

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOKSİT İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN CIVA
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

DİLEK KUVVET ÖZTÜRE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOKSİT İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN CIVA
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

DİLEK KUVVET ÖZTÜRE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. M. SALİM ÖNCEL

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

INVESTIGATION OF MERCURY
ADSORPTION WITH BOXIDE FROM
WATER SOLUTIONS

DİLEK KUVVET ÖZTÜRE
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. M. SALİM ÖNCEL

GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/07/2019 tarih ve 2019/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Dilek Kuvvet Öztüre'nin tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

:Prof. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL



ÜYE

:Prof. Dr. Mehmet KOBYA



ÜYE

:Doç Dr. Erhan GENGEÇ



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada çevre ve insan sağlığı için önemli olumsuz etkileri olan cıvanın giderilmesi açısından en uygun adsorbantın tespit edilmesi ve adsorpsiyona etki eden parametrelerin incelenmesi amaçlanmıştır. Adsorbant seçiminde Mn Minerali, Kırmızı Çamur, Kütahya Gümüşköy Kili, Erzincan İliç Kili, Limonit, Halloysit, Diatome, Zeolit, Kaonit ve Eskişehir Boksit ile denemeler yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre en uygun adsorbantın Eskişehir boksit olduğu belirlenmiştir. Eskişehir boksit farklı sıcaklıklarda (105, 200, 400, 600, 800 °C) fizikokimyasal olarak şartlandırılmıştır. Ardından, pH değeri 2-8 olan cıva çözeltilerinin farklı sıcaklıklarda şartlandırılan boksit ile adsorpsiyonuna etki eden parametrelerin değişimi zamana bağlı olarak incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre en yüksek verimin 400 °C şartlanmış olan boksit ile elde edildiği görülmüştür. Adsorbant izoterm modelinin belirlenmesi amacıyla, bu aşamaya kadar belirlenen optimum deney şartları kullanılarak adsorbsiyon analizleri yapılmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modeline göre yapılan hesaplamalar sonucunda adsorpsiyon mekanizmasının Freundlich izotermine göre gerçekleştiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Eskişehir Boksit, Cıva, Adsorbant, Adsorpsiyon, Freundlich İzotermi, Langmuir İzotermi.

SUMMARY

In this study, it is aimed to determine the most suitable adsorbent for the removal of mercury which has significant negative effects on environment and human health and to investigate the parameters affecting adsorption. Experiments were made using Mn Mineral, Red Mud, Kütahya Gümüşköy Clay, Erzincan İliç Clay, Limonite, Halloysite, Diatome, Zeolite, Kaonite and Eskişehir Bauxite. According to the results, the most suitable adsorbent was found to be Eskişehir bauxite. Eskişehir bauxite was physicochemical conditioned at different temperatures (105, 200, 400, 600, 800 °C). Subsequently, the change of parameters affecting the adsorption of mercury solutions having pH 2-8 with bauxite conditioned at different temperatures were investigated with respect to time. According to the experimental results, the highest yield was obtained with 400 °C conditioned bauxite. In order to determine the adsorbent isotherm model, adsorption analyzes were performed using the optimum experimental conditions determined up to this stage. As a result of the calculations made with Langmuir and Freundlich isotherms, it was determined that adsorption mechanism was realized according to Freundlich isotherm.

Key Words: Eskişehir bauxite, Mercury, Adsorbent, Adsorption, Freundlich isotherm, Langmuir isotherm.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın oluşumunda sonsuz sabır gösterip, bilgi ve yardımlarını hiç esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. M. Salim ÖNCEL' e,

Tez çalışması süresince yanımda olup tüm aşamalarında birlikte çalıştığım değerli arkadaşlarım Züleyha YAZICI ve Mehmet ÖZER' e,

Her zaman yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen canım aileme ve değerli eşim Burak ÖZTÜRE' ye

Tez çalışmam süresince göstermiş olduğu desteklerinden dolayı Prof. Dr. Mehmet KOBYA ve Dr. Öğretim Üyesi Meltem ÇELEN' e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
1.1.Cıvanın Çevresel Etkisi	2
1.2.Tezin Amacı, Katkısı, İçeriği	2
2.LİTERATÜR	3
2.1.Boksit	3
2.1.1.Boksitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.1.2.Boksitlerin Sınıflandırılması	5
2.1.3.Başlıca Boksit Çeşitleri ve Özellikleri	7
2.1.4.Boksitte Bulunan Başlıca Safsızlıklar ve Etkileri	8
2.1.5.Boksitlerin Kullanım Alanları	10
2.1.6.Dünyada Boksit Kaynakları ve Boksit Üretimi	11
2.1.7.Türkiye Boksit Yatakları Ve Kaynakları	12
2.1.8.Seydişehir Mortaş Boksit Yatakları	13
2.2.Cıva	14
2.2.1.Cıvanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	14
2.2.2.Cıva Bileşikleri ve Özellikleri	15
2.2.3.Cıva Kirlilik Kaynakları	17
2.2.4.Cıvanın İnsan Sağlığına Etkisi	18
3.ADSORPSİYON	20
3.1.Adsorpsiyon Türleri	20
3.1.1.Fiziksel Adsorpsiyon	21

3.1.2.Kimyasal Adsorpsiyon	21
3.1.3.İyonik Adsorpsiyon	22
3.1.4.Biyolojik Adsorpsiyon	23
3.2.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	23
3.3.Adsorpsiyonun Kullanıldığı Alanlar	24
3.4.Adsorpsiyon İzotermi	25
3.4.1.Langmuir izotermi	25
3.4.2.Freundlich izotermi	27
3.4.3.Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi	28
4.MATERYAL VE METOD	31
4.1.Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	31
4.1.1.HgCl ₂ Çözeltisinin Hazırlanması	31
4.1.2.Standart HgCl ₂ Çözeltilerinin Hazırlanması	31
4.2.Deneyler Sırasında Kullanılan Cihazlar	32
4.2.1.ICP OES Cihazı	32
4.2.2.Çalkalama Cihazı	32
4.2.3.Hassas Tartı	33
4.2.4.Sıcaklık Ayarlı Çalkalama Cihazı	34
4.3.Adsorbantın Belirlenmesi	34
4.4.Adsorbantın Şartlandırılması	37
4.5.Adsorpsiyon Analizleri	39
4.5.1.Adsorbant Miktarının Belirlenmesi	39
4.5.2.Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi	41
4.5.3.Adsorpsiyon pH Değerinin Belirlenmesi	41
4.5.4.Adsorpsiyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi	42
5.ADSORPSİYON İZOTERMİNİN BELİRLENMESİ	44
5.1.Deney Çalışmaları	44
5.2.Adsorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi	45
6.SONUÇLAR	47
7.DEĞERLENDİRMELER	53
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°C	: Santigrat Derece
µg	: Mikrogram
Atm	: Atmosfer Basınç
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
dk.	: Dakika
G	: Gram
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
Hg	: Cıva
HgCl ₂	: Cıva (II) Klorür
ICP OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
kg	: Kilogram
Mg	: Miligram
mL	: Mililitre
Ng	: Nano Gram
ppm	: Milyonda Bir Birim(per part million)
Qt	: Adsorpsiyon kapasitesi
sn	: Saniye
TLV/TWA	: Eşik sınır değer zaman ağırlıklı ortalama
XRD	: X ışını Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Türkiye’ de İşletilmekte Olan Boksit Yatakları Haritası.	13
3.1: Langmuir İzoterminin Grafiksel Olarak Gösterilişi.	26
3.2: Freundlich İzoterminin Grafiksel Olarak Gösterilişi.	28
3.3: B.E.T İzoterminin Grafiksel Olarak Gösterilişi.	29
4.1: ICP OES Cihazı.	32
4.2: Çalkalama Cihazı.	33
4.3: Hassas Tartı.	33
4.4: Sıcaklık Ayarlı Çalkalama Cihazı.	34
4.5: Adsorbant Belirlenmesinde Kullanılan Adsorbantlar.	35
4.6: Adsorbant Verimleri.	37
4.7: Şartlanmış Boksit Örnekleri.	38
4.8: 400 °C de Şartlanmış Boksit numunesinin XRD Diyagramı.	38
4.9: Farklı Miktarda Alınan Şartlandırılmış Boksitlerin Sabit Süreye Göre Verimleri.	40
4.10: Sabit Süre ve Miktarda Şartlandırılmış Boksitlerin Verimi.	40
4.11: Sabit Miktar ve Farklı Sürelerde Şartlandırılmış Boksitlerin Verimi.	41
4.12: Farklı pH Değerlerine Göre Adsorpsiyon Verimi.	42
4.13: Sabit Konsantrasyonda pH Verimi.	43
5.1: Optimum Sıcaklığa Göre Verimler.	45
5.2: Freundlich İzoterminine Göre Adsorpsiyon Analizi.	46
5.3: Langmuir İzoterminine Göre Adsorpsiyon Analizi.	46
6.1: Hg E(V)-pH Diyagramı.	50

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Boksit İçerisindeki Mineraller.	3
2.2: Karakteristik Boksit Kimyasal Bileşkesi.	4
2.3: Modül Oranına Göre Boksit Sınıfları.	6
2.4: BEV Değerlerine Göre Boksit Bölümlendirilmesi.	6
2.5: Tenör Değerlerine Göre Boksitlerden Yararlanma Sahası.	11
2.6: Ülkelere Ait Boksit Kaynağı Hisseleri.	11
3.1: Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Kıyaslanması.	22
4.1: Adsorbantlar ve Kullanılan Miktarları.	35
4.2: Adsorplanan Cıva Konsantrasyonu (mg/L).	36
4.3: Boksit Miktarları.	37
5.1: Optimum Sıcaklık Değerlerine Göre İzoterm Verileri.	45
6.1: Adsorbant Verimleri ve qt Değerleri.	47
6.2: Farklı Miktarlarda Şartlandırılmış Boksitlerin Verimleri ve qt Değerleri.	48
6.3: Sabit Miktar ve Sabit Sürede Şartlandırılmış Boksitlerin Verim ve qt Değerleri.	48
6.4: Farklı Sürelerde Farklı Sıcaklıkta Şartlanmış Boksitin Verim ve qt Değerleri.	49
6.5: Farklı pH Değerleri ve Farklı Sürelerde Boksit Verim ve qt Değerleri.	50
6.6: Sabit Konsantrasyonda pH Verim ve qt Değerleri.	51
6.7: Optimum Sıcaklığa Göre Verimler.	52

1. GİRİŞ

Ağır metal cevherleri doğada işlenmeye başlandığından beri insan sağlığına ve çevreye olan zararları yayılmaya başlamıştır. Yüzyıllardır insanlar ağır metallerin tesirlerini bilmeden birçok alanda kullanmışlardır. Sanayi faaliyetlerinin artması sonucu, içerisinde ağır metal bulunan kömürler yakılmaya başlanmış ve sanayinin bulunduğu bölgelerde ağır metal kirliliği önemli derecede artmıştır. Ağır metal kirliliği yüzünden ilk görülen zehirlenme vakaları Japonya’da yaşanmıştır. Bu nedenle ağır metallerin çevresel problemlere ve insan sağlığına tesiri araştırılmaya başlanmıştır.

Ağır metal kalıntılarının ırmak, nehir ve yeraltı su kaynaklarına ulaşması, endüstriyel atıklar ve asit yağmurları sonucunda toprak ve toprak bilişimindeki ağır metallerin çözünmesi sonucunda olur. Ağır metaller sulara taşındığında seyrelir ve bir miktar sülfür, karbonat, sülfat halinde katı bileşik oluşturacak şekilde su dibine çökerler ve böylece su tabanında birikmeye başlar. Bu birikime karşı etkin çevresel önlem alınmaması ve bu su havzalarının çevresindeki kontrolsüz sanayileşmenin artması halinde ağır metal konsantrasyonunda sürekli artış olur.

Ağır metallerin çevreye yayınımları incelendiğinde doğal çevrimden daha fazla insanın sebep olduğu etkiler görülür. Ağır metallerin çevreye yayınımlarında önemli diğer etken endüstriyel faaliyetlerdir. Endüstriyel çalışmalar sonucu havaya atılan ağır metaller, doğal çevrim sonucu karaya ve bitkilere ulaşarak, son adres olarak besin zincirini takip ederek önce hayvanlara ve daha sonra da insanlara ulaşmış olurlar. Ayrıca havaya salınan ağır metaller insanlar tarafından aerosol ya da toz halinde de solunmuş olurlar. Endüstriyel atık suların içme suları ile karışması sonucu da ağır metaller, insan ve hayvanlara ulaşmış olur.

Ağır metaller, organizma içindeki biyolojik süreçlere iştirak etme aşamalarına göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak ikiye ayrılır. Yaşamsal ağır metallerin organizma bünyesinde belirli derişimde olması gerekir ve bu metallerin organizma içerisinde biyolojik tepkimelere katılabilmesi için besinler ile muntazaman alınması gerekir. Örneğin bakır metali insan ve hayvanlarda alyuvarlar için gereklidir. Yaşamsal olmayan gruptaki ağır metaller ise çok eser konsantrasyonda bile psikolojik yapıya tesir ederek sağlık sorunları oluşturur. Bu yaşamsal olmayan ağır metallere en iyi örnek cıvadır. Bu nedenle organizmada ağır metal konsantrasyonu sınır değerlerini aştıklarında toksik tesir ederler. Ağır metallerin, içme sularında ve yiyeceklerde

maksimum konsantrasyon sınır değerleri belirlenmiş ve bu değerlere uygun şekilde sũrekli kontrol edilmesi zorunlu hale gelmiştir [1].

1.1. Cıvanın evresel Etkisi

Çevresel ve insan sağlığı boyutunda önemli olumsuz tesiri olan cıva ve bileşikleri birçok sektörde kullanılmaktadır. Suya, toprağa ve havaya bırakılan cıva ve bileşikleri doğada bozulmadan bulunabilmektedir. Artan nũfusla birlikte içme suyu ihtiyaının karşılanmasına olan istekler, yer altı ve yer ũstũ su kaynakları ũzerinde ciddi talep getirmektedir. Bu sebeple içme ve yeraltı sularında cıva kirlenmesi önemli bir problem olarak insan sağlığı ve çevreyi tehdit etmektedir. Bu nedenle sulu çözeltelerde cıva giderimi için deneysel yöntemlerin önemi artmıştır [2].

1.2. Tezin Amacı, Katkısı, İçeriği

Cıvanın atık sularda ve içme sularında canlılar ũzerinde kansere, doğum kusurlarına yol aması nedeniyle bu ortamlardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılmakta olan yöntemler olarak; Biyolojik Sũreler, Kimyasal ktũrme, Adsorpsiyon, İyon Değiştirme, Membran Filtrasyonu gibi yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler içerisinde sulu çözeltiden cıva giderimi için adsorpsiyon yöntemi diğer bahsedilen yöntemlere göre daha ekonomik ve etkin bir yol olarak grũlmektedir [2].

Bu alışmada Eskişehir boksit minerali kullanılarak sulu zeltelerden cıva giderilmesi araştırılmıştır. Boksitin sulu çözeltide bulunan cıvayı adsorpsiyon sũreleri ve miktarı değiştirilerek giderimi deneysel olarak incelenmiştir. Ayrıca farklı pH, konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinin adsorpsiyon verimine etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Elde edilen veriler ile adsorbsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR

2.1. Boksit

Fransa'nın Baux kasabasında ilk kez keşfedilen Boksit, adını bu kasabadaki maden yataklarından almıştır. Boksitin sertliği 1 ile 3 arasında iken, boksitin yoğunluğu ise 2.5 ile 3.5 g/cm³ arasında farklılık gösteren alüminyum oksit ve hidroksitlerin oluşturduğu karışım halindedir. Doğada en çok bulunan metal olan alüminyum daha çok boksit cevherinden elde edildiği için, dünya ticareti içerisinde önemli bir yeri bulunmaktadır [3].

Boksitin rengi, içerisinde bulunan demir miktarına göre kahverengi, sarı ve kırmızı olabileceği gibi kirli beyaz renginden griye doğru değişen renkte de olabilmektedir [4].

2.1.1. Boksitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Boksit bileşiminde 43 element bulunmaktadır. Bunlar içerisinde 9 adet elementin (O, H, C, Al, Si, Ti, Ca, Mg, Fe) tenörleri % 1' in üzerinde değer alırken, 5 adet elementin (P, V, Cr, Na, K) tenörleri % 1' de, geri kalan diğer elementler ise % 0.1' in altında değer gösterdiği belirlenmiştir [5].

Boksit, kristal yapısı ve kimyasal bileşimi olarak homojen bir yapıda olmayıp, minerallerin heterojen bir karışımı şeklinde bulunmaktadır. Alüminyum oksitli ve hidroksitli mineraller alüminyum üretiminde kullanılır. Boksit içerisinde bulunan mineraller Tablo 2. 1' de verilmiştir [6].

Tablo 2.1: Boksit İçerisindeki Mineraller.

