

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIK FLORESAN LAMBALARDAN CIVA GERİ KAZANIMI ve
PROSES OPTİMİZASYONU**

Sezen COŞKUN

**Danışman
Doç. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU**

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2013**

© 2013 [Sezen COŞKUN]

TEZ ONAYI

Sezen COŞKUN tarafından hazırlanan "Atık Floresan Lambalardan Civa Geri Kazanımı ve Proses Optimizasyonu" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Doç. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Esengül KIR
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA
Akdeniz Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Mehmet BEYHAN
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. İsmail Serkan ÜNCÜ
Süleyman Demirel Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN



TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Sezen COŞKUN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Motivasyon ve Amaç	1
1.2. Kapsam	3
2. KAYNAK ÖZETLERİ	7
2.1. Floresan Lamba Parçaları ve Çalışma Prensipleri	7
2.2. Floresan Lambalarda Cıvanın Önemi ve Miktarı	11
2.3. Farklı Ülkelerde Floresan Lamba Tüketimi ve Atık Yönetimi	13
2.4. Floresan Lamba Kaynaklı Cıva Kirliliği ve Geri Kazanım Gerekliliği	18
2.5. Floresan Lamba Atıkları ile ilgili Yasal Düzenlemeler	20
2.6. Floresan Lamba Atıklarından Cıvanın Uzaklaştırılması ve Geri Kazanım İşlemleri	22
2.6.1. Termal proses	22
2.6.2. Stabilizasyon/Katılaştırma	23
2.6.3. Kimyasal liç	23
2.6.4. Sementasyon	27
2.6.5. Elektro kazanım/Elektroliz	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM	31
3.1. Atık Floresan Lambaların Toplanması ve Depolanması	31
3.2. Floresan Lambaların Parçalarına Ayrılması, Element/Mineral Düzeyde Karakterizasyon ve Analitik Ölçümler	31
3.3. Toksikite Karakteristik Liç Prosedürü (TCLP)	40
3.4. Oksidatif Liç Prosedürü	41
3.5. Sementasyon Prosedürü	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	48
4.1. Ülkemizde Tüketilen Floresan Lambaların Tip Bazında Değerlendirilmesi ve Bertaraf Miktarı	48
4.2. Floresan Lambalarda Element/Mineral Düzeyde Karakterizasyon	52
4.3. Atık Floresan Lambalarda Depolama Kriterlerinin Kontrolü	78
4.4. Oksidatif Liç Prosesi ile Cıvanın Çözeltiye Alınması	80
4.4.1. KI/I ₂ liç prosesi	80
4.4.2. NaOCl/NaCl liç prosesi	82
4.5. Kimyasal Liç Sonrası Cıva Sementasyonu	88
4.5.1. Fe ile sementasyon:	89
4.5.2. Cu ile sementasyon:	90
4.5.3. Zn ile sementasyon:	91
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	111
KAYNAKLAR	118
EKLER	126
EK A. Çizelgeler	126
ÖZGEÇMİŞ	137

ÖZET

Doktora Tezi

ATIK FLORESAN LAMBALARDAN CIVA GERİ KAZANIMI VE PROSES OPTİMİZASYONU

Sezen COŞKUN

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

Bu tez çalışmasında ülkemizde floresan lamba tüketim rakamları ve farklı üreticilerden temin edilen farklı tip yeni floresan lambalar ile toplanan atık floresan lambalardaki cıva içerikleri belirlenmiştir. Atık floresan lambalardan oksidatif liç ve sementasyon prosesleriyle cıva metalinin uzaklaştırılması ve geri kazanılabilirliği araştırılmıştır. Liç ve sementasyon çalışmaları 2^3 faktöriyel dizayn esas alınarak yürütülmüş, liç çalışmalarında katı/sıvı oranı, reaktif konsantrasyonu, sıcaklık, sementasyon çalışmalarında ise sementasyon süresi, pH ve indirgen ajan miktarı faktörlerinin proses performansı üzerine etkileri belirlenmiştir. Liç prosesinde reaktif çözelti olarak NaOCl/NaCl ve KI/I₂ kullanılmış, sementasyon prosesinde ise cıvanın katı forma alınabilmesini sağlamak amacıyla indirgen ajan olarak demir (Fe), bakır (Cu) ve çinko (Zn) metalik tozları kullanılmıştır. Sonuçlar ANOVA (analysis of variance) yöntemiyle değerlendirilmiştir. En çok tüketilen düz tip olan T8 ve T12 lambaların toplam cıva miktarları sırasıyla 6 mg/lamba ve 12 mg/lamba olarak tespit edilmiştir. Her iki tip lambada da en fazla cıva içeriği (%95) fosfor tozu numunelerine belirlenmiştir. T8 ve T12 tip lambaların pulverize edilmiş (fosfor tozu + cam) ve kütlece eşit miktarda karıştırılmış (%50 T8-%50 T12) numunelerinde NaOCl/NaCl reaktifi ile cıva %95 oranında çözeltiye alınmıştır. En uygun liç şartları 0.5 M NaOCl/0.2 M NaCl liç çözeltisi, 50 g numune miktarı ve 50 °C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Sementasyon testleri sonucunda Fe ve Zn cıvanın semente olmasını %100 oranında sağlayan indirgen ajanlar olarak tespit edilmiştir. En uygun proses şartları, her iki metal için de 5 dk temas süresi, pH 1 ve 5 g/L indirgen ajan miktarı olarak belirlenmiştir. Zn metali yüksek redoks potansiyeline sahip olması ve Fe tozuna göre %1 oranında daha ucuz olması nedeniyle sementasyon prosesinde en uygun indirgeyici ajan olarak seçilmiştir. Tüm sonuçlar atık floresan lambalardan cıva metali geri kazanımının mümkün olduğunu ve çevresel açıdan etkin bir biçimde uygulanabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık floresan lamba, cıva, geri kazanım, kimyasal liç, tehlikeli atık, sementasyon

2013, 138 sayfa

ABSTRACT

pH.D. Thesis

RECOVERY OF MERCURY FROM WASTE FLUORESCENT LAMPS AND PROCESS OPTIMIZATION

Sezen COSKUN

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gokhan CIVELEKOGLU

In this thesis, fluorescent lamp consumption in our country as well as mercury contents of the different type of waste fluorescent lamps, which produced by different manufacturers, were determined. Mercury removal from waste fluorescent lamps by oxidative leaching and cementation processes and recovery of mercury were investigated. Leaching and cementation study was carried out according to 2^3 factorial design. On the leaching studies, solid/liquid ratio, reagent concentration and temperature values obtained, while effects of cementation time, pH and the amount of reducing agent, on process performance evaluated at cementation study. At the leaching process NaOCl/NaCl and KI/I₂ were used as a reactive solution, whereas at the cementation process, metallic powders of iron (Fe), copper (Cu) and zinc (Zn) were used as a reducing agent to fetch mercury in solid phase. Results were statistically analyzed by ANOVA test. Total mercury contents of mostly consumed T8 and T12 type of the lamps was evaluated as 6 and 12 mg lamp⁻¹, respectively. The maximum mercury content (95%) was combined with phosphor powder at both types of the lamps. The mercury could be transferred to the solution (95%) from the pulverized-type (phosphorus powder + glass) and mass-based equally mixed T8 and T12 waste lamps (50% T8 and 50% T12) samples by NaOCl/NaCl reagent. The best leaching conditions determined at 0.5M NaOCl and 0.2 M NaCl leaching solutions, 50 g of sample amount and 50 °C of temperature combination. Cementation test represent that the reducing agents of Fe and Zn were provided 100% of the cementation. The best process conditions for both metals were observed at 5 min contact time, pH 1 and 5 g L⁻¹ of reducing agent amount, respectively. Zn metal powder was selected as the most suitable reducing agent in cementation process due to its higher redox potential as well as 1% cheaper price than Fe metal powder. All results obtained in this thesis has shown that recycling mercury from waste fluorescent lamps is possible and can be applied effectively to the environmental aspects.

Keywords: Waste fluorescent lamp, mercury, recovery, chemical leaching, hazardous waste, cementation

2013, 138 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarım süresince ihtiyaç duyduğum pratik bilgiler ve uygulamalar konusunda yardımlarını esirgemeyen değerli Hocalarım Yrd. Doç. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT, Yrd. Doç. Dr. Hakan KULEAŞAN, Dr. Hale CANBAY ve Jeoloji Yük. Mühendisi Ümit MEMİŞ'e, TİK Jürimde yer alarak değerli fikirlerini benimle paylaşan Yrd. Doç. Dr. İsmail Serkan ÜNCÜ ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet BEYHAN'a teşekkür ederim.

Yoğun çalışma döneminde manevi desteklerini esirgemeyen değerli Hocalarım Doç. Dr. Ali COŞKAN, Yrd. Doç. Dr. Candan KUŞ ŞAHİN ve arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Tuğba KÖK TAŞ, Yrd. Doç. Dr. Nilgün BUDAK'a, laboratuvar çalışmalarına katkılarından dolayı lisansüstü öğrencilerimiz Safinur COŞKUNSU, Asuman AKYÜZ, Cihan ÖZGÜR, Aykut GÜNCAN ve Meryem ÇİRLENGİÇ'e teşekkür ederim.

2376-D-10 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin gerçekleşmesinde 110Y264 numaralı 1001 Araştırma Projesi ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tez konusunun Türkiye'de ki mevcut durumunun belirlenmesine katkılarından dolayı İZAYDAŞ (İzmit Atık ve Atıkların Arıtma, Yakma ve Değerlendirme A.Ş) Proje Şefi Sn. Onur ULUDAĞ, İSTAÇ İstanbul Çevre Yönetimi Sanayi ve Ticaret A.Ş., EXITCOM Recycling ve Recydia A.Ş. şirketine teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Sezen COŞKUN
ISPARTA, 2013

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Balast (a), soketler (b) ve starter (c) parçaları	7
Şekil 2.2. T2 (a), T5 (b), T8 (c), T9 (d), T12 (e), Kompakt (f) floresan lamba tipleri	8
Şekil 2.3. Fosfor tozu ve floresan camı	9
Şekil 2.4. Floresan lamba elemanları	9
Şekil 2.5. T9 tip floresan lamba kapak yapısı	10
Şekil 2.6. Floresan lamba devresinin şeması	11
Şekil 2.7. İki karton tabaka içeren floresan saklama kutusu	16
Şekil 2.8. BulbEater® floresan imha sistemi	17
Şekil 2.9. 25 °C'de pH değerlerinin fonksiyonu olarak sulu ortamda klor türlerinin dağılımı	26
Şekil 2.10. NaCl ve NaOCl ortamında cıva türlerinin Eh-pH diyagramı	26
Şekil 3.1. Floresan camı ve fosfor tozu ayırma işlemi (a) ve fosfor tozu (b).....	32
Şekil 3.2. Çalışma ortamında elemental cıva ölçümü	33
Şekil 3.3. Değirmende öğütme işlemi	34
Şekil 3.4. Pülverize edilmiş fosfor tozu (a) ve cam numuneleri (b).....	35
Şekil 3.5. Floresan lamba buhar faz toplama sistemi	37
Şekil 3.6. PerkinElmer soğuk buharlı FIMS-400 AAS cıva analizör sistemi	40
Şekil 3.7. Kimyasal liç çalışmaları	44
Şekil 3.8. Liyofilizatörde kurutma işlemi	47
Şekil 4.1. Yeni T8 cam kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi	53
Şekil 4.2. Yeni T12 cam kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi	54
Şekil 4.3. Atık T8 cam kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi	55
Şekil 4.4. Atık T12 cam kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi	56
Şekil 4.5. Yeni T8 fosfor tozu kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi	57
Şekil 4.6. Yeni T12 fosfor tozu kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi	58
Şekil 4.7. Atık T8 fosfor tozu kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi	59
Şekil 4.8. Atık T12 fosfor tozu kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi	60
Şekil 4.9. Yeni T8 cam SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	61
Şekil 4.10. Yeni T12 cam SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi	62
Şekil 4.11. Atık T8 cam SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	63
Şekil 4.12. T12 cam SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	64
Şekil 4.13. Yeni T8 fosfor tozu SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	65
Şekil 4.14. Yeni T12 fosfor tozu SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	66
Şekil 4.15. Atık T8 fosfor tozu SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	67
Şekil 4.16. Atık T12 fosfor tozu SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	68
Şekil 4.17. Buhar fazı cıva miktarları	72
Şekil 4.18. Cam malzeme matrisi cıva miktarları	73
Şekil 4.19. Cam yüzeyi cıva miktarları	74
Şekil 4.20. Alüminyum kapak cıva miktarları	75
Şekil 4.21. Serbest fosfor tozu cıva miktarları	76
Şekil 4.22. Floresan lamba tiplerine göre toplam cıva miktarları	76
Şekil 4.23. TCLP testi değerlendirmesi sonuçları	79
Şekil 4.24. Atık T12 lamba cam ve pülverize FT+cam KI/I ₂ liç verimi	80
Şekil 4.25. Atık T8 lamba cam ve pülverize FT+cam KI/I ₂ liç verimi	80
Şekil 4.26. Atık T12 FT KI/I ₂ liç verimi	81
Şekil 4.27. Atık T8 FT KI/I ₂ liç verimi	81

