
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

ALÜMİNYUM CÜRUFUNDAN KAYNAKLANAN GAZ POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Hüseyin Buğra ALBAYRAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EKİM 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İmza

Hüseyin Buğra ALBAYRAK

30/10/2025

ALÜMİNYUM CÜRUFUNDAN KAYNAKLANAN GAZ POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Hüseyin Buğra ALBAYRAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2025

ÖZET

Alüminyum üretimi sonucu oluşan cüruflar, önemli miktarda metalik alüminyumun yanı sıra çevreye zararlı tuzlar da içerir. Bu atıkların yıkanarak tuzlardan arındırılması, yalnızca çevre kirliliğini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda malzeme geri kazanımı yoluyla ekonomiye de katkı sağlar. Bu nedenle, Al cürufunun çevre dostu bir şekilde işlenmesi hem doğal kaynakların korunması hem de sürdürülebilir bir geri dönüşüm süreci için kritik öneme sahiptir. Bu tez çalışmasında bu motivasyonla, alüminyum cürufunun suyla reaksiyonu sırasında açığa çıkan gazlardan enerji elde etme potansiyeli araştırılmıştır. Toz halinde temin edilen cüruf atıklarının su ile etkileşimi öncesinde ve sonrasında kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon öncesi ana fazlar Al metalik, AlN, Al_4C_3, $CaAl_2O_4$ ve $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ iken, reaksiyon sonrası $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ fazları oluşmuştur. Cüruf-su etkileşiminde farklı parametreler (sıcaklık: 35-40-50°C, kireçtaşı: ağırlıkça %10-20-30, su/cüruf: 1:1 ve 2:1) altında sistematik testler yapılmıştır. Kinetik analiz sonuçları, reaksiyonun birinci derece kinetiğe uyduğunu (R^2>0,94) ve dikkat çekici şekilde negatif aktivasyon enerjisine (-20 kJ/mol) sahip olduğunu göstermiştir. Bu negatif değer, $CaAl_2O_4$ fazının ekzotermik hidratasyonunun ön-denge etkisi ile açıklanmıştır. GC-MS analizi ile gaz bileşimi belirlenmiş ve %57,3 N_2, %42,6 CH_4 ve %0,026 CO_2 gazları tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, cüruf içindeki Al, AlN ve Al_4C_3 bileşiklerinin hidrolizi ile açıklanmıştır. Endüstriyel dedektör ölçümleri ile H_2 (0,3-0,8 ppm), NH_3 (>100 ppm), CO (202-365 ppm) ve diğer gazlar tespit edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda, gaz üretimi için optimum koşullar 35°C sıcaklık, katalizörsüz ortam ve 1:1 su oranı olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda 1230 mL maksimum gaz hacmi ve 0,004498 dk^{-1} hız sabiti elde edilmiştir. Çalışmada 3 farklı parametre tanımlanmış ve XRD, XRF, GC-MS, endüstriyel dedektör analizleri ile desteklenmiştir. Üretilen gaz karışımının net ısıl değeri ≈3 461 kkal/m^3 olup, metan doğal gaz alternatifi, azot inert atmosfer uygulamaları, hidrojen temiz enerji için değerli hammaddeler sunmaktadır. Bulgular, alüminyum cüruf atığının çoklu gaz üretimi yoluyla sürdürülebilir enerji kaynağı olarak ekonomik potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Bilim Kodu	:	90302
Anahtar Kelimeler	:	Alüminyum cürufu, gaz potansiyeli, atık geri kazanımı, enerji üretimi, anlık gaz ölçümü
Sayfa Adedi	:	81
Danışman	:	Doç. Dr. Sedat SÜRDEM

INVESTIGATION OF GAS POTENTIAL ORIGINATING FROM ALUMINUM DROSS

(M. Sc. Thesis)

Hüseyin Buğra ALBAYRAK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2025

ABSTRACT

Aluminum production slags contain metallic aluminum and harmful salts. Washing them removes salts, reduces pollution, and supports economic recovery. Thus, eco-friendly slag processing is vital for conserving resources and ensuring sustainable recycling. Motivated by this, this study investigated the energy recovery potential from gases released during the reaction of aluminum slag with water. To determine the chemical composition of the slag wastes supplied in powder form before and after interaction with water, X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) analyses were performed. The main phases before the reaction were metallic Al, AlN, Al_4C_3, $CaAl_2O_4$, and $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, while after the reaction, $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, and $Fe(OH)_3$ phases were formed. Systematic tests were conducted under different parameters (temperature: 35–40–50°C, limestone: 10–20–30 wt%, water/slag ratio: 1:1 and 2:1) in the slag–water interaction. The kinetic analysis results showed that the reaction followed first-order kinetics (R^2>0.94) and, remarkably, had a negative activation energy (-20 kJ/mol). This negative value was explained by the pre-equilibrium effect of the exothermic hydration of the $CaAl_2O_4$ phase. The gas composition was determined by GC-MS analysis, and 57.3% N_2, 42.6% CH_4, and 0.026% CO_2 gases were detected. These results were explained by the hydrolysis of Al, AlN, and Al_4C_3 compounds within the slag. Industrial detector measurements identified H_2 (0.3–0.8 ppm), NH_3 (>100 ppm), CO (202–365 ppm), and other gases. As a result of optimization studies, the optimum conditions for gas production were determined as 35°C temperature, a catalyst-free environment, and a 1:1 water ratio. Under these conditions, a maximum gas volume of 1230 mL and a rate constant of 0.004498 min^{-1} were obtained. In the study, three different parameters were defined and supported by XRD, XRF, GC-MS, and industrial detector analyses. The net calorific value of the produced gas mixture was approximately ≈3 461 $kcal/m^3$, providing valuable raw materials for methane as a natural gas alternative, nitrogen for inert atmosphere applications, and hydrogen for clean energy. The findings revealed that aluminum slag waste has economic potential as a sustainable energy source through multi-gas production.

Science Code : 90302

Key Words : Aluminum dross, gas potential, waste recycling, energy generation, real-time gas measurement

Page Number : 81

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Sedat SÜRDEM

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi sürecinde, bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her zaman danışabileceğim bir rehber olarak değerli zamanını ve ilgisini esirgemeyen, sabırla destek olan ve içtenliğiyle bana güç veren kıymetli danışmanım Sayın Doç. Dr. Sedat SÜRDEM'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım boyunca bilgi birikimini benimle paylaşan, her türlü desteği sağlayarak sürecin verimli şekilde ilerlemesine katkıda bulunan değerli büyüğüm Sayın Doç. Dr. Hanifi ÇİNİCİ'ye saygı ve şükranlarımı sunarım. Tez savunmamda yer alarak değerli görüş ve önerileriyle katkı sağlayan saygıdeğer jüri üyelerim Sayın Prof. Dr. Recep ÇALIN ve Sayın Prof. Dr. Birol KAYRANLI'ya teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Yine savunmamda destekleri ile yalnız bırakmayan Sayın Dr. Öğr. Üyesi İrem Burcu ALGAN ŞİMŞEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın yürütülmesi süresince, yoğun iş temposuna rağmen bana anlayış ve destek göstererek iş yükümü hafifletmemi sağlayan değerli ortaklarım Eyüp SAĞDIÇ ve Alper GÜRSOY'a samimi teşekkürlerimi sunarım. Tez sürecim boyunca desteğini ve teşvikini daima hissettiren kıymetli büyüğüm Mustafa ÇELİK'e de şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bana her türlü imkânı sağlayarak yardımını esirgemeyen, birlikte çalışmaktan onur duyduğum değerli büyüğüm Sayın Fevzi KARAKAYA'ya içten teşekkürlerimi sunarım. Analiz aşamalarında katkılarını esirgemeyen Sayın Hasan KAYA'ya da teşekkür ederim.

Yoğun ve stresli geçen tez sürecimde manevi destekleriyle yanımda olan, moral ve motivasyon kaynağı olan sevgili arkadaşlarım Serdar BAKIR, Eren ALTINIŞIK, Abdullah OKTAY, Gökhan KIZILIRMAK, Cihan AVŞAR ve Halil İbrahim ER'e gönülden teşekkür ederim. Varlığınız bu süreçte benim için büyük bir güç ve ilham kaynağı olmuştur.

Tez sürecim boyunca yanımda olan, desteğini ve sevgisini daima hissettiren canım kardeşim Merve Nur ALBAYRAK'a teşekkür ederim. Manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, hayatıma kattığı değer ve sabırla her zorluğu benimle paylaşan sevgili eşim Sevda ALBAYRAK'a minnettarlığımı sunarım. Son olarak, hayatıma neşe ve anlam katan, varlığıyla bana güç veren biricik oğlum Oğuz Kağan'a sevgilerimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ x

RESİMLERİN LİSTESİ xi

SİMGELER VE KISALTMALAR xii

1. GİRİŞ 1

2. ALÜMİNYUM 3

2.1. Alüminyum Üretimi 4

2.1.1. Birincil alüminyum üretimi 4

2.1.2. İkincil alüminyum üretimi 6

2.2. Alüminyum Cürufu: Oluşumu, Çevresel Etkileri ve Değerlendirme Potansiyeli 8

2.2.1. Alüminyum cürufunun oluşumu ve bileşimi 9

2.2.2. Alüminyum cürufunun çevresel etkileri 10

2.2.3. Alüminyum cürufunun mevzuattaki yeri 12

2.2.4. Alüminyum cürufunun atık olarak değerlendirilme şekilleri ve kullanım alanları 21

2.2.5. Cüruf yönetimi ve atık azaltma yaklaşımları 24

3. LİTERATÜR ÖZETİ 27

4. MATERYAL VE YÖNTEM 35

4.1. Materyal 35

Sayfa

4.2. Toz Alüminyum Cürufunun Karakterizasyonu 35
4.2.1. XRD Analizi 35
4.2.2. XRF Analizi 35
4.3. Açığa Çıkan Gazların Ölçümleri ve Analizleri 36
4.3.1. Açığa çıkan gazın zamana bağlı olarak hacimsel ölçümleri 36
4.3.2. Gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizi 37
4.3.3. Endüstriyel ortam gazı ölçümleri 39
5. ARAŞTIRMA BULGULARI 41
5.1. Toz Alüminyum Cürufunun Analizi 41
5.2. Açığa Çıkan Gazların Analiz Bulguları 43
5.2.1. Açığa çıkan toplam gazın hacim (V) – zaman (t) eğrileri 43
5.2.2. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) analiz sonuçları 52
5.2.3. Açığa çıkan gazların endüstriyel ölçüm sonuçları 56
5.3. Reaktördeki Muhtemel Tepkimeler 58
6. TARTIŞMA 62
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 66
KAYNAKLAR 70
ÖZGEÇMİŞ 81

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Birincil alüminyum sektöründen kaynaklanan proses atıkları 15

Çizelge 2.2. İkincil alüminyum sektöründen kaynaklanan proses atıkları 18

Çizelge 2.3. Birincil ve ikincil alüminyum cürufunun potansiyel kullanım alanları 24

Çizelge 5.1. Alüminyum cürufunun elementel olarak ağırlıkça % kimyasal bileşimi.... 41

Çizelge 5.2. Tez çalışması kapsamında belirlenen çalışma parametreleri 43

Çizelge 5.3. 35°C, 40°C ve 50°C'deki reaksiyonlar için hesaplanan k hız sabitleri 49

Çizelge 5.4. GC analiz sonuçlarına göre gazların mol bileşimleri 56

Çizelge 5.5. Açığa çıkan gazların anlık ölçüm sonuçları..... 57

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Birincil Al üretim prosesi iş akım şeması 6

Şekil 2.2. İkincil Al üretim prosesi iş akım şeması 6

Şekil 2.3. Birincil ve ikincil Al üretiminin kıyaslanması 8

Şekil 2.4. Atık yönetim hiyerarşisi 13

Şekil 2.5. Birincil Al üretim tesislerinde proses atıklarının oluşum kaynakları 17

Şekil 2.6. Alüminyum cürufu geri kazanım proses atıklarının oluşum kaynakları 18

Şekil 2.7. İkincil alüminyum üretim tesislerinde proses atıklarının oluşum kaynakları. 20

Şekil 5.1. Alüminyum cürufuna ait XRD deseni 42

Şekil 5.2. Alüminyum cürufunun su ile reaksiyonu sonrası kalan tozun XRD deseni ... 43

Şekil 5.3. 35°C, 40°C ve 50°C'de gerçekleşen reaksiyonların hacim (V) – zaman (t) eğrileri 46

Şekil 5.4. 35°C'de gerçekleşen reaksiyonun birinci mertebeden kinetik modeline uyarlanması ve regresyonu 47

Şekil 5.5. 40°C'de gerçekleşen reaksiyonun birinci mertebeden kinetik modeline uyarlanması ve regresyonu 47

Şekil 5.6. 50°C'de gerçekleşen reaksiyonun birinci mertebeden kinetik modeline uyarlanması ve regresyonu 48

Şekil 5.7. Reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığını gösteren Arrhenius grafiği 50

Şekil 5.8. Cürufa göre ağırlıkça %10, %20 ve %30 katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların hacim (V) – zaman (t) eğrileri (4 g cüruf ve 4 ml su) 51

Şekil 5.9. 50°C'de 4 g cüruf ile 4 mL ve 8 mL su ile gerçekleştirilen reaksiyonların hacim (V) – zaman (t) eğrileri 52

Şekil 5.10. Azot gazına ait GC-MS spektrumu 53

Şekil 5.11. Metan, propan ve n-bütan gazlarına ait GC-MS spektrumu 54

Şekil 5.12. Benzen gazına ait GC-MS spektrumu 55

Şekil 5.13. n-pentan gazına ait GC-MS spektrumu 55

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. Gaz toplama için tasarlanan reaktör düzeneği 37

Resim 4.2. Reaksiyon sırasında çıkan gazın Tedlar® gaz numune torbalarına aktarılması .. 38

Resim 4.3. Endüstriyel ortam gazı ölçüm cihazları 39

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
°	Derece
°C	Santigrat derece
K	Kelvin
Å	Angstrom
cm^3	Santimetreküp
dk	Dakika
g	Gram
kg	Kilogram
kJ	Kilojul
kkal	Kilokalori
L	Litre
m^2	Metrekare
m^3	Metreküp
mA	Miliamper
mL	Mililitre
nm	Nanometre
ppm	Milyonda bir birim
V	Volt
α	Alfa
λ	Lamda
μm	Mikrometre

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
AYY	Atık Yönetimi Yönetmeliği

Kısaltmalar	Açıklamalar
EDTA	Etilendiamin Tetraasetik Asit
EWC	Avrupa Atık Kataloğu
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
KDS	Kütle Denge Sistemi
MOTAT	Mobil Tehlikeli Atık Takip Sistemi
TABS	Tehlikeli Atık Beyan Sistemi
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
UOB	Uçucu Organik Bileşikler
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
XRD	X-ışını Kırınımı
XRF	X-ışını Floresans

1. GİRİŞ

Gerek dünya genelinde gerekse Türkiye'de, özellikle sanayi ve nüfusun yoğunlaştığı büyük şehirler ciddi çevresel sorunlarla karşı karşıya kalmaktadır. Artan nüfus, hızlı kentleşme sürecini beraberinde getirirken; sanayi ve teknoloji alanındaki ilerlemeler, doğal kaynakların hızla tüketilmesine neden olmaktadır. Bu durum hem kaynakların azalmasına hem de atık miktarının önemli ölçüde artmasına yol açmaktadır. Özellikle sanayi üretimi sırasında ortaya çıkan atıklar, günümüz modern toplumlarının karşı karşıya kaldığı en ciddi çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Doğal kaynakların sürdürülebilirliğini sağlamak, üretim giderlerini azaltmak ve çevreyi korumak amacıyla; atıkların yeniden kullanımı, geri dönüştürülmesi ve geri kazanılması, atık yönetiminde temel yaklaşımlar olarak öne çıkmaktadır.

Bu veriler ışığında hem birincil alüminyum (Al) hammadde miktarındaki kısıtlılık hem de atık bertarafı sorunları göz önüne alındığında, Al atıklarından ikincil hammadde üretimi amacıyla Al geri kazanımı teknolojilerinin uygulanması önem teşkil etmektedir.

Alüminyumun yeniden eritilmesi veya rafine edilmesi sırasında büyük miktarda cüruf atığı üretilir. Alüminyumun cüruftan geri kazanımı ekonomik olarak katma değer sağlamadığı durumlarda, düzenli depolama tesislerine gönderilmektedir. Alüminyum cüruf atıklarının depolanması, bertarafı, imhası ve yerinin değiştirilmesi tüm dünya ülkeleri için büyük bir sorundur. Milyonlarca ton cüruf atığı mevcuttur ve bu atığın miktarı Al sektörüne bağlı olarak her yıl artmaktadır.

Son yıllarda, birçok ülkenin kanun koyucuları, çevre kalitesini iyileştirmek için hava kirliliği ve çeşitli endüstriyel atıkların bertarafı konusunda katı düzenlemeler getirmiştir. Atık bertaraf maliyetleri (işletme maliyeti) ise çok yüksektir, çünkü özel depolama alanları gerektirir. Günümüzde, artan çevresel düzenlemeler, dünyadaki ikincil Al endüstrilerini atıkların azaltılması konusunda geri dönüşüm teknolojilerini düşünmeye zorlamıştır.

Ne yazık ki, şimdiye kadar depolanan ve atılan cürufların çevre kirliliğini azaltmak için verimli ve ekonomik bir teknik geliştirilememiştir. Birçok çalışmada, Al cürufunun geri dönüşüm ve yeniden kullanım için nasıl yararlı olabileceği tartışılmıştır. Yapılan çalışmaların çoğunda cürufun geri dönüşümü sırasında yüksek sıcaklık işlemlerinin

uygulandığından bahsedilmektedir. Ayrıca araştırmaların büyük bir kısmı laboratuvar ortamında ve makale aşamasında kalmıştır.

Diğer yandan, tuz içeren Al cüruflarının yıkama işlemine tabi tutulması, çevresel etkilerin azaltılması ve ekonomik geri kazanım açısından büyük önem taşımaktadır. Bu işlem sırasında, cüruf yapısında bulunan çözünür tuz bileşenleri, suya geçerek ortamdan ayrıştırılmakta ve böylece cürufun çözünür tuzlardan arındırılması sağlanmaktadır. Elde edilen bu cüruf, özellikle çelik endüstrisinde ergitme fırınlarında flaks malzemesi olarak yeniden değerlendirilebilmekte ve böylece atık olarak görülen bu malzeme tekrar ekonomik anlamda geri kazandırılmaktadır. Bunun yanı sıra, söz konusu yıkama uygulamaları, yalnızca endüstriyel geri kazanım değil, aynı zamanda çevre koruma ve halk sağlığı açısından da önemli bir işlev üstlenmektedir. Özellikle tuzlu cürufların doğrudan çevreye bırakılması durumunda oluşabilecek toprak ve su kirliliği, bu tür işlemlerle önlenebilir hale gelmektedir. Ancak bu tür yıkama prosesleri sırasında, kullanılan cürufun kimyasal içeriği ve ortam koşulları büyük önem arz eder. Özellikle yüksek pH değerlerine (9 ve üzeri) sahip ortamlarda, yıkama esnasında hidrojen (H_2), metan (CH_4), amonyak (NH_3), fosfin (PH_3) ve hidrojen sülfür (H_2S) gibi çeşitli uçucu gazların açığa çıkması mümkündür. Bu nedenle, prosesin güvenli şekilde yönetilmesi ve gaz salınımlarının kontrol altına alınması hem iş güvenliği hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından kritik öneme sahiptir.

Bu çalışmada, Al cüruf atıklarının su ile karışımından (yıkanmasında) açığa çıkan gaz potansiyeli araştırılmıştır. Kurulan pilot düzenek ile cüruf-su tepkimesi sonucu çıkan gazların cinsi ve miktarı endüstriyel ortam gazı ölçümü yapılarak tayin edilmiştir. Aynı zamanda laboratuvar ölçekli reaktör tasarımı yapılarak cüruf-su tepkimesinden farklı parametrelerde açığa çıkan toplam gaz miktarı, gaz türleri ve reaksiyon hızları tespit edilmiştir. Bu çalışmanın önemi, oluşan gazların enerji eldesinde kullanım potansiyeline sahip olması, kalan bakiye atığından flaks üretimi yapılarak ülke ekonomisine kazandırılabilmesi ve böylece *sıfır atık* hedefine ulaşılabilme imkânı sağlayabilecek olmasıdır. Al cürufundan çıkan gaz potansiyelinin araştırılmasına yönelik bu tez çalışması, karmaşık atık akışının çevresel etkilerini daha derinlemesine anlamak ve gelecekteki sürdürülebilir yönetim stratejilerine önemli katkılar sağlamak açısından kritik bir öneme sahiptir.

2. ALÜMİNYUM

Periyodik tabloda atom numarası 13 olan alüminyum, hafifliği, yüksek şekillendirilebilirliği ve dayanıklı yüzey yapısı sayesinde modern endüstride stratejik öneme sahip metallerden biridir (Kammer, 2018). Gümüşi renge sahip bu metal, doğrudan hava ile temas ettiğinde yüzeyinde kendiliğinden oluşan kararlı bir oksit tabakası ile kaplanarak pasivasyona uğrar. Bu tabaka, dış etkenlere karşı etkin bir koruma sağlayarak alüminyumun yüksek korozyon direnci kazanmasına neden olur (Totten and MacKenzie, 2003; Sukiman vd., 2012).

Yer kabuğunda bol miktarda bulunmasına karşın, Al doğada genellikle bileşik halinde, özellikle boksit cevheri şeklinde bulunur. 19. yüzyılın sonlarında geliştirilen Bayer ve Hall-Héroult süreçleri sayesinde ekonomik ölçekte Al üretimi mümkün hale gelmiş ve bu durum metale küresel ölçekte yaygın bir kullanım alanı kazandırmıştır. Bayer prosesi ile alümina (alüminyum oksit, Al_2O_3) elde edilirken, Hall-Héroult yöntemi ile ergimiş ortamda elektroliz gerçekleştirilerek saf metal formuna ulaşılır (Authier-Martin vd., 2001; Tabereaux ve Peterson, 2024; Touzani ve Rappaz, 2014).

Alüminyumun yaklaşık 2,7 g/cm^3'lük düşük yoğunluğu, onu yüksek mukavemet/ağırlık oranı gerektiren uygulamalarda vazgeçilmez kılmakta, başta havacılık ve otomotiv sektörü olmak üzere, yapı mühendisliği, elektronik, iklimlendirme sistemleri ve enerji teknolojileri gibi alanlarda yaygın kullanım bulmaktadır (Kammer, 2018; Simcoe, 2014; Vargel, 2020).

Üretim süreçlerinde ekstrüzyon, döküm ve haddeleme gibi yöntemlerle işlenen Al, çeşitli alaşım elementleriyle desteklenerek farklı mühendislik ihtiyaçlarına yönelik özelleştirilebilir. Özellikle magnezyum, silisyum, bakır ve çinko gibi elementlerle oluşturulan alaşımlar, mukavemet, süneklik, ısıl iletkenlik gibi özellikleri iyileştirerek kullanım çeşitliliğini artırır (Nataliia ve Maksym, 2022).

Günümüzde Al, demir ve çelikten sonra en çok tüketilen metal konumundadır. Teknolojik ilerlemelerle geliştirilen yeni nesil Al alaşımları, mühendislik uygulamalarında malzeme verimliliğini artırmakta ve sürdürülebilir üretim yaklaşımlarına katkı sağlamaktadır (Dada ve Popoola, 2024). Bu gelişmeler, alüminyumun yalnızca yapısal bir malzeme değil, aynı zamanda geleceğin teknolojileri için kritik bir bileşen haline gelmesini sağlamıştır.

2.1. Alüminyum Üretimi

Alüminyum, günümüzde iki temel yöntemle elde edilmektedir: ilki, doğal boksit cevherinden doğrudan üretim; ikincisi ise, kullanım ömrünü tamamlamış Al malzemelerin geri dönüştürülmesiyle gerçekleştirilen üretimdir. Bu iki süreç hem çevresel etkileri hem de enerji gereksinimleri ve ekonomik sürdürülebilirlikleri açısından birbirinden önemli ölçüde ayrılmaktadır.

Cevherden Al üretimi ise iki aşamadan oluşur. İlk olarak Bayer metodu ile, boksit cevherinden alümina (Al_2O_3) elde edilir. Daha sonra, elektroliz ile alüminadan Al elde edilir. Alümina tesisleri, genellikle boksit cevherlerinin yanına kurulur (Sherwin, 1950). Birinci aşamada boksit cevheri soda kostik eriyiği ile muamele edilerek alüminyum hidroksit eldesi gerçekleştirilirken, ikinci aşamada ise alüminyum hidroksit elektroliz yöntemiyle alüminyuma dönüştürülür (Balomenos vd., 2011; Wong ve Lavoie, 2019).

2.1.1. Birincil alüminyum üretimi

Birincil Al üretimi, boksit cevherinden saf Al elde edilmesidir ve oldukça enerji yoğun bir süreçtir (Balomenos vd., 2011). Bu süreç genellikle iki ana aşamadan oluşur:

<u>Bayer prosesi ile alümina üretimi</u>

Al ana hammaddesi olan boksit, alümina içeriği yüksek bir cevherdir. Bayer prosesi, boksit cevherinden saf alümina elde etmek için kullanılır. Bu süreç aşağıdaki adımları içerir:

- Öğütme ve karıştırma: Boksit cevheri öğütülerek ince toz haline getirilir ve konsantre sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile karıştırılır.
- Liç: Karışım yüksek sıcaklık ve basınç altında büyük tanklarda (otoklav) ısıtılır. Bu koşullarda boksitteki alümina, sodyum alüminat ($NaAl(OH)_4$) olarak çözünürken, demir oksit gibi safsızlıklar çözünmez kalır (Tabereaux ve Peterson, 2014).
- Çöktürme ile ayırma: Çözünmeyen katı maddeler (kırmızı çamur veya boksit kalıntısı olarak bilinen atık) filtreleme ile ayrılır. Kırmızı çamur, yüksek alkalinite ve ağır metal içeriği ile ciddi çevresel sorunlara yol açan önemli bir atıktır (Authier-Martin vd., 2001).
- Kristalizasyon: $NaAl(OH)_4$ çözeltisi soğutulur ve tohum kristaller (önceden üretilmiş $Al(OH)_3$ kristaller) eklenir. Bu, $Al(OH)_3$ çökmesini teşvik eder (Shoppert vd., 2023).