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	Yoğunluk	Sertlik
Böhmit	AlOOH veya Al ₂ O ₃ .H ₂ O	3.01	3.5-4
Gibsit/Hidrarjilit	Al(OH) ₃ veya Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	2.4	2.5-3
Korund	Al ₂ O ₃	4	9
Diaspor	HAIO ₂ veya Al ₂ O ₃ .H ₂ O	3.3-3.5	6-7

Alüminyum metali üretiminde kullanılan en önemli cevherler gibsitik ve böhmitik boksit cevherleridir. Diyaspor ve böhmit cevherleri incelendiğinde her iki cevherin aynı kimyasal formüle sahip olmalarına rağmen her ikisinin şebeke yapısının farklı olması nedeniyle, diyaspor cevheri böhmit cevheri kadar alüminyum üretimine elverişli olmadığı anlaşılmaktadır. Korund cevheri ise aşındırıcı madde olarak değerlendirilmektedir [6].

Boksit içeren bileşikler içerisinde bazı safsızlıklar bulunmaktadır. İçerdiği safsızlıklar olarak silis, kil mineralleri ve demir oksitli mineraller gibi maddelerden eser miktarda ihtiva eden karışımlar halinde bulunurlar. Boksit açık renkte toprağa benzer görünüştedir, bunun yanında demir muhtevası nedeniyle boksitin rengi kırmızıya dönük kahverengi görünümünde de olmaktadır. Boksit içerisinde bulunan demir mineralleri demir oksitler (hematit, Fe_2O_3) veya demir hidroksitler (limonit götit, hidrogötit)' dir. Ayrıca en fazla demir içeriği Gibsitik (Hidrarjilitli) boksit türlerinde yer alır [6]. Boksit Kimyasal Bileşkesi Tablo 2. 2' de gösterilmiştir [7].

Tablo 2.2: Karakteristik Boksit Kimyasal Bileşkesi.

Bileşen	%(Ağırlıkça)
Al_2O_3	30-60
Fe_2O_3	1-30
SiO_2	<0.5-10
CaO	0.1-2.0
Hg (ppb)	50-1000
Cr_2O_3	0.003-0.30
TiO_2	<0.5-10
V_2O_5	0.01-0.10
ZnO	0.002-0.10
Ga_2O_3	0.004-0.013
P_2O_5	0.02-1.0
F	0.01-0.10
S	0.02-0.10
Organik Karbon	0.02-0.40

2.1.2. Boksitlerin Sınıflandırılması

Boksitler aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

- Mineralojik Bileşenlerine Bakarak Boksitler

- i) Gibsitik Tipi Boksitler (Trihidratik): Püskürük kayalarda bulunan feldispat ve korund bileşeninin düşük sıcaklıklarda dekompozisyonu sonucu meydana gelir.
- ii) Böhmik Boksitler (Monohidratik): Gibsitin dehidratasyonu esnasında bir ara ürün olarak meydana gelir.
- iii) Diasporitik Boksitler (Monohidratik): Yüksek sıcaklıklarda oluştukları düşünülmektedir [8].

- Oluşum Tarzlarına Göre Boksitler

- i) Silikat Boksitler: Alüminyumca varyetli silikat kayalarının aşınması ve yıkanması sonucu meydana gelirler. Bunun meydana gelebildiği yerler yağışlı ve ılık, tropikal iklimler, geçirgenliği ve tektonik stabilitesi olan kayaların bulunduğu yerlerdir. Yüzey akıntısıyla yıkanan diğer elemanlar alüminyumca zenginleşmiş olurlar.
- ii) Karstik Boksitler: Kireçtaşı ve dolomitlerin karstik boşluklarında meydana gelirler. Alüminyumcu başka ortamda çözen asidik yapıdaki yüzey suları, kireçtaşları içerisinde nütürleşerek alüminyumca zenginleşmesine sebep olurlar [8].

- Endüstriyel Olarak Sınıflandırmalar

Bu sınıflandırma, kullanım amaçlarına göre iki şekildedir.

i) Al_2O_3/SiO_2 oranı ve Fe_2O_3 tenörüne göre:

- $Al_2O_3/SiO_2 > 20$ Yüksek alüminalı cevher
- $Al_2O_3/SiO_2 = 10-20$ Alüminalı cevher
- $Al_2O_3/SiO_2 = 4-10$ Silisli cevher
- $Al_2O_3/SiO_2 < 4$ Yüksek silisli cevher
- % $Fe_2O_3 > 25$ Çok demirli cevher
- % $Fe_2O_3 = 10-25$ Demirli cevher
- % $Fe_2O_3 < 10$ Az demirli cevher

ii) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Modül) oranına göre sınıflandırma: Bu sınıflandırma Tablo 2. 3' de gösterilmiştir [8].

Tablo 2.3:Modül Oranına Göre Boksit Sınıfları.

Karakteristik Bileşenler (%)		Endüstriyel Boksit			Alüminyum Hammadde Boksit			Alüminyumlu Kil
Al_2O_3	En çok	-	-	-	-	-	-	26
	En az	46	46	40	40	35	26	-
SiO_2	En çok	1.6	6.5	10	15.4	30.7	30.6	30.6
Fe_2O_3	En çok	26	26	26	26	-	-	-
TiO_2	En çok	5	5	5	5	-	-	-
MODÜL($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)		10	7	4	2.6	1.14	0.85	-
CaO	En çok	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-
MgO	En çok	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-
P_2O_5	En çok	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-
SO_3	En çok	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-
C	En çok	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-
S	En çok	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-	-

- BEV Değerlerine göre bölümlendirme

Özellikle Macaristan da geliştirilen bir sınıflandırmadır. Bu sınıflandırma da Al_2O_3 ile SiO_2 yüzdelerinin farkı kullanılarak değerler belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre oluşan gruplandırma aşağıdaki Tablo 2. 4' de belirtilmiştir [8].

Tablo 2.4: BEV Değerlerine Göre Boksit Bölümlendirilmesi.

Tipik Bileşenler (%)		Endüstriyel Boksit Bölümü Bev 30 Bev 10-30		Alüminyum Hammadde Boksit (Bev 10)	Alüminyum İçerikli Kil
Al_2O_3	En çok	-		-	-
	En az	40		26	20-25
SiO_2	En çok	15		30.6	-
Fe_2O_3	En çok	26		-	-
TiO_2	En az	-		-	-
BEV ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)		30-10		10	-
CaO	En çok	0.8		0.8	-
MgO	En çok	0.5		0.5	-
P_2O_5	En çok	0,8		0.8	-
S	En çok	0.6		0.6	-
SO_3	En çok	1.5		1.5	-
C	En çok	0.1		0.1	-

2.1.3. Başlıca Boksit Çeşitleri ve Özellikleri

i)Gibbsit:

Diğer adı Hidrarjilit olarak da geçer. Yer kabuğunda doğal olarak bulunan alüminyum trihidrattan meydana gelmektedir. Diğer alüminyum hidrat türlerinden ayırmak için gama-alüminyum trihidrat olarak sınıflandırılır. Gibbsit saf halinde % 65.35 alümina içerir. Püskürük kayalarda bulunan feldispat ve korundumun düşük sıcaklıklarda hidrotermal olarak dekompozisyonu sonucu meydana geldiği düşünülmektedir.

- Kristal Yapısı: Daha çok bir merkezden ayrılan ışınlar şeklinde küreler oluşturur ya da düzgün yüzeyli lifler şeklindedir. Toprak görünümlü kitleler halinde ya da hegzagonal görünümlü ama tübüler karakteristikli monoklinik kristaller şeklinde de meydana gelebilmektedir. Minerallerinin kristalleri tam bir bazal kırılma yüzeyinde ve cam inci parlaklığındadır.
- Kimyasal Formülü: $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.
- Renk: Şeffaf veya yarı şeffaf şekilde griden kırmızımsı sarıya kadar değişkenlik gösterir.
- Sertlik: 2.5-3.5 mohs sertliği.
- Özgül ağırlık: 2.3-2.4 g/cm³
- Optik özellikleri: İki eksenli ve optik hareketliliği mevcuttur.
- Reaktif indisi: 1.565-1.595 şeklindedir.
- Çözünmesi: Böhmit ve diaspordan daha iyi şekilde sıcak sud kostik çözeltisinde çözünür ve soğutma ile tekrar kristal hale geçer [8].

ii)Böhmit:

En geniş olarak Akdeniz etrafında bulunan boksit çeşididir. Gibsitin dehidratasyonu esnasında bir ara ürün olarak meydana gelir. Boksitlerin böhmit içerip içermediği X-ışınları ile yapılan analizle ya da diferansiyel termal analizle belirlenir. Böhmit, termal analiz esnasında 450-600 °C arasında endotermik bir reaksiyon verip vermediği ile belirlenir.

- Kristal yapısı: Mikroskobik, dış bükey ortorombik kristallerdir.

- Kimyasal formülü: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya $\text{AlO}(\text{OH})$.
- Renk: Kahverengimsi kırmızıdan grimsi kahverengiye kadar değişkenlik gösterir.
- Sertlik: 3.5-6.5 mohs sertliği.
- Özgül ağırlık: 3.01-3.06 g/cm^3
- Reaktif indisi: 1.645-1.72 [8].

iii) Diaspor:

Paleozik çağlarda yüksek sıcaklık ve basınçta diaspor yatağının oluştuğu düşünülmektedir. Deneysel çalışmalar, diaspor bileşiminin 140 atm. Basınç altında ve 275°C'den daha yüksek sıcaklıkta meydana geldiği düşüncesini güçlendirmiştir. Diaspor, X-ışınları veya diferansiyel termal analizler ile bulunabilirler.

- Kristal yapısı: Prizmatik veya inci levha şeklinde ortorombik kristallerdir.
- Kimyasal formülü: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya $\text{AlO}(\text{OH})$.
- Renk: Beyazdan gri veya kahverengiye kadar değişkenlik gösterir.
- Sertlik: 6.5-7 mohs sertliği.
- Özgül ağırlık: 3.3-3.5 g/cm^3
- Reaktif indisi: 1.702-1.750 [8].

2.1.4. Boksitte Bulunan Başlıca Safsızlıklar ve Etkileri

Boksitler çeşitli minerallerle heterojen karışım halindedir. En çok rastlanan mineraller aşağıdaki gibidir.

i) Silisyum

Boksit içerisinde işletmeyi zora sokan ve hammadde eksilmesi yönünden en önemli safsızlık kaynağı silisli bileşiklerdir. Bu silisler aktiflikleri yönünden ikiye ayrılır.

- Serbest SiO_2 olarak çeşitli mineraller şeklinde; Bayer metodunda normal şartlar altında herhangi bir değişim geçirmeden kırmızı çamurla birlikte çıkar. Boksit taşınmasında ve işlenmesinde fazladan taşınır. Kuvars ve kalsedon mineralleri başlıca serbest SiO_2 mineralidir.

•Aktif SiO_2 olarak çeşitli mineraller şeklinde; Boksit içerisinde aktif SiO_2 alüminyum oksit ve diğer maddelerle birlikte hidratlar şeklinde daha çok bulunmaktadır. Böhmite cevheri otoklavlar içerisinde yüksek basınç ve sıcaklıkta işlem görürse içerisindeki SiO_2 aktif şekle geçecektir. Aktif hale geçen SiO_2 mineralleri, killi mineraller kaolinit, halyosit gibi maddelerdir. Aktif SiO_2 soda ve alümina ile birleşip sodyum & alüminyum silikat kompleksleri oluşturacak şekilde çöküp bu maddelerin kırmızı çamurla birlikte dışarıya atılmasına neden olur [8].

ii) Demir

Demir normal şartlarda kırmızı çamur miktarını etkileyeceği için yıkama işlemi sırasında kullanılan su miktarı ve iş gücünü çoğaltmaktan başka bir zorluk oluşturmaz. Bayer metodu ile % 25-30 Fe_2O_3 içeren boksitler kolaylıkla işlenir. Boksit içerisinde aşağıdaki gibi bulunabilir;

- Hidroksitler şeklinde; goethite (FeO.OH) ve limonit ($\text{FeO.OH.2H}_2\text{O}$).
- Oksitler şeklinde; hematit (Fe_2O_3).
- İki değerli demir bileşikleri şeklinde; siderit (FeCO_3).
- Kompleks mineraller şeklinde; ilmenit (FeO.TiO_2) ve nontronit ($\text{Fe}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2.5\text{H}_2\text{O}$).
- Ender olarak da sülfidler şeklinde bulunur.

İki değerli demir bileşikleri miktarı fazla olursa, kolloidal demir hidroksit oluşmasına neden olabilir ve bu kolloid normal yolla süzölemeyeceğinden sodyum alüminatın bozulması sonucu oluşan trihidrat alümina kristallerinin üstünü kaplayıp zehirlenmeye neden olacaktır ki sonuçta ancak mikrokristaller temin edilir.

Demir bileşikleri çökeltme ve durultma havuzları kullanılarak ortamdan ayrılır [8].

iii) Titanyum

Titanyum bileşikleri yüksek kostik derişimlerine kadar çözünemediği için demir bileşikleri ile birlikte kırmızı çamur içerisinde atılır.

Boksit içerisinde titanyumun bulunduğu haller şöyledir;

- Rutil (TiO_2)
- Anatas ve Brookit (TiO_2)
- İlmenit ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$)
- İlmeno-rutil ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$)
- Titano-magnetit ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{TiO}_2$)
- Sphene ve leucozene ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)
- Perovskit ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$) [8].

iv) Kalsiyum

Kalsiyum boksitlerde % 1-2 kadar dolomit ve apatit ($\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) şeklinde mevcuttur [8].

v) Kükürt

Boksitler kükürt içermeseler bile eser miktarda da olsa kükürt boksit içerisinde pirit veya markasit (FeS_2), ya da alünit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$) şeklinde olabilir. Kükürdün birazı alüminat çözeltisi içerisine kadar ilerleyebilir ve noselit ($5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$) şeklinde soda ve alümina yitimine neden olmaktadır. Kurutma esnasında da kükürt içeren yakıttan da geçebilir [8].

2.1.5. Boksitlerin Kullanım Alanları

Boksit, birkaç istisna dışında büyük çoğunlukta metalik halde alüminyum üretiminde değerlendirilir. Dünyada boksit imalatının % 90'ını alümina (Al_2O_3) ile alüminyum (Al) üretimine yöneliktir. Boksit cevheri içerisinde gipsit ve böhmistik başlıca alüminyum metali üretim kaynağıdır [6].

Hafif metal sınıfındaki alüminyum elementi, yumuşak ve hafif olması, benzer elementlere göre ucuz olması ve kolay işlenebilir özellikte olması, temin edilmesindeki kolaylık gibi özellikleri çok tercih edilir olmasını sağlamıştır. Boksitler, inşaat sektörü, kimya, gıda, ulaştırma, elektrik-elektronik, makine ve imalat sektörleri gibi alanlarda kullanılır. Bununla birlikte, yüksek tenörlü boksitlerden elde edilen alümina, refrakter malzeme üretiminde değerlendirilmektedir. Aşağıdaki Tablo 2.5' de kullanım alanlarına göre tenör değerleri açıklanmıştır [6].

Tablo 2.5: Tenör Değerlerine Göre Boksitlerden Yararlanma Sahası.

İçerik	Metalurjik	Kimyasal	Çimento	Refrakter	Aşındırıcı
Al ₂ O ₃	50-55	Mim 55	45-55	84.5	80-88
SiO ₂	0.15	5-18	Max 6	7.5	4-8
Fe ₂ O ₃	5-30	Max 2	20-30	2.5	2-5
TiO ₂	0-6	3	3	3	2-5

2.1.6. Dünyada Boksit Kaynakları ve Boksit Üretimi

Dünyadaki boksit kaynakları 23 ile 75 milyar ton arasında var olduğu kestirilmektedir. Dünya boksiti rezervinin % 50'sinden fazlası Gine ve Avustralya'da bulunmaktadır. Güney Amerika bölgesi de diğer boksit rezerv kaynağı yüksek olan bölgedir. Gine ortalama 8.6 milyar ton boksit kaynağına sahiptir, fakat Gine Devletinin kendi incelemelerine göre bu kaynağın 29 milyar tona kadar artabileceği düşünülmektedir. Bu değere göre Gine'deki boksit takriben 400 yıl işletilebilir. Avustralya da ise 7.8 milyar tonluk boksit kaynağı ile ikinci sırada olup bu rezervini yaklaşık 380 yıl işletilebilir. Güney Amerika'da ve özellikle Brezilya ve Jamaika' da toplam 5 milyar ton boksit kaynağı ile üçüncü sırada olup bu rezervini yaklaşık 110 yıl işletilebilir [6], [7].

Çin devleti ise 2.2 milyar ton ile bu ülkelerin ardından boksit rezerv kaynağı ile dördüncü sıradadır. Yalnız Çin'deki boksitin büyük kısmı diasporik yapıdadır [7].

Dünya genelinde boksit rezervi mevcut olan ülkeler ve bu ülkelere ait rezervler aşağıdaki Tablo 2. 6' da gösterilmektedir [7].