Şekil 4.28. Atık T12 lamba cam ve pülverize FT+cam NaOCl/NaCl liç verimi	82
Şekil 4.29. Atık T8 lamba cam ve FT+cam pülverize NaOCl/NaCl liç verimi	83
Şekil 4.30. Atık T12 FT NaOCl/NaCl liç verimi	83
Şekil 4.31. Atık T18 FT NaOCl/NaCl liç verimi	84
Şekil 4.32. Atık T8-T12 karışım numunesi NaOCl/NaCl - KI/I ₂ liç verimi	85
Şekil 4.33. Atık T8-T12 karışım numunesi liç verimi faktör etkileri (A: numune ağırlığı/liç çözeltisi hacmi, B: reaktif konsantrasyonu, C: sıcaklık)	86
Şekil 4.34. Sementasyon testi cıva giderim verimi	88
Şekil 4.35. Sementasyon testi cıva giderim verimi faktör etkileri	89
Şekil 4.36. Saf Zn metali kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi	93
Şekil 4.37. Etüvde kurutulan Zn-Hg numunesi XRD analizi	94
Şekil 4.38. Liyofilizatörde kurutulan Zn-Hg numunesi XRD analizi	94
Şekil 4.39. Saf Zn metali SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	95
Şekil 4.40. Etüvde kurutulan Zn-Hg numunesi SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi(b)	96
Şekil 4.41. Liyofilizatörde kurutulan Zn-Hg numunesi SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	97
Şekil 4.42. Saf Cu metali kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi	98
Şekil 4.43. Etüvde kurutulan Cu-Hg numunesi XRD analizi	99
Şekil 4.44. Liyofilizatörde kurutulan Cu-Hg numunesi XRD analizi	99
Şekil 4.45. Saf Cu metali SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	100
Şekil 4.46. Etüvde kurutulan Cu-Hg numunesi SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi(b)	101
Şekil 4.47. Liyofilizatörde kurutulan Cu-Hg numunesi SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	102
Şekil 4.48. Saf Fe metali kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi	103
Şekil 4.49. Etüvde kurutulan Fe-Hg numunesi XRD analizi	104
Şekil 4.50. Liyofilizatörde kurutulan Fe-Hg numunesi XRD analizi	104
Şekil 4.51. Saf Fe metali SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	105
Şekil 4.52. Etüvde kurutulan Fe-Hg numunesi SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	106
Şekil 4.53. Liyofilizatörde kurutulan Fe-Hg numunesi SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Farklı ülkelerde floresan lamba tüketimi kaynaklı cıva atık miktarları .	14
Çizelge 3.1. 2 ³ Faktöriyel dizayn deneysel koşulları	43
Çizelge 3.2. Kimyasal liç işlem kombinasyonları	44
Çizelge 3.3. Sementasyon işlem kombinasyonları	45
Çizelge 4.1. Türkiye atık floresan lamba bertaraf miktarları	50
Çizelge 4.2. Floresan lamba bileşenlerinin ağırlık yüzdeleri	51
Çizelge 4.3. T12 lambalar için anlık cıva buharı ölçüm sonuçları	51
Çizelge 4.4. Cam ve fosfor tozu numuneleri ICP-OES ve IC ile element analizi sonuçları	70
Çizelge 4.5. TCLP testi cıva konsantrasyonları	78
Çizelge 4.6. Metal analizi sonuçları	109
Çizelge A.1. Farklı tip ve markalarda atık floresan lambaların toplam cıva miktarları	126
Çizelge A.2. Farklı tip ve markalarda yeni floresan lambaların toplam cıva miktarları	127
Çizelge A.3. Atık T12 floresan lamba parçalarının cıva karakterizasyonu	128
Çizelge A.4. Yeni T12 floresan lamba parçalarının cıva karakterizasyonu	129
Çizelge A.5. Atık T8 floresan lamba parçalarının cıva karakterizasyonu	130
Çizelge A.6. Yeni T8 floresan lamba parçalarının cıva karakterizasyonu	131
Çizelge A.7. Atık T9 floresan lamba parçalarının cıva karakterizasyonu	132
Çizelge A.8. Yeni T9 floresan lamba parçalarının cıva karakterizasyonu	133
Çizelge A.9. İkinci set karışım numunesi KI/I ₂ reaktifi ile cıva liç verimleri	134
Çizelge A.10. İkinci set karışım numunesi NaOCl/NaCl reaktifi ile cıva liç verimleri	134
Çizelge A.11. Yates deneysel düzen metoduna göre ikinci set karışım numunesi için KI/I ₂ reaktifi ile 2 saat liç süresi sonunda elde edilen cıva verimi ANOVA analizi	134
Çizelge A.12. Yates deneysel düzen metoduna göre ikinci set karışım numunesi için NaOCl/NaCl reaktifi ile 2 saat liç süresi sonunda elde edilen cıva verimi ANOVA analizi	134
Çizelge A.13. Zn ile sementasyon testi cıva liç verimleri	135
Çizelge A.14. Cu ile sementasyon testi cıva liç verimleri	135
Çizelge A.15. Fe ile sementasyon testi cıva liç verimleri	135
Çizelge A.16. Yates deneysel düzen metoduna göre Zn ile sementasyon testi ANOVA analizi	135
Çizelge A.17. Yates deneysel düzen metoduna göre Cu ile sementasyon testi ANOVA analizi	136
Çizelge A.18. Yates deneysel düzen metoduna göre Fe ile sementasyon testi ANOVA analizi	136

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik adsorpsiyon spektrofotometre
ALMR	Aydınlatma ve Cıva Geri Dönüşüm Derneği
ANOVA	Varyans analizi programı
EDX	Mikro analiz
ICP-OES	İndüktif eşlenmiş plazma optik emisyon spektrometresi
IC	İyon kromatografisi
IQR	Çeyrekler arası aralık
İSTAÇ	İstanbul Çevre Yönetimi Sanayi ve Ticaret A.Ş.
İYTE	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
İZAYDAŞ	İzmit Atık ve Atıkların Arıtma, Yakma ve Değerlendirme A.Ş.
Kf	Reaksiyon formasyon sabitini
LC ₅₀	Öldürücü konsantrasyon değeri
LD ₅₀	Ölümcül doz
LDR	Arazide depolama sınırı
MEGEP	Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirmesi Projesi
NEMA	Amerika Ulusal Elektrik Üreticileri Birliği
OECD	Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
OSHA	İş Güvenliği ve Sağlığı Ajansı
PTFE	Politetrafloroetilen
PP	Polipropilen
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SS	Standart Sapma
TCLP	Toksisite karakteristik liç prosedürü
THP	Tehlike Değerlendirme Sistemi
TMMOB	Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği
USEPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı
WEEE	Elektrikli ve elektronik ekipman atıkları
XRD	X ışını kırınımı
ΔE	Elektriksel potansiyelin farkı

1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon ve Amaç

Günümüzde elektrik enerjisinin büyük bir kısmı aydınlatma amacıyla kullanılmaktadır. Elektrik enerjisi kullanarak ışık üreten aydınlatma ürünleri, farklı tip, boyut, renk ve güçte tasarlanarak, cam lambalar şeklinde kullanıcıya sunulmaktadır. Üretici firmaya göre değişmekle birlikte, temel olarak aydınlatma lambaları; cıva içeren lambalar (cıva buharlı, cıva-sodyum buharlı ve diğer cıva karışık metal buharlı floresan lambalar) ve cıva içermeyen lambalar (enkandesan-akkor lambalar ve halojen-dikroyik lambalar) olmak üzere iki sınıfta ele alınmaktadır (Durão vd., 2008). Cıva içeren floresan lambalar, sarı ışık veren enkandesan lambalara göre yaklaşık %80 daha az enerji tüketmekte, aydınlatma verimleri 3 ila 6 kat, fonksiyonel ömürleri ise 4 ila 15 kat daha fazladır (Hummer vd., 2006; Durão vd., 2008). Bu yönüyle floresan lambalar, günümüzde her türlü kapalı alanda (konut, ofis, hastane, okul vb.) en çok tercih edilen iç ortam aydınlatma ürünü haline gelmiştir.

Ülkemizde floresan lamba tüketim rakamları ve buna bağlı oluşan atık cıva miktarları net olarak bilinmemektedir. Floresan satışı ile ilgili faaliyet gösteren ve pazarı domine eden markaların pazar payları yaklaşık %85 oranındadır. Diğer küçük paya sahip firmalar ise yerli ve ithal birçok şirketten oluşmaktadır. Türkiye’de 1999 yılında meydana gelen büyük deprem ile birlikte floresan lamba üretimi sona ermiştir. Halen tüm kapalı mekanların vazgeçilmez aydınlatma ürünü olan floresan lambalar yurtdışında üretilip, ithal edilerek, Türkiye’de satışa sunulmaktadır (Tolu, 2010).

Her yıl binlerce yeni floresan lamba takıldığında, neredeyse aynı sayıda lamba çöpe atılmaktadır. Yüksek nüfusumuz da göz önüne alındığında, ülkemizin çok miktarda floresan lamba tüketen ülkeler arasında bulunduğunu söylemek mümkündür. Floresan lambalar yaşam ve çalışma alanlarında yaygın olarak kullanılmakta, atılmalarıyla cıva içeren tehlikeli atıklar oluşmaktadır. Cıva kirliliğinin insan sağlığı açısından tehlikeleri göz önüne alındığında geri kazanım prosesleri ile cıvanın geri kazanılmasının önemi daha da belirgin hale gelmektedir.

Düzenli depolama sahalarından veya endüstriyel deşarjlarla suya sızan cıva bileşikleri, mikroorganizmalar tarafından metilcıvaya (MeHg) dönüştürülerek besin zincirine karışmaktadır. Tüm cıva bileşikleri, sınır değerlerin üzerinde maruz kalındığında insan bünyesinde akut ve kronik anlamda toksik etki göstermekte; en çok sinir sistemi, beyin ve böbrekleri etkilemektedir (Bingham vd., 2001; Aucott vd., 2004). Kirliliğe maruz kalan su kaynakları, toprak yüzeyi ve sediment gibi çevresel alanlarda, ortam şartlarındaki değişime göre (sıcaklık, basınç, pH vb.) farklı cıva türleri oluşabilmektedir. Bu nedenle cıvanın çevrede taşınım ve davranışının iyi algılanarak arıtım ve rehabilitasyon proseslerinin buna göre tasarlanması gereklidir.

Uluslararası metal piyasasında, 30 Haziran 2010 tarihi itibarıyla %99.99 saflıktaki cıvanın şişe (34.5 kg) satış fiyatı 1150-1250 \$ (beş yıl önceye göre %100 artmış) iken (TMMOB-MMO 2011), 31 Aralık 2012 tarihi itibarıyla bu fiyat 3200-3400 \$'a ulaşmıştır. Bu rakamsal verilere göre son iki yılda saf cıva değerinin neredeyse %200 oranında arttığı görülmektedir (TMMOB-MMO 2013). Bu yönüyle atık floresan lambalar, uygun proses seçimi ile ekonomiye kazandırılarak, cıva metali için ikincil bir hammadde kaynağı olarak değerlendirilebilir.

Yapılan araştırmalara göre, ülkemizde floresan lambalardan herhangi bir cıva geri kazanım tesisi bulunmamaktadır. Atık floresan lambalar, 05.07.2008 tarih ve 26927 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmeliğe istinaden eşik konsantrasyonuna bakılmaksızın tehlikeli atık sınıfında yer almaktadır. Mevzuat kapsamında atık floresan lambalar toprağın altında/üstünde düzenli depolama, yakma (karada/denizde) ve sürekli depolama gibi yöntemlerle bertaraf edilmelidir. Ancak ilgili mevzuatta, atık floresan lambada bulunan ve toksik özellik gösteren cıva metalinin hangi tekniklerle uzaklaştırılacağına veya geri kazanılacağına dair bir detay bulunmamaktadır. Bu nedenlerle, tez çalışma konusu ve sonuçlarını floresan lambaların nihai bertaraf yöntemlerinin geliştirilmesi ve elektronik atıklardan metal geri kazanımı konusuna dikkat çekmesi açısından büyük önem taşıdığı düşünülmektedir.

21. yüzyılın en önemli temel konularından birisi temiz, sürdürülebilir, çevre dostu, ham madde geri kazanıma yönelik ve ekonomik anlamda uygulanabilir üretim ve tüketim teknolojilerinin kullanılmasıdır. Doktora tezinin ana amacı; atık floresan

lambalardan ardışık yöntemlerle cıva metalinin uzaklaştırılması ve geri kazanılabilirliğinin incelenmesidir. Cıva geri kazanımının birçok yaygın etkisi mevcuttur: (1) düzenli depolama sahalarına ve yakma tesislerine gidecek atık miktarları azalacak, dolayısıyla nihai bertaraf maliyetleri düşecek ve potansiyel çevresel etkiler en aza indirilecektir, (2) elde edilen metal yeniden kullanılacak ve ekonomik faydalar sağlanacaktır, (3) kazanılan ikincil hammadde, floresan lamba üretiminde birincil ham madde (cıva metali) tüketimini azaltacaktır, (4) birincil ham madde tüketimi azaldığında, birincil hammadde üretimi de düşecektir, (5) birincil ham madde üretiminin azalması ise madencilik ve cevher işleme faaliyetlerinin azalmasına ve rezervlerin daha çok korunması ile daha az çevresel etkilerin oluşmasına neden olacaktır. Floresan lambaların bertarafı ve geri kazanımı konusunda ülkemizdeki dökümente edilmiş bilgi eksikliği, yasal boşluklar ve uygulamalarda karşılaşılan sorunlar dikkate alındığında, tez çalışması ile sürdürülebilir tehlikeli atık yönetim süreçlerinin geliştirilmesine katkıda bulunabilecek ve yayınlanacak makaleler ile konu ile ilgili ulusal/uluslararası literatüre katkı sağlanacaktır.

1.2. Kapsam

Termal desorpsiyon ve hidrometalurjik proses cıvanın atıklardan uzaklaştırılmasına imkan sağlamaktadır. Termal desorpsiyonda yüksek enerji tüketimi ve cıvanın atmosfere salınımını engellemek için kullanılan filtrelerin tehlikeli atık oluşturması gibi sorunlarla karşılaşılmaktadır. Kimyasal liç yönteminde ise kuvvetli asitlerle çalışılması ve bunun da insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemesi gibi dezavantajlar söz konusudur. Literatürde konuyla ilgili çalışmalar oldukça az olmakla birlikte, özellikle yüksek enerji tüketimi nedeniyle termal desorpsiyon prosesinin kimyasal liç işlemine göre maliyetinin %50 daha fazla olduğu belirtilmiştir (Klasson vd., 1998; Twidwell ve Thompson, 2001). Bu nedenle tez çalışmasında “temel cıva uzaklaştırma prosesi” olarak kimyasal liç işlemi uygulanmıştır. Ancak konsantre asitlerin çevre sağlığını olumsuz etkilemesi nedeniyle cıvanın seçici olarak solüsyona alınması için nitrik asit (HNO_3), sülfürik asit (H_2SO_4), hidrobromik (HBr) ve hidroklorik asit (HCl) yerine oksidatif liç (NaOCl/NaCl ve K/I_2) tercih edilmiştir. Bu yöntemin cıva geri kazanımı için kullanıldığı araştırmalar literatürde oldukça sınırlı sayıdadır. Çünkü oksidatif liç

prosesi çoğu kez yüksek cıva içeriğine sahip endüstriyel atıklar için uygulanmıştır. Çalışmalarda elde edilen liç verimleri %85-%99 civarındadır (Klasson vd., 1998; Slavek ve Pickerin, 1988; Pedroso vd., 1994; Twidwell ve Thompson, 2001). Yüksek giderim verimleri nedeniyle ve asitli çözeltilere alternatif olarak tez çalışmasında oksidatif liç prosesi tercih edilmiş, atık floresan lambalardan cıvanın çözeltiye alınabilmesi için en uygun liç şartları belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada sementasyon prosesi ile cıvanın saflaştırılarak geri kazanım potansiyeli değerlendirilmiştir.

Jang vd. (2005), buhar fazda bulunan elemental cıvanın fosfor tozları ile yaptığı oksidatif reaksiyonlar ve penetrasyon mekanizmaları sonucu kapaklar veya cam yüzeyler gibi diğer parçalara adsorbe olduğunu tespit etmişlerdir. Literatürde floresan lamba parçalarında cıvanın tespiti ile ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar farklılık göstermektedir. Bununla birlikte ülkemizde üretilen floresan lambaların güvenli şekilde tüketilebilmesi için içerisinde bulunması gereken cıva miktarları yönetmelikler ile sınırlandırılmıştır. Tez çalışmasında farklı tipte yeni ve atık floresan lamba parçalarındaki toplam cıva miktarları belirlenerek, hem lambaların mevzuat açısından uygunluğu araştırılmış hem de cıvanın lamba parçalarına dağılım oranları tespit edilmiştir.

Belirtilen tüm çevresel ve ekonomik faktörler nedeniyle floresan lambaların cıva karakterizasyonunun belirlenmesi ve cıva geri kazanımının araştırılmasını konu alan tez çalışmasının kapsamını daha iyi ifade edebilmek adına her bir aşama maddeler halinde belirtilmiştir.

- Çalışmanın birinci aşamasında belirlenen toplama noktalarında biriken floresan lambaların alınması, toplanan floresan lambaların tip bazında (T2, T5, T8, T9, T12, vb.) sınıflandırılması, ayrımı yapılan her atık ve yeni floresan lamba türü için; manuel olarak parçalama, lamba bileşenlerinin ayrılması, eleme, boyut küçültme, serbest fosfor tozu, cam ve pülverize karışım (cam + serbest fosfor tozu) numunelerinin elde edilmesi, parçalama sonucu elde edilen diğer bileşenlerin (alüminyum kaplar, filamanlar vs) tespiti, ağırlık yüzdelerinin bulunması işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu bilgilerin üretici ve tip bazında

değerlendirilmesi yapılarak, ülkemizde floresan lamba tüketim rakamları ve buna bağlı oluşan atık cıva miktarları belirlenmeye çalışılmıştır.