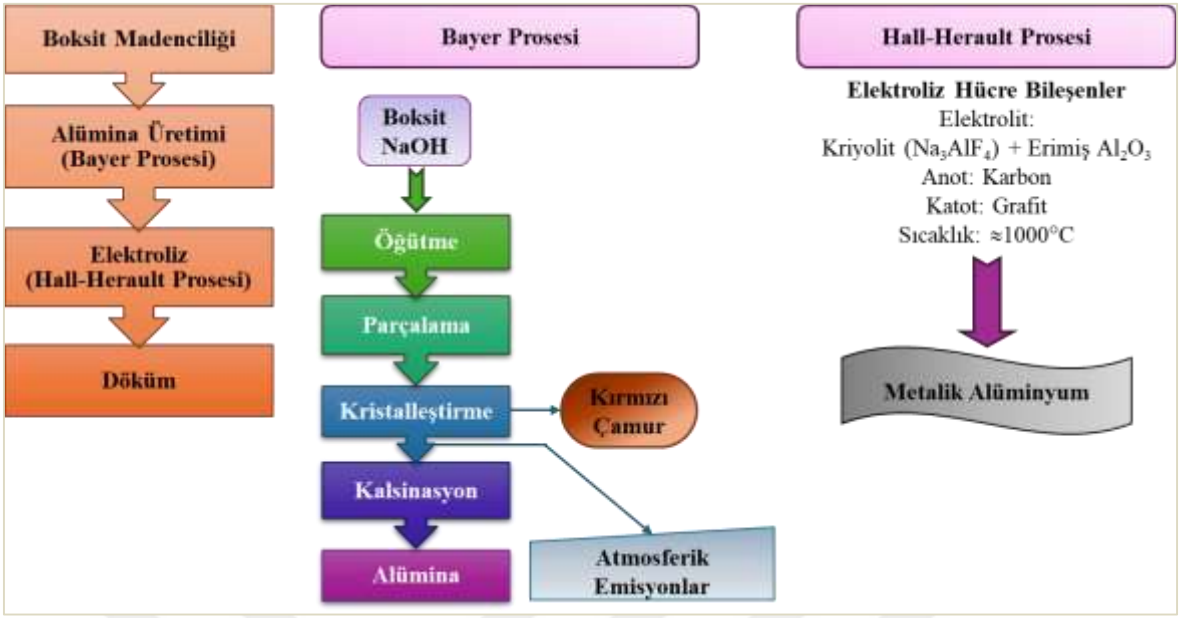
- Kalsinasyon: Çöken $Al(OH)_3$ yıkanır, kurutulur ve ardından yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 1000-1200 °C) kalsine edilerek susuz alümina (Al_2O_3) elde edilir (Ruys, 2019).

Hall-Héroult prosesi ile Al eldesi

Elde edilen alümina, elektrolitik indirgeme yoluyla saf Al metaline dönüştürülür. Bu işlem Hall-Héroult prosesi olarak bilinir ve aşağıdaki basamakları içerir:

- Elektrolitik hücreler: Alümina, genellikle erimiş kriyolit (Na_3AlF_6) içinde çözülür. Kriyolit, alüminanın erime noktasını düşürerek ve elektriksel iletkenliğini artırarak elektroliz için uygun bir hale getirir (Haarberg vd., 2023).
- Elektroliz: Bu karışım, güçlü bir doğru akım (DC) ile elektroliz edilir. Grafit veya karbon anotlar ve katotlar kullanılır.
- Katotta: Erimiş alümina, elektrik akımıyla indirgenir ve sıvı Al oluşur: $2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2$ reaksiyonunda sıvı Al, hücrenin dibinde toplanır (Haarberg vd., 2023).
- Anotta: Oksijenin karbon anotla reaksiyonundan CO ve CO_2 oluşur. Bu, anotun zamanla tükenmesine neden olur ve sürekli yenilenme ihtiyacı doğurur (Haarberg vd., 2023).
- Gaz emisyonları: Elektroliz sırasında, CO ve CO_2 gibi sera gazlarının yanı sıra, perflorokarbonlar (PFC'ler-CF_4 ve C_2F_6) gibi güçlü sera gazları da oluşabilir. PFC'ler, küresel ısınma açısından CO_2'den binlerce kat daha etkili olabilir. Ayrıca, elektroliz banyosundan florür gazı da yayılarak çevresel kirliliğe yol açabilir (X. Li vd., 2023).

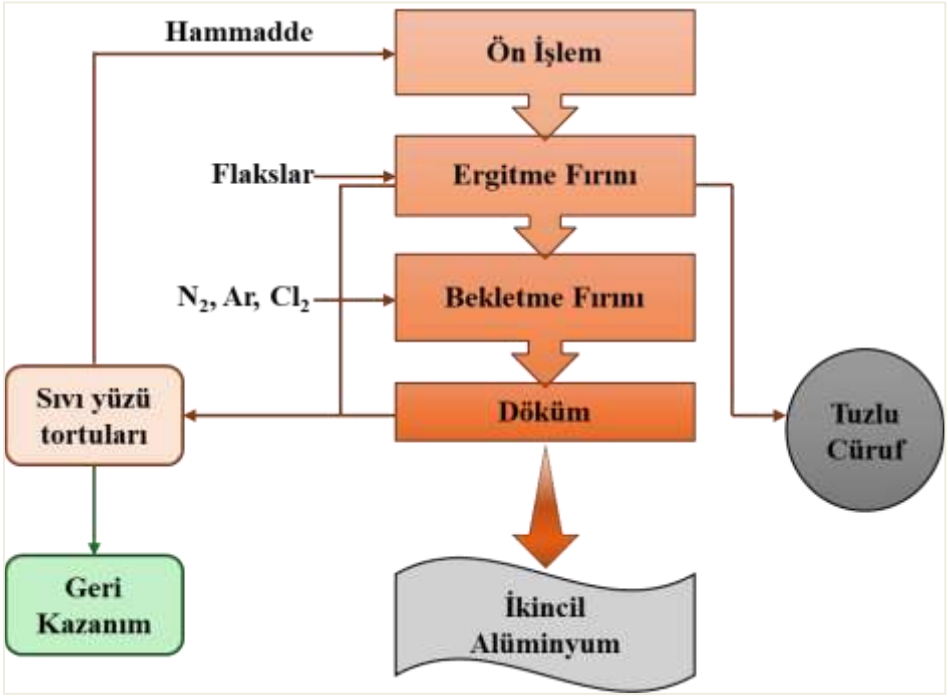
Birincil Al üretimi, özellikle Hall-Héroult prosesi, muazzam miktarda elektrik enerjisi tüketir. Bu nedenle, birincil Al üretim tesisleri genellikle ucuz ve bol elektrik enerjisinin bulunduğu yerlere kurulur.



Şekil 2.1. Birincil Al üretim prosesi iş akım şeması

2.1.2. İkincil alüminyum üretimi

İkincil Al üretimi, kullanılmış Al ürünlerinin (hurda Al) geri dönüştürülerek yeni ürünlere dönüştürülmesidir. Bu yöntem, birincil üretime kıyasla çok daha çevre dostu ve enerji verimlidir (Olivieri vd., 2006; Padamata vd., 2021).



Şekil 2.2. İkincil Al üretim prosesi iş akım şeması

Alüminyum geri dönüşümü için kullanılan ergitme teknolojileri hurda tipine, oksit içeriğine ve safsızlıklara göre değişiklik gösterir. Bu faktörler ayrıca Al geri kazanımını en üst seviyeye çıkartmak için kullanılan flaks türünü de etkiler. Alüminyum ürünlerinin tümü kullanımdan sonra geri dönüştürülebilirler. Alüminyumun geri dönüşümü, çeşitli çevresel ve ekonomik nedenlerden dolayı son derece önemlidir. Geri dönüşüm faaliyetlerini iyileştirmek için; Al atık ve hurda pazarında mevcut olan malzemeler dikkate alınarak düşük metal içeriğinde dahi maksimum metal geri kazanımı ve atık üretiminin en aza indirilerek tamamının geri dönüştürülebilmesi üzerine odaklanılmaktadır.

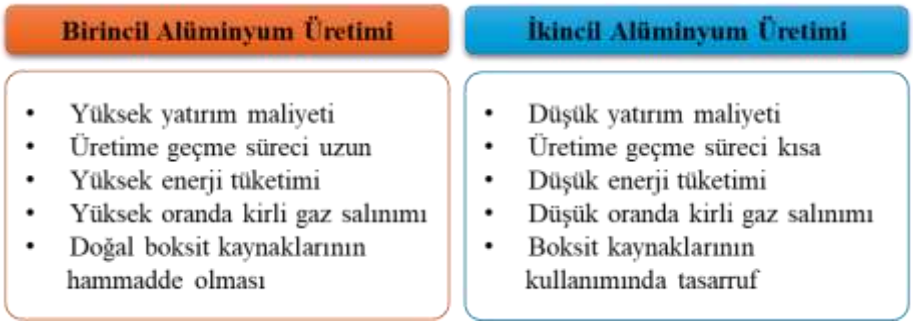
Proses adımları:

- Toplama ve ayırma: Al hurda (içecek kutuları, otomotiv parçaları, inşaat malzemeleri vb.) toplanır ve kirliliklerden (plastik, çelik, diğer metaller) arındırılarak türlerine göre ayrılır. Bu ayrıştırma, nihai ürünün kalitesini doğrudan etkiler (Chong, 2012; Schlesinger, 2018).
- Parçalama ve temizleme: Ayıklanan hurda, mekanik parçalama ile daha küçük parçalara ayrılır ve yüzeyindeki boya ve yağ gibi kirleticiler genellikle termal veya kimyasal yöntemlerle temizlenir (Menad vd., 2016; Shuttleworth ve Jiang, 2011).
- Ergitme: Temizlenmiş ve parçalanmış Al hurda, ergitme fırınlarında yüksek sıcaklıklarda (~700-800 °C) eritilir. Bu sırada az miktardaki organik kirleticiler yanar (Paubel vd., 2019).
- Rafine etme: Ergitme sırasında, istenmeyen empüriteleri gidermek ve istenen alaşım özelliklerini elde etmek için çeşitli rafinasyon işlemleri (örneğin, cüruf alma, gaz giderme, alaşımlandırma) uygulanabilir. Özellikle magnezyum gibi düşük kaynama noktalı elementler bu aşamada buharlaşarak gaz fazına geçebilir ve buharlaşan bu metallerin geri kazanımı veya emisyon kontrolü önem kazanır (Papirov vd., 2014).
- Kalıplama: Eritilmiş ve rafine edilmiş alüminyum, farklı formlarda (külçe, levha, profil vb.) kalıplara dökülerek yeni ürünler için hammadde haline getirilir (Polmear vd., 2017).

İkincil alüminyum üretiminin avantajları ve çevresel etkileri:

İkincil Al üretimi, birincil üretime göre birçok önemli avantaja sahiptir:

- Daha Az Enerji Tüketimi: Geri dönüştürülmüş alüminyumdan yeni Al üretmek, boksit cevherinden üretime göre %95'e kadar daha az enerji gerektirir. Bu durum, önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlar (Olivieri vd., 2006; Padamata vd., 2021).
- Daha Az Sera Gazı Emisyonu: Enerji tüketimindeki düşüşe paralel olarak, ikincil üretimde sera gazı emisyonları da önemli ölçüde azalır (Padamata vd., 2021).
- Doğal Kaynakların Korunması: Boksit madenciliği ihtiyacını azaltır, böylece madencilik faaliyetlerinin neden olduğu habitat tahribatını ve çevresel bozulmayı minimize eder (Olivieri vd., 2006; Wallace, 2011).
- Daha Az Atık Üretimi: Kırmızı çamur gibi tehlikeli atıkların oluşumunu engeller. Ergitme sürecinde oluşan cüruf, birincil üretim atıklarına göre genellikle daha az hacimli ve daha az tehlikelidir. Ancak, cürufun içeriği (metalik alüminyum, oksitler, tuzlar) ve potansiyel gaz salınımı, çevresel etkileri açısından hala araştırılması gereken önemli bir konudur (Olivieri vd., 2006).
- Ekonomik Faydalar: Ham madde maliyetlerini düşürür ve yeni iş alanları yaratır (Wallace, 2011).



Şekil 2.3. Birincil ve ikincil Al üretiminin kıyaslanması (Yetiş vd., 2016)

Sonuç olarak, alüminyum üretimi hem birincil hem de ikincil yöntemlerle gerçekleştirilmekle birlikte, çevresel sürdürülebilirlik ve enerji verimliliği açısından ikincil üretimin önemi giderek artmaktadır. Bu çalışmada Al cürufundan çıkan gaz potansiyelinin araştırılması, ikincil üretimin çevresel etkilerinin daha iyi anlaşılması ve potansiyel iyileştirmeler için önemli bir katkı sağlayacaktır.

2.2. Alüminyum Cürufu: Oluşumu, Çevresel Etkileri ve Değerlendirme Potansiyeli

Alüminyum üretimi süreçlerinde, hem birincil (cevherden) hem de ikincil (hurdadan geri dönüşüm) üretim yöntemlerinde kaçınılmaz olarak Al cürufu adı verilen bir yan ürün ortaya

çıkar. Bu cüruf, ergitme prosesleri sırasında alüminyumun yüzeyinde oluşan, oksitlenmiş metal parçacıkları, metal dışı inklüzyonlar, ergitme tuzları ve diğer safsızlıklardan oluşan karmaşık bileşimli bir malzemedir (Ali ve Yassen, 2018; Ghorab vd., 2004). Al cürufu, bileşimi ve miktarı itibarıyla önemli bir atık akışı oluşturmakta ve doğru yönetilmediği takdirde ciddi çevresel riskler taşımaktadır (Padamata vd., 2021). Ancak, içerdiği değerli bileşenler ve potansiyel kullanım alanları nedeniyle aynı zamanda önemli bir ikincil hammadde kaynağı olarak da değerlendirilme potansiyeline sahiptir (Ali ve Yassen, 2018; Padamata vd., 2021).

2.2.1. Alüminyum cürufunun oluşumu ve bileşimi

Alüminyum cürufu, esas olarak ergitme fırınlarında sıvı alüminyumun hava ile teması sonucu oksitlenmesiyle ve kullanılan flaks/tuz malzemelerinin reaksiyonlarıyla oluşur. Cürufun bileşimi, üretim yöntemine (birincil veya ikincil), kullanılan hurda tipine, ergitme prosesine ve flaks/tuz kullanımına bağlı olarak önemli ölçüde değişkenlik gösterir. Genel olarak, Al cürufları başlıca şu bileşenleri içerir:

1. Metalik Al: Cüruf, önemli miktarda (genellikle %10-70 arasında) hapsedilmiş metalik Al içerir. Bu metalik faz, cürufun geri kazanım potansiyelini belirleyen en önemli bileşendir (Ghorab vd., 2004).
2. Alüminyum oksit: Ergitme sırasında alüminyumun oksidasyonu sonucu oluşan ana bileşendir. Çoğunlukla amorf veya kristalin formda bulunur (Zedginidze vd., 1996).
3. Diğer metal oksitler: Hurda alüminyumun içerdiği diğer alaşım elementlerinin (Mg, Fe, Si, Cu, Zn vb.) oksitlenmiş formları. Özellikle magnezyum oksit (MgO) cürufun önemli bir bileşeni olabilir (Ali ve Yassen, 2018).
4. Tuz fazı (Flaks kalıntıları): Özellikle ikincil Al üretiminde metal geri kazanım verimini artırmak ve oksitleri temizlemek için kullanılan ergitme flaksları (genellikle NaCl – KCl veya NaCl – KCl – CaF_2 karışımları) cüruf içinde kalıntı olarak bulunur. Bu tuzlar, cürufa higroskopik özellik ve potansiyel sızdırma davranışı kazandırır (Guo, X., Ji, S., Su, P., Tian, Q., ve Zheng, 2010).
5. Diğer safsızlıklar: Hurdanın türüne ve temizliğine bağlı olarak, cüruf içinde karbon, silika (SiO_2), silisyum karbür (SiC), nitrürler, klorürler, sülfürler ve hatta iz miktarda organik bileşikler dahi bulunabilir (Dong vd., 2015).

Cüruf, genellikle iki ana kategoriye ayrılır:

- Beyaz cüruf: Genellikle birincil Al üretiminden ve nispeten temiz hurdalardan elde edilen, daha yüksek metalik Al içeriğine sahip cüruftur. Genellikle daha az tuz ve empürite içerir (Ghorab vd., 2004; Kan vd., 2024; Solem vd., 2023).
- Siyah cüruf / Tuz kekleri: Daha kirli hurdalardan (özellikle otomotiv ve ambalaj atıkları) ikincil üretimden elde edilen cüruftur. Yüksek oranda oksitler, tuzlar ve daha az metalik Al içerir. Tuz oranı %20-70 arasında değişebilir. Özellikle tuz kekleri, tuz bazlı flaksların yoğun kullanımı sonucu oluşan bir atık türüdür (P. Li vd., 2013).

2.2.2. Alüminyum cürufunun çevresel etkileri

Alüminyum cürufu, yanlış yönetildiğinde ciddi çevresel sorunlara yol açabilen reaktif bir atık malzemedir. Bu çevresel riskler nedeniyle, Al cürufunun uygun şekilde işlenmesi, bertaraf edilmesi veya daha da önemlisi, ikincil hammadde olarak değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır. Başlıca çevresel endişeler ise aşağıda detaylandırılmaya çalışılmıştır:

Gaz emisyonları:

Metan (CH_4), hidrojen (H_2) ve amonyak (NH_3): Cüruf içerisindeki reaktif metalik Al, nitrür ve karbürlerin nem ile teması (hidroliz) sonucu CH_4, H_2 ve NH_3 gazları açığa çıkabilir. Özellikle cüruf nemli bir ortamda depolandığında veya bertaraf edildiğinde bu reaksiyonların hızlanma potansiyeli artar (Martseva vd., 2023; Padamata vd., 2021).

$$Al_4C_{3(k)} + 12\ H_2O_{(s)} \rightarrow 4\ Al(OH)_{3\ (k)} + 3\ CH_{4(g)}$$

$$2Al_{(k)} + 6H_2O_{(s)} \rightarrow 2Al\ (OH)_{3(k)} + 3H_{2(g)}$$

$$AlN_{(k)} + 3H_2O_{(s)} \rightarrow Al\ (OH)_{3(k)} + NH_{3(g)}$$

Metan, karbondioksitten (CO_2) yaklaşık 28-36 kat daha güçlü bir sera gazıdır ve küresel ısınmaya katkıda bulunur (Osazee ve Gupta, 2021). Hidrojen ise patlayıcı bir gaz olup depolama alanlarında veya işleme tesislerinde güvenlik riski oluşturabilir (Kashiwaya ve Watanabe, 2012).

Amonyak (NH_3): Cüruf içerisindeki alüminyum nitrür (AlN) gibi nitrür bileşikleri, nem ile reaksiyona girerek amonyak gazı (NH_3) salımına neden olabilir. Amonyak, solunum yolu tahrişine ve ötrofikasyona neden olabilen kirletici bir gazdır (Padilla vd., 2022).

Hidrojen sülfür (H_2S) ve kükürt dioksit (SO_2): Cüruf içerisinde bulunan sülfürler (örn. CaS, MgS) veya sülfatlar, nemli veya asidik koşullarda H_2S (çürük yumurta kokulu, zehirli gaz) veya SO_2 gibi zararlı gazların salımına yol açabilir (Abdollahi ve Hosseini, 2014).

Uçucu oorganik bileşikler (UOB): Özellikle ikincil üretimden gelen cüruflar, hurdanın üzerindeki boya, yağ gibi organik kalıntıların ısınması veya bozunması sonucu UOB emisyonlarına neden olabilir.

Florür bileşikleri: Kriyolit veya diğer florür içeren flaksların kullanıldığı durumlarda, florür bileşikleri buharlaşarak veya reaksiyonlar sonucu gaz fazına geçerek hava kirliliğine neden olabilir.

Sızdırma (Leaching):

Cüruf içerisindeki çözünebilir tuzlar (klorürler, sülfatlar) ve ağır metaller, yağmur suyu veya yeraltı suyu ile temas ettiğinde süzülerek toprağı ve su kaynaklarını kirletebilir. Özellikle yüksek alkaliniteye sahip sızıntı suları, çevresel pH dengesini bozabilir ve sulak alan ekosistemleri için toksik olabilir.

Yüksek alkalinite:

Cüruf, metal oksitlerin (Al_2O_3, MgO, CaO) ve ergitme tuzlarının hidrolizi sonucu yüksek alkali pH değerlerine sahip sızıntı suları oluşturma eğilimindedir. Bu durum, toprağın ve suyun kimyasal yapısını bozarak bitki örtüsü ve sucul yaşam üzerinde olumsuz etki yapar.

Depolama alanı:

Alüminyum üretimi ile üretilen cüruf miktarı oldukça fazladır. Bu durum, depolama alanları için ciddi bir yer sorunu yaratmakta ve atık yönetimi maliyetlerini artırmaktadır.

2.2.3. Alüminyum cürufunun mevzuattaki yeri

Ülkemizde, atıkların oluşumundan bertarafına kadar çevre ve insan sağlığına zarar vermeden atık yönetiminin sağlanması, atık oluşumunun azaltılması, atıkların yeniden kullanımı, geri dönüşümü, geri kazanımı gibi yollar ile doğal kaynak kullanımının azaltılması amacıyla çeşitli yönetmelikler yürürlüğe konmuştur. Bu yönetmelikler, atıkların oluşumunun önlenmesi, kaynağında ayrı toplanması, taşınması, işlenmesi, geri kazanımı ve bertarafına kadar geniş bir yelpazeyi kapsamaktadır.

Mevzuatta yükümlülükler ve uyulması gereken yönetmelikler

Alüminyum cüruflarının yönetimi, aşağıdaki ulusal mevzuat hükümlerine tabidir (Yetiş vd., 2016):

- Atık Yönetimi Yönetmeliği (AYY)
- Çevre İzin ve Lisans Yönetmeliği
- Atıklardan Türetilmiş Yakıt, Ek Yakıt ve Alternatif Hammadde Tebliği
- Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik

Bu kapsamda üreticilerin:

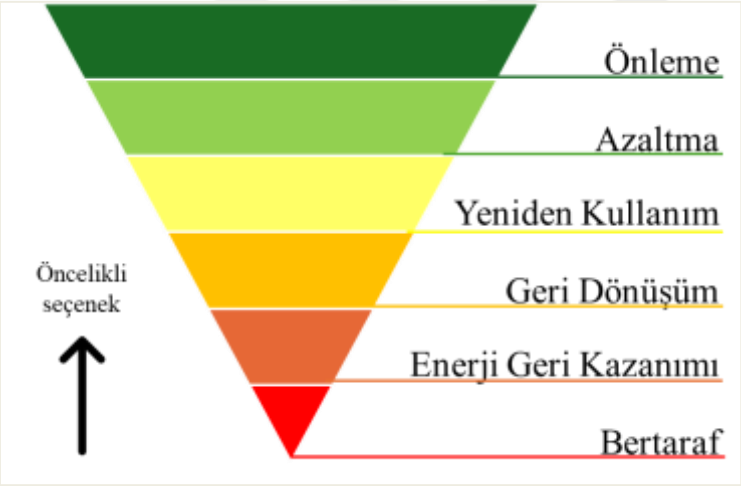
- Cürufu uygun atık kodu ile tanımlaması,
- Atık yönetim uygulaması (TABS/MOTAT/KDS) üzerinden düzenli beyan yapması,
- Taşıma ve bertaraf sürecinde MOTAT uygulaması üzerinden taşıma talebi oluşturulması,
- Lisanslı bertaraf ya da geri kazanım tesisleri ile çalışması gerekmektedir.

Ayrıca, bertaraf öncesi atığın laboratuvar analizleri yapılmalı, tehlikelilik özellikleri belirlenmelidir. Yapılan bu analizlere göre cüruf atıklarının geri kazanım/bertaraf tesislerine gönderimi sağlanmalıdır. Atık yönetim hiyerarşisine göre atıkların geri kazanımı öncelikli olup yapılabiliyorsa geri kazanım tesisine, yapılamıyorsa da düzenli depolama tesislerine gönderilerek bertarafı sağlanmalıdır.

Atık yönetimi ile ilgili güncel mevzuatlar incelendiğinde, atık hiyerarşisi yaklaşımının temel ilke olarak benimsendiği açıkça görülmektedir. Bu yaklaşım, atık oluşumunun en baştan önlenmesini hedef alan bir sistematik üzerine kuruludur. Yönetmelikte şematik olarak da yer

verilen bu anlayışa göre, öncelikli amaç atığın ortaya çıkmasını engellemek olmalıdır. Bunun mümkün olmadığı durumlarda ise, üretilen atık miktarının en aza indirilmesi esastır.

Eğer atık oluşumu kaçınılmaz hale gelmişse, bir sonraki adım olarak bu atıkların yeniden kullanım olanaklarının değerlendirilmesi, geri dönüşüm yoluyla yeniden ekonomik değere kazandırılması ya da alternatif ürünlere dönüştürülmesi önem kazanmaktadır. Geri dönüşüm ve geri kazanımın uygulanabilir olmadığı durumlarda ise atıklar, uygun proseslerle ön işlemden geçirilerek çevresel etkileri azaltılmış hale getirilmelidir. Bu kapsamda, fiziksel, kimyasal ya da termal arıtma sistemleri ya da yakma tesisleri devreye girmektedir. Bu aşamada temel hedef, işleme tabi tutulan atıkların miktarını veya hacmini mümkün olduğunca azaltarak nihai bertaraf ihtiyacını minimize etmektir. Çünkü bertaraf, hiyerarşide en az tercih edilen ve son seçenek olarak kabul edilen yöntemdir. Dolayısıyla, yalnızca geri kazanım, yeniden kullanım ya da arıtma gibi daha sürdürülebilir seçeneklerin uygulanamadığı durumlarda, atıkların düzenli depolama sahalarına gönderilmesi uygun bulunmaktadır (Yetiş vd., 2016).



Şekil 2.4. Atık yönetim hiyerarşisi

Ülkemizde atıkların oluşumundan bertarafına kadar çevre ve insan sağlığına zarar vermeden yönetiminin sağlanmasına ilişkin genel usul ve esasların belirlendiği 02.04.2015 tarih ve 29314 sayılı Resmî Gazetede yayımlanarak yürürlüğe giren Atık Yönetimi Yönetmeliği'nin Ek-4 listesinde her bir atığın atık kodu ve tanımı yapılmıştır (URL).

Atıkların sınıflandırılması için kullanılan atık kodları, Avrupa Atık Kataloğu (EWC – European Waste Catalogue) temel alınarak Türkiye'de de Atık Yönetimi Yönetmeliği

çerçevesinde düzenlenmiştir. Her atık türü için 6 haneli bir kod verilir. Bu kodlar, atığın kaynağına ve içeriğine göre belirlenir.

Atık kodları 6 haneli ve üç bölümden oluşur:

“XX YY ZZ”

İlk iki hane (XX): Atığın oluştuğu sektör veya faaliyet alanını gösterir.
Orta iki hane (YY): Faaliyet içindeki alt grup veya alt faaliyet türünü belirtir.
Son iki hane (ZZ): Spesifik atık türünü tanımlar.