Tablo 2.6: Ülkelere Ait Boksit Kaynağı Hisseleri.

Ülke	Boksit Türü	Kaynak(100milyon ton)	Dünyadaki Hissesi (%)
Gine	Gibbsit	86	26.06
Avustralya	Gibbsit, bohmit	87	26.37
Jamaika	Gibbsit	25	7.58
Brezilya	Gibbsit	29	8.79
Hindistan	Gibbsit	14	4.25
Çin	Diasporit	23	6.97

Dünyada boksit üretiminin % 90'ı alümina ve alüminyum üretiminde, diğer % 10' luk kısım ise kimya, refrakter, çimento ve aşındırıcı sanayinde kullanılmaktadır [6].

2.1.7. Türkiye Boksit Yatakları Ve Kaynakları

Türkiye, dünya boksit kaynakları bakımından çok küçük bir rezerve sahiptir (% 0.4) ve Türkiye'de 10 ayrı bölgede toplanmış, 200 civarında boksit yatağı keşfedilmiştir. Türkiye'de bulunan boksit yataklarının yaklaşık % 90'ı Toros bölgesi içerisinde bulunur. Toros bölgesi dışında en önemli boksit yataklarının bulunduğu bölge Zonguldak civarında Kokaksu bölgesinde yer alır. Türkiye'deki boksit yataklarının bulunduğu bölgeler ve mineralojik karakteri şöyledir;

- Seydişehir ile Akseki bölgesi, Silifke ile Taşucu bölgesi ve Zonguldak bölgelerinde böhmitik türde mineralojik karakterlidir.
- Muğla ile Milas bölgesi, Alanya bölgesi, Bolkar dağı bölgesi ve Tufanbeyli ile Saimbeyli bölgelerinde diasporitik türde mineralojik karakterlidir.
- İslahiye ile Payas bölgesi ve Yalvaç ile Şarkıkaraağaç bölgelerinde ise demirli boksit türde mineralojik karaktere sahiptir.

Türkiye'de bulunan Boksit kaynaklarında, böhmitik boksit kaynağı toplamı 53 milyon ton iken, diasporitik boksit kaynağı 104 milyon tondur. Ayrıca demirli boksit kaynağı 100 milyon ton olarak belirlenmiştir. Alüminyum üretimi için en elverişli boksit rezervlerimiz 87 milyon ton olarak belirlenmiştir.

Alüminyum üretimi için en elverişli boksit yatakları Seydişehir, Akseki bölgesinde bulunur. Bu bölgedeki başlıca yataklar; Mortaş, Doğankuzu, Değirmenlik, Morçukur, Çatmankaya, Yarpuz, Kızılalan ve Gömene bölgesindeki 8 adet sahadan elde edilir. Bu 8 adet sahadaki toplam boksit kaynağı toplamı 36 milyon ton dolayındadır. Ayrıca Seydişehir'de bulunan tesislerde alüminyum metali üretimi de yapılmaktadır.

Muğla ile Milas bölgesinde bulunan % 50 Al_2O_3 (Alümina) dan fazla diasporit türde boksit, ferrokrom üreten fabrikalarda cürufleri çözmek için değerlendirilmekte, diğer kısmı da ihraç edilmektedir.

Bitlis Bölgesi'nde bulunan kaynaklar ve Zonguldak ile Kokaksu bölgesinde bulunan kaynaklarda ve Erikli yörelerindeki böhmitik türde boksit yataklarında da bazen üretim yapılmaktadır. İslahiye ile Payas bölgesi ve Yalvaç bölgelerinde bulunan demirli boksit türündeki kaynaklardan, teknolojik zorluklardan dolayı, demir ve alüminyum elde edilememektedir [6].

Aşağıdaki Şekil 2. 1'de Türkiye'de işletilmekte olan Boksit yataklarının haritası görülmektedir [9].



Şekil 2.1: Türkiye'de İşletilmekte Olan Boksit Yatakları Haritası.

2.1.8. Seydişehir Mortaş Boksit Yatakları

Mortaş boksit yatağı, Toros bölgesi boksit yataklarının en büyüklerinden biri olup, Seydişehir'in 15 km güneyinde Keçili köyü yakınlarındadır.

Boksit üretimi yapan kurumlar içerisinde Eti Alüminyum A. Ş.' ye ait Mortaş Boksit İşletmesi tek kuruluştur. Bu tesisin kapasitesi yılda 400.000 ton' dur. Bu kapasite esnek olup 1974 yılında faaliyete başlamıştır. Bu tesiste açık işletme tekniğiyle üretilen boksit cevheri Seydişehir'de bulunan Alüminyum tesislerine gönderilerek işletilmektedir. Bu tesiste yılda 450.000 ton civarı boksit rezervinin işletilmesiyle 200.00 ton alümina temini sağlanmaktadır. Bu Alüminanın da 120.000 ton civarı sıvı haldeki alüminyum üretimi için değerlendirilmektedir. Kalan 80.000 ton alüminanın büyük miktarı dışa satılmakta, çok az miktarı ise refrakter sanayide kullanılmaktadır [6].

2.2. Cıva

Eski çağlardan beri kullanılan cıvadan ilk kez Aristo (M.Ö.384-322) bahsetmiştir. Cıvanın sembolü Hg olup, sıvı gümüş (Hydrargyrum) kelimesinin kısaltmasıdır. Theophrastus M.Ö. 315 yılında sinabı pirinç bir havanda sirkeyle döverek cıva elde etmiştir. Ayrıca Kurna' da (Mezopotamya) bir mezarda tekne içerisinden çıkarılan cıvanın M.Ö XV. yüzyılda temin edildiği bulunmuştur. Konya Sızma' da ki cıva yataklarının 8000 yıldan beri var olduğu ve buradaki cıvanın boya olarak kullanıldığı düşünülmektedir. XVII. yüzyıldan sonra termometrenin bulunması ile cıvanın kullanımı sanayi ve bilim alanında çoğalmıştır. Doğada metal halinde bulunması çok zor olan cıva genelde bileşikleri şeklindedir [10], [11].

2.2.1. Cıvanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Cıva oda sıcaklığında sıvı halde bulunan metallere aittir. Cıvanın yoğunluğu 14.06 g/cm^3 olup, periyodik tabloda 2B grubunda bulunan, gümüş beyazı renginde bir geçiş elementidir. Cıva, oda sıcaklığında buharlaşma özelliğine sahiptir. Cıva suyun içerisinde çözünmez ve sudan 13.55 kat daha ağır yoğunlukta iken, havadan ise yedi kat daha yoğun halde bulunur [2].

Cıva doğada nadiren bulunan bir elementtir. Yerkabuğunda yaklaşık 0.08 ppm dolayında yer alan cıva, deniz suyu içerisinde 3×10^{-5} ppm civarında bulunur. Havada doğal cıva içerik olarak $0.005 - 0.06 \text{ ng/m}^3$ iken, bitkilerde ise $0.001 - 0.3 \text{ } \mu\text{g/g}$ dolaylarında bulunur. Cıva, doğada sülfürlü bileşik şeklinde, en çok Meksika, İspanya, İtalya, Kaliforniya ve Peru'da aynı zamanda Türkiye'de de bulunmaktadır. Cıvayı ayırmak için zıncıfre içerisinde ısıtılarak, kükürt dioksit ve cıva buharına ayrıştırılması sağlanır ve sonra cıva buharı da yoğunlaştırılınca, sıvı halindeki cıva elde edilmiş olacaktır. Cıva buharı renksiz olup, yere döküldüğü zaman yuvarlak damla şeklinde toplanır. Doğada cıva daha çok bileşimi HgS olan sinabr minerali halinde mevcuttur [12].

2.2.2.Cıva Bileşikleri ve Özellikleri

Doğada bulunan başlıca cıva bileşikleri şunlardır;

i) Metal Cıva (Hg)

Oda sıcaklığında sıvı halde bulunur, gümüş rengindedir. Metal cıvanın öz ağırlığı 13.6 g/cm^3 iken, periyodik tabloda atom numarası 80 olarak gösterilmekte ve atom ağırlığı 200.59 g olarak verilmektedir. Metal cıva $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ de kristalleşerek romboedrik yapıda bulunur. Cıva yataklarında, tektonik hareketler neticesinde ya da yüksek derecelerde buhar halinden oluştuğu var sayılmaktadır. Metal cıva $350 \text{ }^\circ\text{C}$ de buharlaşır ve bu buharlar çok zehirli etki gösterir. Nitrik asit içerisinde metal cıva çözünür. Türkiye’ de cıva yataklarının bir bölümünde seyrek de olsa bulunmaktadır [10].

ii) Zinober (HgS)

Doğada en çok bulunan cıva mineralidir. Vişneçürüğü rengindedir. Sertliği 2-2.5’ dir. Özgül ağırlığı $8-8.2 \text{ g/cm}^3$ dur. Bileşimindeki S % 13.8 iken, Hg % 86.2’ dir. Zinober genellikle az miktarda kil, bitüm ve demir oksitle karışık halde bulunur. Zinober $580 \text{ }^\circ\text{C}$ den sonra buharlaşır. Kral suyu dışında başka asit etki etmez. Kristalleri rombohedral şeklindedir. Yarı saydam ya da opaktır. Optikçe pozitif, kırılma indisi yüksek ve kuvvetli çift kırılma gösterir. Hidrotermal alkali eriyiklerden oluştuğu var sanılmaktadır. Türkiye’de ekonomik olarak kullanılan tek cıva mineralidir. Kırmızı rengi ile belirlenmesi oldukça kolay olup, bulunmadığı cıva yatağı bilinmemektedir [10].

iii) Metazinober (HgS)

Siyah renktedir. Özgür ağırlığı 7.7 g/cm^3 ’dür. Cıva yataklarında zinoberle birlikte bulunur. Genellikle asit eriyiklerden oluşmaktadır ve zaman içerisinde zinobere dönüşmektedir. Türkiye’de bazı cıva yataklarında zinoberle birlikte bulunmuştur.

Zinober $386 \text{ }^\circ\text{C}$ de metazinobere dönüşür, metazinober doğada saf halde bulunmayıp, az miktarda demir, çinko ve selenyumla birlikte bulunur.

Metazinober eriyiklerden metazinober olarak çökerler ve genellikle de zinoberden daha önce oluşmuştur. Kristalleri zinoberden daha az dayanıklıdır ve zinobere dönüşür [10].

iv) Amalgam (Ag-Hg)

Rengi gümüş rengidir. Ag_2Hg_3 ile Ag_3Hg_6 arasında değişen formülleri vardır. Sertliği 3-3.5 arasındadır. AgHg bileşimindeki gümüş miktarı % 35' dir. Doğada az miktarda bulunur. Nitrik asit içerisinde çözünür. Cıva yataklarının oksidasyon bölgesinde oluşur. İspanya, Şili, İsveç ve Çek Cumhuriyetin de çıkartılmaktadır. Türkiye'de henüz bulunmamıştır [10].

v) Tiemannit (HgSe)

Gri renkte olup, sertliği 2.3 dür. Özgür ağırlığı 8.19 g/cm^3 dür. Amerika'da Utah da çıkartılmaktadır. Türkiye de henüz bilinmemektedir [10].

vi) Onofrit Hg (S, Se)

Se miktarı % 4.5-8.4 dür. Meksika da San Onofre' de çıkartılmaktadır [10].

vii) Coloradoit (Hg-Te)

Demir renginde masif olup, sertliği 2.5 dür. Özgür ağırlığı 8.07 g/cm^3 dür. Colorado ve Avustralya da bulunmuştur [10].

viii) Livingstonit ($\text{HgS}_2 \text{ Sb}_2\text{S}_3$)

Antimonite benzeyen kurşun-gri rengindedir. Porselen üzerindeki çizgisi ise kırmızı renktedir. Sertliği 2'dir. Özgül ağırlığı 4.81 g/cm^3 dür. Meksika'da çıkartılmaktadır [10].

ix) Kalomel (HgCl)

Gri ile sarımsı beyaz renklidir. Sertliği 1-2'dir. Özgül ağırlığı 6.4 g/cm^3 'dür. Bileşiminde % 85 Hg ve % 15 Cl içerir. Çoğu kez metal cıva ve zinoberle birlikte bulunur. İtalya, Yugoslavya, İspanya ve Amerika'da Texas' da çıkartılmaktadır [10].

x) Klenit (Hg, NH₄ klorit)

Bileşimi tam olarak bilinmemektedir. Sertliği 3.5'dir. Özgül ağırlığı 8.0 g/cm³'dür. Turuncu renkte olup, Texas' da çıkarılmaktadır [10].

xi) Eglestonit (Hg₄Cl₂O)

Sarımsı kahverengi renkte olup, sertliği 2-3'dür. Özgül ağırlığı 8.3 g/cm³'dür. Texas' da çıkarılmaktadır [10].

xii) Terlinguit (Hg₂ClO)

Sarı-yeşil renktedir. Özgül ağırlığı 8.7 g/cm³ dür. Terlingua, Texas' da çıkarılmaktadır [10].

xiii) Mosesit (Hg, NH₄ klorit)

Sarı renktedir. Sertliği 3'tür. Cıva amonyum bileşimi olup, ClSO₃, H₂O içerir ve klorite benzer. Texas' da çıkarılmaktadır [10].

xiv) Montroydit (HgO)

Portakal renginde olup, sertliği 1.5-2' dir. Texas' da çıkarılmaktadır [10].

xv) Amiolit (Hg antimonit)

Bileşimi tam olarak bilinmemektedir. Şili'de çıkarılmaktadır [10].

xvi) Şıvazit (Hg, Cu)₃ SbS₈

Bileşiminde % 6-17 Hg içerir. Schwaz, Tirol, Avusturya' da çıkarılmaktadır. Türkiye' de Muratbağı' da (Konya) bulunmuştur [10].

2.2.3. Cıva Kirlilik Kaynakları

Cıva endüstride metalik halinde ve ya termometreler içerisinde organik ve inorganik cıva bileşikleri halinde bulunurken, bir kısım metallerin üretim süreçlerinde, sağlık sektöründe ilaç üretiminde, dişle ilgili dolgu için kullanılan malzemelerde, endüstride boya sektöründe, kâğıt üretim süreçleri gibi birçok alanda kullanımı gerçekleşmektedir. Günümüzde ise metalik halinin ve bileşiklerinin doğada

oluşturduğu çok zehirli etkilerden dolayı kullanımı azaltılmıştır ve bazı endüstri alanlarında kullanımı yasak edilmiştir.

Cıva metali yüksek buhar basıncı olması nedeniyle oda sıcaklığında bulunduğunda bile bazı durumlarda buharlaşabilir özelliktedir.

Havadaki ve sudaki cıva miktarı, fosil yakıtlar kullanıldığında oluşacak yanma reaksiyonu sonucu açığa çıkması, madencilik faaliyetlerinde, cıva içerikli kayaçların kırılması sonucu açığa çıkması, cıva üretim aşamasında ve katı atık depolama alanlarında toprağa akması, atık pillerin doğaya bırakılması, diş tedavilerinde kullanılan cıva içerikli dolgular neticesinde ve evde bulunan cıvalı cihazların kırılması ile ihtiva ettikleri cıvanın ortalığa dağıtılması sonucunda artmaktadır.

Çeşitli yollarla suyun içerisine karışan cıvanın bakteriler ve organizmalar vasıtasıyla metil cıvaya dönüşmesi sonucu önemli bir kirletici kaynağı olan metil cıva oluşur. Daha sonra planktonlar tarafından ve onları yiyen balıklar ve midyelere ve bu balıkları da yiyen büyük balıklar ve deniz canlıları ile besin zincirine boyunca taşınır. Cıvanın bulunduğu endüstri dallarında, cıva içerikli atık maddelerinin olduğu alanlarda, termik santral içerisinde çalışanlar ve bu tarz tesislerin civarında evi olanlar ile cıva derişimi yüksek değerlerde olan suların deniz canlılarını sık sık yiyen insanların vücudunda cıva derişimi tehlikeli sınır değerleri üzerine olabilmektedir. Bunlardan başka kırılan termometre ya da barometre gibi cihazlardan çıkan cıvanın insan vücuduna solunumla ya da vücutta açıkta bulunan yaralar üzerinden veya oral yolla alınması sonucu ile diş tedavilerinde kullanılan amalgam dolgular da cıva derişimi tehlikeli sınır değerleri üzerine çıkmasına sebep olabilir [12].

2.2.4. Cıvanın İnsan Sağlığına Etkisi

Cıva ve cıva bileşiklerinin insan sağlığı üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılan incelemeler neticesinde cıva ve bileşiklerinin solunum yoluyla, ağız yoluyla ve deri yoluyla vücuda girmesi sonucunda insan vücudunda oluşturduğu hasarlar belirlenmiştir.