- Toplama ve ayırma işlemlerinin ardından, ülkemizde en çok tüketilen 2 tip floresan lamba grubu tespit edilmiş, tezin ikinci aşamasında da en çok tüketilen lamba gruplarının pülverize edilmiş serbest fosfor tozu ve cam örneklerinde element/mineral düzeyde karakterizasyon testleri yapılmıştır.
- Floresan lambalarda cıva miktarlarının tespiti konusunda literatürde belirlenmiş sonuçların geniş bir aralıkta bulunması nedeni ile tez çalışmasının üçüncü aşamasında, farklı üreticilerden temin edilecek farklı tip yeni floresan lambalar ile toplanan atık floresan lambalardaki cıva içerikleri belirlenmiştir. Lamba içi cıva buharı, iletken pinlerin bulunduğu alüminyum kapaklar, floresan camı ve fosfor tozundan arındırılmış cam matrisine yapışan cıva ile serbest fosfor tozundaki cıva miktarları, her bir tipteki parçalar için ayrı ayrı tespit edilmeye çalışılmıştır.
- Atık floresan lambaların atık sahalarında depolanabilmesi için şart koşulan cıva limit değerleri, TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) testleri sonucunda elde edilen cıva konsantrasyonlarını ifade etmektedir (USEPA, 1992). Tez çalışmasının dördüncü aşamasında atık floresan lambalarda TCLP testleri gerçekleştirilmiş, elde edilen veriler yönetmeliklerde belirtilen sınır değerler ile karşılaştırılmıştır. Böylece atık floresan lambaların düzenli depolama sahasında toprak altında depolanması halinde cıvanın sızıntı suyuna ve/veya yeraltı suyuna ulaşma riski ulaşabileceği belirlenmeye çalışılmıştır.
- Tez çalışmasının beşinci aşamasında ise floresan lambaların en çok tüketilen lamba grubunun en fazla cıva içeren lamba elemanında kimyasal liç işlemi “temel cıva uzaklaştırma prosesi” olarak uygulanmış, proses NaOCl/NaCl ve KI/I_2 ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Liç prosesinde uygulanan deneysel değişkenler (faktörler), katı/sıvı (numune/çözelti, K/S) oranı, reaktif konsantrasyonu ve sıcaklık olarak belirlenmiş, en uygun reaktif sistem ve optimum cıva liç şartları tespit edilmeye çalışılmıştır. Tüm deneysel çalışmalar tam faktöriyel dizayn esasına göre yürütülmüş ve sonuçlar varyans analizi (ANOVA: Analysis of the Variance) yöntemiyle değerlendirilmiştir.
- Tezin altıncı aşamasında kimyasal liç işlemini takiben sementasyon yöntemi kullanılarak cıvanın geri kazanım potansiyeli incelenmiştir. Bu işlem in uygulanmasındaki amaç, liç çözeltisine geçen cıva türlerini, katı fazdaki indirgen

bir kimyasalın yüzeyinde tutulmasını sağlayarak, solüsyondan uzaklaştırmaktır. Sementasyonda, metal tozları solüsyon potansiyelini düşürerek, yüklü liç çözeltisinde bileşik içerisinde bulunan cıvanın element forma indirgenmesini sağlamaktadır. Çalışma kapsamında indirgen ajan olarak demir (Fe), bakır (Cu) ve çinko (Zn) metalik tozları kullanılmıştır.

- Son aşamada ise sementasyon sonrası katı formda cıvanın tespit edilmesi amacıyla element/mineral düzeyde karakterizasyon testleri yapılmıştır. Öncelikle sementasyona tabi tutulmadan indirgeyici ajanların toz numunelerinde karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiş ve sementasyon sonrası indirgeyici ajan yüzeyine tutunduğu düşünülen cıva katı formun element/mineral düzeyde karakterizasyonu yapılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



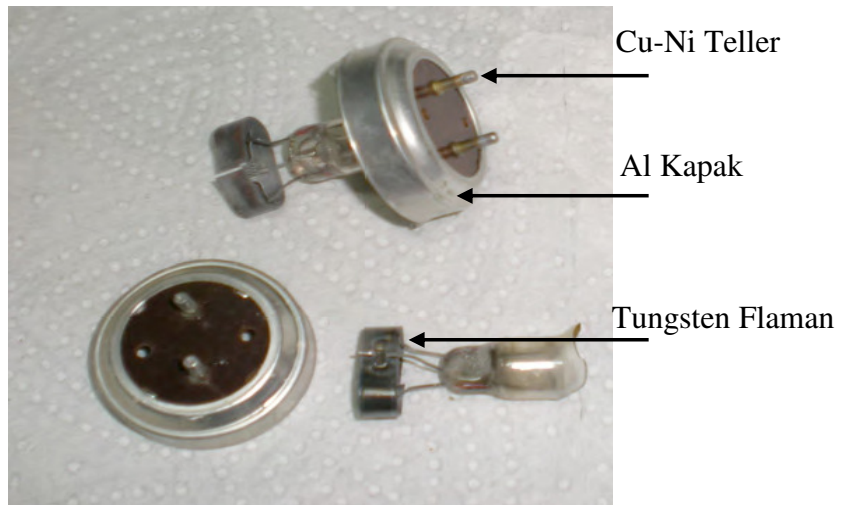
(f)

Şekil 2.2. T2 (a), T5 (b), T8 (c), T9 (d), T12 (e), Kompakt (f) floresan lamba tipleri (MEGEP, 2007).

Floresan lambanın çalışma prensibi daha detaylı incelendiğinde, cıvanın rolü ve önemi daha iyi anlaşılabilir. Floresan lambalar yapılarında alüminyum (Al) kapaklar, bakır-nikel (Cu-Ni) teller, tungsten flamanlar, argon, kripton, ksenon gibi asal gazlar da içermektedir. Cam tüplerin iç kısmı, kalsiyum halofosfat ile %1-2 oranına antimon ve mangan $[Sb,Mn:Ca_5(F,Cl)(PO_4)_3]$ içeren fosforesan (fosfor ışııl) tozu (Şekil 2.3) ile kaplanmıştır (Raposo vd., 2003). Cu-Ni teller, Al kapakların üzerinde floresan lambanın her iki ucunda yer almaktadır. Bu teller yine lambanın her iki ucunda bulunan iki veya üç bükümlü tungsten flamanlara elektrik iletmekte, lamba içerisinde serbest elektron oluşumu da bu flamanlar ile gerçekleşmektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.3. Fosfor tozu ve floresan camı



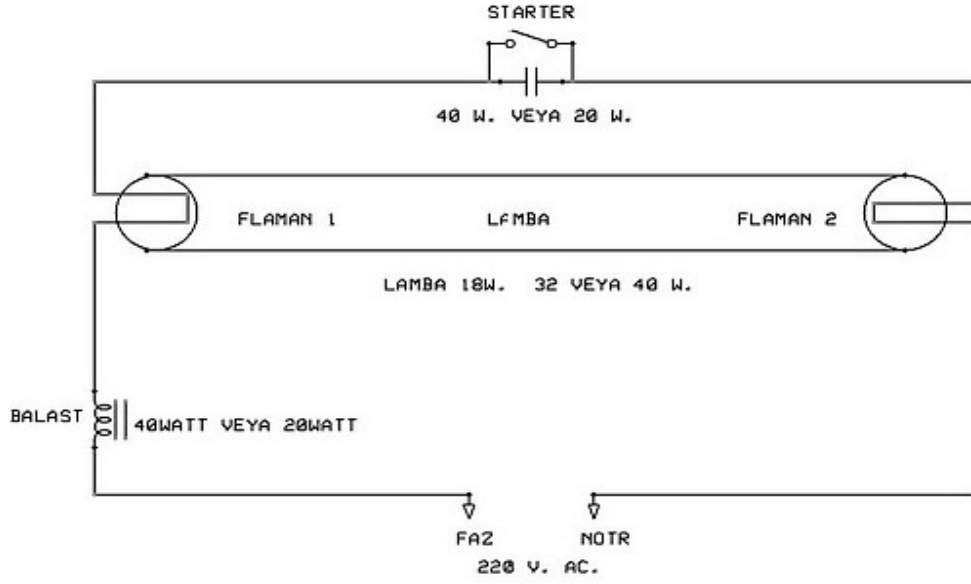
Şekil 2.4. Floresan lamba elemanları

Floresan lamba elemanları lamba tipine göre farklılık gösterebilmektedir. Düz tip T8 ve T12 floresan lambalarda alüminyum kapaklar kullanılırken, T9 tip lambaların kapak parçaları cam yapı üzerine yerleştirilen plastik parçalardan oluşmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. T9 tip floresan lamba kapak yapısı

Floresan lambalar, gazda elektriksel boşalma ile ışık üretirler. Lamba uçlarında deşarjın başlaması ile lamba gerilimi şebeke gerilimine eşit olmakta ve lamba devresi starter tarafından tamamlanmaktadır. Bu esnada şebekeden gelen akım 1.5 katına çıkmakta, flamanlar üzerinden geçen bu akım, flamanların kızararak üzerlerindeki baryum oksitin de etkisiyle elektron saçmalarını sağlamaktadır. Saçılan elektronların tetiklemesiyle lamba içersinde deşarj başlamaktadır. Yayılan elektronlar tüp içerisinde kendileriyle aynı ortam içerisinde bulunan cıva atomlarının elektronlarıyla çarpışmakta, cıva atomunun elektronları bu çarpışmanın etkisiyle yörüngelerinden çıkıp, tekrar yörüngelerine dönmekte ve bu sırada UV ışınımı üretilmektedir. Tüpün iç yüzeyinde bulunan fosfor tozundan oluşan kaplama üzerine düşen zararlı morötesi ışınlar, bu malzeme tarafından soğurularak görünür ışık biçiminde yeniden salınmaktadır (Jones, 1971). Floresan lamba devresinin örnek bir şeması Şekil 2.6'da gösterilmiştir (Elektroinfo, 2008). Floresan lambalar tip ve markaya bağlı olarak ortalama 6000 ⁰K renk sıcaklığında beyaz renkte ışınım sağlamaktadır (Lakshmanan, 2008). Gün ışığı renk sıcaklığının 6500-7500 ⁰K arasında olduğu ve henüz hiç bir aydınlatma ürününün bu verimde ışımaya sağlayamadığı düşünülecek olursa, zararlı ve toksik cıva bileşikleri içeren floresan lambaların yaşamımızda daha uzun süre yer alacağı beklenmelidir.



Şekil 2.6. Floresan lamba devresinin şeması (Elektroinfo, 2008).

2.2. Floresan Lambalarda Cıvanın Önemi ve Miktarı

Floresan lambaların en önemli tercih edilme sebebi enkandesan lambalara göre daha az elektrik harcayarak güneş ışığına en yakın renk sıcaklığını sağlayabilmesidir. Bunun temel nedeni, cıva buharının morötesi ışınımının oldukça güçlü olmasıdır. Aydınlatmada denenmiş diğer gazlar ise, aynı ışınımı sağlayabilmek için daha fazla elektrik harcamaktadır. Örneğin bir cıva lambası 60 lümen/w (bir watt elektrik enerjisinden üretilen ışık miktarı) ışıksal iletkenlik faktörüne sahip iken, ksenon gazı kullanılarak sadece 35 lümen/w ışık elde edilebilmektedir (Tolu, 2010). Bu nedenle, floresan teknolojisinde cıva vazgeçilemeyen önemli bir elementtir.

Cıva, elemental cıva formunda (Hg^0), üretim sırasında farklı tekniklerle floresan lambaların içerisine eklenmektedir. Cıva konsantrasyonu lambanın çeşidi ve büyüklüğü, üreticisi ve üretim yılına bağlı olarak değişmektedir (Raposo vd., 2003; Durão vd., 2008; Li ve Jin, 2011). Standart tip floresan lambalarda (40 W-T12), 1990'lı yılların başında cıva miktarı, lamba başına 41 mg iken, 1997'de 21 mg seviyelerine düşürülmüştür (USEPA, 1997). Truesdale vd. (1993), bir floresan lambada büyüklüğüne göre 0.72 ila 115 mg cıva bulunduğunu, lamba başına ise bu değerlerin ortalama olarak 30 mg olduğunu tespit etmişlerdir. Apisitpuvakul vd. (2008) tarafından floresan lambaların cıva miktarının lamba tipine ve lambanın imalat yılına bağlı olmakla birlikte, 1992 yılının öncesinde yapılan floresan lambalarda cıva

içeriğinin atık T12 tip lambalarda 40 mg, atık T8 tip lambalarda 30 mg'ın üzerinde olduğu, 1997 itibarıyla bu miktarın T12 ve T8 için sırasıyla 21 mg/lamba ve 10 mg/lamba'ya düştüğü belirtilmektedir. NEMA (National Electrical Manufacturers Association), 40 W-T12 tip lambaların fonksiyonel ömrünün 20.000 saat olabilmesi için cıva içeriğinin en az 10 mg (0.7 µL) olması gerektiğini belirtmiştir (USEPA, 1998). Cıvanın minimum seviyenin altında bulunması floresan lambanın çalışma ömrünü kısaltmakta ve bu durum endüstrilerde “cıva açlığı” olarak tanımlanmaktadır (Raposo, 2003). Bu nedenle, üretim esnasında yeni bir floresan lambaya en az 10 mg cıva eklendiği belirtilmektedir (USEPA, 1998). Kompakt floresan lambalarda ise, cıva miktarı daha düşük olmakla birlikte yapılan çalışmalarda atık lamba başına ortalama 0.1–3.6 mg (Li ve Jin, 2011), 1.22 – 4.75 mg (Singhvi vd., 2011) aralığında cıva miktarı tespit edilmiştir.

Floresan lamba içerisinde bulunması gereken limit cıva konsantrasyonları ulusal ve uluslararası mevzuatlarda belirtilmiştir. Avrupa Birliği (AB) Komisyonu 13.06.2000 tarihinde elektrikli ve elektronik ekipman atıkları ve bu ekipmanların ihtiva ettiği bazı zararlı maddelerin kullanılmasının sınırlandırılması ile ilgili olarak bir taslak direktif yayınlamıştır. Bu taslak direktif 27.01.2003 tarihinde Elektrikli ve Elektronik Ekipman Atıkları Direktifi (WEEE-2002/96/EC, Waste Electrical and Electronic Equipment) ve Elektrikli ve Elektronik Ekipmanlarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanılmasının Sınırlandırılması Direktifi (RoHS-2002/95/EC, The Restriction of The Use of Certain Hazardous in Electrical and Electronic Equipment) olarak yayınlanmıştır. RoHS direktifine uyumlu olarak 30.05.2008 tarihli ve 26891 sayılı Resmi Gazete'de T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından “Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılmasına Dair Yönetmelik” yayınlanarak yürürlüğe girmiştir. İlgili yönetmelikte floresan lambalar, aydınlatma ekipmanları kategorisinde yer almaktadır. Yönetmeliğe göre, ithal edilen ya da ülkemizde üretilen floresan lambaların güvenli şekilde tüketilebilmesi için, lamba başına cıva miktarının; kompakt floresan lambalarda en çok 5 mg, düz floresan lambalarda ise en çok 10 mg olması gerektiği belirtilmiştir. Bu yönetmelikteki en dikkat çekici nokta ise, üreticilerin ve ithalatçıların, ürünlerinin tüketilmesinden sonra geriye kalan atığın belirli bir yüzdesini yasa gereği geri kazanmak ya da dönüştürmek zorunda bırakılmış olmalarıdır.