Birincil ve ikincil Al üretim sektöründen kaynaklanan cüruf atıklarının türleri ve kodları detaylı olarak çizelgelerle birlikte anlatılmıştır. Bu çizelgelerde en sağ kolonda atıkların türleriyle ilgili bilgi verilmiştir. Bu kolonda “A” işareti ile gösterilen atıklar içerdikleri tehlikeli bileşenlerin konsantrasyonlarından bağımsız olarak tehlikeli kabul edilmektedir. “M” işaretli atıklar ise içerdikleri tehlikeli bileşenlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak tehlikeli ya da tehlikesiz olarak sınıflandırılabilir. Listede “M” işareti ile gösterilmiş atıklar üzerinde analiz yapılmalı ve analiz sonuçlarına göre atık koduna karar verilmelidir. Atık içindeki zararlı maddelerin yoğunluğu, “Ek-3B”de belirtilen eşik değerleri aşıyorsa, söz konusu atık tehlikeli kategoride değerlendirilir; bu durumda “M” harfiyle işaretlenen ve yanında yıldız (*) bulunan altı haneli kod kullanılır. Öte yandan, analiz sonuçları tehlikeli bileşenlerin tümüyle eşik değerlerin altında kaldığını gösteriyorsa, atık tehlikesiz sayılır ve yine “M” işareti taşıyan, ancak yıldızsız altı haneli karşılık kod ile tanımlanır. Burada vurgulanması gereken nokta, tehlikesiz sınıfa alınan atıkların yalnızca analitik verilerle bu durumun kanıtlanması halinde söz konusu kodu kullanabilecekleridir (URL). Birincil alüminyum sektöründen kaynaklanan proses atıkları Çizelge 2.1’de sıralanmıştır.

Çizelge 2.1. Birincil alüminyum sektöründen kaynaklanan proses atıkları (URL)

Atık Kodu	Atık Kodu Tanımı	Açıklama (A/M)
01	Madenlerin aranması, çıkarılması, işletilmesi, fiziki ve kimyasal işleme tabi tutulması sırasında ortaya çıkan atıklar	
01 03	Metalik minerallerin fiziki ve kimyasal olarak işlenmesinden kaynaklanan atıklar	
01 03 07*	Metalik minerallerin fiziki ve kimyasal işlenmesinden kaynaklanan tehlikeli maddeler içeren diğer atıklar	M
01 03 09	01 03 10 dışındaki alüminyum oksit üretiminden çıkan kırmızı çamur	
01 03 10*	01 03 07 dışındaki alüminyum oksit üretiminden çıkan tehlikeli maddeler içeren kırmızı çamur	M
10	Isıl işlemlerden kaynaklanan atıklar	
10 03	Alüminyum ısıl metalurjisinden kaynaklanan atıklar	
10 03 02	Anot hurdaları	
10 03 04*	Birincil üretim cürufları	A
10 10	Demir Dışı Döküm Atıkları	
10 10 03	Ocak cürufları	

Birincil Al üretiminden kaynaklanan atıklar 01 03 kodlu "metalik minerallerin fiziki ve kimyasal olarak işlenmesinden kaynaklanan atıklar", 10 03 kodlu "alüminyum ısıl metalurjisinden kaynaklanan atıklar" ve 10 10 kodlu "demir dışı döküm atıkları" başlıklar altında yer almaktadır.

01 03 07* kodlu "metalik minerallerin fiziki ve kimyasal işlenmesinden kaynaklanan tehlikeli maddeler içeren diğer atıklar" Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Te, Hg, Th, ve Pb içeren metaller ve bileşiklerinden oluşur. Kırmızı çamur ve işlenen maddeye bağlı olarak ağır metal içeren sızıntı suları bu atık kodu altında değerlendirilir.

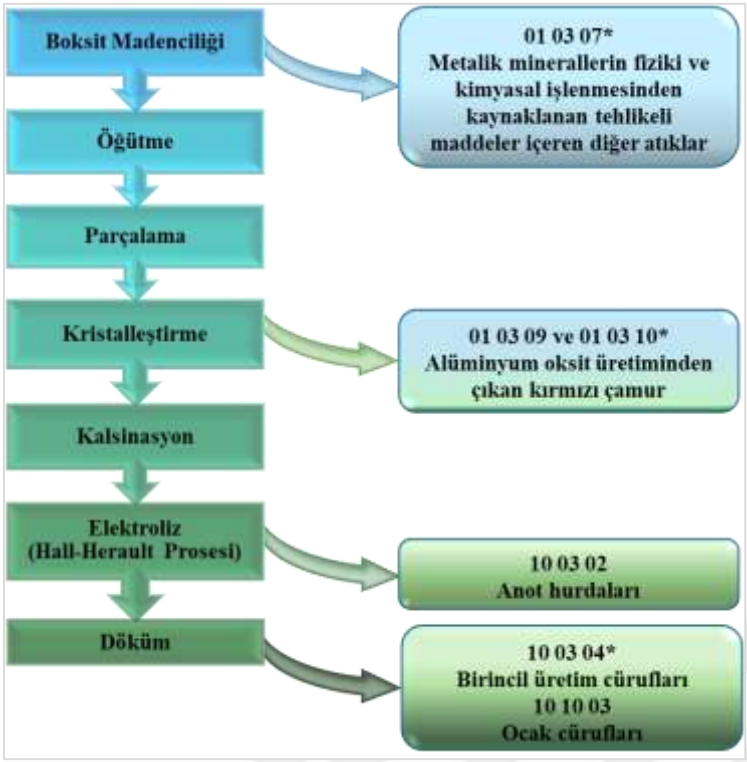
01 03 09 atık kodu ile tanımlanan "01 03 10 kapsamı dışında kalan alümina üretiminden kaynaklı kırmızı çamur", birincil Al üretim süreçlerinde oluşan başlıca katı atık türlerinden biridir. Bu atık, Bayer prosesi sırasında Al_2O_3'ün boksitten ayrılması sonucunda ortaya çıkar ve miktar olarak üretim tesislerinden çıkan en yaygın atıklardan biri olma özelliğine sahiptir. Kırmızı çamur, oldukça yüksek alkaliniteye sahip bir yapıda olup pH değeri genellikle 13 civarındadır. Bu durum, çevreye ve insan sağlığına yönelik ciddi riskler doğurur. Özellikle cilt ile doğrudan teması halinde kimyasal yanıklara yol açabilecek kadar korozif bir karakterdedir. Ayrıca içerdiği ağır metaller ve diğer inorganik bileşikler, ekosistemler açısından da önemli bir tehdit oluşturabilir. Bu nedenlerle, Amerika Birleşik Devletleri

Çevre Koruma Ajansı (USEPA) kırmızı çamuru uzun süredir tehlikeli atık olarak sınıflandırmaktadır. Avrupa Birliği ise bu atığı önceki yıllarda tehlikesiz atık kapsamında değerlendirse de güncel düzenlemelerde kırmızı çamur artık tehlikeli atık olarak ele alınmaktadır. Bu sınıflandırmadaki değişim hem atığın içerik özelliklerinin hem de çevresel etkilerinin daha iyi anlaşılmasıyla birlikte gelişen bilimsel ve yasal farkındalığın bir sonucudur. Bu kapsamda 01 03 10 kodlu "01 03 07 dışındaki Al_2O_3 üretiminden çıkan tehlikeli maddeler içeren kırmızı çamur", Atık Yönetimi Yönetmeliği'nde yapılması planlanan değişiklik ile yasal mevzuata aktarılacaktır (Yetiş vd., 2016).

10 03 02 kodlu "anot hurdaları" elektroliz aşamasında sıvı Al üretimi sırasında anot kasasından işlem görmeden ve kontamine olmadan dökülen anot parçalarıdır.

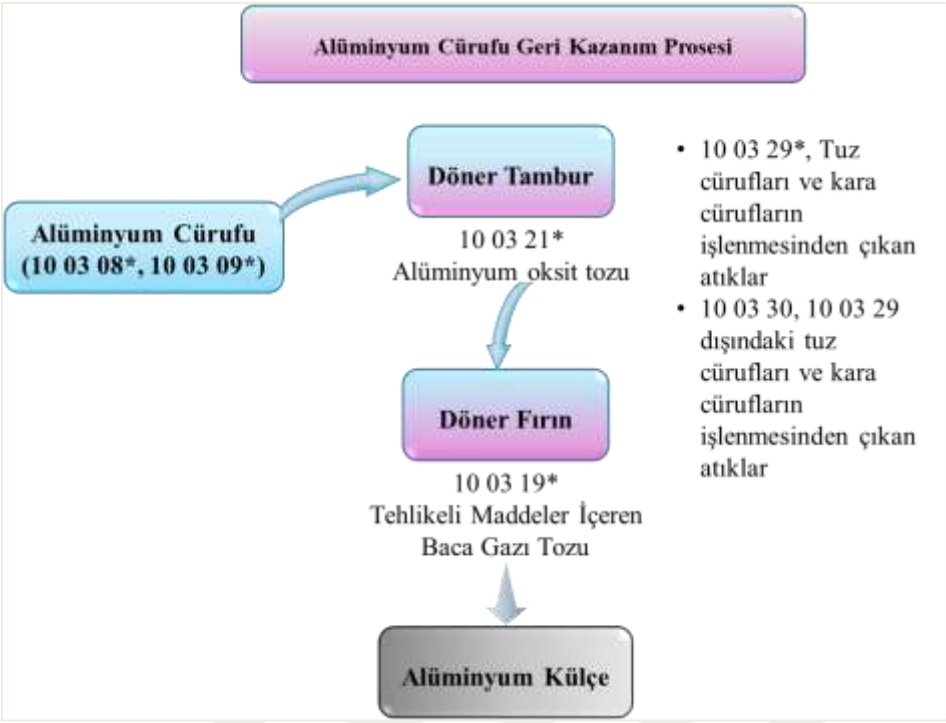
10 03 04* kodlu "birincil üretim cürufları", alüminyumun ergitildiği fırınlarda, eriyik metalin yüzeyinde oluşan ve döküm esnasında veya belirli aralıklarla ortamdan uzaklaştırılan, genellikle Al içeriği düşük oksitlenmiş atıklar olarak tanımlanır. Bu cüruflar, yalnızca Al ve Al_2O_3 içermez; aynı zamanda kullanılan hurda bileşenlerine, alaşım elementlerine ve proses sırasında eklenen flaks maddelerine bağlı olarak, çeşitli metal oksitler, alkali bileşikler ve halojenli bileşenler de içerebilir. Cürufun kimyasal yapısı ve reaktivitesi, onu diğer metallerin üretimi sırasında oluşan cüruflardan farklı bir konuma yerleştirir. Örneğin; demir, çelik veya bakır üretiminden kaynaklanan cüruflar genellikle tehlikesiz olarak sınıflandırılabilirken, alüminyum metalurjisi süreçlerinde ortaya çıkan cüruf, yüksek reaktivitesi, su ile temasında gaz çıkışı gibi özellikleri nedeniyle çevresel ve güvenlik açısından yüksek risk taşımaktadır. Bu nedenle, Atık Yönetimi Yönetmeliği kapsamında bu tür atıklar, içeriğinden bağımsız olarak doğrudan tehlikeli atık (yıldızlı kod) olarak tanımlanmakta ve mutlak tehlikeli atık statüsüne dahil edilmektedir. (Yetiş vd., 2016).

10 10 03 kodlu "ocak cürufları" ise indüksiyon ocağında ergitme esnasında oluşan atıklar olup, tehlikesiz atık sınıfındadır.



Şekil 2.5. Birincil Al üretim tesislerinde proses atıklarının oluşum kaynakları (Yetiş vd., 2016)

İkincil Al üretimi sürecinde, ortaya çıkan tuz cürufu ve kara cüruf gibi yan ürünler, çeşitli işleme tekniklerine tabi tutularak içerdikleri alüminyumun geri kazanılması sağlanmaktadır. Bu tür cürufların değerlendirilmesinde genellikle, ikincil Al üretim tesislerinde kullanılan geri kazanım teknolojilerine benzer işlemler uygulanmaktadır. Ancak, bu proseslerin tüm ikincil Al üreticileri tarafından standart şekilde kullanılmadığı bilinmektedir. Bu nedenle söz konusu cüruf geri kazanım adımları, Şekil 2.6'da gösterildiği gibi üretim sürecinden bağımsız bir akış olarak ele alınmış ve ayrı bir değerlendirmeye tabi tutulmuştur. İkincil Al sektöründen kaynaklanan proses atıkları Çizelge 2.2'de sıralanmıştır.



Şekil 2.6. Alüminyum cürufu geri kazanım proses atıklarının oluşum kaynakları (Yetiş vd., 2016)

Çizelge 2.2. İkincil alüminyum sektöründen kaynaklanan proses atıkları (Yetiş vd., 2016)

Atık Kodu	Atık Kodu Tanımı	Açıklama (A/M)
10	ISIL İŞLEMLERDEN KAYNAKLANAN ATIKLAR	
10 03	Alüminyum Isıl Metalurjisinden Kaynaklanan Atıklar	
10 03 05	Atık alüminyum oksit	
10 03 08*	İkincil üretimden kaynaklanan tuz cürufları	A
10 03 09*	İkincil üretimden kaynaklanan kara cüruflar	A
10 03 15*	Suyla temas halinde tehlikeli miktarlarda alevlenebilir gazlar çıkaran yanıcı veya yayılabilir köpükler	A
10 03 16	10 03 15 dışındaki köpükler	
10 03 19*	Tehlikeli maddeler içeren baca gazı tozu	M
10 03 20	10 03 19 dışındaki baca gazı tozu	
10 03 21*	Tehlikeli maddeler içeren diğer partiküller ve tozlar (öğütücü değirmen tozu dâhil)	M
10 03 22	10 03 21 dışındaki partiküller ve tozlar (öğütücü değirmen tozu dâhil)	

İkincil Al üretim süreçlerinden kaynaklanan atıklar, Atık Yönetimi Yönetmeliği kapsamında 10 03 kodlu atık grubu altında toplanmaktadır. Bu grupta yer alan atıklar, üretim prosesinin özelliğine ve kullanılan katkı maddelerine bağlı olarak farklı alt kodlarla tanımlanmaktadır.

Bu kapsamda, 10 03 05 kodlu “atık alüminyum oksit” tanımı, üretim sürecinde alüminyum oksit içeren katkı maddelerinin kullanılması durumunda ortaya çıkan işlem artıklarını ifade eder. Bu atık, Al üretiminin ikincil aşamalarında oluşmakta ve içerik bakımından genellikle oksitlenmiş Al bileşenlerini barındırmaktadır.

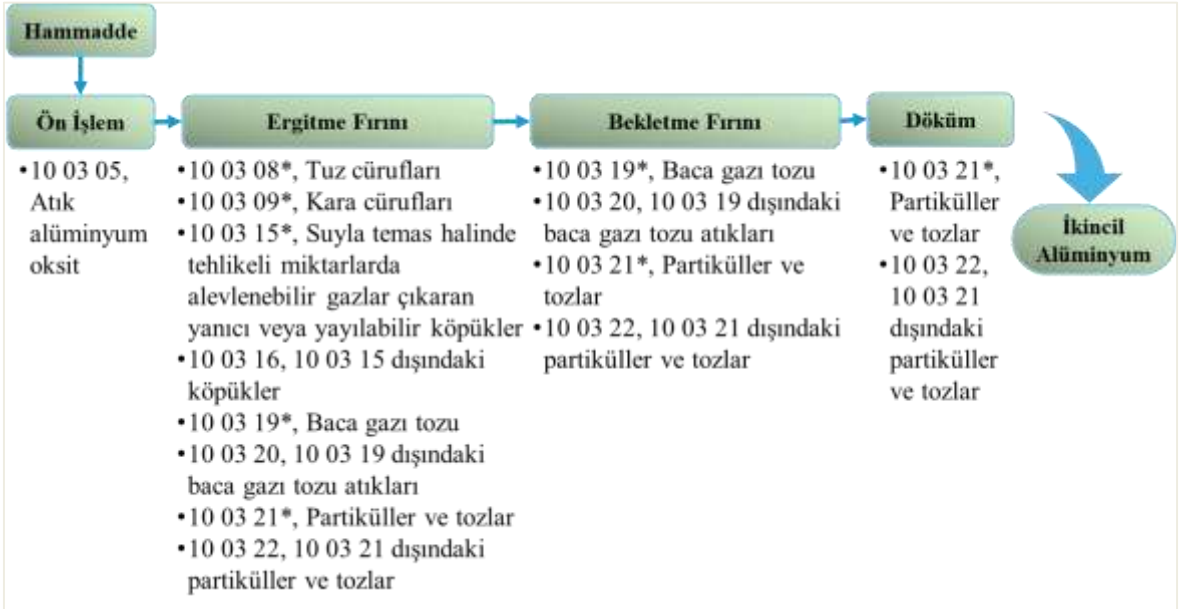
10 03 08* kodlu “tuz cürufları”, ikincil Al üretiminde Al verimini artırmak ve metalin ergitilmesini kolaylaştırmak amacıyla eklenen sodyum klorür (NaCl), potasyum klorür (KCl) veya kriyolit (Na_3AlF_6) gibi bileşiklerin kullanımına bağlı olarak oluşan atıklardır. Bu tür cüruflar, reaktif tuz içerikleri nedeniyle tehlikeli atık sınıfında değerlendirilir ve yıldız işaretiyle belirtilen atık koduna sahiptir. Benzer şekilde, 10 03 09 kodu altında tanımlanan “kara cüruflar”, ikincil alüminyumun ergitilmesi sırasında sıvı metal yüzeyinde oluşan koyu renkli cüruflardır. Bu atıklar genellikle siyah renkte olup, işlem sırasında metalle birlikte oksitlenen ve yüzeyde biriken maddelerden oluşur.

Daha özel bir atık türü olan 10 03 15* kodlu tanım ise, “su ile temas ettiğinde tehlikeli miktarda alevlenebilir gazlar açığa çıkaran yanıcı ya da köpük oluşturan atıklar” şeklindedir. Bu atık grubu, ergitme ve döküm işlemleri sırasında oluşan beyaz ya da siyah cüruf süprüntülerini, sıvı metal yüzeyinde biriken Al_2O_3 tabakalarını, flakslama işlemi yapılmadan fırından alınan ham cürufları, transfer ve döküm sırasında oluşan yolluk cüruflarını ve külçe yüzeylerinden sıyırılan cürufları kapsamaktadır. Bu cüruflar, içerik olarak genellikle %50 ile %90 arasında metal Al içerebilir. Sıcak haldeyken yangın riski taşımakta, soğuma sonrası ise amonyak gazı salınımı gibi çevresel ve sağlık açısından dikkat gerektiren etkiler ortaya çıkabilmektedir. Ayrıca bazı kaynaklarda, bu cüruflar içerdikleri bileşen ve oluşum koşullarına göre beyaz cüruf sınıfına da dâhil edilebilmektedir. Bu nedenle, ikincil Al üretiminde ortaya çıkan atıkların doğru tanımlanması ve uygun atık kodları ile sınıflandırılması hem tehlike yönetimi hem de atığın çevresel etkilerinin kontrolü açısından büyük önem taşımaktadır.

10 03 16 kodlu “10 03 15 dışındaki köpükler” Atık Yönetimi Yönetmeliği Ek 3-B çerçevesinde yapılan değerlendirme sonucunda “tehlikesiz” olarak nitelendirilen atıklardır. 10 03 19* kodlu “tehlikeli maddeler içeren baca gazı tozu” fırınlar ve üretim odalarından yayılan gazların adsorpsiyonu veya kuru elektro filtrasyonundan kaynaklanan tozlar ile ikincil eritme işleminden kaynaklanan gazların filtrelenmesi ve torbalanmasından kaynaklanan atıklardır. 10 03 20 kodlu “10 03 19 dışındaki baca gazı tozu” ise 10 03 19

kodlu atıkların dışındaki baca gazı tozu atıklarını kapsamaktadır. Bu atıklar, Atık Yönetimi Yönetmeliği Ek 3-B çerçevesinde yapılan değerlendirme sonucunda "tehlikesiz" olarak nitelendirilen atıklardır (Yetiş vd., 2016).

10 03 21* numaralı atık kodu ile tanımlanan "tehlikeli maddeler içeren diğer partiküller ve tozlar" ifadesi, ikincil Al üretimi kapsamında gerçekleştirilen cüruf süprüntülerinin ve tuz cüruflarının mekanik olarak işlenmesi sonucunda oluşan kalıntıları kapsamaktadır. Bu atıklar; genellikle öğütücü değirmenlerin çalışması sırasında veya sonrasında meydana gelen tozlar, ekipmanların (kırıcılar, öğütücüler vb.) temizliğiyle ortaya çıkan partiküller ile üretim alanında kullanılan süpürme malzemeleri aracılığıyla toplanan tortu ve kirlerden oluşur. İçeriklerinde tehlikeli bileşenler barındırmaları durumunda, bu tür toz ve partikül atıkları yıldız (*) işareti ile belirtilerek tehlikeli atık olarak sınıflandırılır. Buna karşılık, 10 03 22 kodu altında yer alan "10 03 21 kapsamı dışındaki partiküller ve tozlar" tanımı ise, aynı üretim süreci içerisinde benzer şekilde oluşmuş olmakla birlikte, Atık Yönetimi Yönetmeliği Ek 3-B kapsamında yapılan analizlerde tehlikeli madde konsantrasyonlarının eşik değerlerin altında kaldığı durumları ifade eder. Dolayısıyla bu tür atıklar, mevzuata uygun olarak tehlikesiz atık statüsünde değerlendirilir ve yıldızsız altı haneli atık koduyla tanımlanır. (Yetiş vd., 2016).



Şekil 2.7. İkincil alüminyum üretim tesislerinde proses atıklarının oluşum kaynakları (Yetiş vd., 2016)

2.2.4. Alüminyum cürufunun atık olarak değerlendirilme şekilleri ve kullanım alanları

Alüminyum cürufu, içerdiği metalik Al ve diğer değerli bileşenler nedeniyle sadece bir atık olarak görülmemeli, aynı zamanda ekonomik ve çevresel faydalar sağlayabilecek bir ikincil kaynak olarak ele alınmalıdır. Değerlendirme yaklaşımları genellikle iki ana strateji etrafında döner: metal geri kazanımı ve malzeme geri kazanımı/yeniden kullanımı.

Metal geri kazanımı

Alüminyum cürufunun en öncelikli ve yaygın değerlendirme şekli, içerdiği metalik alüminyumun geri kazanılmasıdır. Bu işlem, genellikle aşağıdaki yöntemlerle yapılır:

- *Mekanik işlemler:* Sıcak cürufun döner tamburlarda veya özel cihazlarda soğutulurken işlenmesiyle, metalik Al damlacıkları cüruf matrisinden ayrılarak zenginleştirilir. Döner tambur iki taraftan yataklanmış ve ekseni etrafında dönebilen içinde çelik bilyeler bulunan tamamen kapalı bir ünitedir. Tambura beslenen malzeme tamburun dönmesi ile hem bilyelerin malzemeye çarpması ve hem de malzemenin birbirine sürtünmesi sonucunda Al metali üzerinde oluşan oksit kısmının metal kısımdan kopması sağlanır. Burada yapılan işlem fiziksel bir işlem olup, tehlikeli atık ön işlemi fiziksel olarak bu aşamada yapılmaktadır. Bu işlem tamamlandıktan sonra metalik kısım doğrudan eritme fırınlarına alınarak geri kazanım faaliyeti tamamlanır.
- *Ergitme ve rafinasyon:* Özellikle yüksek metal içeriğine sahip cüruflar (beyaz cüruf), özel döner fırınlarda flaks ve ısıl işlemle tekrar eritilerek içerdiği metalik alüminyumun büyük bir kısmı geri kazanılabilir. Bu işlem sonunda ortaya çıkan daha az metal içeren kalıntı ise ikincil cüruf veya tuz keki olarak adlandırılır. Bu işlem, cüruf içerisindeki değerli metali geri kazanmanın yanı sıra, atık hacmini de azaltır. Cüruf atıkları içerisindeki Al metali geri kazanıldıktan sonra kalan cüruflar 1. Sınıf düzenli depolama (tehlikeli atık düzenli depolama) tesislerinde bertaraf edilmektedir.

Metal geri kazanımı, Al cürufu yönetiminin ilk ve en kritik adımıdır. Geri kazanılan her ton Al, birincil üretim ihtiyacını azaltarak önemli ölçüde enerji ve CO_2 tasarrufu sağlar.

Malzeme geri kazanımı ve yeniden kullanımı

Metalik Al geri kazanıldıktan sonra geriye kalan cüruf kalıntısı (oksit zengini veya tuz zengini cüruf), çeşitli endüstriyel uygulamalarda hammadde veya katkı maddesi olarak değerlendirilme potansiyeline sahiptir. Bu yaklaşımlar, atık miktarını azaltmak ve doğal kaynakların korunmasına katkıda bulunmak açısından önemlidir. Potansiyel kullanım alanları şunlardır:

- *Çimento ve Beton Sektöründe Kullanım:* Alüminyum cürufu, içerdiği alümina, silika (SiO_2), demir oksit (Fe_2O_3) ve kalsiyum oksit (CaO) gibi bileşenler nedeniyle çimento klinker üretimi için bir hammadde olarak kullanılabilir. Özellikle alümina içeriği, Portland çimentosunun özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olabilir. Ancak, cürufun içerdiği klorürler, sülfürler ve alkaliler, çimento kalitesi ve fırın işletmesi üzerinde olumsuz etkilere neden olabileceğinden, kullanım oranları sınırlı tutulmalı ve ön işlem uygulanmasını gerektirebilir (Konovalov vd., 2019). Bunun dışında, öğütülmüş ve işlenmiş Al cürufu, beton karışımlarında ince agrega veya puzolanik aktivite gösteren bir katkı maddesi olarak kullanılabilir. Özellikle tuzsuz veya tuz içeriği düşük cüruf tercih edilir. Cürufun puzolanik özellikleri, beton dayanıklılığını ve geçirimsizliğini artırabilir. Ancak, genleşmeye neden olabilecek reaktif Al veya nemle reaksiyona girebilecek AlN gibi bileşenler sorun yaratabilir. Bu nedenle titiz bir ön işlem ve test gereklidir (Saiful Islam vd., 2023; G. C. Wang, 2016).
- *Seramik ve refrakter üretimi:* Al cürufu, yüksek alümina içeriği nedeniyle seramik ve refrakter malzemelerin (yüksek sıcaklık fırınlarında kullanılan dayanıklı malzemeler) üretiminde hammadde olarak kullanılabilir. Özellikle kalsine edilmiş ve metalden arındırılmış cüruf, refrakter tuğla, dökme harçlar ve seramik karolar için uygun bir katkı maddesi olabilir (Abdrakhimov, 2013; Zedginidze vd., 1996).
- *Yol yapımı ve dolgu malzemesi:* İşlenmiş ve stabilize edilmiş Al cürufu, yol alt yapısında, dolgu malzemesi olarak veya agrega yerine kullanılabilir. Ancak, sızdırma potansiyeli ve gaz oluşumu riskleri nedeniyle dikkatli bir çevresel risk değerlendirmesi yapılmalı ve sıkı yönetmeliklere uyulmalıdır. Tuz içeriği yüksek cüruflar, yol yapımında korozyona neden olabileceğinden bu uygulamalar için uygun değildir (Abdrakhimov, 2010).
- *Metalurjik flaks veya cüruf şekillendirici:* Al cürufu, demir-çelik sanayisinde veya diğer metalurjik proseslerde, ergitme banyosundaki cürufun akışkanlığını ayarlamak veya

belirli empüriteleri gidermek için flaks olarak kullanılabilir. Özellikle içerdiği alümina ve kalsiyum oksit, cüruf oluşumuna katkıda bulunabilir (Tribushevskiy vd., 2021).