Solunum yolu ile vücuda girecek olan cıvanın ilk tesiri sinir sistemi üzerinde görülmektedir. Metalik ve organik cıva bileşiklerinin buharının kg da 1 ile 1.5 mg miktarında ve 3 ile 4 ay arasında solunum yoluyla alımı sonucu tesir eden etki olarak ani şekilde kalp durması, kalp krizi ve kan basıncının ani yükselmesi sonucu ölüme

sebebi olduğu görülmüştür. Aynı şekilde hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar sonucu kısa zamanda hayvanların ölümü ile neticelenmiştir. Herhangi bir kaza oluştuktan sonra ortama yayılan m^3 'de 30 ile 40 mg arası yüksek derişimler de yarım günlük çalışma saatinde solunum yoluyla alınması halinde göğüs de ağrı, nefes alımında zorluk çekme, solunum yollarında kasılma şeklinde olumsuz etkiler oluşur. Ayrıca cıva buharının solunum yoluyla alımı neticesinde insanların kas yapısı, sindirim sistemi, böbrekler ile deride ağrıların oluştuğu ve hastalıkların ortaya çıkmasına neden olduğu görülmüştür. Ağız yoluyla cıva, cıva klorür ve metil cıva alınması halinde kg 'da 10 ile 60 mg aralığında insanlar üzerinde ölümcül etki oluşturmaktadır. Yiyeceklerin içerisindeki cıva içeriğinin çok olması sonucu ve bu yiyeceklerin fazla tüketimi halinde tansiyon ile ilgili hastalıklar, kalp ile ilgili rahatsızlıkların oluştuğu görülmüştür. Cıva içerikli ilaçların ve ya cıva içerikli deriye sürülen kimyasalların sürekli kullanılması neticesinde ölümle sonuçlanacak tesirler ortaya çıkabildiği görülmektedir. Deri yoluyla cıvanın vücuda alınması halinde ağır şekilde deri ve cilt rahatsızlıkları oluşacaktır.

Cıva bileşiklerinin sinir sistemine karşı da çok yüksek duyarlılığı bulunmaktadır. Ayrıca vücuda çeşitli yollarla giren cıvanın beyin ve böbrekler üzerinde de büyük hasarlar oluşturduğu araştırmalar neticesinde belirlenmiştir

Cıvanın ortamda bulunması gereken TLV/TWA değeri $0.05 \text{ mg}/m^3$ olarak belirlenmiştir. İnsanda cıvanın solunum yolu ile alınan en düşük toksik derişimi $150 \mu\text{g}/m^3$ olarak belirlenmiştir [12].

3. ADSORPSİYON

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulması olayına adsorpsiyon adı verilir. Katının yüzeyine tutulan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına da desorpsiyon adı verilir. Adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayıcı katıya da adsorban adı verilir [13].

Adsorpsiyon olayının iyi gerçekleşmesi sıcaklığa, adsorbat doğasına, bulunduğu ortamdaki derişimine, adsorbanın doğasına ve yüzeyinin genişliğine bağılı olarak değışecektir. Adsorpsiyonda en önemli etken özellikle adsorbanın yüzey genişliğidir. Bu nedenle katı şekildeki adsorbanın olabildiğince yüzeyini genişletmek için katı taneciklerin boyutu küçültülmelidir [14].

Adsorpsiyon süreci sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiğinden, adsorpsiyon esnasında serbest enerji değışimi diğeri adıyla adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG her zaman eksi işaretili olur. Diğeri yandan gaz ve sıvı ortamında düzensiz halde bulunan tanecikler katı yüzeyine tutunup daha düzenli duruma geldiğinden dolayı adsorpsiyon entropisi ΔS değeri de sürekli eksi işaretili olacaktır [14].

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1’de adsorpsiyon entalpisi ΔH sürekli eksi işaretili yani ekzotermik olur. Adsorpsiyon ısının ekzotermik olması nedeniyle adsorsiyon sıcaklıkla ters orantılı şekilde ilerleyecektir. Sıcaklığın artması sonucu adsorpsiyon miktarı önemli ölçüde azalacaktır [14].

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Çözünmüş tanecikler ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin cinsine göre dört çeşit adsorpsiyon tarif edilmektedir [15].

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Van Der Waals çekim kuvvetleri neticesinde görülen adsorpsiyon türüdür. Adsorplanmış molekül adsorbanın kristal örgüsü içerisine giremeyip çözünemez, ama adsorbanın yüzeyini bütünüyle kaplayacaktır. Adsorplanmış katman çok tabakalı ve yenilenmesi kolay olacaktır. Fiziksel adsorpsiyona sebep olacak kuvvetler ile bir gazın sıvılaşmasına sebep olacak kuvvetler aynı şekildedir. Bu tarz adsorpsiyon daha çok düşük sıcaklık olup, bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla ayırt edilir. Gazın yoğunlaşması için verilecek ısı ile fiziksel adsorpsiyon işlemi sırasında verilecek ısı miktarı kadar olacaktır. Fiziksel adsorpsiyonu değiştirebilmek için gaz-katı düzeninde gaz basıncını değiştirmek, sıvı-katı düzenin de ise çözünenin derişimin değiştirecek mümkün olacaktır [15].

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile adsorban arasında kimyasal bir bağ oluşumu şeklinde gerçekleşen adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyon işlemlerinde çözünen, adsorbat üzerindeki aktif merkezlere kuvvetli bağlarla bağlanacağı için adsorpsiyon işlemi yüksek enerjili olacak şekilde gerçekleşecektir. Kimyasal tepkimelerde olduğu gibi adsorbat ve adsorban arasındaki bağ, sıcaklığın artışıyla daha da kuvvetli hale gelir. Kimyasal adsorpsiyon çoğunlukla tersinmezdir [15].

Tablo 3.1’ de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türleri arasında karşılaştırma yapılmıştır [16].

Tablo 3.1: Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Kıyaslanması.

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm Katı Maddeler	Bazı Katı Maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük Sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Geri Dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek Geri Dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

3.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Çözelti içerisinde iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik çekim kuvvetleri ile yüzeydeki yüklü bölgelere çekilmesi neticesinde oluşan adsorpsiyondur. Çözelti içerisindeki iyonlar ile katılar arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilmektedir. Çok farklı özellikleri olmalarına rağmen, fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında tam olarak bir ayırım yapılamayıp, çoğu sefer üçü birlikte ya da peş peşe de oluşabilmektedir [15].

3.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Atık sulardan metal iyonlarını gidermek için bakteri kullanılması eski dönemlerden buyana uygulanan yöntemlerdendir. Bu adsorpsiyon türüne de biyosorpsiyon adı verilir. Atık su süreçlerinde bakteriler tarafından ağır metallerin giderimin de fizikokimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşma, çökme ve biyolojik aktivasyon şeklinde dört farklı mekanizma vardır. Bu yöntemde bakterinin türüne göre içereceği fonksiyonel gruplar değişecek ve buna bağlı olarak da ağır metallerin biyosorbana tutunma biçimleri de değişiklik gösterecektir [16].

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

- pH

Adsorpsiyon olayının meydana geldiği çözeltinin pH'ı adsorpsiyonu etkileyecektir. Adsorban maddenin yüzey yükü farklı pH'larda değiştiği için adsorpsiyon derecesi de pH'a bağlı olarak değişecektir [16].

- Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi ekzotermik bir reaksiyon biçiminde meydana gelir. Bu sebeple sıcaklığı azaltırsak, adsorpsiyonun büyüklüğünde artış olacaktır. Fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları düzeyinde açığa ısı çıkarken, kimyasal adsorpsiyonda bu ısı kimyasal reaksiyon ısısı seviyesinde olacağı anlaşılmaktadır [16].

- Yüzey Alanı

Yüzeyde gerçekleşen bir işlem olan adsorsiyon işleminde, adsorpsiyon büyüklüğüne etkiyen önemli faktör olacak şekilde spesifik yüzey alanı ile orantılı olarak değişecektir. Adsorbanın gözenekli veya tanecikli yapıda olması adsorpsiyon büyüklüğünü artıracaktır [16].

- Absorbatın Yapısı ve Konsantrasyonu

Çözünenin adsorpsiyonu, çözünendeki çözülmeyle ters orantılı olacaktır. Daha fazla çözünürlükte daha çok çözünen ile çözücü bağı oluşacağından adsorpsiyon daha

az olacaktır. Çözünenin konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon büyüklüğü artacaktır [17].

- Adsorbatın Molekül Büyüklüğü

Adsorbe edilen cinsler olabildiğince küçük halde olunca reaksiyon hızı daha ilerleyecektir [17].

- Adsorbanın Yapısı

Adsorbanın fizikokimyasal tabiyatı ve daha öncesinde yapılacak işlemler adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyecektir. Meyve çekirdeklerinin kabukları, fındık ve fıstık kabukları gibi ham maddeler iyi adsorban olmakla birlikte, çeşitli şekilde aktifleştirildiklerinde daha iyi şekilde performans gösterirler [17].

- Adsorban Miktarı

Adsorban miktarı arttıkça, adsorplama büyüklüğü artacak ve belli bir zaman sonunda dengeye gelecektir [17].

- Tuz Etkisi

Polimerlerin bünyesinde bulunan iyonlaşabilen gruplar, ortamdaki tuz iyonlarının küçük olmaları neticesinde kolay tesir ederek, adsorpsiyon işlemi için gerekli olan aktif merkezleri doldurması sonucu adsorpsiyonun azalmasına sebep olacak şekilde ilerleme gösterir [14].

3.3.Adsorpsiyonun Kullanıldığı Alanlar

İçme suyu içerisinde ve atık su arıtımında katı-sıvı adsorpsiyonun önemli yeri vardır. Adsorpsiyon süreci, su ve atık su arıtımını süreçlerinde aşağıdaki maksatlar için değerlendirilir;

- İstenilmeyen tadın ve istenmeyen kokunun giderilmesi,
- İnsektisid, bakterisid gibi pestisidlerin arıtma düzeneklerinde teşebbüsü sonucu arıtılmadan düzenden çıkması ve bu pestisidlerin diğer sulara gidip

karışmamasını sağlamak amacıyla tekrar bir arıtma yöntemi olarak adsorpsiyon işlemine tabii tutulması,

- Suyun içerisinde az miktarda bulunan toksik bileşiklerden (fenol vb.) arındırılması işleminde,
- Deterjan artıklarının sudan giderilmesi işleminde,
- Endüstriyel atık içerisinde temelli olan organik maddelerin ve rengin giderilmesi işleminde,
- Su içerisinde bulunan Nitro ve kloro bileşiklerinin uzaklaştırılması işleminde,
- TOK ve klor gereksiminin azaltılması işleminde,
- Deklorinasyon maksadı için de adsorpsiyon kullanılır.

Adsorpsiyon denge reaksiyonu şeklinde ilerler. Belirli miktardaki adsorban ile temas eden çözelti, çözelti içerisindeki adsorplanan maddenin derişimi, adsorban yüzeyindeki derişimle denge halini almaya kadar azalacaktır. Adsorpsiyon dengesinin kurulması tamamlanınca, çözelti fazındaki derişimi sabit kalacak olan adsorplanan maddenin madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olacak şekilde tespit edilir. Sabit sıcaklıkta denge durumunda bulunan çözelti içerisinde kalan çözünen derişimi, birim adsorban ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarına karşı grafiğe çizilerek adsorpsiyon izotermi adında bir sonuç fonksiyonu bulunmuş olur. Adsorpsiyon denge halini açıklayan adsorpsiyon izoterm modelleri bilinmektedir [14].

3.4. Adsorpsiyon İzotermi

3.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir izoterminde adsorban yüzeyinde alıcı noktaların var olacağını bilir. Bu bütün alıcı noktalarda da yalnız bir molekül adsorplama yapılacağı kabul edilir. Bunun sonucunda meydana gelecek tabaka bir molekül kalınlığında olacaktır. Ayrıca, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygulayarak adsorbe olan bir molekül yanındaki alandaki diğer molekülle herhangi bir etkileşim içerisinde olmaz. Langmuir izoterminde, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında oluşan tutulmanın fiziksel veya kimyasal adsorpsiyondan hangisi olduğunu diğer izoterm çeşitlerine göre daha iyi açıklar [14].

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç derişimi ile beraber lineer şekilde artacaktır. Maksimum doyma noktasına ulaşıldığında yüzey tek tabaka halinde kaplanıp bu yüzeye adsorbe olmuş olan adsorbat miktarı sabit kalacaktır. Langmuir izotermindeki adsorpsiyon enerjisi üniform haldedir. Adsorpsiyon hızını etkileyen faktörler, adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş durumda olan adsorpsiyon yerleri ile doğru orantılı olacak şekilde değişir. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısına bağlı doğru orantılı olacak şekilde değişecektir [14].

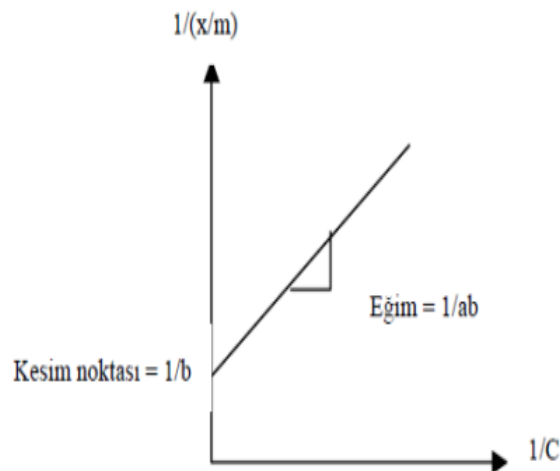
Bu varsayımdan gidilerek Langmuir aşağıdaki Eşitlik 3.2 ve 3.3’de belirlemiştir;

$$\frac{1}{x/m} = \frac{(1+ac)}{abc} \quad (3.2)$$

veya

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abc} \quad (3.3)$$

Sonuç olarak bir adsorpsiyon olayı Langmuir izoterminde uygun düşüyorsa $1/(x/m)$ değerine karşı $1/c$ değerleri grafikte çizildiğinde Şekil 3.1’deki gibi bir doğru elde edilecektir. Buradaki a sabit değeri doğrunun eğimi, b sabit değerleri ise eksen kesim noktası olacaktır [14].



Şekil 3.1: Langmuir İzoterminin Grafıksel Olarak Gösterilişı.

Langmuir izotermi için aşağıdaki kabuller yapılır;

- Malzemenin bütün yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip olacak ve enerji olarak üniform şekildedir,
- Adsorbe edilen moleküllerin birbirleriyle bir etkileşimi, rekabeti yoktur,
- Bütün adsorpsiyon olayı aynı mekanizma ile gerçekleşecek ve her bir adsorbe olan kompleks madde aynı yapıya sahip olduğu kabul edilecek,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerinde tam bir halde bulunan mono moleküler tabakadan büyük olmayacaktır [14].

3.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich, adsorpsiyon sürecini anlatmak üzere bir deneye dayalı denklem ileri sürmüştür. Buna göre bir adsorbanın yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon alanları homojen değil, heterojendir yani farklı çeşitte adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur. Freundlich izotermi aşağıdaki Eşitlik 3.4'de belirtilir [14].

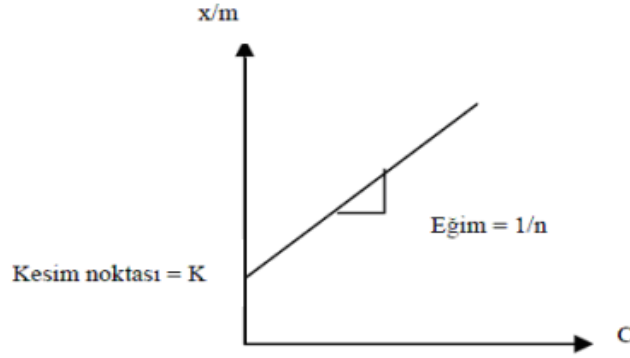
$$\frac{x}{m} = KC^{1/n} \quad (3.4)$$

- x = Adsorbe olan maddenin miktarı (mg veya g)
- m = Adsorbanın ağırlığını (mg veya g)
- K = Freundlich izotermi sabitini
- C = Denge durumundaki çözeltide adsorban derişimini(mg/L veya mol/L)
- nf = Freundlich izotermi sabitini

Freundlich eşitliğinde her iki tarafının logaritması alındığında, denklem aşağıdaki Eşitlik 3.5 şeklinde olacaktır;

$$\log (x/m) = \log K + (1/n) \log C \quad (3.5)$$

Denkleme göre, $\log (x/m)$ 'e karşı $\log C$ grafiği çizildiğinde, izoterm Freundlich izoterminine uygun çıkıyorsa bir Şekil 3.2' de görüldüğü gibi doğru elde edilecektir. Buradaki n doğrunun eğimini ve K sabiti de eksen kesim noktalarını verir. Eksenler logaritmik ölçekte olacaktır [14].



