

**67419**

T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KIRMIZI ÇAMURUN DEĞERLENDİRİLMESİ

Mustafa ACAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA-1997



**KIRMIZI ÇAMURUN DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Mustafa ACAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİMDALI**

**KONYA - 1997**

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIRMIZI ÇAMURUN DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Mustafa ACAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİMDALI**

Bu tez 18/08/1997 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu  
ile kabul edilmiştir.

(İmza)

Prof. Dr. Ramazan MİRZAOĞLU  
(Danışman)



(İmza)

Prof. Dr. A. Duman SOLAK  
Üye



(İmza)

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ  
Üye



**ÖZET**  
**Yüksek Lisans Tezi**  
**KIRMIZI ÇAMURUN DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Mustafa ACAR**  
**Selçuk Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Kimya Anabilimdalı**

**Danışman : Prof. Dr. Ramazan Mirzaoğlu**  
**1997 , 63 Sayfa**  
**Jüri : Prof. Dr. Ramazan Mirzaoğlu**  
**: Prof. Dr. A. Osman Solak**  
**: Prof. Dr. Mustafa Yılmaz**

Bu çalışma bayer prosesine göre üretim yapan Seydişehir Alüminyum Tesislerinde atık madde olan kırmızı çamurun değerlendirilmesi amacıyla yapılmıştır. Katı atıklar ile ilgili meseleler karmaşık hale geldiğinden beri bu tür atıkların güvenli olarak tabiatla bırakılması, asıl hammadde olarak kullanılması ve yan ürün olarak ele alınması, önem arzettmektedir. Bu tür bir yaklaşım gösterilmek ise atıklar birikerek çevre kirliliğine büyük çapta yol açacaktır.

Bu çalışmada 100'den fazla deney yapılmıştır. Bu çalışmanın özelliği ise, diğer fabrika atıklarında bulunan Cu, Ni, Cd iyonlarını, kırmızı çamur kullanarak tutmaktadır. Deneylerimiz arasında Hg çalışması da olmasına rağmen A.A.S'da Hg lambası bulunamadığından yapılamadı.

Kırmızı çamur gibi tabii adsorbentler fiziksel ve yarı kimyasal adsorpsiyon özelliğine sahiptir. Sulu atıklarda bulunan Cu, Ni, Cd gibi iyonlar kırmızı çamurun adsorbent ve flokülant (çöktürücü) özelliğinden dolayı tutulur ve sulu atık zararsız hale getirilir. Bu çalışmada zehirli metallerin tutulması için ümit verici sonuçlar ortaya konulmuştur.

**ANAHTAR KELİMELER :** Kırmızı çamur, Bayer proses, Zehirli metal, Adsorbent, Flokülant.

## ABSTRACT

### Master Thesis UTILIZATION OF RED MUD

Mustafa ACAR

Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Ramazan MİRZAOĞLU  
1997 , page : 61

Jury : Prof. Dr. Ramazan MİRZAOĞLU

During this master thesis, the red mud disposal of Seydişehir. Aluminum plant has been studied. The red mud utilization is the main aim of thesis. Since the disposal of solid wastes are considered as an environmental problem, the safe disposal of the wastes to the nature, used of these wastes as raw-material, and as a by product are very important. If such approaches are not considered, the wastes will accumulate and effect. The environmental pollution in a large scala.

During this thesis more than hundred experiments are made. Another important part of this thesis is the use of red mud for the removal of Cu, Ni, Cd ions. During our experiments Hg ions are also considered, but the absence of the Hg lamp in the A.A.S. Equipment causes the lack of data of this ion.

The natural adsorbants like red mud have the physical and semi-chemical adsorbant properties. The Cu, Ni, Cd ions in waste waters are removed by the adsorbant and flocculant properties of the red mud and cause the safe disposal of the mentioned waste water. In this thesis the removal of toxic metals are seen to give promising results.

**KEY WORDS :** Red mud, Bayer process, toxic metals, adsorbtion, flocculant.

## İÇİNDEKİLER

S.NO

1. GİRİŞ.....	1
2. BOKSİT VE BOKSİTTEN ALÜMİNA ÜRETİMİ .....	3
2.1. Dünyadaki Bazı Kırmızı Çamurların Özellikleri Ve Ekonomik Değerleri .....	4
3. KIRMIZI ÇAMUR.....	12
3.1. Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi.....	13
4. KIRMIZI ÇAMURUN KULLANIM ALANLARI.....	23
4.1. Kompleks Metotlarla Çamurun İşlenmesi .....	23
4.1.1. Kırmızı çamurun ergitilmesi.....	23
4.1.2. Kırmızı çamurdan demir, alümina ve çimento üretimi.....	23
4.1.3. Kırmızı çamurdan demir, alümina ve nadir elementlerin kazanımı ve gübre üretimi.....	23
4.2. Kırmızı Çamurun Katkı Maddesi Olarak Kullanımı .....	23
4.2.1. Kırmızı çamurun demir metalurjisinde kullanımı .....	23
4.2.2. Çimento üretimi için kırmızı çamurun değerlendirilmesi .....	23
4.2.3. Kırmızı çamurun inşaat ve yapımalzemeleri olarak kullanılması.....	24
4.2.4. Kırmızı çamurun toprak ıslahında ve yol inşaatında kullanılması.....	24
4.3. Kırmızı Çamurun Diğer Maksatlar İçin Değerlendirilmesi .....	24
4.4. Kırmızı Çamur Belirli Bileşenlerinin Değerlendirilmesi.....	24
4.4.1. Kırmızı çamurun demir ihtiyasının fiziksel yollarla kazanımı .....	24
4.4.2. Kırmızı çamurun $\text{Na}_2\text{O}$ -(ve $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) miktarlarının değerlendirilmesi .....	24
4.4.3. Kırmızı çamurun alümina fabrikası son ürünü olarak değerlendirme prosesi ...	25
5. ADSORPSİYON TEORİLERİ .....	26
6. MATERYAL VE METOD .....	28
7. DENEYSEL BÖLÜM .....	29
7.1. Kırmızı Çamurda Ateş Zayıf Tayini .....	29
7.2. Kırmızı Çamurda $\text{Fe}_2\text{O}_3$ tayini .....	29
7.3. Kırmızı Çamurda $\text{SiO}_2$ Tayini .....	29
7.4. Kırmızı Çamurda $\text{TiO}_2$ Tayini .....	29
7.5. Kırmızı Çamurda $\text{P}_2\text{O}_5$ tayini .....	29
7.6. Kırmızı Çamurda $\text{Al}_2\text{O}_3$ Tayini .....	29
7.7. Kırmızı Çamurda $\text{CaO}$ Tayini .....	29
7.8. Kırmızı Çamurda $\text{V}_2\text{O}_5$ Tayini .....	29
7.9. Kırmızı Çamurda Gravimetrik $\text{Na}_2\text{O}$ Bütünü Tayini .....	29
7.10. Sıvı Katı Oranı ve Katı gr/L tayini .....	29
7.11. Boyut Analizi .....	30
7.12. 1 L 50 mg/L konsantrasyonunda $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Çözeltisinin Hazırlanması ..	30
7.13. 1 L 50 mg/L Konsantrasyonunda $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Çözeltisinin Hazırlanması .....	31
7.14. 1 L 50 mg/L Konsantrasyonunda $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Çözeltisinin Hazırlanması .....	31
8. SONUÇ VE TARTIŞMA .....	54
9. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	57
10. KAYNAKLAR .....	58

## ÖNSÖZ

Kırmızı Çamur; boksit Cevherinden alümina üretiminde, üretilen 0.5 ton alüminyum metali ya da 1 ton alüminaya karşılık yaklaşık olarak 1 ton kırmızı çamur (Kuru baza göre) meydana gelmektedir. Bir başka deyişle kullanılan boksit cevherinin yaklaşık olarak % 40'ı kırmızı çamura geçmektedir.

Bu çamur kolloidal yapısı sebebiyle bol miktarda su içerir. Bu hali ile barajlarda depolanan atık, rüzgarın ve çeşitli tabiat olaylarının etkisi ile çevreye taşındığından içermiş olduğu alkali sebebi ile çevre sağlığı konusunda haklı olarak endişe uyandırmaktadır. Ayrıca günümüzde depolama masraflarının yüksek olması konunun önemini artırmaktadır.

Kırmızı çamurdan demir, alüminyum, titan, sodyum, vanadyum, galyum gibi bileşenlerin kazanılması yönünde yapılan çalışmalardan görüleceği gibi, pilot tesis düzeyinde gerçekleştirilmiş proseslerdir. Fakat bu proseslerin yatırım maliyetlerinin ve enerji tüketimlerinin yüksek olması dezavantaj teşkil etmektedir. Kırmızı çamur şu andaki mevcut demir cevheri yataklarının ihtiiva ettiği demirden (%50) daha düşük demir tenörüne sahip olmasından ötürü kırmızı çamurdaki demir bileşenin eldesi yönünde çalışmalar prosesin dezavantajları sebebiyle bugün için ekonomik değildir. Fakat prosesin ekonomikliğinin artırılması yönünde birçok ülkede halen çalışmalar devam etmektedir.

Kırmızı çamurun kimya sektöründe, inşaat sektöründe, atık suların temizlenmesinde flokülant olarak veya kömürün sıvılaştırılmasında katalizör olarak kullanılması mümkündür. Ayrıca yer karosu, pigment, dolgu maddesi olarak, hafif yapım malzemesi, cimento üretimi gibi alanlarda da değerlendirilmektedir.

Dünya üzerinde hammadde kaynaklarının devamlı azalması sebebiyle, yakın gelecekte kırmızı çamurdaki başta demir olmak üzere, diğer bileşenlerinden bazlarının minimum ekonomik tenore denk veya üzerinde olacağının gerçekleşinden hareketle; kırmızı çamurun değerli maddelerinin ekonomik olarak elde edilebileceği ve bunların alternatif bir ürün olarak gözükeceği açıktır.

Kırmızı çamuru değerlendirmek suretiyle çevre kirliliğini önlemek, depolama problemlerini ve maliyetini ortadan kaldırmak, alüminyum üretim maliyetini

düşürmek mümkün olmaktadır. Bu bakımdan kırmızı çamur alternatif hammadde kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu konuyu çalışmamı teklif eden ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ramazan MİRZAOĞLU'na, laboratuar çalışmalarımda yardımcı olan ve gereken hassasiyeti gösteren sayın müdürüm Yrd. Doç. Dr. Muzaffer KARADAĞ'a, çalışmalarımda beni yönlendiren, fikir veren Yrd. Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU'na, Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERSÖZ'e ve Arş. Gör. Ahmet AYAR'a sonsuz teşekkür eder saygılar sunarım.



## 1.GİRİŞ

Alüminyum metali üretiminde başlangıç maddesi alüminadır. Alümina ise boksitlerden Bayer prosesi ile üretilir. Bu proseste, boksitlerin kostik soda ile muamelesiyle alüminyum çözeltiye alınır. Bu çözeltinin sıcakta bir süre daha tutulmasıyla çözeltinin desilikasyonu sağlanır. Bu silikasyon ile çözeltinin ihtişi silika, çözünmeyen sodyum alüminyum silikatları ve demir, titan dioksitleride içerir. Bunların yanında tesise beslenen boksitlerin yapısına bağlı olarak; kalsiyum, magnezyum, vanadyum, galyum, zirkonyum, nadir toprak metalleri vs. gibi elementleri çok daha düşük oranlarda ihtişi eder. Bayer prosesiyle (Simond ve ark. 1979) alümina (saf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) üretiminde artık madde olan bu katı içeriği demir oksitten ileri gelen kırmızı rengi ve içerisinde kostik bulunması sebebiyle kırmızı çamur olarak adlandırılır. Eğer bu artık kostik rejansyonuna tabi tutulmuşsa kahverengi çamur olarak adlandırılır (Kara ve ark. 1996).

Bu proseste 1 ton alümina ve 0,5 ton alüminyum metaline karşılık yaklaşık olarak 1 ton kırmızı çamur (kuru baza göre) meydana gelir. Başka bir deyişle de Bayer prosesi ile işlenen her ton boksitin yaklaşık olarak 0.45 tonu ya da % 40'ı kırmızı çamur olarak atılmaktadır (Girgin ve Gündüz 1980, Gözmen ve ark. 1983). Bayer prosesinde kırmızı çamur bu endüstrinin en önemli problemidir. Önemli miktarda kostik soda ve alüminyum kaybına sebep olduğu gibi, içeriği kostik nedeniyle ve güneş ışığında kuruyan kırmızı çamurun rüzgarla havayı kirletmesi gibi sebeplerle çevresel sorumlara da yol açmaktadır (Gözmen ve ark. 1983).

Bugüne kadar Seydişehir'de biriken kırmızı çamur 3 milyon tonu bulmuştur (Kara ve ark. 1995). Tesis kapasitesinin artırımı gerçekleştirdiği taktirde atılan çamur miktarı da artacaktır.

Gerek depolama problemi çözmek ve gerekse içindeki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  gibi maddeleri kazanmak amacıyla bir çok araştırma kuruluşı kırmızı çamur üzerinde çalışmalar yapmaktadır (Zambo 1980, Solmar 1979, Thakur 1983, Thakur 1976). Kırmızı çamur içindeki maddeleri, özellikle  $\text{TiO}_2$  memleketimiz ekonomisi bakımından önem arz etmektedir. Çünkü M.T.A. tarafından şimdiden kadar yapılan

araştırmalarda daha fazla titan ihtiva eden başka bir kaynak bulunamamıştır (Gündüz, Girgin 1980).

Ancak endüstriyel olarak ekonomik bir proses henüz geliştirilememiştir (Zambo 1980, Kırk Othmer 1978). Kırmızı çamurun tiksotropik, kolloidal yapışkan özellikleri ve ayrıca yüksek nem içerikleri çok ince tane büyülüğu (%60'ı 1  $\mu$ 'dan küçük) ve bağımsız mineral fazların iç içe geçmiş olması kırmızı çamurun işlenmesinde bir dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır.

Kırmızı çamurun değerlendirme alanları şu şekilde sınıflandırılabilir:

- 1- Kırmızı çamurun bütünü ve içindeki bazı elemanları kullanan proses.
- 2- Kırmızı çamurun inşaat sektöründe kullanılması.
- 3- Kırmızı çamurun kimya sanayinde kullanılması

Kırmızı Çamuru değerlendirme alanları araştırılırken biz de çalışmamızı kırmızı çamurun Adsorban ve flokulant özelliğinden yararlanarak diğer endüstriyel atıklardaki Ni, Cd, Cu gibi zehirli metalleri tutma yönünden yaptık, böylece hem çevresel problemleri meydana getiren bir atığa kullanım alanı bulmuş oluruz, hem de diğer sanayi atıklarını zararsız hale getirmiş oluruz.

## 2.BOKSİT VE BOKSİTTEN ALÜMİNA ÜRETİMİ

Boksit, alümina bakımından zengin çok bileşenli bir mineral cevherdir. Alüminyum içerikli mineraller yanında değişen oranlarda demir, silis ve titanyum bileşikleri ihtiva eder. Boksitlerin tabiatta bulunuş şekli ve fizikokimyasal özellikleri farklıdır.

Boksit rezervleri, özellikle düşük silisli boksitler, tropikal ve yarı tropikal iklimli ülkelerde bulunur. Boksitin yer küresinin büyük bir kısmını kaplamasına rağmen boksit rezervlerinin % 60'dan fazlası Amerika ve Afrika kıtalarında bulunur (Kara ve ark. 1980).

Alüminyum metali, boksitten Bayer prosesiyle alümina elde edildikten sonra, uygun katkı maddeleriyle karıştırılır ve eritilerek elektrolizinden elde edilir. Boksitin kimyasal ve mineralojik analizi Tablo 2.2. de görüldüğü gibidir.

Tablo 2.1 Boksitinin Kimyasal ve Minerolojik bileşeni

Bileşen	%	Minerolojik adı	Yaklaşık Yapı
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40-65	Gibbsit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 3H <sub>2</sub> O
		Boehmit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O
		Diaspor	
SiO <sub>2</sub>	0, 5-10	Kaolinit	Al <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
		Quartz	SiO <sub>2</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-30	Hematit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		Goethit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O
TiO <sub>2</sub>	0, 5-8	Anafaz	TiO <sub>2</sub>
		Rutil	
H <sub>2</sub> O	10-34	Gibsit, Boehmit, Diapsor, Kaolinit Goethit içinde	
		Mn, P, V, Cr, Ni, Ga, Ca, Mg, Eser	

Tablo 2.2 BOKSİT YATAKLARININ MİNEROLOJİK ANALİZLERİ (%)

	Mortaş	D.Kuzu	Değirmenlik	Morçukur	Çatmakaya	Diğer
Boehmit (Y-AlOOH)	59.5	63.2	58.5	55.9	61.59	61.5
Kaolinit ( $H_2Si_{12}O_3(OH)_9$ )	15.5	9.59	14.11	8.3	10	10
DiasporAlOOH	0.8	0.9	1.2	1.7	1.0	1.0
Anatoz ( $TiO_2$ )	2.1	1.82	2.46	2.1	2.13	2.1
Rutil ( $TiO_2$ )	0.4	0.45	0.44	0.5	0.48	0.5
Kuvars ((- $SiO_2$ )	0.5	0.51	0.19	0.5	0.18	2.2
Tridimit ( $SiO_2$ )	0.8	0.75	1.74	0.7	1.1	1.1
Hematit ((- $Fe_2O_3$ )	10.7	12.76	11.76	12.4	7.3	7.3
Götít ((FeOOH))	1.9	1.56	1.92	2.6	5.4	5.5
Kalsit ( $CaCO_3$ )	0.8	1.94	0.2	3.1	0.8	2.8
Amorf ve Diğer bileşen	6.5	-	5.7	12.2	5.4	6.2

Tablo 2.3 BOKSİT YATAKLARI İZ ELEMENT DAĞILIMI (PPM)

	Ga	Cr	V	Ni	Cu	Co	Mn	Zr	Pb	Zn	Sr	Y+Rb	B
Arvana	55	380	380	159	46	15	45	300	60	7	28	35	90
Morçukur	73	360	370	213	0?	<10	68	400	50	4	56	60	107
Mortaş	70	340	400	233	41	<10	54	400	40	9	7	55	82
Doğankuyu	67	225	450	260	23	<10	36	400	80	23	28	40	?
Değirmenlik	24	390	345	333	41	<10	68	400	90	19	23	40	52
Toprakkapı	73	410	460	453	13	<10	45	400	65	11	7	80	87
Gömene	86	465	400	259	88	<10	68	500	100	19	50	90	?

## 2.1.Dünyadaki Bazı Kırmızı Çamurların Özellikleri Ve Ekonomik Değerleri

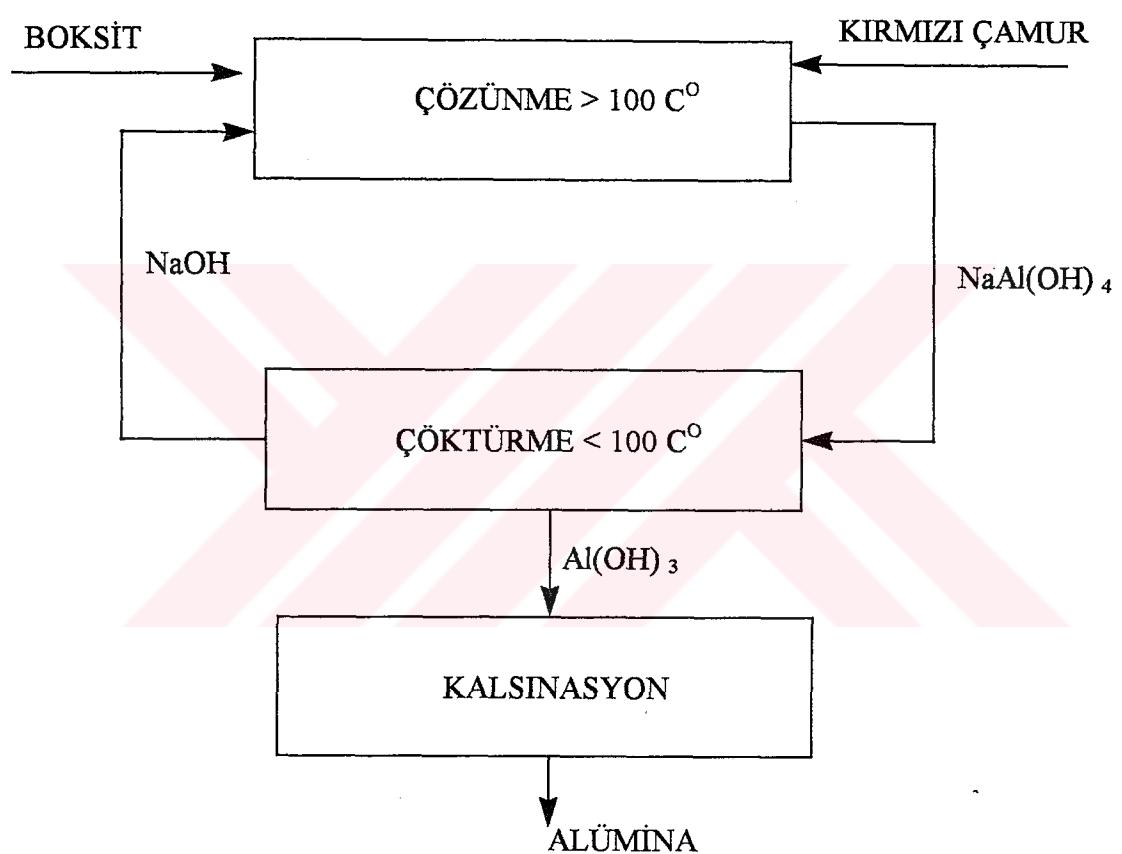
Alüminyum üretiminde artık olarak ortaya çıkan çamurun özellikleri ve bileşimi, cevhere ve alumina üretimi esnasında uygulanan prosese bağlı olmaktadır.

