anotlar sayesinde elektroliz hücrelerinden CO₂ veya CF₄ yerine saf oksijen çıkabilecektir.

İnert anot olarak kullanılması düşünülen anot malzemeleri metal, seramik veya sermet altlık üzerine giydirilmiş oksit esaslı kaplamalardan oluşmaktadır.

Üzerinde oksijen gazının oluşacağı metal oksit esaslı kaplama çok iyi elektronik iletkenlik göstermeli, iyonlaşmamalı ve elektrolite karışmamalıdır.

Bu tür metal oksitlerin iletkenliği, karbon iletkenliğinden ortalama 100 kat daha fazladır.

İnert anotlar için en favori görünen oksitler ve bunların metal kompozitleri;

% 97 SnO₂ + % 2 Sb₂O₃ + % 1 CuO ve % 67 NiFe₂O₄ + % 16 NiO + % 17 Cu'dur (Alder, 1976, 1977; Olsen ve Thonstad, 1999).

İnert anotların aşınma (çözünme) reaksiyonu:



(6.2) reaksiyonu elektrolitte Al₂O₃ azalması durumunda ortaya çıkan **katastrofik korozyonu** gösterir.

(Xiao vd., 1992)

6.1.2.1 Enerji Balansı ve Çevresel Etkiler

Halen kullanılan karbon anotlar Hall-Héroult hücrelerinin elektrik enerjisi ihtiyacının bir kısmını karşılar.

Başka bir deyişle karbonun termal enerjisi, elektrik enerjisinden tasarruf sağlar.

C(k) + O₂ (g) → CO₂ (g) reaksiyonunun 960° C'deki Standart Gibbs Serbest enerjisi; 1,04 V'a karşılık gelir. Bu ise, karbonu CO₂ gazına dönüştüren tersinir bir yakıt pilinin EMK değeridir.

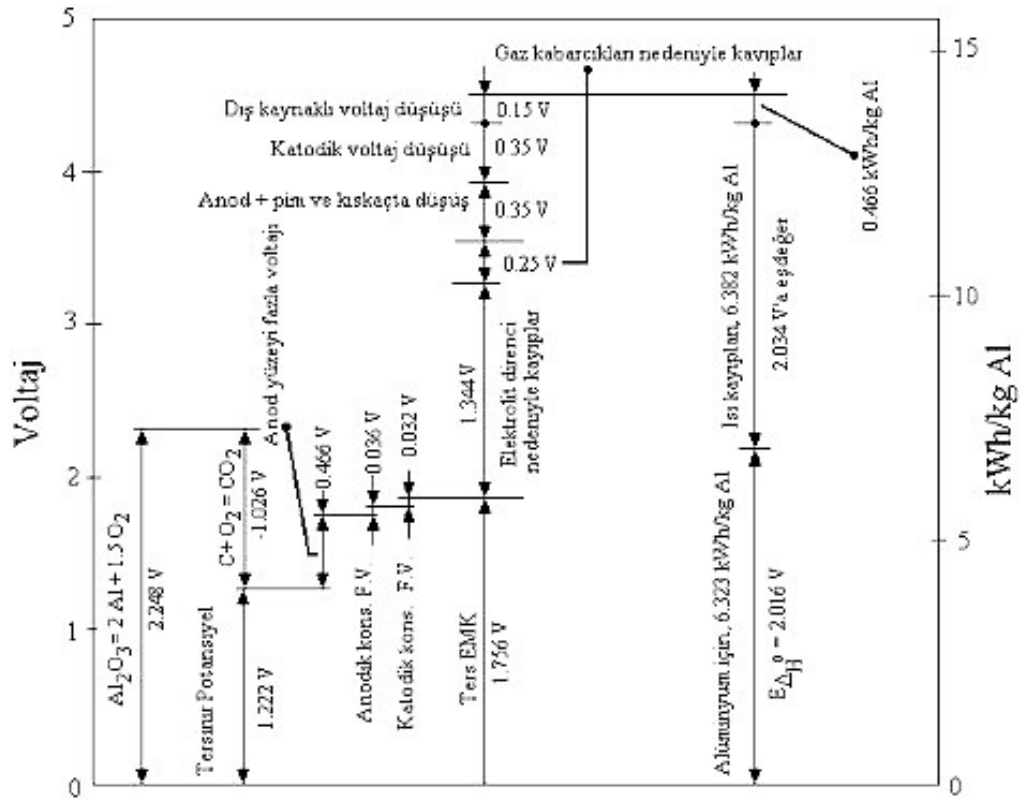
½ Al₂O₃ = 2 Al + 3/2 O₂ reaksiyonunun 2,248 V olan potansiyel değerinden, 1,026 V'luk anodik depolarizasyon değeri çıkartıldığında

½ Al₂O₃(k) + ¾ C(k) = Al(s) + ¾ CO₂ (g) toplam reaksiyonun termodinamik açıdan minimum (tersinir) serbest enerjisini belirleyen 1,222 V değeri bulunur.

Bu değere anot yüzeyi fazla voltajı ile anodik konsantrasyon fazla voltajları eklendiğinde polarizasyon voltajı (veya ters EMK) 1,756 V olarak bulunur.

Alüminayı alüminyuma redüklemek için gerekli toplam reaksiyon entalpisi iki farklı tür enerji gereksiniminden oluşur (reaksiyon girdilerinin 20°C→960°C ısıtılması). Hücrede alüminyum yapmak için gerekli enerjinin voltaj eşdeğeri ters EMK değerinden biraz daha büyük bulunur. Çünkü hücrede üretilen enerjinin bir kısmı alüminyum oluşumunun elektrokimyasal işine harcanır. 2,016 V'luk bu değer, alüminyum üretmek ve hücrenin sıcaklığını sağlamak için gerekli teorik minimum voltajdır ve bu voltaj değeri, anot, katot, ve elektrolitteki ohmik dirençler, hücreden dışarıya enerji kaybedilmesi sebebiyle yeterli olmamaktadır.

Şekil 6.4'de termodinamik (tersinir), kinetik (fazla potansiyel) ve ohmik (temas ve direnç potansiyelleri) kaynaklı voltajların karşılaştırılması yapılmaktadır.



Şekil 6.4 Karbon anot hücre voltajı ve güç dağılımı (Kvande ve Haupin, 2001)

Alüminyum elektroliz teknolojilerinde ne gibi iyileştirmelerin yapılabileceği, hangi girişimlerle enerji tasarrufu sağlanabileceği hakkında fikir yürütmek bu karşılaştırma sayesinde biraz daha kolaylaşacaktır.

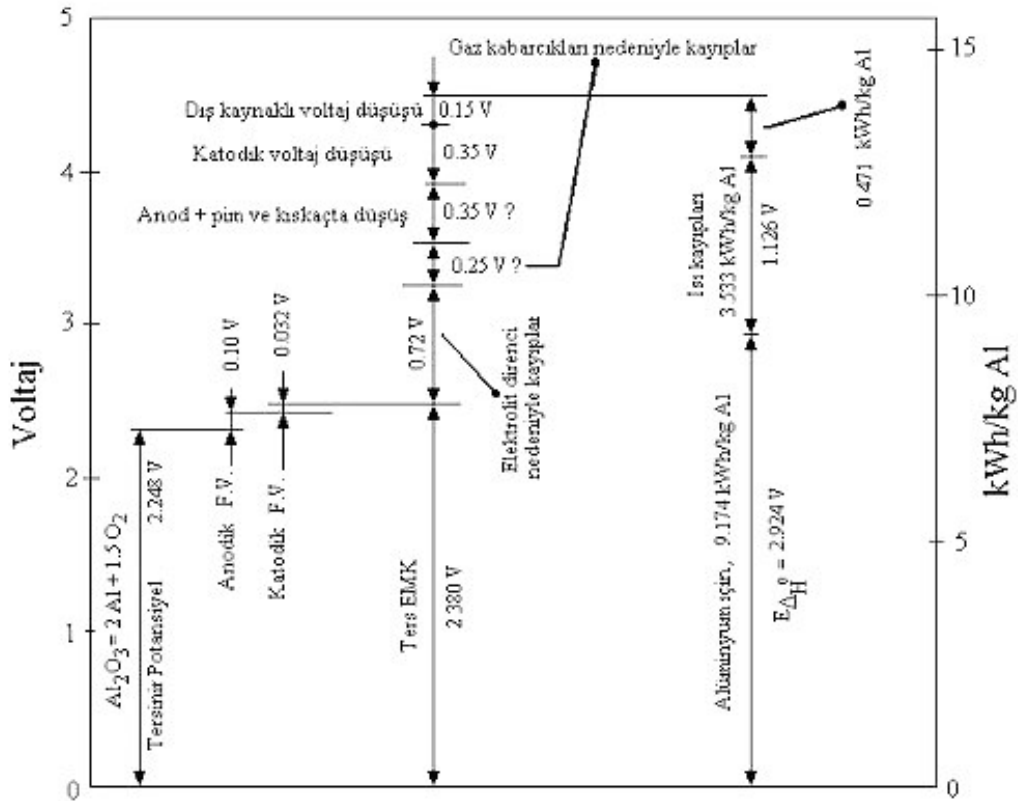
Şekil 6.4'den de görüleceği gibi, karbon anodun yanmasından sağlanan enerjinin en az yarısı, fazla voltajlar yüzünden kaybolmakta ve enerji verimi %45-50'de kalmaktadır.

Ancak, fazla voltajların da birer ısı oluşum nedeni olduğu göz önünde bulundurulursa, 400 kg C/ton Al özgül karbon sarfiyatının %80 enerji verimi ile gerçekleştiği görülür ki, hiçbir termik santral karbonu bu kadar efektif yakamamaktadır.

Kalsine petrokok karbon anotların temel bileşeni olup petrol rafinerilerinin bir yan ürünüdür.

Diğer önemli bileşen taş kömürü ziftidir. Bu da çelik endüstrisi için bitümlü kömürün koklaştırılması sırasında ortaya çıkan katranın destilasyonu ile elde edilir.

Şekil 6.5'de, inert anot hücre voltajı ile güç dağılımı verilmektedir.



Şekil 6.5 İnert anot hücre voltajı ve güç dağılımı (Kvande ve Haupin, 2001)

Şekil 6.4 ve Şekil 6.5’deki veriler karşılaştırıldığında, oksijen serbestleşme potansiyeli karbon anot ve inert anot için aynıdır. Ancak, inert anot kullanıldığında karbonun yardımı ortadan kalkmakta, buna karşılık anodik fazla voltajlar daha düşük değerlere ulaşmaktadır.

Ters EMK 2,380 V (0,624 V daha yüksek) olduğu görülmektedir. Alüminyum eldesi için gerekli enerjinin voltaj eşdeğeri 0,908V (2,016 V→2,924 V) artmaktadır. Başka değerlerden kısıntı yapılamazsa inert anotlu hücrelerde daha fazla gerilim uygulanması gerektiği açıkça görülmektedir.

İnert anotlu hücre aynı amperajda aynı ısı kayıpları altında çalıştırılacaksa, ısı dengesinin korunması için 0,9V daha fazla gerilim uygulanmalıdır.

Alüminanın karbonsuz redüksiyonu daha fazla elektrik enerjisi tüketir. Kutuplar arası mesafenin arttırılmasıyla, ekstradan fazla voltaj yaratılıp mevcut ısı açığı kapatılabilir. Ama bu durumda, konvansiyonel bir hücrede 4,2V, %95 akım randımanı ile 13,2 kWh/kg Al harcanarak üretilen alüminyum için aynı koşullar altında inert anot hücresinde 16kWh/kg Al (%21 daha fazla) enerji harcamak gerekir.

4,2V altında elektroliz yapabilmek için kutuplar arası mesafeyi neredeyse yarıya indirmek gerekir. Ancak, bu durumda ısı dengesinin sağlamak zordur.

Hücreyi dengede tutmak için $(0.9V) \times (\text{Hücre amperajı})$ kadar güç kaybının önlenmesi zorunludur.

200kA’lık bir hücrede bu değer 180kW’a karşılık gelir. Isı kayıplarının %45 oranında azaltılması anlamına gelen bu tasarruf, çok ciddi bir ısı izolasyonu ile sağlanabilir.

İnert anotlar alüminyum elektrolizinin en önemli çevre sorunu olan CO, CO₂, CF₄, C₂F₆ gibi sera gazlarının oluşumuna son verip, oksijen üreten hücre hayalini gerçeğe dönüştürecek gibi görünmektedir.

6.1.3 Drenajlı Hücre Teknolojisi

Karbonun sıvı alüminyum tarafından çok iyi ıslatılamaması ara yüzey voltaj düşüşlerine sebep olmaktadır. Konvansiyonel hücrelerdeki kalın sıvı metal yastığı şiddetli magneto-hidrokinamik etkiye yol açmakta ve bu etki altında hücre içindeki sıvıların tümü ciddi bir türbülansa maruz kalmaktadır. Elektrolitten redüklenen alüminyumun elektrotlar arası bölgeden hızla uzaklaşacağı yeni bir sistem, drenajlı katotlarla (Şekil 6.3) kurulmaya çalışılmaktadır.

Katot yüzeyinde sürekli akış halindeki sıvı alüminyumun yapacağı erozyon ancak karbondan

daha dirençli bir malzeme ile önlenebilir.

Bu malzeme çok iyi elektrik iletkeni, sıvı alüminyum tarafından mükemmel ısılatılabilir, direngen olmalı ve karbonla ara geçiş yüzeyi oluşturmayacak şekilde sıkıca bağlanabilmelidir.

Bu ön koşulların tümünü birden sağlayan TiB_2 , 1950’li yıllardan bu yana alüminyum elektrolizcilerinin gözdesi durumundadır. TiB_2 alüminyum tarafından tam olarak ısılatılabilir, böylece ara yüzey voltaj düşüşü büyük ölçüde önlenir.

Ayrıca TiB_2 , karbon altlık ile sıvı elektrolit bileşenleri arasında bir bariyer oluşturduğundan, karbon kaplama içine sodyum penetrasyonunu da ortadan kaldırır.

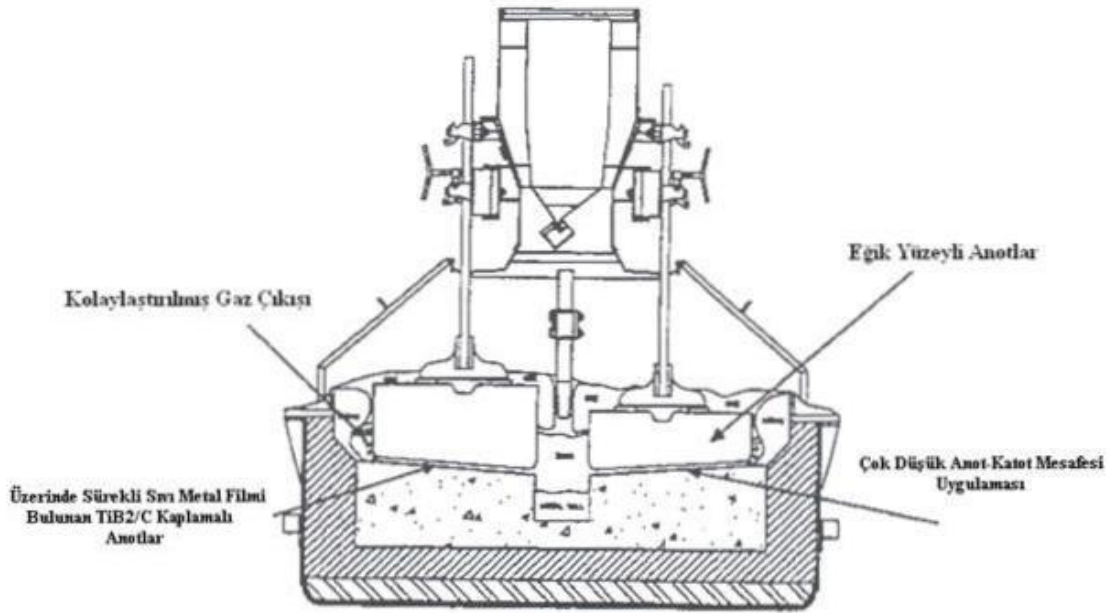
TiB_2 kaplamaların imalinde üç farklı yaklaşım vardır (Duman, 2003).

- 1) Koloidal alümina- bağlı TiB_2 kompozitleri (Moltech)
- 2) Karbonun plazma sprey TiB_2 ile kaplanması (SGL Carbon)
- 3) Karbon- bağlı TiB_2 kompozit (Comalco)

TiB_2 oksijen etkisi altında etkin korozyona maruz kalabilir.

Şekil 6.6’daki hücre tasarımında dikkat çekmesi gereken en önemli tasarım unsuru anotların açılı alt yüzeyidir. Bu açılandırma, gaz habbeciklerinin anot yüzeyinde gaz filmi oluşturmaksızın (başka bir deyişle, AE riski yaratmaksızın) süratle hücre dışına taşınmasına yarar. Konvansiyonel bir hücrede böyle bir anot konumlandırılması ile çalışmak mümkün değildir. Çünkü anot ve katot birbirlerine paralel bakışık olmazsa (yani, kutuplararası mesafenin sabitliği bakışık yüzeyler boyunca korunmazsa) düzensiz ark meydana gelecektir.

Katot görevi yapan sıvı alüminyum yastığı tabana paralel olacağından, elektrik arkı sadece merkezde ve çok yüksek bölgesel akım yoğunluğu ile oluşacaktır. Anot katot yüzeyleri boyunca düzenli ark ve homojen ısı dağılımı gerçekleştirmek için katot yüzeyine de çeperden merkeze doğru eğim verme zorunluluğu vardır. Bu durumda katot yüzeyinde oluşan alüminyum zerrecikleri bir araya gelip sürekli akış halinde olan ince bir metal filmi meydana getirir. Sürekli akışın katot toplam yüzeyi boyunca ulaşacağı son çizgi katot merkezinde yer alan drenaj kanalıdır. Böyle bir hücrede sıvı alüminyumun hücre dışına transferi, konvansiyonel hücrelerde olduğu gibi kesikli değil sürekli olacaktır.



Şekil 6.6 Drenajlı katotlar ve eğik yüzeyli anotlarla çalıştırılan elektroliz hücresi

(Brown vd., 1999)

Enerji tasarrufu sağlamaya yönelik daraltılmış kutuplar arası mesafede AE ortaya çıkarsa, bu katot kaplama malzemesi için bir yıkım olabilir. Bu yüzden tek başına katotları iyileştirmek ya da katot malzemesini değiştirmek sorunları çözmeye yetmemektedir (Ertürk ve Duman, 2003).

Bu nedenle yeni tip hücrelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalarda TiB_2 kaplı drenajlı katotlar ile inert anotlar birlikte düşünülür hale gelmiştir ve önümüzdeki yıllarda tüm gelişmelerin öncelikle bu malzemeler üzerine yapılacağı görülmektedir (Öye, 1997).

İnert anotları kullanabilmek için ise elektrolit bileşimi üzerinde oynamak gerekmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi konvansiyonel elektrolit sıcaklıklarından $40-50^\circ C$ daha aşağıda sıvı durumda kalabilecek elektrolit bileşimleri yapma gayretleri, elektrolitin donabileceği korkusundan kaynaklanmaktadır. Karbon anot yerine inert anot kullanıldığında hücre, anodun yanma enerjisinden mahrum kalacaktır (Ertürk ve Duman, 2003).

Moltech, inert anot esaslı nikel-demir alaşımlarını, $850^\circ C$ 'de, 100A, 1kA ve 20 kA'lık alüminyum elektroliz hücrelerinde denemişlerdir (Nora, 2001). Fakat, Kvande ve Haupin (2001), Sadoway (2001), Thonstad ve Olsen (2001) ve Keniry (2001)'e göre mevcut elektrolizhanelerin inert anotlarla değiştirilmesi olanaksız görülmektedir. Ayrıca Keniry (2001), karbon anotların inert anotlarla değiştirilmesi sonunda elde edilecek ekonomik

yararın, çok büyük yatırımlar için yeterli olmadığını düşünmektedir. Yani, alüminyum endüstrisi, mevcut elektrolizhanelerin inert anotlarla değişimi gibi çok büyük değişikliklere halen uzak görünmektedir (Pawlek, 2002).

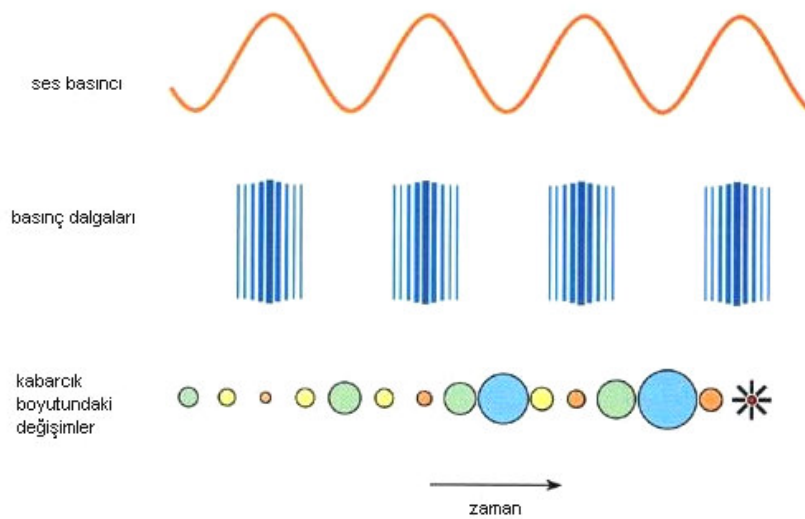
Aynı zamanda, inert anot kullanımı ile CO₂ emisyonlarında büyük bir azalma ve PFC gazlarını ortadan kaldırma durumu söz konusu olsa da, tüm karbon anotların inert anotlarla değişmesi sonucu açıkta kalacak olan milyonlarca ton petrokok için alternatif kullanım alanları bulma problemi ortaya çıkacaktır (Pawlek, 2004).

Muhtemelen alüminyum sektörü satın almayınca ucuz yakıt olarak satılacak petrokok, maalesef yine CO/CO₂ emisyonu olarak atmosfere gidecektir.

6.2 Ultrason Dalgalarının Alüminyumun Elektrolizine Etkileri

Elektrokimyasal proseslerde düşük sıcaklıklarda ultrason uygulamaları olduğu bilinmektedir (Mason ve Lorimer, 1988; Mason v.d, 1990).

Ultrasonik dalgalar, bir sisteme gönderildiğinde basınç değişimleri sonucu mekanik dengesizlikler meydana getirir. Bu dengesizlikler sıvının basıncının üstünde veya altında, pozitif veya negatif etki edebilirler. Basıncıta meydana gelebilecek bir azalma mikroskobik boyutların altında kabarcıkların oluşumuna imkan verirken, sıvı basıncındaki herhangi bir artış da kabarcığın büyümesine engel olur ya da kabarcığın patlamasına sebep olur. Büyümeye başlamış olan kabarcıkların ani patlamasına kavitasyon adı verilir (Karahana, 2003).



Şekil 6.7 Ses basıncı, basınç dalgaları ve kabarcıktaki boyut değişiminin zamana bağlı değişimi (www.scs.uiuc.edu, 2007)

Bu patlamalar kabarcığın merkezinde ani sıcaklık ve basınç değişimlerine sebep olur. Kabarcıkların oluşumunda merkez rolü üstlenen çekirdekler patlama sonrasında da varlıklarını sürdürürler ve yeni kabarcıkların oluşmasına imkan sağlarlar (Mullie ve Lepoint, 1994).