- *Kimya endüstrisi uygulamaları:* Cüruftaki alümina ve diğer bileşikler, bazı kimyasal sentezlerde katalizör taşıyıcı olarak veya Al bazlı kimyasalların üretiminde ara ürün olarak değerlendirilebilir. Örneğin, tuz kekleri bazlı geri kazanım yöntemleriyle, alümina ve klorürler ayrıştırılarak endüstriyel kimyasallara dönüştürülebilir (Tribushevskiy vd., 2021).
- *Tarım uygulamaları:* Bazı durumlarda, stabilize edilmiş ve işlenmiş Al cürufu, toprağın pH'ını düzenlemek veya bitkiler için mikro besin sağlamak amacıyla tarım alanlarında kullanılabileceği öne sürülmüştür (Das vd., 2019; Deus vd., 2019; Mehmood vd., 2021; Mombelli vd., 2025). Ancak, tuzluluk, ağır metal ve amonyak salımı riskleri nedeniyle bu tür uygulamalar son derece sınırlıdır ve çok sıkı çevresel kontroller gerektirir.

Çizelge 2.3. Birincil ve ikincil alüminyum cürufunun potansiyel kullanım alanları

	Cüruf Atık Kodları	Cürufun Kullanım Alanları
Birincil	01 03 07* 01 03 09 01 03 10*	Seramik endüstrisinde alternatif hammadde olarak kullanılması
		Yapı malzemesi olarak kullanılması
		Dolgu malzemesi olarak kullanılması
		Katalizör olarak kullanılması
	01 03 09	Atıksu arıtımı
	01 03 09	Kontamine olmuş alanların ıslahı
	01 03 09	Toprağın iyileştirilmesi
	01 03 09	Sülfür içeren baca gazı arıtımı
	10 03 02	İnert anotların kullanılması
Birincil – İkincil	10 03 04* 10 10 03 10 03 05 10 03 08* 10 03 09* 10 03 15* 10 03 16 10 03 21* 10 03 22 10 03 29* 10 03 30	Demir-çelik sektörü için sentetik cüruf yapıcı (alüminyum esaslı flaks) olarak kullanılması
		İkincil alümina üretiminde kullanılması
		Çimento endüstrisi için katkı malzemesi olarak kullanılması
İkincil	10 03 08* 10 03 09* 10 03 15* 10 03 16 10 03 21* 10 03 22	Alüminyum endüstrisi için tuz flaksları olarak kullanılması
	10 03 08* 10 03 09*	Kimya endüstrisi için çeşitli reaksiyon aktivatör/katalizör üretiminde kullanılması
	10 03 08*	Ergitme fırınlarında sirkülasyon pompası ve mekanik ya da elektromanyetik karıştırıcı kullanılarak fırınların veriminin artırılması ve kullanılan tuz miktarının azaltılması
		Devirmeli döner fırın kullanılarak ergitme veriminin artırılması ve tuzlu flaksın kullanımının minimize edilmesi
	10 03 19*	Torba filtre kullanılarak toz ve metal emisyonunun azaltılması

2.2.5. Cüruf yönetimi ve atık azaltma yaklaşımları

Alüminyum cürufunun çevresel etkilerini en aza indirmek ve değerini maksimize etmek için entegre bir yönetim stratejisi benimsenmelidir:

Yerinde işleme ve metal geri kazanımı: Ergitme tesislerinde cüruf, mümkün olan en kısa sürede ve en yüksek verimle metalik Al geri kazanımı için işlenmelidir. Bu, özellikle sıcak cüruf işleme üniteleri ile sağlanabilir (Mombelli vd., 2025).

Cüruf kalitesini artırma: Ergitme prosesinin optimize edilmesi, hurda kalitesinin iyileştirilmesi ve flaks kullanımının minimuma indirilmesi, daha az tehlikeli ve daha kolay işlenebilir cüruf oluşumuna katkıda bulunur (Deus vd., 2019; Mombelli vd., 2025).

İkincil cürufun (tuz keki) işlenmesi: Metal geri kazanımından sonra kalan ikincil cüruf veya tuz kekleri, içerdiği tuzları ve potansiyel olarak tehlikeli bileşenleri gidermek için yıkama, pirometalurjik veya hidrometalurjik işlemlerle daha ileri düzeyde işlenmelidir. Bu işlemlerle tuzlar geri kazanılabilir ve kalan inert oksit matrisi daha güvenli bir şekilde depolanabilir veya kullanılabilir (Das vd., 2019; Mehmood vd., 2021).

Atık azaltma ve sıfır atık hedefi: Al cürufunun farklı endüstrilerde bir ikincil hammadde olarak kullanımı, depolama ihtiyacını azaltarak "sıfır atık" hedeflerine ulaşmaya yardımcı olur. Bu, döngüsel ekonomi prensiplerinin bir yansımasıdır.

Araştırma ve geliştirme: Al cürufunun bileşimindeki çeşitlilik ve potansiyel reaktivite nedeniyle, yeni ve sürdürülebilir değerlendirme yollarının araştırılması ve geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Özellikle cüruftan gaz emisyonlarının kontrolü ve bu gazların potansiyel enerji geri kazanımı (örneğin H_2'nin enerji üretiminde kullanılması) gelecekteki araştırmalar için önemli bir odak noktasıdır (Deus vd., 2019).

Alüminyum cürufu, Al üretim endüstrisinin önemli bir yan ürünüdür. İçerdiği metalik Al ve diğer mineralojik bileşenler nedeniyle değerli bir ikincil kaynak olma potansiyeli taşırken, aynı zamanda reaktif doğası ve potansiyel gaz emisyonları ile sızdırma davranışları nedeniyle ciddi çevresel riskler barındırır. Sürdürülebilir atık yönetimi prensipleri çerçevesinde, cürufun içerisindeki metalik Al’nin maksimum düzeyde geri kazanılması ve geriye kalan oksit/tuz bazlı malzemenin çimento, seramik, refrakter veya yol yapımı gibi endüstrilerde hammadde olarak değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu yaklaşımlar hem çevresel etkileri minimize etmekte hem de ekonomik değer yaratmaktadır.

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Alüminyum üretimi ve geri dönüşüm süreçleri sonucunda ortaya çıkan Al çamuru (cürufu), içerdiği reaktif ve toksik bileşenler nedeniyle çevre sağlığı açısından ciddi tehditler oluşturmaktadır. Bu atık, hem metalik Al ve Al_2O_3 gibi ekonomik değeri yüksek malzemeleri hem de geri dönüşüm sürecini zorlaştıran NaCl, KCl, AlN ve Al_4C_3 gibi safsızlıkları içermektedir (Abd-El-Raoof vd., 2019; Saravanakumar vd., 2018). Al cürufu, nemle temas ettiğinde metan gibi sera gazlarının açığa çıkmasına neden olarak ozon tabakasının incelmesine ve küresel ısınmanın hızlanmasına yol açabilmektedir (Z. Wang vd., 2023). Ayrıca yeraltı su kaynakları ve doğal ekosistemler üzerinde de olumsuz etkiler yaratmaktadır. Literatürde, bu tür atıkların geleneksel bertaraf yöntemleriyle (örneğin doğrudan depolama) yönetilmesinin hem sürdürülebilir olmadığı hem de geri kazanılabilir malzeme kaybına yol açtığı ifade edilmektedir (Saravanakumar vd., 2018). Bu doğrultuda, pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemler gibi modern geri dönüşüm tekniklerin geliştirilmesi, hem ekonomik açıdan değerli içeriklerin kazanılmasını hem de çevresel yükün azaltılmasını mümkün kılmaktadır. Al cürufunun yeniden işlenerek yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesi, sadece atık yönetimi bağlamında değil, aynı zamanda doğal kaynakların korunması ve sera gazı salımının azaltılması açısından da kritik önemdedir (Verma vd., 2020).

Alüminyum cürufunun etkin biçimde yönetilmesi ve geri kazanılması, çevresel etkilerin azaltılması ve kaynak kullanımının verimliliği açısından stratejik bir gereklilik olarak öne çıkmaktadır. Bu bağlamda, gelecekteki araştırmaların, mevcut geri dönüşüm teknolojilerini daha etkin hâle getirmeye ve alüminyum cüruf işleme süreçlerinin hem verimliliğini hem de çevresel sürdürülebilirliğini artırmaya odaklanması beklenmektedir. Ayrıca, geri kazanılan malzemelerin potansiyel kullanım alanlarının araştırılması, Al endüstrisinde döngüsel ekonomi ilkelerinin güçlendirilmesine önemli katkılar sağlayabilir.

Literatürde Al cürufunun geri kazanımına dair yapılan pek çok çalışma mevcuttur. Taha vd. (2022) yaptığı çalışmada SiC ve grafen takviyeleri kullanılarak Al/Al_2O_3 hibrit kompozitlerin üretimi amacıyla Al cürufunun geri kazanımı ele alınmıştır. Çalışma, endüstriyel atıkların çevreye zarar vermeden değerlendirilmesine yönelik sürdürülebilir bir yaklaşım sunmaktadır. Farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen kompozitlerin fiziksel, mekanik ve elektriksel özellikleri analiz edilmiş; sonuçlar hem takviye oranının artması hem

de sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle birlikte malzeme özelliklerinde belirgin iyileşmeler olduğunu göstermiştir (Ramaswamy vd., 2019; Taha vd., 2022). Abd-El-Raoof vd. (2019) mikrodalga destekli hidrotermal bir yöntem kullanılarak dolomit esaslı beton agregası ile alüminyum cüruf atıklarının değerli kaynak malzemelere dönüştürülmesini ele almıştır. Belirli sıcaklık ve işlem koşullarında, hidrotalsit ve kalsiyum alüminat fazlarının hızlı bir şekilde sentezlenmesi detaylandırılmıştır. Mısır'da yılda 30 bin tonu aşan Al cürufu atığının çevresel etkilerine dikkat çeken çalışma, Al_2O_3 ve diğer bileşiklerin farklı kristal formlarını içeren Al-cüruf bileşimini kapsamlı biçimde incelemiştir. Araştırmada, bu atıkların değerlendirilmesiyle yüksek saflıkta (%98) $Al(OH)_3$ yaklaşık %35 verimle elde edilmiş; bunun yanı sıra, mikrodalga-hidrotermal yöntemle saf hidrotalsit ve hidrokalumit üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular, atık malzemelerin çevreye zarar vermeksizin yeniden işlenerek ekonomik değeri yüksek ürünlere dönüştürülebileceğini ve bu sürecin hem doğal kaynakların korunmasına hem de sürdürülebilir kalkınmaya katkı sağladığını ortaya koymaktadır (Abd-El-Raoof vd., 2019). Benzer başka bir çalışmada söz konusu atığın endüstriyel açıdan yeniden işlenerek seramik oksitler gibi katma değerli ürünlere dönüştürülmesine odaklanmaktadır. Araştırmada, özellikle Al ve Mg oksitlerin Al cüruf içeriğinden zenginleştirilmesi amacıyla geliştirilen yeni bir yöntem detaylı biçimde sunulmuştur. Çalışma, malzemenin refrakter uygulamalarda kullanılabilirliğini artırmak üzere, AlN gibi istenmeyen ve zararlı fazların uzaklaştırılmasını da içermektedir. Elde edilen bulgular, Al endüstrisinde sürdürülebilir atık yönetimi stratejilerinin geliştirilmesine katkı sağlayacak niteliktedir (Gomes ve Ramaswamy, 2022).

Başka bir çalışmada ise Al çamurundan alümina geri kazanımı için kalsinasyon-süzme temelli bir proses geliştirmiştir. Yöntem olarak soda ile karıştırılan Al cüruf atığı 1173 K'de sinterlenmesini ve ardından sülfürik asitle liç, EDTA (etilendiamin tetraasetik asit) ve yıkama adımlarıyla safsızlıkların giderilmesini içermektedir. Süreç sonucunda %99,36 saflığın üzerinde ultra ince Al_2O_3 tozlarının elde edildiği, optimize koşullarda ekstraksiyon veriminin %98'i aştığı vurgulanmıştır (Qingsheng vd., 2011). Yine buna çok benzer bir çalışma da Türk vd. (2020) tarafından yürütülmüş olup yine süzme, çökeltme ve kalsinasyon süreçleri aracılığıyla Al çamurundan yüksek saflıkta alfa-alümina üretimi hedeflenmiştir. Sızıntı sıcaklığı, süre ve NaOH konsantrasyonu gibi parametrelerin alüminyum ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Araştırma, bu atığın değerli ürünlere dönüştürülerek hem çevresel yükü azaltabileceğini hem de ekonomik katkı sağlayabileceğini ortaya koymaktadır (Türk vd., 2020). Benzer bir çalışma da Malezya'da alüminyum üretimi

sonucunda ortaya çıkan atık Al çamurundan korundum formundaki alüminyumun geri kazanımına odaklanılmıştır. Geri kazanım süreci, asit liçi, farklı pH seviyelerinde alkali çökeltme ve kalsinasyon adımlarını içermektedir. Elde edilen tozların yaklaşık 5 nm kristalit boyutuna ve 111–128 m^2/g arasında değişen özgül yüzey alanına sahip olduğu, XRD ve TGA analizleri ile doğrulanmıştır. Araştırma, gelişmekte olan ülkelerde sıklıkla yetersiz yönetilen Al çamurunun değerlendirilerek çevresel ve ekonomik fayda sağlama potansiyelini ortaya koymaktadır (How vd., 2017).

Yapılan başka bir çalışma faz yapıları ve malzeme özellikleri bağlamında refrakterlerde alternatif hammadde olarak Al cüruf atıklarının kullanım potansiyelini incelemektedir. Özellikle, cüruf atıklarının ön kalsinasyon işlemi uygulanmaksızın refrakter üretiminde değerlendirilebileceği vurgulanmaktadır. Mikro yapısal hataların önüne geçilebilmesi için atık miktarı ve su oranının dikkatle optimize edilmesi gerektiği belirtilmektedir. Yapılan oksidasyon testleri, geleneksel anti-oksidan elementlerin yerine cüruf atığı kullanılması durumunda, malzemenin oksidasyon direncinde olumsuz etkiler oluşabileceğini göstermiştir (Yoshimura vd., 2008).

Alüminyum ergitme sürecinden arta kalan ve NaCl ile KCl gibi zararlı bileşenler içeren Al çamurunun geri dönüştürülmesinin ele alındığı bir diğer çalışmada ise bu atığın değerlendirilmesinde plazma ark ergitme yönteminin uygulanabilirliği incelenmiştir. Bulgular, bu yöntemin Al cürufunu ince taneli alümina tozuna dönüştürmede etkili olduğunu ortaya koymakta ve yüksek dönüşüm oranları ile anlamlı miktarda alüminyumun geri kazanılabildiğini göstermektedir. Ayrıca çalışma, işlenmemiş Al çamurunun çevresel risklerine dikkat çekmekte ve sürdürülebilir geri dönüşüm teknolojilerine olan gereksinimi vurgulamaktadır (Saravanakumar vd., 2018).

Alüminyum çamurunun geri dönüştürülmesini ele alarak, bu atığın çevresel etkilerine ve etkin yönetim stratejilerine duyulan gereksinime dikkat çeken bir çalışmada, hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş; özellikle hidrometalurjinin daha düşük enerji gereksinimi ile çevre dostu bir alternatif sunduğu vurgulanmıştır. Çalışmada ayrıca, asit liçi (sızdırma) teknikleri incelenerek ikincil Al çamurunun geri kazanımında bu yöntemlerin verimliliği ortaya konmuştur. Yazarlar, Çin'de uygulanan çevresel düzenlemelerin sıkılaşmasının boksit cevherine olan talebi artırdığını ve bu durumun, Al üretimi ile geri dönüşüm süreçlerinde daha sürdürülebilir yaklaşımların

benimsenmesine neden olduğunu belirtmektedir (C. Wang vd., 2023). İkincil Al cürufundan Al ve alümina geri kazanımı için uygulanan asit ve alkali bazlı hidrometalurjik yöntemleri inceleyen ve bu tekniklerin çevresel ve ekonomik faydalarını ortaya koyan başka bir çalışmada, 2023 yılında küresel olarak 6,7 milyon tonun üzerinde ikincil Al cürufunun üretildiği belirtilmiştir. Bu durum sürdürülebilir geri dönüşüm teknolojilerine olan ihtiyacı vurgulamaktadır (Liu vd., 2024).

Alüminyum atığından metalik Al geri kazanımı amacıyla Yan (2008) yaptığı çalışma ile elektroliz temelli yeni bir erimiş tuz yöntemini incelemiştir. Katı Al_2O_3, kalsiyumla doygunlaştırılmış Ca–$CaCl_2$ eriyiğinde kimyasal olarak indirgenmiştir. Al tozunun varlığı, Al_2O_3 ve AlN'nin indirgenmesini kolaylaştırsa da AlN'nin doğrudan indirgenmesi sınırlı kalmıştır. Sonuçlar, Al_2O_3'ten yüksek verimle metalik Al elde edilebildiğini, ancak AlN için geri kazanımın düşük olduğunu göstermektedir (Yan, 2008).

Yapılan bir araştırma, Al cürufundan metalik alüminyumun geri kazanımında sürdürülebilir bir yöntem olarak tuz flaksı erozyonu ve süper-yerçekimi ayırma tekniklerinin birlikte kullanımını ele almaktadır. Araştırmada, 700 °C'de tuz flaksının cüruf üzerindeki aşındırıcı etkisi incelenmiş; bu süreçte oksitlenmiş tabakaların parçalandığı ve metalik Al damlacıkları içinde çatlakların oluştuğu gözlemlenmiştir. Süper-yerçekimi ayırma işlemi, santrifüj makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve bu yöntem geri kazanım verimliliğini önemli ölçüde artırmıştır. Elde edilen sonuçların, Al atıklarının çevresel etkilerini azaltmaya yönelik sürdürülebilir metal geri kazanım uygulamalarına katkı sağladığı vurgulanmıştır (Z. Wang vd., 2023). Yine başka bir çalışmada daha kara Al cürufundan süzme yöntemiyle alüminyum sülfat formunda Al geri kazanımını incelenmiştir. Geri dönüşümlü ana çözeltilerin ürün saflığına ve AlN hidrolizine etkisi değerlendirilmiş ve sızıntı veriminin %56–66 olduğu, çözünür Al kazanımının ise %96–97 oranında elde edildiği kaydedilmiştir. Ayrıca, kalan silisli atığın cüruf çimentosu veya cüruf-kireç kullanılarak zararsızlaştırılması da ele alınmış ve sonuçlar, 600 ton/yıl kapasiteli bir pilot tesis için ekonomik olarak uygulanabilirliğini ortaya koymuştur (Teodorescu vd., 2014).

Çinde bir grup araştırmacı 2008 yılında ikincil Al endüstrisinden yaklaşık 596.000 ton Al cürufu ortaya çıkmasına rağmen, bu atığın büyük bölümünün etkin bir şekilde geri dönüştürülemediğinden ve cürufun yaklaşık %95'inin herhangi bir işlemi uygulanmaksızın doğrudan depolandığından bahsetmişlerdir. Yaptıkları çalışma ile Al cürufunun çevre dostu

ve verimli yöntemlerle geri kazanımını araştırmayı amaçlamışlardır. Çalışmada, Al cürufunu yüksek verimle değerlendirebilecek iki farklı geri dönüşüm yöntemi sunulmuştur. Bu yöntemler aracılığıyla yüksek kaliteli alüminyum-silikon alaşımları ve kahverengi ergitilmiş alümina başarıyla üretilmiştir. Ayrıca, süreçlerin çevresel etkilerini değerlendirmek amacıyla yaşam döngüsü analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, her iki yöntemin de yüksek geri kazanım oranlarına (%98'e kadar) ulaştığını ve doğal kaynak tüketimi ile kirletici emisyonlarını azalttığını göstermektedir. Bu bulgular, elektrolitik ve ikincil Al üretim süreçlerinde çevresel yükü azaltma açısından önemli katkılar sunmaktadır (Hong vd., 2010).

Tehlikeli nitelikteki Al cürufu atıklarının, çevresel açıdan fayda sağlayacak şekilde yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesini ele alan ve özellikle alümina sentezi üzerine odaklanan bir çalışmada, alümina geri kazanımı amacıyla, düşük sıcaklıkta yürütülen çok aşamalı bir süreç David ve Kopac tarafından 2017 yılında önerilmiştir. Süreç asit liçi, saflaştırma ve kalsinasyon adımlarını içermektedir. Uygulanan yöntem, istenmeyen safsızlıkları etkili biçimde uzaklaştırmakta ve %99,28 saflıkta alümina elde edilmesine olanak tanımaktadır. Aynı zamanda, işlem sonunda diğer endüstrilerde kullanılabilecek inert katı kalıntılar da üretilmektedir. Sızıntı aşamasında CO_2 gazı beslenerek ortamdaki amonyağın bağlanması sağlanmış, böylece zararlı gaz emisyonları önlenmiş ve değerli bileşiklerin korunması mümkün olmuştur. Genel olarak araştırma, Al yeniden eritme sektöründe çevresel sürdürülebilirliği destekleyen etkili bir geri dönüşüm stratejisi sunmaktadır (David ve Kopac, 2019).

Yurtbası vd. (2022) eriyik karıştırma yöntemiyle termoplastik kompozitlerde alternatif katkı malzeme olarak Al cüruf kullanım potansiyelini incelemişler. Polioksimetilen matrise Al cüruf katılarak üretilen kompozitlerin morfolojik, termal, reolojik, mekanik ve dielektrik özellikleri incelenmiş. Bulgular, endüstriyel atıkların yeniden işlenerek katma değerli ürünlere dönüştürülebileceğini ve geliştirilmiş mekanik performansla farklı uygulamalarda kullanılabileceğini ortaya koymaktadır (Yurtbasi vd., 2022).

İkincil Al atığının inşaat malzemelerinde kısmi çimento ikamesi olarak geri dönüşüm potansiyelini değerlendiren bir çalışmada Al atığının uygunluğu, çeşitli fiziko-kimyasal karakterizasyon yöntemleriyle analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda çevresel etkilerin ve bertaraf maliyetlerinin azaltılmasına katkı sağlanabileceği ortaya konmuştur. Araştırma, işlenmiş Al atığının çimentonun son sertleşme süresini etkilediğini göstermiş ve tehlikeli

atık sınıfında yer almasına rağmen inşaat sektöründe faydalı bir şekilde değerlendirilebileceğini ortaya koymuştur (Satish Reddy, M. ve Neeraja D., 2022).

Samat vd. (2017) beyaz Al cürufunun polipropilen termoplastik kompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanım potansiyelini araştırmışlardır. %10–40 arası Al cürufu içeriğiyle hazırlanan kompozitlerin, geliştirilmiş termal stabilite ve alev direnci sergilediği, artan Al cürufu oranının, sertlikte artışa ve kristalitede azalmaya yol açtığı kaydedilmiştir. Araştırmada özellikle, Al cürufunun termoplastiklerin aşınma performansını artırma potansiyeline dikkat çekilmiştir (Samat vd., 2017). Benzer olarak, Al cürufundan elde edilen α-Al_2O_3 partiküllerinin polipropilen kompozitlerinin özelliklerine etkisini inceleyen bir çalışma da mevcuttur. Mikro ve nano boyuttaki α-Al_2O_3 partiküllerinin, termal ayrışma ve ıslak öğütme yöntemleriyle sentezlendiği bu çalışmada bu partiküllerin kompozitlere eklenmesiyle gerilme mukavemeti ve termal stabilitenin arttığı kaydedilmiştir. Ayrıca, bağlayıcı kullanımı partikül dağılımını iyileştirerek mekanik performansı da artırmıştır. Sonuç olarak Al atıktan geri kazanılan nano α-Al_2O_3 hem zararlı atıkların azaltılmasına hem de etkili bir dolgu malzemesi elde edilmesine katkı sağlamıştır (Sufian vd., 2020).

Alüminyum cürufunun, yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren uygulamalarda kullanılabilecek refrakter kaplamalara dönüştürülme potansiyelini ortaya koyan bir çalışma da Ramaswamy vd. (2019) tarafından yürütülmüştür. Uygun işlemler sonrasında elde edilen Al_2O_3 ve $MgAl_2O_4$ esaslı tozlar, atmosferik plazma püskürtme yöntemiyle çelik yüzeylere kaplama olarak uygulanmıştır. Cürufun plazma ile püskürtülebilir hale getirilmesi sürecinde, AlN gibi istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması için laboratuvar ölçekli arıtım ve optimizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma, çevreye zararlı etkiler oluşturan Al cürufunun, çelik boru kaplamaları gibi mühendislik uygulamalarında değerlendirilebilecek işlevsel bir refrakter malzeme haline getirilebileceğini ortaya koymuştur (Ramaswamy vd., 2019).

Alüminyum üretiminden kaynaklanan çevresel etkilerin ve enerji tüketiminin azaltılması için geri dönüşüm stratejilerinin önemine odaklanan bir çalışmada özellikle ikincil Al ergitme sonrası oluşan cürufun değerlendirilmesiyle sürdürülebilir uygulamalara katkı sağlanabileceği vurgulanmaktadır. Cürufun sinterlenme sürecinde gözlenen şişme davranışı analiz edilerek sıcaklıkla ilişkili etkiler ortaya konmuştur. Ayrıca, inşaat sektörünün kaynak verimliliği ve sürdürülebilir kalkınma hedeflerine katkısı ele alınarak, genel anlamda daha çevre dostu üretim süreçlerine dikkat çekilmiştir (Romero vd., 2021).

Kale vd. (2022) ise katalizör kullanmadan kara Al cürufundan hidrojen gazı üretimine yönelik sürdürülebilir bir yöntem önermişlerdir. Kimyasal reaksiyonların yürütülmesi ve ölçümlerin gerçekleştirilmesi amacıyla pilot ölçekli bir reaktör sistemi tasarlayıp kurmuşlardır. Kullandıkları kara cüruf örneğinin %41,96 oranında alüminyum içerdiğini, partikül boyutunun 400 μm'nin altında olduğunu kaydetmişlerdir. Çalışmada, cüruf-su oranı, pH düzeyi ve sıcaklık gibi parametrelerin hidrojen üretimi üzerindeki etkilerini değerlendirilmişlerdir. Deneysel bulgulara göre, 1 kg alüminyum cürufu ile 2 kg sıcak su kullanılarak maksimum 120 L gaz elde ettiklerini; üretilen hidrojenin %93,24 saflıkta ve 2375 kkal/m^3 kalorifik değere sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Kale vd., 2022).

Literatürdeki bilgiler ışığında çevresel bir tehdit olan Al cürufunun geri kazanımının kritik bir öneme sahip olduğu ve bununla ilgili çalışmaların yeterince uygulamaya aktarılamadığı ve halen bu durumla ilgili ihtiyacın hasıl olduğu düşüncesi ile bu tez çalışması planlanmıştır. Yapılan tez çalışmasında toz haline getirilip depolanan kara Al cürufunun su ile tepkimesinden kaynaklı açığa çıkardığı gazların tespiti ve enerji eldesi için olası potansiyeli araştırılmıştır. Çalışma kapsamında toz halindeki Al cürufu analiz edilmiş, ardından laboratuvar ölçekli kurulan düzenek ile çıkan toplam gaz miktarı, gazların cinsi ve gaz üretim kinetiği çalışılmıştır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Ankara'da faaliyet gösteren tehlikeli ve tehlikesiz atık geri kazanım lisansına sahip bir firmanın rutin hurda alüminyum ve cüruftan Al külçe üretimi sonucu oluşan Al cürufu bu tez çalışmasında kullanılan ana malzemedir. Bu cüruf tesiste döner tamburlarda öğütülüp, homojen hale getirilerek depolanmaktadır. Tez çalışması kapsamında bu toz haldeki Al cürufu kullanılmıştır.