Tablo 2.4 Çeşitli tesislerden atılan çamurların bileşimi

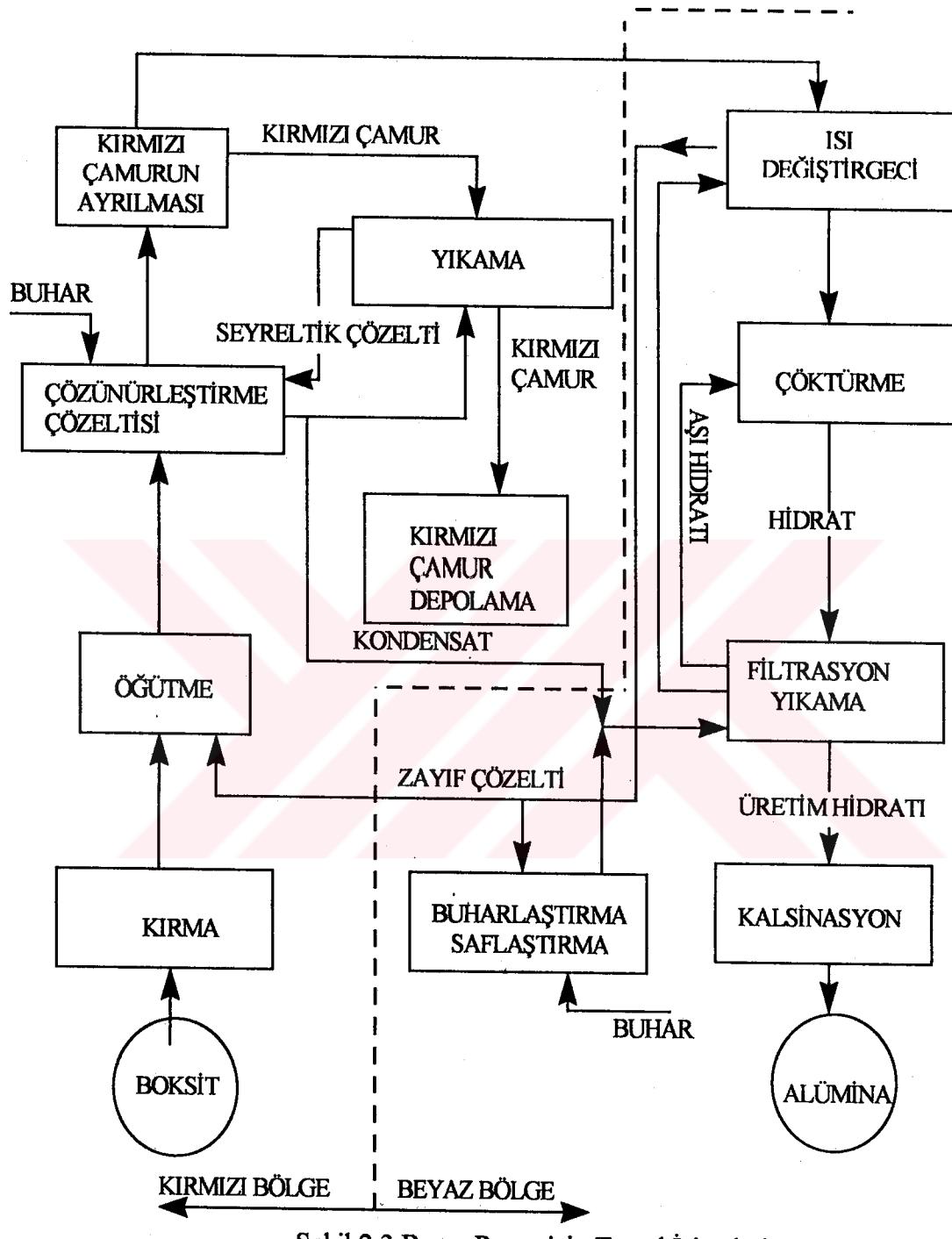
Çamurlar	% $Fe_2O$	% $Al_2O_3$	% $TiO_2$	% $SiO_2$	% $Na_2O$	% $CaO$
Surinam kırmızı çamuru	24.81	18.00	12.15	11.80	9.29	3.60
Jamaika kırmızı çamuru	50.90	14.60	6.87	3.40	3.18	4.96
Seydişehir kırmızı çamuru	39.18	19.74	5.45	17.10	9.10	1.70
Arkansas kahverengi çamuru	7.87	8.92	3.13	17.10	5.36	39.80

Tablo 2.5 Kırmızı Çamurda Bulunan Kimyasal maddeler ve Mineraller

BİLEŞEN	MİNARALOJİK ADI	YAKLAŞIK YAPISI VE GENEL
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
	Boehmit	$\text{AlOOH}$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{H}_2\text{O}$ )
	Diospor	$\text{AlOOH}(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{H}_2\text{O})$
	Alumagatit	$\text{Fe}/\text{AlOOH}$
	Sodyum alüminyum silikatlar(sodalit)	$\text{NAS}, 3(\text{Na}_2\text{O}\text{Al}_2\text{O}_5\text{SO}_2)\text{Na}_{2x}\text{nH}_2\text{O}$
	Kalsiyum alüminyum silikatlar	CAS
	Tri- kalsiyum alüminat	$3\text{CaO}\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}_2\text{O}$	Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Gothit	$\text{FeOOH}$
	Maghemit	$-\text{Fe}_2\text{O}_3$
	Prit	$\text{FeS}_2$
	Markasit	$\text{FeS}_2$
$\text{SiO}_2$	Quartz	$\text{SiO}_2$
	Sodalitler	NAS
	Kalsiyum alüminyum silikatlar	CAS
$\text{TiO}_2$	Sodyum titanat	$\text{Na}_2\text{OTiO}_2$
	Kalsiyum titanat	$\text{CaOTiO}_2$
	Sodyum meta titanat	$\text{NaHTiO}_3$
$\text{Na}_2\text{O}$	Sodalitler	NAS
	Sodyum titanatlar	
	Diğer sodyum tuzları	
$\text{MgO}$	Magnezyum alüm. silikatlar.	MAS
	Magnezyum hidroksit .	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
	Dolomit.	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Magnesit .	$\text{MgCO}_3$
$\text{CaO}$	Tri kalsiyum alüminat.	$3\text{CaO}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Kalsiyum titanat.	$\text{CaOTiO}_2$
	Fosforit.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
	Florit.	$\text{CaF}_2$
	Kalsiyum meta vanadat .	$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$
	Kalsiyum alüm. silikat.	$\text{CaS}$
	Apatit .	$\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3\text{F}]$
$\text{V}_2\text{O}_5$	Kalsiyum meta vanadat.	$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$
Kızdırma kaybı $1100^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar ayrılan kristal su , ısı ile ayrılan $\text{CO}_2$ , $\text{SO}_2$ ve organik maddeler .		



Şekil 2 2 Bayer Prosesinin Basit Akım Şeması



Boksit % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / % SiO<sub>2</sub> =  $\mu_{Si}$  silis modülüne göre stoklanır. Daha sonra Bayer prosesinde  $\mu_{Si} = 7$  olması gerekiğinden bu modüle ayarlanır. Kırk milimetrenin altında kırılır. Çözülüp hazırlanan Sudkostik 450-550 g/L konsantrasyonunda prosese hazırlanır. Boksitle beraber öğütme işlemine tabi tutularak +100 mesh (149 mikron): % 4 max., -270 mesh (53 mikron):% 75 min. ebatlarında öğütülür. Öğütmede kullanılan kuvvetli çözelti boksit ile beraber aşağıdaki denkleme göre hesaplanır (Acar 1995).

$$V = \frac{W \cdot 1,04}{N \cdot 0,608 \cdot \alpha_k \cdot A}$$

V = Kuvvetli çözelti m<sup>3</sup> /ton (boksit için )

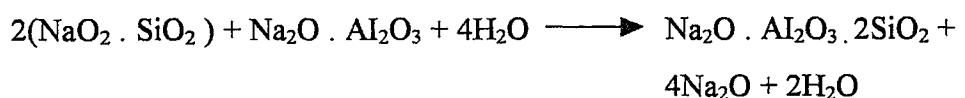
A = Dönüş çözeltisindeki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> g/L (110g/L )

N = Dönüş çözeltisindeki Na<sub>2</sub>O (250g/L )

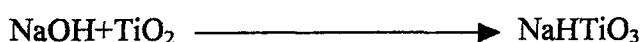
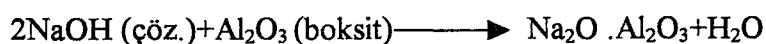
$\alpha_k$  = Otoklov modülü (Na<sub>2</sub>O / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) \* 1,645

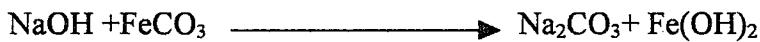
$$W = (100 - \% H_2O / 100) \cdot (0,608 \cdot \alpha_k (A - 0,85 \cdot SiO_2) + 0,517 \cdot SiO_2 + 0,387 \cdot TiO_2 - 2,857 \cdot CaO) + 1,41 \cdot CO_2$$

Ham pulp kademeli olarak 90 °C'den 105 °C kadar 2.5 saat içinde yavaş yavaş ısıtılır ve desilikasyonu sağlanır. Boksitin içindeki Si O<sub>2</sub> 'nin bir kısmı bu sıcaklıkta reaksiyona girerek şu bileşikleri yapar.



Daha sonra pulp kademeli olarak 105 °C'den 240 °C'ye kadar ısıtılarak şu reaksiyonlar gerçekleştiriliyor.





Otoklavda boksitin çözünme süreci (saat) : çalışan otoklav hacminin saatteki hampulp akımına bölünmesiyle bulunur (Acar 1995).

$$T = \frac{V_a \cdot n \cdot N \cdot n'}{V_n \cdot V_k}$$

T=Boksitin çözünme süresi

$V_a$ =Otoklavdaki iş hacmi ( $\text{m}^3$ )

$V_n$ =Ham pulpun saatteki ortalama akışı ( $\text{m}^3$ )

$V_k$ =Otoklavdaki konsendatın hacmi ( $\text{m}^3$ )

n=Batorya daki reaksiyon otoklavlarının sayısı.

$n'$ =Batoryadan faydalanan katsayısi

$$V_k = \frac{Q}{g}$$

Q: Alkalizasyon için saatteki ort. buh. sarf

g : Buharın ortalama ısısı (kcal/T)

Otoklav pulpu 0,5 atm -127 °C de seyreltilerek soğutulur. Çözeltildeki  $\text{Na}_2\text{O}$  240 g/L'den 140 g/L'ye seyreltilerek 2 saat bekletilip desilikasyon tamamlanır.

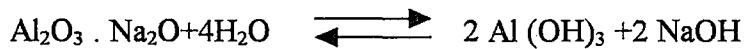
Seyreltme işlemi hem dekompozisyon prosesini hızlandırmak hem de çöktürücülerde çamurun ekonomik ve hızlı çökmesi amacıyla yapılır. Ayrıca çökme işleminde çok ince çamur tanelerinin bir araya toplanıp iri bir tane olarak daha hızlı çökmesini sağlamak amacıyla seyreltme tanklarının içindeki pulpa un ilavesi (2 kg kuru un /1 ton kuru çamur) yapılır.

Otoklov reaksiyonları sonucu boksitle giren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün % 86'sı sodyum alüminat olarak alınır. Artık maddeler çamur olarak katı faz oluşturur.

Çöktürücü üst taşma ceplerinden toplanıp tanka alınan çözeltili filtre edilmek üzere kontrol filtresine gönderilir. Çöktürücünün alt akımından alınan kırmızı çamur ters akım prensibine göre altı kademe ile yıkamaya tabi tutulur. Çöktürücü alt akımı 200-500 g/L katı ihtiiva eder. Çamur pulpu seyreltilerek kırmızı çamur barajına gönderilir (Çengeloğlu, Mirzaoglu 1987, Acar 95, Özdemir ve Ark.1974).

Alüminat çözeltisi ise filtrelerin yüzeyine tutturulmuş kağıt lifleri yardımıyla yapılır ve dekompozisyon bölümüne gönderilir. Bu bölümde hidroliz olacak

çözelti sıcaklığının düşük olması gerektiğinden vakumlu soğutucularla sıcaklık düşürülür. Alüminat çözeltisi aşılama hidratı ile karıştırılarak hidroliz prosesi gerçekleştirilir.



$\text{Al(OH)}_3$  aşılama ve üretim filtrelerinde filtre edilerek kalsinasyon bölümüne gönderilir (Acar 1995). Kalsinasyon bölümünde; üretilen  $\text{Al(OH)}_3$  döner fırnlarda fiziksel ve kimyasal suyu uçurulur. Üretilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  elektroliz haneye sevk edilir.  $\text{Al(OH)}_3$ 'e hidrat,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'e alümina denir.

### 3.KIRMIZI ÇAMUR

Boksitlerin çözünürleştirilmeleri sırasında toplam alüminanın %76-93 kadarı alüminat çözeltisinde sıvı fazda geçer. Boksitteki silis ya da sodyum alüminyum siliskatlar halinde; demir, titan ve az miktarda bulunan Ga, V, P, Cr, Mg gibi maddeler katı kısmında kalarak kırmızı çamuru oluşturur. Boksit atıklarının diğer bileşini sodyum, genellikle boksitle bulunmayıp atığa teknolojik işlemle sonucu geçer (Çengeloglu 1991).

Tablo 3.1 Kırmızı Çamurun Kimyasal Kompozisyonu.

Bileşen	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30-60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-20
SiO <sub>2</sub>	1-20
Na <sub>2</sub> O	1-10
CaO	2-8
TiO <sub>2</sub>	1-10
Al	5-15

Kurutularak toz haline getirilmiş kırmızı çamurun tane boyut dağılımı mikromeritics Model sedigraph 5000D cihazı ile belirlenmiştir. Test sonucunda kırmızı çamurun %94'ünün 10 mikrondan daha küçük olduğu tablo 3.2'de görülmüştür. (Kara ve ark. 1995)

Tablo 3.2 Kırmızı Çamurun tane boyut dağılımı

Elek boyutu $\mu\text{m}$	Miktar %
-50+10	6
-10+1	44
+1	50

Kırmızı Çamur numunelerin yoğunlukları Micromeritics Model Autopycnometer 1320 cihazında ölçülmüş, yoğunlukları  $2,7-3,5 \text{ g/cm}^3$  arasında değiştiği görülmüştür. Beş okumanın ortalaması ise;  $3,201 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Kara ve ark. 1995).

Tablo 3.3 'de Boksitin ve Kırmızı Çamurun kimyasal analizi.

Bileşen	I. Numune		II. Numune	
	Boksit	Kırmızı çamur	Boksit	Kırmızı Çamur
Nem	2,65	-	2,79	-
A. Z	12,71	6,86	12,65	6,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,50	18,40	56,86	17,80
SiO <sub>2</sub>	8,29	18,16	7,45	17,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,32	36,10	18,00	38,57
TiO <sub>2</sub>	2,43	5,19	2,33	5,08
CaO	0,95	2,44	0,84	2,22
CO <sub>2</sub>	0,82	-	0,97	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,041	0,068	0,040	0,059
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,062	0,125	0,074	0,175
S	0,037	0,075	0,053	0,08
Na <sub>2</sub> O	-	10,55	-	10,26

### 3.1. Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi

Kırmızı çamura bünyesindeki demir, alüminyum, sodyum, titan oksitleri gibi maddeler sebebiyle değerlendirilmesi gereken bir hammadde gözü ile bakılabilir. Bu yöntemle yapılan çalışmalar çoktur. Fakat henüz ekonomik olarak endüstriyel bir proses geliştirilememiştir (Kirk Othmer 1978). Yapılan çalışmalar kırmızı çamurun tümünü veya bazı bileşenlerini hammadde olarak kullanıp kimyasal ürünler elde etme amacıyla dönük araştırmalardır. Kırmızı çamurun inşaat sektöründe veya başka amaçlarla değerlendirilmesi yönündeki denemeleri iki ana grupta incelemek mümkündür.

Kırmızı çamurun tümünü değerlendiren proseslerde ya kırmızı çamurun firında indirgenerek demirin önce ayrılp daha sonra diğer bileşenlerin cürüftan kazanılması veya hiç indirgeme yapmadan bileşenlerin kazanılması şeklinde çalışmalar yapılmıştır (Zambo ve ark. 1978, Fursman 1970).

(Colombo ve ark. 1970) kırmızı çamurdan demir üretimi ile ilgili bir metot geliştirmiştir. Burada kırmızı çamur %30'dan az nem ihtiva edecek şekilde

kurutulur, 700 °C'nin altında indirgeyici gazlarla ( $H_2$ , CO,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  karışımı) akışkan yataktaki kalsine edilir. Daha sonra ikinci bir akışkan yataktaki 500-900 °C arasında bütün demir oksitler metalik demir okside indirgenir. %33,5  $Fe_2O_3$  elde edilir. 100 kg kırmızı çamurdan bu yolla 24 kg demir elde edilir. Demiri kazanma veriminin % 94'ün üzerinde olduğu belirtilmektedir. Demir ayrıldıktan sonra mağnetik olmayan kısımdan, kostik prosesiyle 8 kg  $Al_2O_3$  ve asit muamelesiyle de  $TiO_2$  elde edilebileceği belirtilmiştir.

(Thakur 1977) %35,5  $Fe_2O_3$ , %16,5  $TiO_2$ , %20,4  $Al_2O_3$ , %6,6  $SiO_2$  ve %12 kızdırma kaybı bileşimindeki kırmızı çamurun kütlesinin %25 kadar aktif kömür ile karıştırarak 1050 °C'de 1 saat süre ile ısıtılmış ve demirin yaklaşık %71'ini metalleştirmiştir. Demiri indirgedikten sonra demirle birlikte indirgenmemiş oksitler de mağnetik kısma geçeceğiinden manyetik ayırmaya tabi tutulmadığı, HCl ile demirin çözeltiye alındığı belirtilmiştir. Kırmızı çamurun aktif kömürle indirgenip HCl ile çözülmesinden sonra kalıntı yaklaşık %42  $TiO_2$  ihtiva etmiştir.

(Gözmen, T. ve ark. 1983)'larının hazırladığı rapora göre kırmızı çamuru önce 800-1000 °C'de kalsine ederek daha sonra kuru kalsine çamuru, kuru karbon ihtiva eden bir indirgeyici (kok, odun vb.) ile karıştırarak elektrik fırınında 1050 -1545 °C'de eritmiştir. Demir ve cüruf ayrıldıktan sonra cüruf 290 °C'de en az %60 konsantrasyonda koyu  $H_2SO_4$  ile çözülmektedir.  $Ti^{+4}$  metalik alüminyum ile  $Ti^{+3}$ 'e indirgenmektedir. Çözelti daha sonra 20-25 °C'ye soğutularak  $Al_2(SO_4)_3$  ile çöktürülmüştür. Alüminyumun ayrılmasıından sonra çözelti su ile seyrletilip kaynatılarak titan hidroliz edilmiştir. Böylece demir ve alüminyumun %90 ve  $TiO_2$ 'nin % 93 verimle kazanıldığı belirtilmiştir.

(Fursman ve ark. 1970), karbon-kireç-soda sinter prosesini uygulayıp, demiri ve alüminyumu ayırmış, çamurdan titani çözmek için  $H_2SO_4$ 'ün HCl den daha iyi bir çözücü olduğu ve çözeltiden hidrolize titanın elde edilmesinde yüksek sıcaklığın daha etkili olduğu fakat düşük sıcaklıkta uzun süreli hidrolizle elde edilen  $TiO_2$ 'nin defa saf olduğu belirtilmiştir. Burada kırmızı çamur karbon kireç-soda karışımı ile 800-1050 °C'de sinterleştirilmiştir. Sinterleşmeden sonra 60 °C'de su ile liç edilerek alüminyumun % 85-90'ı sulu çözeltiye geçirilmiş ve kalıntı mağnetik ayırmayla % 98

verimle pik demir elde edilmiştir.  $\text{TiO}_2$ 'nin % 75'i magnetik olmayan kısımda kalmıştır.

(Cazafura ve Fejes 1964) indirgenmiş kırmızı çamurdan magnetik ayırma sonucu ayrılan cürüfu asit ile ekstrakte ederek titan, alüminyum ve vanadyumun ayrılmasını araştırmışlardır. İndirgenmiş kırmızı çamurun %57'si magnetik kısma %43'ü magnetik olmayan kısma geçmekte, burada magnetik kısının %4,51  $\text{TiO}_2$  ve % 12,57  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ihtiva ettiği görülmektedir. Magnetik olmayan kısımda ise %8,76  $\text{TiO}_2$  ve %33,74  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vardır. Magnetik olmayan kısım %98'lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'ın %10 aşırısı ile 150 °C'de muamele edilerek Al, Ti, Fe ve vanadyumun %95'i çözeltiye alınmıştır. Titanın normal kaynama sıcaklığı ve otoklavda hidrolizle elde edilmesi denenmiş, titanın hidrolizle elde edilmesinin



şeklinde olduğu belirtilmiştir. 160-180 °C'de titanın hidrolizinde % 95-98 ayrılabildiği belirtilmiştir. Burada  $\text{Fe}^{+3}$   $\text{Fe}^{+2}$ 'e göre daha kolay hidroliz olacağından  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{SO}_2$  ile  $\text{Fe}^{+2}$  'ye indirgenmiştir. Alüminyum ise 180 °C'de pH = 3'de etonal ilavesiyle alüminyum sülfat halinde çöktürmüştür.