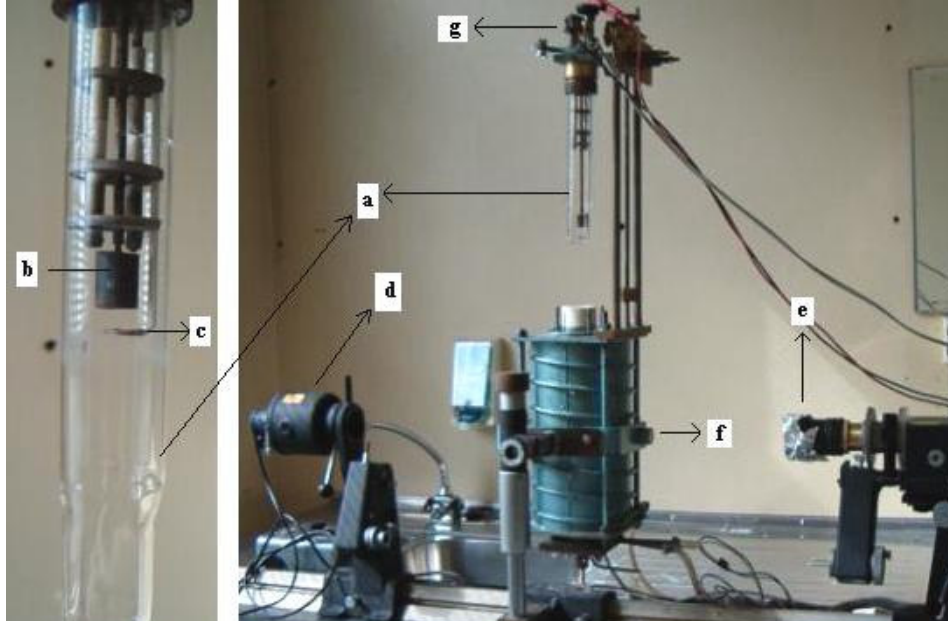
Ultrason, kavitasyon ile sıvı içindeki gazı giderebildiğinden, Xue (2001) tarafından anot altında biriken gaz kabarcıklarının da, bu yolla uzaklaştırılması düşünülmüştür. Bu amaçla; proses enerjisini azaltmak ve verimi yükseltmek için yeni olanakları araştırmak üzere, düşük sıcaklıklarda sodyum klorür çözeltisine ve yüksek sıcaklıklarda kriyolit-alümina eriyiği içeren alüminyum elektroliz sistemlerine anot çubuklarından ultrasonik titreşimler gönderilmiştir.

Hem kriyolit-bazlı alüminyum elektrolizinde hem de sodyum klorür çözeltisi ile gerçekleştirilen düşük sıcaklık elektrolizinde aynı deney düzeneği kullanılmıştır. Ön preslenmiş Philips Valvo PXE 42 piezoelektrik kristallerden gönderilen ultrasonik titreşim, paslanmaz çelik anot piminden geçerek grafit anoda ulaşmaktadır. Anot pimi, anot içine monte edilip, piezoelektrik malzemeye bağlanmıştır ve elektroliz sistemine boyamsal olarak ses dalgalarını iletmektedir. Sinyal jeneratöründe elde edilip güç yükselticisinden geçerek sisteme gönderilen sinyaller ile piezoelektrik kristallerin titreşimi sağlanmaktadır. Giriş sinyalleri dijital bir osiloskopta görüntülenmektedir. Hücre voltajları bilgisayara bağlı bir multimetre ve kalem kaydedici ile ölçülmektedir (Xue vd., 2001).

Mayıs 2004’de, kısa süreli bir araştırma çalışması yapmak üzere gitmiş olduğum Norveç, Trondheim, NTNU (The Norwegian University of Science and Technology), İnorganik Kimya Enstitüsü laboratuvarında bulunan ve yukarda ayrıntıları verilen elektroliz hücresinin, tarafımdan çekilmiş fotoğrafı Şekil 6.8’de verilmiştir.

Oda sıcaklığında sulu 1.0 M NaCl çözeltisi, grafit anot ve cıva katot kullanılarak yapılan deneyler sonrasında, anot altında oluşmuş küçük kabarcıkların ultrason etkisi ile anodu hızla terk ettiği görülmüştür.

Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen alüminyum elektrolizinde, grafit anot (Şekil 6.8b) ve molibden katot (Şekil 6.8c) kullanılmıştır. 38 mm çaplı, kuvars camlı dikey tüp (Şekil 6.7a) her iki tarafa monte edilmiş aydınlatıcı (Şekil 6.8d), mikroskop ve kamera (Şekil 6.8e) ile birleştirilmiştir. Kuvars cam tüpün alt kesiti rahat görüntü alınabilmesi amacıyla kare kesitli olarak tasarlanmıştır (Xue ve Øye, 1995).

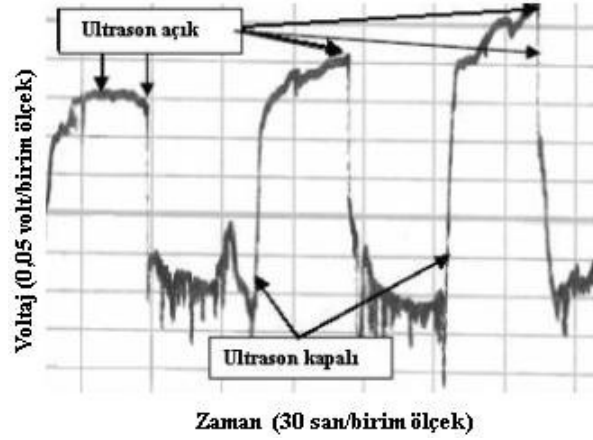


Şekil 6.8 Şeffaf elektroliz hücresi a) altı kare kesitli kuvars tüp, b) grafit anot, c) molibden katot, d) aydınlatıcı, e) mikroskop (kamera), f) gözetleme deliği, g) piezoelektrik malzeme

Argon atmosferi altında, 920°C’de gerçekleştirilen elektroliz deneylerinde % 1,8 oranında kriyolit, %5 CaF_2 ve %4 Al_2O_3 kullanılmıştır.

Ultrason uygulanmayan sıradan bir kabarcık prosesinde 3 aşama bulunmaktadır: 1) sürekli oluşan küçük kabarcıkların anot yüzeyine tutunduğu başlangıç aşaması 2) birleşme ve büyüme aşaması (küçük kabarcıklar sayıca daha az ama daha büyük olacak şekilde birleşirler ve zamanla boyut ve hacimleri büyür) 3) büyük kabarcıkların anot yüzeyini terk ettiği ayrılma aşamasıdır. Kabarcıkların oluşum-büyüme ve ayrılması periyodik bir prosestir ve bu proses esnasında da hücre voltajında değişiklikler meydana gelmektedir.

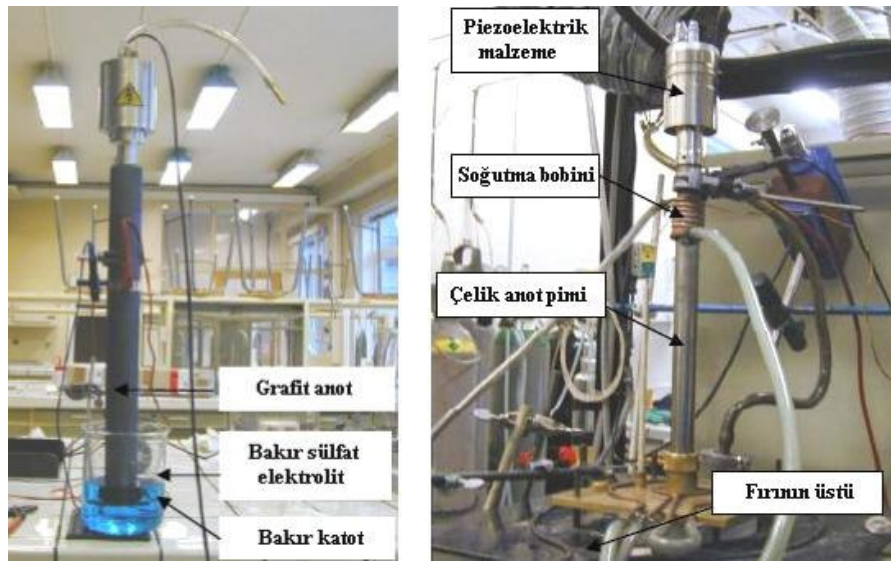
Alüminyum elektrolizi esnasında, anodik reaksiyon sonucu baskın olarak açığa çıkan ve anot altında birikmeye başlayan CO_2 gazları, 10,6 kHz’lik ultrason etkisi altında, ultrason etki etmeyenlere nazaran anodu daha küçük boyutlarda ve daha hızlı olarak terk etmişlerdir. Sonik yayılma kabarcık büyüme prosesini durdurmuştur. Ultrason etkisindeki elektroliz proseslerinde hücre voltajında ani bir düşüş meydana gelmiştir. Ultrason etki ettiği sürece voltaj bu düşük değerde sabit kalmış ve ultason devreden çıkarıldığında voltajda yine bir yükselme meydana gelmiştir (Xue ve Øye, 1995; Xue vd., 2001). Ultrasonun açık ve kapalı olduğu durumlarda periyodik voltaj değişimi Şekil 6.9’da verilmiştir.



Şekil 6.9 Ultrasonik yayılım ile kabarcıklara bağlı periyodik voltaj değişimi (Xue vd., 2005)

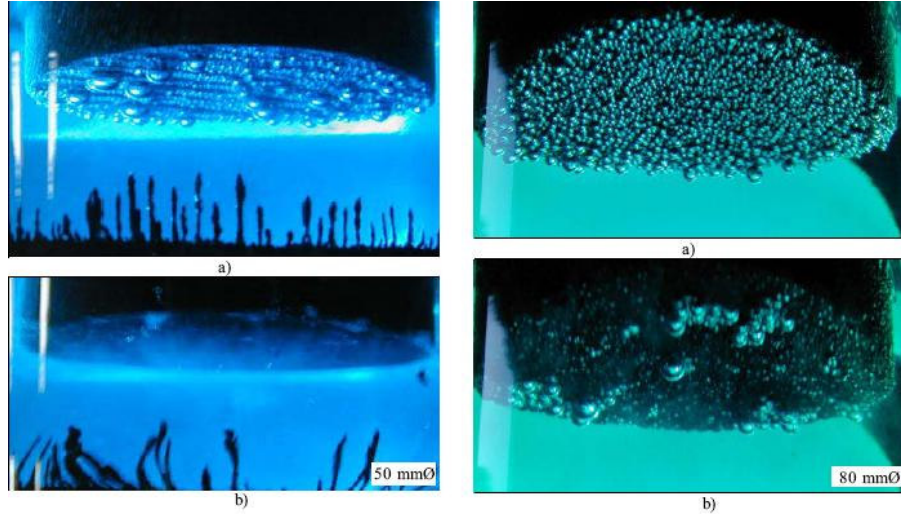
Boyutları büyütülmüş farklı bir elektroliz sisteminde, oda sıcaklığında sulu bakır sülfat çözeltisi elektrolizi ve 920-960°C'de alüminyum elektrolizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.10). 50 mm ve 80 mm çaplı iki farklı grafit anot kullanılmıştır. Sisteme gönderilen 20 kHz frekanslı ultrasonik titreşim sayesinde, yine elektroliz esnasında anot altında biriken kabarcıkların tamamen uzaklaştırıldığı gözlenmiştir (Xue vd., 2005).

Anot boyutunun voltajdaki değişimlere doğrudan etki ettiği ve anot boyutu büyüdükçe gazların katetmesi gereken yol uzayacağından, anot altında kalma sürelerinin arttığı bilinmektedir (Kiss ve Poncsak, 2002).



Şekil 6.10 Sulu çözelti elektrolizi ve kriyolit eriyikli alüminyum elektrolizinde kullanılan deney düzeneği (Xue vd., 2005)

Farklı çaplarda anotlarla gerçekleştirilen deneyler sonrasında, 50 mm çapa sahip anodun altındaki gaz kabarcıklarının ultrason etkisi ile tamamen uzaklaştığı, 80 mm çaplı anotta ise ultrason etkisi sonunda gaz kabarcıklarının tamamen uzaklaştırılamadığı görülmüştür. 80 mm çaplı anotta ultrason etkisi sonrasında, anodu terk edemeyen küçük kabarcıkların birleşerek daha büyük kabarcıklar oluşturduğu Şekil 6.11’de görülmektedir.



Şekil 6.11 Farklı çaplı anotlarda ultrason etkisi öncesi (a) ve ultrason etkisi sonrası (b) durum
(Xue v.d, 2005)

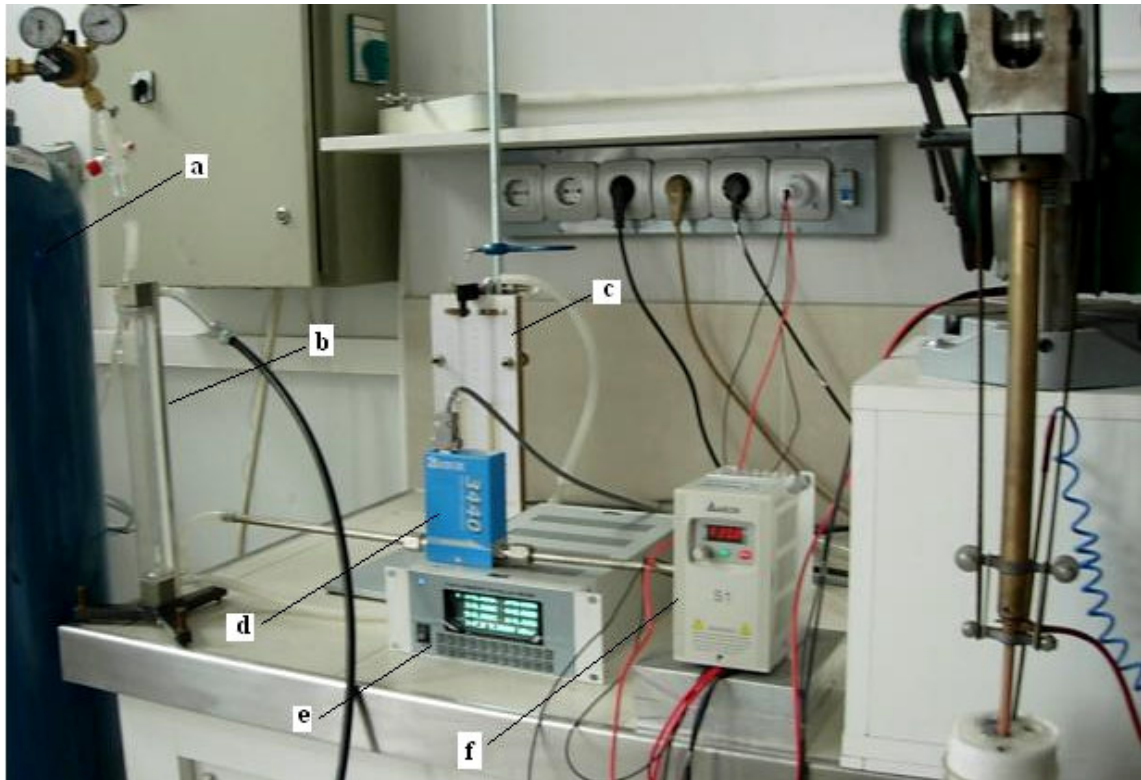
Sonuç olarak, alüminyum elektroliz tekniğinin çok hassas dengeler üzerinde durduğunu ve gerek malzemelerde gerekse dizaynda yapılacak en küçük bir değişikliğin sistemi radikal değişimlere götürmek zorunda olduğu görülmektedir. Sistem genellikle “kısmi ıslahat”a izin vermemekte, atılan her yeni adımın onu takip edecek zorunlu yeni adımlarla tam uyum içinde olması gerekmektedir (Ertürk ve Duman, 2003).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kapsamlı bir literatür araştırması sonucunda, endüstriyel hücreleri küçük ölçekle temsil eden, köşegen anotlu laboratuvar tipi elektroliz hücrelerinin kullanılmadığı görülmüştür. Bunun yanı sıra, AE söndürmek üzere önerilen pek çok model (anot yüzeyine hava, su buharı veya inert gaz üfleme, kavak ağacı sürme, tırmıklama, anot eğme, ultrasonik titreşim gönderme vb.) bulunmakla birlikte, anoda subsonik ve sonik titreşimler vererek kabul edilebilir sürelerde AE söndürmeye ilişkin yayınlanmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenlerle, bu çalışmada seçilen hücre dizaynı, hücre malzemeleri ve AE söndürme modeli ilk kez uygulanmakta olup ve tamamen özgündür.

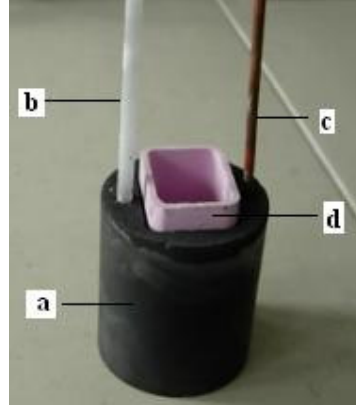
7.1 Deney Düzeneği Tasarımı, Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Alüminyum elektrolizinin yapıldığı laboratuvar tipi deney düzeneğine ait, soldan genel görünüm, Şekil 7.1’de ve sağdan genel görünüm ise Şekil 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.1 Deney düzeneğinin soldan genel görünümü

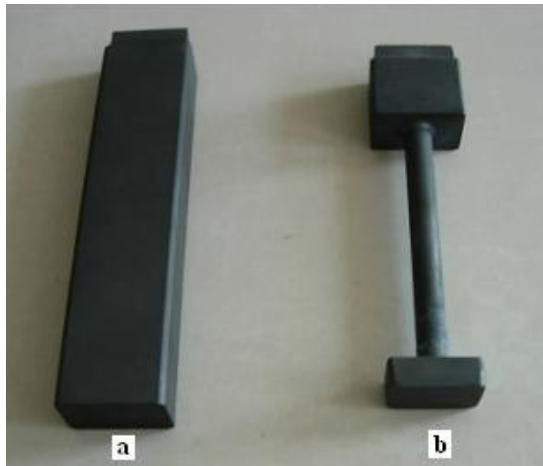
- a) Argon tüpü, b) rotametre, c) U-boru manometre, d) kütlesel akış kontrol cihazı, e) kütlesel akış kontrol cihazı görüntüleme sistemi, f) frekans değiştirici



Şekil 7.3 Katot genel görünüm

a) katot haznesi, b) kuvars termokupl koruma tüpü, c) katot pimi, d) fused alümina zarf

Anot: Eni 22 mm, boyu 34 mm, uzunluğu 160 mm'dir (Şekil 7.4a). Anot bloğunun üst ucunda, anot piminin girdiği 30 mm derinliğinde M8 diş çekilmiş delik bulunmaktadır. Titreşim esnasında bu vidalı bağlantının gevşememesi için çelik pul ve kontra somun kullanılmıştır. Ön deneyler sırasında, blok haldeki bu anodun hücre dışına büyük oranda ısı transfer ettiği ve elektrolitin kalın katman halinde donmasına yol açtığı görülmüş, bu aksaklığı gidermek için bloğun hem toplam kütlesi hem de ısı transfer kesiti, Şekil 7.4b'de görüldüğü gibi tornada azaltılmıştır.



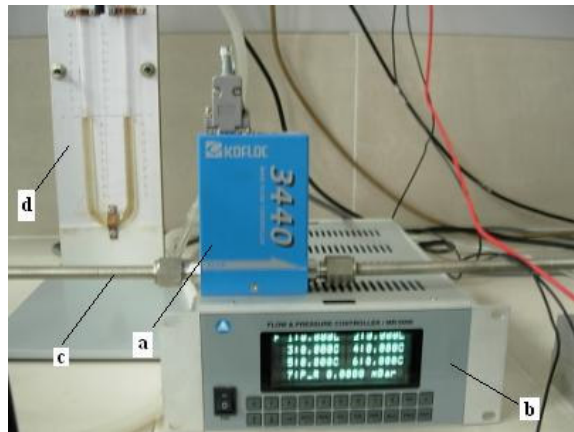
Şekil 7.4 Anodun önceki (a) ve sonraki (b) hali

Toplam uzunluğu 142 mm'ye düşürülen anot bloğunun, orta kısmı 10 mm çapında ve 94 mm uzunluğunda, ince bir silindir çubuk şeklinde torna edilmiştir. Hücre içinde çalışacak kısım

eni 20 mm, boyu 30 mm ve yüksekliği 12 mm olan bir paletle dönüştürülmüş, diğer ucu ise anot pimini emniyetle içine alacak şekilde 36 mm uzunluğunda ve orijinal kesitinde bırakılmıştır. Hücre içinde çalışan kısmın kesit alanı, dört köşenin her birinde 5 mm pah kırılarak $5,8 \text{ cm}^2$ 'ye düşürülmüştür.

Fused alümina zarf: Sistem, indüksiyon fırını ile dıştan ısıtıldığından yan kabuk (side edge) ve üst kabuk (crust) oluşturmaya izin vermediğinden, grafit katot haznesini ve anot bloğunu yanal yüzeylerinde olabilecek ark aşındırmalarından korumak için, hazne içine tatlı sıkı giren bir i astar yerleştirilmiştir (şekil 7.3d). Fused alüminadan dökülmüş olan bu astar, 2,5 mm et kalınlığında, 58 mm yüksekliğinde, alt ve üst tabanları açık, dikdörtgen kesitli boru şeklinde; silikon kalıp içine dökülüp, $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de pişirilerek üretilmiştir.

Kuvars tp: Elektroliz işlemleri 71 mm iç ve 81 mm dış çaplı, 830 mm uzunluğunda bir kuvars tüp (şekil 7.2h) içinde, Argon atmosferi (şekil 7.1a) altında gerçekleştirilmiştir. %99,999 yüksek saflıktaki Argon gazı, BOS'dan temin edilmiştir. Katot haznesi ve anot bloğundan oluşan elektroliz hücresinin tümü için kuvars boru hem taşıyıcı (askıda tutucu) hem de inert gaz ortamı sağlama görevi üstlenmektedir. Sisteme verilen Argon gazı akışı, Swagelok marka 6LW-DPFR4-P1-C model diyafram valf kullanılarak KOFLOC marka 3440 model kütlesel akış kontrol cihazından (MFC) (şekil 7.5a) geçirilmiş ve MR-5000 marka kütlesel akış kontrol cihazı görüntüleme sistemi ile (şekil 7.5b) izlenmiştir. Kütlesel akış kontrol cihazı ve diyafram valf arasındaki bağlantıyı ve sızdırmazlığı sağlamak için paslanmaz elik borular (şekil 7.5c) ve alüminyum pullarzel imal edilmiştir. Akış koşullarını görsel olarak uzaktan izleyebilmek için ROTA marka bir rotametre (şekil 7.1b) ve çayla renklendirilmiş su dolu U-boru manometre (şekil 7.5d) kullanılmıştır.