4.2. Toz Alüminyum Cürufunun Karakterizasyonu

4.2.1. XRD analizi

Toz haldeki Al cüruf numunelerin reaksiyon öncesinde ve sonrasındaki kimyasal karakterizasyonu için X-ışını kırınım (XRD) analizleri Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait XRD Laboratuvarında, Bruker D8 Advance marka XRD cihazı ile saniyede 0,03° derece tarama hızında CuKα (λ=1.5418 Å) ışını, 40 mA akım ve 40 V voltaj kullanılarak, 20-80° aralığında ölçümler alınarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. XRF analizi

Bu çalışmada Al cürufu numunelerinin elementel bileşimlerini belirlemek amacıyla Malvern Panalytical Epsilon 1 X-ışını floresans (XRF) cihazı kullanılarak analizler yapılmıştır. Toz formundaki numuneler önce uygun bir öğütücüde homojen hale getirilerek ölçümler alınmıştır. Hazırlanan toz numuneler, herhangi bir bağlayıcı madde kullanılmaksızın doğrudan XRF analiz kaplarına yerleştirilmiştir. Yaklaşık 10–15 gram numune kullanılarak kap içerisinde "sonsuz tabaka" koşulu sağlanmış, böylece cihazın ölçüm doğruluğu artırılmıştır. Aynı numuneden 4 tekrar ölçüm alınmış, elde edilen sonuçlar ortalama değer olarak raporlanmıştır.

4.3. Açığa Çıkan Gazların Ölçümleri ve Analizleri

Alüminyum cürufun katalizörlü veya katalizörsüz olarak su ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan gazların cinsini ve çıkan gazların toplam miktarının hacimsel olarak ölçümü ile gaz üretim kinetiğini belirlemek amacıyla laboratuvar ölçekli bir düzenek tasarlanmıştır. Düzeneğe ait şematik gösterim Şekil 4.1'de verilmiştir. Cüruf-su tepkimesi 100 mL hacimde cam bir reaktör şişede gerçekleştirilmiştir. Şişenin ağzı, Y şeklinde bir boru geçirilmiş kauçuk tıpa ile kapatılarak sistemin gaz sızmasına izin vermeyecek şekilde çalışması sağlanmıştır. Y borusunun her iki ucuna silikon hortumlar bağlanmıştır. Bu hortumlardan biri, akışın kontrolü için mandal ile açılıp kapatılabilir şekilde düzenlenmiştir. Diğer hortum ucu ise, suyla doldurulmuş 1000 mL'lik bir mezüre bağlanmıştır. Mezür, su dolu bir beherin içine ters çevrilmiş biçimde yerleştirilmiştir. Reaktörde meydana gelen reaksiyon sırasında açığa çıkan gaz, silikon hortum aracılığıyla mezüre iletilmiş ve zamana bağlı olarak gaz hacmi, suyun yer değiştirmesi prensibine göre ölçülmüştür (Skoog vd., 2014). Ayrıca, gaz bileşiminin belirlenebilmesi amacıyla GC (Gaz Kromatografisi) analizlerinde kullanılacak gaz torbaları da aynı hortum sistemine bağlanmış, böylece reaksiyon sonucu oluşan gaz doğrudan bu torbalarda toplanmıştır. Endüstriyel ortam gazı ölçümlerinde, aynı düzenek kullanılarak reaksiyon sonucu açığa çıkan gazlar gaz dedektörleri aracılığıyla gaz çıkış hortumlarından anlık olarak izlenmiştir.

4.3.1. Açığa çıkan gazın zamana bağlı olarak hacimsel ölçümleri

Deney setinde yer alan 100 mL'lik çalışma hacmindeki reaktörlerden gaz kaçağı olmaması için ağızları kauçuk tıpa ile kapatılmış ve parafilmle etrafı sarılmıştır. Tasarlanan bu sistemde farklı parametreler sonucu su ile reaksiyonundan açığa çıkacak toplam gaz miktarları ve hızları ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Cüruftan gaz üretim reaksiyonunda, incelenen parametrelerden biri sıcaklık (35 °C, 40 °C ve 50 °C), diğeri ise katalizör olarak farklı oranlarda kullanılan $CaCO_3$ (%10, %20 ve %30 ağırlıkça) olmuştur. Üçüncü parametre olarak cüruf/su oranı (1:1 ve 1:2) çalışılmıştır. Her bir reaktörde gerçekleşen tepkime sonucu açığa çıkan gazların hacimsel miktarı gazın suyla yer değiştirmesi esasına göre tayin edilerek hacim (V) – zaman (t) grafiklerine aktarılmıştır (Resim 4.1). Farklı deney koşulları ile elde edilen grafiklerden reaksiyon kinetiği, hacim-zaman verilerinin farklı kinetik modellere uygulanması ile reaksiyon mertebesi belirlenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklık parametrelerine ait grafiklerden yararlanılarak reaksiyon hız sabitleri hesaplanmış ve bu hız

sabitleri kullanılarak, Arrhenius denklemi aracılığıyla reaksiyonun aktivasyon enerjisi (Ea) belirlenmiştir.



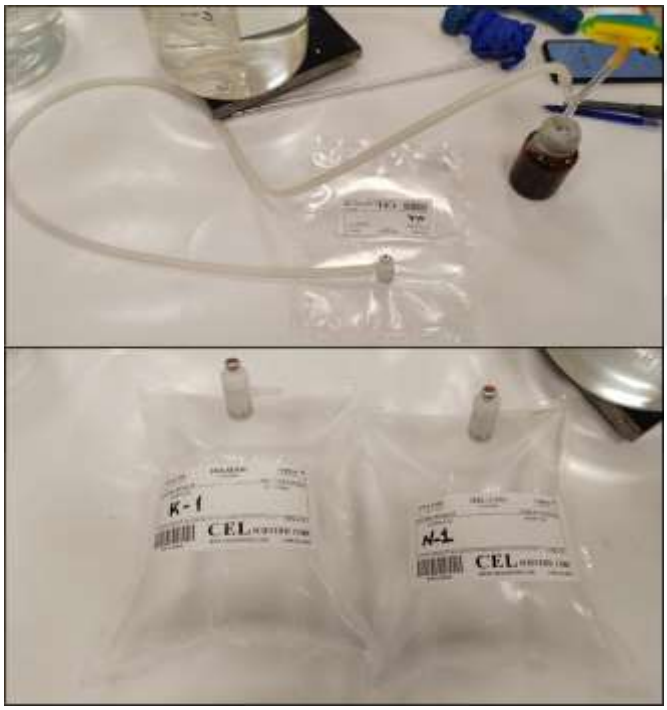
Resim 4.1. Gaz toplama için tasarlanan reaktör düzeneği

4.3.2. Gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizi

Alüminyum cüruf-su reaksiyonundan elde edilen gazın bileşim analizi, Sakarya Gas Facility Lab'da gerçekleştirilmiştir. Analiz, uluslararası standartlara uygun olarak yürütülmüştür. Analiz Metodu için ASTM D1945/ GPA 2145-09 standardı kullanılmıştır. Bu standart, doğal gaz ve benzer gaz karışımlarının gaz kromatografisi ile analizini kapsamaktadır. ASTM D1945 standardı, hidrokarbon gazları ve inert gazların hassas bir şekilde belirlenmesi için geliştirilmiş olup, endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Proses metodu olarak

NGA.amx (Doğal gaz analizi) metodu uygulanmıştır. Bu metod, doğal gaz bileşenlerinin yanı sıra çeşitli organik ve inorganik gazların eş zamanlı analizine olanak sağlamaktadır.

Enstrümantel konfigürasyon olarak NGA_Sulfur (Sülfür dedektörü ile doğal gaz analizi) kullanılmıştır. NGA_Sulfur sistemi, doğal gaz analizine özel olarak tasarlanmış bir gaz kromatografisi sistemidir. Bu sistem, hidrokarbon gazları, inert gazlar ve kükürt bileşiklerinin eş zamanlı analizini gerçekleştirebilmektedir. Enstrüman, yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlik sağlayacak şekilde konfigüre edilmiştir. Cihazın kalibrasyon geçerliliği düzenli olarak kontrol edilmekte ve gerektiğinde yenilenmektedir.



Resim 4.2. Reaksiyon sırasında çıkan gazın Tedlar® gaz numune torbalarına aktarılması

Gaz numunesi, reaksiyon tamamlandıktan sonra uygun koşullarda toplanarak analiz için laboratuvara gönderilmiştir (Resim 4.2). Gaz kromatografisi analizinde sıcaklık programı, programlanmış sıcaklık artışı ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç sıcaklığı düşük tutularak hafif gazların (metan, azot gibi) etkili ayrılması sağlanmış, ardından sıcaklık kademeli olarak artırılarak ağır hidrokarbonların (benzen, toluen gibi) elüsyonu gerçekleştirilmiştir. Dedeksiyon sistemi hem kütle spektrometresi hem de diğer dedektörlerle donatılmış olup, geniş bir konsantrasyon aralığında hassas ölçüm yapabilmektedir. Kütle spektrometresi, bileşenlerin kesin tanımlanması için kullanılırken, diğer dedektörler kantitatif analiz için optimize edilmiştir.

4.3.3. Endüstriyel ortam gazı ölçümleri

Al cüruf-su reaksiyonu ile açığa çıkan gazların dedektör tüpler ile anlık ölçümleri Çınar Laboratuvarlar Grubu firması tarafından ASTM 4490-96 standardı esas alınarak yapılmıştır. Renk değişimi gözlemlenen nokta tüp kataloğuna göre normalleştirilirken sonuçlar anlık olarak alınmıştır. Anlık ölçümlerde Kitagawa AP-20 model gaz pompası ve hacim doğrulama enjektörü ile uygun örnekleme tüpü kullanılmıştır. Bu cihazlara ait görseller Resim 4.3'te verilmiştir.



Resim 4.3. Endüstriyel ortam gazı ölçüm cihazları

Ölçümler için Industrial Scientific marka MX6 ve Ventis MX4 model ölçüm cihazları kullanılmıştır. MX6 cihazı 0,25 L/dk debi ile ortam havasından numune çekmekte ve elektrokimyasal hücre prensibi ile ölçüm yapmaktadır. MX4 cihazı ise difüzyon prensibi ile çalışmaktadır. Ölçümler kurulu gaz reaktör düzeneklerinde reaksiyonun gerçekleşmesi ile uygun debi koşullarının yakalanması sonucunda anlık olarak ölçülmüştür. Cihazlar ortam havasını sensörlerine doğrudan çekerek difüzyon prensibi ile ölçüm yapmaktadır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Toz Alüminyum Cürufunun Analizi

Cürufun elementel olarak kimyasal bileşimi toz halindeki alüminyum cüruf numunesinden alınan XRF analizi sonuçları ile tespit edilmiş ve Çizelge 5.1'de sunulmuştur. Aynı numuneden 4 tekrar ölçüm alınarak elde edilen sonuçların ortalaması alınarak çizelgeye aktarılmıştır.

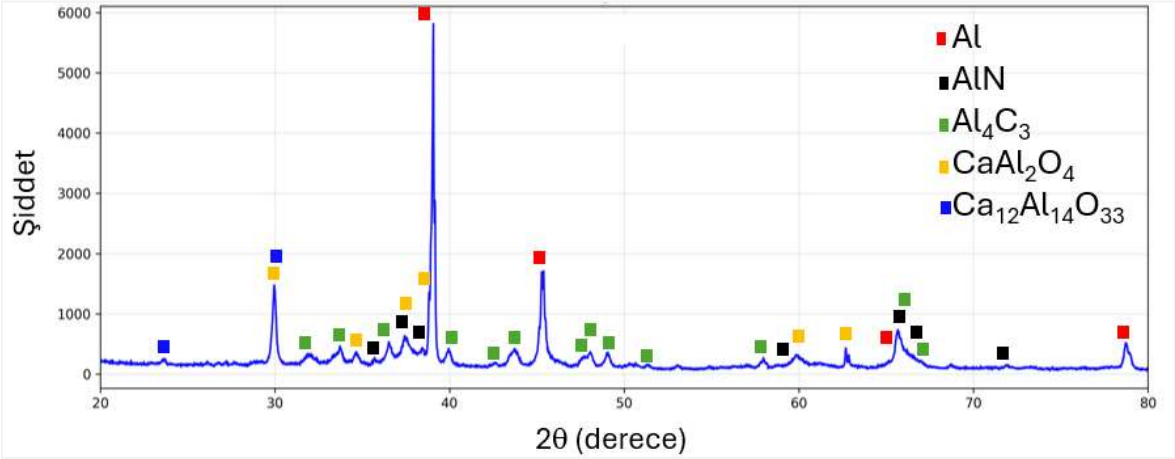
Çizelge 5.1. Alüminyum cürufunun elementel olarak ağırlıkça % kimyasal bileşimi

Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	S	Cl	K	Ca
43,7	1,99	1,98	0,2	0,2	4,78	0,12	2,15	3,56	0,53	2,27	0,79	36,8

Toz haldeki Al cürufundan reaksiyon öncesinde ve reaksiyon sonrasında XRD ölçümleri alınarak, elde edilen desen üzerinden fazların tespitleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon öncesinde alınan XRD deseni Şekil 5.1'de, sonrasında alınan XRD deseni ise Şekil 5.2'de verilmiştir.

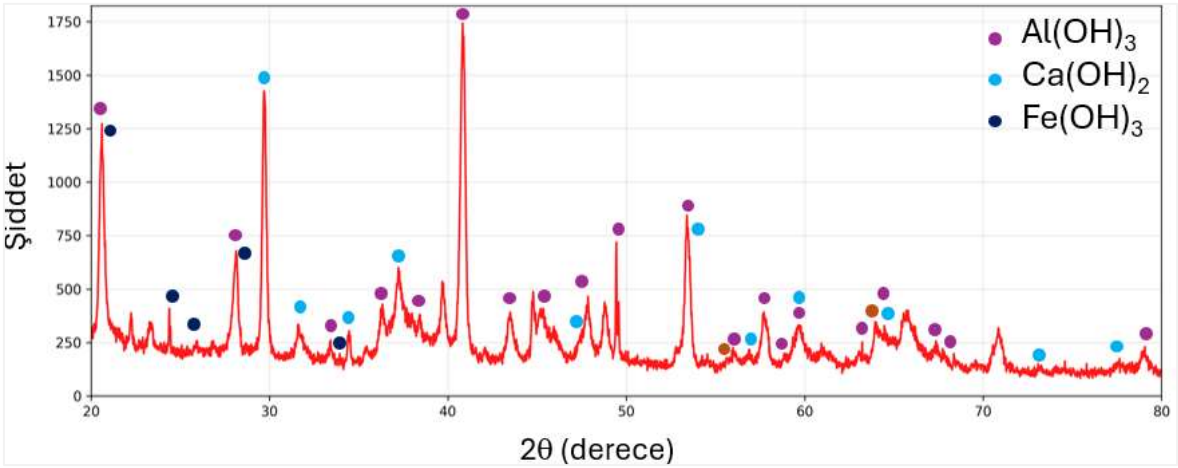
Yapılan analiz sonucunda cürufun bileşiminde Al, AlN, Al_4C_3, $CaAl_2O_4$ ve $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Literatürde de özellikle ikincil alüminyum cürufunda bu fazların varlığı olağandır. XRF'te %4,78 oranında tespit edilen demirin XRD analizinde varlığını tespit etmek ise hem amorf halde bulunabileceği hem de farklı formlarda (intermetalik ve oksit) ayrışıp çok düşük yüzdelere dağılacağından XRD analizinde düşük pik şiddetleri sebebiyle zordur. Ancak yapıda bulunan demir bileşiklerinin hidroliz sonucu $Fe(OH)_3$ formuna dönüştüğü düşünülmektedir. Bu nedenle reaksiyon sonrasında görüntülenebilmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi, XRF ile elementel olarak tespit edilen bir bileşenin XRD analizinde gözlemlenmemesi sıkça karşılaşılan bir durumdur. Alüminyum cürufu gibi heterojen sistemlerde demirin amorf veya karmaşık intermetalik ve oksit fazlar halinde bulunması da yaygın bir durumdur. Endüstriyel cüruflar, önemli miktarda amorf faz içerebilir ve bu fazlar XRD'de belirgin/keskin pikler oluşturmayabilir. Bu durumda, her bir fazın konsantrasyonu, Cullity'nin (1978) belirttiği gibi XRD'nin genel tespit limitinin altına düşerek tespit edilemez hale gelebilir (Cullity, 1978).

Al fazına ait pikler diffract.eva kütüphanesindeki 01-071-4624 pdf kart numarası ile eşleşmektedir. AlN fazına ait eşleşen pikler standart JCPDS-25-1133 kart numarası ile eşleşmektedir (Hermawan, Asakura, ve Yin 2020; Smecca vd. 2015; Wang vd. 2020). Al_4C_3 fazının ise literatürde yer alan çalışmalardaki 2 teta açıları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. (Hidalgo-Manrique vd. 2017; Niedermayer ve Ellersdorfer 2022; Xia vd. 2021). Son olarak $CaAl_2O_4$ ve $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ fazlarının ise sırasıyla standart JCPDS-70-0134 (Panatarani vd. 2020) ve JCPDS-48-1882 (PDF: 09-0413 (Naeem vd. 2017)) kart numaraları ile eşleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.1. Alüminyum cürufuna ait XRD deseni

Reaksiyon sonrasında reaktörde kalan katı bileşimin içeriğinde ise gerçekleşen kalsiyum bileşiklerinin hidratasyon reaksiyonu sonucu $Ca(OH)_2$ fazları ortaya çıkmıştır. Ana reaksiyon olan Al ve suyun reaksiyonu sonucu ise $Al(OH)_3$ yapısı gözlenmiştir. Ayrıca XRF sonuçlarında bileşimde bulunan demir, kalsiyum gibi metallerin de hidrolizi sonucu $Fe(OH)_3$ ve $Ca(OH)_2$ fazlarını oluşturduğu tespit edilmiştir. $Ca(OH)_2$ fazının JCPDS-01-073-5492 kart numarasıyla eşleştirilmiştir (Khachani vd. 2014; Liang vd. 2018). $Al(OH)_3$ ana fazı ise JCPDF-08-0096 kart numarası ile eşleştirilmiştir (Syarif, Yamin, ve Pratiwi 2019; Wu vd. 2016). Son olarak $Fe(OH)_3$ fazının ise literatürdeki 2 teta pikleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Awwad, Shammout, ve Amer 2021).



Şekil 5.2. Alüminyum cürufunun su ile reaksiyonu sonrası kalan tozun XRD deseni

5.2. Açığa Çıkan Gazların Analiz Bulguları

5.2.1. Açığa çıkan toplam gazın hacim (V) – zaman (t) eğrileri

Deney düzeneğinde cüruf – su karışımının reaksiyonunun kinetiğinin yorumlanabilmesi için farklı sıcaklıklarda (35°C, 40°C ve 50°C) reaksiyonlar gerçekleştirilerek, zaman noktalarına karşılık açığa çıkan gaz miktarı not edilerek grafiklere aktarılmıştır. Ayrıca cüruf – su reaksiyonunda reaktöre farklı miktarlarda kireç taşı ilavesi ile (%10, %20 ve %30) kireç taşının katalizör etkisi değerlendirilmiştir. Bunun dışında 50°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda su miktarı değiştirilerek (4 ml ve 8 ml) suyun etkisine de bakılmıştır. Deneyde kullanılan parametrelere ait bilgiler Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Tez çalışması kapsamında belirlenen çalışma parametreleri

Cüruf Miktarı (g)	Su Miktarı (mL)	Kireç Taşı (Ağ. %)	Sıcaklık	Deney Grubu
4 g	4 mL	%10	25 °C	Katalizör etkisi
4 g	4 mL	%20	25 °C	
4 g	4 mL	%30	25 °C	
4 g	4 mL	-	35 °C	Sıcaklık etkisi
4 g	4 mL	-	40 °C	
4 g	4 mL	-	50 °C	
4 g	4 mL	-	50 °C	Su etkisi
4 g	8 mL	-	50 °C	

Kimyasal reaksiyonların kinetik analizi, reaksiyon mekanizmasının anlaşılması ve proses optimizasyonu açısından kritik öneme sahiptir. Reaksiyon mertebesi, bir reaksiyonun hızının

reaktan konsantrasyonlarına olan bağımlılığını ifade eden temel kinetik parametredir. Gaz üretim reaksiyonlarında, üretilen gaz hacminin zamana bağlı değişimi üzerinden reaksiyon mertebesi belirlenebilmektedir (Soustelle, M., 2011).

Bir kimyasal reaksiyonun kinetiği, reaksiyonun ilerleme hızının zamana bağlı değişimini ve bu hızın sıcaklık, basınç, derişim gibi faktörlere karşı duyarlılığını açıklar. Genel bir reaksiyon ifadesi şu şekilde yazılabilir:

$$aA + bB \rightarrow ürünler$$

Bu reaksiyonun diferansiyel hız denklemi genellikle şu şekilde ifade edilir:

$$r = k[A]^m[B]^n$$

Burada;

- r: reaksiyon hızı,
- k: hız sabiti,
- $[A]$ ve $[B]$: reaktan derişimleri,
- m ve n: sırasıyla Ave B'ye göre reaksiyon mertebeleri,
- $m + n$: toplam reaksiyon mertebeleridir.

Reaksiyon mertebesi, deneysel olarak elde edilen hız verilerinin analiz edilmesiyle belirlenir ve reaksiyonun stokiyometrik katsayılarıyla doğrudan ilişkili olmayabilir. Bu nedenle reaksiyon mertebesinin tayini yalnızca deneysel verilerden yapılabilir.

Reaksiyon mertebesinin bulunması için genellikle belirli bir sıcaklıkta yürütülen deneylerden elde edilen zaman–konsantrasyon (veya başka uygun değişkenler, örneğin gaz hacmi, basınç, iletkenlik vb.) verileri kullanılır.

Bir reaktantın zamanla değişimi biliniyorsa, çeşitli olasılıklar için doğrusal dönüşümler uygulanarak reaksiyon mertebesi belirlenebilir:

<u>Sıfırıncı dereceden reaksiyon:</u>

$$[A] = [A]_0 - kt \qquad (5.1)$$

Bu durumda [A]–t grafiği doğrusal olur.

Birinci dereceden reaksiyon:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (5.2)$$

ln[A]–t grafiği doğrusal olup eğimi $-k$'dır.

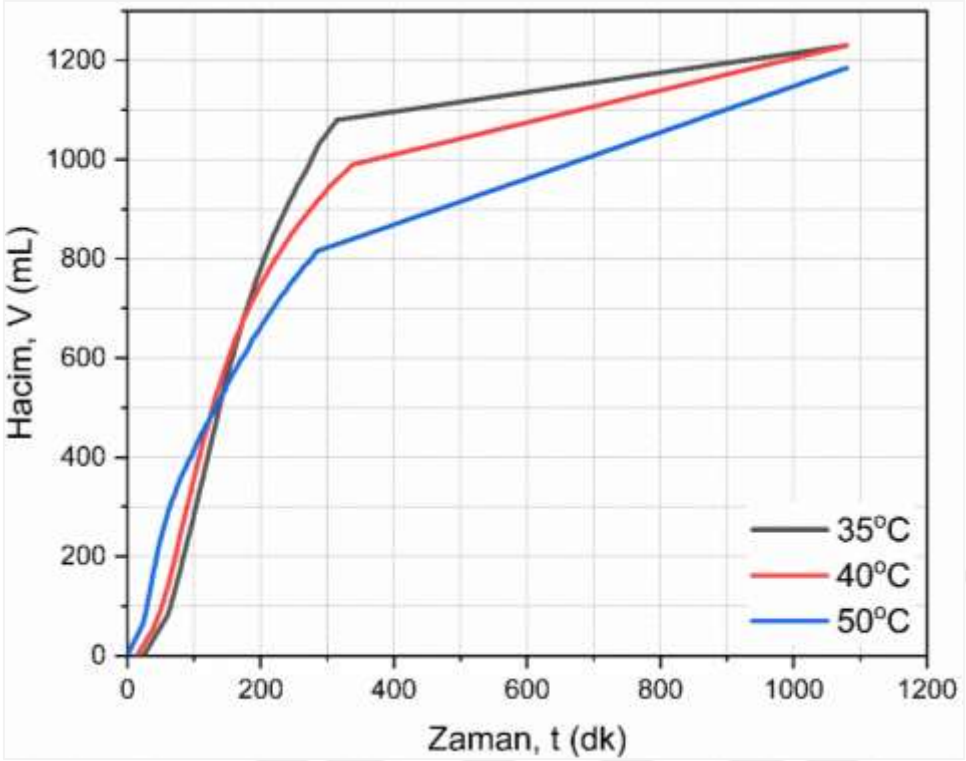
İkinci dereceden reaksiyon:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (5.3)$$

1/[A]–t grafiği doğrusal olur.

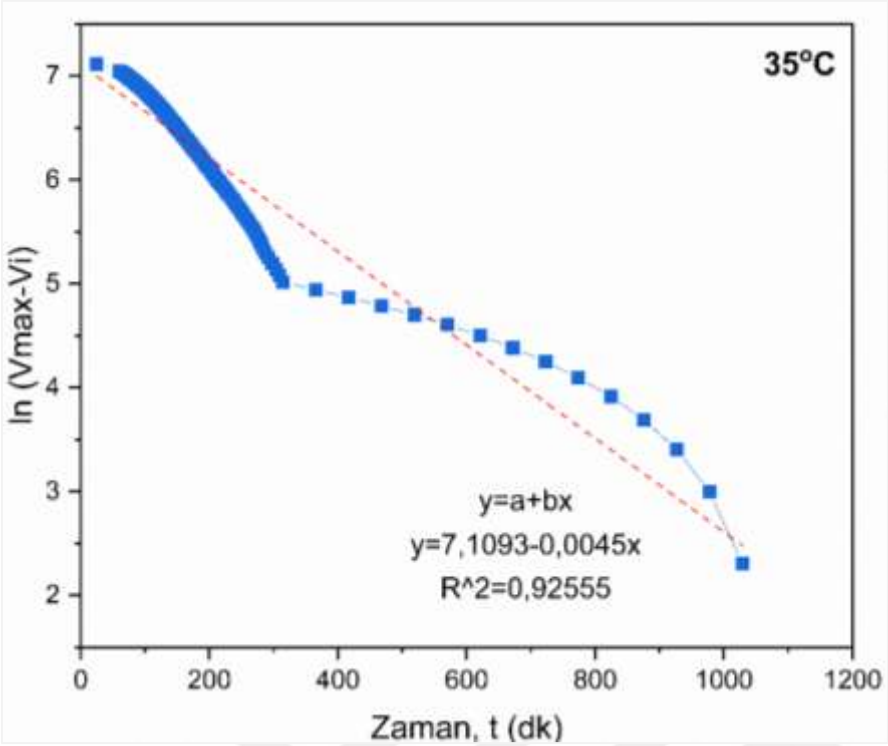
Elde edilen deneysel veriler bu farklı modellerle karşılaştırılarak, en yüksek doğruluk katsayısına (R^2 değeri) sahip olan model, reaksiyonun gerçek mertebesini verir. Bu analiz genellikle logaritmik dönüşüm ve doğrusal regresyon yöntemleriyle yapılır.