Yugoslavya'da (Zambo 1980, Gözmen ve ark. 1983) uygulanan bir diğer metotta ise, kırmızı çamur önce elektrik fırınında eritilerek elektrolizlenip demir ve cürüf elde edilir. Elde edilen demir aynı zamanda V ve Ti ihtiva etmekte olup "vantit" kalitesindedir. Cürüf %30'luk  $\text{H}_2\text{O}_4$  ile (1/6 cürüf/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) çözeltisi oranında 30-60 dakikada çözülür ve çözünen kısım ayrılır. Çözünmeyecek fosfat kayası ile karıştırılarak suni gübre yapılır. Buna "Pelefos" gübresi adı verilir. Çözünen kısım Ti, Zr, Al, U ve nadir elementleri ihtiva eder. Çözelti 6-8 g/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3,5 g/L  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve 0,6-1 g/L  $\text{TiO}_2$  ihtiva edecek şekilde seyreltilir. Organik faza Ti dışında yukarıda sayılan diğer elementler geçmektedir (Çengeloğlu 1991). Titan hidrolizle  $\text{Ti(OH)}_3$  haline dönüşür, kızdırılarak  $\text{TiO}_2$  elde edilir. Verimi ise %85-90, pH=3,5'da kaynatılarak  $\text{Fe(OH)}_3$  çöktürülür. pH=5'de alüminyum sülfat ayrılarak  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  şeklinde kristallendirilir.

Bir Japon patentinde (Tahakur, Sant 1983) %22,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %39,28 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %15,51 SiO<sub>2</sub>, %8,15 Na<sub>2</sub>O, %2,81 TiO<sub>2</sub>, %11,55 kızdırma kaybı olan kırmızı çamur, sodyum hidroksit ve alümina elde edilmesi için kullanılmıştır. Böylece % 85,4'ü kazanılmıştır.

(Prakash, ve Norvathlı, 1981) Boksitteki TiO<sub>2</sub> miktarını artırarak Bayer prosesine tabi tutmuşlar ve daha sonra kırmızı çamura kireç sütü ile kostik rejenasyonu uygulamışlardır. Bunun için %49,5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %15,9 F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %4 SiO<sub>2</sub>, %6,5 TiO<sub>2</sub>, %0,2 CaO, %0,04 MgO ve diğer bileşenleri bulunan boksit ve bu boksit %12 ve %18 TiO<sub>2</sub> ihtiva edecek şekilde karıştırılarak elde edilen boksitlere aynı şartlarda (170°C ve 80 dak.) Bayer prosesi uygulanır. Sodyum oksidin kazanılması %60'dan %70'e doğru artmaktadır.

MTA tarafından (Temur ve ark. 1983) kireçle yapılan kostik rejenasyonunda %6,42 ve %6,2 Na<sub>2</sub>O ihtiva eden kırmızı çamurlar 95 °C'de kireçle muamele edilmişlerdir. Bu çalışmada Na<sub>2</sub>O'in %60-%86 arasında değişen verimlerle geri kazanılması mümkün olmuştur. Uluterv-Fki'nın % 6,42 Na<sub>2</sub>O ihtiva eden kırmızı çamurla, benzer bir çalışması ile Na<sub>2</sub>O'in %70'i, Seydişehir Alüminyum Tesislerinde 1974 yılında pilot tesis düzeyinde bir denemede ise %60'ı geri kazanılabilmiştir.

Seydişehir kırmızı çamuru ile yapılan bir başka çalışmada kırmızı çamurun soda, kireç ve karbonla sinterlenmesi şartları araştırılmıştır. En uygun sinterleşmenin 950 °C sıcaklıkta olduğu ve artıklardaki alüminyumun %90-95'inin 65 °C'de yaklaşık bir saatte su ile ekstrakte edilebildiği belirtilmiştir.(Gündüz ve Girgin 1980)

Yukarıdaki değerlendirme çalışmaları dışında kırmızı çamurun çimento sanayinde demir cevheri yerine inşaat ve yapı malzemesi olarak, toprak ıslahında ve yol yapımında kullanımı, baca gazındaki SO<sub>2</sub>'nin tutulması ve SO<sub>2</sub> gazi ile kırmızı çamurdaki Na<sub>2</sub>O ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in çözeltiyle alınması yönünde çalışmalar yapılmıştır.(Thakur 1974, Zambo ve ark. 1980).

Seydişehir kırmızı çamuru ile yapılan çalışmada kırmızı çamur SO<sub>2</sub>'nin tutulmasında kullanılmış ve N<sub>2</sub>O'nin %54'ü ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in % 46,74'ü SO<sub>2</sub>'nin kırmızı çamurdan geçirilmesi ile çözeltiye geçmiştir. (Çengeloğlu, Mirzaoglu 1987).

Boksit prosesinde alüminyum üretiminde yan ürün olan endüstriyel katı bir madde olan kırmızı çamur kullanarak seyreltik sulu çözeltilerinde (50 mg/dm<sup>3</sup>) Ni

iyonları ayırmıştır. Bunu Yunan kırmızı çamuruna uygulayarak başarmıştır. Mümkün olan katı sıvı ayırma tekniği göz önünde bulundurularak nikel çözünmez hidroksitler gibi çökertilmiştir (Zoubolis ve ark. 1993).

Kırmızı çamurun muhteviyatında yüksek miktarda Al, Fe, Ca varlığı ve fosfat için hem suda hem de sulu atıklardan zehirli metalleri (As, Cr, Pb, Cd) ayırmada ucuz bir adsorbent olduğu iddia edilmiştir (Sanga 1979, Couillard 1982).

Genel olarak asitin zayıflatıcı olarak kullanıldığı yerlerdeki sularda gümüş temizlemeciliğinde, metal kaplamacılık faaliyetlerinde, sulu atıklarda, zehirli metal olan Ni bulunur. Ayrıca asitin zayıflatıcı olarak kullanıldığı sular olan Çelik ve Matbaa işlerinde motorlu taştlarda ve uçak endüstrisindeki atık sulardaki nikeli yok etmek için temel tatbiki metot dibe çökme (flokulont ya da Adsorpsiyonda aktif karbon) yöntemi kullanılır. Fakat bu metodda masraf oranı yüksektir. (Sitting 1975, Petterson 1985)

Seyreltik eriyik ( $50 \text{ mg / dm}^3$ ) içerisinde bulunan nikel iyonlarının KÇ ile etkin olarak tutulduğu tespit edilmiştir. Boksit işletmesi sırasında alümina üretiminden sonra yan ürün/atık olarak kırmızı çamur, nikelin çözünmeyen hidroksit olarak çökelmesine, nikel hidroksitin tutulmasına ve Oluşan tüm ince malzemenin flokulasyonuna neden olmaktadır. Sedimentasyon daha sonra katı/sıvı ayrıştırma tekniği ile ele alınmaktadır. Bu konuda ümit verici sonuçlar elde edilmiştir (Anastasios ve ark 1993 ).

Katı atıkların tabiat'a bırakılması ile ilgili meseleler karmaşık hale geldiğinden beri bütün atıkların güvenlik olarak tabiat'a bırakılması, temel olarak kullanılması ve yan ürün olarak ele alınması önem arz etmektedir. Bu tür bir yaklaşım gösterilmesi bu atıklar birikerek, çevre kirliliğine büyük çapta etki edeceklerdir. Her endüstriyel atığın kullanım yöntemleri atığın fiziko kimyasal özelliğine, atığın oluşmasında kullanılan proses ve toplama metodlarına, atıktan elde edilecek ürünlerin teknico-ekonomik fizibilitesi ile ekonomik ve pazar değerine, en önemlisi elde edilecek ürünün toplum tarafından kabulüne kadar çok geniş bir yelpaze içerisinde ele alınmak zorundadır.

Boksit prosesi kirlilik problemleri oluşturan, muhafazası oldukça pahalı, kullanımı çok zor olan katı atık yan ürün olarak kırmızı çamur oluşturmaktadır. Kırmızı çamur öğütülmüş boksitin bayer metoduna göre yüksek ısı ve basınçta NaOH

ile işleme sokulması sonucu elde edilmiştir. Muhteva olarak yüksek alkalitesi ( $\text{pH}=10-12.5$ ) ve %15- 30 katı maddesi olan kırmızı bir renk vermektedir.

Kırmızı çamur esas olarak zehirli olmayan ince silika, alüminyum, demir, kalsiyum ve titanyum oksitle, impürütelerini ihtiva etmektedir. Bu nedenle oldukça karmaşık birkimyasal yapıya sahiptir ve alüminyum üretim şartlarına göre impürite kontrolü önemlidir. Bayer prosesinden kaynaklanan yüksek sodyum hidroksit ile kireç ihtiyasından dolayı kırmızı çamur oldukça zehirli olup yüksek düzeyde kirlilik tehlikesi oluşturmaktadır (Zouboulis ve ark. 1993).

Kırmızı çamur üretimi oldukça fazladır. Her ton Al için yaklaşık 1-2 ton kırmızı çamur atılmaktadır. Kırmızı çamurun en kolay atımı barajlamadır. Bu yöntemle katı malzeme çokerek sıvı likör tekrar kullanılabilir hale gelir. Katı malzemenin değerlendirilmesindeki problem, malzemenin alkalitesinin, tuzluluğunun ve sodalığının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir problem de suyun içerisindeki kostığın ayrılmasıdır. Asidik özellikli atık üreten endüstrilerle beraber olan yerlerde kostik meselesini kolaylıkla halledilebilmektedir. Aksi halde barajlama problemi artmaktadır. Kostik ihtiva eden suyun değerlendirilmesi endüstriyel yararlar getirecektir.

Kırmızı çamurun kullanım şekilleri aşağıdaki gibidir;

a) Muhtevاسının temel maddelerinin çıkarılması, b) yan ürünlerin çıkarılması, c) direkt kullanım, b) yeni ürünlerin elde edilmesi, Atığın değerlendirilmesi için oldukça geniş çaplı araştırmalar yapılmıştır. Ancak mevcut üretilen atığın ve stoğun değerlendirilerek azalması mümkün olamamıştır (Zouboulis ve ark. 1993).

Kırmızı çamur, Al, Fe, Ca, muhtevاسının yüksek olmasından dolayı içme suyu ve pis su arıtmalarında fosfatların ve zehirli maddelerin (As, Cr, Pb, Cd) tutulması için ucuz bir tutucu olarak tavsiye edilmelidir (Fursman 1970).

Nikel metal kaplama işletmeleri, gümüş işletmeleri, asit üretme işletmeleri, çelik ve basım işletmeleri motor ve havacılık endüstrilerinin atık sularında 900-3.4  $\text{mg}/\text{dm}^3$  konsantrasyonlarında yaygın olarak görülen zehirli bir metaldir. Nikelin tutulması için çok değişik yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan en yaygın yöntem başka bir işletmenin atığının arıtma amacıyla kullanımıdır.

Bu çalışma kırmızı çamurun zehirli metal katyonu ihtiiva eden atık sularda özellikle nikelin arıtma amaçlı kullanımını hedeflenmektedir. Kırmızı çamurun nikel tutucu olarak kullanımını nikelin erimez bir hidroksit oluşumundan ve hidrolitik çökeltici davranış göstermesinden dolayı oldukça karmaşıktır (Zouboulis ve ark. 1993).

Kırmızı çamuru pH değeri 10 üzerinde tutularak yıkandığında Na, Ca, Al, Si yikanarak zeolit tipi kalsiyum alüminat minarelli çökelmektedir.

Kırmızı çamurun minarallerinin kompozisyonu kil yapısındadır. Fakat gerçek minareller cevhere ve Bayer prosesinin şartlarına bağlıdır. Sonuç olarak kırmızı çamurun bu kompozisyonu hem flokülat hemde adsorbent olarak atık sularda etkili olabilmektedir.

Kırmızı çamur atığının suyla yılanması sonucu pH değerinde hafif düşme sağlanabilmekterir. Fakat yıkama işlemi devam etse dahi pH değeri genellikle 10'un üstünde olmalıdır.

Kırmızı çamur yüksek düzeyde baz muhtevasına sahiptir. Bu atık suyun pH'sını yükseltir. Zehirli metal hidroksinlerin kolaylıkla çökelmesini sağlar. Bu dağılım hidroksit jellerinin oluşumuyla güçlenirki, bu büyük ölçüde hidrolize edilebilinen Al, Fe iyonları sayesinde oluşur. Bu iyoların iyonik adsorpsiyon için eğilimi daha fazladır. Bu partiküller daha sonra hidroksit çökeltileri oluşturur ve orjinal kolloid haline dönüştürür. Bu prosesin tümü süpürge (sweep) flokülasyonu olarak isimlendirilir.

Kırmızı çamur gibi tabii adsorbentler fiziksel ve yarı kimyasal adsorpsiyon özelliğine sahiptir. Metallerin hidroksit olarak çökeltilerek ayırtırıldı gibi kırmızı çamur gibi tabii adsorbentler yüzeylerde de oksit grupları oluştururlar. Katı fazda konsantrasyonun artırılmasıyla etkin Ni çöktürülmesi düşük pH değerlerinde dahi mümkün olmaktadır (Zouboulis ve ark. 1993).

Bu çalışmada zehirli metallerin tutulması için ümit verici yöntemler ortaya konmuştur. Kırmızı çamurun uygun miktarda ve uygun alkalite değerlerinde nikelin tutulmasındaki etkileşimi ortaya koymustur. Deneylerden de anlaşılacığı gibi  $50 \text{ mg/dm}^3$  nikel konsantrasyonunda tutulan nikel miktarı oldukça yoğun olmakta ve eriyik içerisindeki nikel konsantrasyonu  $1 \text{ mg/dm}^3$  seviyesine düşebilmektedir.

(Oluşum) VI Yıkayıcı altı katı ve sıvı faz analizleri (1996)

	Ocak 96	Şubat 96	Mart 96	Nisan 96	Mayıs 96	Haziran 96	Temmuz 96	Agustos 96	Eylül 96	Ekim 96	Kasım 96	Aralık 96
Ateş zayıflığı	8,77	8,09	7,81	7,94	8,42	7,98	8,15	8,20	7,41	7,41	6,61	6,94
$\text{SiO}_2$	16,52	17,41	17,53	16,97	15,24	15,94	15,84	15,82	14,25	11,82	15,20	15,61
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	34,16	35,92	36,60	36,87	35,85	37,65	37,92	37,91	38,34	43,00	41,65	40,92
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23,38	20,40	19,40	20,40	22,39	20,46	20,17	20,87	21,70	19,44	17,35	17,85
$\text{TiO}_2$	4,80	5,00	4,96	4,90	4,90	4,90	5,00	4,89	5,07	5,07	5,25	5,60
$\text{CaO}$	1,57	1,61	2,03	1,91	1,96	1,76	1,68	1,76	1,96	1,96	2,15	1,54
$\text{CO}_2$	1,04	1,36	1,49	1,27	1,59	1,59	1,25	1,34	1,57	1,57	1,79	1,35
S	0,040	0,056	0,046	0,037	0,036	0,095	0,085	0,064	0,05	0,05	0,044	0,110
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,13	0,16	0,12	0,11	0,12	0,14	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13	0,1
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,054	0,058	0,047	0,050	0,050	0,052	0,040	0,048	0,08	0,08	0,120	0,045
$\text{Na}_2\text{O}_6$	9,76	10,02	10,24	10,50	9,32	9,71	9,32	9,28	8,94	8,43	9,40	9,50
S/K	2,38	2,47	2,43	2,55	2,49	2,48	2,38	2,34	2,36	2,38	2,43	2,39
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,72	1,63	1,06	0,96	1,16	1,50	1,37	1,38	1,28	1,07	1,04	0,96
$\text{Na}_2\text{O}_6$	2,72	2,36	1,52	1,50	1,76	1,81	1,96	2,23	1,96	1,70	1,53	1,35

Tablo 3.6 KIRMIZI ÇAMURUN BOYUT ANALİZİ SONUÇLARI

TANE BOYUTU		Miktar (gr)	% N	Kümülatif Elek üstü (%)	Kümülatif Elek altı (%)
A.S.T.M. Mesh No	Mikron				
+100	+149	10.76	0.37	0.37	99.63
100-140	149-105	15.09	0.52	0.89	99.11
140-170	105-88	10.12	0.35	1.24	98.76
170-200	88-74	12.58	0.44	1.68	98.32
200-270	74-53	33.39	1.16	2.84	98.16
270-325	53-44	75.85	2.64	5.48	94.52
325-400	44-37	9.90	0.34	5.82	94.18
400-	37-11.3	286.03	9.94	15.76	84.24
	11.3-7.84	284.02	9.87	25.63	74.37
	7.84-5.64	293.23	10.20	35.83	64.17
	5.64-3.87	244.60	8.50	44.33	55.67
	3-87-2.73	276.83	9.62	53.95	46.05
	2.73-1.90	227.05	7.89	61.84	38.16
	1.90-1.32	222.15	7.72	69.56	30.44
	1.32-0.91	207.76	7.22	76.78	23.22
	0.91-0.65	193.67	6.73	83.51	16.49
	0.65-0.45	177.84	6.18	89.69	10.31
	0.45-0.31	164.03	5.70	95.39	4.61
	0.31-	132.65	4.61	100.00	
		2877.69	100.00		

**Tablo 3.5 ELEK ANALİZİ FRAKSİYONLARININ KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI**

<b>TANE BOYUTU</b>		<b>% N</b>	<b>% TiO<sub>2</sub></b>	<b>% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>%SiO<sub>2</sub></b>	<b>%Na<sub>2</sub>O</b>	<b>%CaO</b>
<b>Mesh. No</b>	<b>mm</b>							
+100	0.149	0.37	2.52	40.26	18.27	9.02	3.55	7.00
100-140	0.105	0.52	3.64	41.25	20.54	7.96	3.60	6.93
140-170	0.088	0.35	4.00	47.76	20.01	7.56	3.50	4.83
170-200	0.074	0.44	4.92	53.08	19.74	5.92	3.20	1.26
200-270	0.053	1.16	4.44	58.31	18.46	4.86	2.85	1.96
270-325	0.044	2.64	5.00	61.02	18.47	4.52	2.95	0.14
325-400	0.037	0.34	6.20	65.53	17.19	3.46	2.30	0.21
400-	0.037	94.18	5.20	38.64	19.48	17.02	9.20	1.90
<b>TOPLAM (KIRMIZI ÇAMUR)</b>		100.0	5.45	39.18	19.74	17.10	9.10	1.70

## **4.KIRMIZI ÇAMURUN KULLANIM ALANLARI**

Kırmızı Çamurun değerlendirilmesi açısından prosesler aşağıdaki gibi gruplara ayrırlar.

1. Kırmızı Çamurun tamamen değerlendiren prosesler.
2. Kırmızı Çamurun belirli bileşenlerini değerlendiren prosesler.
3. Kırmızı Çamuru alümina fabrikasının son ürünü olarak değerlendiren prosesler.

### **4.1.Kompleks Metotlarla Çamurun İşlenmesi**

#### **4.1.1.Kırmızı çamurun ergitilmesi**

Kırmızı Çamur yüksek fırında ve elektrik fırınlarında ergitilmiş ve neticede pik demir veya ferrosilikon ve cüruf üretilmiştir. Cüruf alümina ve çimento üretimi için kullanılmıştır.

#### **4.1.2.Kırmızı çamurdan demir, alümina ve çimento üretimi**

Fabrika çapında uygulanmış olan bu proses Maçaristanda geliştirilmiştir. Prosese göre kırmızı çamur bir indirgeyici ve kireçli ortamda Krupp-Ren metodıyla bir döner fırında işlem yapılır. Demir kümeleri ergimemiş vizkoz cüruf içinde 1300 °C'de 1-5 mm büyüğüğe kadar birleştirilir. Demir cüruftan manyetik yolla ayrılır. Bakiye kırılır, öğütülür. Soda ve kireç taşı ilavesi ile ve sinterleştirilir.  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  elde edilir.

#### **4.1.3.Kırmızı çamurdan demir, alümina ve nadir elementlerin kazanımı ve gübre üretimi**

Bu metod kırmızı çamurun değerlendirilmesi amacıyla Yugoslavia'da uygulanmıştır. Kırmızı çamur elektrik fırınında ergitilerek demir ve cüruf elde edilir. Demir aynı zamanda V ve Ti muhtevalı olup "VANTIT" kalitesindedir. Cüruf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile muamele edilip filtre edilir. Katı bakiyeden "PELOFOS" tipi gübre elde edilir. Ti, Zr, Th, U, Le, Sc, Y gibi elementler ise çözeltiden kerosan'la elde edilebilir.

### **4.2.Kırmızı Çamurun Katkı Maddesi Olarak Kullanımı**

#### **4.2.1.Kırmızı çamurun demir metalurjisinde kullanımı**

Kırmızı çamur Almanya ve Polonya'da Krupp-Renn fırınlarında diğer demir cevherlerinin ergitilmesi işleminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

#### **4.2.2.Çimento üretimi için kırmızı çamurun değerlendirilmesi**

Çimento, kalitesine bağlı olarak yüksek veya düşük oranlarda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ihtiva eder. Bilinen çimento üretiminde,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  miktarı, %1-2 oranında pirit sinteri ilavesiyle şarj edilir. Alümina üretiminden elde edilen kırmızı çamur pirit sinterinin yerine kullanılır. Kırmızı çamur % 30 oranında nem filtre etmekte ve bu malzeme çimento üretiminde 30-45 kg çamur/ton çimento olarak kullanılmaktadır.

### **4.2.3.Kırmızı çamurun inşaat ve yapım malzemesi olarak kullanılması**

Kırmızı çamurdan tuğla yapım tekniği üzerinde ilk kez Almanya'da çalışılmıştır. Metod bir tuğla fabrikasında yillardan beri uygulanmaktadır. Tuğlaların mukavemeti normal yollardan yapılanlarıninkineçmiş olup yüksek binaların inşaatında bile kullanılmaktadır. Kırmızı çamur aynı zamanda hafif inşaat malzemesi ve ısı izolasyon malzemesi olarak da kullanılır. Bunun dezavantajı kırmızı çamurun nakliye masrafıdır.