Şekil 3.2: Freundlich İzoterminin Grafiksel Olarak Gösterilişi

Freundlich eşitliği yüksek basınçlarda veya yüksek derişimlerde doğru sonuç vermediği bilinmektedir. Freundlich izoterm teorisine göre çözelti derişimleri değişince adsorbanın belirli olan kütlesi üstüne adsorplanan iyon ya da molekül miktarının, ilgili iyon ya da molekülün çözeltideki derişimine oranının değişeceği varsayılmaktadır [14].

3.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

1938 yılında geliştirilmiş olan adsorpsiyon izotermidir. Bu izotermde moleküller adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka olacak şekilde adsorbe olurlar. BET denklemi de Langmuir denklemindeki gibi adsorban yüzeyinin üniform olduğunu varsayar. Buna göre bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona tesir etmez. Buna ek olarak adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tutacağı varsayılsa da adsorbatın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ek olarak yeni tabakaların oluşmasına olanak sağlar. BET denklemi aşağıdaki Eşitlik 3.6'da belirtilmiştir [14].

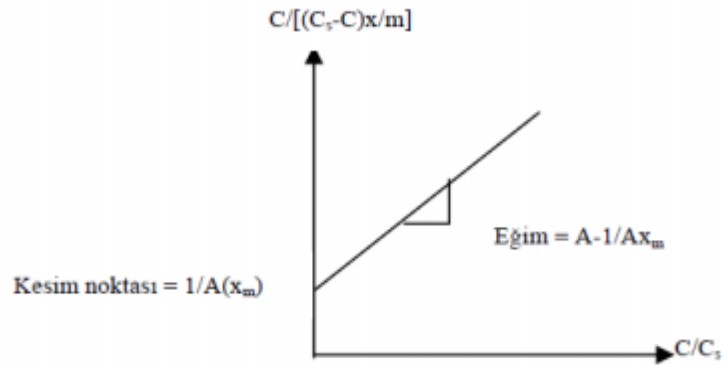
$$\frac{x}{m} = \frac{AC_xm}{(C_s - C)\left[1 + \frac{(A-1)C}{C_s}\right]} \quad (3.6)$$

- x = Adsorbe olan madde miktarını (mg veya g)
- m = Adsorbanın ağırlığını (mg veya g)
- A = Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabiti
- C = Denge halindeki çözeltide adsorban derişimini (mg/L veya mol/L)
- x_m = Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarını (mg/g veya mol/g)
- C_s = Çözeltideki adsorbanın doygunluk derişimini (mg/L veya mol/L)

Denklem düzenlenirse Eşitlik 3.7'deki;

$$\frac{C}{\left[\frac{(C_s - C)x}{m}\right]} = \left[\frac{1}{Ax_m}\right] - \left[\frac{A-1}{Ax_m}\right] \quad (3.7)$$

Şekline dönüşür. Burada C/C_s değerlerine karşılık $C/[(C_s - C)x/m]$ değerleri grafikte çizilirse aşağıdaki Şekil 3.3' deki gibi eğimi $A-1/Ax_m$ ve kesim noktası $1/A(x_m)$ olan bir doğru elde edilmiş olur [14].



Şekil 3.3: B.E.T İzoterminin Grafiksel Olarak Gösterilişi.

Langmuir, Freundlich ve BET izotermlerinin hepsi atık su ile ilgili yürütümlerde adsorpsiyon sonuçlarını analiz etmede değerlendirilirler. Genellikle Langmuir izotermi ve BET denklemleri karışım halindeki çözelti veya seyreltik haldeki çözeltilerde Freundlich denklemine göre iyi sonuç vermez. Bu nedenle Freundlich denklemi Çevre Mühendisliği açısından işlevselliği daha geniş yer tutmaktadır. Uygulama esnasında hangi izoterm elverişli olduğunu kararlaştırırken lineer doğruyu veren denklem tercih edilmektedir [14].

4. MATERİYAL VE METOD

Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında deney çalışmaları yapıldı. İlk olarak bütün deneylerde kullanılan HgCl_2 çözeltisi hazırlandı ve bu çözelti içerisindeki cıvayı en iyi verimle adsorplayacak adsorbantın belirlenmesi deneyi yapıldı ve belirlenen adsorbant ile adsorpsiyona etki eden parametrelerin tek tek deneysel olarak incelenmesi şeklinde ilerleyen çalışmalar yapıldı.

4.1. Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Cıva gideriminin incelenmesinde öncelikle konsantrasyonu bilinen cıva çözeltileri hazırlandı ve deneyler sonucunda elde edilen süzüntüde ne kadar cıvanın adsorplandığının belirlenmesi için ICP-OES cihazı kullanılarak cıva konsantrasyonu ölçüldü ve cihazda her ölçüm yapılmadan önce standart HgCl_2 çözeltileri hazırlanarak cihazın kalibrasyon eğrisini belirlendi.

4.1.1. HgCl_2 Çözeltisinin Hazırlanması

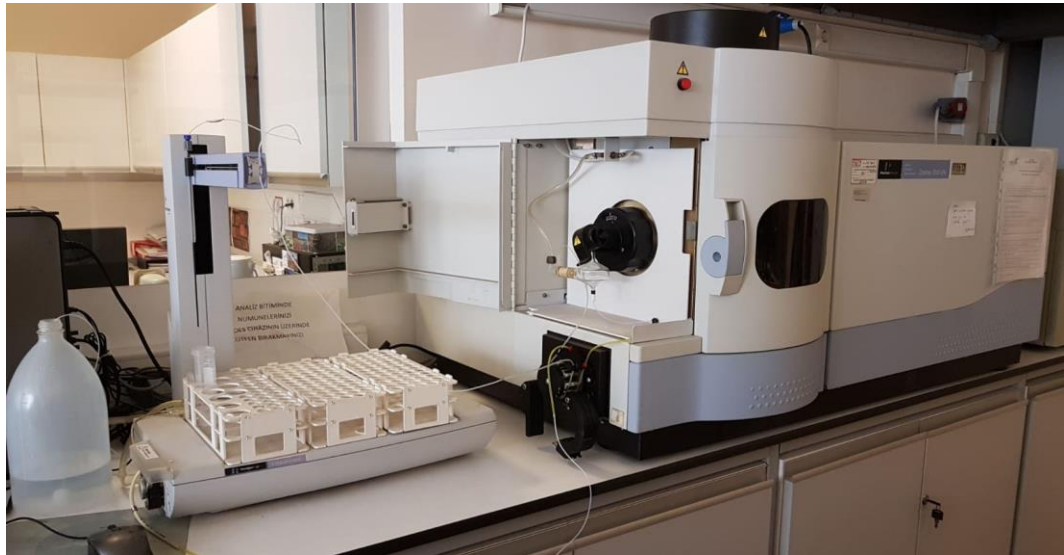
Sulu çözelti içerisinde cıvanın gideriminin deneysel olarak incelenmesi için HgCl_2 bileşiği kullanılarak, 1000 ppm konsantrasyona sahip ana stok çözelti hazırlandı. Bu amaçla 0.135 g HgCl_2 hassas tartıda tartılıp 1000 mL'lik balon joje içerisine konuldu ve balon joje çizgisine kadar piset yardımıyla saf su eklenip, HgCl_2 bileşiğinin çözünmesi sağlandı.

4.1.2. Standart HgCl_2 Çözeltilerinin Hazırlanması

Yapılan her deney sonucunda adsorplanan cıva konsantrasyonu belirlemek için ICP OES cihazında kalibrasyon işlemi yapıldı bunun için hazırlanan 1000 ppm'lik cıva stok çözeltisinden 1, 5, 10, 20 ve 30 ppm'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bu standart çözeltiler hazırlanırken 0.1 mL ve 0.5 mL HgCl_2 çözeltisinden alınıp 100'er mL'lik balon jojelere, 0.5 mL, 1 mL, 1.5 mL HgCl_2 çözeltisinden alınıp 50'er mL'lik balon jojelere konulup üzerlerine piset yardımıyla saf su eklendi. Hazırlanan standart

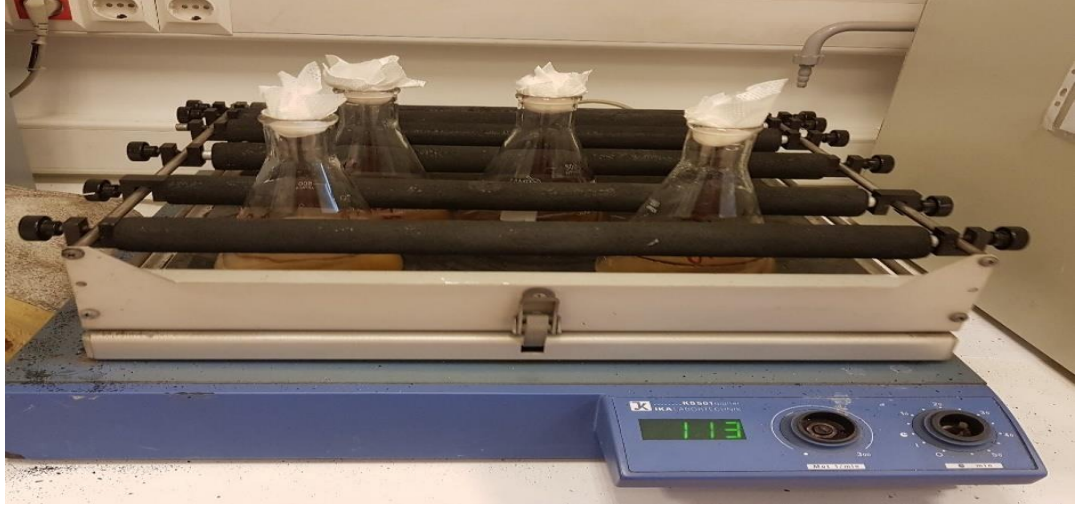
4.2. Deneyler Sırasında Kullanılan Cihazlar

Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında bulunan aşağıdaki Şekil 4.1’ de gösterilen ICP OES cihazı kullanılarak deney sonucunda elde edilen süzüntülerdeki cıva konsantrasyonlarının ölçümü sağlanmıştır.



Şekil 4.1: ICP OES Cihazı.

Deney çalışmalarındaki örneklerin belirli sürelerde çalkalanmasını sağlamak için aşağıdaki Şekil 4.2’ de gösterilen IKALABORTECHNİK marka KS501 model çalkalama cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.2:Çalkalama Cihazı.

4.2.3. Hassas Tartı

Deney çalışmaları yaparken adsorbant miktarı ve çözelti hazırlama işlemlerinde kimyasalların tartımı için AND marka HM-202 model 0.01 mg hassasiyette aşağıdaki Şekil 4.3’ de gösterilen hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 4.3: Hassas Tartı.

4.2.4. Sıcaklık Ayarlı Çalkalama Cihazı

Optimum sıcaklık değerin belirlenmesi ve adsorpsiyon izoterminin hangisine uygun olacağının incelenmesi için aşağıdaki Şekil 4.4’ deki çalkalama cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.4:Sıcaklık Ayarlı Çalkalama Cihazı.

4.3. Adsorbantın Belirlenmesi

Sulu çözeltiden cıva giderimi için adsorbant belirlerken, Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümü laboratuvarında bulunan farklı yapı ve özellikteki kil örnekleri denenmiştir. Bu örnekler Mn Minerali, Kırmızı Çamur, Kütahya Gümüşköy Kili, Erzincan İliç Kili, Limonit, Halloysit, Diatome, Zeolit, Kaonit ve Eskişehir Boksit olarak aşağıdaki Şekil 4.5’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.5: Adsorbant Belirlenmesinde Kullanılan Adsorbantlar.

Hazırlanan HgCl_2 çözeltisi içerisindeki cıvayı en iyi adsorplayan kili belirlemek için aşağıdaki Tablo 4.1’ de verilen g’lar hassas tartıda tartılarak, yıkanıp saf sudan geçirilmiş ve etüvde kurutulmuş erlenler içerisine eklenip, üzerlerine hazırlanan HgCl_2 çözeltisinden 25 mL eklenerek 2 gün boyunca çalkalama cihazında çalkalama işlemi yapıldı.

Tablo 4.1: Adsorbantlar ve Kullanılan Miktarları.

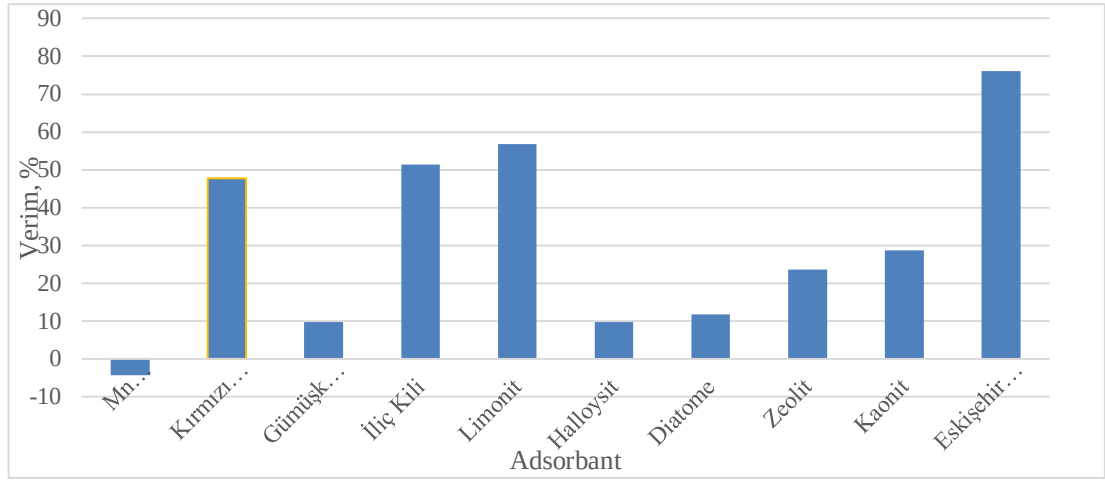
Adsorbant	Miktar (g)
Mn Minerali	0.2005
Kırmızı Çamur	0.2010
Kütahya Gümüşköy Kili	0.2033
Erzincan İliç Kili	0.2046
Limonit	0.2028
Halloysit	0.2017
Diatome	0.2003
Zeolit	0.2008
Kaonit	0.20011
Eskişehir Boksit	0.2007

Çalkalama cihazı üzerindeki erlenler, 48 saat sonunda cihazdan alınıp süzgeç kâğıtları yardımıyla tüplere süzülme işlemine tabi tutulmuştur. Süzülen süzüntüde adsorplanan cıva miktarının belirlenmesi için kalibrasyon işlemi yapılan ICP OES cihazında analiz edildi.

Tablo 4.2: Adsorplanan Cıva Konsantrasyonu (mg/L).

Adsorbant	ICP OES ölçülen cıva konsantrasyonu (mg/L)
Mn Minerali	97.93
Kırmızı Çamur	49.18
Kütahya Gümüşköy Kili	84.76
Erzincan İliç Kili	45.71
Limonit	40.53
Halloysit	84.82
Diatome	82.96
Zeolit	71.78
Kaonit	67.06
Eskişehir Boksit	22.40

Ölçüm sonucunda yukarıdaki Tablo 4.2’ deki veriler elde edildi ve bu konsantrasyon değerlerinden yola çıkılarak en iyi verimin hangi adsorbantla sağlandığı belirlenmiştir. 100 ppm hazırlanan başlangıç HgCl_2 konsantrasyonunu ICP OES cihazı 94 mg/L olarak ölçmüştür ve verim hesabında bu değer üzerinden gidilmiştir. Aşağıdaki Şekil 4.6’ de elde edilen grafiğe göre Eskişehir boksitin % 76 verimle cıva adsorpsiyonunun diğer adsorbantlara göre daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6: Adsorbant Verimleri.

En iyi verimin Eskişehir boksit ile elde edilmesinin belirlenmesi sonucunda cıva giderimi deneyleri bu adsorbantla gerçekleştirilmiştir. Takip eden deneylerde adsorpsiyona etki eden faktörler incelenmiştir.