Cıva miktarının azaltılması için lamba içerisindeki cıva kaybı mekanizmasının iyi anlaşılması gerekmektedir. Yapılan araştırmalar, floresan lambaların kullanımları sırasında lamba içerisindeki cıvanın zamanla lamba parçalarının yapısına geçtiğini göstermektedir. Lamba çalışma süresince lamba bileşenleri içerisinde cıva depolanmaktadır ve geriye deşarjı mümkün olmamaktadır (Thaler vd., 1995; Oomen, 1998; Roozkrans ve Verhaar, 1998; Hildenbrand vd., 2000; Dang vd., 2002). Ancak lamba parçalarında cıvanın tespiti ile ilgili elde edilen sonuçlar farklılık göstermektedir. Jang vd. (2005), buhar fazda bulunan elemental cıvanın fosfor tozları ile yaptığı oksidatif reaksiyonlar ve penetrasyon mekanizmaları sonucu kapaklar veya cam yüzeyler gibi diğer parçalara absorbe olduğunu tespit etmişlerdir. Dang vd. (2002)'ye göre, cıva camın yapısında bulunan Na ile etkileşime girerek lamba duvarı yüzeyinde depolanmaktadır. Lamba kapakları üzerinde ise, Hg/Ba etkileşimi daha baskındır. İyonik cıva genellikle cam üst katmanı ile etkileşime girmektedir. Lamba dizaynında ayrı bir kaplama yapılarak lamba cam yüzeyinde cıva birikimi azaltılmaya çalışılsa da, bu tabaka üzerinde de cıva birikimi meydana gelmektedir.

2.3. Farklı Ülkelerde Floresan Lamba Tüketimi ve Atık Yönetimi

Amerika'da atık floresan lambaların %75-%80'i genellikle geri dönüştürülememektedir (Aucott, vd., 2003; Brosseau, 2010). Brezilya'da ise cıva içeren lambaların %45'inin çöp depolama sahalarına çöp olarak gönderildiği, sadece %47'sine geri dönüşüm sağlandığı, %8'inin ise diğer metotlar ile bertaraf edildiği belirlenmiştir. Belediyelerin, endüstriyel firmaların mevcut atık uzaklaştırma metotlarının çevre açısından tehlikeli ve insan sağlığı açısından risk taşıdığı tespit edilmiştir. Büyük oranda kirliliğe en büyük katkıyı sağlayan sektör kamu sektörü, bunu takiben de endüstri, ticari ve sağlık kurumları görülmektedir (Raposo ve Roeser, 2001). Farklı ülkeler için floresan lamba kaynaklı atık cıva miktarları Çizelge 2.1'de verilmiştir (USEPA, 1997; Chang vd., 2007; Durão vd, 2008; Chang vd., 2009).

Tayland'da atık floresan lambaların yaşam döngüsü ve geri kazanımı ile ilgili Apisitpuvakul vd. (2008)'nin yaptığı araştırmada, atık lambaların Sanayi Bakanlığı Yönetmeliklerine göre tehlikeli atık sınıfında yer aldığını ancak geri kazanım ve bertaraf yöntemleri konusunda yapılan çalışmaların halen yetersiz kaldığı

belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca floresan lambaların talebinin nüfus ve ekonomik büyüme ye paralel olarak arttığı ve Tayland'da atılan ömrünü tamamlamış floresan lambaların miktarının yılda yaklaşık 45 milyon lamba olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte çalışmada geri kazanım önemine dikkat çekilmiş, geri kazanım ile birlikte rafine malzemeler ve yeni malzeme çıkarılması için (kaynak kullanımı tasarrufu) kullanılan enerji tüketiminin azalacağı, böylece ürün yaşam döngüsü boyunca çevresel performansların geliştirilebileceği belirtilmiştir (Raposo ve Roeser, 2001; Apisitpuvakul vd., 2008).

Çizelge 2.1 Farklı ülkelerde floresan lamba tüketimi kaynaklı cıva atık miktarları (USEPA, 1997; Chang vd., 2007; Durão vd, 2008; Chang vd., 2009; NEWMOA, 2009).

Ülke	Atık Cıva Miktarı (ton/yıl)
Amerika	42
Japonya	24
Almanya	8
Brezilya	6
Rusya	3.2
Kanada	3
Polonya	2
Macaristan	1.2
Tayland	0.3

Amerika’da floresan lambaların geri toplama programları büyük oranda tüketiciler veya belediyeler tarafından desteklenmektedir. Birkaç perakende satıcısı haricinde geri alma desteği sağlanmamaktadır. Üreticiler henüz kararlı şekilde finansal olarak destek sağlamamaktadır (Silveria ve Chang, 2011). Floresan lamba geri kazanımını teşvik etmek için USEPA, Amerika’da lamba üreticileri ve perakendecilerle çalışarak hem ulusal hem de bölgesel geri kazanım programlarını desteklemektedir. Bununla birlikte, Ulusal Cıvalı Lambalar Geri Kazanım Sosyal Yardım Programına ve kar amacı gütmeyen organizasyonlara hibeler sağlamaktadır (Smith, 2007). Kuzey Amerika’da faaliyet gösteren “Aydınlatma ve Cıva Geri Dönüşüm Derneği (ALMR; Association of Lighting and Mercury Recyclers)” üyesi şirketler lambaları toplayarak geri kazanım tesislerine ulaştırmak ile yükümlüdürler. Derneğe üye şirketlerden bir kaç aşağıda belirtilmiştir (ALMR, 2011).

- Earth Protection Services (www.earthpro.com),
- Ecolights Northwest (www.ecolights.com),
- Fluorecycle (www.fluorecycle.com),
- Green Lights Recycling (www.greenlightsrecycling.com),
- Lamp Recyclers of Louisiana (www.lei-inc.net),
- Lighting resources (www.lightingresourcesinc.com),
- Mercury Waste Solutions (www.mwsi.com),
- Recycle Technologies (www.recycletechnologies.com),
- Uni Waste Services (www.uniwaste.com)

Avrupa Birliği ise WEEE-2002/96/EC ve RoHS-2002/95/EC direktifleri ile cıva, kurşun, kadmiyum, krom içeren belirli ürünlerin ömrünü tamamladıktan sonra atık yönetimi konusunda üreticilere sorumluluklar getirmiştir. Atık floresan lambaların toplanması ve geri kazanımı konusunda gerekli maliyetler üreticiler tarafından karşılanmaktadır. Üreticiler ve satıcılar atık floresan lambaların nerelerde toplandığı konusunda halkı bilgilendirmek zorundadırlar. Avrupa da Almanya ve İngiltere atık floresan lambaların geri kazanımı konusunda direktiflere bağılı olarak kendi programlarını geliştiren iki ülkedir. İngiltere'de 1400 toplama tesisi bulunmaktadır. Almanya'da 1994 yılında 60 milyon lambanın yaklaşık %70-80'i geri kazanılmış, 2006 yılında ise %80 geri kazanım oranına ulaşılmıştır. Bu konuda çalışan bir lojistik servisi (Lightcycle Retourlogistik und Service GmbH) kurulmuş ve bununla birlikte 1100 belediye, 1000 ticari ve 360 belediye dışında toplama noktasında atık lamba toplama işlemi sağlanmıştır. Toplama programı 2006 yılında başlamış ve 2007 yılında 6.75 ton, 2008 yılında ise 8 ton atık floresan lamba toplanmıştır.

Floresan lambalar, %90 oranında cam malzemeden oluşmaktadır. Paketleme, depolama ve düzenli depolama sahasına taşıma sırasında lambaların kırılması ile cıva açığa çıkmaktadır. Bu nedenle, tehlikeli cıva buharı emisyonlarından korunmak için ilk etapta kullanılmış floresanlar düzgün paketlenmelidir. Glenz vd. (2009) tarafından kullanılmış floresan lambaların depolanması ve geri kazanım merkezlerine taşınması için kullanılan kutu ve konteynerlerin çoğunun kırılan lambalardan açığa çıkan serbest cıva buharını yeterince önleyemediğini belirtilmiştir (Brosseau, 2010).

Brosseau (2010), kullanılmış floresan lambaların depolanması ve taşınması için piyasada kullanılan üç farklı ambalajın performansını belirlemeye çalışmıştır. İlk kategori; tek bir karton kutudan oluşan daha çok satın alınan yeni floresan lambaların içerisinde bulunduğu ve sıklıkla atık ambalajı olarak da yeniden kullanılan kutulardır. İkinci kategori, plastik poşet ile kaplanmış tek kutuyu içermektedir. Üçüncü grup ise, iki karton tabaka arasına konumlandırılmış bir poşet içeren bir yapıdır (Şekil 2.7). Çift kutu yapısında bulunan kutulardan birisi daha kalındır. Çalışmada, her bir test paketi içerisine 40 tane kullanılmış floresan lamba yerleştirilmiştir. Bir test odası içerisinde paketler düşürme ve sallama yapılarak floresanların kırılması sağlanmıştır. Sonraki altı saatlik periyotta araştırmacılar oda içerisinde cıva ölçümleri gerçekleştirmişlerdir. İki karton tabakadan oluşan üçüncü grup kutu yayınlanmış yönetmeliklerdeki havadaki cıva buharının minimize edilmesi konusunda standart değerlerin altında seviyeler sağlamıştır. Araştırmacılar, her üç katmanında özel bir fonksiyonu olduğu sonucuna ulaşmıştır. İç karton, cıva buharı da içeren tüm yapıyı delinmelerden korumaktadır. Dış kutu ise, koruma amaçlı olup, aynı zamanda yapının destek tabakasıdır. Çalışma sonunda, lambaların kırılmaları durumunda cıva emisyonlarının etkili şekilde tutulabilmesi amacıyla floresan depolama ve taşıma paketlerinin bu üç tabakadan oluşması gerektiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.7. İki karton tabaka içeren floresan saklama kutusu (Brosseau, 2010)

Floresan lamba atıklarının düzenli depolama sahasına gönderilmeden önce içerisindeki cıva buharının tutulması amacıyla Amerikan Air Cycle markasına ait BulbEater® sistemi geliştirilmiştir. Türkiye’de inşaat yıkım ve enkaz kaldırılması ile ilgili çalışan birkaç firma bu sistemi kullanmaktadır. OSHA ve USEPA standartlarında uygun sistemde, floresan lambanın cinsine göre uygun başlıklar, vakumlama sistemi, 3 aşamalı filtre sistemi ve 200 L’lik varil bulunmaktadır. Floresan kırma kapasitesi ise varil başına yaklaşık 1350 tane T8 düz lamba ve 800 tane T12 düz lambadır (rakamlar tek tip floresan kırılması halindeki maksimum kapasitelerdir). Sistemden geçirilen floresan lambalar, kırılarak çok küçük parçalara ayrıldıktan sonra, cam parçalar ve alüminyum başlıklar varil içinde ayrıca toplanmakta, kırılma işlemi esnasında açığa çıkan cıva buharı ve toz emisyonları 3 aşamalı filtre sistemi yardımıyla tutulmaktadır (ARC Danışmanlık, 2010). Sistem, Şekil 2.8’de gösterilmiştir . Bulb eater sisteminin ilk aşamasında 1µm gözenekli torba filtre ile toz vb. partikül maddeler, ardından 0.3 µm gözenek çaplı HEPA filtre ile kalan partiküller tutulmaktadır. Filtrasyon işleminden sonra, üçüncü ve son kısımda yer alan aktif karbon filtrenin ise amacı, floresan lamba içerisinde gaz halde bulunan cıvayı tutmaktır. Aktif karbon filtre sadece cıva buharını tutmakla kalmaz, aynı zamanda cıvayı nötralize ederek, toksik etkili cıva buharını zararsız cıva sülfite dönüştürmektedir. Temizlenen hava egzost menfezinden sistem dışına verilmektedir. Varil de toplanan cam ve alüminyum başlıklar da özel elek sisteminden geçirilerek birbirinden ayrılmaktadır.



Şekil 2.8. BulbEater® floresan imha sistemi (ARC Danışmanlık, 2010)

BulbEater® sistemi, lambaların kırılarak hacim küçültülmesi sırasında açığa çıkacak fosfor tozu ve lamba içerisinde gaz fazda bulunan cıvanın ortama yayılmasını önlemeye yönelik bir sistemdir. Floresan lambanın alüminyum parçaları, fosfor tozu ve cam örneklerinin yapısına geçmiş olan büyük orandaki cıvanın da ekstra işlemler ile geri kazanımı da sağlanmalıdır. Genel uygulama ise küçük parçalara ayrılan lambaların tehlikeli atıklarla birlikte düzenli depolama sahasında gömülmesidir. Proseste kullanılan filtrelerin cıva ile kontamine olması da bir diğer olumsuzluk olarak değerlendirilebilir. Bu nedenlerle, alternatif proseslerin geliştirilmesi zorunlu hale gelmektedir. Atık floresan lambalar cıva içerdiği için, Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre tehlikeli atık sınıfına girmekte ve bu yönetmeliğin gereklerine göre tehlikeli atıklar için tasarlanmış depolama ya da geri kazanım tesislerinde işlem görmeleri gerekmektedir. Ülkemizde de atık lambaların bertarafı ile ilgili üretici firmaların sorumluluk alması ve geri kazanıma destek vermeleri büyük önem taşımaktadır.

2.4. Floresan Lamba Kaynaklı Cıva Kirliliği ve Geri Kazanım Gerekliliği

Cıva ve toksik bileşikler, insan sağlığı ve ekosistem üzerinde geri döndürülemeyen olumsuz etkilere sahiptir. Bu nedenle, içeriğinde cıva bulunan her türlü materyal atığının uygun yöntemlerle uzaklaştırılması veya arıtılması gerekmektedir. Çöp konteynerlerine veya geliş güzel çevreye atılan floresan lambaların kırılması halinde, kırıldıktan sonraki iki hafta süresince cıvanın %17 ve %40 arasında bir miktarı serbest kalmakta ve havaya karışmaktadır. Miktarın üçte biri, kırılmayı takiben ilk sekiz saat içerisinde açığa çıkmaktadır ve cıva buharının tehlikeli olabilecek emisyonlarına maruz kalılabilmektedir (Aucott, vd., 2003; Brosseau, 2010). Kompakt floresan lambalar ile ilgili yapılan bir çalışmada da, lamba kırıldıktan sonraki bir ay süresince cıva salınımının devam ettiği, yeni bir floresan lambanın bir oda içerisinde kırılması halinde açığa çıkan cıva miktarının da 1 mg üzerinde olduğunu belirlenmiştir (Li ve Jin, 2011). Sonuç olarak iç mekanlarda kırılan floresan lambalardan açığa çıkan cıva emisyonları ortam yeterince havalandırılmadığı zaman insanlar için tehlikeli olabilecek seviyelere ulaşabilir. Bu nedenle kullanım süresince dikkatli olunmalı, atık lambaların taşınmasında etkili paketlenme, taşıma, depolama faaliyetlerine büyük önem verilmelidir.

Diğer taraftan düzenli depolama sahalarından veya endüstriyel deşarjlarla suya sızan cıva bileşikleri, mikroorganizmalar tarafından MeHg dönüştürülerek besin zincirine karışmaktadır. Tüm cıva bileşikleri, sınır değerlerin üzerinde maruz kalındığında insan bünyesinde akut ve kronik anlamda toksik etki göstermekte; en çok sinir sistemi, beyin ve böbrekleri etkilemektedir (Bingham vd., 2001; Syversen ve Kaur, 2012). Kirliliğe maruz kalan su kaynakları, toprak yüzeyi ve sediment gibi çevresel alanlarda, ortamda farklı cıva bileşikleri oluşabilmekte ve çevresel şartlardaki değişime göre (sıcaklık, basınç, pH vb.) toksik formlara dönüşebilmektedir. Cıvanın sıfır değerlikli formu lambanın hemen kırılmasının ardından serbest kalmaktadır. Bununla birlikte inorganik bir ve iki değerlikli cıva [(Hg(II)] formları ve organik cıva bileşikleri çok düşük konsantrasyonlarda bile flora ve fauna üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Cıva bu nedenlerle mikro kirletici sınıfında değerlendirilmektedir. Mikro kirleticileri sınıflandırmak, insan hayatı ve çevre hayatı açısından zehirlilik derecelerini belirlememek için OECD ülkelerinde en geçerli yöntem THP (Toxicity, Hazard, Persistence) değerlendirmesidir. Burada T kirliliğin su içerisinde zehirli ve bozucu etkilerini ifade etmektedir ve su ekolojisi üzerinde ters etkileri olan kirleticinin en düşük konsantrasyonun logaritmik değeridir. H zehirli maddeye doğrudan maruz kalınması halinde insan sağlığı açısından ölüm tehlikesini ifade etmektedir. P ise, kirleticinin su ortamında biyokimyasal direnci için belirlenen değerdir. THP değerlerinden, T ve H 0-7 arasında, P ise 0-3 arasında değişen sayısal değerler olarak ifade edilmektedir. Rakamın üst sınıra yaklaşması su ortamı ve insan sağlığı için tehlikenin artması anlamına gelmektedir. Bu sayısal değerler belirlenirken toksik maddelerin LC₅₀ (lethal concentration value) ve LD₅₀ (lethal dose) ve yarı ömür süreleri değerlendirilmektedir. LC₅₀ (g/L); maruz kalma süresinde su ortamındaki test balıklarının %50'sinin ölmesine neden olan toksik madde konsantrasyonunu, LD₅₀ (g/kg) ise, insanın solunum veya beslenme yoluyla alacağı toksik madde sonucu %50 oranında ölümüne neden olabilecek kirletici konsantrasyonudur (DHRSWP, 1982; Yazgan ve Tanik, 2003).