### **4.2.4.Kırmızı çamurun toprak ıslahında ve yol inşaatında kullanılması**

Kırmızı çamur ekilebilir toprağın ıslahında da kullanılabilir. Bu konuya ilgili olarak yapılan testler başarılı olduysa da çamurun nakliye masrafları bu tür uygulamayı mümkün kılmamaktadır.

Kırmızı çamur yol inşaatında dolgu maddesi olarak ve bitümlü yapıstırıcı üretiminde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

### **4.3.Kırmızı Çamurun Diğer Maksatlar İçin Değerlendirilmesi**

Gaz temizleyici pastası (Lux-paste) da yine kırmızı çamurdan yapılmaktadır.

Bir Alman firması, kırmızı çamur kullanarak su temizleme işlemi için flokülant üretimi üzerinde çalışmıştır. "Ferriflac" diye bilinen bileşik demir ve alüminyum sülfatlardan oluşur. Pozitif yüklü yüksek moleküllü metalhidroksit kompleks bileşikleri, katışıklarının negatif yüklü moleküllerini yakalayarak sudan ayrır.

Kırmızı çamur bir asit işleminden geçirilerek lastik sanayinde harç (veya dolgu malzemesi) olarak kullanılır.

Yüksek titan ihtiva eden kırmızı çamurların işlenmesiyle pigmentler üretilebilir. Ayrıca kırmızı çamur kullanılarak adsorplayıcı, katalist'lerin üretimi ile ilgili araştırmalar gelişme safhasındadır.

### **4.4.Kırmızı Çamur Belirli Bileşenlerinin Değerlendirilmesi**

#### **4.4.1.Kırmızı çamurun demir ihtiyasının fiziksel yollarla kazanımı**

$Fe_2O_3$ 'ün kırmızı çamurdan magnetik separasyon ile ayrılması ümit verici bir metod değildir. Kullanılacak metod, malzemenin yapısal karakteristiklerine bağlı olarak tayin edilir. Kırmızı çamurun bazı fazlarının birbirleriyle fazla iç içe olması birbirlerinden ayrılmayı güçlitmektedir.

Çamurdan, demirin manyetik demir oksit veya sünger demir olarak elde edildiği proseslerde bilinmektedir.

#### **4.4.2.Kırmızı çamurun $Na_2O$ -(ve $Al_2O_3$ ) miktarlarının değerlendirilmesi**

Bu konuda en yaygın metot, çamurdaki kostığın %70'inin kazanılabilıldığı bir rejenerasyondur. Bu metot da çamurdaki sodyum alüminyum hidrosilikatın, (Pulpun 90 °C'de 1 mol  $Na_2O$  için 3 mol  $CaO$  ilavesiyle karıştırma sonunda) kalsiyum

alüminyum hidrosilikat'a dönüştürülmesiyle NaOH ayrılır. 30 g/L Na<sub>2</sub>O konsantrasyonlu zayıf çözelti alümina fabrikası proses çözeltisine geri gönderilir.

Bir çok Sovyet araştırmacı çamurdaki Na<sub>2</sub>O ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının, alüminat çözeltisi ve kostik soda çözeltileri vasıtıyla geri kazanılmaları konusunda çalışmışlardır.

#### **4.4.3. Kırmızı çamurun alümina fabrikası son ürünü olarak değerlendirme prosesi**

Kırmızı çamur orijinal haliyle taşınmaya müsait değildir, ancak alümina fabrikasında karışım yapıldığında, seramik fabrikalarına taşıma işlemi kolaylaşır. Kırmızı çamur herhangi bir masrafa gerek kalmadan seramik üretiminde kullanılan diğer cevherlerden daha ekonomik olur.

Diğer bir avantaj da pişermenin 950-1150 °C gibi düşük sıcaklıklarda yapılabilmesidir.

## 5.ADSORPSİYON TEORİLERİ

Gaz buhar ya da sıvı fazında veya herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde toplanması olayına adsorpsiyon adı verilmektedir. Adsorbe eden katı madde ne kadar küçük parçalara bölündürse yüzey alanı o derecede artar ve bundan dolayı da adsorpsiyon kabiliyeti o kadar çoğalır. Başka bir deyişle katı madde daha fazla molekül atom ya da iyonu yüzeyinde tutabilir. Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayan ya da adsorben; adsorbe edilene de adsorplanan denir (Pekin 1986).

Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyonlarda açığa çıkan ısıya yakınsa kimyasal adsorpsiyondan, adsorplananın yoğunlaşma ısısına yakınsa fiziksel adsorpsiyondan söz edilir.

Gaz ile katı arasında Van Der Waals kuvvetleri ile meydana gelen bir etkileşme varsa yoğunlaşmaya benzer bir olay, kuvvetli bir etkileşme varsa kimyasal reaksiyona benzer bir olay olur. Birincisine fiziksel adsorpsiyon (Vander Waals adsorpsiyonu) ikincisine kimyasal adsorpsiyon (Aktiflenmiş adsorpsiyon) denir.

Adsorpsiyon esnasında birbirine degen gaz veya katı molekülleri bir ortak yüzey meydana getirirler, bu yüzeyde katı ile gaz molekülleri elektrostatik kuvvetler kovalent bağ kuvvetleri sebebiyle çekerler veya iterler. Bir çok katılar bu kuvvetlerin biri diğerine karşılık ekseri daha etkindir. Şekil ne olursa olsun bu kuvvetler sıvılarda olduğu gibi katılarda da yüzey gerilimine sebep olurlar. Çünkü katının ortasındaki atom veya molekül diğer taraftan eşit ölçüde çekildiği halde, yüzeydekiler için bu kuvvetler dengesi yoktur. Katıların yüzey gerilimleri sıvılarından daha büyüktür. Adsorplanan atom veya moleküller yüzeyde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak yüzey gerilimi düşürürler. Bu aynı zamanda serbest yüzey enerjisinin düşmesi ve adsorpsiyon olayının kendiliğinden cereyan etmesi demektir.

Üç boyutlu hareket eden gaz molekülleri bir katı yüzeyinden adsorbe oldukları zaman iki boyutlu hareket yapmak zorunda kalır. Bu gaz moleküllerinin daha düzenli hale gelmesi dolayısı ile entropileri düşer.  $\Delta G$  serbest entalpi ve  $\Delta S$  entropi

değişimlerinin daima negatif olması  $\Delta H = \Delta G + T$ ,  $\Delta S$  bağıntısından  $\Delta H$  Adsorpsiyon ısısının negatif olması gereklidir. Sonuç olarak adsorpsiyon olayı ekzotermik bir olaydır.

Adsorpsiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ısısına, kimyasal adsorpsiyonda ise reaksiyon ısısına yakındır. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı (monomoleküler) olabildiği gibi çok tabakalı (multimoleküler) de olabilir. Ayrıca kapiler kondensasyonu şeklinde cereyan edebilir. Kimyasal adsorpsiyon yalnız ve ancak tek tabakalı olabilir. Adsorplanan miktar fiziksel adsorpsiyonda sıcaklıkla azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyonda artar. Fiziksel adsorpsiyonda gaz tersinir olarak dışarı verildiği halde, kimyasal adsorpsiyonda verilemez. Zira gaz ve katı molekülleri arasında bir kompleks meydana gelmiştir. Eski özelliğini hemen kaybetmiştir. Adsorplayıcı ile adsorplanan temasa geldiğinde adsorpsiyon dengesinin kurulmasına kadar gecen zamanda, cereyan eden olayla adsorpsiyon kinetiği ilgilenir (Alkiş 1982).

Metaller ve plastiklerde dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal, çatlaklara gözenek adı verilir.

Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara makrogözenek adı verilir. Katının 1 gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgürlük gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine özgürlük yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgürlük yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle özgürlük yüzey alanının büyüklüğü özgürlük gözenek hacminin büyüklüğünden çok, gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir.

## 6.MATERYAL VE METOD

### **Kullanılan aletler**

- 1) A.A.S cihazı: Varien , Tectron A-175
- 2)Ph metre :Orion model SA 720
- 3) Elek analiz cihazı
- 4) Mutfel fırını
- 5) Fotometre

### **Kullanılan kimyasallar**

- 1)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 2) TiCL<sub>3</sub> 0,05 N
- 3) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 4) HCl:d=1,18,%2
- 5) HNO<sub>3</sub> : d=1,4
- 6) HF % 40
- 7) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- 8) KSCN
- 9)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : % 3'lük
- 10) NH<sub>4</sub>-OH % 25
- 11) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> :% 30
- 12) NH<sub>4</sub>Cl:% 20
- 13) NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O
- 14)3 CdSO<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O
- 15)CuCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O

Kırmızı çamur numunesi Seydişehir Alüminyum Tesislerinde, kırmızı çamurun, çamur barajına pompalandığı yer olan 6. yıkayıcı altından alındı. Numune 1-2 saat dirlendirilerek kırmızı çamurun çökmesi beklenmiş ve sulu kısım atıldı. Daha sonra elek analizi yapılmış 30 mesh'lik elektroti kırmızı çamur etüvde 105 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar tutuldu. Bütün analizler ve denemeler bu kurutulmuş 30 mesh'lik kırmızı çamur ile yapıldı.

## 7.DENEYSEL BÖLÜM

### 7.1.Kırmızı Çamurda Ateş Zayıflığı Tayini

Ateş zayıflığı tayin edilecek kırmızı çamurun 1 gramı Muffel fırınında 1000 °C sabit tartıma kadar ısıtıldı. Tartım farkından ateş zayıflığı tayin edildi.

### 7.2.Kırmızı Çamurda $\text{Fe}_2\text{O}_3$ tayini

Çözeltideki  $\text{Fe}^{+++}$  iyonları  $\text{TiCl}_3$ , çözeltisi ile  $\text{Fe}^{++}$ 'e indirgenir. İndikatör olarak KSCN kullanılır. Demir (II) iyonlarının rodanür bileşikleri kırmızı renk verir. Titrasyonda kırmızı rengin kaybolması 3 değerlikli  $\text{Fe}^{+++}$ 'in  $\text{Fe}^{++}$ 'ye indirgenmesini gösterdi.

### 7.3.Kırmızı Çamurda $\text{SiO}_2$ Tayini

Asitte çözünür hale getirilen numunedeki silisit, silisik asit jel halinde çöktürülmüş, HF ile  $\text{SiF}_4$  halinde uçurulması esasına dayanır.

### 7.4.Kırmızı Çamurda $\text{TiO}_2$ Tayini

Sülfat asitli ortamda titan sülfat hidrojen peroksit ile sarı renkli peroksit bileşigine oksitlenir. Çözeltide bulunan demir tuzlarının sebep olduğu sarı renk fosforik asit ilavesi ile bertaraf edilir. Titan peroksit bileşiginin sarı rengi 430 m $\mu$  dalga boyunda mavi ışığı süzgeci ile photometrik olarak tayin edilir.

### 7.5.Kırmızı Çamurda $\text{P}_2\text{O}_5$ tayini

Çözeltideki fosfatların asitli ortamda amonyum molibdat ile verdiği sarı renkli kompleksin  $\text{Fe}^{++}$  iyonları ilavesi ile mavi renkli komplexe dönüşmesi ve bu rengin foto kalorimetrede ölçülmesi esasına dayanır. Çalışılan çözeltide jelatin olması fosforun tayinini güçleştirir. Bunun için çözeltide  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile kaynatılarak jel parçalanır.

### 7.6.Kırmızı Çamurda $\text{Al}_2\text{O}_3$ Tayini

Asitte süzülmüş kırmızı çamur çözeltisinde  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$  ve  $\text{Ti(OH)}_4$  çöktürülmüş 800 °C'de  $\text{R}_2\text{O}_3$  getirilip  $\text{R}_2\text{O}_3$  miktarından  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  miktarlarının çıkarılması ile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tayin edilir (Gündüz 1984).

### 7.7.Kırmızı Çamurda $\text{CaO}$ Tayini

$\text{R}_2\text{O}_3$  çökeleği süzüntüsü pH=9'a ayarlanır. ( $\text{NH}_4\text{OH}$ 'le) ve asit krom mavi indikatörü kalsiyum kompleksometrik olarak tayin edilir. (Mg nizari itibara alınmadığından pH=9'da çalıştırılabilir).

### 7.8.Kırmızı Çamurda $\text{V}_2\text{O}_5$ Tayini

$\text{V}_2\text{O}_5$ 'in asitli ortamda  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile verdiği kırmızı kahve renkli kompleks bileşiginin absorbansı mavi süzgeçte fotometrede 4300 A° ölçülür.

### 7.9.Kırmızı Çamurda Gravimetrik $\text{Na}_2\text{O}$ Bütünü Tayini

Kırmızı çamur HCl ile çözülür. Zararlı maddeler oksalik asit ve orta oksokinalin ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ ) ile çöktürülür.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  şeklinde tartılır.

### 7.10.Sıvı Katı Oranı ve Katı gr/L tayini

Önceki tartılmış ( $P_0$ ). 50 ml behere pulp numuneleri alınır. Pulp ile beraber tartılır. (P) Nuçe erleri ve hunisi kullanılarak vakumda süzdürülür. Huni üzerine yerleştirilmiş süzgeç kağıdında toplanan katı kısım saf su ile yıkandır. Süzgeç

Tablo 3.3 'de Boksitin ve Kırmızı Çamurun kimyasal analizi.

Bileşen	I. Numune		II. Numune	
	Boksit	Kırmızı çamur	Boksit	Kırmızı Çamur
Nem	2,65	-	2,79	-
A. Z	12,71	6,86	12,65	6,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,50	18,40	56,86	17,80
SiO <sub>2</sub>	8,29	18,16	7,45	17,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,32	36,10	18,00	38,57
TiO <sub>2</sub>	2,43	5,19	2,33	5,08
CaO	0,95	2,44	0,84	2,22
CO <sub>2</sub>	0,82	-	0,97	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,041	0,068	0,040	0,059
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,062	0,125	0,074	0,175
S	0,037	0,075	0,053	0,08
Na <sub>2</sub> O	-	10,55	-	10,26

kağıdı çökeleklerle beraber 110 °C'de 2 saat müddetce edüvde kurutulur. Kurutulmuş katı kısmın ağırlığı  $P_k$

$V$ =Pulp hacmi

$P=P$ pulp + Beher ağırlığı

$P_o$ =Boş beher ağırlığı

$P_p$ =Pulp ağırlığı

$$P = P_o + P_p$$

$P_k$ =Kurutulmuş katı kısmın ağırlığı

$P_\varsigma$ =Süzüntü ağırlığı

$$\frac{\text{Sıvı}}{\text{Katı}} = \frac{P_\varsigma}{P_k}$$

$$\text{Katı gr/L} = \frac{P_k \cdot 1000}{V}$$

$$P_\varsigma = P_p - P_k$$

### 7.11. Boyut Analizi

Kırmızı çamur, yaşı-kuru eleme yöntemine göre elenmiş ve % 94'ünün; 0,037 mm (400 A.S.T.M. mesh)'nin altında olduğu görülmüştür. 0,037 mm'nin altındaki kısmı, Anderson pipeti ile boyut analizi yapılmış ve sonuçlar belirtilmiştir.

Kırmızı çamurun boyut analiz sonuçları aşağıdaki tabloda, ve buna ait olan kümülatif elek altı eğrileri aşağıdaki şekilde verilmiştir (Ergin 1976)

#### 7.12.1 L 50 mg/L konsantrasyonunda $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Çözeltisinin Hazırlanması

$$\begin{aligned} 3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} &= 3 * (112.41 + 32 + 64) + 8 * 18 \\ &= 3 * (208.41) + 8 * 18 \\ &= 625,23 + 144 = 769.23 \end{aligned}$$

50 ppm çözeltinin hazırlanması

$$x = \frac{769.23 * 0.05}{3(112.41)} = 0.114 \text{ gr } 3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$$

0.114 gr  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  alındı. Saf suda çözüldü ve hacim saf su ile litreye tamamlandı. Bu çözeltiye stok çözeltisi denildi.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 20 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 10 ppm  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlandı.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 40 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 20 ppm  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlandı.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 60 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 30 ppm  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlandı.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 80 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 40 ppm  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlandı.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 100 ml alındı ve 50 ppm'lik  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi kabina dolduruldu.

### **7.13. 1 L 50 mg/L Konsantrasyonunda $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Çözeltisinin Hazırlanması**

$$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 63.54 + 35.5 \cdot 2 + 2 \cdot 18 = 134.54 + 2 \cdot 18 = 170.54 \text{ gr}$$

50 ppm'lik çözelti için

$$x = \frac{170.54 \cdot 0.05}{63.54} = 0,134 \text{ gr CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ alındı.}$$

0,134 gr  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  alındı. Saf suda çözüldü ve hacim saf su ile litreye tamamlandı. Bu çözeltiye stok çözeltisi denir.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 20 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 10 ppm  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlandı.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 40 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 20 ppm  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlandı.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 60 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 30 ppm  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlandı.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 80 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 40 ppm  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlandı.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 100 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 50 ppm  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözelti kabina dolduruldu.

### **7.14. 1 L 50 mg/L Konsantrasyonunda $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Çözeltisinin Hazırlanması**

$$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 58.71 + 2 \cdot 35.5 + 6 \cdot 18 = 129.71 + 108 = 237.71 \text{ gr}$$

50 ppm'lik çözeltinin hazırlanması

$$x = \frac{237.71 \cdot 0.05}{58.71} = 0.202 \text{ gr NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

0,202 gr  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  alındı. Saf su ile çözüldü ve hacim saf su ile litreye tamamlandı. Bu çözeltiye stok çözeltisi denir.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 20 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 10 ppm  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlandı.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 40 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 20 ppm  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlandı.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 60 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 30 ppm  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlandı.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 80 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 40 ppm  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlandı.

Yukarıdaki stok çözeltisinden 100 ml alınarak hacim saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak 50 ppm  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözelti kabina dolduruldu.

0.1 gr kırmızı çamur üzerine 100'er ml si hazırlanmış olan 10, 20, 30, 40, 50 ppm koyuluğundaki Cu, Ni Cd çözeltilerinden ayrı ayrı ilave edildikten sonra 30 dk. karıştırıldı. Daha sonra mavi bant süzgeç kağıdında süzüldü. Süzüntü A.A.S'de Cd, Cu, N, tayinleri yapıldı. Sonuçlar aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Tablo 7.1 0.1 gr kırmızı çamurun değişik derişimlerde Cu, Ni, Cd (25 ml)'un muamelesi

Çözelti	Tutulan Ni miktarı (mg)	Tutulan Cd miktarı (mg)	Tutulan Cu miktarı (mg)
10 ppm	0.235	0.170	0.12
20 ppm	0.471	0.369	0.3
30 ppm	0.687	0.568	0.401
40 ppm	0.768	0.94	0.673
50 ppm	0.829	0.969	0.887

50 ppm'lik Cu, Ni, Cd 25 ml çözeltilerinin değişen zamanlarda (10, 20, 40, 120, 600 dk) 0.1 gr. Kırmızı çamurla muamele edildi. Mavi bant süzgeç kağıdında süzüldü. Süzüntü A.A.S.'da Cu, Ni, Cd tayinleri yapıldı. Sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 7.2 0.1 gr. Kırmızı çamur 50 ppm Ni, Cd, Cu çözeltileri (25 ml) değişik zamanlarda muamelesi

Zaman	Tutulan Ni miktarı (mg)	Tutulan Cd miktarı (mg)	Tutulan Cu miktarı (mg)
10 dk.	0.23	0.634	0.747
20 dk.	0.26	0.673	0.819
40 dk.	0.312	0.769	0.969
120 dk.	0.364	0.904	1.055
600 dk.	0.469	0.942	1.215

Tablo 7.3 0.5 gram kırmızı çamurun 50 ppm (Cu, Ni, Cd) çözeltileri (25 ml) ile değişik zamanlarda muamelesi.

Zaman	Tutulan Ni miktarı (mg)	Tutulan Cd miktarı (mg)	Tutulan Cu miktarı (mg)
10 dk.	0.26	0.654	1.134
20 dk.	0.286	0.827	1.219
40 dk.	0.443	0.942	1.232
120 dk.	0.495	1.009	1.238
600 dk.	0.755	1.192	1.244

Tablo 7.4 1 gram kırmızı çamurun 50 ppm (Cu, Ni, Cd) çözeltileri (25 ml) ile değişik zamanlarda muamelesi.

Zaman	Tutulan Ni miktarı (mg)	Tutulan Cd miktarı (mg)	Tutulan Cu miktarı (mg)
10 dk.	0.855	1.069	1.185
20 dk.	0.263	1.076	1.218
40 dk.	0.865	1.19	1.242
120 dk.	0.983	1.203	1.245
600 dk.	1.045	1.214	1.246

Tablo 7.5 2 gram kırmızı çamurun 50 ppm (Cu, Ni, Cd) çözeltileri (25 ml) ile değişik zamanlarda muamelesi.

Zaman	Tutulan Ni miktarı (mg)	Tutulan Cd miktarı (mg)	Tutulan Cu miktarı (mg)
10 dk.	0.855	1.069	1.217
20 dk.	1.15	1.134	1.2
40 dk.	1.25	1.25	1.227
120 dk.	1.25	1.25	1.227
600 dk.	1.25	1.25	1.25

Tablo 7.6 10 dk.'daki kırmızı çamur artışı ile değişim

Kırmızı çamur artısına göre tutulan Cu, Ni, Cd miktarları değişimleri;

Kırmızı çamur (gr)	Tutulan Ni miktarı (mg)	Tutulan Cd miktarı (mg)	Tutulan Cu miktarı (mg)
0.1	0.23	0.634	0.747
0.5	0.26	0.654	1.134
1	0.855	1.069	1.195
2	0.855	1.069	1.217

Tablo 7.7 20 dk.'daki kırmızı çamur artışı ile değişim

Kırmızı çamur (gr)	Tutulan Ni miktarı (mg)	Tutulan Cd miktarı (mg)	Tutulan Cu miktarı (mg)
0.1	0.26	0.673	0.819
0.5	0.286	0.827	1.218
1	0.863	0.863	1.219
2	1.125	1.134	1.227

Tablo 7.8 40 dk.'daki kırmızı çamur artışı ile değişim.