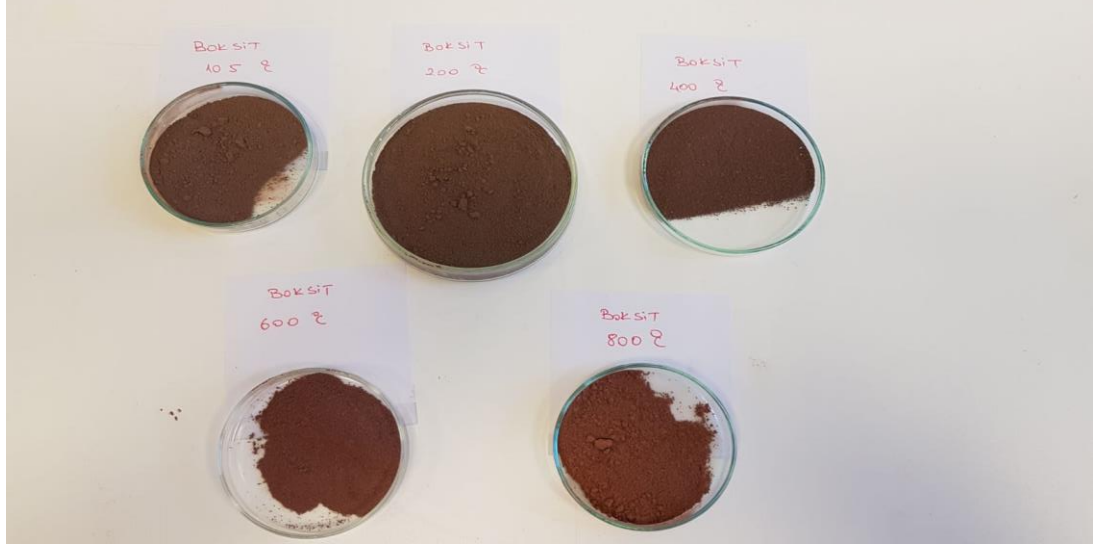
4.4. Adsorbantın Şartlandırılması

Eskişehir boksiti fizikokimyasal olarak şartlandırmak için aşağıdaki Tablo 4.3’ de kül fırınından önce ve sonraki boksit örnekleri hassas tartıda tartılarak 105, 200, 400, 600 ve 800 °C’de 2 saat süre ile kül fırınında bekletildi.

Tablo 4.3: Boksit Miktarları.

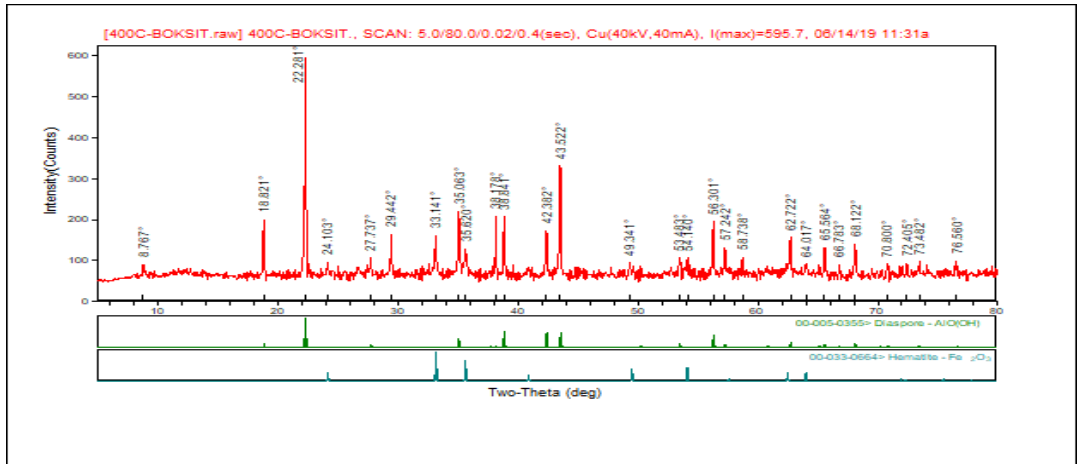
Boksit Sıcaklık (°C)	Boş Kap(g)	Kap +Boksit (g)	Kül fırından sonra(g)
105	76.31	107.07	106.12
400	73.54	134.32	133.79
600	76.31	167.10	164.71
800	63.26	147.92	137.87

Aşağıda Şekil 4.7’de şartlanmış boksit örnekleri görülmektedir. Şartlanma işlemiyle hangi sıcaklık değerindeki boksitin adsorplama kapasitesinin daha iyi olacağı deneysel olarak incelenmiştir.



Şekil 4.7: Şartlanmış Boksit Örnekleri.

Adsorbant olarak en iyi verimin sağlandığı 400 °C de ısıtılan boksit numunesinin mineral yapısını öğrenmek için XRD analizi çalışması yapılmış olup aşağıdaki Şekil 4.8’de XRD Diyagramı görülmektedir. Diyagrama göre 400 °C’de ısıtılan boksitin karakteristik yapısına bakıldığında Diaspor [AlO(OH)] ve Hematit [Fe₂O₃] yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8: 400 °C de Şartlanmış Boksit Numunesinin XRD Diyagramı.

4.5. Adsorpsiyon Analizleri

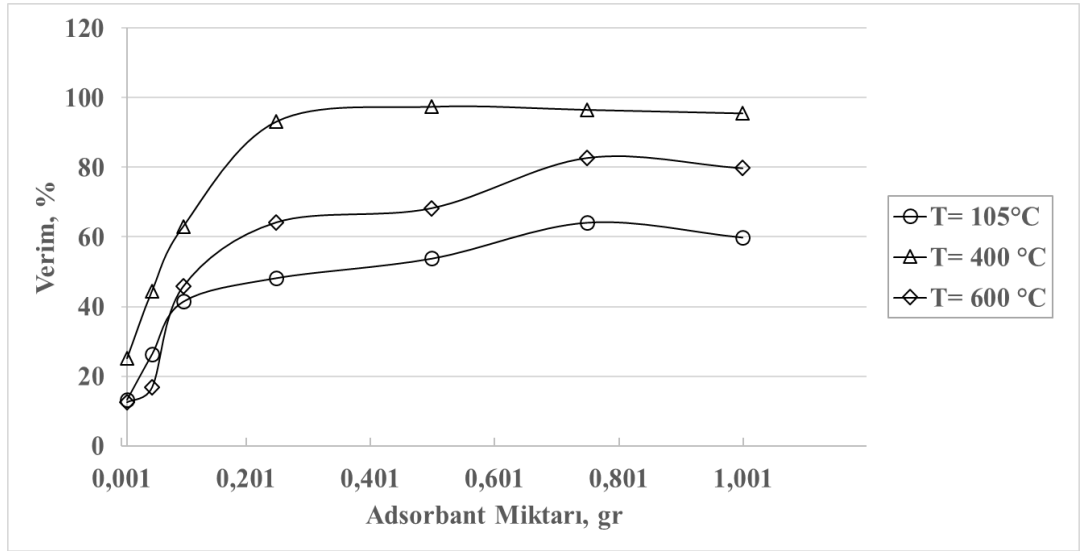
Şartlandırılmış Eskişehir Boksit örnekleri kullanılarak cıva adsorpsiyonuna etki eden parametrelerin incelenmesi aşağıdaki bölümlerde anlatılmıştır.

4.5.1. Adsorbant Miktarının Belirlenmesi

Fizikokimyasal olarak 105 °C, 400 °C, 600°C’ de şartlandırılan Eskişehir Boksit örnekleri ile en uygun adsorbant miktarının belirlenmesi için deneyler yapıldı.

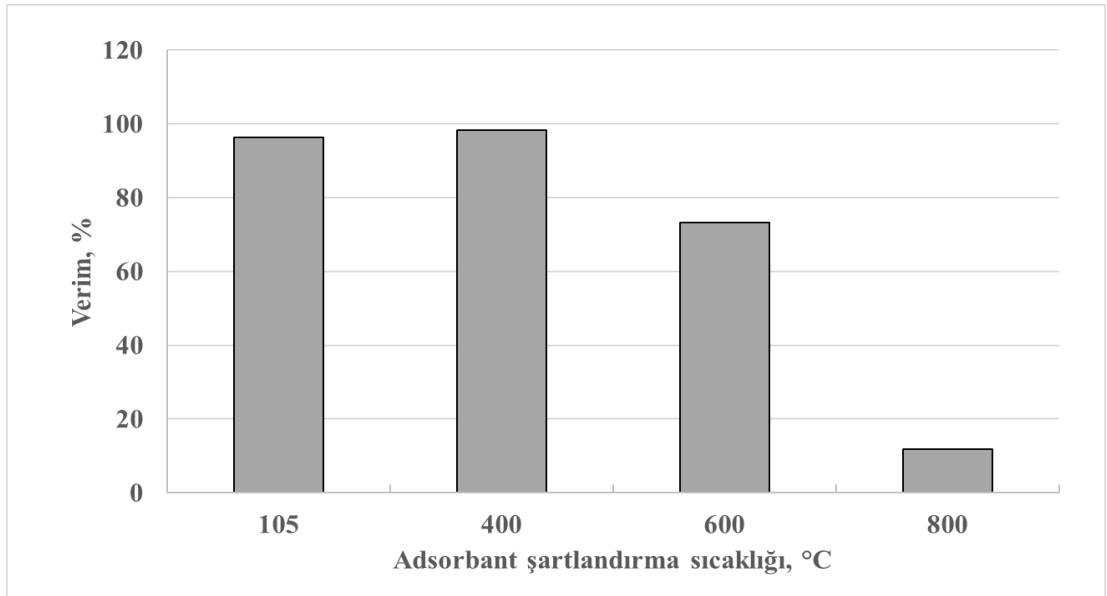
Yıkanan, saf sudan geçirilen ve etüvde kurutulan 24 adet erlen üzerine 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 dak. olmak üzere, 105, 400, 600 °C’ deki boksit örnekleri için tek tek süreler yazılıp bir kenara dizildi. Şartlanmış boksitlerden 0.20’şer g alınıp hassas tartıda tartılıp bu erlenlerin üzerinde hangi sıcaklıkta yazılmış olduğuna bakılarak eklendi daha sonra bu 24 adet erlen önceden hazır halde bulunan 100 ppm’lik $HgCl_2$ çözeltisinden 25 mL alınıp tek tek eklendi, bu şekilde erlenler çalkalama cihazına yerleştirildi ve cihaz çalıştırıldı. Cihazın başında beklenerek 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 ve 100 dak. Çalkalama makinasında çalkalatılıp, süresi gelen erlen cihazdan alındı, böylelikle son erlen de cihazdan alındıktan sonra erlenler tek tek süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülerek, süzüntüler ölçüm yapılmak üzere numaralandırılmış tüplere dökülerek ICP OES cihazına konuldu. Ölçüm sonuçlarına göre verim hesabı yapıldı.

Diğer bir deneyde adsorbant miktarını sabit tutmayıp, süreyi sabit tutarak 105, 400, 600 °C’ deki boksitlerden 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 g olmak üzere hassas tartıda tartıldı. Yıkanan saf sudan geçirilen ve etüvde kurutulan erlenlere eklendi, erlenler üzerine daha önce hazırlanan 100 ppm’lik $HgCl_2$ çözeltisinden 25 mL eklendi ve çalkalama cihazına konulup 24 saat çalkalanacak şekilde beklendi. Süre sonunda cihazdan erlenler indirilip süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü ve süzüntü içerisindeki cıvanın konsantrasyonunun belirlenmesi için ICP OES cihazında ölçüldüğünde elde edilen veriler sonucunda aşağıdaki Şekil 4.9’ deki gibi verim elde edilmiştir.



Şekil 4.9: Farklı Miktarda Alınan Şartlandırılmış Boksitlerin Sabit Süreye Göre Verimi.

Bir diğer deneyde de miktarı da süreyi de sabit tutarak 105, 400, 600, 800 °C'deki boksitlerden 0.5'er g alınıp yıkanan saf sudan geçirilen ve etüvde kurutulan erlenlere eklendi. Daha önceden hazırlanan 100 ppm'lik $HgCl_2$ çözeltisinden 25 mL eklendi ve 24 saat süreyle çalkalama cihazına konulup çalkalandı ve süre bitiminde cihazdan indirilen erlenler süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü. Süzüntü içerisindeki cıvanın konsantrasyonunun belirlenmesi için ICP OES cihazında ölçüldüğünde elde edilen veriler sonucunda aşağıdaki Şekil 4.10' da ki verim elde edilmiştir.

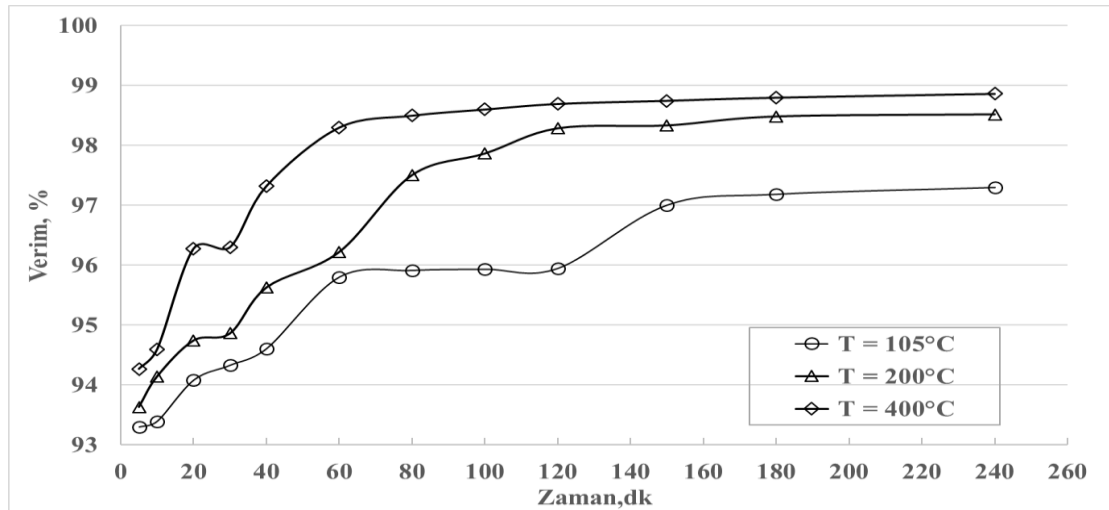


Şekil 4.10: Sabit Süre ve Miktarda Şartlandırılmış Boksit Verimi.

4.5.2. Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi

Adsorbant miktarının belirlenmesinden sonra farklı sürelerde adsorplama kapasitelerinin değişiminin incelenmesi için aşağıdaki deneyler yapılmıştır.

105, 200 ve 400 °C’de şartlandırılmış boksit örneklerinden 0.5 ‘er g tartıldı. Yıkanan, saf sudan geçirilen ve etüvde kurutulan erlenlere 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 240 dak. Yazıldı ve bu erlenlere farklı sıcaklıklardaki boksit örnekleri eklendi ve üzerine daha önceden hazırlanan 100 ppm’lik HgCl_2 çözeltisinden 25 mL eklendi ve çalkalama cihazına yerleştirildi. Bu 36 adet erlen süresi takip edilip, cihazdan alındı, hepsinin süresi bitince erlen süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü ve ICP OES cihazında ölçüm yapıldı. Cihazda ölçüm sonucunda elde edilen veriler sonucunda aşağıdaki Şekil 4.11’ de ki verim sonuçları elde edilmiştir.



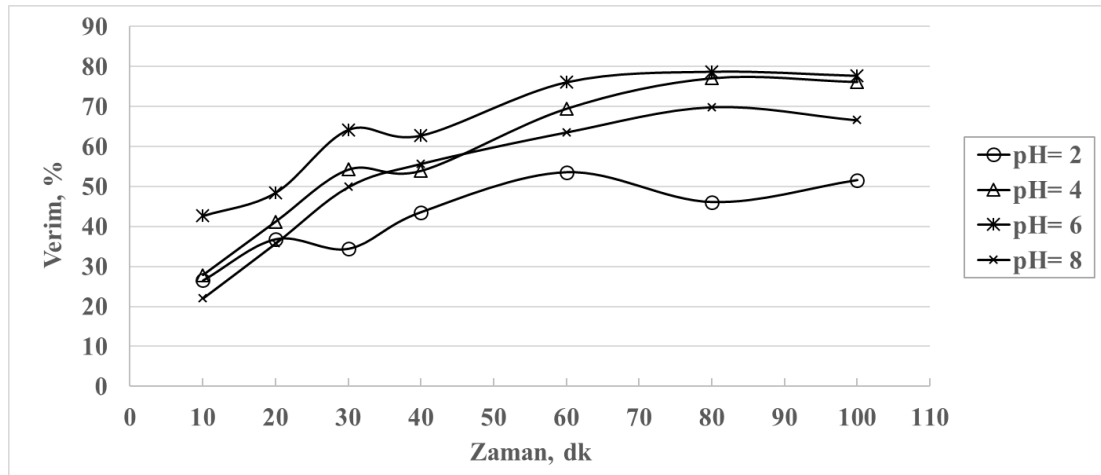
Şekil 4.11: Sabit Miktar ve Farklı Sürelerde Şartlandırılmış Boksit Verimi.

4.5.3. Adsorpsiyon pH Değerinin Belirlenmesi

Adsorbant miktarı ve süresinin belirlenmesi için yapılan deneyler sonucunda en iyi verimi gerçekleştiren 400 °C de şartlanmış boksit örneği ile adsorpsiyon için en iyi pH değerinin belirlenmesi için aşağıdaki deney yapılmıştır.