Cıva bileşikleri için, ortalama LC₅₀ değeri 0.13-0.16 mg/L 96 saat, LD₅₀ değeri minimum 6 mg/kg, P ise 200 gün olarak tespit edilmiştir (USEPA, 2003; MERCK, 2004). Sonuç olarak, THP 5:3:2 olarak hesaplanmıştır. Buna göre cıva ve cıva bileşikleri sucul ortamda oldukça zehirli, biyokimyasal direnci güçlü, insan sağlığı açısından da direkt maruz kalındığında ölümcül etkileri olabilecek bir toksik kirlilik

olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle cıvanın çevrede taşınım ve davranışının iyi algılanarak arıtım ve rehabilitasyon işlemlerinin buna göre tasarlanması gereklidir. Ancak bu süreç kimi zaman oldukça uzun süre alabilmekte ve yüksek maliyet gerektiren bazı fiziksel, kimyasal, biyolojik ve metalürjik işlemlerin uygulanmasını zorunlu kılmaktadır (Twidwell ve Thompson, 2001; Jang vd., 2005; Chang vd., 2009). Bu nedenle cıva içeren atıkları bulunduğu yerde geri kazanarak ekonomiye dahil etmek zorunlu hale gelmiştir.

Bununla birlikte atık floresan lambalardan metal geri kazanımının sağlanması ile düzenli depolama sahalarına gidecek atık miktarları azalacak, böylece nihai bertaraf maliyetleri düşecek ve potansiyel çevresel etkiler en aza indirilecektir. Elde edilen metalin yeniden kullanılması ile hem ekonomik fayda sağlanacak hem de metalin yeniden üretim miktarı düşecektir. Böylece madencilik ve cevher işleme faaliyetleri diğer bir deyimle, ülkemizdeki cıva (HgS-zinober) rezervlerinin korunması ve rezervlerin daha çok korunarak daha az çevresel etkilerin oluşması sağlanacaktır. Sonuç olarak, floresan lambalardan cıvanın geri kazanım faaliyetleri ile aynı anda farklı ve önemli faydalar sağlanabilecektir.

2.5. Floresan Lamba Atıkları ile ilgili Yasal Düzenlemeler

Ülkemizde atık floresan lambalara ait yasal bertaraf yöntemleri, 05.07.2008 tarih ve 26927 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmeliğin Ek 2A kısmında belirtilmiştir. Buna göre atık floresan lambalar, eşik konsantrasyonuna bakılmaksızın tehlikeli atık sınıfında yer almaktadır (Ek 4, Atık kodu: 20-01-21) ve toprağın altında/üstünde düzenli depolama, yakma (karada/denizde) ve sürekli depolama gibi yöntemlerle bertaraf edilmelidir. Aynı yönetmeliğin diğer maddeleri ve Ek 2B kısmı incelendiğinde, atık floresan lambada bulunan ve toksik özellik gösteren cıva metalinin geri kazanılması gerektiği anlaşılmaktadır. Yapılan tespitlere göre, ülkemizde herhangi bir cıva geri kazanım tesisi bulunmamaktadır. Tüketim sonrası atık floresan lambaların çoğu vahşi ya da düzenli depolama sahalarına gönderilmektedir. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından 26.03.2010 tarih ve 27533 sayılı Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik Ek 2 atık kabul kriterlerinin 2. maddesi atıkların düzenli depolanabilmesi için kabul kriterleri kapsamında yer alan

2-C tehlikeli atıkların düzenli depolanabilme kriterlerine göre 0.2 mg/L'den yüksek cıva içeriği bulunan granüler tehlikeli atıklar, I. sınıf depolama tesislerinde depolanabilmektedir.

Atık floresan lambalar gömme metodu ile depolanarak bertaraf edilecekse, lamba içerisindeki cıva miktarının belirlenmesi büyük önem taşınmaktadır. 14.03.2005 tarihli ve 25755 sayılı Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinde, atık haline geçen floresan lambaların depolanabilmesi için Ek 11A'da belirtilen kriterlere uyulmalıdır. Buna göre, gömülmek istenen lamba atıklarının içerisindeki cıva konsantrasyonunun <0.02-0.2 mg/L olması gerekmektedir. Eğer depolama yerine yakma işlemi tercih edilecekse, aynı yönetmeliğin Ek 17 “Yakma Tesisi Atık Gazının Arıtımından Gelen Atıksu Deşarj Limiti” olarak tanımlanan kısımdaki cıva ve cıva bileşikleri için geçerli olan sınır değeri 0.02 mg/L'dir. USEPA standartları ise, floresan lambaların depolanabilme kriterlerini cıva bazında 0.025 mg/L olarak tespit etmiştir (USEPA, 1999). Düzenli depolama sahaları için şart koşulan cıva limit değerleri, TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) testleri sonucunda elde edilen cıva konsantrasyonlarını ifade etmektedir (USEPA, 1992). Bu amaçla atık floresan lambaların ulusal/uluslararası depolama kriterlerine uygunluğunu belirlemek ve çevresel riskleri tahmin edebilmek adına, atık floresan lambalarda TCLP testleri gerçekleştirilmelidir. TCLP testi, atık floresan lambaların kentsel düzenli depolama sahasında toprak altında depolanması halinde ne kadar cıvanın sızıntı suyuna ve dolayısıyla doğal su kaynaklarına ulaşabileceği sorusuna da cevap verecektir. Konuya ilişkin ülkemizde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Tüketilen farklı tip floresan lambaların hepsinin ithal edildiğini ve bu ürünlerin kullanımı ile tehlikeli atık oluşturduğu düşünüldüğünde, para ödeyerek çevrenin kirletildiği gerçeği ortaya çıkmaktadır. Ülkemizde yürürlükte olan “Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik” ve “Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılmasına Dair Yönetmelik” maddeleri uyarınca, atık floresan lambaların geri kazanılması gerekmektedir.

2.6. Floresan Lamba Atıklarından Cıvanın Uzaklaştırılması ve Geri Kazanım İşlemleri

Floresan lamba atıklarından cıvanın uzaklaştırılması için geliştirilen teknolojiler “etkisi kanıtlanmış en iyi teknolojiler (best demonstrated available technology)” olarak adlandırılmaktadır. Bu teknolojiler; termal desorpsiyon prosesi (Weyand ve Koshinski, 1994; Fujiwara ve Fujinami, 2004; Durão vd., 2008; Chang vd., 2009), hidrometalurjik proses (Cogar, 1992; Rockandel ve Twidwell, 1994; Fábrega vd., 2005) ve stabilizasyon (USEPA, 1994; 2007; Zhuang vd., 2004; Piao ve Bishop, 2006; Wang vd., 2012; Lee ve Lee, 2012) işlemlerini içermektedir. Bu teknolojilerde temel amaç atık floresan lamba içerisindeki cıvayı uzaklaştırarak, daha az toksik kimyasal bileşiklere dönüştürmek veya metal olarak geri kazanmaktır. İşlerinde en yaygın olarak kullanılan yöntemler termal desorpsiyon prosesi ve kimyasal liç olarak da adlandırılan hidrometalurjik prosestir (Jang vd., 2005).

2.6.1. Termal proses

Termal proses işleminde, negatif basınç altında materyal (cam+serbest fosfor tozu) cıvanın kaynama sıcaklığı olan 375 °C'nin üzerinde ısıtılarak buharlaştırılmaktadır. Buharlaşan cıva bir sonraki aşamada distile edilerek metalik halde özel kaplarda toplanmaktadır (Chang vd., 2009). Durão vd. (2008), termal proseste cıvanın uzaklaştırılması sırasında optimum sıcaklığı 4 saat için 400 °C olarak tespit etmişlerdir. Çalışmada proses sıcaklığını düşürmek amacıyla en iyi sıcaklık azaltıcı indirgen ajan sodyum borohidür (NaBH_4) olarak tespit edilmiş ve proses sonucunda %93 oranında cıva atığı uzaklaştırılmıştır. Benzer şekilde Bustoa vd. (2011) tarafından klor-alkali tesisi atıklarından cıvanın uzaklaştırılması için 400 °C ve üzeri sıcaklıklarda çalışılması gerektiği belirtilmiştir. Literatürdeki diğer çalışmalarda ve büyük ölçekli tesislerde benzer işlemlerle cıva %99 oranında uzaklaştırılarak geri kazanılabilmektedir (Raposo vd., 2003). Ancak proses sonucunda oluşan cıvanın saflaştırılması ve içerisindeki partiküllerin ayrılması için ilave arıtma işlemleri (asitle muamele + ikincil distilasyon işlemleri) uygulanmaktadır. Ayrıca proses yüksek sıcaklıklarda tamamen izole bir ortamda yürütülmesi nedeniyle, reaktörler içindeki camlar ve serbest fosfor tozlarının geri kazanımı mümkün olmamakta, reaktörden kaçan cıva buharını engelleyen filtrelerin sık aralıklarla değiştirilmesi gerekmektedir.

Cıva buharı ile kontamine olan filtreler ise yeni bir tehlikeli atık olarak karşımıza çıkmaktadır. Tüm bu dezavantajlara yüksek enerji tüketimi eklendiğinde, proses maliyeti logaritmik olarak artmaktadır.

2.6.2. Stabilizasyon/Katılaştırma

Stabilizasyon prosesi cıvanın bir katı içerisine alınarak termodinamik olarak çözünürlüğünü ve uçabilirliğini düşürmek suretiyle kararlı hale getirilmesi için geliştirilmiş bir teknolojidir (Lee ve Lee, 2012; Rodriguez vd., 2012). Cıva kükürt veya selenyum ile birleştirilerek kararlı hale getirilebilmekte, reaksiyona girdiği metallerle amalgam oluşturarak eritemez forma dönüşmektedir. Bu teknolojinin dezavantajı ise cıva atıkları ile ikinci bir kontaminasyon sağlanması nedeniyle atıkların başlangıçtaki miktarının stabilizasyon işleminden sonra bir miktar daha artmasıdır (Rodriguez vd., 2012). Stabilizasyonu takiben geliştirilen bir teknoloji olan katılaştırma prosesi ise Hg^0 'ın sadece stabilizasyonunu sağlamakla kalmayıp kükürt tozları kullanılmasıyla cıvanın katı forma dönüştürülmesini de mümkün kılmaktadır (Lee vd., 2011; Lee ve Lee, 2012). Hg^0 ile kükürt tozu karıştırılarak siyah renkli zinnobar (HgS) oluşması sağlanmaktadır. Stabil hale getirilmiş olan madde sıvı parafin ile korunan bir konteynır içerisine alınmaktadır ve eriyinceye kadar ısıtılmaktadır. Sıvı parafin proses süresince cıvanın buharlaşmasını engellemektedir. Bir sonraki adımda ani soğuma sağlanarak stabil hale getirilmiş olan maddeler parafinden çok daha hızlı katılaştırılmaktadır. Stabilizasyon prosesi özellikle Amerika'da cıva ile kontamine olmuş atıkların depolanarak bertarafı öncesi kullanılan bir teknolojidir (Dermont vd., 2008; Lee ve Lee, 2012; Wang vd., 2012). Prosesin öncelikli olarak metal çıkartılan maden sahalarında ve endüstriyel atık depolama tesislerinde tam ve pilot ölçek projeleri uygulanmaktadır. Proses sonrası stabil hale getirilen cıva ile kontamine olmuş atıklarının depolanabilmesi için TCLP değerleri limit değerlere kadar düşürülebilmektedir (Wang vd., 2012).

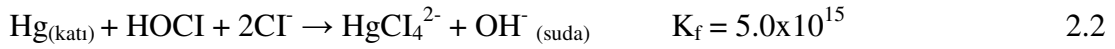
2.6.3. Kimyasal liç

Literatürde konuyla ilgili çalışmalar oldukça az olmakla birlikte kimyasal liç işleminin, termal desorpsiyon prosesine göre maliyetinin %50'den daha az olduğu belirtilmiştir (Klasson vd., 1998; Twidwell ve Thompson, 2001). Kimyasal liç, katı

fazdaki değerli metal/leri seçici olarak solüsyon içerisine alma işlemidir. Cıva liçinde de temel amaç, uygun liç reaktif/leri ile cıvanın presipite olmadan sıvı faza alınmasıdır. Cıva, yeni ve atık floresan lambalarda metalik formda (Hg^0), inorganik $Hg(I)$ veya $Hg(II)$ bileşikleri şeklinde bulunabilmektedir (Raposo vd., 2003). Cıvayı $Hg(II)$ olarak solüsyona almak için asit/oksitleyici ortam gerekmektedir. Cıvanın bir çok formu su içerisinde, oksitleyici olmayan asitlerle ve alkali ortamlarda oldukça az çözünmekte, ancak nitrik asit (HNO_3), sülfürik asit (H_2SO_4), hidrobromik (HBr) ve hidroklorik asit (HCl) gibi konsantre asitler içerisinde %45-%90 verimle solüsyona geçmektedir (Cogar, 1992; Rockandel ve Twidwell, 1994; Pogrebnaja vd., 1998; Habashi, 1999; Fábrega vd., 2005; Jang vd., 2005; Bussi vd., 2010). Ancak bu çözeltiler termodinamik olarak çok düşük pH larda (pH: 2-4) etkin olmakta ve sıcaklıkla farklı formlarda toksik yan/ara ürünlerin (NO_x , CO_x , SO_x vb.) ortaya çıkmasına neden olarak ek işlemlerin yapılmasını gerektirmektedir. Ayrıca kullanılan kuvvetli asitler, cıva dışındaki diğer metallerin de solüsyona geçmesini sağlamaktadır. (Kalb vd., 1999). Literatürde cıva liçi ile ilgili yapılan çalışmaların çoğunda kuvvetli asitler kullanılmıştır. Ancak bu durum hem laboratuvar ortamında hem de gerçek tesis şartlarında çalışma güvenliğini, insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ayrıca Eh/pH diyagramlarındaki termodinamik dengelere göre, reaksiyonun asidik liç reaktifinin sahip olduğu pH dan daha yukarılarda gerçekleşmesi durumunda, pH ayarlaması için ortama baz eklenmesi (genel olarak NaOH) gerekmektedir. Ancak bu durumda da metal oksit veya metal hidroksit presipitasyonu gerçekleşmekte ve cıva liçinin verimi düşmektedir. Asidik liç (HCl/HNO_3) işleminde ortamın pH 5.5 civarında tutmak için eklenen tampon çözeltilerin sarı renkte jelimsi çökeltilerin oluşmasına neden olduğu, içeriğinin ise alüminyum ve demir hidroksitten oluştuğu tespit edilmiştir (Bussi vd., 2010). Bunun nedeni floresan lamba içeriğinde bulunan demir ve alüminyum gibi metallerin asit liçi esnasında çözünerek pH ayarlaması için eklenen NaOH ile birleşmesidir.