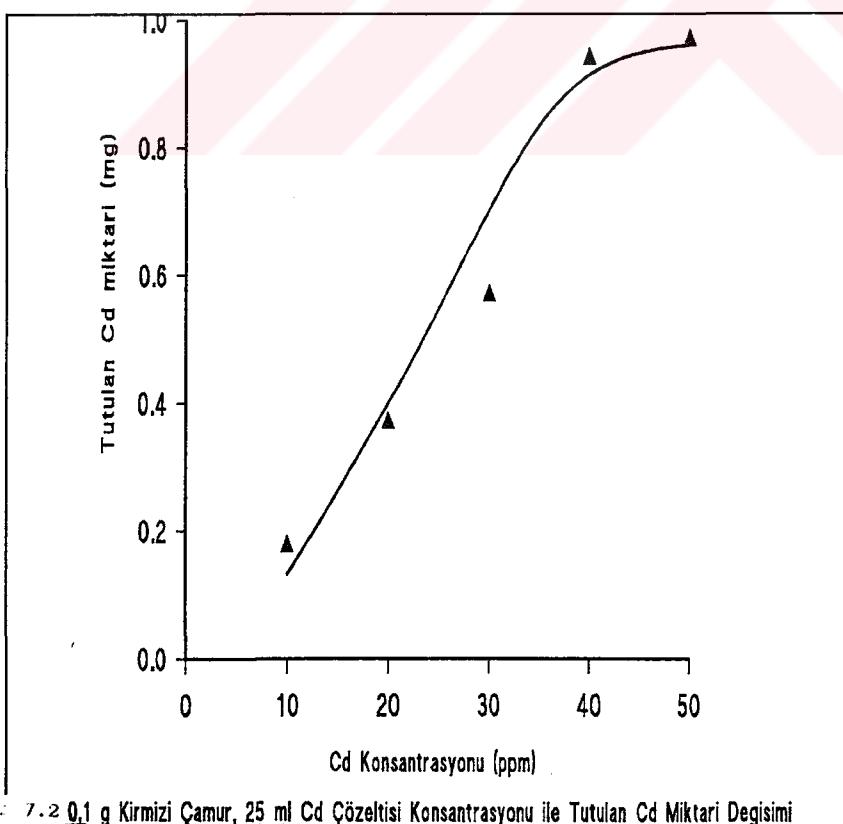
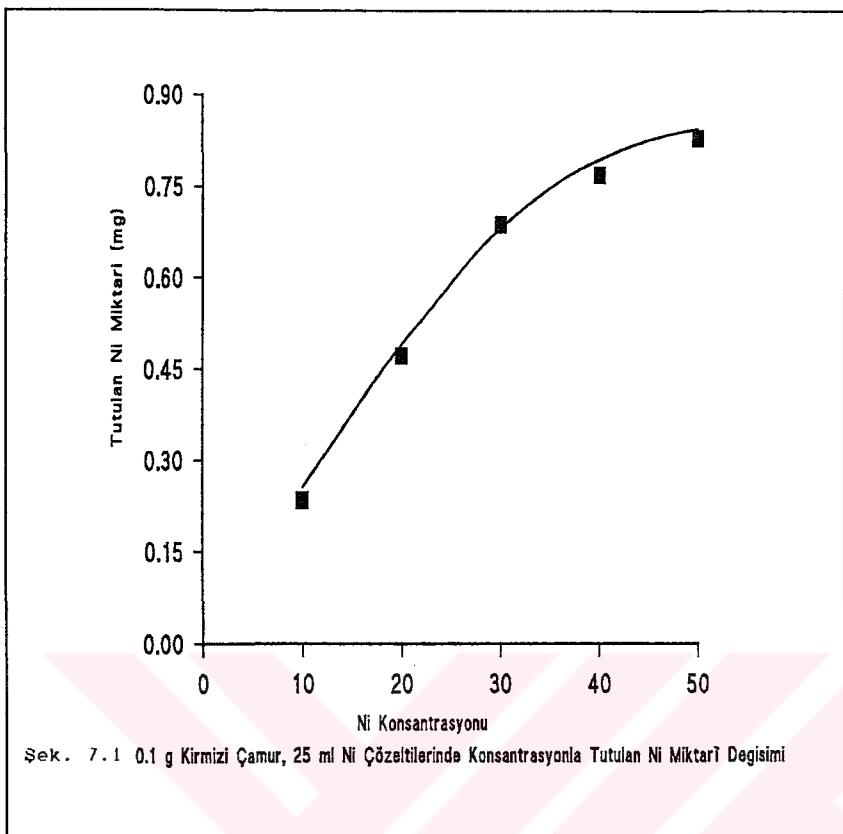
Kırmızı çamur (gr)	Tutulan Ni miktarı (mg)	Tutulan Cd miktarı (mg)	Tutulan Cu miktarı (mg)
0.1	0.312	0.769	0.969
0.5	0.443	0.943	1.232
1	0.865	1.19	1.242
2	1.25	1.25	1.227

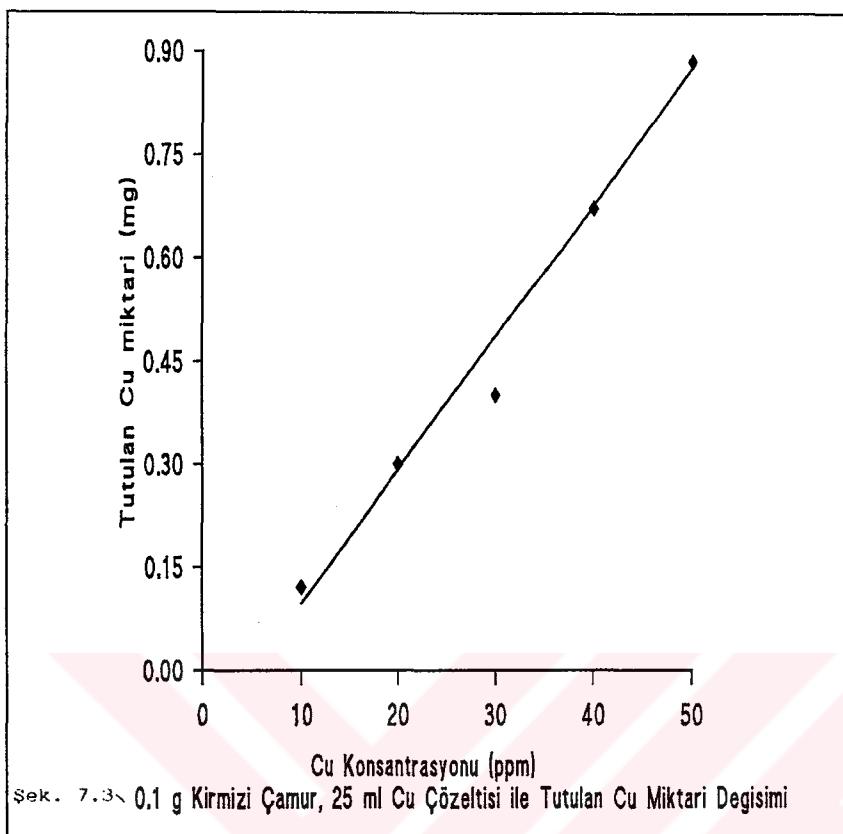
Tablo 7.9 120 dk.'daki kırmızı çamur artışı ile değişim

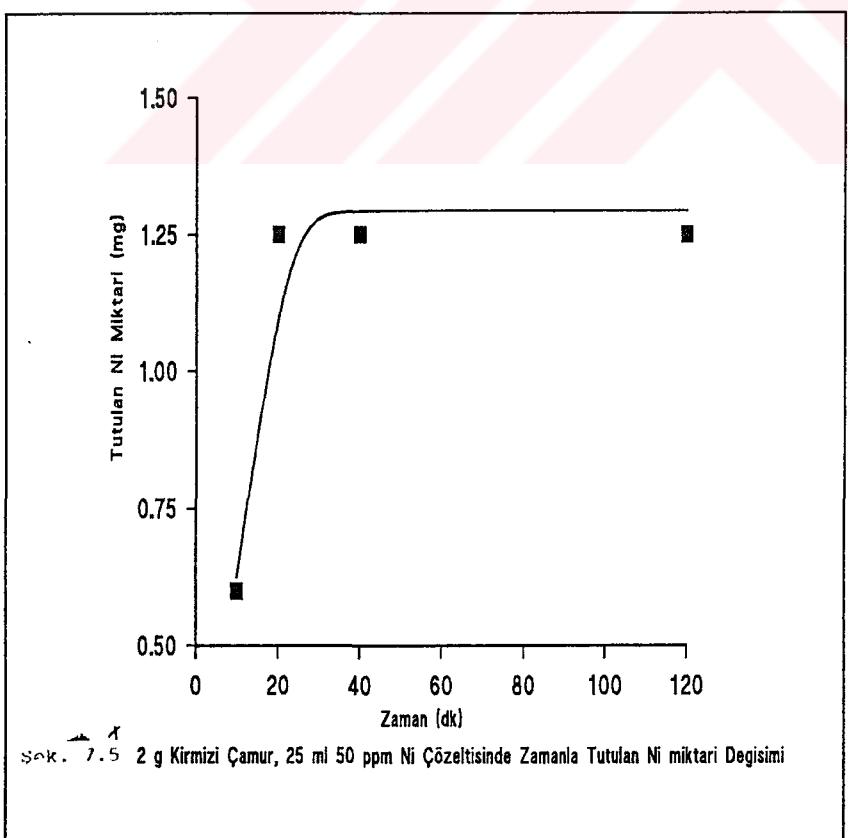
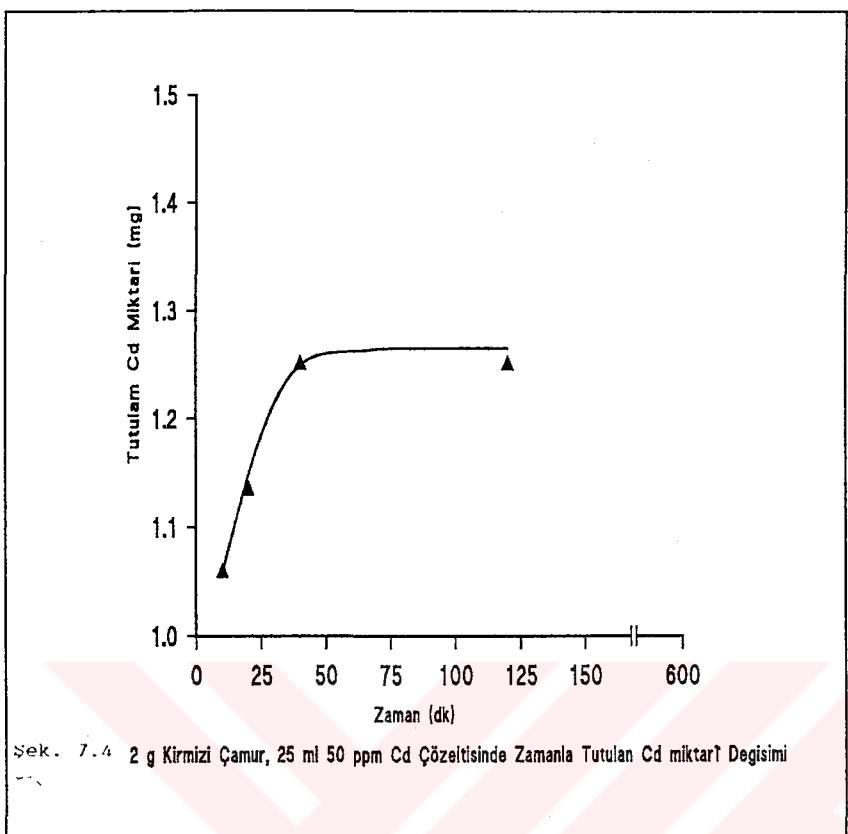
Kırmızı çamur (gr)	Tutulan Ni miktarı (mg)	Tutulan Cd miktarı (mg)	Tutulan Cu miktarı (mg)
0.1	0.364	0.904	1.055
0.5	0.495	1.009	1.208
1	0.983	1.203	1.245
2	1.25	1.25	1.25

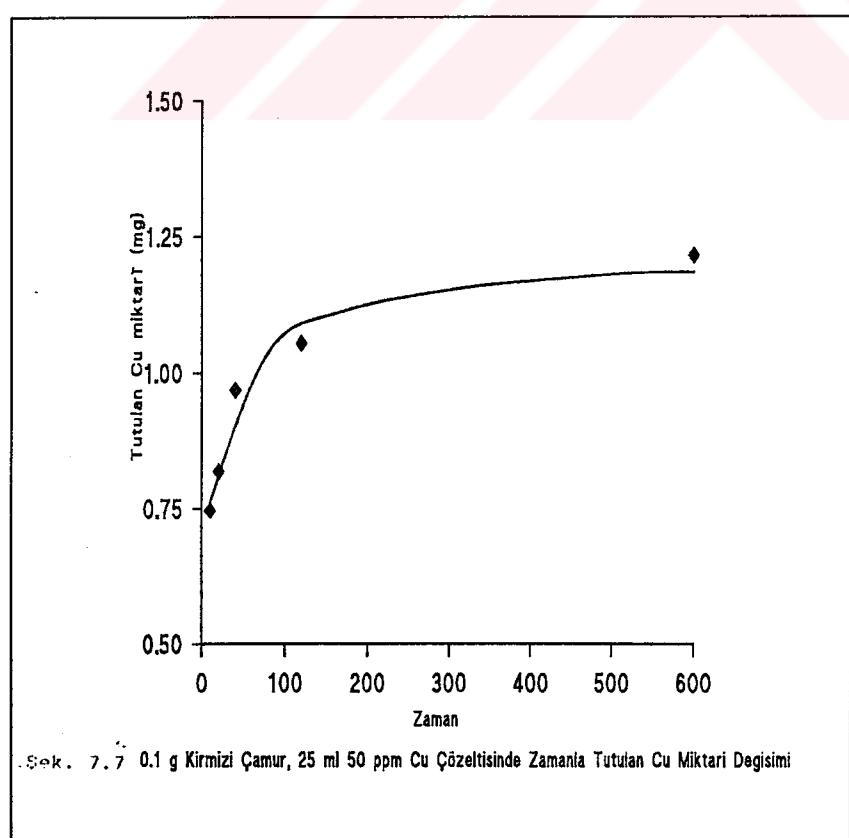
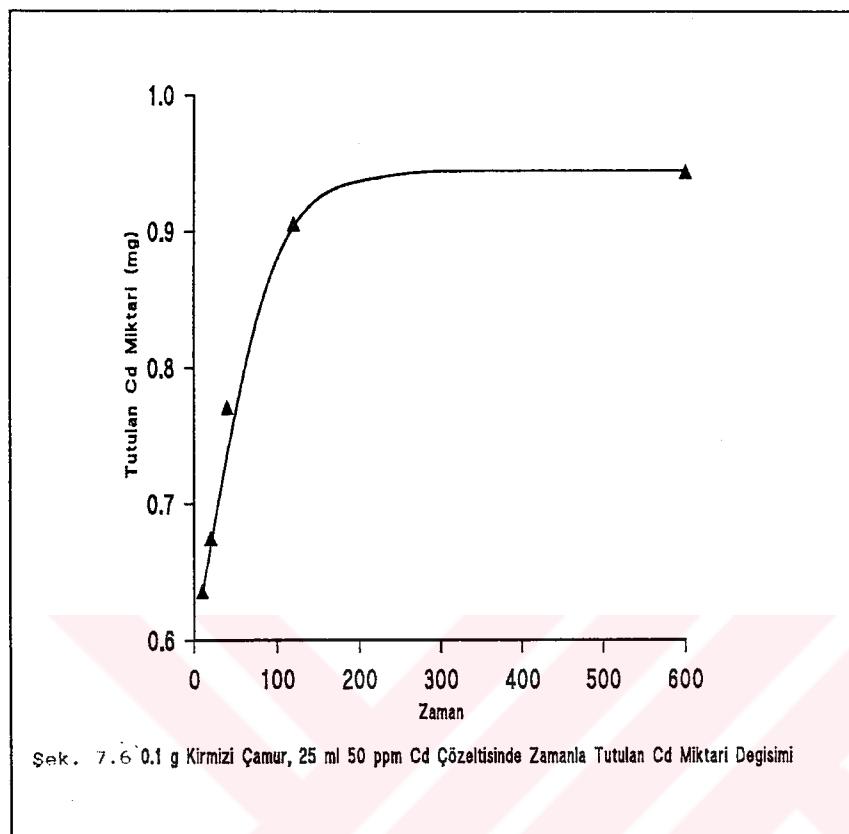
Tablo 7.10 600 dk.'daki kırmızı çamur artışı ile değişim

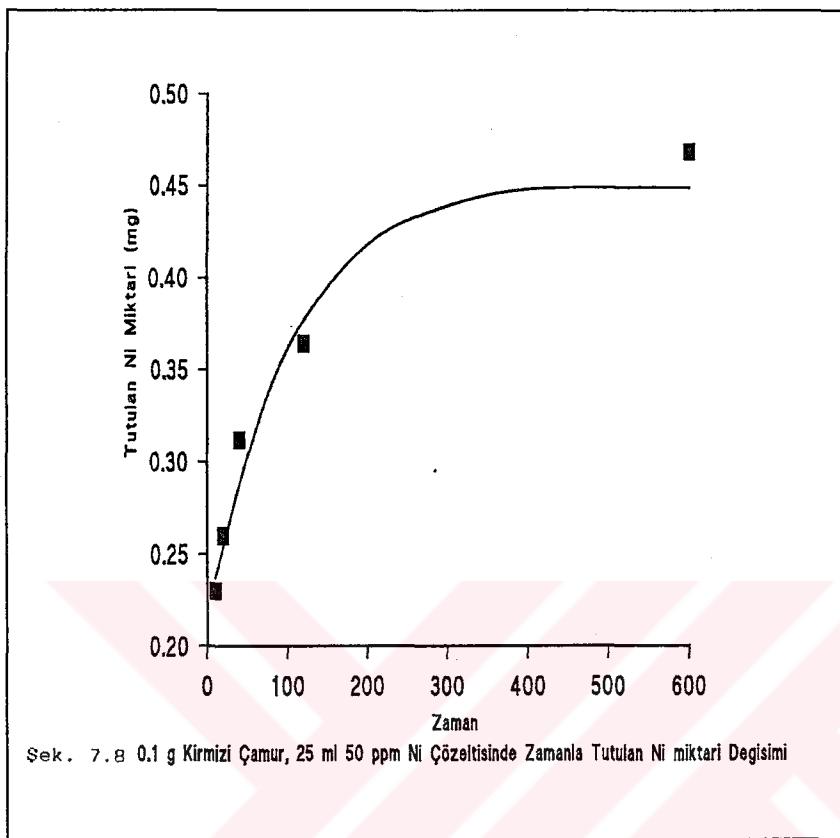
Kırmızı çamur (gr)	Tutulan Ni miktarı (mg)	Tutulan Cd miktarı (mg)	Tutulan Cu miktarı (mg)
0.1	0.469	0.942	1.215
0.5	0.755	1.192	1.244
1	1.045	1.214	1.246
2	1.25	1.25	1.227

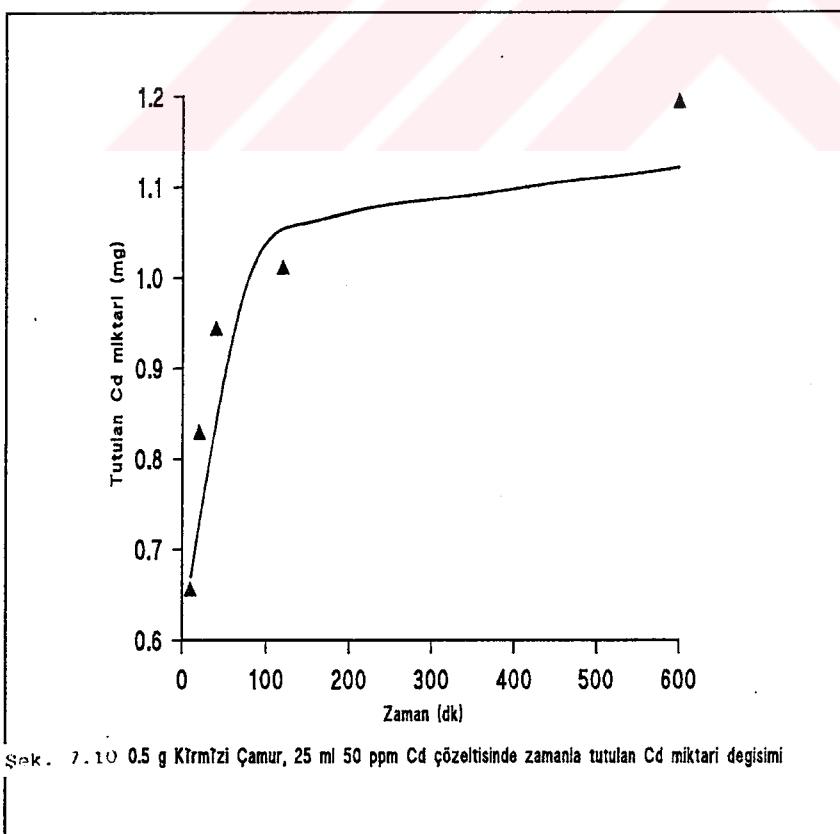
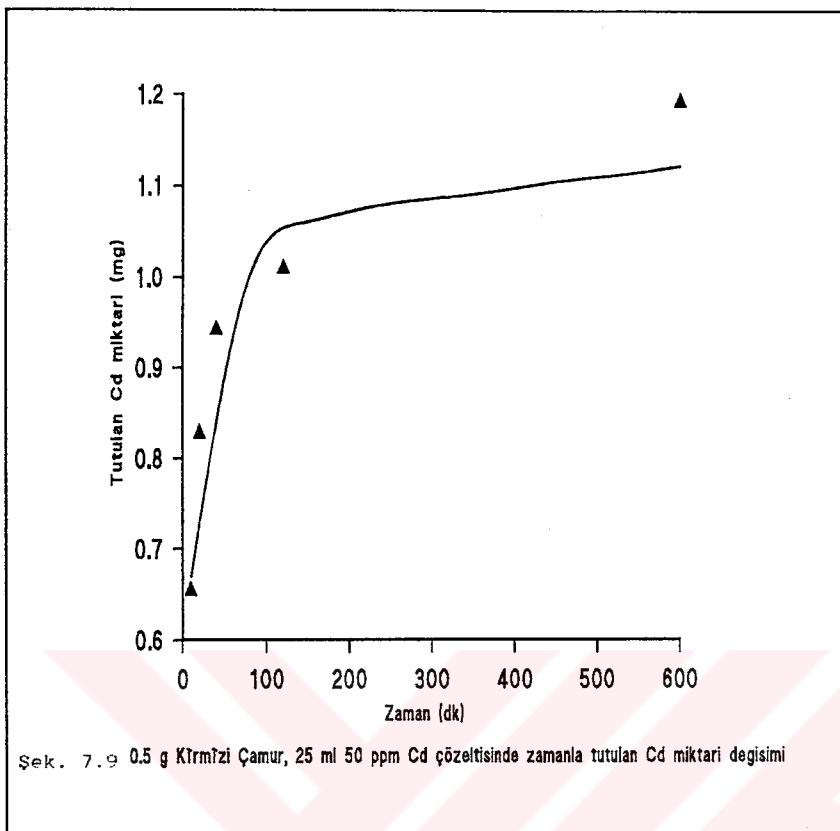