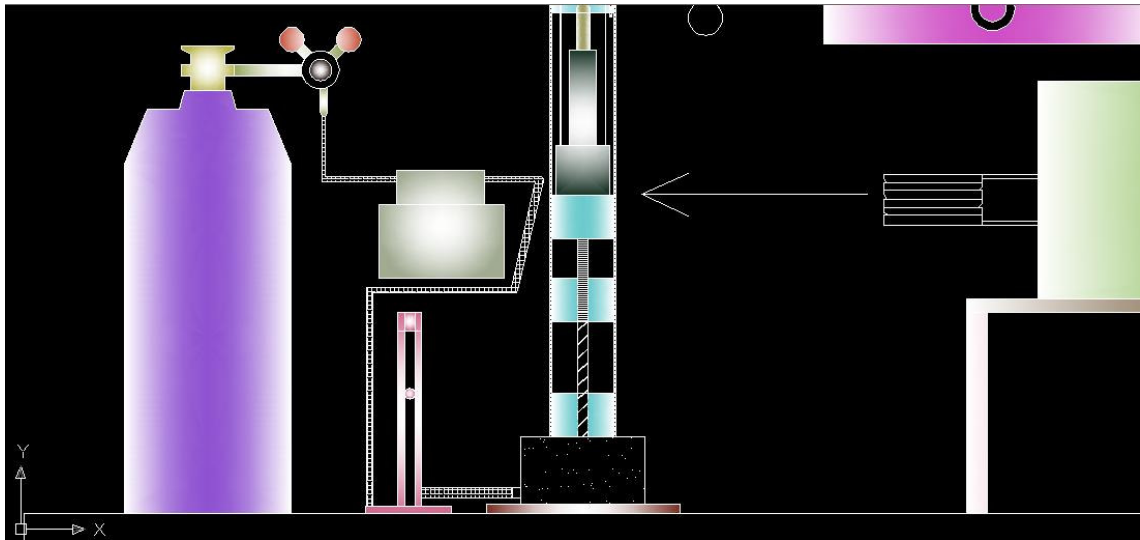
şekil 7.5 Gaz akışı kontrol sistemi, a)kütlesel akış kontrol cihazı, b) kütlesel akış kontrol cihazı görüntüleme sistemi, c) paslanmaz elik borular, d) U-boru manometre

50 ile 250 ml/dak debili Argon gazı akışlarında kuvars tüp içindeki (dolayısıyla elektroliz sistemi üzerindeki) toplam basınç 12 ile 22 mbar arasında değişmiştir.

İndüksiyon fırını: Hücrenin ısı takviyesi olarak kullanılan, 1,1 kW'lık, REPAMET PV 100 marka, indüksiyon fırınının 96 mm çaplı bobini, kuvars tüpün dışına geçirilmiştir (Şekil 7.6). 5,8 cm² anot yüzeyinde oluşacak arkın ısısı, katot haznesi, fused alümina zarf (Şekil 7.3d), anot bloğu, metalik alüminyum ve elektrolitten oluşan hücre sistemini sürekli olarak elektroliz sıcaklığında tutmaya yetmeyeceğinden (hacim/yüzey oranı ilişkisi!) inert gaz ortamını oluşturan saf kuvars borunun dışına yerleştirilen indüksiyon bobininden (Şekil 7.7) ısı takviyesi yapılmıştır.

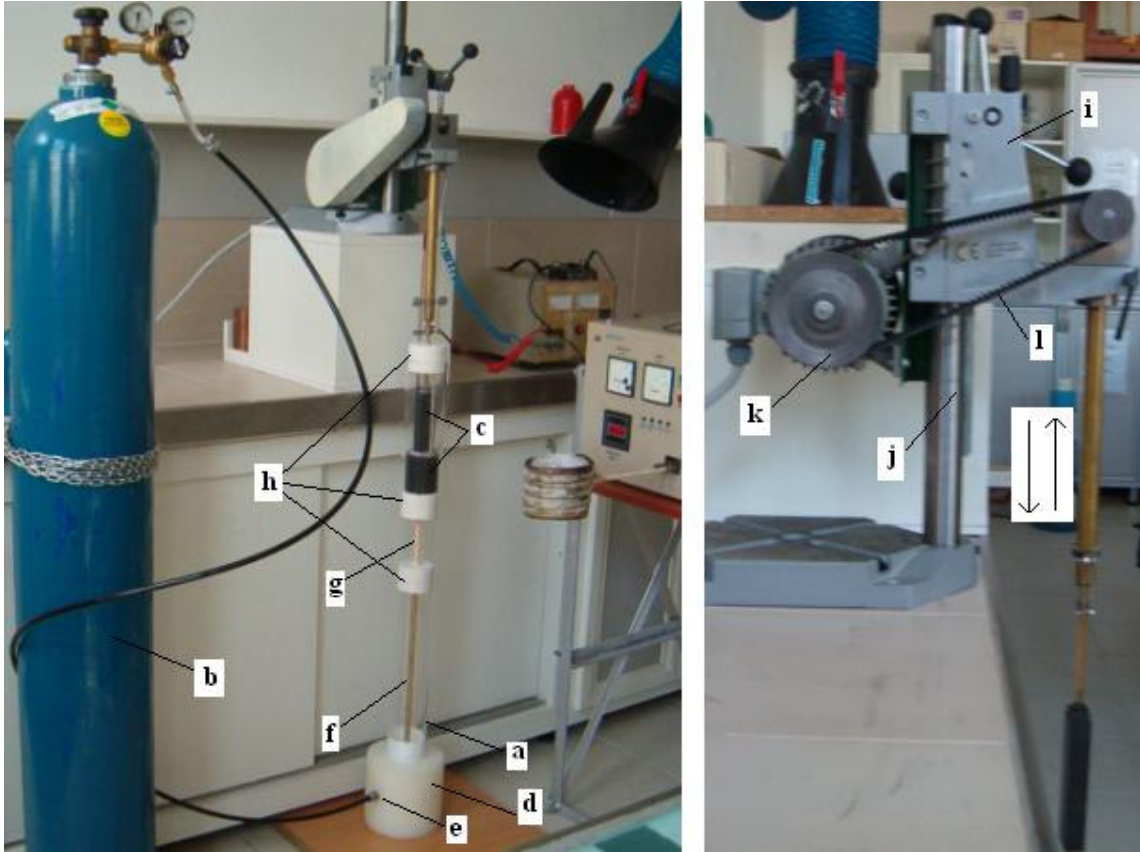


Şekil 7.6 İndüksiyon fırınının önden görünümü



Şekil 7.7 İndüksiyon bobininin kuvars boru dışına yerleşiminin şematik görünümü

Elektroliz hücresi tutucu sistemi: Argon gazı girişi, içine kuvars tüpün saplandığı poliamid bir altlık (Şekil 7.8d) üzerindeki nozuldan (Şekil 7.8e) yapılmıştır. Katot haznesinin ısınıp oksitlenmesiyle ortaya çıkabilecek ve sonuçları yanıltabilecek CO, CO₂ gazlarının oluşumunu engellemek amacıyla katot haznesi ve anot bloğunun hücre dışında kalan kısmı, sürekli Argon gazı koruması altında çalıştırılmıştır.



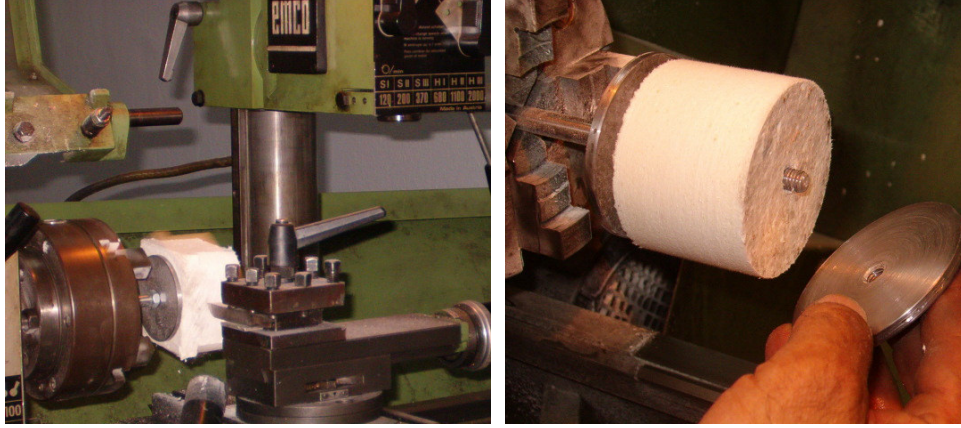
Şekil 7.8 Elektroliz hücresi alt ve üst tutucu sistemi

a) kuvars tüp, b) Argon tüpü, c) elektroliz hücresi, d) poliamid altlık, e) gaz giriş nozulu, f) gaz dağıtıcı pirinç boru, g) fused alümina boru, h) alüminyum silikat elyaftan silindirler, i) matkap tezgahı, j) kramayer dişlisi, k) motor, l) kayış-kasnak takımı

Kuvars tüpün saplandığı poliamid altlığın merkezine yerleştirilmiş 12 mm çaplı, helisel şekilde 2 cm aralıklarla açılmış 4mm deliklere sahip olacak şekilde hazırlanmış olan gaz dağıtıcı pirinç boru (Şekil 7.8f) sayesinde inert gaz, kuvars tüp içine yayılmaktadır.

Katot haznesi ile gaz dağıtıcı pirinç boru arasında hemen hemen aynı çapta bir fused alümina boru (Şekil 7.8g) yer almaktadır. Elektrik yalıtıcı ve refrakter özelliklerinden dolayı tercih edilen bu alümina boru aynı zamanda katot haznesi alt tabanının merkezine inert gaz taşıma

görevini de üstlenmiştir. Pirinç boru ile alümina borunun birleşmesi, alüminyum silikat elyaftan preslenmiş 55 mm kalınlığında bir silindirin merkez deliğinde gerçekleştirilmiştir. Kuvars tüpün iç kesitini sıkı bir şekilde dolduran bu silindirler, plakalardan kesilmiş ve özel olarak imal edilmiş bir aparat yardımıyla tornada işlenmiştir (Şekil 7.9).



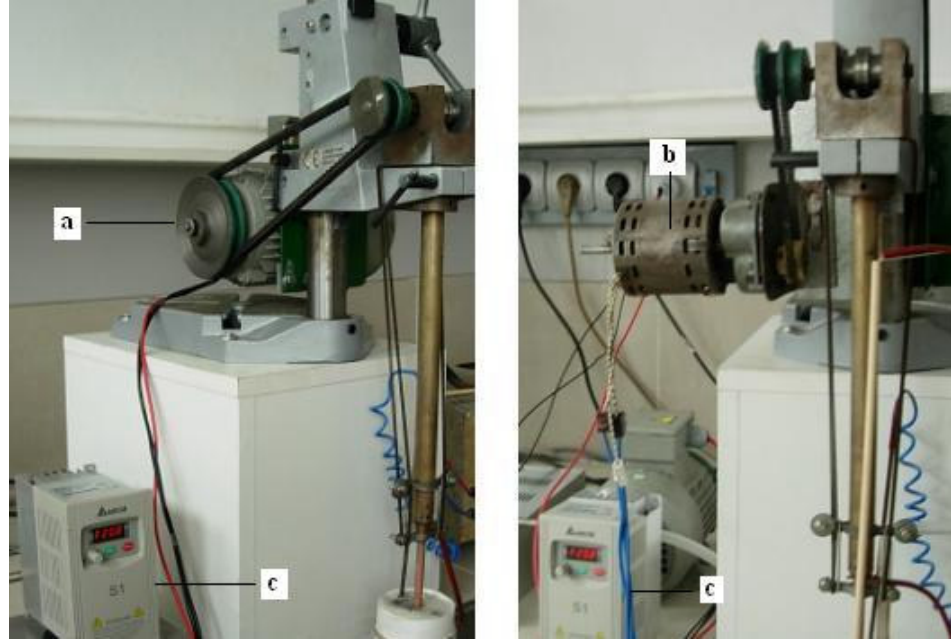
Şekil 7.9 Alüminyum oksit elyaftan sıkıştırılmış plakaların tornada şekillendirilmesi

Gerek katot haznesinin yataklayıcısı, gerekse elektroliz hücresinin üst tarafında, kuvars tüp kapağı olarak kullanılan silindirler (Şekil 7.8h) de aynı malzemeden şekillendirilmiştir. Radyasyon ısısı kayıplarını ve dışardan hava girişini engellemek için, kuvars tüpün üst kapağı görevini yapan silindirde, anot piminin geçtiği merkez delik dışında, katot pimi, gaz torbasına giden gaz borusu ve termokupl koruma tüpü için de delikler bulunmaktadır. İndüksiyon bobininin iç kesitinde grafitte gömülü NiCrNi termokupl telleri ve katot pimi dışında hiçbir metalik aksam yer almamaktadır. İndüksiyon bobininin yüksekliği, anodun sadece katot haznesine batan kısmını kapsayacak şekilde ayarlanmıştır.

Elektroliz sisteminin üst kısmı, yani anot bloğu, anot pimi ve ona bağlı titreşim mekanizması bir düşey matkap tezgâhına (Şekil 7.8i) asılı durmaktadır. Bu sayede matkap standının kramayer dişlisi (Şekil 7.8j) üzerinde milimetrik verniyede ölçülebilen 300 mm'lik düşey bir mesafe içinde anot bloğunun yukarı-aşağı hareketi sağlanmıştır. Titreşim mekanizmasının tüm elemanları, özellikle de motorlar (Şekil 7.8k) ve kayış-kasnak takımları (Şekil 7.8l) anot bloğu ile birlikte kramayer dişlisi boyunca hareket edebilmektedir.

Titreşim mekanizması: Titreşim mekanizmasının ana elemanları; 0.55 kW, 2800d/d trifaze büyük motor (Şekil 7.10a), 0.30 kW, 1/10 redüksiyonlu dişli kutusuna akupule, 1400 d/d trifaze küçük motordur (Şekil 7.10b).

Her iki motorun da devir sayısını değiştirmek için DELTA Electronics-VFD-S marka, monofaze girişli, trifaze çıkışlı, 0,75 kW'lık frekans değiştirici kullanılmıştır (şekil 7.10c). Subsonik titreşimler ($f < 20\text{Hz}$) elde etmek için sadece küçük motor kullanılabilmıştir. Sonik yelpazenin 504 Hz.'den 3600 Hz.'e kadar olan blmnde ise byk motor uygun olmuştur.



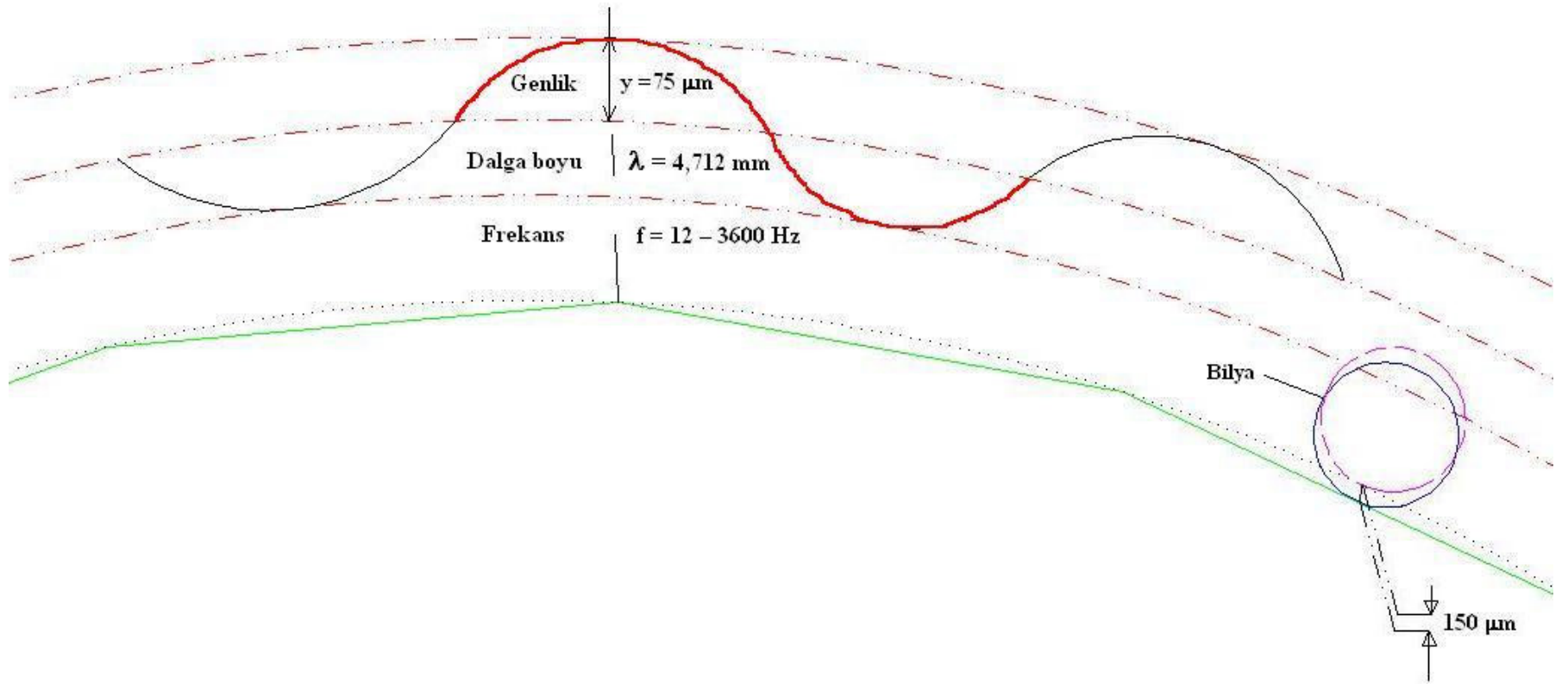
şekil 7.10 Titreşim mekanizmaları

a) byk motor, b) küçük motor c) frekans değiştirici

Her iki motor, frekans değiştirici üzerinden tetiklenmiş ve kayış-kasnak düzenekleri kullanarak 24 kenarlı poligon ark aracılığı ile motor çıkış tur sayısının yirmi dört katı frekansa sahip titreşimler elde edilmiştir.

Küçük motorun çıkış kasnağı 30 mm çapında olup, poligon çarkın kasnağına 1/1 iletim vermektedir. Byk motorun çıkış kasnağı 90 mm çaplı olup, poligon çarkın devrini 3/1 oranında arttırmaktadır. Bu motorun dakikada 2800 olan devir sayısı frekans değiştirici yardımıyla 3000 d/d'ya çıkarılabilmekte ve poligon çarkın kasnağı ise 9000 d/d ile dnelebilmektedir. Reel devir sayıları stroboskop ile kontrol edilmiştir.

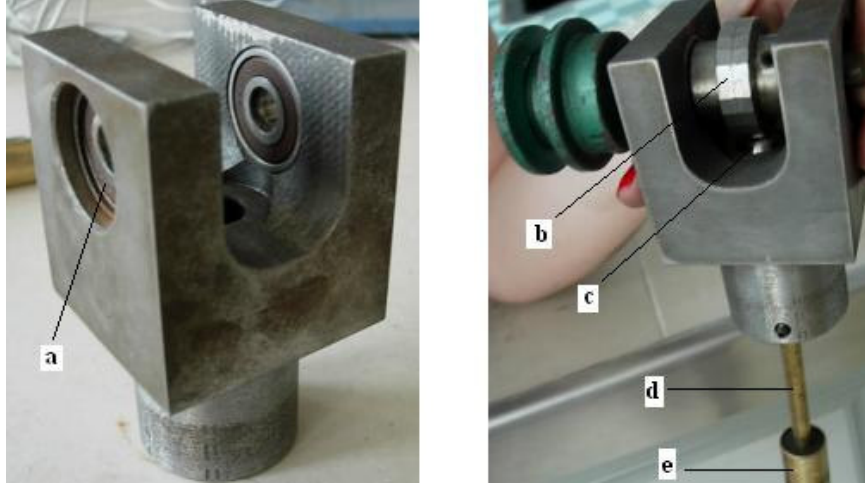
Poligon ark (titreşim jeneratörü): Motor kasnağından poligon kasnağına iletilen hız, 10 mm çapında rulman yataklı bir mil (şekil 7.12a) zerine çakılan, 36 mm çaplı, 10 mm et kalınlığında bir arka aktarılmıştır. Söz konusu ark dairesel yüzeyinden 150 μm 'lik segmentler tıraşlanarak (şekil 7.11) eşkenar yirmidörtgen (şekil 7.12b) haline getirilmiştir.



Şekil 7.11 Titreşim jeneratörüne ait genlik, dalga boyu, frekans değerleri ve bilyanın hareketi

İndüksiyon sertleştirilmesine tabi tutulduktan sonra yüzeyi taşlanan bu yirmidörtgen, milin her turunda yirmidört vuruş yapan bir titreşim jeneratörü haline getirilmiştir.

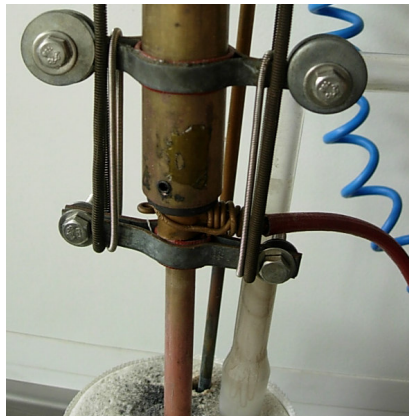
Böylece elde edilen maksimum 3600 Hertz frekanslı ve 75 μm genlikli titreşim (Şekil 7.11), pirinç boru (Şekil 7.12e) içinde yer alan, anot bloğunu taşıyan pirinç pimin (Şekil 7.12d) üst ucuna konumlandırılmış olan bir çelik bilyaya (Şekil 7.12c) aktarılmıştır.



Şekil 7.12 Poligon darbe kafası genel görünümü

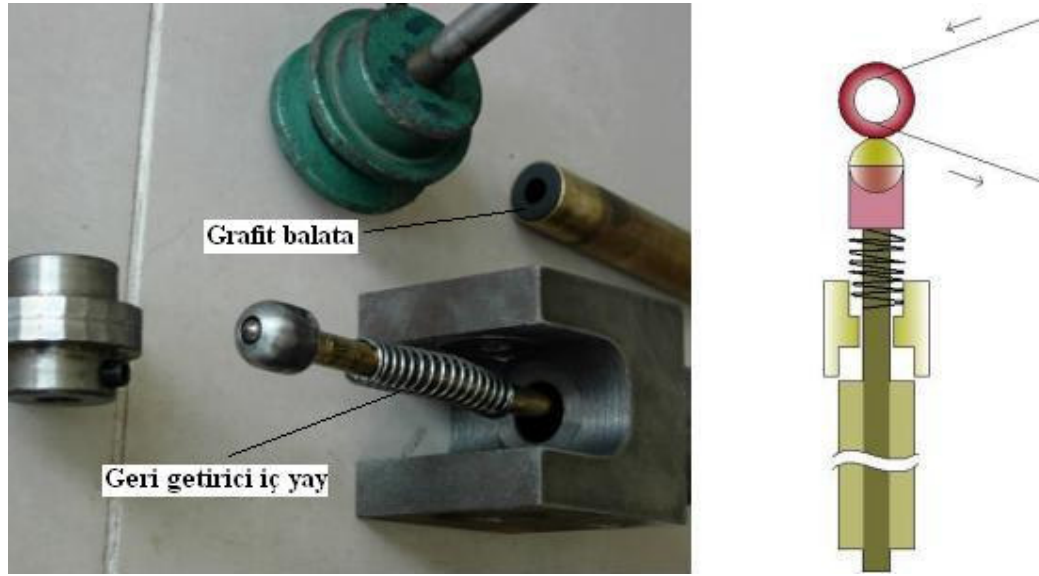
a) rulman yataklı mil sapanı, b) yirmidörtgen, c) çelik bilya, d) anot pimi, e) pirinç boru

Anot pimini ve dolayısıyla çelik bilyayı sürekli olarak yirmi dört kenarlı poligona iten dış (Şekil 7.13) ve iç geri getirme yaylarıyla (Şekil 7.14), darbelerin ataletinden kaynaklanabilecek titreşim boşlukları ortadan kaldırılmıştır.