Öncelikle sıcaklığın etkisini gözlemlemek için, aynı miktarda cüruf (4 g) ve su (4 mL) kullanılması durumunda 35°C, 40°C ve 50°C koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun sürekli takibi yapılarak çıkan gazın hacimsel olarak miktarı zamana bağlı olarak kaydedilmiş ve elde edilen verilerle Şekil 5.3'te verilen eğriler çizilmiştir.

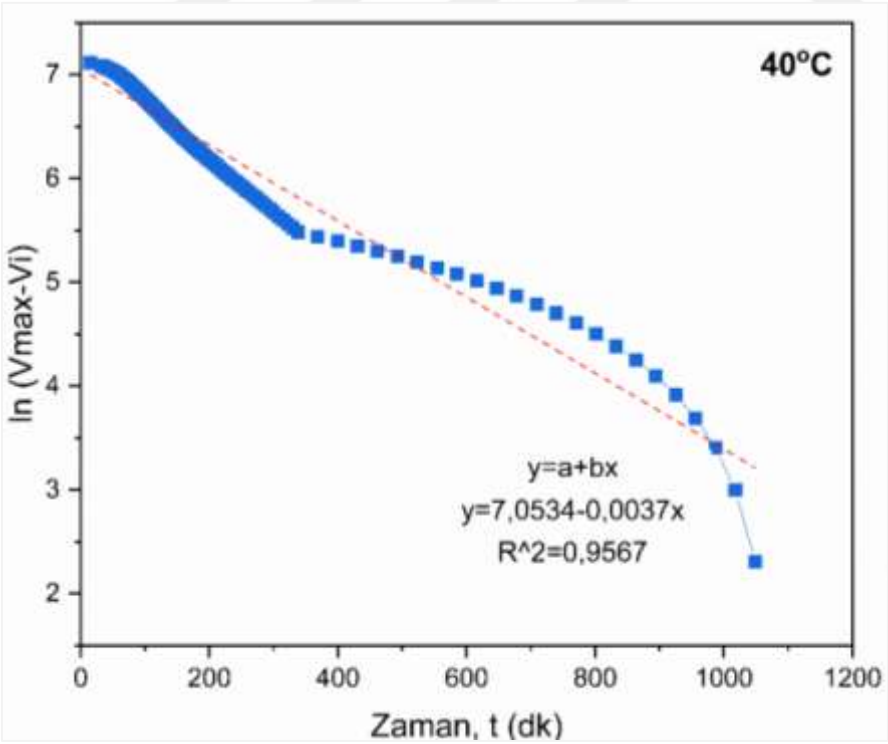


Şekil 5.3. 35°C, 40°C ve 50°C'de gerçekleşen reaksiyonların hacim (V) – zaman (t) eğrileri

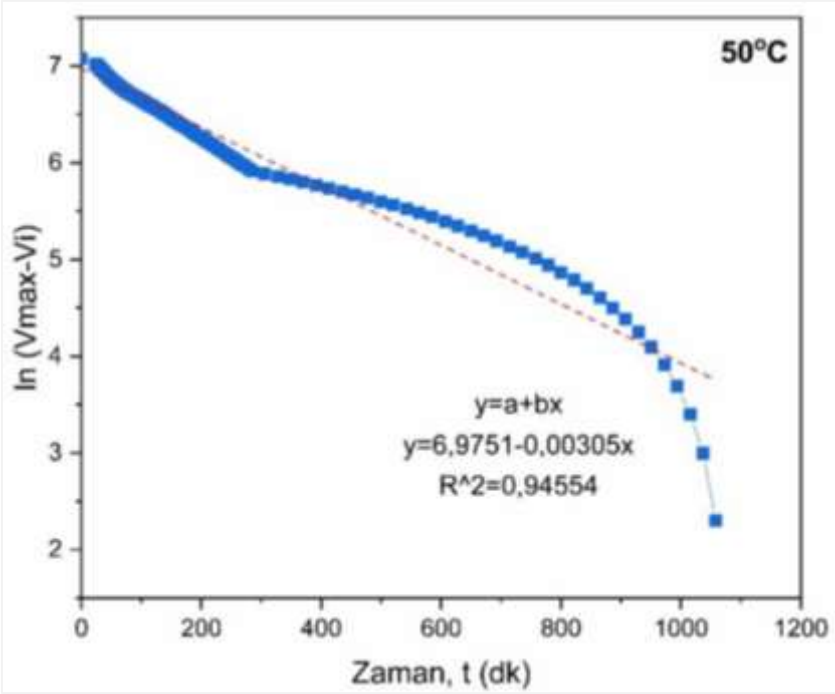
Kaydedilen veriler için sıfırıncı, birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller tek tek denenmiştir. Burada temel amaç reaksiyon mertebesini ve bu reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi değerini belirleyebilmektir. Denemeler sonucunda farklı sıcaklıkta yapılan bu deneyler vasıtasıyla reaksiyonun Eş. 5.2'de yer alan birinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Bu modelin birinci dereceden denklem için uygunluğunu gösteren logaritmik dönüşüm ve doğrusal regresyon grafikleri Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.4. 35°C'de gerçekleşen reaksiyonun birinci mertebeden kinetik modeline uyarlanması ve regresyonu



Şekil 5.5. 40°C'de gerçekleşen reaksiyonun birinci mertebeden kinetik modeline uyarlanması ve regresyonu



Şekil 5.6. 50°C'de gerçekleşen reaksiyonun birinci mertebeden kinetik modeline uyarlanması ve regresyonu

35°C, 40°C ve 50°C'de gerçekleştirilen reaksiyonların birinci mertebeden kinetik reaksiyon modeline uygun olduğu tespit edilmiş ve hesaplanan doğruluk katsayısı, R^2 değerlerinin 0,92555 – 0,9567 aralığında değiştiği görülmüştür. Bu durum kinetik modelin doğruluğunu kanıtlamaktadır. Literatürdeki benzer bir çalışmada ln(Vmax-V) – zaman grafiğinin doğrusallığının, bu reaksiyonların birinci mertebeden olduğunu vurgulamıştır (Atkins ve de Paula, 2018).

Reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığı, Arrhenius eşitliği ile açıklanır (Vallance, C., 2017):

$$k = A\, e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{5.4}$$

Burada:

- k: hız sabiti,
- A: frekans faktörü (çarpışma sayısı ve yönelimin etkisini içerir),
- E_a: aktivasyon enerjisi (J/mol),
- R: gaz sabiti (8,314 J/mol.K),
- T: mutlak sıcaklık (K).

Denklemin logaritmik formu alınarak doğrusal hale getirilebilir:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{5.5}$$

Bu ifade, $\ln k$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi doğrusal biçimde gösterir. Elde edilen doğrusal grafiğin eğimi $-E_a/R$ değerini verir. Böylece farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde belirlenen hız sabitleri (k) yardımıyla aktivasyon enerjisi hesaplanabilir (Vallance, C., 2017):

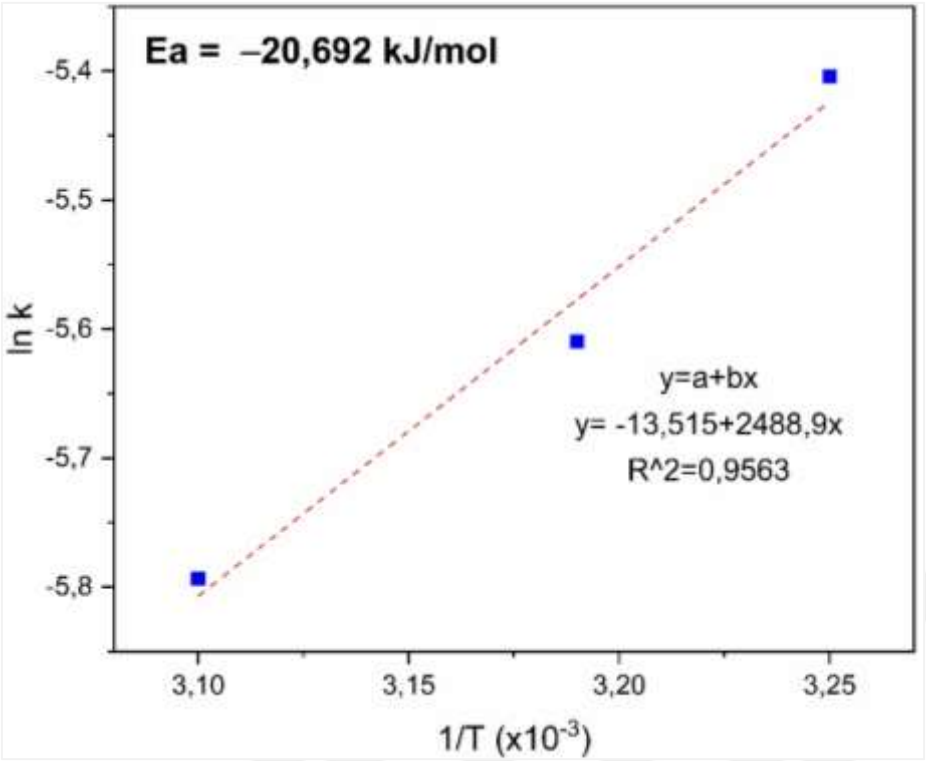
$$E_a = -R \times (\text{eğim}) \tag{5.6}$$

Eş. 5.6'ya göre reaksiyon aktivasyon enerjisini hesaplayabilmek için 35°C, 40°C ve 50°C'de gerçekleştirilen reaksiyonların her biri için reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Sıcaklıklar Kelvin cinsinden kullanılmıştır ve Çizelge 5.3'te bu veriler sunulmuştur.

Çizelge 5.3. 35°C, 40°C ve 50°C'deki reaksiyonlar için hesaplanan k hız sabitleri

T (K)	k (dk^{-1})
308	0,0045
313	0,00366
323	0,00305

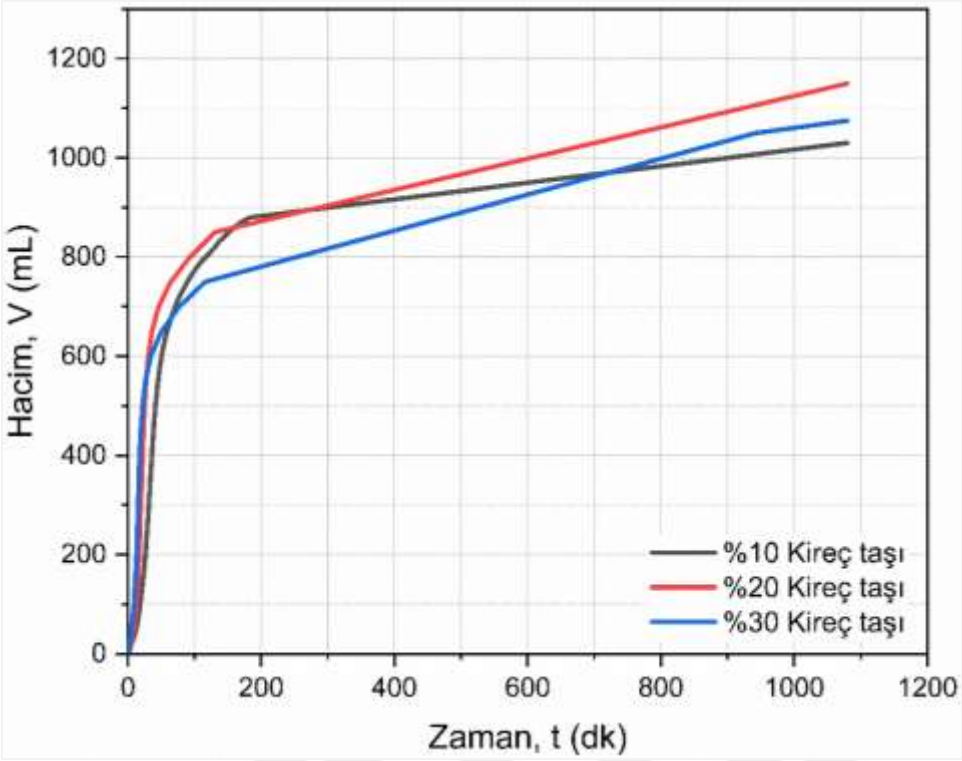
Çizelge 5.3'teki veriler vasıtasıyla $1/T$ değerlerine karşılık gelen $\ln k$ değerleri hesaplanarak Şekil 5.7'de verilen Arrhenius grafiği elde edilmiştir. Bu grafik üzerinde doğrusal regresyon hesabı yapılarak doğruluk katsayısı, R^2 = 0,9563 bulunmuştur.



Şekil 5.7. Reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığını gösteren Arrhenius grafiği

Şekil 5.7'de elde edilen doğrusal Arrhenius grafiğinin eğimi $-E_a/R$ değerini verecektir. Bu durumda grafiğin eğiminden faydalanarak Eş. 5.6'ya göre reaksiyon aktivasyon enerjisi $E_a = -20{,}692$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değerinin negatif çıkması, alüminyum cüruf-su reaksiyonunun karmaşık bir mekanizma izlediğini göstermektedir. Negatif aktivasyon enerjisinin varlığı, Mozurkewich ve Benson (1984) tarafından tanımlanan ön-denge mekanizmasıyla açıklanabilir. Bu mekanizmada, hızlı ve ekzotermik bir ön-denge basamağı, yavaş olan ana reaksiyonu etkileyerek görünür aktivasyon enerjisinin negatif olmasına neden olur (Mozurkewich ve Benson, 1984; Benson, 1960). Van Santen vd. (2010) tarafından geçiş metal yüzeylerinde gözlenen negatif aktivasyon enerjisi fenomeni, bu çalışmada elde edilen sonuçlarla paralellik göstermektedir. Bu durum, heterojen katı-sıvı ara yüzeylerinde karmaşık etkileşimlerin kinetik davranışı önemli ölçüde etkileyebileceğini göstermektedir (Van Santen vd., 2010).

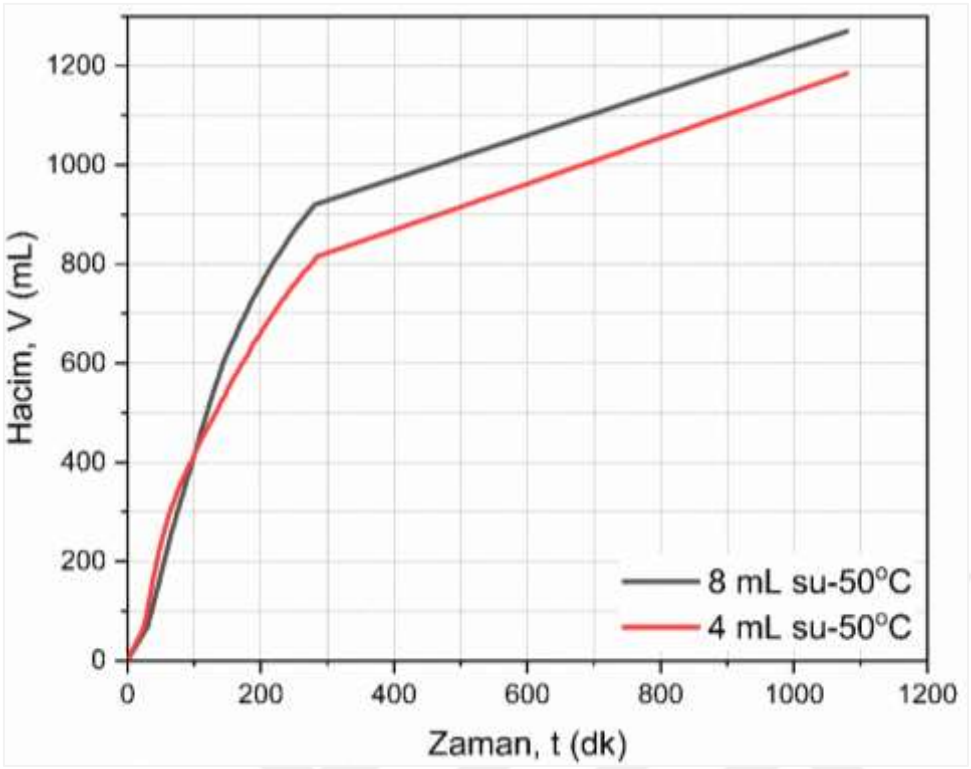
Reaksiyonda $CaCO_3$ katalizör miktarının reaksiyonu nasıl etkilediğini tespit etmek için cürufun ağırlığınca %10, %20 ve %30 katalizör kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin hacim (V) – zaman (t) eğrileri ise Şekil 5.8'de gösterilmiştir.



Şekil 5.8. Cürufa göre ağırlıkça %10, %20 ve %30 katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların hacim (V) – zaman (t) eğrileri (4 g cüruf ve 4 ml su)

Eğriler incelendiğinde hızların yavaşlamaya başladığı ve eğrinin eğiminin değiştiği noktalar dikkate alındığında en yavaş reaksiyonun ağırlıkça %30 kireç taşı (1,2 g) kullanılması sonucu elde edildiği görülmektedir. Ağırlıkça %20 (0,8 g) kullanıldığında ise %10 ile hemen hemen aynı hacimlerde yavaşlamanın başladığı ancak yavaşladıktan sonraki eğimin %10'a göre daha yüksek yani daha hızlı olduğu görülmektedir. Ağırlıkça %30 (1,2 g) kireç taşı kullanıldığında ise reaksiyonun hızla başlayıp daha erken bir hacimde yavaşladığı ancak yavaşlama sonrası eğiminin %20 kireç taşı kullanılan reaksiyonla paralel olduğu görülmektedir. Bu durum ön denge reaksiyonlarının hızla tüketilip ana reaksiyona geçildiğini ve ana reaksiyonun yavaş ilerlediğini göstermektedir. Bu durum gerçekleşebilecek muhtemel tepkimelerin anlatıldığı bölüm 5.3'te detaylandırılmıştır.

Su miktarının etkisini gözlemlemek için aynı sıcaklıktaki bir reaksiyonun cüruf miktarı 4 g olarak sabit tutulurken su miktarı 4 mL ve 8 mL'de deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen eğriler Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9. 50°C'de 4 g cüruf ile 4 mL ve 8 mL su ile gerçekleştirilen reaksiyonların hacim (V) – zaman (t) eğrileri

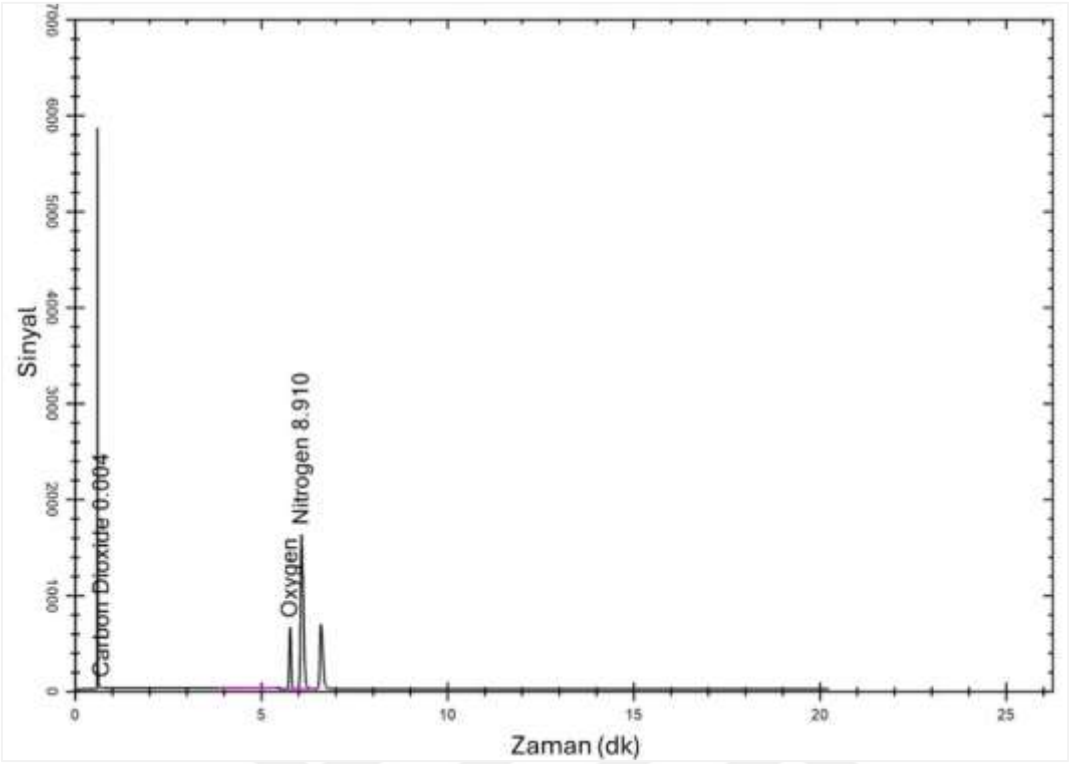
Ön denge reaksiyonlarının tamamlandığı ve yavaş olan ana reaksiyona geçildiği zaman noktası her iki su miktarı için de aynı olmuştur. Fakat su miktarının fazla olan reaktörden çıkan gaz miktarı daha fazladır. Bu durum artan su miktarının hidroliz reaksiyonlarını arttırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.2.2. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) analiz sonuçları

Analiz sonucunda toplam 20 farklı bileşen için tarama yapılmış, bunlardan 7 tanesi tespit edilebilir seviyede bulunmuştur. Tespit edilen bileşenler ve konsantrasyonları şu şekildedir:

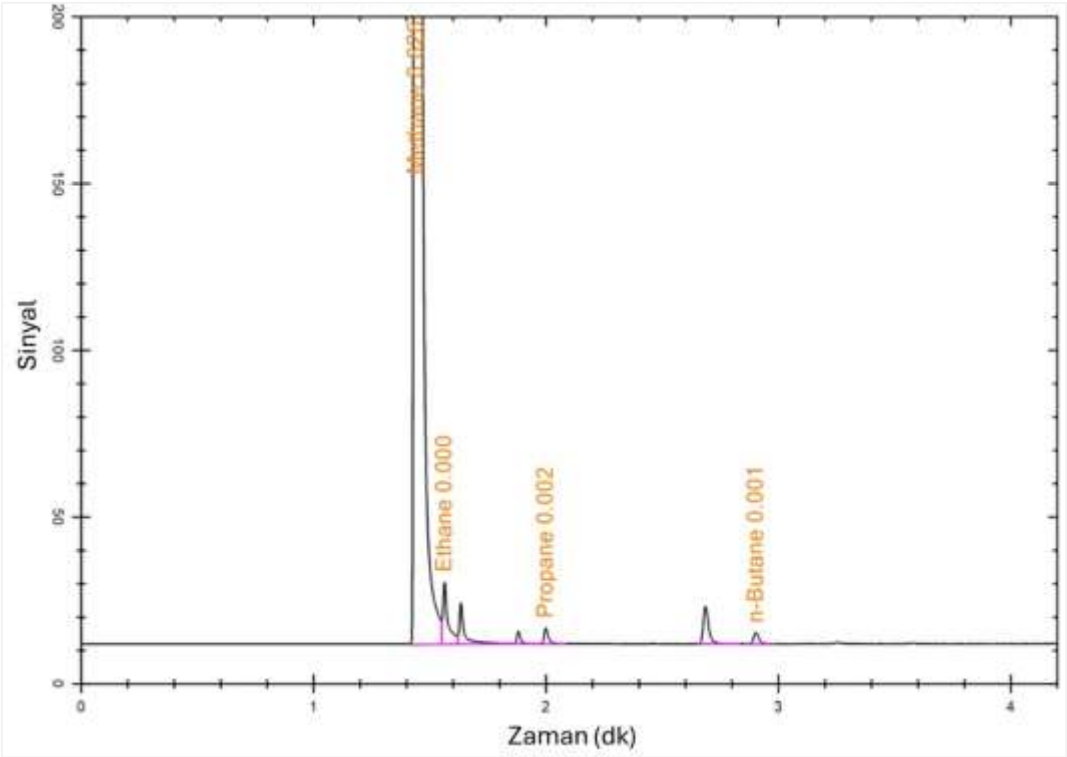
Ana bileşenler:

Azot (N_2): 57,31526 (% mol) – tutulma süresi: 6,085 dakikadır. Azot, analizde tespit edilen en yüksek konsantrasyonlu bileşendir ve Şekil 5.10'da GC spektrumu verilmiştir. Bu yüksek azot oranı, alüminyum cürufunda bulunan alüminyum nitrür (AlN) bileşiklerinin hidrolizi sonucu oluşmuş olabilir. $AlN + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NH_3$ reaksiyonu ile oluşan amonyak, yüksek sıcaklıkta azot ve hidrojene ayrışabilmektedir.



Şekil 5.10. Azot gazına ait GC-MS spektrumu

Metan (CH_4): 42,62546 (% mol) – tutulma süresi: 1,442 dakikadır. Metan, ikinci en yüksek konsantrasyonlu bileşendir ve GC spektrumu Şekil 5.11'de verilmiştir. Bu durum, cürufta bulunan alüminyum karbür (Al_4C_3) bileşiklerinin su ile reaksiyonu sonucu açıklanabilir. $Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$ reaksiyonu ile metan üretimi gerçekleşmektedir.