Bahsedilen potansiyel olumsuzlukların önüne geçmek adına, kimyasal liç deneyleri $NaOCl/NaCl$ ve KI/I_2 ortamlarında gerçekleştirilebilir. Bu oksitleyiciler, genel olarak klor-alkali tesislerinin proses çamurlarından ve yüksek cıva içeriğine sahip endüstriyel atıklardan cıva geri kazanımı amacıyla uygulanmış olup, floresan lambalardaki cıvanın geri kazanılmasına yönelik olarak oldukça sınırlı sayıda araştırma bulunmaktadır. Çalışmalarda elde edilen liç verimleri %85-%99

cıvarındadır (Pedroso vd., 1994; Klasson vd., 1998; Slavek ve Pickerin, 1988; Twidwell ve Thompson, 2001). Oksidatif liç işleminin etkin olabilmesi için cıvanın çözünen kompleks bileşikler halinde bulunması gerekmektedir. Bromür, klorür, iyodür gibi halojenlerin geniş pH aralığında bu tür kompleksler (HgI_4^{2-} , HgCl_4^{2-} , HgBr_4^{2-}) oluşturduğu ve termodinamik olarak daha avantajlı ve uygun olduğu rapor edilmiştir (Dean, 1985). KI/I_2 ve NaOCl/NaCl ortamında oluşan cıva kompleks reaksiyonları aşağıda belirtilmiştir (Klasson vd., 1998).

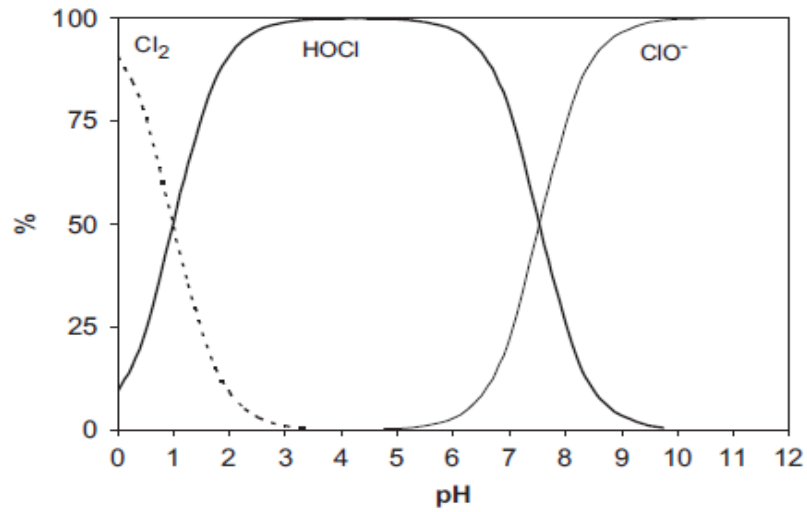


Burada K_f formasyon sabitini temsil etmektedir. Bromlu cıva kompleksinin (HgBr_4^{2-}) formasyon sabiti ise klorlu ve iyotlu cıva komplekslerine göre oldukça düşüktür (3.0×10^4). Literatürde cıvanın çözeltiye alınması amacıyla daha çok sodyum hipoklorit (Parks, 1969; Calvo ve Forn, 1974; Parks ve Fittinghoff, 1970; Rockandel ve Twidwell, 1994; Twidwell ve Thompson, 2001; Pedroso vd., 1994; Bussi vd., 2009) ve iyodürlü reaktiflerin (Gates vd., 1995; Klasson vd., 1998) tercih edildiği görülmektedir. Klasson vd. (1998), yağmursuyu-kanalizasyon birleşik atıksu sistemindeki atık çamurundan cıva geri kazanımı için liç prosesinde 0.4 M KI ve 0.2 M I_2 reaktif karışımında 2 ve 4 saatlik liç süresi sonunda cıvanın %98'den fazla geri kazanıldığını tespit etmişlerdir. Çalışmada 25 °C ve 52 °C'de verimli sonuçlar alınmıştır. KI/I_2 liç prosesi General Electric tarafından cıva geri kazanımı için en uygun yöntem olarak belirtilmiştir. Tüm cıva türleri bu çözeltide son ürün olarak HgI_4^{2-} formuna geçebilmektedir. Reaksiyon tepkimeleri aşağıda gösterilmiştir;

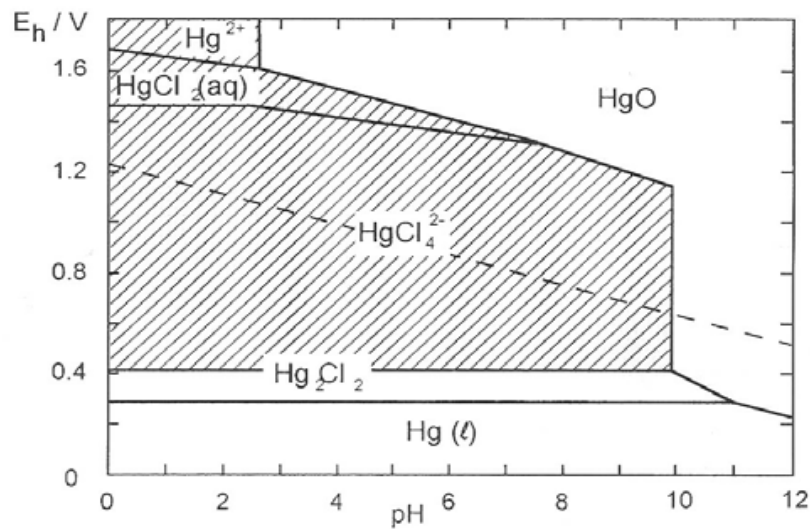


Hummer vd. (2006), elektrokimyasal proses ile floresan lambalardan cıvanın geri kazanımı ile ilgili yaptıkları çalışmada cıvanın hipoklorit iyonları oksidasyonu ile

çözünmesini sağlamışlardır. pH 7-7.5 ortamında oksidasyon, çözeltideki HClO (hipokloröz asit) ve ClO⁻ (hipoklorit) iyonu tarafından gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.9). Bu reaktifler fosfor tozu içerisinde bulunan elemental cıvanın çözünmesini sağlamaktadır. pH 4-5'in altına uçucu özelliğe sahip olan klor gazı (Cl₂) oluşma olasılığı yüksektir (Hummer vd., 2006; Pedroso vd., 1994). Şekil 2.10'da sıvı ortama NaOCl ve NaCl eklenmesi halinde oluşan cıva klorür bileşiklerinin pH ile değişimini göstermektedir (Twidwell ve Thompson, 2001; Hummer vd., 2006; Deborde ve Gunten, 2008).

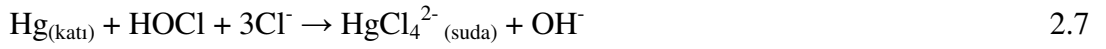


Şekil 2.9. 25 °C'de pH değerlerinin fonksiyonu olarak sulu ortamda klor türlerinin dağılımı (Deborde ve Gunten, 2008)



Şekil 2.10. NaCl ve NaOCl ortamında cıva türlerinin Eh-pH diyagramı (Deborde ve Gunten, 2008)

Ortamda herhangi bir reaktif olmaksızın pH 3'ün altında cıvanın büyük bir miktarının çözünmesi sağlayacak yüksek bir redoks potansiyeli oluşmaktadır. Sisteme klorür eklenmesi ile cıva nötral pH da çözünür hale gelmektedir. Bununla birlikte, çözünme için yüksek redoks potansiyeli gerekmektedir ve bu da hipoklorit tarafından sağlanmaktadır (Hummer vd., 2006). Görüldüğü gibi cıva bileşiklerinin çözünürlüğü klorür içeren sıvı çözeltilerde oldukça yüksektir (Şekil 2.10). Elemental ve katı haldeki cıvanın çözünmesi termodinamik olarak geniş bir pH aralığında gerçekleşmektedir (Twidwell ve Thompson, 2001). Aşağıdaki reaksiyonlar göz önüne alınarak çözeltildeki cıva türlerinin %90 oranında HgCl_4^{2-} halinde bulunduğu tespit edilmiştir (Anacleto ve Carvalho, 1996).

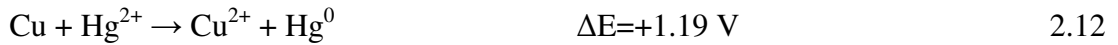
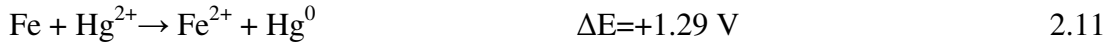


Bununla birlikte pH 4 ün altına düştüğü zaman çözünmeyen cıva klorür (Hg_2Cl_2) bileşiği oluşmaktadır. pH 9'un üzerine ise cıva, oksit formda (HgO) çökme eğiliminde olup, bileşik içerisinde çözünmeyen özellik taşımaktadır (Hummer vd., 2006).

2.6.4. Sementasyon

Kimyasal liç işlemi ile çözeltiye alınan cıva, oluşturduğu Hg(II) bileşikleri nedeni ile halen toksik özellik göstermektedir. Kimyasal liç işlemini takiben çözeltildeki cıvanın element düzeyine (Hg^0) indirgenerek zararsız hale getirilmesi ve uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla sementasyon, elektrokaplama/elektrokazanım, ultrafiltrasyon, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu ve biyodegradasyon/biyoindirgeme uygulanabilmektedir (USEPA, 1994). Bu yöntemlerin hibrit uygulaması ile zararsız hale getirilen cıva safsızlaştırılarak geri kazanılabilmektedir. Endüstriyel atıklardan cıvanın uzaklaştırılmasında en sık kullanılan proses sementasyondur. Bu işlemde amaç liç çözeltilisine geçen cıva türlerini, indirgen başka bir kimyasal eşliğinde katı faza alarak seçimli olarak çöktürmektir. Sementasyonda, metal tozları solüsyon potansiyelini düşürerek, yüklü

liç çözeltilisinde bileşik içerisinde bulunan cıvanın element forma indirgenmesini sağlamaktadır. Redoks reaksiyonları sonucu metal yer değiştirme işlemi gerçekleştirilerek atıksu ya da çözelti içerisinde değerli metallerin uzaklaştırılması ve geri kazanımında kullanılmaktadır (Carvalho, 1994; Anacleto ve Carvalho, 1996; Djokic, 1996; Noiser ve Sallam, 2000; Ku vd., 2002). Sementasyon proseslerinde indirgen ajan olarak bir çok metal araştırılmıştır. Cıvanın sementasyonu için genellikle sıfır değerlikli toz halde demir (Fe), çinko (Zn) bakır (Cu) metalleri ile başarılı sonuçlar elde edildiği belirlenmiştir (Anacleto ve Carvalho, 1996). Bu proseste cıvanın 25 °C’de adı geçen indirgen ajanlarla verdiği reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir (Ku vd., 2002; Noubactep, 2010):



Burada ΔE reaksiyonun elektriksel potansiyelini göstermektedir Sementasyon prosesi bir çok parametreye bağlı olması nedeniyle oldukça kamaşık bir prosestir. Indirgen ajan olarak kullanılan metallerin konsantrasyonu, pH, sıcaklık, liç çözeltilisinde bulunan metalik katyonlar, karıştırma hızı ve süresi sementasyon verimini etkilemektedir. Literatürde yer alan önceki araştırmalar incelenerek bu parametrelerin optimum noktaları tespit edilmeye çalışılmıştır. Anacleto ve Carvalho (1996), uzun bekleme süresinin sementatların (semente olmuş metallerin) yeniden çözünmesine neden olduğunu belirtmişlerdir. Fe ve Zn kullanarak yaptıkları cıva sementasyonu çalışmaları 25 °C’de gerçekleştirilmiş, pH 3 (Fe), pH 4-5 (Zn) koşullarında 5-10 dakikalık temas süresinde %99.9 sementasyon verimi elde edilmiştir. Bøckman ve Østvold (2000), pH 4’de 0.7 g/L Zn konsantrasyonu ve 20 dakika temas süresinde en verimli sementasyon şartlarına ulaşmışlardır. Zn konsantrasyonları ise 0.7 g/L ve 6.8 g/L aralığında test edilmiştir. Twidwell ve Thompson (2001), liç sonrası cıvanın geri kazanımı için Fe ile sementasyon çalışmalarında 15-30 dakika temas süresi ve pH<3 koşullarında yüksek oranda cıva geri kazanımı elde etmişlerdir. Ku vd. (2002), Zn ile cıva sementasyonu konusunda yaptıkları çalışmada 10-50 dakika aralığında 25 °C de sementasyon testlerini sürdürmüşlerdir. Bu çalışmada Zn metal tozu konsantrasyonu 1 g/L civarında

tutulmuştur. Demirkıran vd. (2007) ve Djoudi vd. (2007), Zn ile çözeltideki Cu sementasyonu çalışmalarında pH 1-5 aralığını gözlemlemiş ve en verimli sementasyon oranını sırasıyla pH 3 ve pH 2.2'de tespit etmişlerdir. Çalışmada yüksek pH koşullarının sementasyon verimini olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Aktaş (2012), Cu tozu ile klorlu çözelti de rodyum (Rh) sementasyon çalışması gerçekleştirmiştir. Çalışmada 100 rpm hızda ve 1 saat reaksiyon süresi sonunda %99 Rh geri kazanım verimi gerçekleşmiştir.

2.6.5. Elektro kazanım/Elektroliz

Elektroliz yöntemi ile ağır metal geri kazanım çalışmaları konvansiyonel yöntemlere alternatif olarak ortaya çıkmış daha çok atıklardan ağır metal geri kazanımı konusunda tercih edilen bir yöntemdir. Bununla birlikte ağır metal içeren kaynaklar uzun sürelerde yüksek akım yoğunluklarına maruz bırakıldıkları için bu prosesin enerji maliyeti de yükselmektedir. Bu nedenle elektroliz yöntemi daha çok kimyasal liç işlemi sonrasında ya da membran prosesler ile birleştirilerek uygulanmaktadır. Elektroliz prosesi, iki elektrotun (anot ve katot) ve bir elektrolit çözeltisinin bulunduğu reaktörlerde (hücrelerde) gerçekleştirilmektedir. Proses şartlarını etkileyen faktörler elektrotlar arası mesafe, akım yoğunluğu, başlangıç pH değeri ve birim alana yüklenen elektriksel değerdir (Nanseu-Njiki vd., 2009; Zambrano vd. 2004).

Hummer vd. (2006) floresan lamba atıklarından cıva giderimi ile ilgili yaptıkları çalışmada, proses veriminin ortamın pH değerine direkt olarak bağlı olduğunu ve çözeltide Hg(II) formunda bulunan cıvanın aşağıdaki reaksiyon uyarınca indirgenerek katot kısmında biriktiğini belirtmişlerdir. %95 gibi yüksek giderim oranlarına çıkılabildiği tespit edilmiştir.



Nanseu-Njiki vd. (2009), sulu çözeltiilerden elektrokoagülasyon ile Hg geri kazanımı konusunda farklı pH değerlerinde cıva metalinin farklı formlarda (Hg^{2+} , HgOH^{+} ve $\text{Hg}(\text{OH})_2$) bulunduğunu ve başlangıç pH değerinin analiz sonuçlarını etkilemesi nedeniyle büyük önem taşıdığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte elektrotlar arası

mesafenin 1-5 cm aralığında giderim veriminin arttığını tespit etmişlerdir. Akım yoğunluğunun ise her bir elektrot üzerinde farklı etkileri olduğu belirtilmiştir. Verilen akım yoğunluğuna bağlı olarak anot elektrotun çözünme reaksiyonları meydana gelirken katot elektrot üzerinde hidrojen gazı çıkışı gözlenmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça anottaki çözünme artarken, katot üzerinde de hidrojen gazı çıkışı artmıştır.