Şekil 7.13 Geri getirme yayları

Geri getirme yayları ile sürekli poligona doğru itilen anot piminin, düşey doğrultudan kaçıp yalpalamaması için 20 mm çaplı, 300 mm uzunluğunda bir pirinç boru (7.12e) yataklayıcı olarak kullanılmıştır. Pirinç borunun alt ve üst ucuna, makara şeklinde grafitten tornalanmış ve iç deliğinden kayar-sıkı toleransla anot piminin geçtiği balatalar (Şekil 7.14) yerleştirilmiştir. Yataklayıcı pirinç borunun üst ucu, poligon rulmanlarını taşıyan sapanın alt kısmındaki silindirik uzantının içine saplanmıştır.

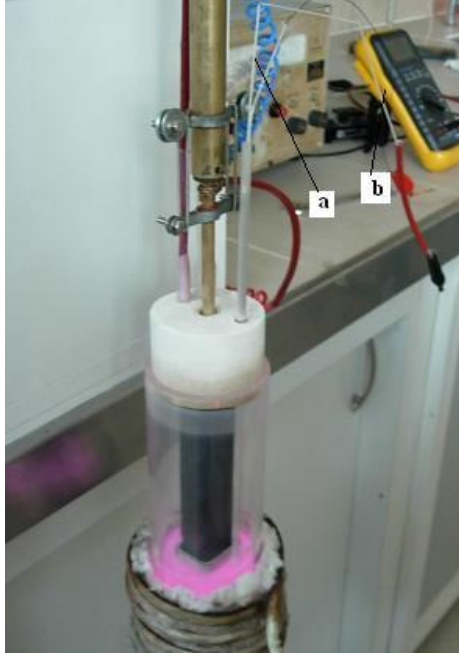


Şekil 7.14 Poligon darbe kafası açık hali ve şematik görünümü

Doğru akım kaynağı: Tüm elektroliz deneylerinde GOSSEN, Konstanter 44T20R10 marka, 20 V, 10A'lık redresör kullanılmıştır (Şekil 7.2b). Bu redresörün özelliği, set edilen sabit bir voltaj değerinde değişken akımda veya set edilen sabit bir akım şiddetinde değişken voltajla çalışabilmesidir. Dışardan indüksiyon bobini ile sağlanan ısı takviyesi elektroliti ve katodik alüminyum sıvı tutmaya yeterli olduğundan redresörden beslenen akım genellikle sadece elektrokimyasal iş yapmak için kullanılmıştır.

Sıcaklık ölçme sistemi: Sıcaklık ölçümünde K-tipi NiCrNi termočifti (Şekil 7.15a) kullanılmıştır. Termokupl koruma tüpü (kuvars ve alümina, Şekil 7.3b), katot haznesinin yan yüzeyi boyunca üstten 30 mm derinliğe kadar indirilmiştir. Deneylerde farklı yüksekliklerde sıvı alüminyum ve elektrolit kullanılacağı göz önünde bulundurularak, termočift düğüm noktasının her deneyde elektrolit hizasındaki sıcaklığı okuyabilmesi için 20 mm boyunca yukarı aşağı kaydırılabilmesi sağlanmıştır. Termočiftin uzatma telleri önce Dewar kabına

(Şekil 7.2d) alınarak dış sıcaklık, buzlu su sıcaklığına referans edilmiştir (Kullanılan sıcaklık-termogerilim abaküsü 0,0 milivoltu 0,0°C olarak göstermektedir.)(Ek 2). Dewar kabının cıva tüplerinden çıkan iletim kabloları ise hem LINSEIS-L6512 marka bir x-t yazıcıya (Şekil 7.2e) hem de Sinometer-MY-68 marka bir milivoltmetreye (Şekil 7.15b) bağlanmıştır. Her iki cihazda milivolt değeri olarak okunan ve kaydedilen termogerilimler, çevrim abaküsü üzerinde $\pm \% 0,125$ hassasiyetle sıcaklık olarak okunabilmektedir.



Şekil 7.15 Sıcaklık ölçme sistemi a) NiCrNi termoçifti, b) milivoltmetre

Gaz analiz sistemi: Kuvars tüpün üst kapağı görevini yapan alüminyum silikat silindire takılı kuvars camdan yapılmış gaz çıkış borusundan çıkan reaksiyon gazları, numune alınmadığı zamanlarda havalandırma davlumbazına (Şekil 7.2c) verilmiştir. GCMS analizleri için numune alınmak istendiğinde belli bir süre için, 1 lt'lik Tedlar (polivinil florür) gaz torbaları kullanılmıştır (Şekil 7.16).



Şekil 7.16 Sistemden çıkan gazların gaz torbasında toplanması

7.2 Elektrolit Bileşenlerinin X-Işını Kırınım Analizleri

Deneylerde kullanılan alüminyum ve elektrolit bileşenleri (Na_3AlF_6 , Al_2O_3 , AlF_3), Seydişehir ETİ Alüminyum A.Ş.'den temin edilmiştir. Kullanılan alüminyum, ETİAL-7 normunda (%99,7 Al, %0,15 Fe, %0,10 Si, %0,01 Cu, %0,03 Zn, %0,01 Ti) katot alüminyumudur. Kullanılan elektrolit bileşenlerinin her birinden, Rigaku MiniFlexII marka cihaz yardımıyla (Şekil 7.17), Cu $K\alpha$ monokromatik X-ışını kullanılarak X-ışını kırınım analizleri elde edilmiştir.



Şekil 7.17 X-ışını kırınım analiz cihazı

Cihazdaki pik bulma programından elde edilen X-ışını kırınımı verileri, ASTM kartları ile karşılaştırılmıştır.

7.3 Alüminyum Oksidin Özgöl Yüzey Alanı Ölçümü

Elektrolit bileşenlerinden Al_2O_3 'ün özgöl yüzey alanı B.E.T yöntemine göre (Brunauer vd., 1938), Quantochrome/Autosorb-1 marka cihazda belirlenmiştir (Şekil7.18).



Şekil 7.18 Özgöl yüzey alanı ölçüm cihazı

Özgöl yüzey alanı ölçümünden önce, toz numuneye 170°C 'de 12 saat gaz giderme işlemi uygulanmıştır.

7.4 Reaksiyon Gazlarının GCMS Analizleri

Gaz toplama torbalarından (Tedlar) Hamilton iğnesi yardımı ile çekilen ölçülü miktardaki gaz veya gaz karışımları GCMS cihazına enjekte edilmiştir. Söz konusu gazların saf numuneleri cihaza daha önce tanıtılmıştır. CO_2 , CO ve Ar gazları standart tüpleri içinde temin edilmiştir. CF_4 , C_2F_6 ve C_3F_8 gazları ise küçük ampuller halinde bir göz hastanesinden sağlanmıştır (Karakaya, 2005).

Sistemden çıkan gazların (CO , CO_2 , CF_4 , C_2F_6) analizleri kütle spektrografili gaz kromatografında (Shimadzu GC-17A Gas Chromatograph, GCMS-QP5050 Gas Chromatography Mass Spectrometer) yapılmıştır(Şekil 7.19).



Şekil 7.19. Gaz kromatografi-Kütle spektrometre cihazı

7.5 Elektrolit Bileşimi Seçimine Yönelik Testler

Seçilen elektrolit bileşimlerinin

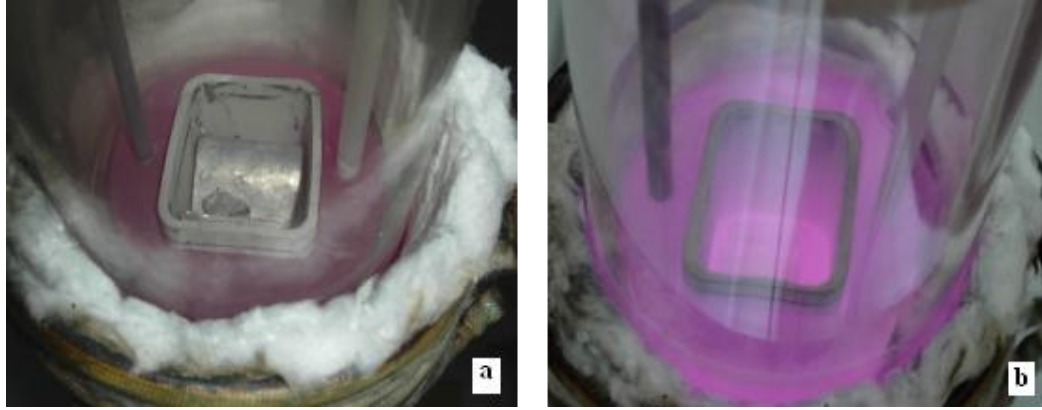
- %72 Na_3AlF_6 , % 24 AlF_3 , %4 Al_2O_3
- %66 Na_3AlF_6 , % 30 AlF_3 , %4 Al_2O_3
- %61 Na_3AlF_6 , % 35 AlF_3 , %4 Al_2O_3

ergime sıcaklıkları, monolitik alümina refrakter içine yataklanmış 60 mm çaplı 80 mm derinliğinde grafit pota kullanılarak saptanmıştır.

Atmosfere açık yapılan ergitme işlemlerinde güç kaynağı olarak 75 mm çaplı bobine sahip 1,1 kW'lık indüksiyon fırını (REPAMET PV 100) kullanılmıştır. Sıcaklık ölçümünde alümina koruma kılıfı içindeki NiCrNi (K-tipi) termokupl, ergiyen elektrolite doğrudan daldırılmıştır. Sıcaklık skalası olarak kullanılan milivoltmetre bir Dewar kabı üzerinden termokupl ile bağlantılandırılmıştır.

7.6 Elektroliz Hücresinde Ergitme Testleri

Katı alüminyum (Şekil 7.20a), indüksiyon fırını kullanılarak ergitilmiş ve katot haznesinin şeklini alması sağlanmıştır (Şekil 7.20b). Sıvı alüminyum üzerinde ark oluşturma denemeleri sonrasında, hücre soğutulmuştur.



Şekil 7.20 Katot haznesi içindeki alüminyum a) ergime öncesi b) ergime sonrası

Katı alüminyum üzerine toz halde elektrolit eklenmiş ve sistem tekrar ısıtılmıştır. Toz halde kullanılan elektrolitin, anot bloğu ve fused alümina zarfa yapışıp sinterleşmesi sonucu (Şekil 8.5), sistemi ergiterek çözmek mümkün olmamıştır. Bu durumu ortadan kaldırmak için, çok hızlı ısı transferine sebep olan anot bloğunun boyutları küçültülmüş, toz haldeki elektrolit, ertitilip, paslanmaz çelik plaka üzerine dökülerek katılaştırılmıştır. Daha sonra gerçekleştirilen deneylerde, boyutları küçültülmüş anot bloğu ve sırcalar halindeki katı elektrolit kullanılmıştır.

7.7 Anot Efektü Söndürme Testleri

Farlı iki motor (0.30 kW, 1/10 redüksiyonlu dişli kutusuna akupile, 1400 d/d trifaze küçük motor, 0.55 kW, 2800 d/d trifaze büyük motor) ve frekans değıştirici (0,75kW, monofaze girişli, trifaze çıkışlı) ile sisteme subsonik ve sonik titreşim uygulanmıştır. Bu titreşimler sayesinde, değışik ağırlıklarda hazırlanan alüminyum ve uygun elektrolit bileşimlerinde, elektroliz işlemi esnasında meydana gelen AE'lerini söndürme denemeleri yapılmıştır.

İlk olarak, farklı hücre şarjlarında meydana gelen AE'lerini söndürmek amacıyla, 0.55 kW, 2800d/d trifaze büyük motor ile sağlanan sonik bölge içerisinde yer alan, 3600 – 2880 – 2160 – 1440 – 720 Hz'lik titreşimler denenmiştir.

Sonik bölgeden daha düşük titreşimleri taramak üzere, 0.30 kW, 1/10 redüksiyonlu dişli kutusuna akupile, 1400 d/d trifaze küçük motor ile 12 Hz'lik, subsonik bölgeye dahil titreşimle çalışıldıktan sonra, aynı motorda yine sonik bölge içinde yer alan, 20,4 – 56 Hz'lik titreşimler denenmiştir.

Daha sonra gerçekleştirilen deneylerde, 0.55 kW, 2800 d/d trifaze büyük motor kullanılmıştır.

Farklı hücre şarjlarında, tek tek 648 – 576 – 504 Hz’lik titreşimler kullanıldıktan sonra, tek bir hücre şarjında üst üste gelen AE’lerini söndürmek için, sırasıyla 1080 – 2160 – 3600 – 720 – 1800 – 2174,4 – 1454,4 – 1080 Hz’lik titreşimler kullanılmıştır.

8. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

8.1 Elektrolit Bileşenlerinin X-Işını Kırınımı Analizi Sonuçları

Kullanılan elektrolit bileşenlerinden (Na_3AlF_6 , AlF_3 , Al_2O_3) Rigaku MiniFlexII marka cihaz yardımıyla, Cu $K\alpha$ monokromatik X-ışını kullanılarak X-ışını kırınım analizleri elde edilmiştir.

Cihazdaki pik bulma programından elde edilen X-ışını kırınımı verileri, ASTM kartları ile karşılaştırılmıştır.

Na_3AlF_6 'ya ait X-ışını kırınım piklerinin (Şekil 8.1) 25-0772 numaralı ASTM kartı ile uyumlu olduğu, AlF_3 'e ait X-ışını kırınım piklerinin (Şekil 8.2) 44-0231 numaralı ASTM kartı ile uyumlu olduğu ve son olarak da Al_2O_3 'e ait X-ışını kırınım piklerinin (Şekil 8.3) ise 46-1212 numaralı ASTM kartı ile uyumlu olduğu görülmüştür.

8.2 Alüminyum Oksidin Özgül Yüzey Alanı

Elektrolit bileşenlerinden Al_2O_3 'ün özgül yüzey alanı B.E.T yöntemine göre (Brunauer, 1938), Quantochrome/Autosorb-1 marka cihazda yapılmıştır.

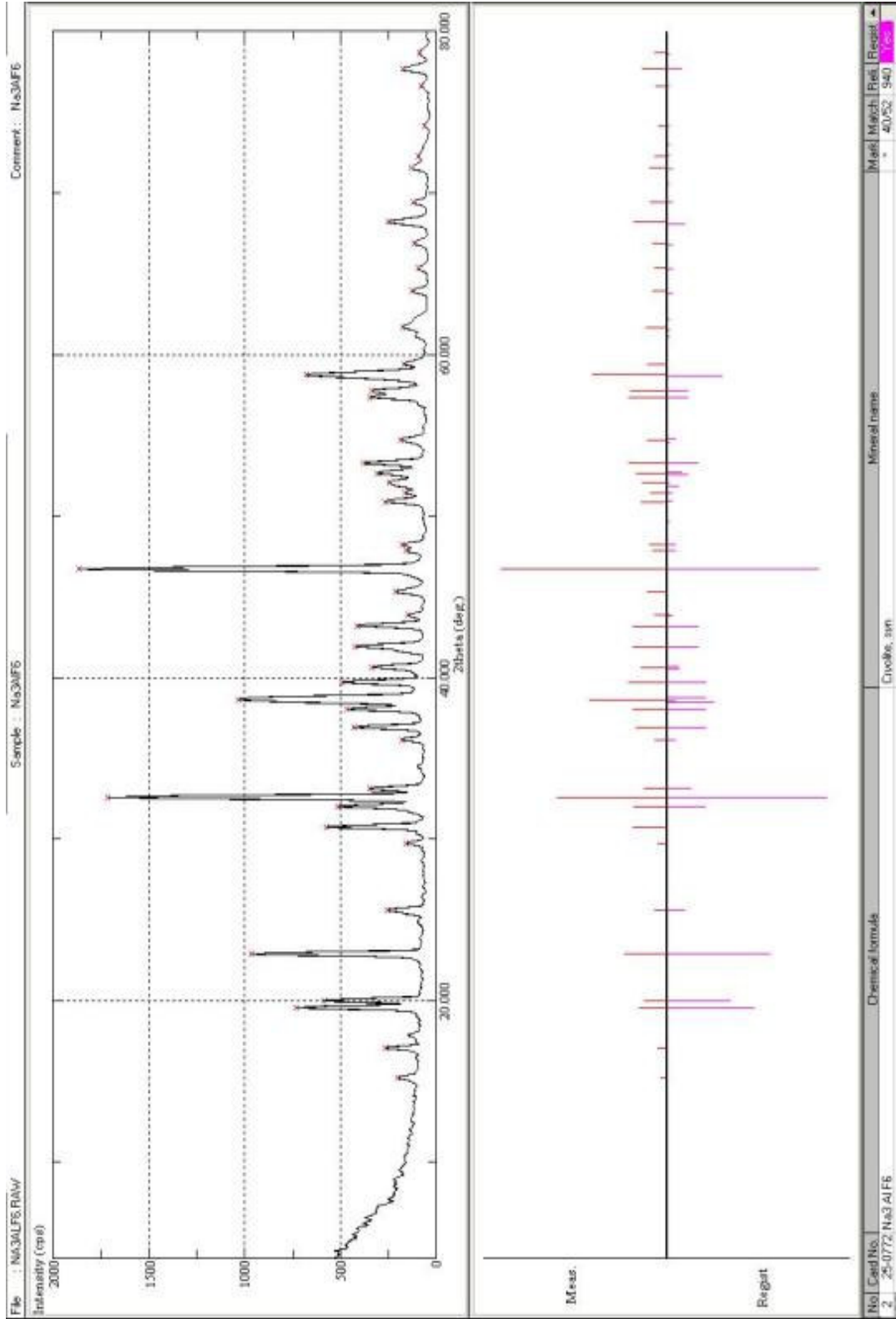
Özgül yüzey alanı ölçümünden önce, toz numuneye 170°C 'de 12 saat gaz giderme işlemi yapılmıştır. Azot atmosferi altında gerçekleşen ölçüm sonrası, numunenin, $71,66\text{m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip, unsu tip Al_2O_3 olduğu görülmüştür.

8.3 Elektrolit Bileşimi Seçimi

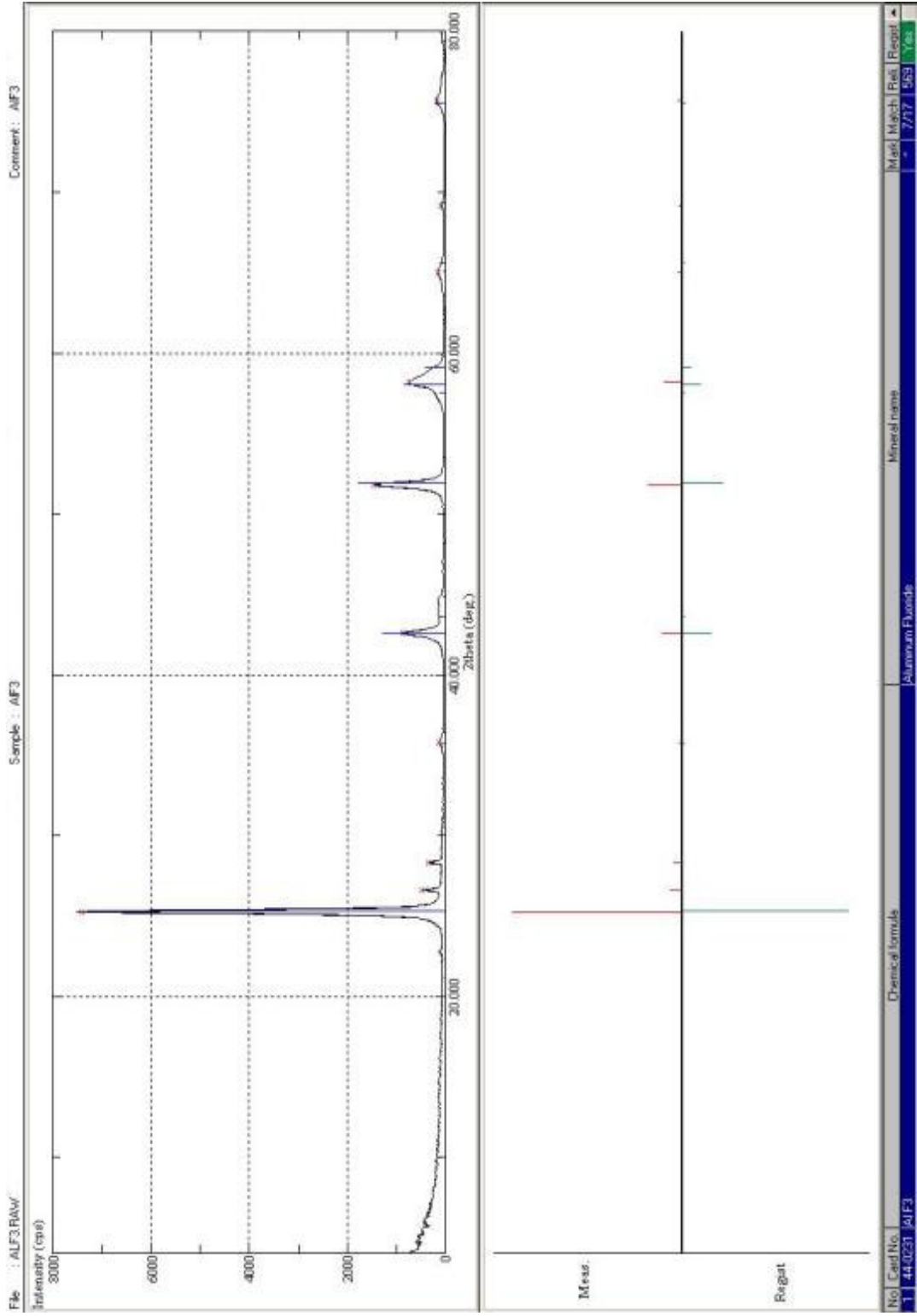
Malzeme aşınmasını en aza indirmek ve indüksiyon fırınına çekilen güç açısından zorlamamak için üç bileşenli ve 800°C 'nin altında ergiyen bir elektrolit bileşimi saptamak amacıyla ergitme testleri gerçekleştirildi. Bu testlerde monolitik alümina refrakter içine yataklanmış 60 mm çaplı 80 mm derinliğinde grafit pota kullanılmıştır.

Atmosfere açık, güç kaynağı olarak 75 mm çaplı bobine sahip 1,1 kW'lık indüksiyon fırını (REPAMET PV 100) kullanılarak yapılmış olan ergitme testlerinde, sıcaklık ölçümü için alümina koruma kılıfı içindeki NiCrNi (K-tipi) termocufti, ergiyen elektrolite doğrudan daldırılmıştır.