Stok 100 ppm’lik HgCl_2 çözeltisi dört adet behere eşit şekilde boşaltılıp beherlerin üzerine pH=2, pH=4, pH=6 ve pH=8 yazıldı ve bu belirtilen değerler için, pH metre cihazı kullanılarak pH ayarı yapıldı. Daha sonra 400 °C’ de şartlanmış boksit

örneklerinden 0.5 g hassas tartıda tartıldı ve yıkanan, saf sudan geçirilen ve etüvde kurutulan erlenlere 10, 20,30, 40,60, 80 ve 100 dak. sürelerde çalkalanacak şekilde eklendi. Erlenlerin üzerine pH=2, pH=4, pH=6 ve pH=8 olarak ayarlanmış HgCl_2 çözeltilerinden 25'şer mL alınıp eklendi. Çalkalama cihazına konulan erlenler süreye göre beklenip, cihazdan alındı. En son erlende alındıktan sonra süzgeç kâğıdı yardımıyla erlenler süzüldü ve ICP OES cihazında ölçüm yapıldığında elde edilen veriler sonucunda aşağıdaki Şekil 4.12' deki verim belirlenmiştir.

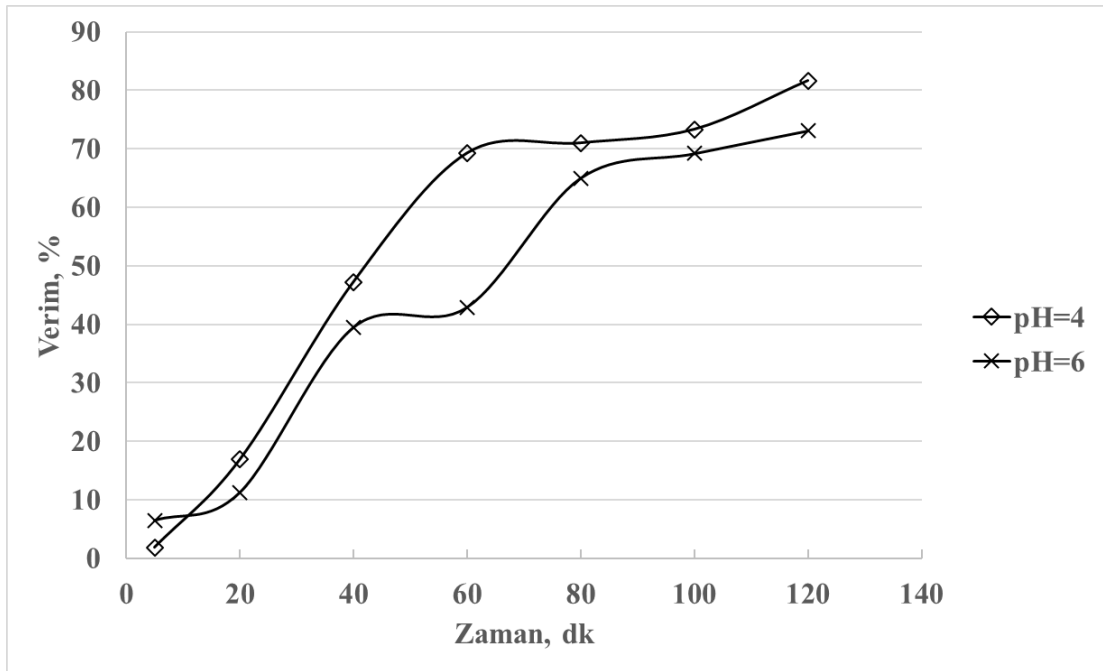


Şekil 4.12: Farklı pH Değerlerine Göre Adsorpsiyon Verimi.

4.5.4. Adsorpsiyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Öncelikle 100 ppm stok HgCl_2 çözeltisinden 5, 10, 25, 50 ppm olacak şekilde konsantrasyonlar hazırlandı. Bunun için 5 mL, 10 mL, 25 mL ve 50 mL' lik ana stok HgCl_2 çözeltisinden alınıp, 100 mL' lik 5 adet balon jöjelere eklendi ve üzerine çizgisine kadar saf su piset yardımıyla eklendi. Bu hazırlanan konsantrasyonlar için ayrı beherler içerisinde pH=4 olacak şekilde pH metre ile ayar yapıldı. Yıkanan, saf sudan geçirilen ve etüvde kurutulan erlenlere, 400 °C'de şartlanmış boksitten hassas tartıda 0.5' şer g tartıldı ve eklendi, 16 adet erlenin üzerine sırasıyla pH=4 'e ayarlı 5, 10, 25 ve 50 ppm' lik HgCl_2 çözeltilerinden 25'şer mL eklendi. Bu 16 adet erlen 1, 30, 60 ve 120 dak. çalkalama cihazı üzerinde çalkalanıp süresi gelen erlen sırayla alındı. Süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülen erlenler ICP OES cihazında ölçülmesi sonucu elde edilen sonuçlara göre verim hesabı yapıldı.

Diğer bir deneyde HgCl_2 çözeltisi konsantrasyonunu 50 ppm olarak alıp, ayrı beherlerde pH=4, pH=6 olacak şekilde pH metre yardımıyla pH ayarı yapıldı. Daha sonra yıkanan saf sudan geçirilen ve etüvde kurutulan erlenlere 400 °C’de şartlanmış boksitten 0.5’şer g hassas tartıda tartılıp konuldu. 5, 20, 40, 60,80, 100,120 dak. olacak şekilde 14 adet erlen 25’şer mL HgCl_2 çözeltisinden eklendi ve çalkalama cihazında süresi gelene göre çalkatıldı. Sürelere göre alınan erlenler süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü ve ICP OES cihazında ölçüm yapıldı ve elde edilen veriler sonucunda aşağıdaki Şekil 4.13’ e göre verim elde edildi.



Şekil 4.13: Sabit Konsantrasyonda pH Verimi.

5. ADSORPSİYON İZOTERMINİN BELİRLENMESİ

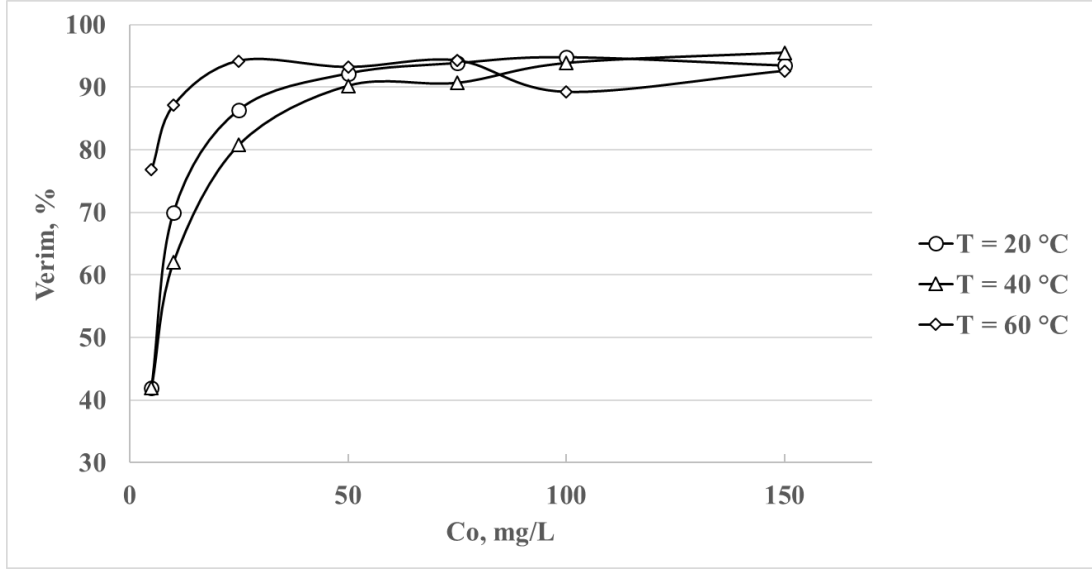
5.1. Deney çalışmaları

Öncelikli olarak HgCl_2 çözeltisinden 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150 ppm olacak şekilde balon jojelerde konsantrasyon ayarlandı. Daha sonra yıkanan saf sudan geçirilen ve etüvde kurutulan erlenler içerisine 0.5' şer g 400 °C' deki boksitten hassas tartıda tartılıp eklendi. Bu 7 adet erlen üzerine balon jojelerde hazırlanan konsantrasyonlardaki çözeltilerden 25'şer mL olacak şekilde eklenip ısıtmalı çalkalama cihazına konularak sıcaklık ayarı 20 °C olacak şekilde ayarlama yapılıp, 24 saat süreyle cihaz çalıştırıldı.

Aynı şekilde HgCl_2 çözeltisinden 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150 ppm olacak şekilde balon jojelerde konsantrasyon ayarlandı. Daha sonra yıkanan saf sudan geçirilen ve etüvde kurutulan erlenler içerisine 0.5' şer g 400 °C' deki boksitten hassas tartıda tartılıp eklendi. Bu 7 adet erlen üzerine balon jojelerde hazırlanan konsantrasyonlardaki çözeltilerden 25'şer mL olacak şekilde eklenip ısıtmalı çalkalama cihazına konularak sıcaklık ayarı 40 °C olacak şekilde ayarlama yapılıp, 24 saat süreyle cihaz çalıştırıldı.

Son olarak HgCl_2 çözeltisinden 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150 ppm olacak şekilde balon jojelerde konsantrasyon ayarlandı. Daha sonra yıkanan saf sudan geçirilen ve etüvde kurutulan erlenler içerisine 0.5' şer g 400 °C' deki boksitten hassas tartıda tartılıp eklendi. Bu 7 adet erlen üzerine balon jojelerde hazırlanan konsantrasyonlardaki çözeltilerden 25'şer mL olacak şekilde eklenip ısıtmalı çalkalama cihazına konularak sıcaklık ayarı 60 °C olacak şekilde ayarlama yapılıp, 24 saat süreyle cihaz çalıştırıldı.

Bu 20, 40, 60 °C sıcaklıklarda çalkalatılan erlenler 24 saat sonunda cihazdan alınıp süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülerek, süzüntüler ICP OES cihazında ölçüm yapıldı ve ölçüm sonucundaki veriler sonucunda aşağıdaki Şekil 5.1' de görülen verim elde edilmiştir.



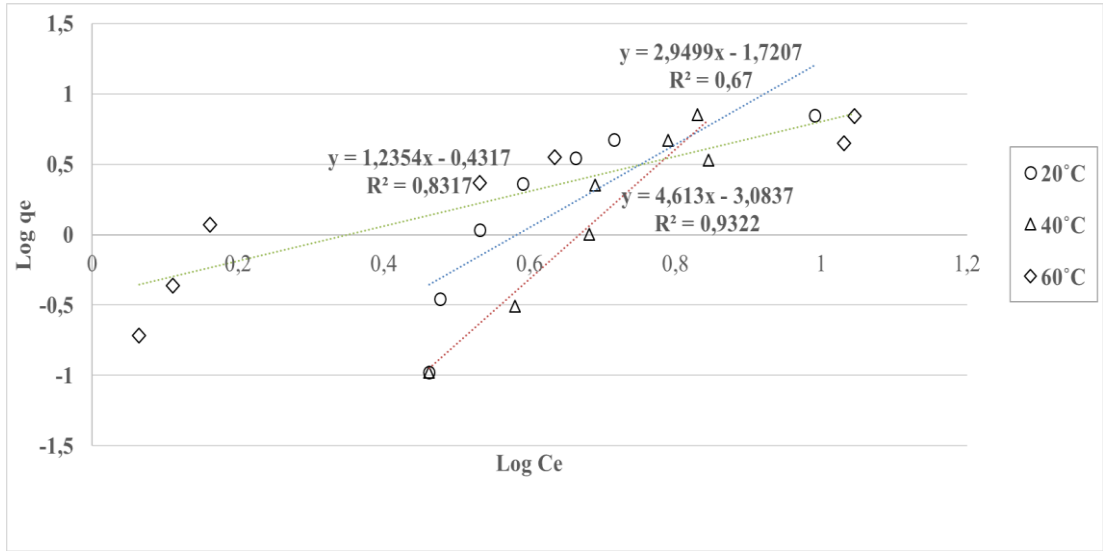
Şekil 5.1: Optimum Sıcaklığa Göre Verim.

5.2. Adsorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi

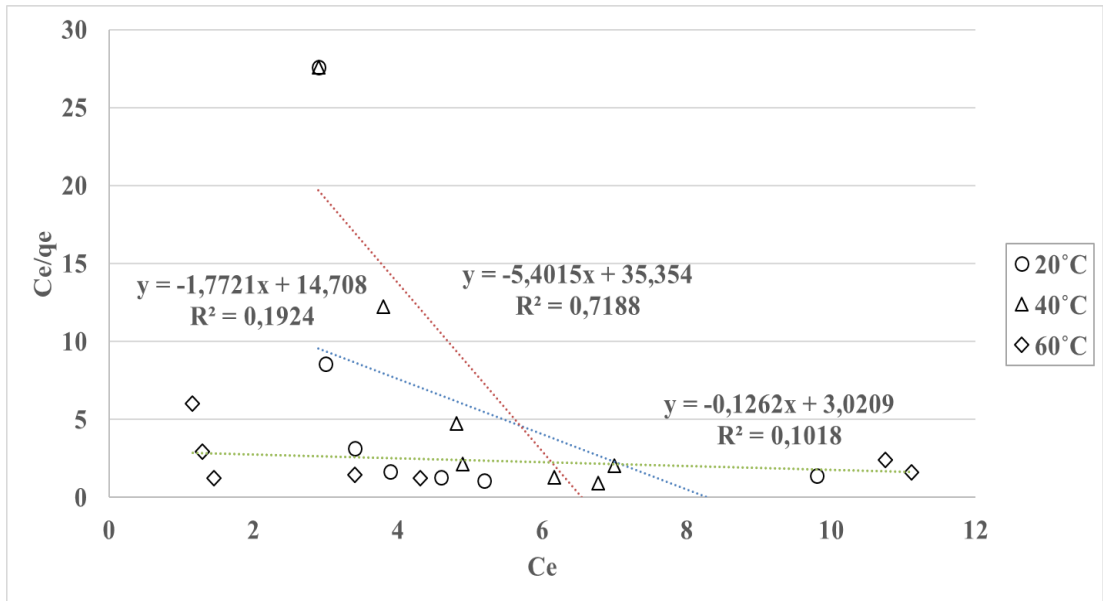
Üç ayrı sıcaklık değerinde (20, 40, 60 °C) yapılan adsorpsiyon analizi sonucu deneysel veriler Tablo 5.1’de görüldüğü gibi hesaplanarak adsorpsiyon mekanizmasının hangi yaklaşıma göre gerçekleştiği belirlendi. Hesaplamalar sonucu Şekil 5.2 Freundlich izotermi ve Şekil 5.3’ Langmuir izotermi çizildiğinde, adsorpsiyon mekanizmasının en uygun Freundlich izotermine göre ilerlediği belirlenmiştir.

Tablo 5.1: Optimum Sıcaklık Değerlerine Göre İzoterm Verileri.

Co Cıva kont. (ppm)	Ce, mg/L (20°C)	Ce, mg/L (40°C)	Ce, mg/L (60°C)	qe (mg/g) (20°C)	qe (mg/g) (40°C)	qe (mg/g) (60°C)
5	2.9	2.9	1.16	0.105	0.105	0.192
10	3	3.8	1.29	0.35	0.31	0.4355
25	3.4	4.81	1.45	1.08	1.0095	1.1775
50	3.9	4.9	3.4	2.305	2.255	2.33
75	4.6	7	4.31	3.52	3.4	3.5345
100	5.2	6.17	10.75	4.74	4.6915	4.4625
150	9.8	6.77	11.11	7.01	7.1615	6.9445



Şekil 5.2: Freundlich İzotermine Göre Adsorpsiyon Analizi.



Şekil 5.3: Langmuir İzotermine Göre Adsorpsiyon Analizi.

6. SONUÇLAR

- Adsorbant belirlemek için yapılan deneysel çalışma sonucu aşağıdaki Tablo 6.1’de verilen sayısal hesaplamalar sonucu Eskişehir boksitin % 76.17 verimle cıva adsorpsiyonu için en yüksek verimi sağladığı görüldü. Bu nedenle takip eden deneylerde adsorbant olarak Eskişehir Boksit kullanıldı.

Tablo 6.1: Adsorbant Verimleri ve qt Değerleri.

Absorbant	Verim (%)	qt (mg/g)
Mn Minerali	-4.18	-0.49
Kırmızı Çamur	47.68	5.57
Gümüşköy Kili	9.83	1.14
İliç Kili	51.37	5.9
Limonit	56.88	6.59
Halloysit	9.76	1.14
Diatome	11.74	1.38
Zeolit	23.64	2.77
Kaonit	28.66	3.35
Eskişehir Boksit	76.17	8.92

- Adsorpsiyon etki eden parametrelerinin incelenmesine geçildiğinde 105, 400, 600 °C’de adsorbant miktarını sabit tutup (0.2 g) belirli sürelerde (5,10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 dak.) 100 ppm’lik HgCl₂ çözeltisi ile çalkalama işlemi sonucunda % 8 ile % 30 arasında gerçekleşen çok iyi sayılamayan adsorpsiyon verimleri gözlemlenmiş olup, grafiksel olarak ifade edilmemiştir.