Atıksudan Hg giderimi konusunda Zambrano vd. (2004) atıksuyu çift aşamalı ultrafiltrasyon ve elektroliz uygulamışlar, belirli pH ve akım yoğunluğu altında cıva konsantrasyonunu 100 mg/L'den 20 mg/L'ye düşürmeyi başarmışlardır. Ancak çalışmanın uygulanabilirliği konusunda araştırmaların arttırılması gerektiği belirtilmiştir.

Literatür çalışmalarında termal desorpsiyon ve hidrometalurjik prosesler ile atıklardan cıvanın uzaklaştırılmasında yüksek verimler elde edildiği görülmektedir. Termal desorpsiyonun yüksek enerji tüketimi gerektirmesi, kimyasal liç yönteminde ise kuvvetli asitlerle çalışılması ve bunun da insan, çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemesi gibi dezavantajlar nedeniyle yapılan tez çalışmasında oksidatif liç (NaOCl/NaCl ve K/I_2) ile cıvanın geri kazanımının mümkün olup olmayacağı araştırılmıştır. Tez çalışması bu yönüyle literatür çalışmalarına da yenilik kazandıracaktır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Atık Floresan Lambaların Toplanması ve Depolanması

Tez çalışması süresince farklı tip düz floresan lamba grubundan (T2, T5, T8, T12 vb.) toplam 3500 adet atık floresan lamba toplanmıştır. Floresan lambaların toplanması için başta Süleyman Demirel Üniversitesi Batı ve Doğu Yerleşkesinde bulunan birimler ve il merkezindeki belediye ile çeşitli okul hastane ve işyerlerinde atık toplama noktaları oluşturma yöntemi izlenmiştir. Belirlenen toplama noktaları süreç içerisinde genişletilmiş, ilaveten Isparta Eğirdir ve Senirkent ilçeleri, Antalya ili merkezinde bulunan liseler ve Antalya Organize Sanayi Bölge Müdürlüğü'nden de atık floresan lambalar toplanmıştır.

Floresan lamba camının kırılması ile cıva buharının ortama salınması sonucu oluşacak risklerin önüne geçmek adına, toplama noktalarında herkesin ulaşabileceği yerlere atık lamba toplama kutusu yerleştirilmemiştir. Atık lambaların sorumlu tekniker/teknisyenleri marifeti ile uygun yerlerde ve uygun şekillerde biriktirilerek, belli sayıya ulaştıktan sonra teslim alınması şeklinde toplama prosedürü uygulanmıştır. Taşıma esnasında atık lambalar, yeni lambaların takılması ile boşalan karton kutular içerisinde muhafaza edilmiştir. Ayrıca cıva içeriklerini ayrıntılı olarak tespit etmek ve karşılaştırmak amacıyla toplanan atık floresan lambaların aynı tiplerinden yeni (kullanılmamış) floresan lambalar temin edilmiştir. Floresan lambalar deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere laboratuvarın aktif olarak kullanılmayan bölümünde depolanmıştır ve tip bazında sınıflandırılmıştır.

3.2. Floresan Lambaların Parçalarına Ayrılması, Element/Mineral Düzeyde Karakterizasyon ve Analitik Ölçümler

Kırma, eleme ve pülverizasyon işlemleri: Toplanan atık floresan lambalar yıkanmış, kurularak temizlenmiş ve her floresan lamba türü için tartım yapılarak lamba ağırlıkları belirlenmiştir. Tartım işlemini müteakip lambalar çeker ocak içerisinde manuel olarak parçalarına ayrılmıştır. Parçalama işlemi sırasında öncelikle lambanın bir ucunda bulunan alüminyum kapak delinmiş ve buhar faz, laboratuvar ortamında çeker ocak içerisinde boşaltılmıştır. Daha sonra lambanın alüminyum

kapakları lambanın iki ucu kırılarak ayrılmış ve cam yüzeyinde bulunan fosfor tozu küçük fırçalar yardımıyla süpürülerek cam ve fosfor tozunun ayrılması sağlanmıştır (Şekil 3.1). Lamba bileşenleri karakterizasyon testlerinde kullanılmak üzere alüminyum (Al) kapak, fosfor tozu ve cam olmak üzere ayrı kaplarda depolanmış ve buzdolabında +4 °C’de muhafaza edilmiştir. Lambaları parçalara ayırma işlemi hem yeni hem de atık floresan lambalar için uygulanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.1. Floresan camı ve fosfor tozu ayırma işlemi (a) ve fosfor tozu (b)

Cıva buhar dedektörü ile çalışma ortamı cıva ölçümü: Floresan kırma işlemi eldiven, maske ve önlük kullanılarak, çeker ocak içerisinde vakum altında yapılmıştır. Kırma işlemleri sırasında ortama salınan cıva buharı miktarı Jerome 431-XE cıva buhar dedektörü ile ölçülmüştür. Bu cihaz elementel cıva buharını algılamakta ve 0.003-0.999 mg/m³ aralığında ölçüm yapmaktadır. Şekil 3.2'de ortam cıva ölçümü gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.2. Çalışma ortamında elemental cıva ölçümü

Kalitatif faz ayırım (XRD ve SEM-EDX) ve element/mineral düzeyde karakterizasyon: En çok atık oluşturan T8 ve T12 tip atık ve yeni floresan lambaların element düzeyinde detaylı karakterizasyonu amacıyla yapılmış olan XRD (X-ray diffraction; X ışını kırınımı), SEM-EDX (scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectroscopy; taramalı elektron mikroskobu - mikro analiz) ile ICP-OES (inductively coupled plasma; indüktif eşlenmiş plazma optik emisyon spektrometresinde) testleri için her bir lambanın cam ve fosfor tozu numuneleri birbirinden ayrılmıştır. Serbest fosfor tozu ve cam örnekleri Retsch/RM-200 marka değirmende 3 dakika süresince öğütülerek pülverize hale getirilmiştir (Şekil 3.3). Pülverize edilmiş fosfor tozu ve cam numuneleri Şekil 3.4'de gösterilmektedir. XRD ve SEM-EDX analizi için her birinden 1 gr numune hazırlanmıştır. Kalitatif faz ayırım analizleri, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi Laboratuvarında (İYTE-MAM) bulunan Philips X'Pert Pro model XRD cihazı ve mikro analiz (EDX) sistemi içeren FEI Quanta 250 FEG model SEM cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Değirmende öğütme işlemi



(a)



(b)

Şekil 3.4. Pülverize edilmiş fosfor tozu (a) ve cam numuneleri (b)

Floresan lambaların cam ve fosfor tozu üzerinde yapılan XRD ve SEM-EDX analizlerini desteklemek adına pülverize edilmiş toz cam ve fosfor tozu numune içeriklerinin tespiti için de Şekil 3.4'de hazırlanmış numunelerden 1'er gr alınarak, 100 ml %5 HNO_3 çözeltisinde 200 rpm hızda 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Müteakiben numuneler huni ile 110 mm çap, 20-25 μm gözenek çapına sahip 1238 Filter-Lab siyah band filtreden süzülerek Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezinde

Perkin Elmer marka 5300 DV model ICP-OES cihazında, florür, klorür anyonları ile fosfor analizleri ise, Süleyman Demirel Üniversitesi Jeotermal Enerji Yeraltı Suyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezinde Dionex marka ICS-3000 model iyon kromatografisi (IC) cihazında gerçekleştirilmiştir.

Floresan lamba parçalarında cıva karakterizasyon testleri: Cıva karakterizasyon testleri T12-T8 ve T9 tip atık (eski) ve yeni floresan lambaların 5 farklı noktasında (alüminyum kapak, basınçlı tüp içi buhar fazı, serbest fosfor tozu, cam yüzeyi ve cam malzeme matrisi) gerçekleştirilmiştir. T9 tip lambalarda kapak kısmının cam yapı üzerine yerleştirilen plastik parçalardan oluşması ve bu kapakların direkt lamba içerisindeki cıva ile temas etmemesi nedeniyle bu lambalarda lamba ucunun son kısmında yer alan cam parçalar kapak olarak kabul edilmiş ve bu parçaların cıva karakterizasyonu belirlenmiştir. Cıva karakterizasyon testlerinde temel prensip lambaların çeşitli parçalarında cıvanın aqua regia (konsantre nitrik asit ve hidroklorik asit ile hazırlanan korozyif çözelti - kral suyu) – HCl/HNO₃ (v/v - 3/1) çözeltileri ile ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Ekstraksiyon testleri USEPA (1998), katı atıklarda fiziksel ve kimyasal metotlardan (SW846-Solid Waste Physical/Chemical Method) Metot 7471B (katı ve yarı katı atıklarda cıva-manuel soğuk buhar tekniği)'ye göre yapılmıştır. Aşağıda detayları verilen yöntemler, cıva analizlerinde tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek amacıyla, Jang vd. (2005) tarafından tanımlanan metotların düzenlenmesi (revize edilmesi) ile belirlenmiştir.

- **Basınçlı tüp içi buhar fazda cıva ekstraksiyonu:** Manuel parçalama işlemi sırasında öncelikle lambanın bir ucunda bulunan alüminyum (Al) kapak delinmiş ve buhar faz toplama sistemi ile asit çözeltisi içerisine alınmıştır. Karışık asit çözeltisi %5 (v/v) HNO₃ ve %5 (v/v) HCl ile Dominski (1985)'de tanımlanan şekilde hazırlanmıştır. Delme işlemi sırasında önce çeker ocak kapalı konuma getirilmiş, peristaltik pompa maksimum emiş gücünde çalıştırıldıktan sonra teflon tüp 100 ml karışık asit çözeltisi içerisine daldırılmış ve alüminyum kapak çekiç ve sivri bir metal yardımıyla delinmiştir. Al kapak delme işleminin daha rahat yapılabilmesi ve buhar fazda bulunan cıvanın kayıpsız çözeltiliye alınabilmesi için lamba iki adet üçayak laboratuvar aparatı ile sabitlenmiştir. Toplama sistemi floresan lambanın delinen ucuna yerleştirilen bir huni, huninin bağlı olduğu bir teflon tüp ve teflon tüpten buhar fazın ilerlemesini sağlayan bir adet peristaltik

pompadan oluşturulmuştur (Şekil 3.5). Çözeltiye alınan buhar fazdaki elementel cıva soğuk cıva buharlı FIMS-400 Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre (AAS) analizör sistemi ile hemen analiz edilmiştir. Kırılan lamba diğer parçalardaki cıva karakterizasyon testleri için parçalara ayrılmıştır.



Şekil 3.5. Floresan lamba buhar faz toplama sistemi

- **Alüminyum kapakta cıva ekstraksiyonu:** Lambaların basınçlı tüp içi buhar fazı cıva ekstraksiyonundan sonra lambanın alüminyum kapakları lambanın iki ucu kırılarak ayrılmıştır. Fosfor tozundan bağımsız her bir lambadan ayrılan alüminyum kapaklar tartılmış, 300 ml erlenler içerisine alınmış ve parafilm ile erlenlerin ağzı kapatılmıştır. Üzerine 25 ml ultra saf su, 25 ml kral suyu eklenerek manyetik karıştırıcı da 200 rpm hızla 18±2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Kral suyu kullanılmadan hemen önce dikkatlice 1 birim hacim konsantre HNO_3 , 3 birim hacim konsantre HCl eklenmesiyle hazırlanmıştır. Test prosedürü Jang vd (2005)'den alınmıştır. Karıştırma işlemini takiben her numune huni ve 110 mm çap, 20-25 μm gözenek çapına sahip 1238 Filter-Lab siyah band filtre yardımıyla süzölmüştür. Jang vd. (2005)'de tanımlanan metotta yer alan 0.45 μm gözenek çaplı filtrenin, çözeltideki cıvayı filtre üzerinde tutmasını engellemek amacıyla daha kaba gözenek çapına sahip bir filtre tercih edilmiştir. Süzme işlemini takiben çözelti 50 ml falkon tüplere alınmıştır. Standart bir oran sağlamak için çözelti, %5 (v/v) HNO_3 ve %5 (v/v) HCl karışımı ile seyreltilmiş ve FIMS-400 AAS ile cıva analizi gerçekleştirilmiştir.

- **Serbest forfor tozu cıva ekstraksiyonu:** Buhar fazı ve alüminyum kapakların lambalardan ayrılmasını takiben, floresan lamba tüpünün içi harbi tip fırçalar yardımıyla süpürülerek, camın iç yüzeyinde bulunan fosfor tozu ayrı bir kapta toplanmıştır. Her bir lambadan eşit olacak şekilde 1 g fosfor tozu kullanılmıştır. 100 ml'lik erlenlere alınan fosfor tozu üzerine, 100 ml % 5 (v/v) HNO₃ ve % 5 (v/v) HCl çözeltisi eklenmiştir. Erlenlerin kapakları kapatılarak parafilm ile sarılmıştır. Çözelti, oda sıcaklığına 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiler 1238 Filter-Lab siyah band filtre ile süzülerek 50 ml falkon tüplere alınmıştır. Standart bir oran sağlamak için %5 (v/v) HNO₃ ve %5 (v/v) HCl karışımı ile seyreltilerek soğuk buharlı FIMS-400 AAS ile cıva analizi gerçekleştirilmiştir.
- **Cam yüzeyi cıva ekstraksiyonu:** Temizleme fırçasıyla fosfor tozlarından temizlenen lamba camları 1-2 cm boyutuna gelene kadar kırılmıştır. Oluşabilecek cıva kaybını önlemek amacıyla cam numuneler daha küçük parçalara ayrılmamıştır. Kırılan cam malzeme hem cam yüzeyi hem de cam malzeme matrisi testleri için vida kapaklı cam şişelere alınarak deney öncesine kadar +4 °C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Ölçümlerde 20 g cam numunesi kullanılmış, numuneler 250 ml erlenlere alınmıştır. Numune üzerine 25 ml saf su, 25 ml kral suyu eklenerek manyetik karıştırıcı da 200 rpm hızla 18±2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemini takiben her numune huni ve 1238 Filter-Lab siyah band filtre yardımıyla süzölmüş ve 50 ml falkon tüplere alınmıştır. %5 (v/v) HNO₃ ve %5 (v/v) HCl çözeltisi ile seyreltilerek soğuk buharlı FIMS-400 AAS ile cıva analizi gerçekleştirilmiştir.
- **Cam malzeme matrisi cıva ekstraksiyonu:** Her bir floresan lambadan 1-2 cm boyutuna kadar küçöltölmüş 20 g cam malzemesi alınmıştır. 500 ml erlen içerisine alınan cam numunelerin üzerine 400 ml ultra saf su eklenmiştir. Oda sıcaklığında 18±2 saat manyetik karıştırıcı da 265 rpm hızda karıştırılarak cam malzemelerin yıkanması sağlanmış, fosfor tozları içeren süzöntü suyu numunelerden ayrılmıştır. Bu prosedür cam örnekleri saydamlaşana kadar tüm fosfor tozlarını almak için üç kez tekrarlanmıştır. Fosfor tozu içermeyen camlardaki cıva konsantrasyonlarını ölçmek için numuneler 24 saat oda sıcaklığında kurutulmuştur. Cıva metali her sıcaklıkta buharlaşma özelliğine sahip iken, Raposo vd. (2003), atık floresan lambaların cam numunelerindeki cıvanın

25⁰C'nin üzerinde ortama salınmaya başladığını tespit etmişlerdir. Bunun nedeni cıvanın floresan lamba camının yapısı içerisinde bağlı şekilde bulunmasıdır. Bu nedenle 24 saat oda sıcaklığında kurutma işlemi süresince cıva kaybı olmadığı öngörülmüştür. Kurutulan örneklerdeki kütle kaybını tespit etmek adına numuneler tekrar tartılmış, bir miktar kayıp meydana geldiği için her numuneden eşit olacak şekilde 19 gr kurutulmuş cam malzeme 250 ml erlenler içerisine alınmıştır. Cam yüzeyi ekstraksiyon testi ile aynı aşamaları içerecek şekilde, 250 ml erlen içerisine alınan numune üzerine 25 ml saf su, 25 ml kral suyu eklenerek manyetik karıştırıcı da 200 rpm hızla 18±2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi takiben her numune huni ve 1238 Filter-Lab siyah band filtre yardımıyla süzölmüş ve 50 ml falkon tüplere alınmıştır. %5 (v/v) HNO₃ ve %5 (v/v) HCl çözeltisi ile seyreltilerek soğuk buharlı FIMS - 400 AAS ile cıva analiz edilmiştir.