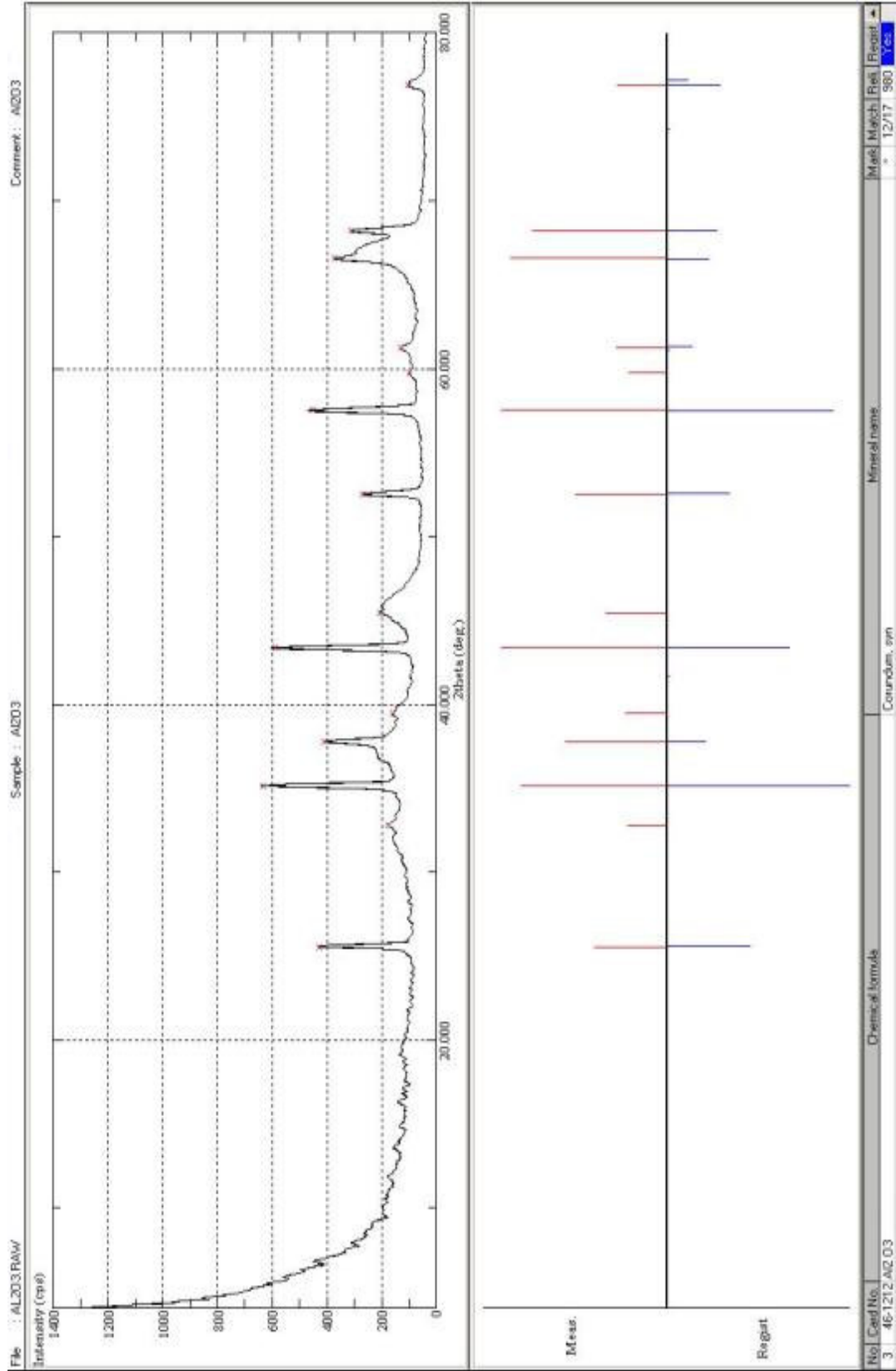
Sıcaklık skalası olarak kullanılan milivoltmetre, bir Dewar kabı üzerinden NiCrNi termokupl ile bağlantılandırılmıştır.



Şekil 8.1 Na_3AlF_6 'ya ait X-ışını kırınım pikleri



Şekil 8.2 AlF_3 'e ait X-ışını kırınım pikleri



Şekil 8.3 Al_2O_3 'e ait X-ışını kırınım pikleri

Elektrolit bileşimi seçimi için üç farklı deneme yapılmıştır.

Deney 1

Seçilen bileşim: %72 Na_3AlF_6 , % 24 AlF_3 , %4 Al_2O_3 (banyo rasyosu: 1,12)

Saptanan ergime aralığı: 846-860°C

Deney 2

Seçilen bileşim: %66 Na_3AlF_6 , % 30 AlF_3 , %4 Al_2O_3 (banyo rasyosu: 1,03)

Saptanan ergime aralığı: 816-827°C

Deney 3

Seçilen bileşim: %61 Na_3AlF_6 , % 35 AlF_3 , %4 Al_2O_3 (banyo rasyosu: 0,95)

Saptanan ergime aralığı: 775-788°C (Aynı bileşim için literatürde ergime sıcaklığı 780°C olarak verilmektedir.) (Duruz, 1987)

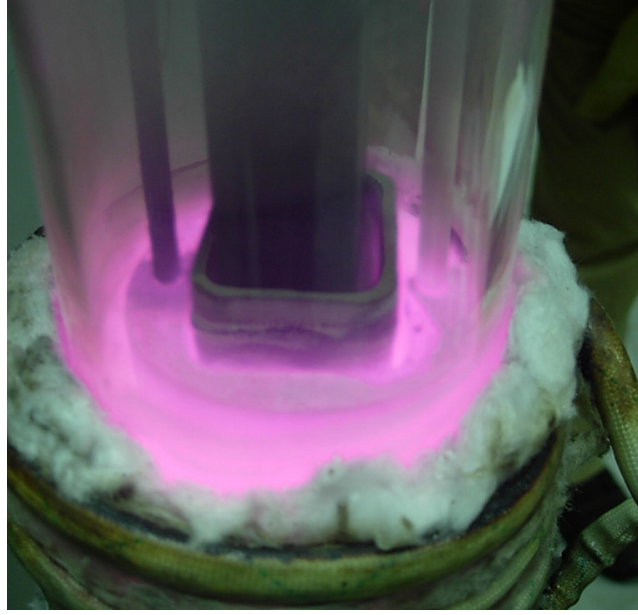
Elektrolit bileşiminin, üç bileşenli seçilmesinin nedeni; banyo rasyosunu (NaF/AlF_3 oranını) 0,95–1,0 arasında tutarak NaF , LiF gibi katkılarla elektrolit difüzivitesini arttırmaksızın akışkanlık ve iletkenlik sağlamaktır. Flor konsantrasyonunun sadece alüminyuma bağlı olarak yükseltilmesinin, AE sırasında daha belirgin PFC emisyonu sağlayacağı düşünülmüştür. Bu açıdan bakıldığında Deney 3’de seçilen bileşimin amaca en uygun elektrolit olduğu saptanmıştır.

8.4 Elektroliz Hücresinde Ergitme Testleri Sonuçları

Deney 1: Hücre şarjı: 34.767 gram alüminyum ve 43.6 gram elektrolit

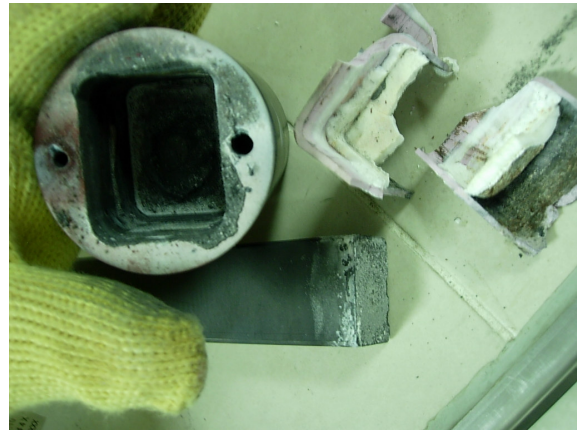
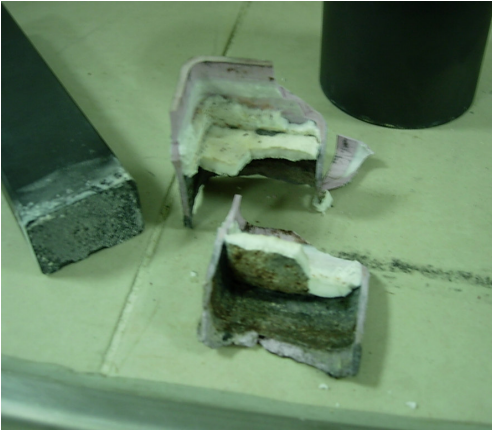
Fused alümina ark koruma zarfı ve blok anot kullanılmıştır. Hücrenin şeklini alması için indüktif olarak katı alüminyum ergitilmiştir. Ergime sonrasında 700°C’de, sıvı alüminyum üzerinde, anot yüksekliği değiştirilerek ark oluşturulmaya çalışılmıştır (Şekil 8.4).

Sıcaklık 830°C’e yükseltilerek tekrar denenmiş, ya açık devre sonsuz voltaj ya da sıfır voltun çok az üzerinde bir gerilim ile sistemden 10 A akım geçtiği görülmüştür (kısa devre olduğu anlaşılmıştır).



Şekil 8.4 Sıvı alüminyum üzerinde ark oluşturma denemeleri

Hücre soğutulmuş ve 26,6 gram Na_3AlF_6 , 15,2 gram AlF_3 , 1,74 gram Al_2O_3 'den oluşan, 43,6 gram elektrolit karışımı toz halinde, katot haznesi içinde katılaşmış olan alüminyum üzerine konulmuştur. Sistem tekrar ısıtılmış, toz haldeki elektrolit sinterleşerek, anot bloğuna ve alümina zarfa yapışmış ve ergimeden askıda kalmıştır (Şekil 8.5). Anot bloğunun, hücre dışına çok hızlı ısı transferi yapması sebebiyle sistemi ergiterek çözmek mümkün olamamıştır.



Şekil 8.5 Toz haldeki elektrolitin sinterleşerek, anot bloğuna ve alümina zarfa yapışması

Deney 2: Bölüm 8.3, Deney 3’de belirlenen, bileşimi %61 Na_3AlF_6 , % 35 AlF_3 , %4 Al_2O_3 olan 320g.elektrolit, grafit potada ergitilip homojenleştirilmiş ve soğuk paslanmaz çelik plaka üzerine dökülerek, yaklaşık 3 mm kalınlıkta katılaştırılmıştır. Küçük parçalar halinde kırılıp içinden 50 gramlık bir kısım, elektroliz deneyi için ayrılmıştır.

Hücre içinde ergitilip katılaştırılmış 32 g. Al üzerine, sırcalar halinde 50 g. elektrolit konulmuş (Şekil 8.6a) ve indüktif ertitme işlemine geçilmiştir. Yaklaşık 35 dakika sonra alüminyum ergidiğinde, elektrolit parçalarının masif halde (yoğunluk= 3g/cm^3) dibe çöktükleri gözlenmiştir. Sıcaklık 787°C ’ye geldiğinde dipte ergiyen elektrolitin yoğunluğu ($2,2\text{ g/cm}^3$) sıvı alüminyumun yoğunluğundan (785°C ’de $2,4\text{ g/cm}^3$) daha düşük hale geldiği için, dibe çökmüş olan elektrolitin tümü yüzeye çıkmıştır.

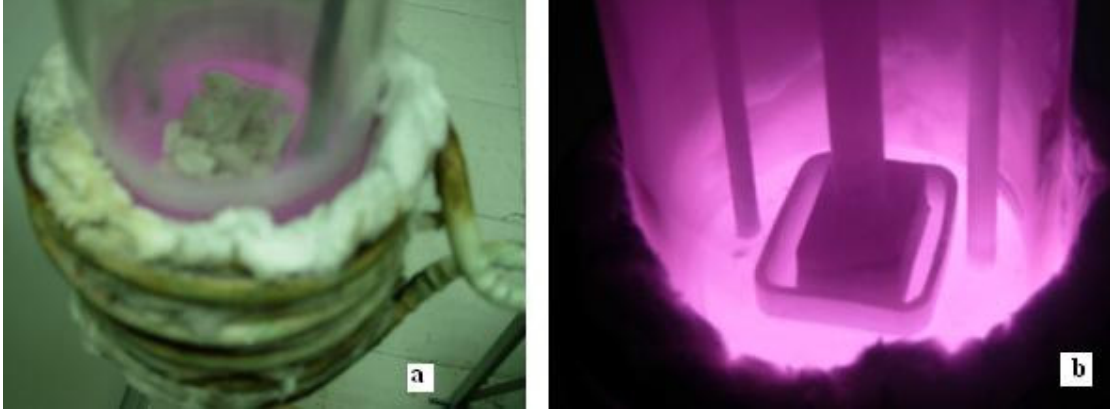
Sırasıyla 1,5 – 2,5 – 3,5 – 4,5 ve 5 V sabit gerilim uygulanarak ve anot hareketi ile kutuplar arası mesafe değiştirilerek ark oluşturulmaya çalışılmıştır. 4,5 V’da ve anot – sıvı alüminyum mesafesi 4 mm iken ark oluştuğu ve bu esnada akım şiddetinin 2 ile 7 A. aralığında salınım yaptığı gözlemlenmiştir. Yaklaşık 6 dakika sonra ark kopmuş ve tekrar oluşturulamamıştır.

Bu deneydeki en önemli bulgu, oluşan arkın hücre sıcaklığı artışına önemli bir katkıda bulunmadığıdır. Hücre ısısının büyük kesitli anot bloğu üzerinden hızla hücre dışına taşınması bunun nedeni olarak görülmüş ve anot bloğunun hem kütlesinin hem de ısı transfer kesitinin azaltılmasına karar verilmiştir.

Anodun kesidi 748 mm^2 ’den, 580 mm^2 ’ye, uzunluğu 160 mm’den 140 mm’ye düşürülmüştür. Anot pimine bağlanan ucun 36 mm’sinden itibaren, hücrede çalışan ucun son 12 mm’sine kadar olan 94 mm’lik kısmı tornada 10 mm’lik çapa düşürülmüştür (Şekil 7.4).

Deney 3: Boyutları küçültülmüş anotla, 101,568 g alüminyum, 18,612 g elektrolit miktarı ile yapılan ilk deneyde, 1 A/cm^2 akım yoğunluğunda, 3 V gerilim altında ark yakalanmıştır. Katot haznesini terk eden reaksiyon gazlarının oluşturduğu kabarcıklar sayesinde düzenli bir elektroliz işlemi gerçekleştiği izlenmiştir (Şekil 8.6b).

Deney sonunda alümina zarfın elektrolit tarafından inceltildiği görülmüş, daha sonraki deneylerde alümina zarf kullanılmamasına karar verilmiştir.



Şekil 8.6 a) Sırçalar halinde koyulmuş elektrolit parçaları, b) küçültülmüş anotla ilk elektroliz

Deney 4: Küçülen anot kesitinin yanal yüzeylere ark yapıp yapmayacağını araştırmak üzere, fused alümina zarf kullanılmadan yapılan ilk deneyde, uzun süre AE'ne yakalanmamak için elektrolit miktarı yüksek tutulmuş, 128,74 gram elektrolit ve 48 gram alüminyum kullanılmıştır.

Anot yanal yüzeyleri ile katot haznesi yanal yüzeyleri arasında herhangi bir ark atlaması görülmediğinden fused alümina zarf kullanılmamasının olumsuz bir etkisi olmadığı görülmüştür. Elektroliz işlemi sorunsuz bir şekilde gerçekleştirilmiş, fakat kullanılan alüminyum miktarının azaltılmasının sistemin ısınmasını geciktirdiği, hatta sistemde sıcaklık yükselmesini engellediği gözlenmiştir.

8.5 Anot Efektı Söndürme Testleri Sonuçları

Bu deney serisi için 1 kg alüminyum grafit potada eritilerek, yedekte bulunan bir katot haznesine peş peşe dökülüp, çok sayıda alüminyum blok elde edilmiştir. Blokların ağırlıkları 75 gram ile 82 gram arasında değişmektedir. Kullanılan tüm elektrolit bileşimleri %61 Na_3AlF_6 , % 35 AlF_3 , %4 Al_2O_3 içermektedir.

Deney 1: Hücre şarjı: 81gram alüminyum ve 40 gram elektrolit

1 A/cm^2 akım yoğunluğu ve 2,1 V gerilim altında, % 70 akım veriminde, çalıştırılan hücre 18,6 dakikada AE'ne yakalanmış, frekans değiştiriciden primer tur sayısı 50 Hz.'e ayarlanmıştır. Bu değer motorda 3000 d/d'ya, poligon kasnağında ise 9000 d/d'ya karşılık gelmektedir. Böylece yirmidört kenarlı poligonun anot pimine dakikada 216.000 vuruş yapması; yani anot piminin 3600 Hz'lik bir titreşime ulaşması sağlanmıştır.

Titreşim jeneratörü 3 saniye boyunca çalıştırılmış ve AE'nin derhal söndüğü gözlemlenmiştir.

Deney 2: Hücre şarjı: 75,3 gram alüminyum, 50 gram elektrolit

1 A/cm² akım yoğunluğunda, 2,2 V gerilim altında, % 72 akım veriminde, 22,6 dakika sonra AE görülmüştür. Frekans değiştirici primer tur sayısı 40 Hz, anot pimi 2880 Hz titreşim altında iken, titreşim jeneratörü 8 saniye çalıştırılmış ve AE derhal sönmüştür.

Deney 3: Hücre şarjı: 78,5 gram alüminyum, 47 gram elektrolit

1 A/cm² akım yoğunluğunda, 2,2 V gerilim altında, % 72 akım veriminde, 21,2 dakika sonra AE görülmüştür. Frekans değiştirici primer tur sayısı 30 Hz, anot pimi 2160 Hz titreşim altında iken, titreşim jeneratörü 12 saniye çalıştırılmış ve AE derhal sönmüştür.

Deney 4: Hücre şarjı: 76 gram alüminyum, 32 gram elektrolit

1 A/cm² akım yoğunluğunda, 2 V gerilim altında, % 68 akım veriminde, 15,3 dakika sonra AE görülmüştür. Frekans değiştirici primer tur sayısı 20 Hz, anot pimi 1440 Hz titreşim altında iken, titreşim jeneratörü 18 saniye çalıştırılmış ve AE derhal sönmüştür.

Deney 5: Hücre şarjı: 79 gram alüminyum, 55 gram elektrolit

1 A/cm² akım yoğunluğunda, 2,25 V gerilim altında, % 75 akım veriminde, 23,9 dakika sonra AE görülmüş, frekans değiştirici primer tur sayısı 10 Hz, anot pimi 720 Hz titreşim altında iken, titreşim jeneratörü 24 saniye çalıştırılmış ve AE derhal sönmüştür.

Bu serideki tüm elektroliz deneyleri 810°C’de başlatılmıştır. Elektroliz sürelerine bağlı olarak hücre sıcaklıkları 3 ile 7,5°C arasında yükselmiştir. Söndürülen AE’lerinin hemen ardından sıcaklıkta ortalama 5 °C daha artış görülmüştür.

Sonik bölgenin geniş bir aralığındaki (0,72 – 3,6 kHz) titreşimlerle, AE’i başarılı bir şekilde söndürüldüğünden, subsonik titreşimlerin etkisini görmek üzere motor değişimi yapılarak 0.30 kW, 1/10 redüksiyonlu dişli kutusuna akupile, 1400 d/d trifaze motor ile deneyler sürdürülmüştür.

Deney 6: Hücre şarjı: 77,8 gram alüminyum, 42 gram elektrolit

Sonik bölgenin altında (f < 20 Hz) kalmak üzere anot titreşimi 12 Hz. seçilmiştir. Bunun için frekans değiştiriciden 5 Hz. gönderilmiş, motorun primer turu 300 devir/dakika, redüktör çıkışı 30 d/d ve poligon kasnağına 1/1 iletim olduğundan, 12 Hz.’lik anot pimi titreşimi elde edilmiştir.

1 A/cm² akım yoğunluğunda, 2,1 V gerilim altında, % 70 akım veriminde, 19,5 dakika sonra hücre AE'ne yakalandığında, titreşim jeneratörü 60 saniye boyunca çalıştırılmış, ancak AE hiçbir şekilde getirilememiştir. Elektrolize son verilerek deney bitirilmiştir.

Deney 7: Hücre şarjı: 75,2 gram alüminyum, 57 gram elektrolit

Subsonik/sonik sınırda çalışmak için anot piminin, 20,4 Hz.'lik titreşimine karşılık gelen 510 devir/dakika'lık primer, 51 devir/dakika'lık sekonder tur sayısı, frekans değiştiriciden motora gönderilmiştir.

1 A/cm² akım yoğunluğunda, 2,25 V gerilim altında, % 75 akım veriminde, elektrolizin 24,8 dakika sonunda oluşan AE 75 saniyelik titreşim uygulamasına rağmen gerileme göstermemiştir. Elektrolize son verilmiştir.

Deney 8: Hücre şarjı: 82 g alüminyum, 20g.elektrolit

1 A/cm² akım yoğunluğunda, 2 V gerilim altında, % 65 akım veriminde, elektroliz başlangıcından 10 dakika sonra gelen AE'ni, küçük motorun son tur sayısı 1400 d/d ile elde edilen 56 Hz.'lik titreşim de, daha öncekiler gibi söndürememiştir.

Anot sıvı alüminyumla kısa devreye sokularak AE bitirilmiş ve deneye son verilmiştir.

AE'ni söndürebilecek frekansın, daha önce taranmamış olan, 56 Hz ile 720 Hz aralığının neresinde olduğunu saptamak amacıyla tekrar 0.55 kW, 2800d/d trifaze motor ile deneylere devam edilmiştir. 720 Hz.'den aşağıya doğru sırasıyla 648 Hz, 576 Hz. ve 504 Hz.'lik titreşimler taranmıştır.

Deney 9: Hücre şarjı: 79,3 gram alüminyum, 40 gram elektrolit

1 A/cm² akım yoğunluğu ve 2,1 V gerilim altında, % 70 akım veriminde çalıştırılan hücrede, frekans değiştiriciden motora komutlanan 9 Hz.'lik primer tur sayısı ile anot piminde elde edilen 648 Hz.'lik titreşim, 18,6 dakika sonra gelen AE'ni derhal söndürmüştür.

Deney 10: Hücre şarjı: 78,4 gram alüminyum, 45 gram elektrolit

1 A/cm² akım yoğunluğu ve 2,2 V gerilim altında, % 70 akım veriminde çalıştırılan hücrede, 20,2 dakika sonra AE oluştu. 8 Hz.'lik primer turla anot pimine yüklenen 576 Hz.'lik titreşimin sabit seyir göstermediği izlenmiştir. Motor kalkışta zorlanmış, hücre 60 saniye boyunca AE altında kaldıktan ve bir miktar voltaj salınımı gösterdikten sonra AE ani olarak sönmüştür.

Deney 11: Hücre şarjı: 80 gram alüminyum, 42 gram elektrolit

Motor 7 Hz.'lik primer turla komutlandığında, anot pimine yüklenen 504 Hz.'lik titreşime karşılık kalkışta zorlanmış ve kesikli çalışmıştır. 1 A/cm^2 akım yoğunluğu ve 2,1 V gerilim altında, % 70 akım veriminde çalıştırılan, 19,5 dakika sonra AE'ne yakalanan hücre 112 saniye AE'de kaldıktan sonra, AE'i söndürülemediğinden elektrolize son verilmiştir.