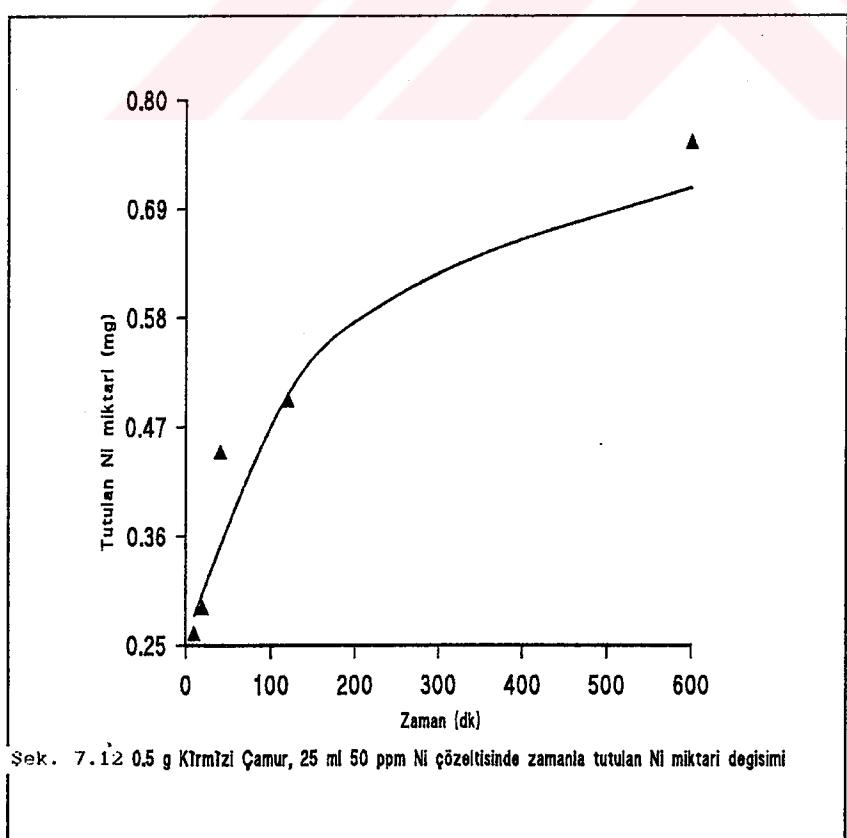
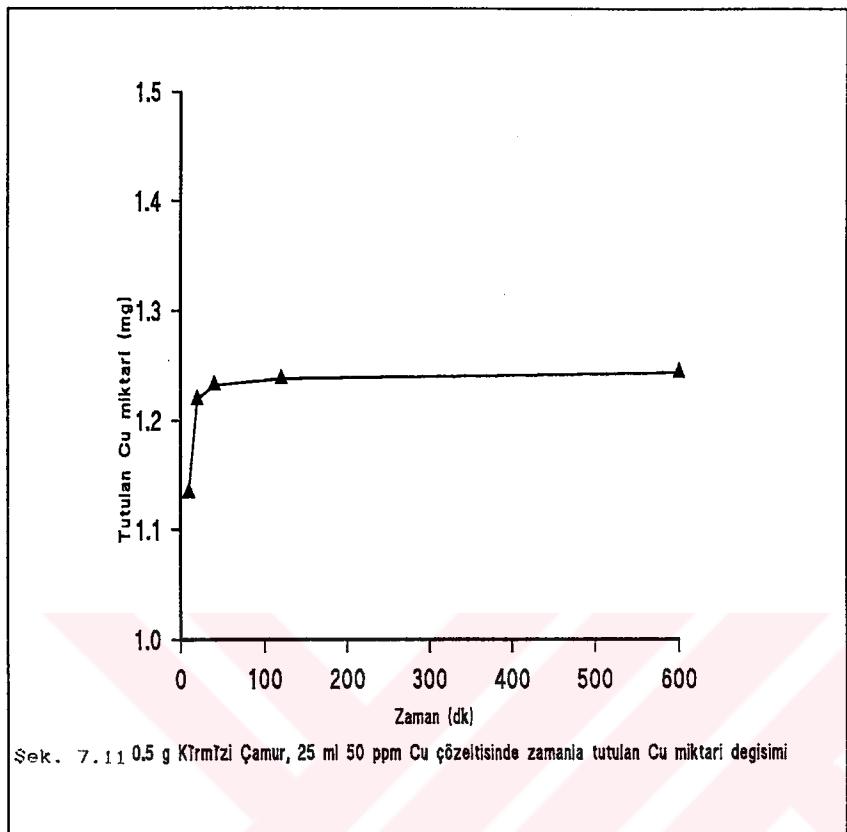


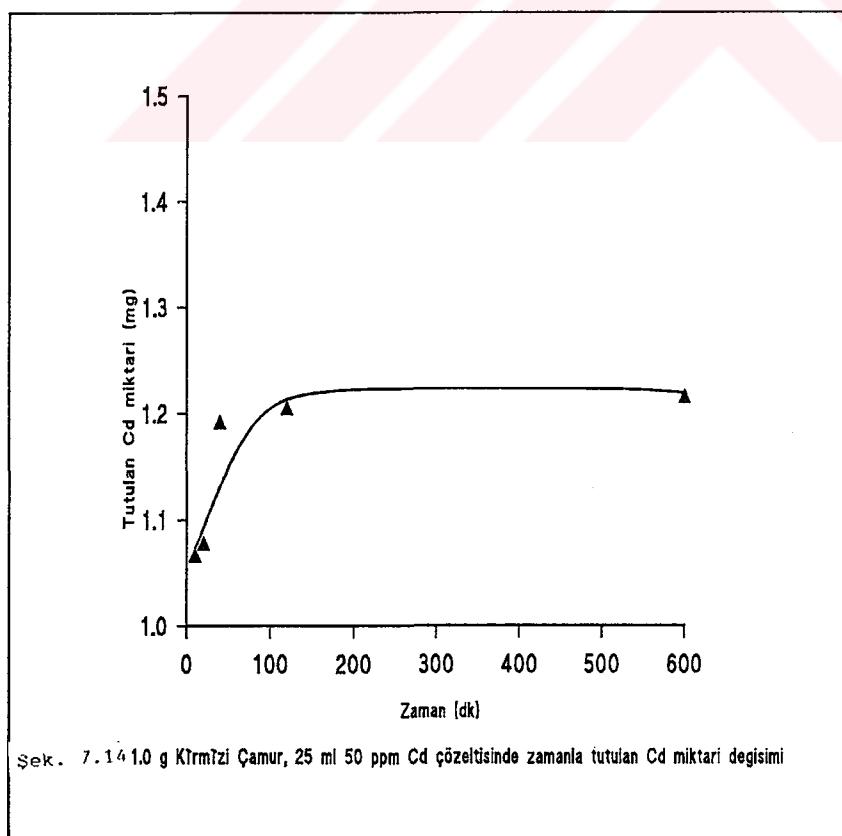
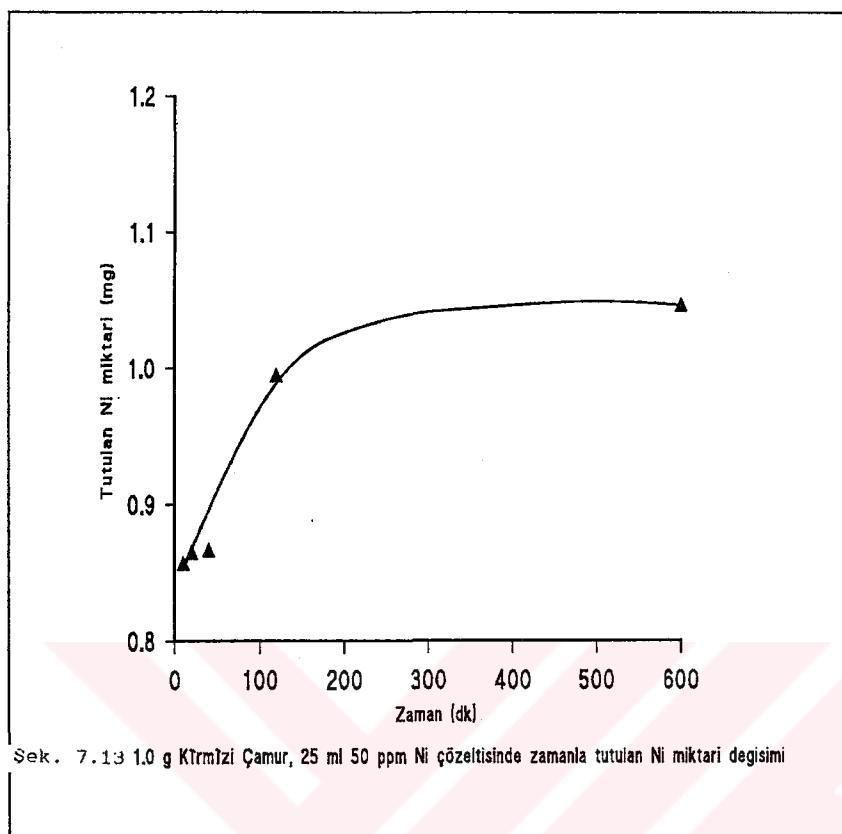


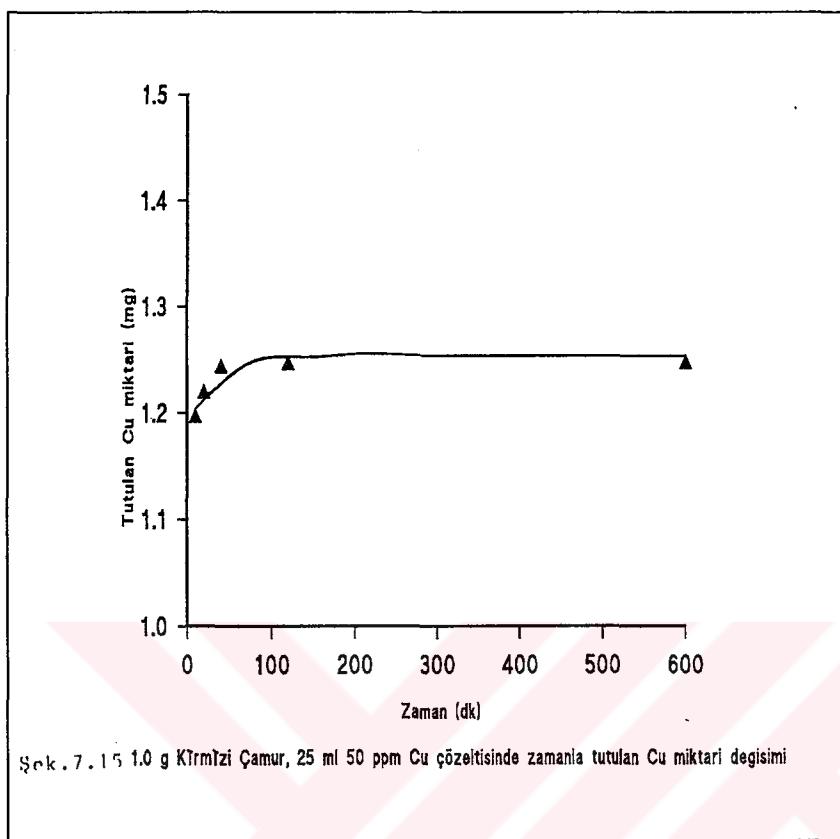


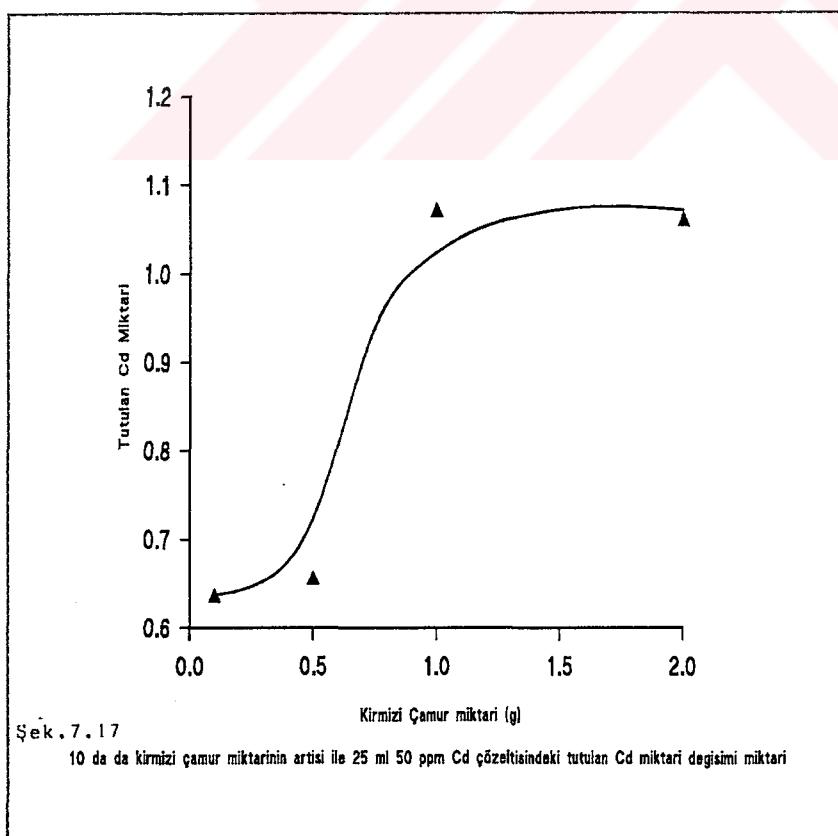
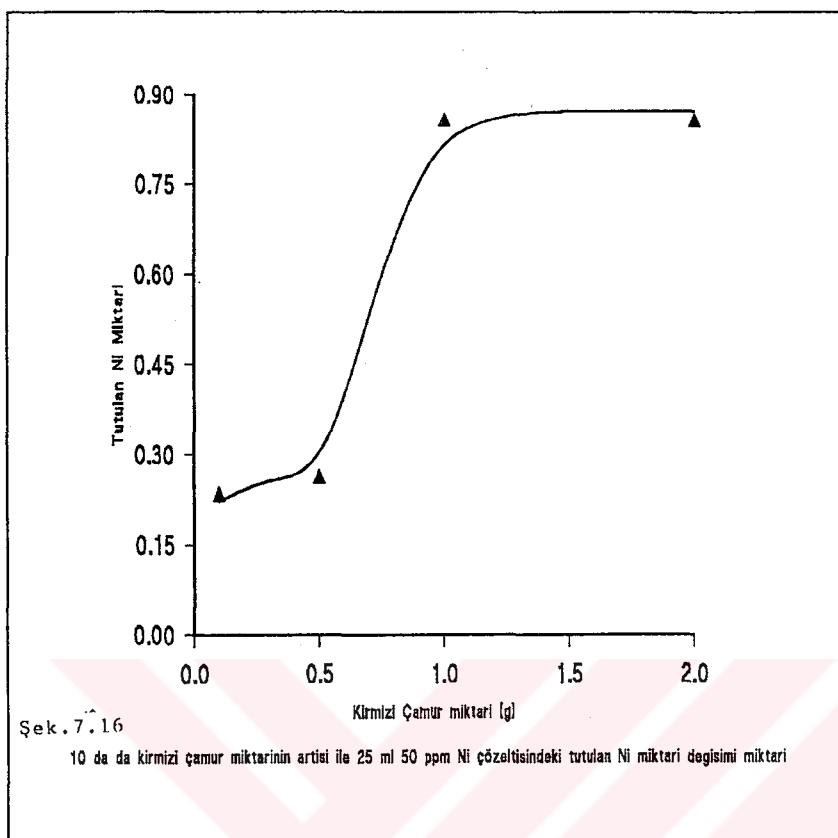