- Diğer deneysel çalışmada 105, 400, 600 °C’de şartlanmış boksit numunelerinin miktarı farklı alınıp (0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 g) adsorplama süresini sabit tuttuğumuzda (24 saat) aşağıdaki Tablo 6.2’de gösterilen sayısal hesaplamalara göre 400 °C de şartlanmış 0.5 g boksit ile yapılan adsorpsiyon veriminin % 97.45 ile en yüksek verimle gerçekleştiği görülmektedir. Adsorbant miktarı olarak en iyi verimin gerçekleştiği 0.5 g boksit ile bundan sonraki deneysel çalışmalara devam edilmiştir.

Tablo 6.2: Farklı Miktarlarda Şartlandırılmış Boksitlerin Verimleri ve qt Değerleri.

Adsorbant Miktarı (g)	Verim (%) T=105 °C	Verim(%) T=400 °C	Verim(%) T=600 °C	qt(mg/g) T=105 °C	qt(mg/g) T=400 °C	qt(mg/g) T=600 °C)
0.01	13.36	25.21	12.61	39.75	75	50
0.05	26.37	44.54	16.81	15.69	26.5	7.5
0.1	41.5	63.03	45.77	12.35	18.75	13.62
0.25	48.29	93.19	64.23	5.75	11.09	7.64
0.5	53.91	97.45	68.29	3.21	5.8	4.06
0.75	64.22	96.56	82.7	2.55	3.83	3.28
1	59.96	95.54	79.75	1.78	2.37	2.37

- 105, 400, 600, 800 °C’de şartlanmış boksit numunelerinin miktarını 0.5 g alıp sabit sürede(24 saat) cıva çözeltisi adsorpsiyonunu incelediğimizde aşağıdaki Tablo 6.3’de gösterilen sayısal hesaplamalar sonucu en iyi verimin % 98.35 ile yine 400 °C’de şartlanmış boksit ile gerçekleştiği görüldü.

Tablo 6.3: Sabit Miktar ve Sabit Sürede Şartlandırılmış Boksitlerin Verim ve qt Değerleri.

Verim (%) T=105 °C	Verim (%) T=400 °C	Verim (%) T=600 °C	Verim((%) T=800 °C	qt (mg/g) T=105 °C	qt (mg/g) T=400 °C	qt (mg/g) T=600 °C)	qt (mg/g) T=800 °C)
96.31	98.35	73.32	11.85	5.73	5.85	4.36	0.71

- 105, 200, 400 °C’de şartlanmış boksit numunelerinden sabit miktarda alınıp (0,5 gram) farlı sürelerde (5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 240 dak.) adsorpsiyonları incelenmiştir. Aşağıdaki Tablo 6.4’de gösterilen sayısal hesaplamalar sonucu en iyi verimin % 98.86 ile 400 °C’de şartlanmış boksitle gerçekleştiği görülmektedir.

Tablo 6.4: Farklı Sürelerde Farklı Sıcaklıkta Şartlanmış Boksitin Verim ve qt Değerleri.

Ads. Süresi (dak.)	Verim (%) T=105 °C	Verim(%) T=200 °C	Verim(%) T=400 °C	qt(mg/g) T=105 °C	qt(mg/g) T=200 °C	qt(mg/g) T=400 °C)
5	93.29	93.63	94.27	4.66	4.68	4.71
10	93.39	94.14	94.59	4.67	4.71	4.73
20	94.08	94.74	96.27	4.72	4.74	4.81
30	94.33	94.86	96.3	4.7	4.74	4.81
40	94.6	95.63	97.32	4.73	4.78	4.87
60	95.8	96.22	98.3	4.79	4.81	4.91
80	95.91	97.5	98.5	4.79	4.87	4.94
100	95.93	97.86	98.6	4.79	4.89	4.93
120	95.94	98.28	98.69	4.79	4.91	4.94
150	97	98.33	98.74	4.85	4.92	4.94
180	97.18	98.48	98.79	4.86	4.92	4.93
240	97.3	98.51	98.86	4.86	4.92	4.93

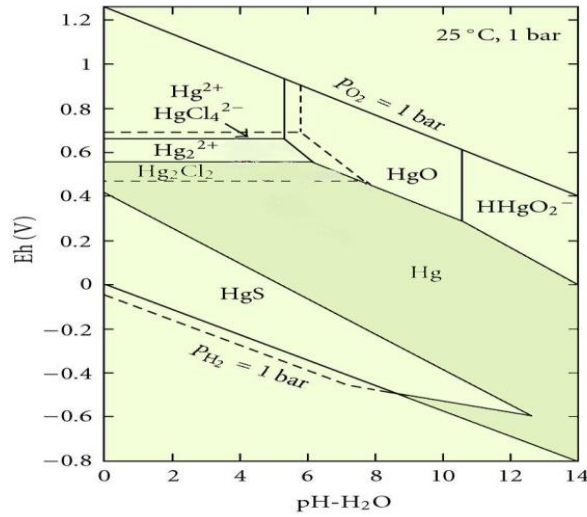
Adsorbant olarak 400 °C’de şartlanmış boksit numunesinin ve adsorbant miktarı olarak da 0.5 gram alınarak yapılan cıva adsorpsiyonunun en iyi verimle gerçekleştiği sonucu yapılan deneyler çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Bundan sonraki adsorpsiyon parametrelerinin incelenmesi 400 °C’ de şartlandırılmış boksitten 0.5 g alınarak yapılmıştır.

- Adsorpsiyona etki eden parametrelerden pH etkisinin belirlenmesi amacı ile HgCl₂ çözeltisi ayrı beherlerde farklı pH’ larda ayarlanıp (pH=2, 4, 6, 8), 400 °C’ de şartlandırılmış 0.5 g boksit ile farklı sürelerde (10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 dak.) temas ettirildiğinde aşağıdaki Tablo 6.5’ de gösterilen hesaplamalar sonucunda en iyi verimin pH=4 ve pH=6’ da gerçekleştiği görülmüştür. Yalnız pH=4’de başlangıç süresinden itibaren verim yüzdesinin pH=6’ya göre daha yüksek şekilde artma olduğu görüldüğünden pH=4’de ki adsorpsiyon verimi en yüksek olduğu kanısına varılarak bundan sonraki deneysel çalışmalarda pH=4 üzerinden çalışma yapıldı.

Tablo 6.5: Farklı pH Değerleri ve Farklı Sürelerde Boksit Verimi ve qt Değerleri.

Ads. Süresi (dak.)	Verim (%) pH=2	Verim (%) pH=4	Verim (%) pH=6	Verim (%) pH=8	qt(mg/g) pH=2	qt(mg/g) pH=4	qt(mg/g) pH=6	qt(mg/g) pH=8
10	26.51	27.82	42.68	22.03	1.33	1.4	2.13	1.1
20	36.79	41.21	48.49	35.79	1.84	2.06	2.42	1.79
30	34.42	54.24	64.2	49.9	1.72	2.71	3.21	2.79
40	43.56	53.93	62.76	55.72	2.18	2.7	3.14	2.5
60	53.52	69.51	76.07	63.6	2.68	3.48	3.8	3.18
80	46.08	77.14	78.7	69.9	2.3	3.86	3.94	3.5
100	51.56	76.19	77.67	66.62	2.58	3.81	3.88	3.33

Ayrıca Hg'nin kimyasal özelliği göz önünde bulundurularak, sulu çözeltideki pH değişimlerine göre kompleks oluşturma, iyon halinde bulunma ve metal haldeki durumları aşağıdaki Şekil 6.1'de görülen Hg E(V)-pH diyagramına göre yorumlanırsa, deney çalışmalarında kullanılan pH (pH=2,4,6,8) aralığında HgCl₂ çözeltisi Hg halinde sulu ortamda bulunduğu ve boksit ile adsorpsiyon işleminde bu aralıkta Hg'i adsorpsiyonunun etkin şekilde gerçekleşeceği görülmektedir [18].



Şekil 6.1: Hg E(V)-pH Diyagramı.

- Çözeltisi konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin incelenmesi için HgCl₂ çözeltisinin konsantrasyonları 5, 10, 25, 50 ppm olarak pH=4'de olacak şekilde ayarlaması yapıp, 400° C' de şartlanmış 0.5 g boksit numunesi ile farklı sürelerde

(1, 30, 60, 120 dak.) adsorpsiyonu deneysel olarak incelenmiş fakat yeterli verim elde edilemediği için grafiksel olarak gösterilmemiştir.

- HgCl₂ çözelti konsantrasyonu sabit alınıp (50 ppm) çözelti pH'ı değiştirilip (pH=4, 6) 400 °C' de şartlandırılmış 0.5 g boksit numunesi ile farklı sürelerdeki (5,10,20,40,60,80,100,120 dak.) adsorpsiyonu incelenmiş ve aşağıdaki Tablo 6.6'daki hesaplamalar sonucu en iyi verimin % 81.66 ile pH=4 olarak ayarlanmış çözeltideki ile gerçekleştiği görülmüştür.

Tablo 6.6: Sabit Konsantrasyonda pH Verimi ve qt Değerleri.

Adsorpsiyon Süresi (dak.)	Verim (%) pH=4	Verim (%) pH=6	qt(mg/g) pH=4	qt(mg/g) pH=6
5	1.9	6.5	0.42	2.5
20	16.9	11.26	0.05	2.5
40	47.26	39.48	1.73	0.99
60	69.28	42.92	1.18	1.62
80	71.02	64.98	2.17	1.83
100	73.34	69.18	2.29	1.85
120	81.66	73.06	2.04	1.73

- En son olarak adsorpsiyon izotermini belirlemek amacıyla optimum sıcaklık değerlerinde (20, 40, 60 °C) belirli çözelti konsantrasyonlarında (5, 10, 25, 50, 75, 100, 150 ppm) 400 °C'de 0.5 g boksit numunesi ile sabit süre ile (24 saat) adsorpsiyonu incelenmiştir ve aşağıdaki Tablo 6.7' de hesaplamalar sonucu 50 ppm konsantrasyona kadar 60°C'deki verimin en yüksek olduğu (% 93.2) görülmektedir. 50 ppm konsantrasyondan sonra ise bütün sıcaklıklardaki verimlerin ortalama aynı değerlerde sabitlendiği ve bu konsantrasyondan sonra sıcaklığın adsorpsiyona bir etkisinin olmadığı kanısına varmamıza sebep olmaktadır.

Tablo 6.7: Optimum Sıcaklıklara Göre Verimler.

Co (ppm)	Verim (%) T=20 °C	Verim(%) T=40 °C	Verim(%) T=60°C
5	42	42	76.8
10	70	62	87.1
25	86.4	80.76	94.2
50	92.2	90.2	93.2
75	93.87	90.67	94.25
100	94.8	93.83	89.25
150	93.47	95.49	92.59

- Optimum sıcaklık verileri ve hesaplamalar sonucuna göre adsorpsiyon mekanizmasını belirlediğimizde en uygun izotermin Freundlich izotermine göre gerçekleştiği görülmektedir ($R^2 = 0.9322$)

7. DEĞERLENDİRMELER

Literatürdeki boksitle cıva giderimi ile ilgili araştırmalara bakıldığında sulu çözeltilerde ağır metallerin giderimi çalışmalarının yapıldığı fakat cıva giderimini inceleyen çalışmaların sınırlı sayıda olduğu görülmüştür.

Sulu çözeltilerden cıva giderimi hususundaki yöntemler içerisinde adsorpsiyon yönteminin maliyet açısından daha uygun olması nedeniyle bu yapılan çalışmada adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltiden cıva giderimi incelenmiştir.

Adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltiden cıva giderimi için adsorbant belirlenmesinde yapılan deneysel analizler sonucu boksitin cıva adsorpsiyonu veriminin yüksek olduğu görülmüştür. Ülkemizde boksit rezervinin Seydişehir, Akseki bölgesinde yoğun şekilde bulunduğu ve Türkiye’de boksit rezervinin yeterli miktarda olduğu bilindiğinden cıva giderimi için adsorbant maliyeti ve kolay bulunabilirliği açısından faydalı olabileceği kanısına varılabilir.

Adsorbant olarak boksitin dezavantajı ise boksitin mineralojik yapısına göre içerisinde alüminyum oksitler ve alüminyum hidroksitlerin yanında silisyum, demir gibi safsızlıkları da içermesi sonucu cıva adsorpsiyonu bu yapıdan etkilendiği görülmektedir. Ayrıca cıvanın kolay uçucu yapısı ve sulu çözeltideki kompleks oluşturması gibi çeşitli kimyasal özellikleri sebebiyle, sulu çözelti cıva adsorpsiyonunun ölçümünü ve verimini etkileyen nedenler oluşturmaktadır. Bunun sonucu da deneysel çalışmalarda zorlanılmakta olup, sapmalar ve adsorpsiyon veriminde azalma olmaktadır.

Adsorpsiyona etki eden parametreleri incelenmesi sonucu, 400 °C deki boksitle 0.5 g kullanılarak yapılan deneylerde cıva adsorpsiyon verimi yüksektir. Ayrıca cıva konsantrasyonuna pH etkisinin incelenmesi sonucu pH=4’de adsorpsiyon veriminin yüksek olduğu görülmüştür. Optimum sıcaklık şartının adsorpsiyona etkisi incelendiğinde belirli sıcaklıklarda ve belirli sürede temas süresi sağlandığında adsorpsiyon veriminin, başlangıç çözelti konsantrasyonlarından 50 ppm’ e kadar olan değerlerde etkilendiği ve verimin arttığı, çözelti konsantrasyonu 50 ppm üstünde ise sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisinin sıcaklık değişiminden hemen hemen aynı oranda etkilendiği ve sabitlendiği görülmüş olup 50 ppm den düşük konsantrasyonlarda bulunan cıva çözeltisi için sıcaklığın arttırılması adsorpsiyon verimini etkileyecektir kanısına varılabilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Web 1, (2019), (https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf), (Erişim Tarihi:15/04/2019).
- [2] Özdil H.E., (2012),”Cıva önzenginleştirilmesinde Schiff bazı kullanılması ve cıvanın AAS Soğuk Buhar Tekniğı İle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.
- [3] Özen B., (2015), “Seydişehir Boksit Maden Ocağının Seçimli Madencilik Yöntemi ile Üretilmesi Prosese ve Maliyete Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- [4] DPT (2001), “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Boksit Çalışma Grubu Raporu”, Devlet Planlama Teşkilatı: 2625-ÖİK:636, Ankara, 3-5.
- [5] Web 2, (2019), <http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/632.pdf> (Erişim Tarihi:20/04/2019).
- [6] Web3,(2019), https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/87c11b9100c608b_ek.doc?tipi=25&turu. (Erişim Tarihi:25/04/2019).
- [7] Web 4, (2019), https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi153/d153_2027, (Erişim Tarihi: 25/04/2019).
- [8] Hacıoğlu S., (2007), “Alümina Üretiminde Seydişehir Boksitin Öğütme Boyutunun Eksraksiyon Verimine ve Süresine Etkisi”,Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniveristesi.
- [9] Web5, (2019), http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/images/b_h/boksit.jpg (Erişim Tarihi: 26/04/2019).
- [10] Yıldız Mehmet C., (1976), “Türkiye’de Bazı Cıva Yataklarının Oluşumu ve Mukayesesi”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Maden Fakültesi.
- [11] Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, “Türkiye Cıva Envanteri” No: 143, Ankara (1969).
- [12] Web 6, (2019), (https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi138/d138_6471.pdf), (Erişim Tarihi:25/04/2019).
- [13] Altundoğan H.S.,(1998),”Boksit Kullanılarak Sulardan Fosfat Giderilmesi”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi.
- [14] Bilgiç B., (2013), “Bakır ve Çinkonun Boksit ve Montmorillonit Tipi Killer Üzerine Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi.

- [15] Göze B., (2013), “Sulu Ortamdan Ağır Metal İyonlarının ve Boyar Maddelerin Mikropolimerik Malzemeler, kitin ve kitosan kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
- [16] Aykoç O., (2009), “Sulu Çözeltilerden Ağır Metallerin Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi.
- [17] Altun T., (2009), “Düşük Maliyetli Bazı Doğal Adsorbanlar Kullanılarak Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- [18] Arbestain M.C., Rodriguez-Lado L., Bao M., and Macias F., (2009), “Assessment of mercury-polluted soils adjacent to an old mercury-fulminate production plant”, Applied and Environmental Soil Science, 2009, 1-8.

ÖZGEÇMİŞ

Dilek KUVVET ÖZTÜRE 1980 yılında Artvin Murgul’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Artvin Murgul’ da tamamladı. Lise öğrenimini Kocaeli Derince On Dokuz Mayıs Süper Lisesinde tamamladı. 2004 yılında On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu. Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. 2009 yılından itibaren Kocaeli Büyükşehir Belediyesinde Kimyager olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Kuvvet Öztüre D., Öncel S., (2019), “Sulu Çözeltilerden Boksit ile Civa Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu ve Tanıtım Günleri,120, Gebze, Kocaeli,17-18 Haziran