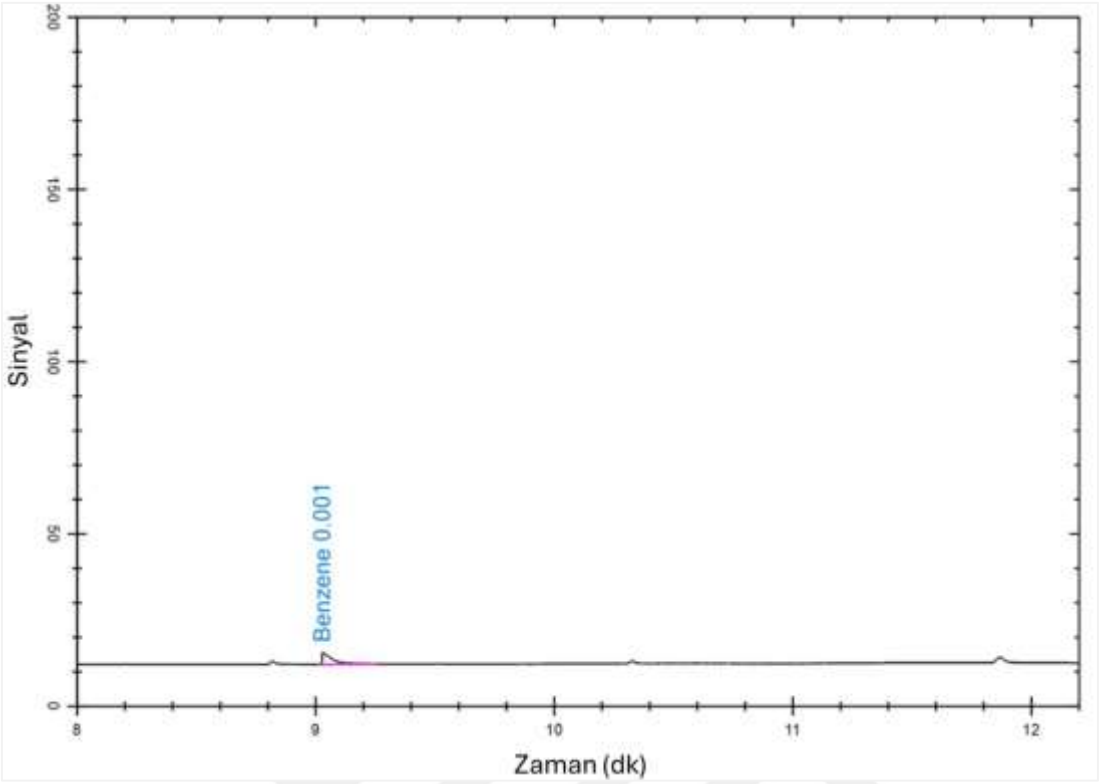


Şekil 5.11. Metan, propan ve n-bütan gazlarına ait GC-MS spektrumu

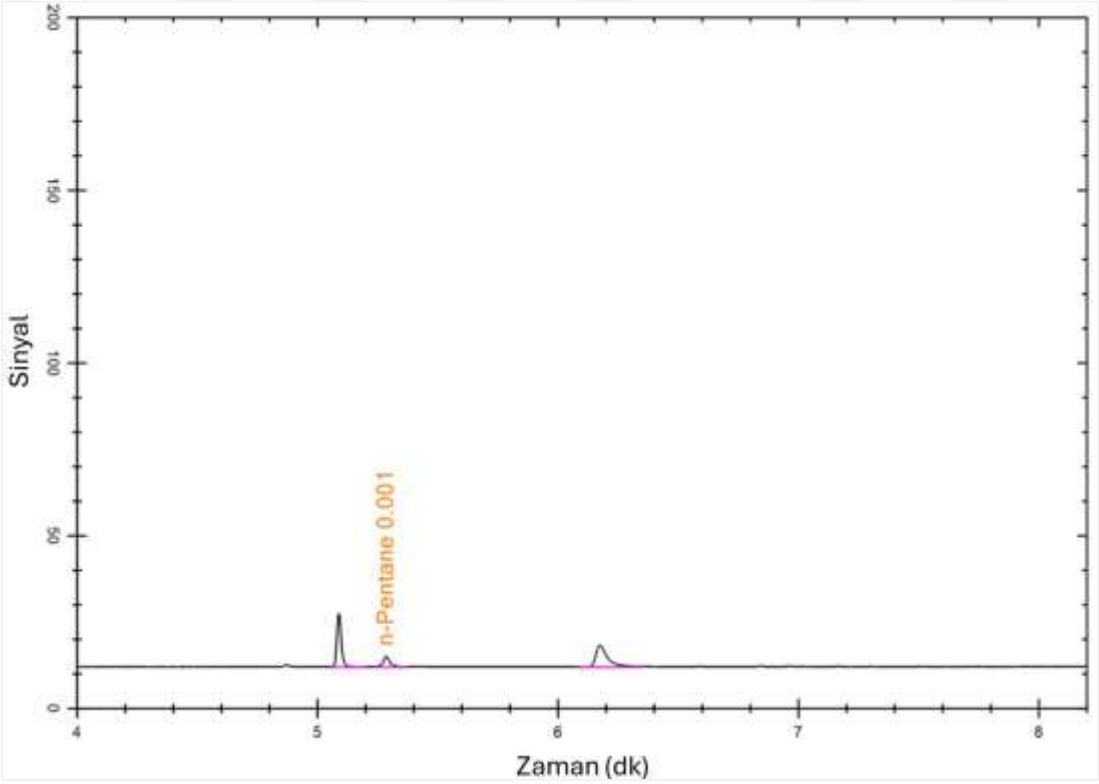
Yan bileşenler:

Karbondioksit (CO_2): 0,02639 (% mol) – tutulma süresi: 0,723 dakikadır. Şekil 5.10'da düşük konsantrasyonda tespit edilen karbondioksit, cürufta bulunan karbonat bileşiklerinin termal ayrışması sonucu oluşmuş olabilir.

Şekil 5.11'de propan ve n-bütan gazlarının GC spektrumları verilmiştir. Propan (C_3H_8): 0,01054 (% mol) – tutulma süresi: 2,000 dakika olarak görülmektedir. n-Bütan (C_4H_{10}): 0,00743 (% mol) – tutulma süresi: 2,904 dakika olarak görülmektedir. Şekil 5.12'de benzen ve Şekil 5.13'te ise n-pentan gazlarının GC spektrumları verilmiştir. Benzen (C_6H_6): 0,00818 (% mol) – tutulma süresi: 9,032 dakikadır. n-Pentan (C_5H_{12}): 0,00674 (% mol) – tutulma süresi: 5,287 dakikadır. Bu ağır hidrokarbonlar, cürufta bulunan organik kontaminantların pirolizi veya karmaşık karbür bileşiklerinin ayrışması sonucu oluşmuş olabilir.



Şekil 5.12. Benzen gazına ait GC-MS spektrumu



Şekil 5.13. n-pentan gazına ait GC-MS spektrumu

GC spektrumlarına göre okunan gazların mol yüzdeleri Çizelge 5.4'e aktarılmıştır.

Çizelge 5.4. GC analiz sonuçlarına göre gazların mol bileşimleri

Tutulma Süresi (dk)	*Gaz Cinsi*	*% mol*
0,723	Karbon Dioksit	0,02639
1,442	Metane	42,62546
2,000	Propan	0,01054
2,904	n-Bütan	0,00743
5,287	n-Pentan	0,00674
6,085	Azot	57,31526
9,032	Benzen	0,00818

Bu gazlar çeşitli membran filtrelerden geçirilir veya arıtma işlemlerine tabi tutulursa, istenmeyen gazların tamamı uzaklaştırılabilir. Bu şekilde, daha yüksek saflıkta metan ve hidrojen gazı elde edilmesi mümkün olabilir.

5.2.3. Çıkan gazların endüstriyel ölçüm sonuçları

Reaksiyon ortamında üretilen gazların analizi için iki farklı yaklaşım kullanılmıştır: (1) Endüstriyel ortam gazı dedektörleri ile gerçek zamanlı ölçüm ve (2) GC-MS ile detaylı bileşim analizi. Bu iki yöntemin farklı dedeksiyon limitleri ve analitik kapasiteleri bulunmaktadır.

Reaktörde gerçekleşen reaksiyon sonucu açığa çıkan gazın cinsini anlık olarak endüstriyel dedektör vasıtası ile ölçülmüştür. Ölçümler ortam havasını sensörlerine doğrudan çekerek difüzyon prensibi ile ölçüm yapmaktadır. Ölçümler dedektörün algılama kapasitesine göre farklı ölçeklerde hazırlanarak yapılmıştır. Yapılan ölçüm sonuçlarına göre çıkan gazların cinsi ve ppm cinsinden değerleri Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Açığa çıkan gazların anlık ölçüm sonuçları

Gaz cinsi	*Cüruf (g) / Su (mL) (1:1)*	*Ölçüm Sonucu (ppm)*
NH_3	16	>100
	4	>100
	2	50
H_2	16	>0,8
	4	>0,8
	2	0,3
CO	16	1149
	4	365
	2	202
CO_2	16	0,06%
	4	0,05%
	2	0,08%
NO	16	10
	4	4
	2	1
NO_2	16	>150
	4	15
	2	1
SO_2	16	22,1
	4	3,2
	2	0,9
H_2S	16	>500
	4	62,3
	2	7,9
CH_4	16	>5
	4	>5
	2	0,35

Burada çıkan sonuçlara bakıldığında özellikle kalorifik değeri yüksek olan H_2 gazının da reaksiyon sonucunda açığa çıktığı açıkça görülmektedir. Endüstriyel ortam gazı ölçümlerinde hidrojen gazının varlığı tespit edilmesine rağmen, GC-MS analizinde hidrojen gazının gözlenememesi iki temel nedene bağlanabilir: (1) GC-MS sistemlerinin H_2 için yüksek dedeksiyon limitleri ve (2) gaz toplama torbalarından H_2'nin difüzyon yoluyla kaçışı. Bunun en önemli nedeni hidrojenin (H_2, M = 2), son derece düşük molekül ağırlığına sahip olması nedeniyle GC-MS analizlerinde kendine özgü zorluklar oluşturmasıdır. Bu düşük molekül ağırlığı, çoğu kütle spektrometresinin tipik kütle aralığının altında kalmaktadır (Sparkman vd., 2011). Hidrojen gibi hafif gazlar, etkin bir şekilde ayrıştırılıp tespit edilebilmeleri için özel kolonlar ve koşullar gerektirir. Standart GC kolonları, H_2 gazı için

yeterli tutulma sağlayamayabilir (McNair ve Miller, 2019). Benzer şekilde literatürde Al–su tepkimelerinde hidrojenin tespitinin, özel analiz teknikleri gerektirdiği ve standart GC-MS yöntemlerinin, cihazın sınırlamaları nedeniyle düşük derişimlerde H_2 gazını çoğu zaman tespit edemediği vurgulanmaktadır (Wang vd., 2012). Hidrojen, çok küçük moleküler boyutu ve yüksek difüzyon kabiliyeti nedeniyle çoğu polimer malzeme üzerinden son derece yüksek geçirgenlik gösterir. Bu durum, hidrojenin depolanması ve numune alınması süreçlerinde de önemli zorluklar oluşturur (Wijmans ve Baker, 1995). Numune torbalarındaki hidrojen derişimi zamanla üstel olarak azalır. Torba malzemesi ve saklama koşullarına bağlı olarak, 24 saat sonunda kayıplar %50'yi aşabilir (Rhoderick ve Lin, 2013). Bu nedenle hidrojen numuneleme işlemi ya hemen analiz edilmesini ya da özel saklama tekniklerinin kullanılmasını gerektirir. Geleneksel numune torbaları, hidrojenin uzun süreli korunması için yetersizdir (Leuenberger ve Siegenthaler, 1992). Özellikle bu tez çalışmasında kullanılan Tedlar® numune kaplarının diğer numune torbalarına kıyasla H_2 ve H_2S gazlarını çok fazla sızdırdığı ile ilgili literatürde bilgiler mevcuttur (Szyłak-Szydłowski, 2015; Szyłak-Szydłowski ve Kos, 2024; Kim vd., 2012).

5.3. Reaktördeki Muhtemel Tepkimeler

Alüminyum cüruf, Al üretim ve işleme süreçlerinde oluşan yan ürün olup, karmaşık bir kimyasal bileşime sahiptir. Hiraki ve Akiyama (2009), cüruf bileşiminin üretim prosesine bağlı olarak değiştiğini ve özellikle AlN içeriğinin hidrojen üretimi açısından kritik olduğunu belirtmişlerdir (Hiraki ve Akiyama, 2009). Bu tür cürufların suyla temas etmesi, bünyelerinde bulunan bazı bileşiklerin çözünmesine ve buna bağlı olarak çeşitli gazların açığa çıkmasına neden olabilmektedir. Ortaya çıkan gazların türü ve miktarı, cürufun üretim sürecinde maruz kaldığı kimyasal bileşenlere ve içerdiği metalik Al oranına bağlı olarak değişiklik gösterir. Cüruf içerisindeki Al miktarı arttıkça, yıkama işlemi sırasında oluşan gaz hacmi de artma eğilimindedir. Bu reaksiyonlar sonucunda genellikle hidrojen (H_2), amonyak (NH_3), metan (CH_4), karbon monoksit (CO) ve karbondioksit (CO_2) gibi gazların atmosfere salındığı rapor edilmiştir.

Alüminyum cüruf-su reaksiyonu sisteminde gerçekleşen tepkimelerin aydınlatılması hem reaksiyon mekanizmasının anlaşılması hem de endüstriyel uygulamaların optimizasyonu açısından kritik önem taşımaktadır. Bu çalışmada, XRF elemental analizi, XRD kristal faz karakterizasyonu, GC-MS gaz bileşim analizi ve endüstriyel gaz dedektörü ölçümleri

entegre edilerek, reaktörde gerçekleşen muhtemel tepkimeler kapsamlı bir şekilde belirlenmiştir.

Alüminyum metalinin su ile reaksiyonu, termodinamik olarak uygun olmasına rağmen, yüzeyde oluşan Al_2O_3 pasif film tabakası nedeniyle kinetik olarak yavaştır (Soler vd., 2007). Özellikle yüksek pH ortamlarında, cüruf içerisindeki metalik Al taneciklerinin yüzeyinde doğal olarak bulunan oksit film tabakası çözünmeye başlar. Bu çözünme sonucunda, metalik Al suyla etkileşime girerek hidrojen gazı oluşumuna yol açar. Reaksiyon öncesi cürufun XRD deseninde yer alan Al pikinin, reaksiyon sonrasında kaybolması ve $Al(OH)_3$'e ait yeni piklerin gözlenmesi de bu durumu destekler. Her ne kadar GC ölçümleri H_2 gazını dedekte etmiş olmasa da bunun sebepleri detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Endüstriyel ortam ölçümleri H_2 gazının varlığını doğrulamıştır. Analitik bulgular ışığında, reaktörde gerçekleşen tepkimeler den birincil metal-su reaksiyonları aşağıda verilmiştir:

$Al_{(k)} + 3\ H_2O_{(s)} \rightarrow Al(OH)_{3(k)} + 1{,}5\ H_{2(g)}$ (Ana reaksiyon)

Ancak, bu çalışmada elde edilen analitik bulgular, reaksiyon sisteminin bu basit denklemden çok daha karmaşık olduğunu ve çoklu tepkime mekanizmalarının eş zamanlı olarak gerçekleştiğini göstermektedir. XRF'teki elementel bileşim, cürufun sadece metalik Al içermediğini, aynı zamanda kalsiyum, demir ve diğer metallerin oksit, karbür ve nitrür formlarında bulunduğunu göstermektedir.

Shkolnikov vd. (2011), reaksiyon hızının sıcaklık, pH, katalizör varlığı ve partikül boyutuna bağlı olduğunu göstermişlerdir (Shkolnikov vd., 2011). Kalsiyum bileşikleri, alüminyum-su reaksiyonunda etkili katalizörler olarak bilinmektedir. Dupiano vd. (2011), kalsiyumun Al yüzeyindeki pasif tabakayı çözerek reaksiyon hızını artırdığını göstermişlerdir (Dupiano vd., 2011). Reaksiyon öncesi alınan XRD'de var olan $CaAl_2O_4$'ün, reaksiyon sonrasında $Ca(OH)_2$ ve $Al(OH)_3$ fazlarına dönüştüğü doğrulanmıştır. $CaAl_2O_4$'ün, reaksiyonu egzotermik olup bu reaksiyonun toplam reaksiyon hızını yavaşlatabileceği düşünülmektedir. Katalizör ilavesi ile $CaCO_3$'ün reaksiyonu hızlandırdığı ve ön tepkimeleri hızlıca gerçekleştirmesini sağladığı düşünülmektedir. Burada OH^- konsantrasyonu artışı ile Al yüzeyindeki pasif Al_2O_3 tabakasının çözünmesine ve reaksiyon hızının artmasına neden olmaktadır. Reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir:

$CaAl_2O_4 + 4H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2Al(OH)_3 + ısı$ (hızlı) (Kalsiyum alüminat hidratasyonu)

$Al_{(k)} + OH^- \rightarrow Al(OH)_{3(k)} + e^-$ (yavaş)

$CaCO_{3(k)} + H_2O_{(s)} \rightarrow Ca(OH)_{2(k)} + CO_{2(g)} \uparrow$ (Termal ayrışma – katalizör)

$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{+2} + 2OH^-$

Amonyak gazı (NH_3) oluşumu ise genellikle cüruf içerisinde yer alan alüminyum nitrür (AlN) bileşiklerinin su ile tepkimesi sonucu meydana gelir. Amonyak, suda kolaylıkla çözünebilir ve çözündüğü ortamın pH değerini 9'un üzerine çıkarabilir. Ayrıca bu gazın en belirgin özelliği, çevreye yaydığı keskin ve rahatsız edici kokusudur.

$AlN(k) + 3\ H_2O_{(s)} \rightarrow Al(OH)_3\ (k) + NH_{3(g)} \uparrow$ (Nitrür hidrolizi)

Benzer şekilde, cüruf içerisinde yer alan alüminyum karbür (Al_4C_3) de su ile tepkimeye girerek metan gazı (CH_4) açığa çıkarabilir. Bu süreç aşağıdaki kimyasal denklemle gösterilir:

$Al_4C_{3(k)} + 12\ H_2O_{(s)} \rightarrow 4\ Al(OH)_{3\ (k)} + 3\ CH_{4(g)} \uparrow$ (Alüminyum karbür hidrolizi)

Alüminyumun ergitilmesi sırasında, genellikle sodyum klorür (NaCl) ve potasyum klorür (KCl) içeren flaks bileşikleri kullanılır. Bu nedenle, cüruflar özellikle Na ve K bazlı tuzları bünyesinde barındırır. Bunların dışında, bileşimde bulunan metalik formlar, eğer fosfür (MeP, Me: metal, Al, Fe, Ca) veya sülfür (MeS) formlarında mevcutsa, su ile tepkimeye girerek fosfin (PH_3) ve hidrojen sülfür (H_2S) gazlarının oluşumuna yol açabilir:

$MeS_{(k)} + H_2O_{(s)} \rightarrow Me(OH)_x + H_2S_{(g)} \uparrow$ (Metal sülfür hidrolizi)

$MeP_{(k)} + H_2O_{(s)} \rightarrow Me(OH)_x + PH_{3(g)}$ (Metal fosfür hidrolizi)

XRF analizinde Ca ve Fe gibi metallerin varlığı ve endüstriyel ölçümlerde H_2 ve H_2S gazlarının tespiti ve XRD deseninde $Ca(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ fazlarının varlığı bu tür metal bileşiklerin bu gazları çıkarabileceğini doğrulamaktadır.

Aynı anda gerçekleşen birden fazla reaksiyonda hızlıca ayrışmayı ve reaksiyon hızının artmasını sağlayan $CaAl_2O_4$ bileşiğinin reaksiyonu olup, Al'nin $Al(OH)_3$'e dönüşümü ise yavaş ve hızı belirleyici olan ana reaksiyon adımıdır. Diğer bileşikler yan reaksiyonları oluşturur. Negatif çıkan aktivasyon enerjisi bu durumu açıklamaktadır. Sıcaklık artışının reaksiyonu sola kaydırarak hızını yavaşlatması, karmaşık bir mekanizmanın varlığını doğrular. Bu durum egzotermik ön denge reaksiyonlarının ve endotermik ana reaksiyonun olduğunu gösterir. Zaman – hacim eğrilerinin verildiği grafiklerde de reaksiyon belli bir noktaya kadar hızla ilerlemekte ve sonrasında son derece yavaşlamaktadır. Bu grafiklerde de ön denge reaksiyonlarının reaktan konsantrasyonlarının yüksek olduğu vakitte hızla gerçekleştiğini ve reaktanların giderek azalması sonucu tepkime arayüzünde hızın yavaşladığını açıkça gösterir.

6. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, alüminyum cürufunun su ile reaksiyonu sonucu ortaya çıkan gaz potansiyeli hem kimyasal hem de kinetik açılardan kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen bulgular, Al cürufunun sadece bir atık malzeme olmakla kalmayıp, aynı zamanda değerli bir enerji kaynağına dönüştürülebilme potansiyeli taşıdığını ortaya koymaktadır.

Bu çalışmanın en dikkat çekici bulgularından biri, Al cüruf-su reaksiyonunun, -20 kJ/mol gibi belirgin bir negatif aktivasyon enerjisine sahip olmasıdır. Kimyasal reaksiyonlarda aktivasyon enerjisinin negatif bir değer alması, reaksiyon hızının sıcaklık artışıyla yavaşladığı anlamına gelir ve genellikle karmaşık, çok basamaklı reaksiyon mekanizmalarının bir göstergesidir. Literatürde bu durum, genellikle hızlı ve ekzotermik bir ön-denge basamağının, yavaş olan ana reaksiyonu takip ettiği "ön-denge mekanizması" ile açıklanmaktadır (Mozurkewich, ve Benson, 1984). Bu tezde, reaksiyon öncesi XRD analizinde tespit edilen $CaAl_2O_4$ fazının su ile olan hızlı ve ekzotermik hidratasyonunun ($CaAl_2O_4 + 4H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2Al(OH)_3 +$ ısı) bu ön-denge basamağını oluşturduğu düşünülmektedir. Bu ekzotermik reaksiyon, sistemin toplam entalpisini düşürerek, yavaş ve endotermik olan ana reaksiyonun (metalik alüminyumun hidrolizi) görünür aktivasyon enerjisinin negatif olmasına neden olmaktadır. Bu bulgu, alüminyum-su reaksiyonu kinetiği üzerine yapılan ve genellikle pozitif aktivasyon enerjileri rapor eden çalışmalardan (örneğin, Lv vd. (2020) tarafından AlN hidrolizi için 38,64 kJ/mol (Lv vd., 2020) veya Fadhilah vd. (2023) tarafından NaOH katalizörlü reaksiyon için 47,4 kJ/mol (Fadillah vd., 2023)) önemli ölçüde ayrılmaktadır. Bu farklılık, bu tezde kullanılan cürufun spesifik kimyasal bileşiminin (özellikle $CaAl_2O_4$ varlığının) reaksiyon kinetiği üzerinde belirleyici bir rol oynadığını göstermektedir.

Üretilen gazın bileşimi, çalışmanın bir diğer önemli sonucudur. GC-MS analizi, gaz karışımının ağırlıklı olarak azot (%57,3) ve metandan (%42,6) oluştuğunu göstermiştir. Endüstriyel dedektör ölçümleri ise bu gazlara ek olarak hidrojen (H_2), amonyak (NH_3) ve karbon monoksit (CO) varlığını da doğrulamıştır. Bu sonuçlar, literatürdeki benzer çalışmalarla uyumludur. Örneğin, Knoks vd. (2025), alüminyum cürufunun hidrolizi sırasında hidrojenin yanı sıra metan, azot ve CO_2 gibi gazların da açığa çıktığını rapor etmişti (Knoks vd., 2025). Benzer şekilde, bir endüstri raporu, her kilogram alüminyum cürufunun H_2, NH_3, CH_4 ve H_2S gibi gazları içeren 0,25-1,17 L'lik bir gaz karışımı üretebileceğini

belirtmektedir (Meshram ve Singh, 2018). Bu tezde, gazların kaynağı olarak cüruf içindeki AlN (amonyak ve azot için), Al_4C_3 (metan için) ve metalik Al (hidrojen için) bileşiklerinin hidrolizi doğru bir şekilde tanımlanmıştır. Bu durum, cürufun sadece metalik Al geri kazanımı için değil, aynı zamanda çok bileşenli bir gaz yakıtı üretimi için de bir hammadde olabileceğini göstermektedir.

Bu çalışmanın sonuçları, çevresel bir sorun olarak görülen Al cürufunun, döngüsel ekonomi prensipleri çerçevesinde yüksek katma değerli bir enerji kaynağına dönüştürülebileceğini göstermektedir. Üretilen gaz karışımının ≈3.461 kkal/m^3'lik net ısıl değeri, onun doğrudan bir yakıt olarak veya saflaştırma sonrası doğal gaz alternatifi olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Özellikle metan ve hidrojen gibi yüksek enerji içeriğine sahip bileşenler, bu potansiyeli daha da artırmaktadır. Bu yaklaşım, "sıfır atık" hedeflerine ulaşmada önemli bir adım olabilir ve Al endüstrisinin çevresel ayak izini azaltmaya yönelik sürdürülebilir bir çözüm sunar (Harmaji vd., 2024).

Prosesin 35°C gibi düşük bir sıcaklıkta ve ek bir katalizöre ihtiyaç duymadan optimum verime ulaşması, yöntemin ekonomik ve operasyonel olarak uygulanabilirliğini güçlendiren bir başka önemli faktördür. Yüksek sıcaklık gerektiren pirometalurjik yöntemlere kıyasla, bu hidrometalurjik yaklaşım, önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlayabilir (Liu vd., 2024). Bu durum, Al geri dönüşümünün genel enerji verimliliğini artırarak, birincil Al üretimine kıyasla %95'e varan enerji tasarrufu sağlayan ikincil üretimin çevresel avantajlarını daha da pekiştirir.

Bu çalışma, laboratuvar ölçeğinde yürütülmüş olup, sürecin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin ve ekonomik analizinin yapılması için pilot ölçekli çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca, GC-MS analizinde hidrojen gazının tespit edilememesi, önemli bir analitik kısıtlılıktır. Hidrojenin küçük moleküler boyutu nedeniyle standart gaz toplama torbalarından difüzyonla kaçabildiği literatürde iyi bilinen bir durumdur (Jung vd. 2022; Li d., 2023; Guillot ve Beghi, 2008). Endüstriyel dedektörlerle varlığı kanıtlanmış olan hidrojenin miktarının doğru bir şekilde belirlenmesi için, yerinde analiz veya özel sızdırmaz numune kapları kullanılarak yapılacak ileri analizler gereklidir.

Gelecekteki çalışmalar, farklı kaynaklardan elde edilen cürufların reaktivitesini ve gaz üretim potansiyelini karşılaştırmalı olarak inceleyebilir. Cüruf bileşiminin (özellikle Al, AlN, Al_4C_3 ve $CaAl_2O_4$ oranlarının) reaksiyon kinetiği ve gaz verimi üzerindeki etkilerinin modellenmesi, sürecin optimizasyonu için değerli veriler sunacaktır. Ayrıca, üretilen gaz karışımından metan ve hidrojen gibi değerli bileşenlerin ayrıştırılmasına yönelik membran veya basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) gibi saflaştırma teknolojilerinin entegrasyonu, sürecin ekonomik değerini önemli ölçüde artırabilir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması, alüminyum endüstrisinin önemli bir atığı olan Al cürufunun su ile reaksiyonu sonucu ortaya çıkan gaz potansiyelini ve bu potansiyelin enerji üretimi amacıyla değerlendirilme imkanlarını araştırmak üzere gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar ve analizler sonucunda elde edilen bulgular, hem bilimsel literatüre önemli katkılar sunmakta hem de endüstriyel uygulamalar için yenilikçi bir bakış açısı getirmektedir. Bu bölümde, çalışmanın ana sonuçları özetlenmekte ve gelecek araştırmalar için öneriler sunulmaktadır.