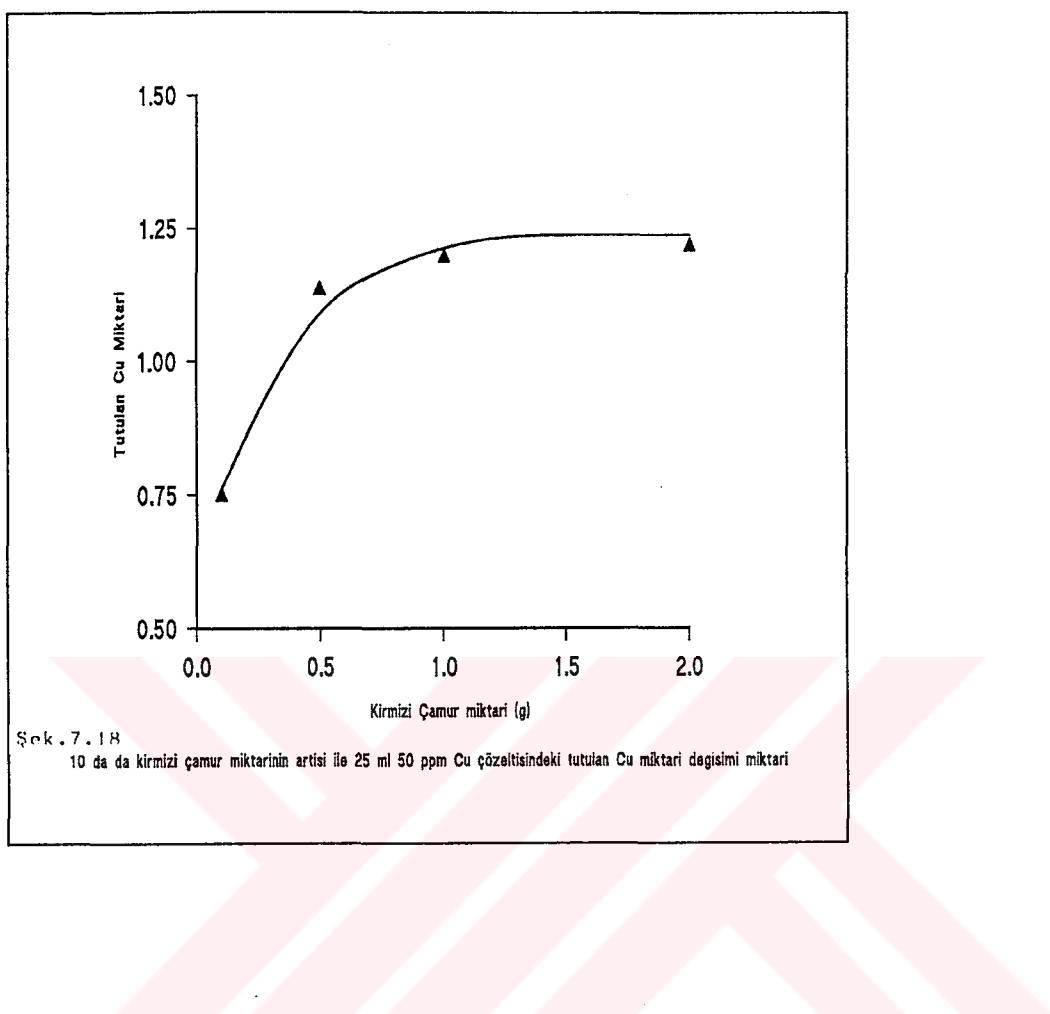


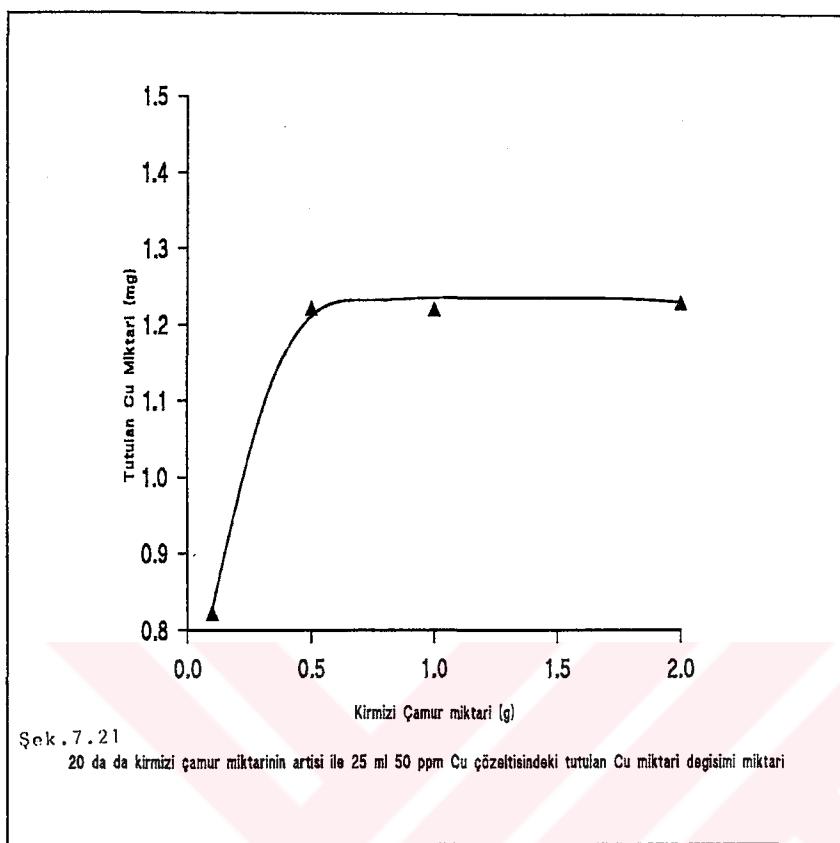


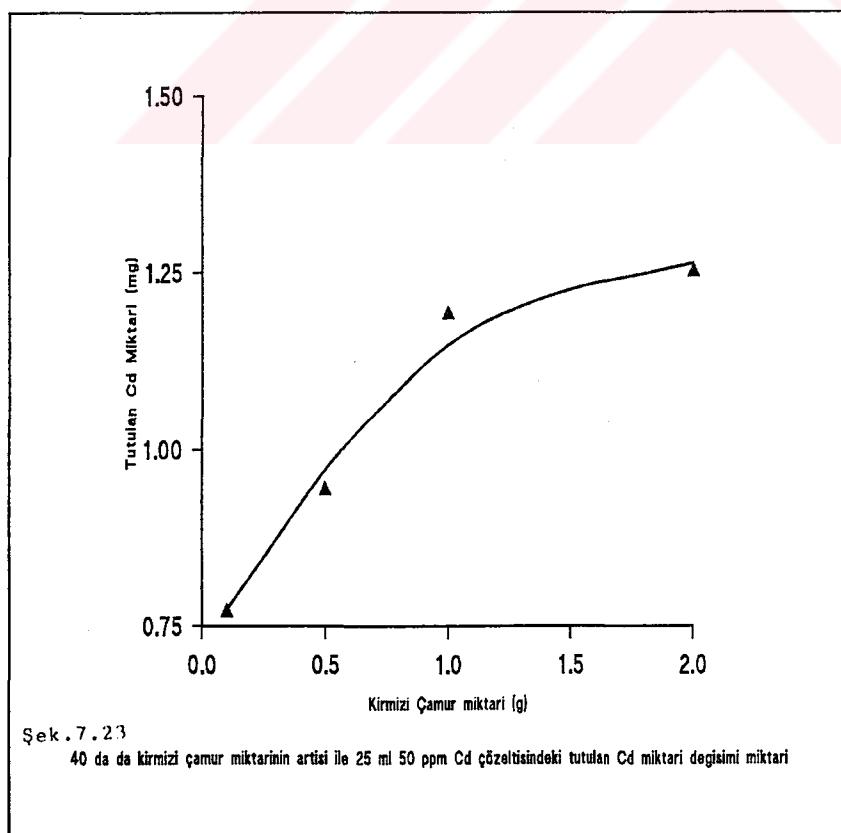
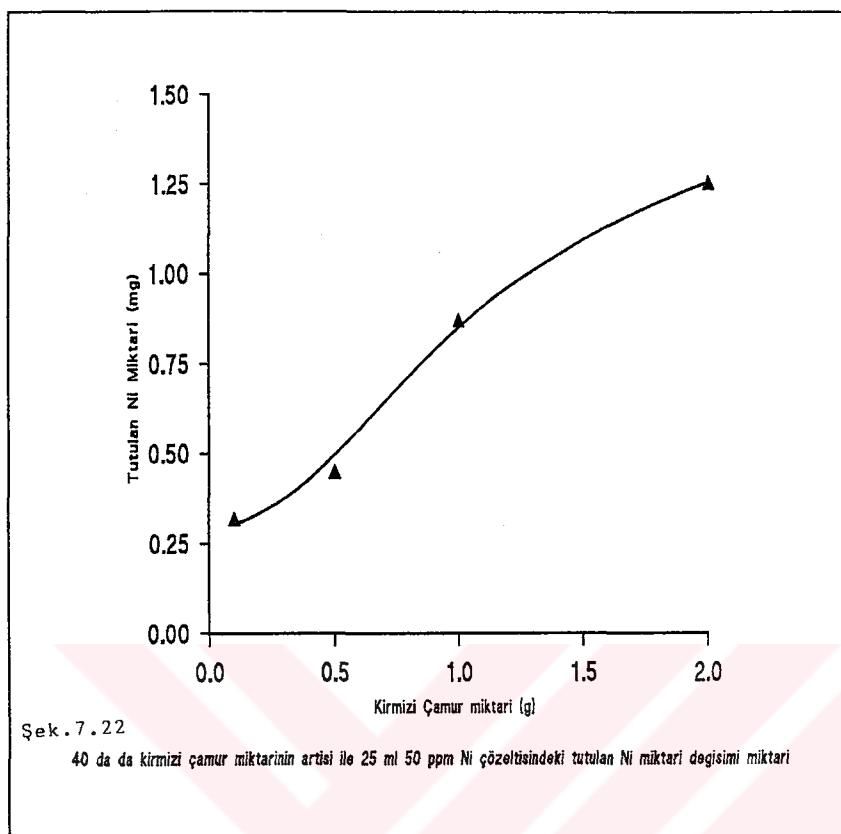


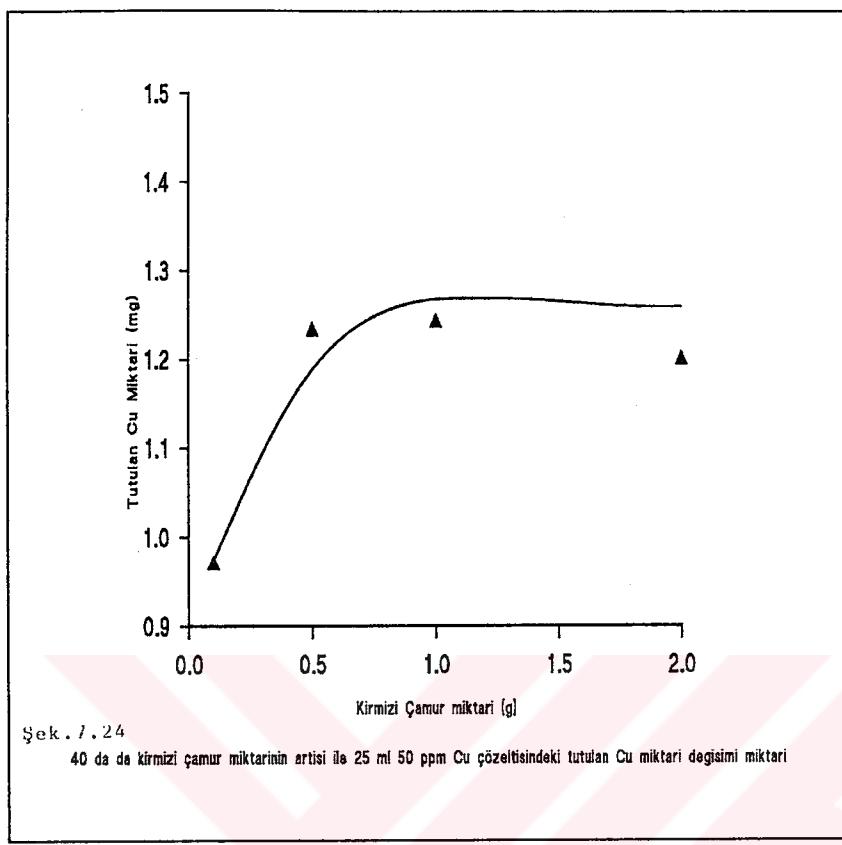


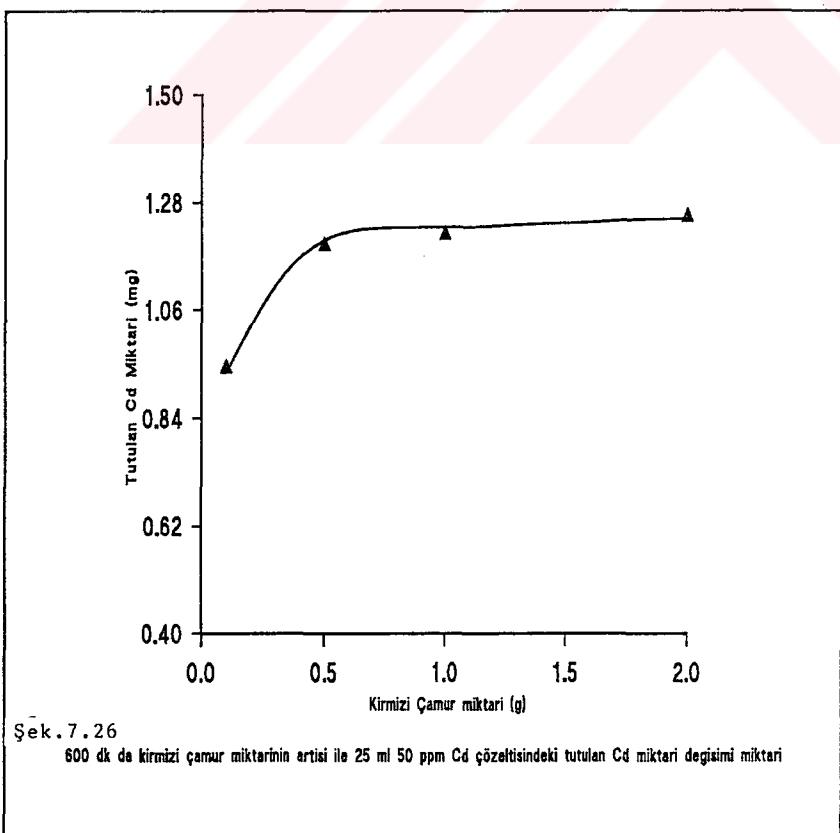
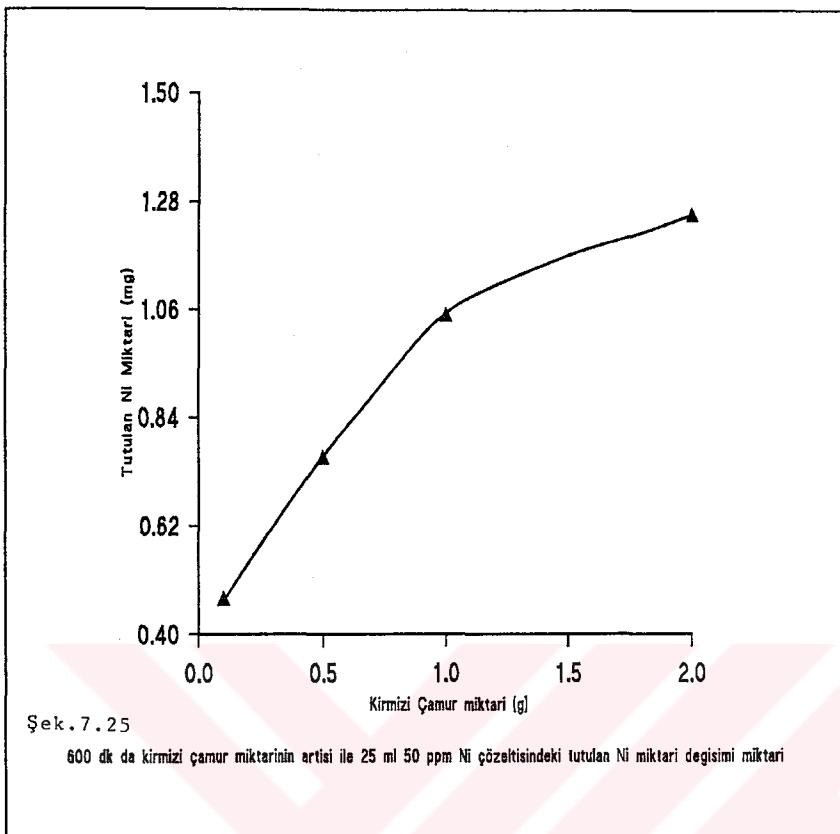


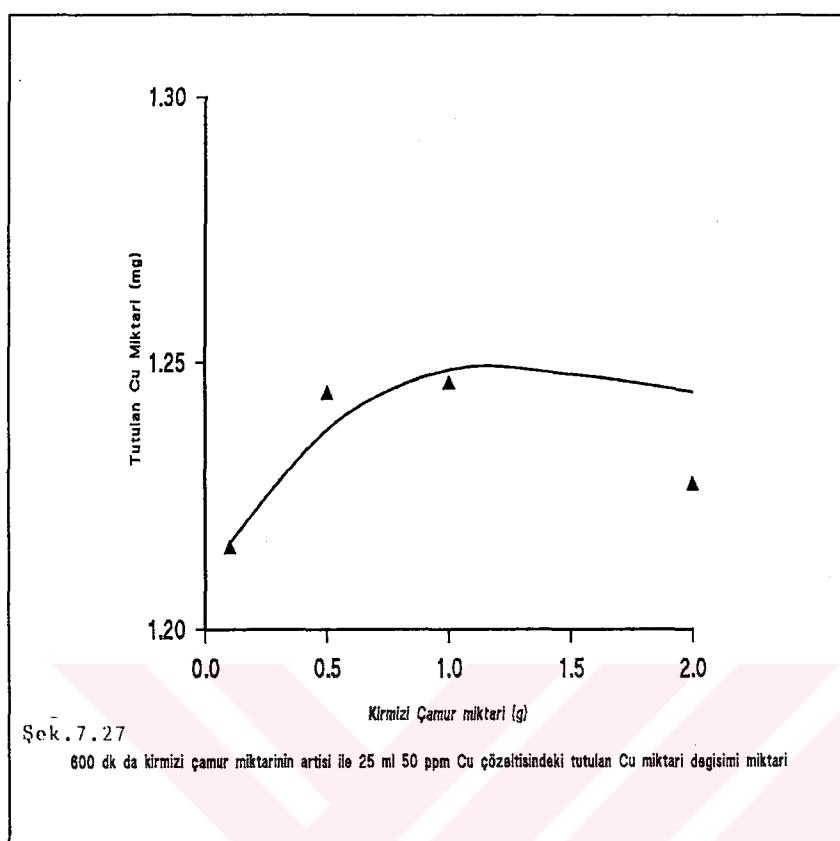




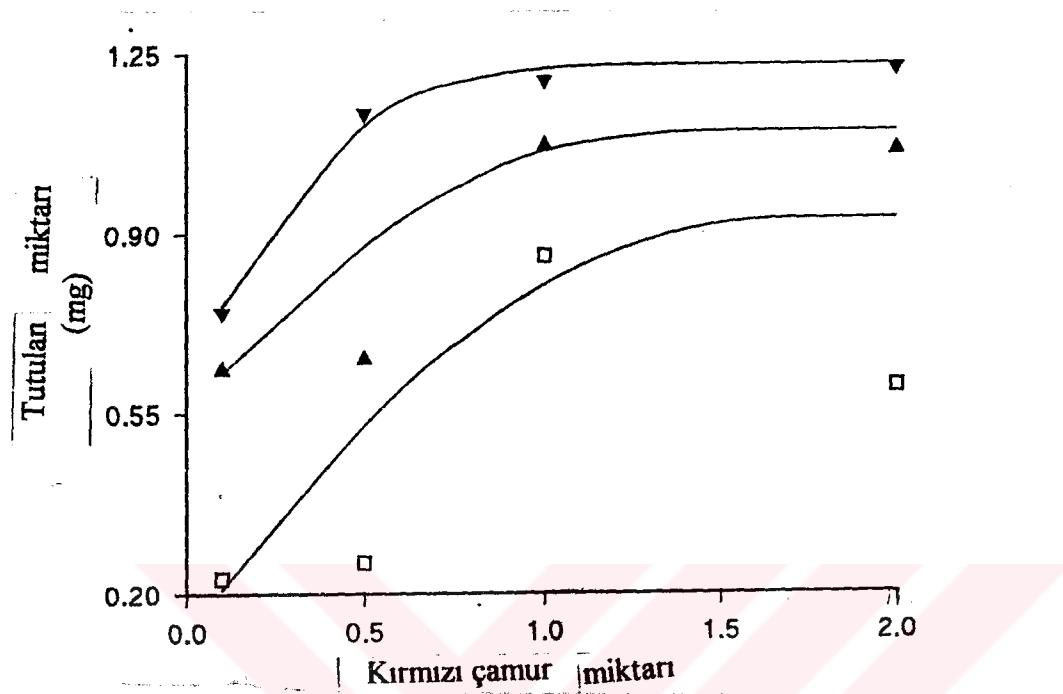




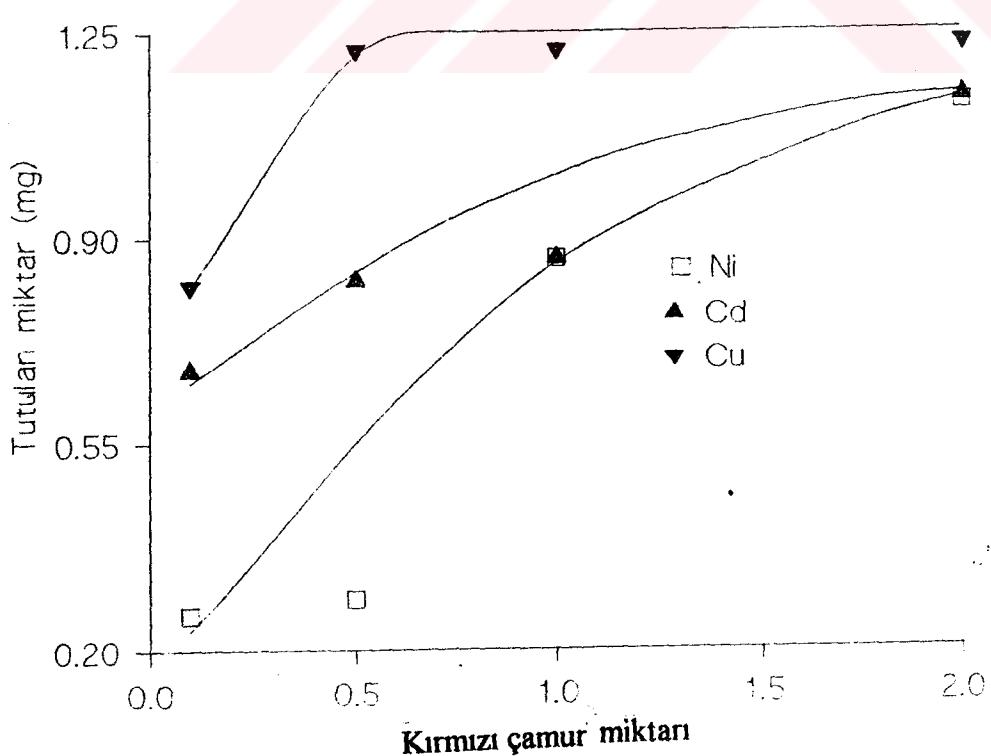




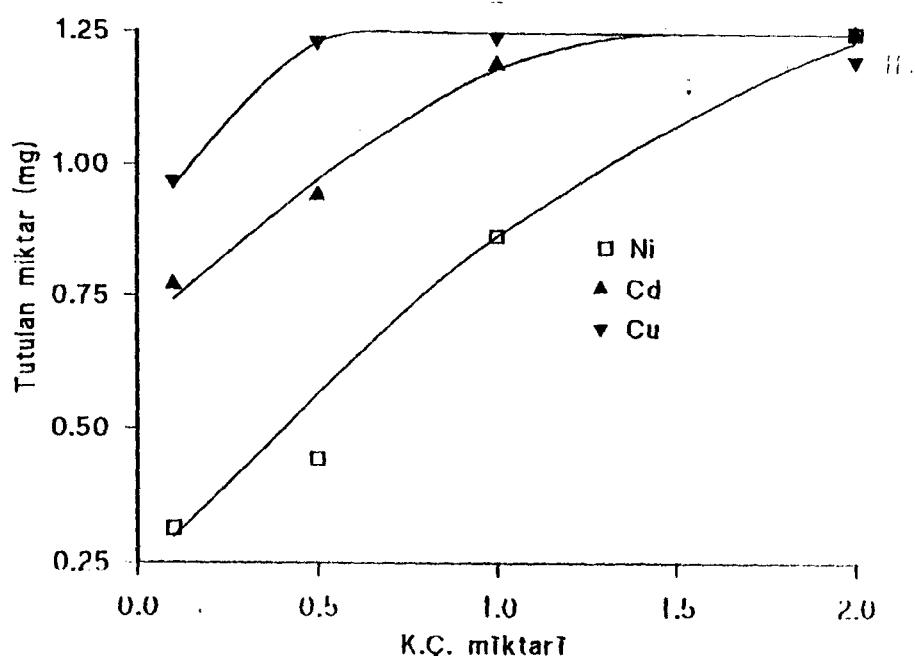
Kırmızı çamur artışına göre tutulan Cu, Ni, Cd miktarları değişimleri;



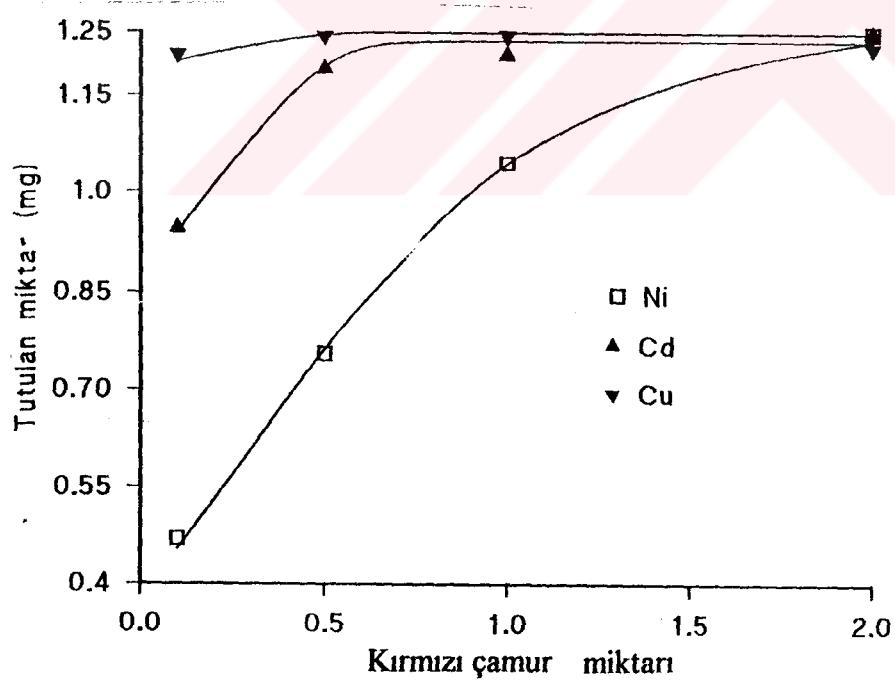
Şek. 7.28 : 10 dk.'daki kırmızı çamur artışı ile değişim



Şek. 7.29 : 20 dk.'daki kırmızı çamur artışı ile değişim



Şek. 7.30 40 dk.'daki kırmızı çamur artışı ile değişim.