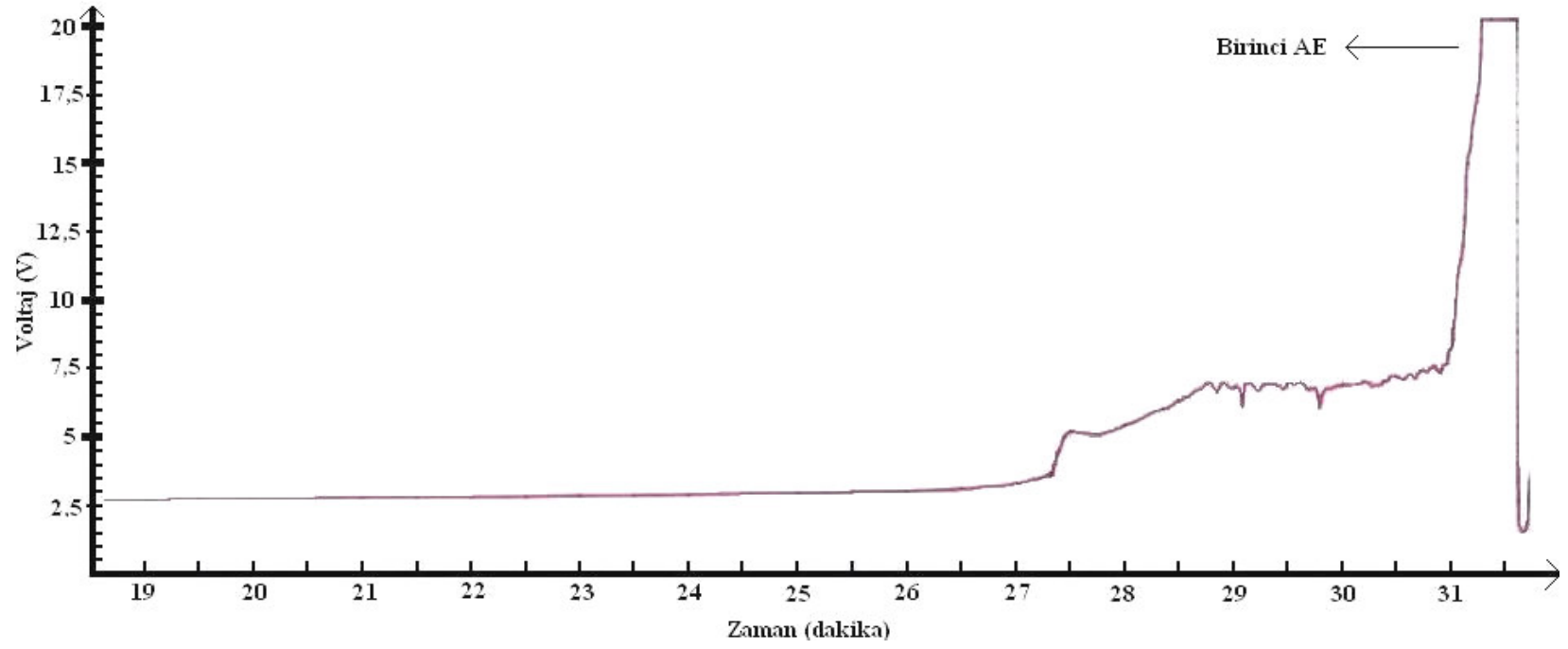
Üst üste oluşacak AE'leri sonrasında, anot altında biriken gazların viskozlaşma eğilimi göstereceği bilindiğinden, bu durumun AE söndürme frekansını ve süresini nasıl etkilediğini araştırmak üzere deneylere devam edilmiştir. Deneylerin tümünde sıcaklık ve hücre voltajı kaydı çift kanallı LINSEIS L6512 marka x-t yazıcısı ile yapılmıştır.

Deney 12: Hücre şarjı: 75 gram alüminyum, 72 gram elektrolit

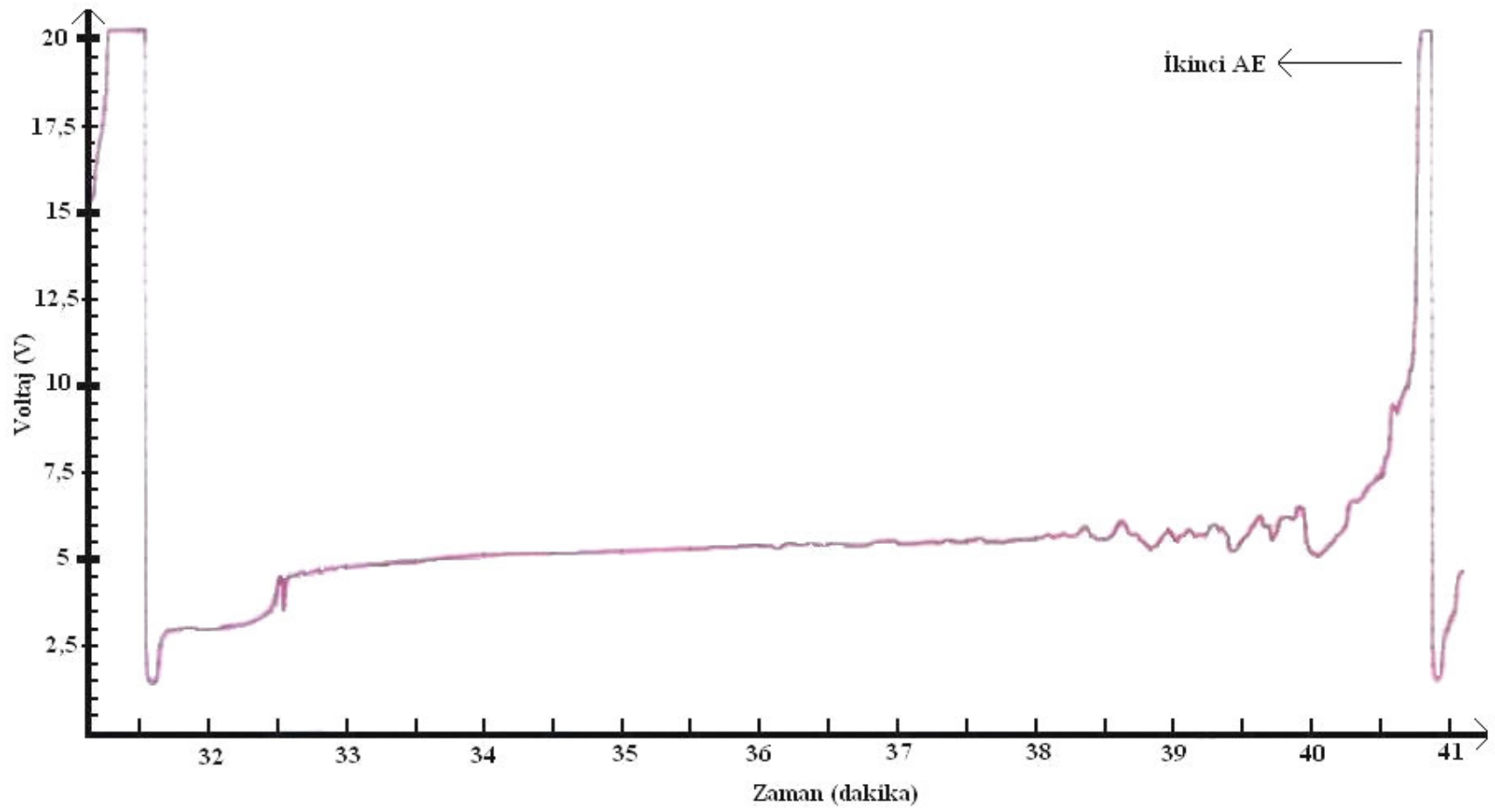
Birinci AE: İlk AE'ne yaklaşırken, 2,5 V olan hücre voltajının 14 dakika içinde 3,5 V'a, 9 saniyede 5 V'a, 30 saniyede 5,5 V'a, 1,5 dakika sonra 7 V'a yükseldiği, 2 dakika boyunca 7-7,5 V arasında kaldıktan sonra 15 saniye içinde 20-60 V arası bir değere ulaştığı x-t yazıcısından izlendi. 16 saniye AE altında tutulan sisteme 15 Hz.'lik primer tur karşılığı 1080 Hz.'lik titreşim verilerek, saniyenin ölçülemeyecek kadar küçük kesirleri içinde AE söndürüldü. Titreşimin elektrolit içinde yarattığı konveksiyon, AE sönümünde voltajın 7 saniye boyunca 1,4 V'da kalmasını sağladı (Şekil 8.7).

İkinci AE: 9 dakika sonra gelen ikinci AE'ne doğru, 1,4 V'a düşmüş olan voltaj değerinin 7 saniye içinde 3V'a, 45 saniye içinde 4,5 V'a, 1 dakika içinde 5 V'a, 2,5 dakika içinde 5,5 V'a, 3 dakika 45 saniye sonra 6,5 V'a, bundan 45 saniye sonra 9,5 V ve 8 saniye daha sonra da 20-60 V arası değere ulaştığı gözlemlendi. 30 Hz.'lik primer tur karşılığı 2160 Hz titreşim ile saniyenin ölçülemeyecek kadar küçük kesirleri içinde AE söndürüldü (Şekil 8.8).

Üçüncü AE: İkinci AE söndürülmesi sonrasında 1,6 V değerine düşen hücre voltajının, 3,85 dakika sonra gelen üçüncü AE'ne doğru daha hızlı bir artış gösterdiği görüldü. 1,6 V olan voltaj değerinin 5 saniye sonra 3 V'a, 20 saniye sonra 5 V'a, 45 saniye sonra 6 V'a, 1 dakika 40 saniye boyunca 6V'da küçük salınımlarla bekledikten sonra, 10 saniye içinde 5 V'a düşüş ve 45 saniye sonra tekrar 11 V'a yükseliş ve 6 saniye sonra da 20-60 V arası değere ulaştığı gözlemlendi. 50 Hz.'lik primer tur karşılığı 3600 Hz titreşim ile saniyenin ölçülemeyecek kadar küçük kesirleri içinde AE söndürüldü (Şekil 8.9).

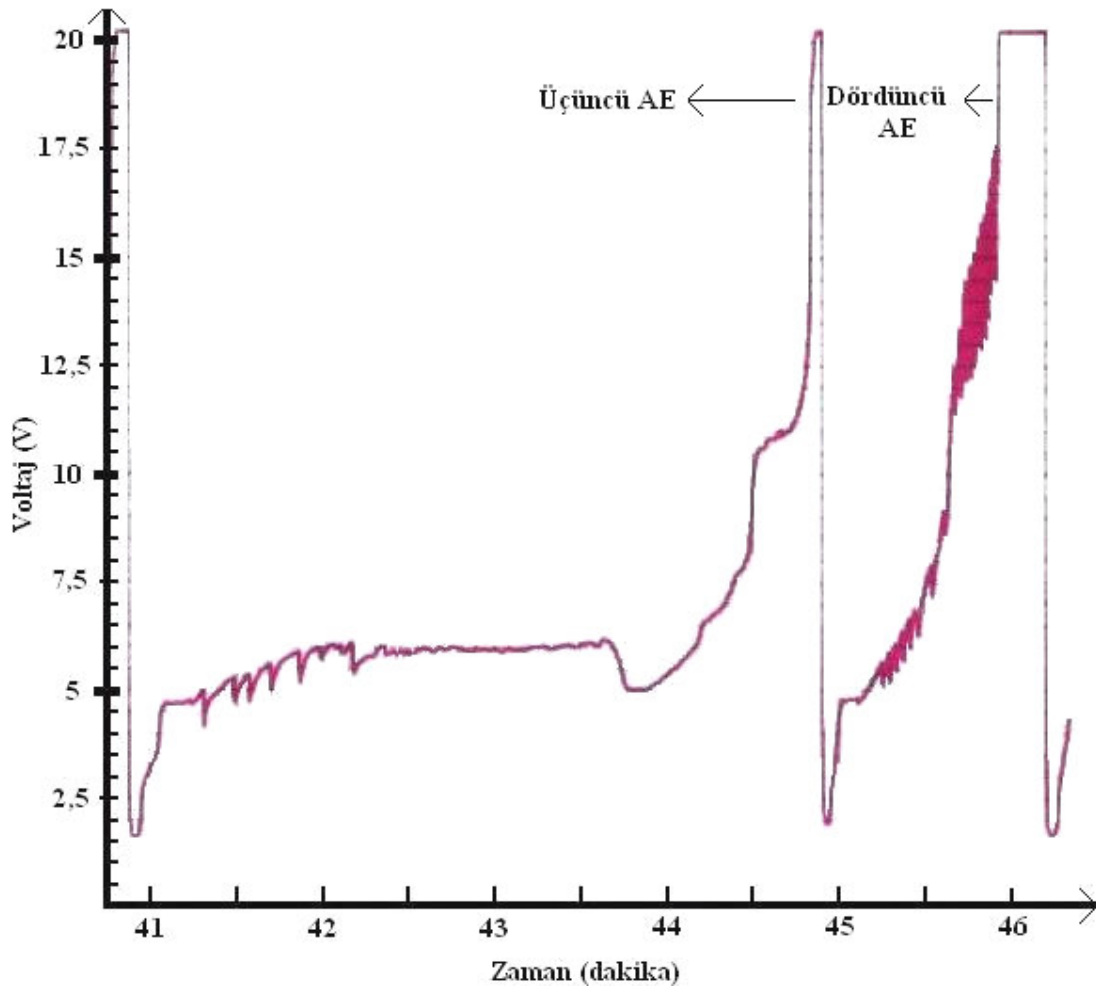


Şekil 8.7 Birinci AE'ne ait gerilim-zaman grafiği



Şekil 8.8 İkinci AE'ne ait gerilim-zaman grafiği

Dördüncü AE: Üçüncü AE söndürülmesi sonrasında, 1,8 V'a düşmüş olan voltaj değerinin 5 saniye sonra 4,7 V'a ulaşip 10 saniye süre ile burada kaldıktan sonra 20 saniye içinde voltajın 11,5 V'a ani bir sıçrayış yaptığı görülmüştür. Bu sebeple, titreşim jeneratörü 7,2 Hz.'lik primer tur karşılığı 518,4 Hz titreşim ile hemen devreye alınmıştır. Fakat AE gelişi engellenememiş ve voltaj artmaya devam etmiştir. 17,5 V'a yükselen voltaj 3 saniye sonra 20-60 V değerine çıkınca 10 Hz.'lik primer tur karşılığı 720 Hz.'lik titreşim ile saniyenin ölçülemeyecek kadar küçük kesirleri içinde AE söndürülmüştür. Üçüncü AE'den 0,8 dakika sonra gelen dördüncü AE söndürüldüğünde voltaj değeri 1,6 V'a gerilemiştir (Şekil 8.9).



Şekil 8.9 Üçüncü ve dördüncü AE'lerine ait gerilim-zaman grafiği

Beşinci AE: 1,6 V değerinden 5 san içinde 4,7 V'a yükselen voltaj değeri, 8 saniye sonra 5V'a, 20 saniye sonra 10,5 V'a, 3 saniye sonra 20-60 V değerine çıkınca 25 Hz.'lik primer tur karşılığı 1800 Hz.'lik titreşim ile AE saniyenin ölçülemeyecek kadar küçük kesirleri içinde söndürülmüştür. Dördüncü AE'den 0,6 dakika sonra gelen beşinci AE söndürüldüğünde voltaj değeri 1,7 V'a gerilemiştir (Şekil 8.10).

Altıncı AE: 5 saniye içinde 1,7 V'dan 5 V'a yükselen voltaj, 20 saniye sonra 10 V, 5 saniye sonra 20–60 V değerine çıkınca 30,2 Hz.'lik primer tur karşılığı 2174,4 Hz.'lik titreşim ile saniyenin ölçülemeyecek kadar küçük kesirleri içinde AE söndürülmüştür. 0,5 dakika sonra gelen altıncı AE söndürüldüğünde voltaj 1,8 V'a düşmüştür (Şekil 8.10).

Yedinci AE: Başlangıçta 1,8 V olan sistemin voltajı 5 saniye sonra 5 V'a, 10 saniye sonra 6V'a, 9 saniye sonra da 20–60 V değerine çıkınca 20,2 Hz.'lik primer tur karşılığı 1454,4 Hz.'lik titreşim ile AE saniyenin ölçülemeyecek kadar küçük kesirleri içinde söndürülmüştür. Altıncı AE'den 0,4 dakika sonra gelen yedinci AE söndürüldüğünde voltaj değeri 1,9 V'a gerilemiştir (Şekil 8.10).

Sekizinci AE: Yedinci AE gibi 0,4 saniye sonra gelen sekizinci AE'ne doğru, 1,9 V ile başlayan voltaj değerinin 3 saniye içinde 5 V'a, 10 saniye içinde 7 V'a, 11 saniye içinde de 20-60 V değerine çıkınca 15 Hz.'lik primer tur karşılığı 1080 Hz.'lik titreşim ile saniyenin ölçülemeyecek kadar küçük kesirleri içinde AE söndürülmüştür (Şekil 8.10).

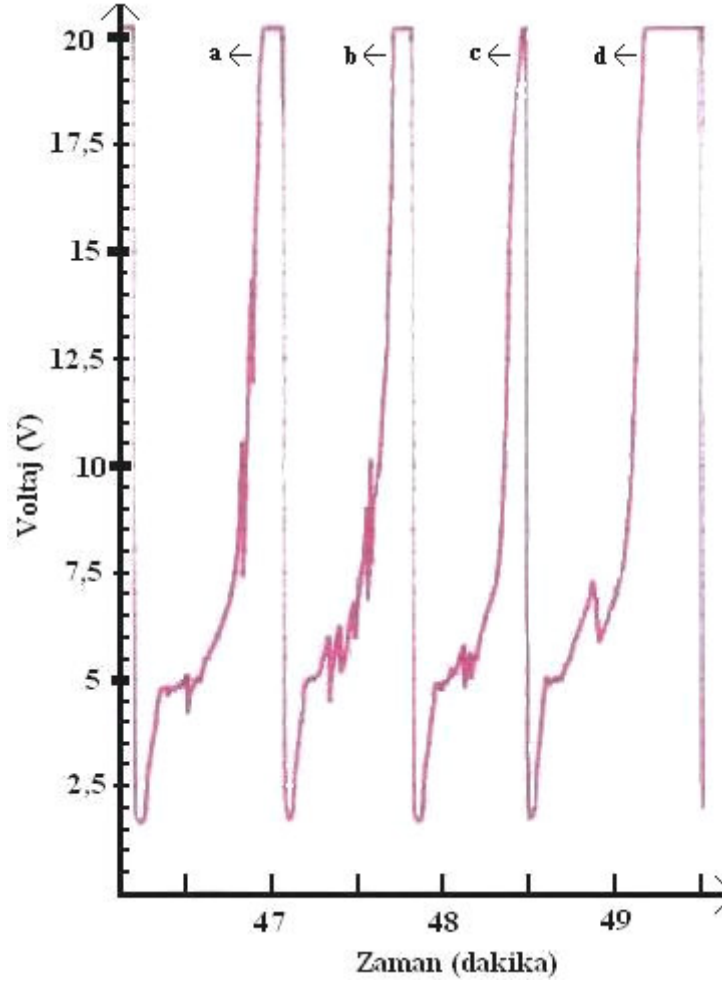
Üst üste oluşmuş, sekiz AE sonrasında anot altında birikmiş olan CF_4 ve C_2F_6 gazlarının viskozlaşarak daha yüksek titreşim frekansları isteyip istemeyeceğini görmek amacı ile ilk AE söndürmede kullanılan 15 Hz. lik primer tur, son AE'ni de söndürmek üzere seçilmiştir. Birinci AE'de olduğu gibi son AE'nin de aynı performansla saniyenin ölçülemeyecek kadar küçük kesirleri içinde söndürüldüğü gözlenmiştir.

Birinci AE'nin hemen ardından 862°C olarak ölçülen hücre sıcaklığı, sekiz AE sonrasında 876°C'ye yükselmiştir.

Hücresinin AE'ne gidişi sırasında, potansiyel, 2 ila 3 V'luk normal çalışma değerinden itibaren hızlanarak yükselmeye başladığında, 5 V civarında geriye dönüşler görülmüştür. Bu “ters pik”lerin nedeni; tam o potansiyel değerlerinde ark oluşmasıdır.

Ark oluşmasının iki önemli sonucu vardır; bunlardan biri ark üfleminin anot altında oluşturduğu konveksiyon, diğeri ise bölgesel sıcaklık artışına bağlı olarak bazı gaz

kabarcıklarında iç basınç yükselmesi nedeniyle, anot yüzeyinde kısa bir süreliğine boş alan açılmasıdır. Bu olay her AE öncesi az veya çok belirgin şekilde görülmüştür.



Şekil 8.10 Beşinci (a), altıncı (b), yedinci (c) ve sekizinci (d) AE'lerine ait gerilim-zaman grafiği

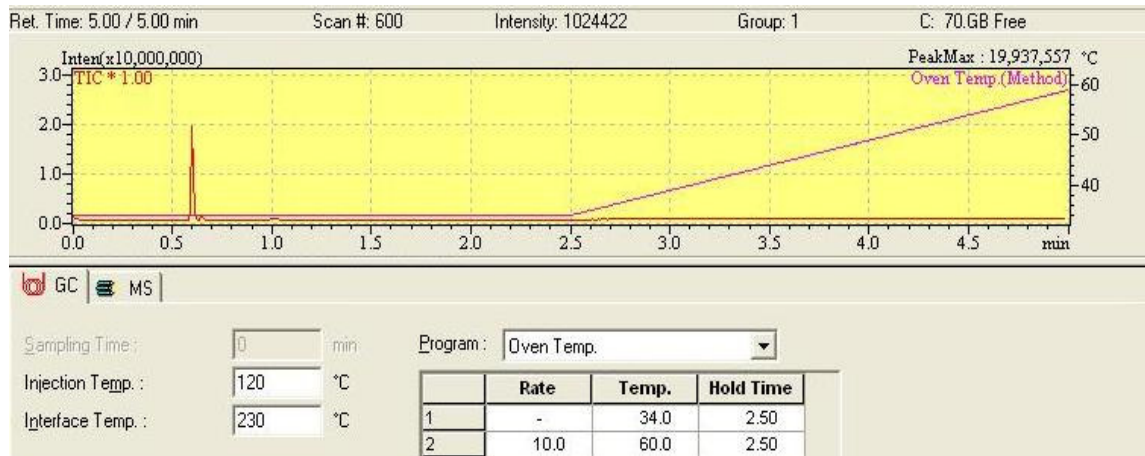
8.6 Reaksiyon Gazlarının GCMS Analiz Sonuçları

Üst üste sekiz AE'den oluşan Deney 12 esnasında, AE'leri başlamadan önce, 4 dakika boyunca, 1 litrelik ilk gaz toplama torbasına (Torba-1), AE'leri başladıktan sonra da yine 4 dakika boyunca diğer gaz toplama torbasına (Torba-2) reaksiyon gazları alınmıştır. Hamilton iğnesi yardımı ile Torba-1 ve Torba-2'den çekilen ölçülü miktardaki gaz karışımları GCMS cihazına enjekte edilmiştir.