Sonuçlar:

- Reaksiyon kinetiği ve Mekanizması: Alüminyum cürufunun su ile reaksiyonunun, birinci derece kinetiğe ($R^2 > 0,94$) uygun olarak ilerlediği ve en dikkat çekici bulgu olarak, -20 kJ/mol değerinde bir negatif aktivasyon enerjisine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, reaksiyonun basit bir tek adımlı süreç olmadığını, aksine cüruf içindeki $CaAl_2O_4$ fazının hızlı ve ekzotermik hidrasyonu ile başlayan bir ön-denge mekanizması tarafından kontrol edildiğini ortaya koymuştur. Bu mekanizma, alüminyum-su reaksiyonu kinetiğinin anlaşılmasına yönelik literatüre yeni bir bakış açısı kazandırmaktadır.
- Gaz üretimi ve bileşimi: Çalışma, Al cürufunun hidroliziyle önemli miktarda ve enerji değeri yüksek bir gaz karışımının üretilebildiğini göstermiştir. GC-MS analiziyle gazın %57,3 azot (N_2) ve %42,6 metan (CH_4) içerdiği, endüstriyel dedektör ölçümleriyle ise bu gazlara ek olarak hidrojen (H_2), amonyak (NH_3) ve karbon monoksit (CO) varlığı da doğrulanmıştır. Üretilen gaz karışımının net ısıl değeri ≈3.461 kkal/m^3 olarak hesaplanmış olup, bu değer, cürufun sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak potansiyelini kanıtlamaktadır.
- Optimum proses koşulları: Maksimum gaz üretimi için en uygun koşulların 35°C sıcaklık, katalizörsüz ortam ve 1:1 cüruf/su oranı olduğu belirlenmiştir. Bu koşullar altında 1230 mL maksimum gaz hacmine ve 0,004498 dk^{-1} hız sabitine ulaşılmıştır. Prosesin harici bir ısı kaynağına veya pahalı katalizörlere ihtiyaç duymadan, düşük sıcaklıklarda verimli bir şekilde çalışması, yöntemin endüstriyel ölçekte ekonomik ve çevresel olarak uygulanabilirliğini önemli ölçüde artırmaktadır.
- Atıktan değer üretimi: Bu tez, çevresel bir yük olarak kabul edilen tehlikeli bir atığın, döngüsel ekonomi ve "sıfır atık" ilkeleri doğrultusunda nasıl katma değerli bir ürüne

dönüştürülebileceğini somut bir şekilde ortaya koymuştur. Alüminyum cürufundan hem enerji potansiyeli yüksek bir gaz karışımının elde edilmesi hem de reaksiyon sonrası kalan katı bakiyenin ($Al(OH)_3$ gibi) potansiyel olarak farklı endüstrilerde hammadde olarak kullanılabilmesi, bütüncül bir atık yönetimi modeli sunmaktadır.

Öneriler:

Elde edilen bu umut verici sonuçlar ışığında, konunun daha ileriye taşınması için aşağıdaki araştırmaların yapılması önerilmektedir:

- Pilot ölçekli çalışmalar: Laboratuvar ölçeğinde elde edilen verilerin endüstriyel uygulanabilirliğini test etmek amacıyla, sürekli veya kesikli çalışacak bir pilot ölçekli reaktör sistemi tasarlanmalı ve kurulmalıdır. Bu çalışmalar, sürecin ölçek büyütme sorunlarını, uzun vadeli performansını ve ekonomik fizibilitesini değerlendirmek için kritik öneme sahiptir.
- Gaz saflaştırma teknolojilerinin entegrasyonu: Üretilen gaz karışımının ekonomik değerini maksimize etmek için, metan ve hidrojen gibi yüksek kalorifik değere sahip bileşenlerin ayrıştırılmasına yönelik çalışmalar yapılmalıdır. Membran ayırma, basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) veya kriyojenik distilasyon gibi gaz saflaştırma teknolojilerinin sürece entegrasyonu araştırılmalıdır.
- Katı bakiye değerlendirmesi: Reaksiyon sonrası elde edilen ve ağırlıklı olarak $Al(OH)_3$ içeren katı bakiyenin, alev geciktirici, seramik, refrakter veya çimento endüstrilerinde hammadde olarak kullanılabilirliği detaylı olarak incelenmelidir. Bu, sürecin "sıfır atık" hedefine tam olarak ulaşmasını sağlayacaktır.
- Farklı cüruf tiplerinin incelenmesi: Bu çalışma spesifik bir alüminyum cürufu ile yürütülmüştür. Farklı birincil ve ikincil alüminyum üretim proseslerinden kaynaklanan cürufların kimyasal ve mineralojik bileşimlerinin, gaz üretim kinetiği ve verimi üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak araştırılmalıdır. Bu, farklı cüruf türleri için proses optimizasyonuna olanak tanıyacaktır.
- Analitik yöntemlerin geliştirilmesi: Özellikle hidrojen gazının miktarının hassas bir şekilde ölçülmesindeki zorluklar göz önüne alındığında, anlık ve doğru ölçüm yapabilen yerinde (in-situ) analiz yöntemlerinin geliştirilmesi veya özel gaz toplama ve analiz protokollerinin oluşturulması, reaksiyon mekanizmasının daha da aydınlatılmasına katkı sağlayacaktır.

Sonuç olarak bu tez çalışması, alüminyum cürufunun hidrolizi yoluyla enerji eldesinin bilimsel ve teknik olarak mümkün olduğuna bir kanıt ve bu alanda yapılacak ileri araştırmalar için sağlam bir temel oluşturduğu değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

Abd-El-Raoof, F., Tawfik, A., Komarneni, S., and Ahmed, S. E. (2019). Hydrotalcite and hydrocalumite as resources from waste materials of concrete aggregate and Al-dross by microwave-hydrothermal process. *Construction and Building Materials*, *207*, 10-16.

Abdollahi, M. and Hosseini, A. (2014). Hydrogen sulfide. İçinde Wexler P. (Editor), *Encyclopedia of Toxicology* (4th Edition). Bethesda: Academic Press, 411-416.

Abdrakhimov, V. Z. (2010). Ecological and practical aspects of the use of salt aluminum slags in the production of ceramic acid-resistant materials. *Refractories and Industrial Ceramics*, 51(2), 121-125.

Abdrakhimov, V. Z. (2013). Use of Aluminum-Containing Waste in Production of Ceramic Materials for Various Purposes. *Refractories and Industrial Ceramics*, 54(1), 7-16.

Ali, M. M. and Yassen, R. S. (2018). Recovery of Aluminum from Industrial Waste (Slag) by Melting and Electrorefining Processes. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 14(3), 81-91.

Authier-Martin, M., Forte, G., Ostap, S., and See, J. (2001). The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina. *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, 53(12), 36-40.

Atkins, P.W., De Paula, J. and Keeler, J. (2018) *Atkins' Physical Chemistry*. (11th Edition). Oxford: Oxford University Press, 287.

Balomenos, E., Panias, D., and Paspaliaris, I. (2011). Energy and Exergy Analysis of the Primary Aluminum Production Processes: A Review on Current and Future Sustainability. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 32(2), 69-89.

Benson, S. W. (1960). *The Foundations of Chemical Kinetics*. (1st Edition). Toronto: McGraw-Hill Book Company, 201-210.

Chong, L. (2012). The status and development of separating and sorting technology on aluminium scrap. İçinde Suarez C.E. (Editor), *Light Metals*. New York: Springer, 1063–1067.

Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction* (2nd Edition). Boston: Addison-Wesley Publishing Company, 375-345.

Dada, M. and Popoola, P. (2024). Recent advances in joining technologies of aluminum alloys: a review. *Discover Materials*, 4(1), 86.

Das, S., Kim, G. W., Hwang, H. Y., Verma, P. P., and Kim, P. J. (2019). Cropping With Slag to Address Soil, Environment, and Food Security. *Frontiers in Microbiology*, 10, 1-7.

David, E. and Kopac, J. (2019). The Assessment of the Recycling Process of Aluminum Hazardous Waste and a New Route of Development. *Materials Today: Proceedings*, 10(2), 340-347.

Deus, A. C. F., de Almeida Bertani, R. M., Meirelles, G. C., de Aquino Vidal Lacerda Soares, A., Moreira, L. L. Q., Büll, L. T., and Fernandes, D. M. (2019). The Comprehensive Utilization of Steel Slag in Agricultural Soils. İçinde Zhang Y. (Editor), *Recovery and Utilization of Metallurgical Solid Waste*. Londra: IntechOpen, 50-56.

Dong, L., Xuewei, L., Xiaohui, Z., Liguo, Q., Fan, C., Ying, Z., Jiong, Z., Yi, Z., Hui, Z., Li, J., Xuebin, W., Xiaguang, L., & Hongyan, S. (2015). High aluminum slag system for blast furnace smelting at Qian'an steel. *AISTech 2015 Proceedings*-Association for Iron and Steel Technology, 1, 259–268.

Dupiano, P., Stamatis, D., and Dreizin, E. L. (2011). Hydrogen production by reacting water with mechanically milled composite aluminum-metal oxide powders, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8), 4781-4791.

Fadhilah, N., Muharja, M., Risanti, D. D., Wahyuono, R. A., Satrio, D., Khamil, A. I., and Fadilah, S. N. (2023). Kinetic Study of the Aluminum–water Reaction Using NaOH/$NaAlO_2$ Catalyst for Hydrogen Production from Aluminum Cans Waste. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 18(4), 615-626.

Ghorab, H. Y., Rizk, M., Matter, A., and Salama, A. A. (2004). Characterization and Recycling of Aluminum Slag. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43(6), 1663-1673.

Gomes, S. A. and Ramaswamy, P. (2022). Plasma sprayed magnesium aluminate and alumina composite coatings from waste aluminum dross. *Materials Today: Proceedings*, 66, 2568-2574.

Guillot, J. M. and Beghi, S. (2008). Permeability to water vapour and hydrogen sulphide of some sampling bags recommended by EN 13725. *Chemical Engineering Transactions*, 15, 101-108.

Guo, X., Ji, S., Su, P., Tian, Q., and Zheng, L. (2010). *Aluminum slag separating agent and application of same in process of recycling aluminum from aluminum slag*. Pekin: China National Intellectual Property Administration, 1-3.

Haarberg, G. M., Awayssa, O., and Saevarsdottir, G. (2023). Electrowinning of Aluminium and Carbon Footprint. *ECS Meeting Abstracts*, 1(21), 1530.

Harmaji, A., Jafari, R., and Simard, G. (2024). Valorization of residue from aluminum industries: A review. *Materials*, 17(21), 5152.

Hiraki, T. and Akiyama, T. (2009). Exergetic life cycle assessment of new waste aluminium treatment system with co-production of pressurized hydrogen and aluminium hydroxide, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1), 153-161.

Hong, J. P., Wang, J., Chen, H. Y., Sun, B. De, Li, J. J., and Chen, C. (2010). Process of aluminum dross recycling and life cycle assessment for Al-Si alloys and brown fused alumina. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(11), 2155-2161.

How, L. F., Islam, A., Jaafar, M. S., and Taufiq-Yap, Y. H. (2017). Extraction and Characterization of Γ-Alumina from Waste Aluminium Dross. *Waste and Biomass Valorization*, 8(2), 321-327.

İnternet: Mevzuat Bilgi Sistemi. URL: https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=20644&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5, Son Erişim Tarihi: 23.06.2025.

Jung, J. K., Lee, J. H., Jang, J. S., Chung, N. K., Park, C. Y., and Lee, J. H. (2022). Characterization technique of gases permeation properties in polymers: H_2, He, N_2 and Ar gas. *Scientific Reports*, 12(1), 3328.

Kale, M., Yılmaz, İ. H., Kaya, A., Çetin, A. E., and Söylemez, M. S. (2022). Pilot-scale hydrogen generation from the hydrolysis of black aluminum dross without any catalyst. *Journal of the Energy Institute*, 100, 99-108.

Kammer, C. (2018). Aluminum and Aluminum Alloys. İçinde H. Warlimont and Martienssen W. (Editor), *Springer Handbook of Materials Data*. Cham: Springer International Publishing, 161-197.

Kan, S., Güney, H., Benzeşik, K., and Yücel, O. (2024). Fused Alumina Production from Non-metallic Residue of Aluminum White Dross. İçinde Iloeje, C., Alam, S., Guillen, D. P., Tesfaye, F., Zhang, L., Hockaday, S.A,C., Neelameggham, N.R., Peng, H., Haque, N., Yücel, O., and Baba, A. A. (Editors), *Energy Technology 2024*. Switzerland: Springer Nature, 167-173.

Kashiwaya, Y. and Watanabe, M. (2012). Kinetic Analysis of the Decomposition Reaction of CH4 Injecting into Molten Slag. *ISIJ International*, 52(8), 1394-1403.

Kim, Y.-H., Kim, K.-H., Jo, S.-H., Jeon, E.-C., Sohn, J. R., and Parker, D. B. (2012). Comparison of storage stability of odorous VOCs in polyester aluminum and polyvinyl fluoride Tedlar® bags. *Analytica Chimica Acta*, 712, 162-167.

Knoks, A., Mezulis, A., Richter, C., Varnagiris, S., Urbonavicius, M., Milcius, D., Meirbekova, R., Gunnarsson, G., Jurjevs, D., Sika, R., and Kleperis, J. (2025). Investigation of Aluminium White Dross for Hydrogen Generation Hydrolysis in Low-Concentration Alkali. *Applied Sciences*, 15(5), 2640.

Konovalov, V., Fedorov, A., and Goncharov, A. (2019). Use of Slags in the Production of Portland Cement Clinker. İçinde Glagolev S. (Editor), *14th International Congress for Applied Mineralogy ICAM2019*. Cham: Springer International Publishing, 327-330.

Li, P., Zhang, M., Teng, L., and Seetharaman, S. (2013). Recycling of Aluminum Salt Cake: Utilization of Evolved Ammonia. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 44(1), 16-19.

Li, X., Huang, Q., Liu, Y., Zhao, B., and Li, J. (2023). Review of the hydrogen permeation test of the polymer liner material of type IV on-board hydrogen storage cylinders. *Materials*, 16(15), 5366.

Li, X., Liu, Y., and Zhang, T. A. (2023). A comprehensive review of aluminium electrolysis and the waste generated by it. *Waste Management and Research*, 41(10), 1498-1511.

Liu, J., Zhang, S., Shen, H., Lou, B., and Zhang, B. (2024). Recycling of secondary aluminum dross to make alumina by hydrometallurgy: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 32, 4234-4245.

Leuenberger, M. and Siegenthaler, U. (1992). Ice-age atmospheric concentration of nitrous oxide from an Antarctic ice core. *Nature*, 360, 449-451.

Lv, H., Zhao, H., Zuo, Z., Li, R., and Liu, F. (2020). A thermodynamic and kinetic study of catalyzed hydrolysis of aluminum nitride in secondary aluminum dross. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 9735-9745.

Martseva, S. V., Kulinich, I. L., and Panasyugin, A. S. (2023). Assessment of environmental damage caused by the storage of aluminum recycling slags by enterprises with capacity up to 200 thousand aluminum alloys per year. *Foundry Productıon and Metallurgy*, 1(4), 128-131.

McNair, H. M., Miller, J. M. and Snow, N. H. (2019). *Basic Gas Chromatography*. (3nd Edition). France: Wiley, 113-137.

Mehmood, S., Wang, X., Ahmed, W., Imtiaz, M., Ditta, A., Rizwan, M., Irshad, S., Bashir, S., Saeed, Q., Mustafa, A., and Li, W. (2021). Removal Mechanisms of Slag against Potentially Toxic Elements in Soil and Plants for Sustainable Agriculture Development: A Critical Review. *Sustainability*, 13(9), 4735.

Menad, N., Kanari, N., Guignot, S., Diot, F., Filippov, L., Thomas, F., and Yvon, J. (2016). Material and Energy Beneficiation of the Automobile Shredder Residues. İçinde Kvithyld, A., Meskers, C., Kirchain, R., Krumdick, G., Mishra, B., Reuter, M., Wang, C., Schlesinger, M., Gaustad, G., Lados, D., and Spangenberger, J. (Editors), *REWAS 2013: Enabling Materials Resource Sustainability*. Cham: Springer International Publishing, 89-99.

Meshram, A. and Singh, K. K. (2018). Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: A review. Resources, *Conservation and Recycling*, 130, 95-108.

Mombelli, D., Dall'Osto, G., Scolari, S., Mapelli, C., Moreschi, R., Marras, R., and Morandi, R. (2025). The Use of Secondary Metallurgy Slag as Soil Corrective in Agriculture: Approval of Their Application in Italy. *Steel Research International*, 96(1), 2400310.

Mozurkewich, M. and Benson, S. W. (1984). Negative activation energies and curved Arrhenius plots. 1. Theory of reactions over potential wells, *The Journal of Physical Chemistry*, 88, 6429-6435.

Nataliia, V. and Maksym, B. (2022). Alloyıng elements effects on electrıcal conductıvıty and mechanıcal propertıes of newly fabrıcated al based alloys produced by conventıonal castıng process. *Vibrations in Engineering and Technology*, 3(106), 49-53.

Olivieri, G., Romani, A., and Neri, P. (2006). Environmental and economic analysis of aluminium recycling through life cycle assessment. *International Journal of Sustainable Development and World Ecology*, 13(4), 269-276.

Osazee, I. T. and Gupta, B. Sen. (2021). Environmental Consequences of Poor Landfill Management. *European Journal of Environment and Earth Sciences*, 2(2), 8-14.

Padamata, S. K., Yasinskiy, A., and Polyakov, P. (2021). A Review of Secondary Aluminum Production and Its Byproducts. *The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 73(9), 2603-2614.

Padilla, I., Romero, M., López-Andrés, S., and López-Delgado, A. (2022). Sustainable Management of Salt Slag. *Sustainability*, 14(9), 5354.

Papirov, I. I., Kravchenko, A. I., Shiyan, A. V, and Mazin, A. I. (2014). Removal of low-volatile impurities from magnesium by sublimation. *Inorganic Materials*, 50(5), 452-454.

Paubel, X., Rheker, F., Juma, S., Jepson, S., Wieck, D., and Ollerton, B. (2019). Oxy-Fuel Technologies for Improved Efficiency in Aluminum Scrap Melting. İçinde Chesonis C. (Editor), *Light Metals 2019*. New York: Springer International Publishing, 1165-1172.

Polmear, I., StJohn, D., Nie, J.-F., and Qian, M. (2017). Casting of Light Alloys. İçinde Polmear, I., StJohn, D., Nie, J.-F., and Qian, M. (Editors), *Light Alloys.* (5th Edition). Oxford: Butterworth-Heinemann, 109-156.

Qingsheng, L., Chunming, Z., Hui, F., and Jilai, X. (2011). High Purity Alumina Powders Extracted from Aluminum Dross by the Calcining-Leaching Process. *Light Metals 2011*, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 363–367.

Ramaswamy, P., Tilleti, P., Pinto, R., Ranjith, S., and Benjamin, J. (2019). Plasma Sprayed Refractory Coatings from Aluminium Dross. *Materials Today: Proceedings*, 22, 1285-1288.

Rhoderick, G. C. and Lin, J. (2013). Stability assessment of gas mixtures containing monoterpenes in varying cylinder materials and treatments. *Analytical Chemistry*, 85(9), 4675–4685.

Romero, M., Martín, M. I., Barbieri, L., Andreola, F., Lancellotti, I., and López-Delgado, A. (2021). Valorization of Al slag in the production of green ceramic tiles: Effect of experimental conditions on microstructure and crystalline phase composition. *Journal of the American Ceramic Society*, 104(2), 776-784.

Ruys, A. (2019). Refining of alumina: The Bayer process. İçinde Ruys A. (Editor), *Alumina Ceramics.* Cambridge: Woodhead Publishing, 49-70.

Saiful Islam, A. B. M., Arifuzzaman, M., Gul, M. A., Gazder, U., Tito, M. H., and Uddin, M. A. (2023). Slag: A Sustainable Alternative for Portland Cement Concrete. *IET Conference Proceedings*, 2023(44), 190-193.

Samat, N., Sabaruddin, F. A., Meor Yusoff, M. S., and Dayang Habibah, A. I. H. (2017). Evaluation of Waste from Aluminum Industry as Filler in Polypropylene Composites. *The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society,* 69(10), 1891–1896.

Saravanakumar, R., Ramachandran, K., Laly, L. G., Ananthapadmanabhan, P. V., and Yugeswaran, S. (2018). Plasma assisted synthesis of γ-alumina from waste aluminium dross. *Waste Management*, 77, 565-575.

Satish Reddy M. and Neeraja D. (2022). A micro analytical approach for evaluating the hazardous aluminum dross characterization for treating industrial waste. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 120, 1359–1373.

Schlesinger, M. E. (2018). Recycling of Aluminum. Içinde *Aluminum Science and Technology*. Ohio: ASM International, 96-107.

Sherwin, R. S. (1950). Extractive metallurgy of aluminum. *The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society,*, 2(4), 661-667.

Shkolnikov, E.I., Zhuk, A.Z., and Vlaskin, M.S. (2011). Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 4611-4623.

Shoppert, A., Valeev, D., Alekseev, K., and Loginova, I. (2023). Enhanced Precipitation of Gibbsite from Sodium Aluminate Solution by Adding Agglomerated Active $Al(OH)_3$ Seed. *Metals*, 13(2), 382.

Shuttleworth, T. G. and Jiang, X. (2011). *Process for improving the quality of separated materials in the scrap metal industry*. Pekin: China National Intellectual Property Administration, 1-5.

Simcoe, C. R. (2014). Aluminum: The Light Metal, Part I. *Advanced Materials and Processes*, 172(9), 40-41.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., and Crouch, S. R. (2014). *Fundamentals of analytical chemistry* (9th Edition). Boston: Cengage Learning, 34-45.

Solem, C. K. W., Deledda, S., Tranell, G., and Aune, R. E. (2023). Sampling Procedure, Characterization, and Quantitative Analyses of Industrial Aluminum White Dross. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 9(1), 95-106.

Soler, L., Macanás, J., Muñoz, M., and Casado, J. (2007). Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 169(1), 144-149.

Soustelle, M. (2011). *An Introduction to Chemical Kinetics*, (1st Edition). France: Wiley-Iste, 1-41.

Sparkman, O. D., Penton, Z. E., and Kitson, F. G. (2011). *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*. (2nd Edition). Oxford: Elsevier, 89-148.

Sufian, A. S., Samat, N., Sulaiman, M. Y. M., and Paulus, W. (2020). Alumina Recovery from Industrial Waste: Study on the Thermal, Tensile and Wear Properties of Polypropylene/Alumina Nanocomposites. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, 7(1), 163-172.

Sukiman, N. L., Zhou, X., Birbilis, N., Hughes, A. E., Mol, J. M. C., Garcia, S. J., Zhou, X., and Thompson, G. E. (2012). Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments. İçinde Ahmad Z. (Editor), *Aluminium Alloys*. Londra: IntechOpen, 451-470.

Szyłak-Szydłowski, M. (2015). Odour Samples Degradation During Detention in Tedlar® Bags. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226(7), 227.

Szyłak-Szydłowski, M. and Kos, W. (2024). Comparison of storage stability of hydrogen sulfide in Tedlar bags in different sampling temperatures. *Sensors*, 24(13), 4200.

Tabereaux, A. T. and Peterson, R. D. (2014). Aluminum Production. İçinde Seetharaman S. (Editor), *Treatise on Process Metallurgy*. (1st Edition). Oxford: Elsevier, 839-917.

Tabereaux, A. T. and Peterson, R. D. (2024). Aluminum Production. İçinde Seetharaman, S., Guthrie, R., McLean, A., Seetharaman, S., and Sohn, H.Y. (Editors), *Treatise on Process Metallurgy*. (2nd Edition). Oxford: Elsevier, 625-676.

Taha, M. A., Zawrah, M. F., and Abomostafa, H. M. (2022). Fabrication of Al/Al_2O_3/ SiC/graphene hybrid nanocomposites from Al-dross by powder metallurgy: Sinterability, mechanical and electrical properties. *Ceramics International*, 48(14), 20923-20932.

Teodorescu, R., Bădiliţă, V., Roman, M., Purcaru, V., Capotă, P., Tociu, C., Gheorghe, M., and Crisan, A. (2014). Optimization of process for total recovery of aluminum from smelting slag 2. removal of aluminum sulfate. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13(1), 7-14.

Totten, G.E. and MacKenzie, D.S. (Editors.). (2003). *Handbook of Aluminum: Volume 2: Alloy Production and Materials Manufacturing*. (1st Edition). Cleveland: CRC Press, 425-468.

Touzani, R. and Rappaz, J. (2014). The Electrolytic Process for Aluminium Production. İçinde *Mathematical Models for Eddy Currents and Magnetostatics: With Selected Applications.* Dordrecht: Springer Netherlands, 271-290.

Tribushevskiy, L. V., Nemenenok, B. M., Rumiantseva, G. A., and Arabey, A. V. (2021). Using of aluminium slags and products of their pro-cessing in metallurgical production. *Foundry Productıon and Metallurgy*, 1(4), 42-49.

Türk, M., Altıner, M., Top, S., Karaca, S., and Bouchekrit, C. (2020). Production of Alpha-Alumina from Black Aluminum Dross Using NaOH Leaching Followed by Calcination. *The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 72(10), 3358-3366.

Vallance, C. (2017). *An Introduction to Chemical Kinetics*. San Rafael: IOP Publishing, 1-8.

Van Santen, R. A., Neurock, M., and Shetty, S. G. (2010). Reactivity Theory of Transition-Metal Surfaces: A Brønsted−Evans−Polanyi Linear Activation Energy−Free-Energy Analysis. *American Chemical Society*, 110, 2005-2048.

Vargel, C. (2020). The advantages of aluminium. İçinde Vargel C. (Editor), *Corrosion of Aluminium.* (2nd Edition). Oxford: Elsevier, 9-16.

Verma, S. K., Dwivedi, V. K., and Dwivedi, S. P. (2020). Utilization of aluminium dross for the development of valuable product - A review. *Materials Today: Proceedings*, 43(1), 547-550.

Wallace, G. (2011). Production of secondary aluminium. İçinde Lumley R. (Editor), *Fundamentals of Aluminium Metallurgy.* Cambridge: Woodhead Publishing, 70-82.

Wang, C., Li, S., Guo, Y., He, Y. Y., Liu, J., and Liu, H. (2023). Comprehensive treatments of aluminum dross in China: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 345(7), 118575.

Wang, G. C. (2016). Slag use in cement manufacture and cementitious applications. Içinde Wang G. C. (Editor), *The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction*. Cambridge: Woodhead Publishing, 305-337.

Wang, H. Z., Leung, D.Y.C., Leung, M.K.H., and Ni, M. (2009). A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(4), 845-853.

Wang, Z., Gao, J., Lan, X., and Guo, Z. (2023). Sustainable recovery of metallic Al and reuse of molten salt in Al dross: Salt flux erosion and super-gravity separation. *Journal of Cleaner Production*, 431(10), 139809.

Wijmans, J.G. and Baker R.W. (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 107(1-2), 1-21.

Wong, D. S. and Lavoie, P. (2019). Aluminum: Recycling and Environmental Footprint. *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, 71(9), 2926-2927.

Yan, X. Y. (2008). Chemical and electrochemical processing of aluminum dross using molten salts. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 39(2), 348-363.

Yetiş, Ü., Küçük, E., and Danacı, D. (2016). *Sektörel atık kılavuzları*. Ankara: Bakanlık Yayınları, 1-150.

Yoshimura, H. N., Abreu, A. P., Molisani, A. L., de Camargo, A. C., Portela, J. C. S., and Narita, N. E. (2008). Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories. *Ceramics International*, 34(3), 581-591.

Yurtbasi, Z., Kuyumcu, M., Kurt, G., and Kasgoz, A. (2022). Evaluation of morphological, rheological, mechanical, and dielectric properties of aluminum dross filled polyoxymethylene (POM) composites. *Polymer Composites*, 43(10), 7143-7154.

Zedginidze, E. N., Ter-Grigoryan, M. S., Nizharadze, N. S., Tedeishvili, L. K., Dzhakobiya, I. V, and Tsirgvava, Yu. I. (1996). Slag of the production of aluminum alloys from secondary resources as a raw material for the refractory industry. *Refractories and Industrial Ceramics*, 37(1), 59-61.



Gazili olmak ayrıcalıktır