Şek. 7.31 600 dk.'daki kırmızı çamur artışı ile değişim

## ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

1995 yıldan sonra geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromağnetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür alan ışınlarıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisiyle şimdije kadar gördüğümüz görünür, ultraviyole infrareçt olan spektroskopileri arasında temelde bir fark yoktur. Fark başlıca:

- 1-Numune almada,
- 2-Spektrumların görünüşünde,
- 3-Kullanılan cihazlarda

Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra bir kaynaktan gelen elektromağnetik ışın demetinin yoluna dağılması gereklidir. Bu işlem ya elementi bileşik halinde ihtiiva eden bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklığındaki bir alev içine püskürtülmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin (çözelti veya katı) karbon numune kabına konarak elektrik arkıyla akkor haline getirilmesi suretiyle gerçekleştirilebilir.

**Alev veya Ark Sıcaklığında Meydana Gelen Olaylar:** Alev veya ark sıcaklığında başlıca şunlar olur:

- 1-Yüksek sıcaklıkta numune kurur,
- 2-Kurumuş numune içindeki tuzla gaz molekülleri haline dönüşürler.
- 3-Gaz halindeki tuz molekülleri ayrışarak serbest element atomları verirler.
- 4-Alev içindeki serbest element atomlarından bir kısmı uyarılma sıcaklığına kadar ısınır.
- 5-Gaz halinde ve gaz halinde uyarılmış olan atomlarla alvde bulunan başka atomlar veya radikaller arasında çeşitli reaksiyonlar olur ve yeni gaz halinde moleküller türer.

Daha önce gördüğümüz spektrofotometre cihazları gibi atomik absorpsiyon cihazı da başlıca beş kısımdan oluşur, bunlar sırasıyla şunlardır:

- 1-İşin kaynağı.
- 2-Numune kabı,
- 3-Monokromator
- 4-Dedektör
- 5-İndikatör

Yalnız atomik absorpsiyon cihazlarındaki işin kaynağıyla numune kabı, çözelti absorpsiyon spektrofotometrelerindekinden tamamen farklıdır. İşin kaynağı olarak ya bir çukur katot veya bir boşalma lambası kullanılır.

A çukur kotodundan elde edilen işinlar B aralığından bir demet halinde analizi yapılacak element buharlarını ihtiva eden C atomizer ve bekine gelir (ikisi bir arada). Burada demet işinlarının önemli bir kısmı absorbe edilir. Absorpsiyon bek alevindeki tayini yapılacak maddenin konsantrasyonuyla orantılı olarak artar. Bek alevinde absorplanıp emisyona uğratılan işin demeti uzayın her yönüne dağıtilır. Bunlardan pek az bir kısmı D yarığından geçtikten sonra tayini yapılacak elementin yayıldığı veya A dan çıkan işinlardan gayri işinları absorbe eden E filtresinden geçilir. bu işinlar F mercektakimda bir araya toplanır ve G yarığından H monokromanotoruna düşürülür. İşin demeti monokromatorda dalga boylarına göre ayrılır. Dalga boylarına göre ayrılan bu işinlar K yarığından L detektörüne veya fotoğraf filmine düşürülür ve şiddetleri kaydedilir.

Atomik abpsorpsion cihazıyla litrede onda bir mili gram dolaylarında konsantrasyonlar binde birkaç hata ile tayin edilir. Bunun için bazı şartların yerine getirilmesi gereklidir. Şartlar yerine getirilmemiği zaman bir takım hatalar yapılır. Bu hataların başlıca kaynakları şunlardır.

- 1-Kullanılan yakıt ve yakının cinsi.
- 2-Kullanılan yakıtın yakıcıya oranı.
- 3-Bek alevinin şekli.
- 4-Ortamda bulunan anyon ve katyonların cinsi ve konsantrasyonları
- 5-Işin demetinin alev içinden geçtiği yolun yeri ve uzunluğu
- 6-Numunenin alev içine püskürtülme hızı ve numune damlacıklarının büyülüğu (alev sıcaklığını etkiler).
- 7-Çözelti viskozitesinin değişik olması,
- 8-Çözelti içinde bulunan organik çözücülerin cinsi ve konsantrasyonu.

## **SONUÇ VE TARTIŞMA**

Atıklardaki; özellikle sinai atıklardaki toksik metaller insan, hayvan ve bitki sağlığını olumsuz etkilemektedir. Bu maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu çalışma kırmızı çamurun toksit metallerin uzaklaştırılmasında tutucu olarak kullanılabilirliğine yönelikdir.

### **Nikelin Tutulması**

Kırmızı çamur nikelin çözünmeyen hidroksit olarak çökelmesine, nikel hidroksitin tutulmasına ve oluşan tüm ince malzemenin flokülasyonuna neden olmaktadır. Şekil 7.1 ve Tablo 7.1 de görüldüğü gibi 50 mg / L de çözünmüş 1,25 mg Ni bulunurken 0,1 gr kırmızı çamur bunun 0,829 mg ini tutmakta ve dengeye gelmektedir. 10 mg / L de 0,25 mg Ni bulunurken kırmızı çamur bunun 0,235 mg kadarını tutarak büyük bir adsorblama yeteneği göstermektedir. 10 mg/L çözeltide tutulma 94 %, 30 mg / L de 76 %, 50 mg / L de 66,32 % dir. Buradan da görüldüğü gibi seyreltik çözelti içindeki Ni iyonlarının kırmızı çamur tarafından etkin olarak tutulduğu görülmektedir (Zouboulis ve ark. 1993)

Tablo 7.6 da görüldüğü gibi 50 mg / L Ni çözeltisi ile kırmızı çamurun muamelesinde kırmızı çamur miktarının artması ile tutulan Ni miktarı artmaktadır. Yine şekil 7.18 de 1 gr da 2 gr kırmızı çamur tutabildiği kadar nikeli tutmakta ve dengeye gelmektedir. 7.6, 7.7, 7.10 tabloları karşılaştırılacak olursa süre arttıkça tutulan madde miktarı artmaktadır. Şekil 20, 23, 26. da görüldüğü gibi ilk 20 dk dan sonra 1 gr kırmızı çamur Ni iyonunun büyük bir kısmını , 2 gr kırmızı çamur Ni iyonunun tamamını tutmaktadır.

Tablo 7.2 ve 7.9 da görüldüğü gibi 0,1 gr kırmızı çamurda 10 dk da %18, 600 dk da % 37 tutulma vardır. Tablo 7.5 de ilk 10 dk da % 68,4 ve 20 dk dan sonra 100 % tutulma sağlanarak dengeye gelmektedir.

Tablo 7.6. da ilk 10 dk 0,1 gr kırmızı çamur Ni' in %18,4 ünү, Tablo 7.10 da 0,1 gr kırmızı çamur 600 dk da % 37,52 sini tutmaktadır. Yine Tablo : 7.6. ve 7.10. da görüldüğü gibi ; ilk 10 dk da 2 gr kırmızı çamur Ni' in% 68,4 ünү, Tablo 7.10 da 2 gr kırmızı çamur %100 ünү tutmaktadır. Yukarıdaki tablolardan ve

ilgili şekillerden görüldüğü gibi kırmızı çamur miktarı ve zaman arttıkça Ni iyonlarının tutulması % 100' e varmaktadır.

### **Kadmiyumun Tutulması**

Tablo 7.1. de görüldüğü gibi 0,1 gr kırmızı çamur, 10 mg / L de bulunan 0,25 mg dan 0,17 mg ini tutabilmektedir. 50 mg / L de 1,25 mg Ni den 0,969 mg ini tutmaktadır. Tablo 7.1. de ilk 10 dk da 1,25 mg dan 0,634 mg , Tablo 7.4. de ilk 10 dk da 1,069 mg Tablo 7.5. de 1,069 mg Cd 'u tutmaktadır. Zaman sabit kalsa bile kırmızı çamur miktarı arttıkça tutulan Cd miktarı artmaktadır. Tablo 7.1. de ve diğerlerindende görüldüğü gibi kırmızı çamur miktarı arttıkça tutulan Cd miktarında artmaktadır.

### **Bakırın Tutulması**

Ni ve Cd gibi Cu'da kırmızı çamur tarafından absorblanması seyreltik çözeltilerde olmaktadır. Kırmızı çamur miktarının artmasıyla tutulan Cu miktarının arttığı (Tablo 7.6. , 7.7. ,7.8.,7.9.,7.10.da ) incelenmiştir. Zamanın artmasıyla tutulan Cd miktarının artığı (Tablo 7.2. ,7.3.,7.4.,7.5. ve buna ilişkin şeillerde) görülmektedir.

Tablo 7.3. de 0,5 gr kırmızı çamurun 50 mg / L Cu, Ni, Cd çözeltileri değişik zamanlarda tutulan madde miktarı aşağıdaki gibidir.

İlk 10 dk da % 20,80 Ni , %52,38 Cd , % 90,72 Cu

İlk 40 dk da % 35,44 Ni , % 75,36 Cd, % 98,56 Cu

İlk 600 dk da % 60,40 Ni , % 95,36 Cd , % 99,52 Cu

Tablo : 7.6. da 10 dk da kırmızı çamur artışı ile 50 mg / L çözeltideki tutulan madde miktarı değişimi aşağıdaki gibidir.

0,1 gr da %18,4 Ni , % 50,72 Cd , % 59,76 Cu

1.0 gr da % 68,4 Ni , % 85,52 Cd , % 95,60 Cu

2.0 gr da % 68,4 Ni , % 85,52 Cd , % 97,36 Cu

Burada göze çarpan en önemli tutulma Cu da olmaktadır. Aynı şartlarda Cu, Ni, Cd arasındaki sıralama Cu > Cd > Ni şeklindedir.

Kırmızı çamur kolloidal yapısı sebebiyle bol miktarda su ihtiva eder. Bu haliyle barajlarda depolanan atık , rüzgarın ve çeşitli tabiat olaylarının etkisiyle çevreye taşındığından içermiş olduğu alkali sebebiyle çevre sağlığı konusunda haklı olarak

endişe uyandırmaktadır. Ayrıca günümüzde depolama masraflarının yüksek olması ve kırmızı çamurun içme sularını kirletmesi konunun önemini artırmaktadır.

Kırmızı çamurun adsorbent ve flokülant özelliğinden yararlanarak diğer endüstriyel atıklardaki Ni, Cu, Cd gibi zehirli metalleri tutabiliriz. Böylece hem çevresel problemleri meydana getiren bir atığa kullanım alanı bulmuş oluruz, hem de diğer sanayi atıklarını zararsız hale getirmış oluruz.



## **SONUÇ VE ÖNERİLER**

Bu çalışmada zehirli metallerin tutulması için ümit verici yöntemler ortaya konmuştur. Kırmızı çamur Ni, Cd ve Cu' in çözünmeyen hidroksit olarak çökelmesine, tutulmasına ve oluşan tüm ince malzemenin flokülasyonuna neden olmaktadır. Seyreltik çözelti içinde Ni, Cu, Cd'un etkin olarak tutulduğu görüldü. Seyreltik çözeltilerde kırmızı çamur miktarının ve zamanın artmasıyla buna bağlı olarak tutulan Cu, Ni, Cd miktarının da arttığı , en iyi tutulmanın Cu, Cd, Ni sırasında olduğu görüldü. Deneylerden de anlaşılacığı üzere 50 mg / L ve aşağı derişimlerdeki Cu, Ni, Cd iyonları kırmızı çamur tarafından tutularak daha düşük derişimlere düşürülerek zehirli metallerin etkisinin giderileceği görüldü.

## KAYNAKLAR

1. SIMAND,G.,SOLYMAR, TOTH, P., 1979, Chemical BackGround end. Technology of processing Bauxite to Alumina, Group Tarining in production of Alumina, Volume:2,UNIDO Budepeşte, P:10-21
2. GÜNDÜZ, T., GİRGİN, I., 1980, Seydişehir Tesisleri atıklarından Kırmızı Çamurun Soda-Kireç-Karbonlu Sinterlenmesi, VII. Bilim Kong., Kuşadası, AYDIN
3. GÖZMEN, T., YÜZER, H., KALAFATOĞLU, E., BALKAŞ, T., 1983, Kırmızı Çamurun Değerlenmesi, TÜBİTAK, Marmara bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, P:1, Gebze, KOCAELİ, Proje No:0718018203
4. KARA, M., EKERİM, A., EMRULLAHOĞLU,Ö.F., 1995, Katkılı Kırmızı Çamurun Yapı malzemesi olarak kullanım imkanlarının araştırılması, 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kong, P:1435-1436, İstanbul, TÜRKİYE
5. ZAMBO, J., ORBAN, F., SIGMOND, G., CSCAK, J., 1980, Study on the Diposal and unilization of Bauzite Residues final Report, Budepeşte.
6. SOLMAR., K., HORVATH, G.Y., ZOLD, J., TOTH, I., 1979, Techonological investigation of Bauxites and red muds, Group Training in Production of Alumina, Vo:6 P:74-95, UNIDO, Budepeşte
7. THAKUR, R.S., SANT, B.R., 1983, Utilization of Red Mud, Part II, Recovery of Alkali iron Aliminium, titenium end other constituents end the pollution problems J.Scient Ind. Res. Vol:42, P:456-469
8. THAKUR, R.S., SANT, B.R., 1974, Ulutization of Red Mud, J. Scient Ind. Res., Vol:33 P:408-416
9. KIRK-OTHMER., 1978, Encyclopedia of chemical Technology, John wilay, Vol:2, P:140-143
10. ÇENGELOĞLU, Y., 1991, Kırmızı Çamurun değerlendirilmesi, Selçuk. Üniv., Doktora tezi.
11. ZAMBO, J., ORBAN, F., SIGMOND, G., CSCAK, I., 1980, Study onthe Dispasol end Utilization of Bauzite Resudies, final report, V:3, P:1-12, UNIDO Budepeşte
12. EMRULLAHOĞLU, Ö.F., ATEŞOK, G., KARA, M., Seydişehir Kırmızı Çamurun değerlendirilmesi olanakları, TÜBİTAK, M.A.M. Gebzei KOCAELİ
13. FURSMAN, O.C.et.al, 1970, Utilization of Red Mud Residies from Alumina production Report of investigations. 7454, Washington
14. COLOMBO, U., end SIRONI, G., 1967, process for the production of iron spange and the Recovery of titanium and Aluminium from Red Slurries of Bauxite, U.S. Patent office 3, 295, 961, Patent yön 3
15. THAKUR, R.S., etal., 1977 Studies on the Metalization on Bauxite Residue (Red Mud) Reprinted from Metals and Minerals Review, Vol:XVI, No:10, P:16-17
16. GÖZMEN, T., ve diğerleri, 1983, Kırmızı Çamurun değerlendirilmesi, Proje No:0718018203, Yayın No:114/4-7
17. SARGIÇ, V., LOGOMERAL, V., 1974, Leaching and exravtion in the Complex processing of Red Mud Trav. Com. Int. Etude Bauxites Oxydes Hydroxydes Alum, Vol:11, P:71-78

18. FURSMAN, O.C., et. 1970, Utilization of Red Mud Residues from Alumina production, Report of investigation 7454, Bureau of Mines, Washington, P:27-29
19. CAZAFURA, K., FEGES, D., 1964, Principles for the production of titenium, Aluminum and Vanadium from Red Mud Acid leaches, Ru dersko Metalurski Zbornik No:3, P:225-241
20. PRAKASH, S., NORVATH, Z., 1981, Study on Caustificability of the Red Muds a btaired from the Ligestion of titanium Rich Bouxide Cherges, Publ, Tecnhic Univ, Heavy Industry, Series B, Metallurgy Vol:34, P:91-107
21. TEMUR, C., ÇELİK, Ö., BÜYÜKÇİNAR, O., 1983, Alümina üretiminden gelen Kırmızı Çamuruun değerlendirilmesi, Proje No:I/4.00.000, Rapor No:87, MTA, Ankara
22. ÇENGELOĞLU, Y., MİRZAOĞLU, R., 1987, SO<sub>2</sub>'nin Kırmızı çamurla Tutulması, S.Ü.Fen-Edebiyat Fak. Fen Bilimleri Dergisi, Sayı:6, P:103-110
23. ACAR, M., 1995, Alümina üretim yöntemleri., S.Ü.Fen Bilileri Semineri, V:1, P:29-44, KONYA
24. KARA, M., ve Ark., 1996., Çevreye atıklı zararların (Kırmızı çamurun) malzeme olarak kullanılması, Metal dünyası, V:35, P:33-39
25. ÖZDEMİR, S., ve Ark, 1974, Alümina Fabrikası teknolojik tanımı, Etibank Alüminyum Grup Başk. Yayıni, P:21, Seydişehir
26. ZOUBOLIS, A.F., KYDROS, K.A., 1993, use of red mud for toxic Metals Removal: The case of Nikel, J.Chem, Tech. Biotechnol, V:58, P:95-101, Sci printed in Great Britain
27. ARAK, V., UNSEREN, E., Treatment of wastewater and ettluents with solid industrial wastes for the adsoprtive removal of heavy metal contaminants. In flocculation in Biotechnology and Separation System, ed. Y.A. Attia Elsevier, Amsterdam, P:765-771
28. SANGA, S., 1979, Removal of Heavy Metals from Wastewater Jpn, Kokai Tokkyo Koho, patent N:7501560, P:3 (In Japanese) (Chem. Abstr, 83(02)015292)
29. COUILLARD, D., 1982, Use of red mud, a risedve of alumina production bayer prosess, in water treatmend, sci total enviren, V:25, P:181-191
30. SITTING, M., (ed), 1975, envirenmental Sources and Emissions Handbook, Noyey Data. Corp., Jersey, USA, P:97-104
31. PETTORSAN, J. W., 1985, Industrial wastewater triadment technology, Butterworth, Bostan, P:217-231
32. PEKİN, B., 1986, Fizikokimya Cilt II, Ege Univ. Fen-Ed. Fak. Çağlayan Kitapevi V:2, P:65-70
33. ALKİŞ, S., 1982, Gözenekli katıların Adsorplama Özellikleri, Ankara Univ, Fen-Ed. Fak.
34. FENERCİ, S., Kasım 1973, Yalvaç, Akşehir ve Payas Diyasporitli Boksit cevherlerinin değerlendirilmesi için yapılan Laboratuar çalışmaları, MTA. Enst. Teknoloji Şub. Ankara, P:4
35. ALTIOK, V., 1983, Boksit, Kırmızı Çamur ve Alüminyumun fiziko kimyasal özellikleri ve analizleri, Seydişehir Alüminyum Fabrikası Müdürlüğü. (Çeviri)
36. ALTIOK, V., 1983, Kırmızı Çamurların depolanması ve değerlendirilmesinin etüdü Nihai rapor, Seydişehir Alüminyum Fabrikası Müdürlüğü. (Çeviri)

37. NEMLİ, H.F. SÜL. Ö. L., 1984, Seydişehir Alüminyum fabrikası tesisleri projesi, cilt:3, Seydişehir Alüminyum Fabrikası Müdürlüğü.
38. YALGIN, H., 1974, Dünya Alüminyum Endüstrisi ön raştırma raporu, Seydişehir Alüminyum Fabrikası Müdürlüğü.
39. TEMÜR, C., ÇELİK, Ö., BÜYÜKÇİNAR, O., 983, Alümina üretiminden gelen Kırmızı Çamurun değerlendirilmesi, MTA Enstitüsü, Teknoloji daire başkanlığı, Teknoloji daire başkanlığı, Proje No:I/04.000.000 Ankara
40. ERGİN, Z., 1976, Seydişehir (Konya) Kırmızı Çamurunun Değerlendirilmesi, İTÜ Maden Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi.

## ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında Konya -Ahırlı ilçesinde doğan Mustafa Acar ilk, orta ve lise tahsilini aynı ilçede tamamladı. 1989 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandı. 1993 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl S.Ü. Seydişehir Meslek Yüksek Okuluna öğretim görevlisi olarak göreveye başladı. 1994 yılında S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek lisansa başladı.

Halen S.Ü. Seydişehir Meslek Yüksek Okulunda Öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır, evlidir.