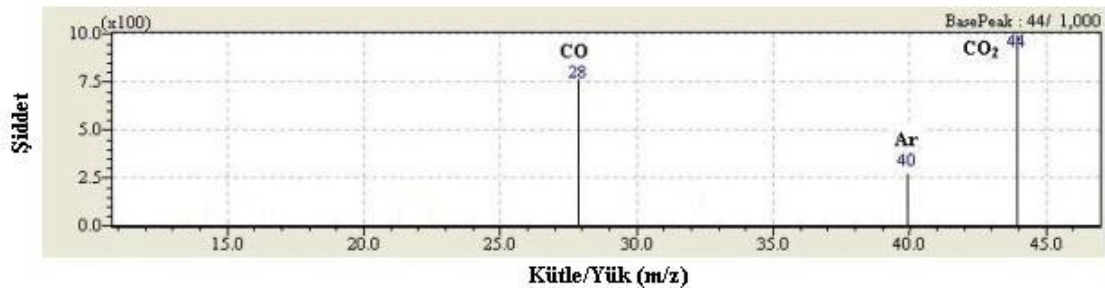
Torba-1'de normal elektroliz koşulları altında oluşan CO_2 , CO gazlarının, Torba-2'de de AE

esnasında oluşan CF_4 , C_2F_6 gazlarının analizi gerçekleştirilmiştir. Söz konusu gazların saf numuneleri cihaza daha önce tanıtılmıştır. CO_2 , CO ve Ar gazları standart tüpleri içinde temin edilmiştir. CF_4 , C_2F_6 gazları ise küçük ampuller halinde bir göz hastanesinden sağlanmıştır (Karakaya, 2005).

Sistemden çıkan gazların (CO , CO_2 , CF_4 , C_2F_6) analizleri kütle spektrografili gaz kromatografında (Shimadzu GC-17A Gas Chromatograph) gerçekleştirilmiştir. Torba-1 için, 120°C enjeksiyon sıcaklığı, 230°C arayüzey sıcaklığı, 34°C ve 60°C 'de 2,5 dakika alıkoyma süreleri analiz parametreleri olarak seçilmiştir. Yapılan analiz sonrasında, Torba-1'de taşıyıcı gaz olan Ar 'a ait 40 piki dışında, CO_2 'e ait 44 pikine ve CO 'e ait 28 pikine rastlanmıştır (Şekil 8.11, Şekil 8.12).

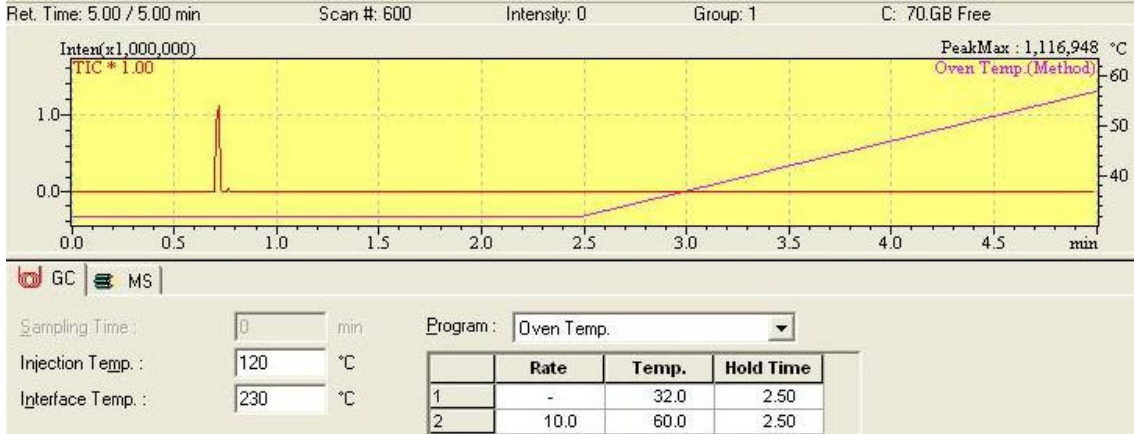


Şekil 8.11 Torba-1 analizinden elde edilen şiddet-zaman grafiği

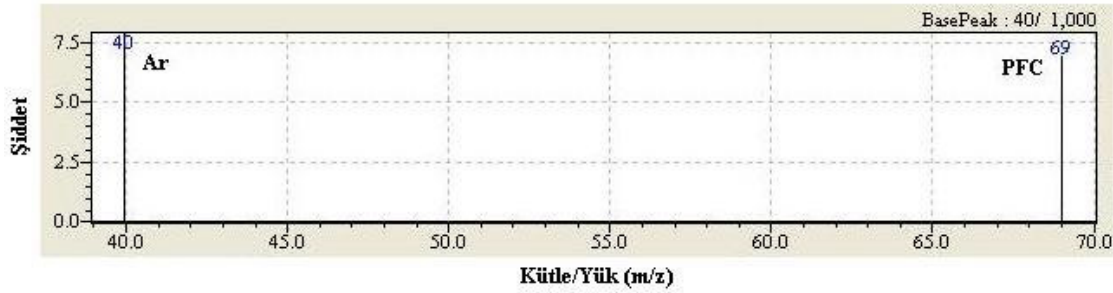


Şekil 8.12 Torba-1 analizinden elde edilen gaz kromatografi pikleri

Torba-2 için ise, 120°C enjeksiyon sıcaklığı, 230°C arayüzey sıcaklığı, 32°C ve 60°C’de 2,5 dakika alıkoyma süreleri analiz parametreleri olarak seçilmiştir. Torba-2’de ise yine taşıyıcı gaz olan Ar’a ait 40 piki dışında, genel isimleri perflorokarbon (PFC) olan CF₄, C₂F₆ gazlarına ait 69 piki görülmüştür (Şekil 8.13, Şekil 8.14).



Şekil 8.13 Torba-2 analizinden elde edilen şiddet-zaman grafiği



Şekil 8.14 Torba-2 analizinden elde edilen gaz kromatografi pikleri

Taşıyıcı gaz olarak Argon içeren gaz karışımlarının analizleri, opsiyonel GC dedektörü olarak TCD (Thermal Conductivity Detector) kullanılmadığında doğru sonuç vermediğinden, deney esnasında Torba-1 ve Torba-2’de toplanmış çoğunlukla Ar içeren gaz karışımlarının, kütesel analizleri, TCD dedektörü bulunmayan, GCMS-QP5050 kütle spektrometresi ile sağlıklı bir şekilde gerçekleştirilememiştir.

9. GENEL SONUÇLAR

- 1- Bu çalışma çerçevesinde ve tarif edilen deney koşullarında, AE'nin 0,5Khz'in üzerindeki sonik titreşimlerde rahatlıkla söndürebileceği görülmüştür. Daha düşük frekanslarda gerekli titreşim enerjisini elde edebilmek için daha büyük genlikler kullanılması gerekecektir. Ancak, yüksek genlikli titreşimlerle çalışmak kesikli darbe etkisini arttıracığından, anot pimi ile anot bloğu arasındaki bağlantının kolayca tahrip olma riski ortaya çıkacaktır. Bu açıdan bakıldığında, subsonik bölgede ve sonik yelpazenin düşük frekans bölgelerinde, kabul edilebilir oranda büyütülmüş genliklerle bile AE söndürebilmek mümkün görünmemektedir. Bu çalışmanın yürütüldüğü deney düzeneğinde, 0,5-0,6 kHz'lik eşik değerinin daha da aşağılara düşebileceği de tahmin edilmektedir. Bunun için göbeklerinde trigger dişlisi bulunan daha hafif (alüminyum veya plastik) kasnaklar, ince ve yumuşak trigger kayışları kullanılarak ve sürtünme, atalet, demaraj kayıpları önlenerek çok sayıda test yapılabilir. Yine de, bu çalışmada bulunan değerler uygulama açısından tatmin edici olup kullanılan titreşim mekanizması, endüstriye aktarım pratiği ve maliyet göz önünde bulundurulduğunda, alternatiflerinden (örneğin ultrasonik titreşimden) daha avantajlı gözükmemektedir.
- 2- Endüstriyel uygulamada AE'lerinin 2-4 dakika içinde söndürülebildiği bilinmektedir. Sonik yelpazenin bu çalışmada denenen 0,6-3,6 kHz aralığındaki tüm frekanslarda, AE'nin mevcut deneysel olanaklarla ölçülemeyecek kadar kısa bir sürede söndürülebildiği görülmüştür. Çalışmaların başlangıcında titreşim jeneratörü 3-24 saniyelik sürelerle çalıştırılmış, ancak daha sonra voltaj değişimleri yazıcı ile kaydedildiğinde, bu kadar uzun sürelerle gerçekte hiç ihtiyaç duyulmadığı anlaşılmıştır. AE altındaki bir hücrede frekans jeneratörü çalışır çalışmaz (saliseler veya mikrosaniyeler içinde) voltaj geri dönüş çizgisinin hiç açıcı vermeksizin, zaman eksenine neredeyse tamamen dik bir pik oluşturduğu ve hücrenin normal çalışma geriliminin daha altına kadar uzandığı gözlemlenmiş ve ölçülmüştür. Örneğin; normal çalışma koşullarında 2,5 V hücre gerilimi altında çalışan elektroliz hücresinin AE sönümünden hemen sonraki gerilimi 1,4 V'a kadar düşebilmiştir. Bu olgu, uygulanan titreşimin gaz kabarcıklarını dağıtmakla kalmayıp, elektrolit içine fazladan bir titreşimli karıştırma (konveksiyon) etkisi aktardığı şeklinde yorumlanabilir.
- 3- Her bir AE'ni görmek için yapılan tek tek elektroliz deneylerinde, AE'lerin bu kadar çabuk ve kolay sönmesi bir anlamda kuşku yaratmış ve "hücre uzun süre AE altında

kalsaydı ve anot altındaki gazlar viskozlaşsaydı, AE bu kadar kolay söndürülebilir miydi?” sorusunu gündeme getirmiştir. Buna yanıt olarak, yeterli miktarda elektrolit beslenmiş bir hücrede Al_2O_3 ilavesi yapılmadığı için peş peşe gelen sekiz adet AE, bazen seçilmiş bazen de rasgele frekanslarla kolayca ve peş peşe söndürülmüştür.

- 4- AE’leri söndürülürken çeşitli frekanslarda ve sürelerde uygulanan titreşimler sonrası, pim-anot bağlantısında, anot bloğunda veya hücrede titreşime bağlı herhangi bir hasar oluşmamıştır.
- 5- Elektroliz sürelerine bağlı olarak, elektrokimyasal enerjinin de katkısıyla, hücre sıcaklıkları 3 ile 7,5°C arasında yükselmiş, söndürülen AE’lerinin hemen ardından sıcaklıkta ortalama 5 °C daha artış görülmüştür.
- 6- AE sırasında harcanan fazladan enerji çok yüksek bir değer olup, neredeyse Tercan Hidroelektrik Santralının yıllık enerji üretiminin tamamı ve Oymapınar Hidroelektrik Santralının yıllık enerji üretiminin %3’ü mertebesindedir.

KAYNAKLAR

- Alder, H., (1976), "Process for the electrolysis of a molten charge using inconsumable bipolar electrodes", United States Patent No: 3930967
- Alder, H., (1977), "Electrolysis of a molten charge using inconsumable electrodes", United States Patent No: 3960678
- Banerjee, S.K. ve Evans, J.W., (1990), "Measurements Of Magnetic Fields And Electromagnetically Driven Melt Flow in a Physical Model of a Hall-Heroult Cell", Metallurgical Transactions B, 21b-1:59-70, February 1990
- Beljajev A.I., Firsanova L.A., Rapoport M.B., (1975), "Alüminyum Metalürjisi", T.M.M.O.B.Makina Mühendisleri Odası Yayın No:99, 123-135
- Binczewski, G.J., (1995), "The Point of a Monument: A History of the Aluminum Cap of the Washington Monument", Journal Of Metals, 47(11):20-25
- Brown, G.D., Hardie, G.J., Shaw, R.W., Taylor, M.P., (1999), "6th Australian Aluminium Smelting Workshop", 499-508
- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., (1938), Journal of American Ceramic Society, 60:309
- Çamlıdere, T., (1987), "Hücre Ömrü ve Önemi", Seydişehir Alüminyum Tesisleri Alüminyum Fabrikası Müdürlüğü, Ocak 1987
- Davidson P. A., (2000), "Overcoming Instabilities in Aluminium Reduction Cells: a Route to Cheaper Aluminium", Materials Science and Technology, 16-5: 475-479, May 2000
- Deniz, G., "Alüminyum Sektörü Hakkında Bir Değerlendirme", Türkiye Kalkınma Bankası, Ekonomik ve Sosyal Araştırmalar Müdürlüğü, Eylül 2006, Ankara, 27-30.
- Dikeç, G., Demirel K., "Malzeme Bilgisi", Akademi Denizcilik Danışmanlık Eğitim Yayıncılık Tic. Ltd. Şti., 210
- DPT, "Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu", 2006
- DSİ, (2007), "Türkiye Hidroelektrik Enerji Potansiyeli ve Gelişme Durumu, 2007 Yılı Baş İtibariyle İşletmede Olan Hidroelektrik Santraller", Faaliyet Raporu, Devlet Su İşleri
- Duman, İ., (2003), "Alüminyuma Genel Bakış", Açılış Bildirisi, II. Alüminyum Sempozyumu ve Sergisi, 22-24 Mayıs 2003, Seydişehir
- Duman, İ., Yalvaç, N., (2003) "Dünyada ve Türkiye’de Birincil Alüminyum Üretimindeki Teknolojik Gelişmeler" II. Alüminyum Sempozyumu ve Sergisi, 22-24 Mayıs 2003, Seydişehir
- Duman, İ., Yalvaç, N., Karahan, T. ve Erkişi, İ., (2003), "Alüminyum Elektrolizinin Migreni: Anod Etkisi", II. Alüminyum Sempozyumu ve Sergisi, 22-24 Mayıs 2003, Seydişehir
- Duruz, J.J., (1987), "Low temperature alumina electrolysis", United States Patent, No: 4681671
- Erkişi, İ., (2003), "Alüminyum Elektrolizinde Anot Etkisi", YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Semineri, 8 Ocak 2003
- Ertürk, S., Duman, İ., (2003), "Primer Alüminyum Üretiminde Son Gelişmeler", Metal Dünyası, 126:73-78, Kasım 2003
- Eşiz, P., (2002), "Alüminyum Elektrolizinde Elektrolit Katkılarının Optimizasyonu", YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Semineri, 21 Mayıs 2002

- Grjotheim, K. ve Kvande, H., (1993), "Introduction to Aluminium Electrolysis", Aluminium Verlag, Düsseldorf
- Grjotheim K., Kvande H., Zhuxian Q., (1995), "Key Improvements To Hall-Héroult Since The End Of World War II", Journal Of Metals, November 1995, 32
- Hall-Heroult Centennial, (1986), "First Century Of Aluminum Process Technology, 1886-1986" , The Anniversary Volume, 115h TMS Annual Meeting, New Orleans, Louisiana, 2-6 March 1986, 7-8
- Haupin, W., (1991), "The Influence of Additives On Hall-Héroult Bath Properties", Journal Of Metals, 45-11: 18-34,
- Haverkamp, R.G., (1999), "Eliminating Anode Effect", Light Metals, 285-288
- Karakaya, M., (2005), "Komplike Retina Dekolmanı Olan Olgularda Pars Plana Vitrektomi Sırasında 5-Fluorourasil ve Düşük Molekül Ağırlıklı Heparin Kullanılmasının Retina Dekolman Rekürensine Etkisi", Uzmanlık Tezi, T.C. S.B.Prof. Dr. N. Reşat Belger - Beyoğlu Göz Eğitim ve Araştırma Hastanesi, İstanbul, 36
- Kachanovskaya I.S., Sırayevn.S., Lebedeva I.E., Romanov V.P., Kuznetsov E.I., (1973), "Anode Effect Control In Industrial Cells", Soviet Journal Of Non-Ferrous Metals, 14(4):28-31
- Karahan, T., (2003), "Ultrason Dalgalarının Metalurjik Proseslerin Kinetiğine Etkisi", Metal Dünyası, 117:72
- Keniry, J., (2001), "The Economics of Inert Anodes and Wettable Cathodes for Aluminium Reduction Cells", Journal of Metals, 53(5):43-47
- Kibar, A., (2006), "Türkiye Alüminyum Sanayicileri Derneği Başkanı, Ali Kibar ile Söyleşi", Dünya Gazetesi, Sektörel eki, Ağustos 2006
- Kiss, L.I., Poncsak, S., (2002), "Effect of the Bubble Growth Mechanism on the Spectrum of Voltage Fluctuations in the Reduction Cell", Light Metals, 217-223
- Kvande, H., Haupin, W., (2000), "Cell Voltage In Aluminum Electrolysis: A Practical Approach", Journal Of Metals, 52 (2): 31
- Kvande H., Haupin W., (2001), "Inert Anodes for Al Smelters: Energy Balances and Environmental Impact", Journal Of Metals, May 2001
- Mason, T.J. ve Lorimer, J.P., (1988), "Sonochemistry: Theory , Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry", Chichester: Ellis Horwood Limited
- Mason, T.J., Lorimer, J.P., Walton D.J., (1990), Ultrasonics, 28:333-337
- Metalurji Dergisi, (2004), "Alüminyum Raporu", Nisan 2004, 137:14-45
- Mullie, F., Lepoint, T., (1994), "What Exactly is Cavitation Chemistry", Ultrasonics Sonochemistry, 1(1):13
- Nora, V., "Inert Anodes are Knocking at the door of Aluminium Producers ", CRU Annual Meeting, London, 26 June 2001
- Nordmo F., Thonstad J., (1984), "On The Anode Effect In Cryolite-Alumina Melts-III. Current-Voltage Behaviour During Anode Effect", Electrochimica Acta, 29(9):1257
- Nordmo F., Thonstad J., (1985), "On The Anode Effect In Cryolite-Alumina Melts- IV. Gas Composition And Faradic Efficiency" Electrochimica Acta, 30(6):741
- Øye , H.A., (1997), "Recent Scientific and Technical Advances in Aluminium Production Technology", Light Metals

- Olsen, E., Thonstad, J., (1999), *Journal of Applied Electrochemistry*, 29:301-311
- Özeren, Ş., (1986), “Anot Pasta Üretiminde Hammaddelerin Önemi”, Seydişehir Alüminyum Tesisleri Alüminyum Fabrikası Müdürlüğü, Seydişehir, Ocak 1986
- Pawlek, F., (1983), “Metallhüttenkunde”, Walter de Gruyter, Berlin-New York, 447-449
- Pawlek, R.P., (2002), “Inert Anodes:An Update”, *Light Metals*, 449-455
- Pawlek, R.P., (2004), “Inert Anodes:An Update”, *Light Metals*, 283-287
- Ratkje K. S., (1991), “Local Heat Changes During Aluminium Electrolysis”, *Electrochimica Acta*, 36-3/4: 661-665
- Sadoway, D. R., (2001), “Inert Anodes for the Hall Héroult Cell: The Ultimate Materials Challenge” *Journal Of Metals*, May 2001
- Scholemann, B.A., Wilkening, S., (2001), “Reduction Cell with Continuous Prebaked Anodes – A New Approach”, *Light Metals*, 167-173.
- Sehnke, D.E., (1993), “Bauxite”, *Mineral Commodity Summaries*, 30-31
- Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Boksit Çalışma Grubu Raporu, Ankara 2001
- Sezgin, A., (1989) “Alüminyum Üretimi”, Etibank Alüminyum İşletmesi Müessesesi, Eğitim Müdürlüğü Yayınları, Yayın No: 726, 219, Seydişehir, Mayıs 1989
- Syrdal, A.K., (2002), “The Söderberg Cell Technology-Future Challenges and Possibilities”, *Light Metals*, 319-324
- Tabereaux, A., (2000), “Prebake Cell Technology: A Global Review”, *Journal Of Metals*, 52(2):22-28.
- Temürtürkan, Y ve Kabukçu, K. S., (2003), “Birincil Alüminyumun Sektördeki Yeri ve Önemi”, II. Alüminyum Sempozyumu ve Sergisi, 22-24 Mayıs 2003, Seydişehir
- Thonstad J., Utigard T.A., Vogt H., (2000), “On The Anode Effect Of Aluminium Electrolysis”, *Light Metals*, 249
- Thonstad, J., Olsen, E., (2001), “Cell Operation and Metal Purity Challenges for the use of Inert Anodes”, *Journal of Metals*, 53(5):36-38
- United States Geological Survey, *Minerals Information*, 1999
- Verstreken, P., (1997), “Employing a New Bath and Liquidus-Temperature Sensor for Molten Salts”, *Journal Of Metals*, 47(11): 43-48, November 1997
- Vogt, H., (1997), “Contribution to the Interpretation of the Anode Effect”, *Electrochimica Acta*, Vol.42-17: 2695
- Vanvoren, C., Homsı, P., Basquin, J.L., Beheregaray T., (2001), “AP 50: The Pechiney 500 kA Cell, *Light Metals*, 221-226
- Xiao, H., Hovland, R., Rolscth, S., Thonstad J., (1992), *Light Metals*, 389-399
- Xue, J. ve Øye , H.A., (1995), “Bubble Behaviours-Cell Voltage Oscillation During Aluminum Electrolysis and the Effects of Sound and Ultrasound”, *Light Metals*, 265-271
- Xue, J., Haarstaad, H., Øye , H.A., (2001), “Effects of Sound Wave on Electrolysis in Cryolite-Alumina Melts and Sodium Chloride Solution”, *Proceedings of 6th International Conference of Molte Salts*, Shanghai, Shanghai University Press, 375-378
- Xue, J., Hita, A., Laborde, J.L., Servant G., Foosnæs, T., Øye , H.A., (2005), “Experimental

and Numerical Studies on Bubble Removal Under Anodes by Using Ultrasound in Water Solutions and Cryolitic Melts”, *Ligh Metals*, 553-558

Yalvaç, N., (2001), “Alüminyum Fabrikası Bülteni”, ETİ Alüminyum A.Ş. Genel Müdürlüğü Alüminyum Fabrikası Müdürlüğü, Ekim 2001, Seydişehir, 1-13, 25-27

Yalvaç, N., (2003), “Eti Alüminyum Dahili Eğitim Yayınları”, 2003

Zhuxian Q., Mingjie Z., (1987), ”Studies On Anode Effect In Molten Salts Electrolysis”, *Electrochimica Acta*, 32(4):607

INTERNET KAYNAKLARI

- [1] www.talsad.org.tr (Türkiye Alüminyum Sanayicileri Derneği)
- [2] www.metalprices.com (Current Primary and Scrap Metal Prices)
- [3] www.abraluminyum.com (ABR Alüminyum Sanayi ve Pazarlama Ltd. Şti.)
- [4] www.world-aluminium.org (International Aluminium Institute)
- [5] www.eaa.net (European Aluminium Association)
- [6] www.aluminum.org (The Aluminum Association, Inc.)
- [7] www.immib.org.tr (İstanbul Maden ve Metaller İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği)
- [8] www.etialuminyum.com (ETİ Alüminyum A.Ş.)
- [9] www.epa.gov (Environmental Protection Agency)
- [10] www.scs.uiuc.edu/suslick/britannica.html (The chemistry of Ultrasound)

EK 1 Hall – Hérault Prosesinin 2 Nisan 1889 Tarihli Patenti

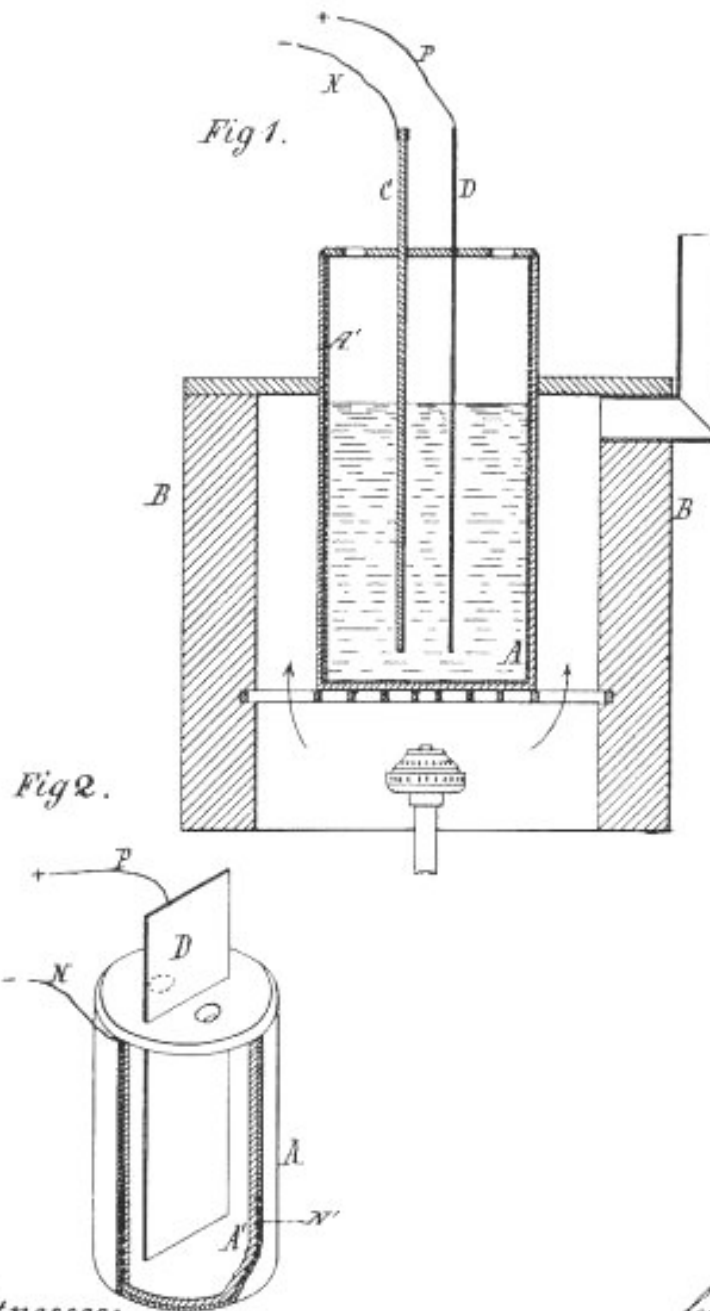
(Specimens.)

C. M. HALL.

PROCESS OF REDUCING ALUMINIUM BY ELECTROLYSIS.

No. 400,766.

Patented Apr. 2, 1889.



Witnesses:
George E. Hall.
Robt. S. Fenwick.

Inventor:
Charles M. Hall
by his atty
Mason T. Smith

UNITED STATES PATENT OFFICE.

CHARLES M. HALL, OF OBERLIN, OHIO.

PROCESS OF REDUCING ALUMINIUM BY ELECTROLYSIS.

SPECIFICATION forming part of Letters Patent No. 400,766, dated April 2, 1889.

Application filed July 9, 1886. Serial No. 207,601. (Specimens.)

To all whom it may concern:

Be it known that I, CHARLES M. HALL, a citizen of the United States, residing at Oberlin, in the county of Lorain and State of Ohio, have invented certain new and useful Improvements in the Process of Reducing Aluminium by Electrolysis; and I do hereby declare the following to be a full, clear, and exact description of the invention, such as will enable others skilled in the art to which it appertains to make and use the same.

The invention described herein relates to the reduction of aluminium from its oxide by dissolving such oxide in a bath containing a fused fluoride salt of aluminium and then reducing the aluminium by passing an electric current through the bath; and in general terms the invention consists in the electrolysis of a solution of alumina in a fused fluoride salt of aluminium, substantially as herein-after more fully described and claimed.

In the accompanying drawings, forming a part of this specification, Figure 1 is a sectional elevation of a form of apparatus applicable in the practice of my invention; and Fig. 2 is a view, partly in elevation and partly in section, of a modified form of apparatus.

In the practice of my invention I prepare a bath for the solution of the alumina by fusing together in a suitable crucible, A, the fluoride of aluminium and the fluoride of a metal more electro-positive than aluminium—as, for example, the fluoride of sodium potassium, &c.—these salts being preferably mingled together in the proportions of eighty-four parts of sodium fluoride and one hundred and sixty-nine parts of aluminium fluoride, represented by the formula $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{F}_6$. A convenient method of forming the bath consists in adding to the mineral cryolite $\frac{13}{11}$ of its weight of aluminium fluoride. The object of thus adding aluminium fluoride is to secure in the bath the proper relative proportions of the fluorides of aluminium and sodium. To this fused bath is added alumina or the oxide of aluminium in sufficient quantities, and the alumina being dissolved by the fused bath an electric current is passed through the solution, by means of suitable electrodes, C and D, connected with a dynamo-electric machine or other suitable source of electricity and immersed in the solution. By the action of the

electric current, which preferably has an electro-motive force of about four to six volts, oxygen is released at the positive electrode C, and aluminium is reduced at the negative electrode D, which, on account of the affinity of aluminium for other metals, is formed of carbon when it is desired to produce pure aluminium. The positive electrode may be formed of carbon, copper, platinum, or other suitable material. When formed of carbon, the electrode C is gradually consumed, and must therefore be renewed from time to time; but when formed of copper an oxide coating is formed over the surface of the electrode. This coating serves to protect the electrode from further destruction by the action of the oxygen, but does not interfere materially with the conducting qualities of the electrode.

On account of the affinity of aluminium for other metals, and also the corrosive action of the materials forming the bath on earthy materials, I prefer to form the crucible or melting-pot A of metal—as iron or steel—and protect the same from the action of the aluminium by a carbon lining, A'. This crucible is placed in a suitable furnace, B, and subjected to a sufficient heat to fuse the materials placed therein, such materials fusing at approximately the same temperature as common salt.

In lieu of the electrode D, as shown in Fig. 1, the carbon lining A' may be employed as the negative electrode, as shown in Fig. 2, the conductor from the negative pole of the electric generator being suitably connected, as shown at N', to such lining.

In order to render the bath or solvent more fusible fluoride of lithium may be substituted for a portion of the fluoride of sodium—as, for example, for one-fourth of the fluoride of sodium an equivalent amount of lithium fluoride by molecular weights may be substituted. Thus twenty-six parts of lithium fluoride displacing forty-two parts of sodium fluoride, the resulting combination contains twenty-six parts of lithium fluoride for every one hundred and twenty-six parts of sodium fluoride and three hundred and thirty-eight parts of aluminium fluoride.

While I consider the proportions of fluorides of sodium and aluminium, and of the fluorides of sodium, lithium, and aluminium,

hereinbefore stated, as best adapted for the purpose, such proportions may be varied within certain limits without materially affecting the operation or function of the bath, as, in fact, any proportions which may be found suitable may be employed. The aluminium as it is reduced at the negative electrode is melted and collects thereon in globules, and then drops down to the bottom of the bath, which is of less specific gravity than the molten aluminium, and can be removed by suitable means; or the bath may be poured out and after being cooled the aluminium may be picked out.

As hereinbefore stated, the oxygen is released at the positive electrode, and when the latter is formed of carbon combines therewith, forming carbonic oxide, (CO,) the carbon being gradually consumed, and with some salts, more particularly the salts of sodium, carbonaceous material is preferably used in the positive electrode or anode; but when the positive electrode is formed of copper, as is preferable when salts of potassium are employed, a copper-oxide coating is first formed on the electrode, thereby forming a protective covering, free oxygen being subsequently given off at the positive electrode.

No claim is made herein specifically to the use of the fluoride of potassium and aluminium as a bath for the reduction of aluminium, as the same forms the subject-matter of an application filed February 2, 1887, and numbered Serially 226,206; nor does the apparatus described herein with more or less particu-

larity form any part of the invention herein, as the same forms the subject-matter of an application, No. 282,952, filed August 17, 1888.

I claim herein as my invention—

1. As an improvement in the art of manufacturing aluminium, the herein-described process, which consists in dissolving alumina in a fused bath composed of the fluorides of aluminium and a metal more electropositive than aluminium, and then passing an electric current through the fused mass, substantially as set forth.

2. As an improvement in the art of manufacturing aluminium, the herein-described process, which consists in dissolving alumina in a fused bath composed of the fluorides of aluminium and sodium, and then passing an electric current, by means of a carbonaceous anode, through the fused mass, substantially as set forth.

3. As an improvement in the art of manufacturing aluminium, the herein-described process, which consists in dissolving alumina in a fused bath composed of the fluorides of aluminium, sodium, and lithium, and then passing an electric current, by means of a carbonaceous anode, through the fused mass, substantially as set forth.

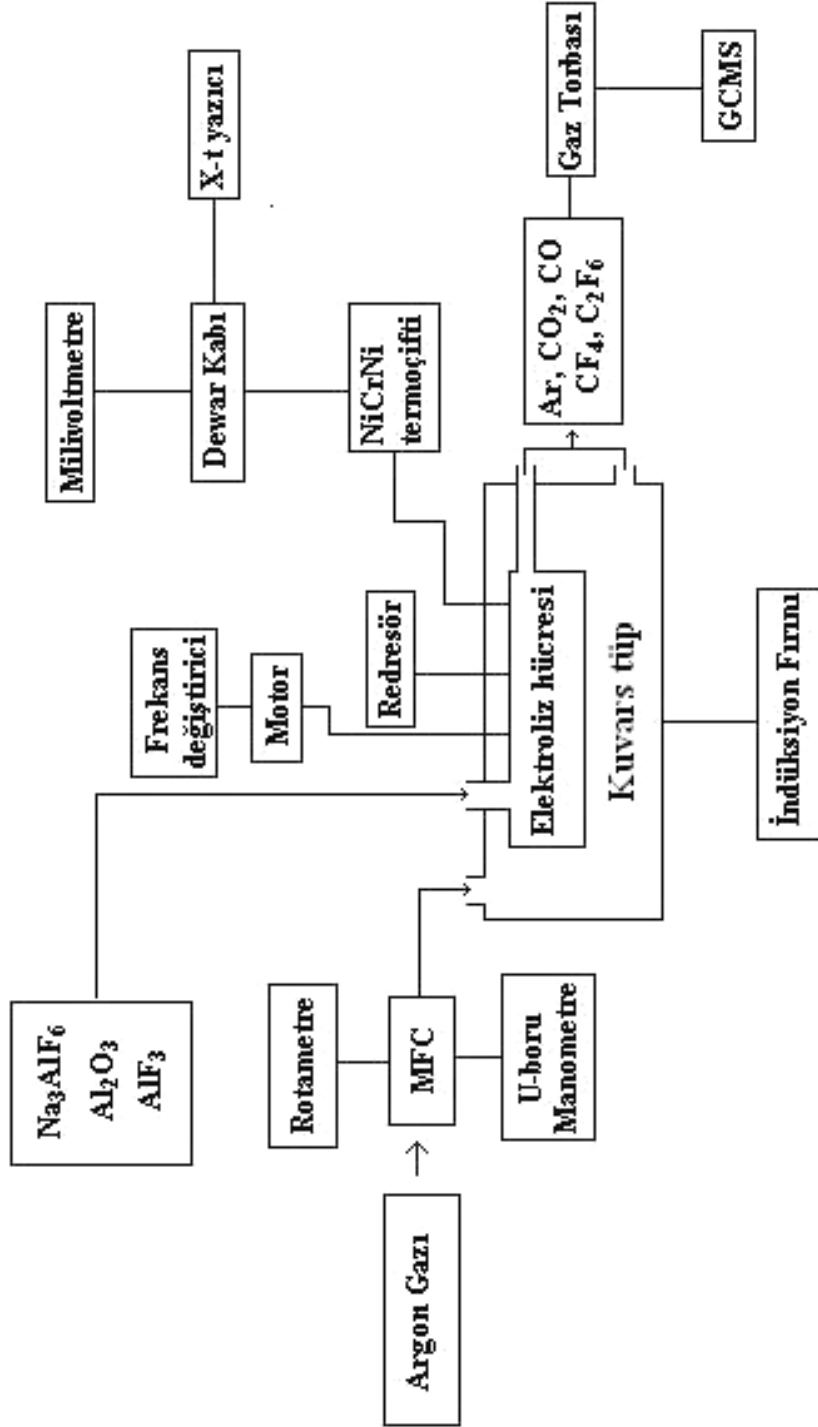
In testimony whereof I affix my signature in presence of two witnesses.

CHARLES M. HALL.

Witnesses:

GEORGE E. HALL,
ROBT. L. FENWICK.

EK 2 Deney Düzeneği Genel Görünümü Şematik Gösterimi (Blok Diyagram)



EK 3 K-tipi Termokupl Sıcaklık-Termogerilim Abaküsü

ISE, Inc.

ITS-90 Table for Type K Thermocouple (Ref Junction 0°C)

<http://iseinc.com>

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Thermoelectric Voltage in mV											
0	0.000	0.039	0.079	0.119	0.158	0.198	0.238	0.277	0.317	0.357	0.397
10	0.397	0.437	0.477	0.517	0.557	0.597	0.637	0.677	0.718	0.758	0.798
20	0.798	0.838	0.879	0.919	0.960	1.000	1.041	1.081	1.122	1.163	1.203
30	1.203	1.244	1.285	1.326	1.366	1.407	1.448	1.489	1.530	1.571	1.612
40	1.612	1.653	1.694	1.735	1.776	1.817	1.858	1.899	1.941	1.982	2.023
50	2.023	2.064	2.106	2.147	2.188	2.230	2.271	2.312	2.354	2.395	2.436
60	2.436	2.478	2.519	2.561	2.602	2.644	2.685	2.727	2.768	2.810	2.851
70	2.851	2.893	2.934	2.976	3.017	3.059	3.100	3.142	3.184	3.225	3.267
80	3.267	3.308	3.350	3.391	3.433	3.474	3.516	3.557	3.599	3.640	3.682
90	3.682	3.723	3.765	3.806	3.848	3.889	3.931	3.972	4.013	4.055	4.096
100	4.096	4.138	4.179	4.220	4.262	4.303	4.344	4.385	4.427	4.468	4.509
110	4.509	4.550	4.591	4.633	4.674	4.715	4.756	4.797	4.838	4.879	4.920
120	4.920	4.961	5.002	5.043	5.084	5.124	5.165	5.206	5.247	5.288	5.328
130	5.328	5.369	5.410	5.450	5.491	5.532	5.572	5.613	5.653	5.694	5.735
140	5.735	5.775	5.815	5.856	5.896	5.937	5.977	6.017	6.058	6.098	6.138
150	6.138	6.179	6.219	6.259	6.299	6.339	6.380	6.420	6.460	6.500	6.540
160	6.540	6.580	6.620	6.660	6.701	6.741	6.781	6.821	6.861	6.901	6.941
170	6.941	6.981	7.021	7.060	7.100	7.140	7.180	7.220	7.260	7.300	7.340
180	7.340	7.380	7.420	7.460	7.500	7.540	7.579	7.619	7.659	7.699	7.739
190	7.739	7.779	7.819	7.859	7.899	7.939	7.979	8.019	8.059	8.099	8.138
200	8.138	8.178	8.218	8.258	8.298	8.338	8.378	8.418	8.458	8.499	8.539
210	8.539	8.579	8.619	8.659	8.699	8.739	8.779	8.819	8.860	8.900	8.940
220	8.940	8.980	9.020	9.061	9.101	9.141	9.181	9.222	9.262	9.302	9.343
230	9.343	9.383	9.423	9.464	9.504	9.545	9.585	9.626	9.666	9.707	9.747
240	9.747	9.788	9.828	9.869	9.909	9.950	9.991	10.031	10.072	10.113	10.153
250	10.153	10.194	10.235	10.276	10.316	10.357	10.398	10.439	10.480	10.520	10.561
260	10.561	10.602	10.643	10.684	10.725	10.766	10.807	10.848	10.889	10.930	10.971
270	10.971	11.012	11.053	11.094	11.135	11.176	11.217	11.259	11.300	11.341	11.382
280	11.382	11.423	11.465	11.506	11.547	11.588	11.630	11.671	11.712	11.753	11.795
290	11.795	11.836	11.877	11.919	11.960	12.001	12.043	12.084	12.126	12.167	12.209
300	12.209	12.250	12.291	12.333	12.374	12.416	12.457	12.499	12.540	12.582	12.624
310	12.624	12.665	12.707	12.748	12.790	12.831	12.873	12.915	12.956	12.998	13.040
320	13.040	13.081	13.123	13.165	13.206	13.248	13.290	13.331	13.373	13.415	13.457
330	13.457	13.498	13.540	13.582	13.624	13.665	13.707	13.749	13.791	13.833	13.874
340	13.874	13.916	13.958	14.000	14.042	14.084	14.126	14.167	14.209	14.251	14.293
350	14.293	14.335	14.377	14.419	14.461	14.503	14.545	14.587	14.629	14.671	14.713
360	14.713	14.755	14.797	14.839	14.881	14.923	14.965	15.007	15.049	15.091	15.133
370	15.133	15.175	15.217	15.259	15.301	15.343	15.385	15.427	15.469	15.511	15.554
380	15.554	15.596	15.638	15.680	15.722	15.764	15.806	15.849	15.891	15.933	15.975
390	15.975	16.017	16.059	16.102	16.144	16.186	16.228	16.270	16.313	16.355	16.397
400	16.397	16.439	16.482	16.524	16.566	16.608	16.651	16.693	16.735	16.778	16.820
410	16.820	16.862	16.904	16.947	16.989	17.031	17.074	17.116	17.158	17.201	17.243
420	17.243	17.285	17.328	17.370	17.413	17.455	17.497	17.540	17.582	17.624	17.667
430	17.667	17.709	17.752	17.794	17.837	17.879	17.921	17.964	18.006	18.049	18.091
440	18.091	18.134	18.176	18.218	18.261	18.303	18.346	18.388	18.431	18.473	18.516
°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

K



ITS-90 Table for Type K Thermocouple (Ref Junction 0°C)

<http://iseinc.com>

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Thermoelectric Voltage in mV											
450	18.516	18.558	18.601	18.643	18.686	18.728	18.771	18.813	18.856	18.898	18.941
460	18.941	18.983	19.026	19.068	19.111	19.154	19.196	19.239	19.281	19.324	19.366
470	19.366	19.409	19.451	19.494	19.537	19.579	19.622	19.664	19.707	19.750	19.792
480	19.792	19.835	19.877	19.920	19.962	20.005	20.048	20.090	20.133	20.175	20.218
490	20.218	20.261	20.303	20.346	20.389	20.431	20.474	20.516	20.559	20.602	20.644
500	20.644	20.687	20.730	20.772	20.815	20.857	20.900	20.943	20.985	21.028	21.071
510	21.071	21.113	21.156	21.199	21.241	21.284	21.326	21.369	21.412	21.454	21.497
520	21.497	21.540	21.582	21.625	21.668	21.710	21.753	21.796	21.838	21.881	21.924
530	21.924	21.966	22.009	22.052	22.094	22.137	22.179	22.222	22.265	22.307	22.350
540	22.350	22.393	22.435	22.478	22.521	22.563	22.606	22.649	22.691	22.734	22.776
550	22.776	22.819	22.862	22.904	22.947	22.990	23.032	23.075	23.117	23.160	23.203
560	23.203	23.245	23.288	23.331	23.373	23.416	23.458	23.501	23.544	23.586	23.629
570	23.629	23.671	23.714	23.757	23.799	23.842	23.884	23.927	23.970	24.012	24.055
580	24.055	24.097	24.140	24.182	24.225	24.267	24.310	24.353	24.395	24.438	24.480
590	24.480	24.523	24.565	24.608	24.650	24.693	24.735	24.778	24.820	24.863	24.905
600	24.905	24.948	24.990	25.033	25.075	25.118	25.160	25.203	25.245	25.288	25.330
610	25.330	25.373	25.415	25.458	25.500	25.543	25.585	25.627	25.670	25.712	25.755
620	25.755	25.797	25.840	25.882	25.924	25.967	26.009	26.052	26.094	26.136	26.179
630	26.179	26.221	26.263	26.306	26.348	26.390	26.433	26.475	26.517	26.560	26.602
640	26.602	26.644	26.687	26.729	26.771	26.814	26.856	26.898	26.940	26.983	27.025
650	27.025	27.067	27.109	27.152	27.194	27.236	27.278	27.320	27.363	27.405	27.447
660	27.447	27.489	27.531	27.574	27.616	27.658	27.700	27.742	27.784	27.826	27.869
670	27.869	27.911	27.953	27.995	28.037	28.079	28.121	28.163	28.205	28.247	28.289
680	28.289	28.332	28.374	28.416	28.458	28.500	28.542	28.584	28.626	28.668	28.710
690	28.710	28.752	28.794	28.836	28.877	28.919	28.961	29.003	29.045	29.087	29.129
700	29.129	29.171	29.213	29.255	29.297	29.338	29.380	29.422	29.464	29.506	29.548
710	29.548	29.589	29.631	29.673	29.715	29.757	29.798	29.840	29.882	29.924	29.965
720	29.965	30.007	30.049	30.090	30.132	30.174	30.216	30.257	30.299	30.341	30.382
730	30.382	30.424	30.466	30.507	30.549	30.590	30.632	30.674	30.715	30.757	30.798
740	30.798	30.840	30.881	30.923	30.964	31.006	31.047	31.089	31.130	31.172	31.213
750	31.213	31.255	31.296	31.338	31.379	31.421	31.462	31.504	31.545	31.586	31.628
760	31.628	31.669	31.710	31.752	31.793	31.834	31.876	31.917	31.958	32.000	32.041
770	32.041	32.082	32.124	32.165	32.206	32.247	32.289	32.330	32.371	32.412	32.453
780	32.453	32.495	32.536	32.577	32.618	32.659	32.700	32.742	32.783	32.824	32.865
790	32.865	32.906	32.947	32.988	33.029	33.070	33.111	33.152	33.193	33.234	33.275
800	33.275	33.316	33.357	33.398	33.439	33.480	33.521	33.562	33.603	33.644	33.685
810	33.685	33.726	33.767	33.808	33.849	33.889	33.930	33.971	34.012	34.053	34.093
820	34.093	34.134	34.175	34.216	34.257	34.297	34.338	34.379	34.420	34.460	34.501
830	34.501	34.542	34.582	34.623	34.664	34.704	34.745	34.786	34.826	34.867	34.908
840	34.908	34.948	34.989	35.029	35.070	35.110	35.151	35.192	35.232	35.273	35.313
850	35.313	35.354	35.394	35.435	35.475	35.516	35.556	35.596	35.637	35.677	35.718
860	35.718	35.758	35.798	35.839	35.879	35.920	35.960	36.000	36.041	36.081	36.121
870	36.121	36.162	36.202	36.242	36.282	36.323	36.363	36.403	36.443	36.484	36.524
880	36.524	36.564	36.604	36.644	36.685	36.725	36.765	36.805	36.845	36.885	36.925
890	36.925	36.965	37.005	37.046	37.086	37.126	37.166	37.206	37.246	37.286	37.326
°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

K

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	12.09.1976	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1987-1994	Hüseyin Avni Sözen Anadolu Lisesi
Lisans	1995-1999	Yıldız Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak. Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1999-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malz. Müh. ABD, Üretim Programı
Doktora	2001-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malz. Müh. ABD, Üretim Programı

Çalıştığı kurum

1999-Devam ediyor YTÜ Kimya-Metalurji Fak.
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Araştırma Görevlisi