- **Cıva analizleri:** Ölçüm öncesi kalibrasyon amacıyla 1000 mg/L stok cıva çözeltisinden 0-5-10-20-30 µg/L aralıklarında standart çözeltiler hazırlanmıştır. Standart çözeltilerin hazırlanmasında %0.2 HNO₃ kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin regresyon katsayısı, $R^2 > 0.999$ tespit edilmiştir. Numunelerde cıva, PerkinElmer marka soğuk buharlı FIMS-400 AAS analizör sistemi ile analiz edilmiştir. Adı geçen cihaz cıva ölçümü için tasarlanmış olup, akış enjeksiyon tekniği (flow injection technique) ile çalışmaktadır. İndirgeyici olarak %0.2 (v/v) NaBH₄ ve hidrürleşme için %3 (v/v) HCl kullanılmaktadır. Böylece ppb seviyesinde cıva konsantrasyonları cihaz ile tespit edilebilmektedir. Cihazın ölçüm sınırı (detection limit) 10 µg/L olarak tespit edilmiştir. Sistemde bulunan iki adet peristaltik pompa ile numunenin hücreye taşınması ve atıkların uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Numuneler otomatik olarak AS-93plus autosampler ile cihaz içerisine alınmaktadır. Hücre içerisinde gaz ve sıvı faz birbirinden ayrılmakta, sıvı kaçışını önlemek için gaz faz dairesel bir PTFE (politetrafloroetilen) membrandan geçirilmektedir. Taşıyıcı argon gazı ile quartz cıva adsorpsiyon hücresine (240 mm uzunluk, 4 mm çap) taşınan gaz faz içerisindeki cıva tespit edilebilmektedir. Kişisel bilgisayara kurulan WinLab32 yazılımı ile cihazın kontrolü sağlanmaktadır. Şekil 3.6'da cihazın genel görünümü ve bilgisayar ekranı gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.6. PerkinElmer soğuk buharlı FIMS-400 AAS cıva analizör sistemi

3.3. Toksikite Karakteristik Liç Prosedürü (TCLP)

Atık floresan lambalarda depolanabilme kriterini cıva bazında belirleyebilmek amacıyla TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) testleri gerçekleştirilmiştir. Düzenli depolama sahaları için şart koşulan cıva limit değerleri, TCLP testleri sonucunda elde edilen cıva konsantrasyonlarını ifade etmektedir.

TCLP testleri her bir lamba tipinin (T12-T8 ve T9) her bir markasından (1-2-3-4 olarak markalar sınıflandırılmış, T12 tip 4 numaralı marka elde edilememiştir) rastgele seçilmiş 3 farklı lambanın kırılması ile gerçekleştirilmiştir. Deney prosedürüne göre (USEPA, 1992; Li ve Jin, 2011) ayrı ayrı kırılan atık lambalardan (fosfor tozu ve cam numune ayrıştırılmadan) 500 ml'lik balon jojeye, 20 gr numune alınmıştır. Üzerine pH'ı yaklaşık 4.66 ± 0.01 olan asetat tampon çözeltisinden 400 ml eklenmiştir. Numune oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 30 rpm hızda 20 saat karıştırılmıştır. Karıştırılan numune 0.60 μm gözenekli cam mikro fiber filtreden vakum pompası yardımıyla süzölmüş ve cıva miktarı soğuk buharlı FIMS-400 AAS cıva analizör sistemi ile ölçülmüştür.

3.4. Oksidatif Liç Prosedürü

Cam ve fosfor tozu numunelerinin farklı boyutlarda hazırlanması: Oksidatif liç testlerinde tane boyutunun kimyasal liç verimine etkisini tespit etmek için en fazla tüketilen T8 ve T12 tip floresan lamba numuneleri, standart elekler (Retsch) yardımıyla farklı boyut fraksiyonlarına ayrılmıştır. Fosfor tozundan arındırılmış cam numuneleri; 1000 μm üstü, 500-1000 μm ve 100-500 μm olmak üzere 3 farklı boyut aralığında, serbest fosfor numuneleri ise ancak 2 boyut aralığında (45-100 μm ve 45 μm altı) etkin olarak ayrılabilmiştir. Sonuç olarak serbest fosfor tozunun 100 μm elek üzerinde hiç bulunmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle cam numuneleri 100-500-1000 μm üzeri 3 farklı fraksiyona, serbest fosfor tozu numuneleri de 45 μm üzeri ve 45 μm altı olmak üzere 2 farklı fraksiyona ayrılmıştır. Burada amaç; önceden cam ve fosfor tozu numunelerinde miktarı belirlenen cıvanın hangi oranda çözeltiye geçebildiğini (liç verimini) her bir floresan lamba tipinin tanımlanan örnekleri için tespit etmektir. Buna ilaveten her iki floresan tip grubunun ayrıştırılmayan cam+fosfor tozu numuneleri değirmenle (Retsch/RM-200) pülverize edilerek, 10-20 μm aralığına getirilmiştir ve her iki lamba için pülverize numunelerde de liç testleri uygulanmıştır. Normal şartlarda (geri kazanım mühendislik uygulamalarında) atık floresan lambalar karışık olarak toplanıp depolandığı veya kırıldığı için gerçek şartları simüle etmek adına hazırlanan pülverize edilmiş T8 ve T12 lamba numuneleri %50-50 oranında karıştırılarak ayrı bir set numune hazırlanmış ve ikinci set liç testleri yapılmıştır.

Numunelerin başlangıç cıva konsantrasyonlarının belirlenmesi: Ölçüm öncesi 20 g cam, fosfor tozu, pülverize cam+fosfor karışımı ve %50-50 karışım (pülverize T8+pülverize T12 cam+fosfor tozu) içeren numuneler 250 ml'lik PP baskılı ve vida kapaklı, 120 °C'ye dayanıklı erlenlere alınmıştır. Üzerine 25 ml saf su, 25 ml kral suyu (HCl/HNO₃, v/v - 3/1) eklenerek manyetik karıştırıcı da 200 rpm hızla 18±2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu belirlemek için yapılan ekstraksiyon testlerinde 50 ml toplam çözelti hacminde çalışılmıştır. Karıştırma işlemi takiben her numune huni ve siyah band filtre (1238 Filter-Lab) yardımıyla süzölmüş ve 50 ml falkon tüplere alınmıştır. Numuneler seyreltilerek soğuk buharlı FIMS-400 AAS analizör sistemi ile cıva analizi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon testleri USEPA (1998), katı atıklarda fiziksel ve kimyasal metotlardan (SW846-Solid Waste Physical/Chemical Method) Metot 7471B (katı ve yarı katı atıklarda cıva-manuel soğuk buhar tekniği)'ye göre yapılmıştır.

NaOCl/NaCl ve KI/I₂ ile oksidatif liç testleri: Liç testleri 2³ faktöryel dizayn esasına göre tekrarlı merkez nokta testleri ile 3 farklı faktör dikkate alınarak yapılmıştır. Testte göz önüne alınan faktörler sırasıyla, numune ağırlığının çözelti hacmine oranı (katı/sıvı oranı), reaktif konsantrasyonu ve sıcaklıktır. Kimyasal liç testlerinde uygulanan Yates Algoritmasına göre isimlendirilmiş tipik deneysel matris örneği Çizelge 3.1'de belirtilmiştir. Üç kez yapılan merkez nokta deneyleri (test no 9-10 ve 11) deneysel hataların değerlendirilmesi amacıyla yapılmıştır. Belirtilen 3 değişken ve aralarındaki işlem kombinasyonları, farklı 2 tip floresan lambadaki cam, serbest fosfor tozu ve bunların karışımı olan pülverize numunelerde, tüm liç reaktifleri ve boyut fraksiyonları için ayrı ayrı uygulanmıştır. Her bir test için, solüsyon karışımı deneysel plana göre gereken miktarda analitik derecede reaktifin (NaOCl/NaCl ve KI/I₂, Merck) çözündürülmesiyle günlük olarak hazırlanmış ve lamba numuneleri liç işlemine tabi tutulmuştur. Reaktiflerin stokiyometrik oranları Denklem 2.1 ve Denklem 2.2'de belirtilen reaksiyonlar dikkate alınarak hesaplandığında çok düşük konsantrasyonlar ortaya çıkmaktadır. Deneysel olarak uygulanması mümkün olmayan bu stokiyometrik oranlar floresan lambaların içerdiği cıva miktarlarının birim kütlede ppb (µg/L) seviyesinde olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle deneysel çalışmalarda uygulanan reaktif konsantrasyonları, pH ve sıcaklık aralıkları ön deneme çalışmaları yapılarak belirlenmiştir ve çalışma koşulları Klasson vd. (1998) ve Hummer vd. (2006)'da

belirtilen en verimli liç koşullarını da kapsamaktadır. Kimyasal liç testleri, her bir liç reaktifi için ön denemelerde belirlenen optimum pH ve karıştırma süreleri için mekanik karıştırıcı, sıcaklık kontrollü su banyosunda (GFL 1086) 250 ml'lik kapaklı PP erlenlerde yürütülmüştür (Şekil 3.7). Ön deneme çalışmaları atık T12 tip floresan lambanın 1000 µm üzeri cam numunesi ile varyans analizinde merkez nokta deneyi olarak planlanan 100 ml reaktif çözeltisine 1/2 oranında katı madde (50 g) eklenerek 50 °C sıcaklıkta reaktif olarak NaOCl/NaCl ve KI/I₂ çözeltilerinin 0.5M/0.2M oranı kullanılarak yapılmıştır. Yüksek liç verimlerine ulaşmak için pH 7.5'da 120 rpm karıştırma hızı uygulanarak NaOCl/NaCl ve KI/I₂ çözeltileri ile sırasıyla 2 saat ve 5 saat liç süresinin ve yeterli olduğu tespit edilmiştir. Bunu takiben yapılan liç testlerinin işlem kombinasyonları ise Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. Numunelerin pH ayarlamaları WTW multi 340i pH metre ile 0.2 M - 0.5 M - 1 M HCl ve NaOH kullanılarak yapılmıştır. Karıştırma işlemi takiben her numune huni ve huni içerisine yerleştirilen 1238 Filter-Lab siyah band filtre yardımıyla süzölmüş ve 50 ml falkon tüplere alınmıştır. Numuneler seyreltilerek soğuk buharlı FIMS-400 AAS analizör sistemi ile cıva analizi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. 2³ Faktöriyel dizayn deneysel koşulları

Test	İşlem Kombinasyonları	A	B	C
1	(1)	-1	-1	-1
2	A	+1	-1	-1
3	B	-1	+1	-1
4	AB	+1	+1	-1
5	C	-1	-1	+1
6	AC	+1	-1	+1
7	BC	-1	+1	+1
8	ABC	+1	+1	+1
9	Merkez Nokta	0	0	0
10	Merkez Nokta	0	0	0
11	Merkez Nokta	0	0	0

A- Numune ağırlığı/liç çözeltisi hacmi yüzdesi (g/ml) (1/5, 1/2, 1/1 oranlarda)

B- Reaktif konsantrasyonu (M)

C- Sıcaklık (°C) (25, 50, 90)

Çizelge 3.2. Kimyasal liç işlem kombinasyonları

İşlem Kombinasyonları		K/S Oranı	Reaktif Konsantrasyonları		T°C
(1)	-1-1-1	1/5	0.01M KI/0.001M I ₂	0.01M NaOCl/0.001M NaCl	25 °C
A	+1-1-1	1/1	0.01M KI/0.001M I ₂	0.01M NaOCl/0.001M NaCl	25 °C
B	-1+1-1	1/5	1M KI/0.1M I ₂	1M NaOCl/0.1M NaCl	25 °C
AB	+1+1-1	1/1	1M KI/0.1M I ₂	1M NaOCl/0.1M NaCl	25 °C
C	-1-1+1	1/5	0.01M KI/0.001M I ₂	0.01M NaOCl/0.001M NaCl	90 °C
AC	+1-1+1	1/1	0.01M KI/0.001M I ₂	0.01M NaOCl/0.001M NaCl	90 °C
BC	-1+1+1	1/5	1M KI/0.1M I ₂	1M NaOCl/0.1M NaCl	90 °C
ABC	+1+1+1	1/1	1M KI/0.1M I ₂	1M NaOCl/0.1M NaCl	90 °C
0	Merkez Nokta	1/2	0.5M KI/0.2M I ₂	0.5M NaOCl/0.2M NaCl	50 °C
0	Merkez Nokta	1/2	0.5M KI/0.2M I ₂	0.5M NaOCl/0.2M NaCl	50 °C
0	Merkez Nokta	1/2	0.5M KI/0.2M I ₂	0.5M NaOCl/0.2M NaCl	50 °C



Şekil 3.7. Kimyasal liç çalışmaları

3.5. Sementasyon Prosedürü

Kimyasal liç testleri ile çözeltiye alınan +2 değerlikli cıvanın (Hg^{2+}), daha zararsız element forma (Hg^0) alınarak geri kazanılması amacıyla yapılan sementasyon çalışmalarında sıfır değerlikli Zn (Merck 1087, %95 saflıkta, partikül boyutu<45 μ m), Cu (Merck 1027, %99.7 saflıkta, partikül boyutu<63 μ m) ve Fe (Merck 1038, %99.5 saflıkta, partikül boyutu 10 μ m) toz metalleri kullanılmıştır. Tez kapsamında

uygulanan sementasyon testlerinde literatürde belirtilen şartlar dikkate alınarak 25 °C sıcaklık ve 150 rpm su banyosu çalkalama hızı sabit kabul edilmiştir (Ku ve Lee, 1997; Ku vd., 2002; Rabah, 2004; 2008). 2³ tam faktöriyel dizayn esaslarına göre indirgen ajan miktarı, pH ve süre faktörleri değerlendirilmiştir. pH 1-3-5, süre 5-30-60 dakika, reaktif konsantrasyonları ise 0.1 - 1 - 5 g/L aralıklarında test edilmiştir (Çizelge 3.3). Sementasyon testleri için en verimli kimyasal liç deneyi şartlarında 0.5 M NaOCl / 0.2 M NaCl reaktif çözeltisi ile T8 ve T12 pülverize edilmiş cam+fosfor tozu karışım (%50-%50) numunesi öncelikle liç işleme tabi tutulmuştur. Belirtilen şartlarda defalarca gerçekleştirilen liç solüsyonları süzülerek sementasyon testleri için biriktirilmiş ve homojen cıva konsantrasyonu sağlanmıştır. Elde edilen liç çözeltisine her bir indirgen ajan (sementasyonda kullanılan toz metaller) Çizelge 3.3'de gösterilen işlem kombinasyonlarına göre eklenmiştir. Deneyler mekanik karıştırıcı, sıcaklık kontrollü su banyosunda (GFL 1086), 250 ml'lik kapaklı PP erlenlerde, 150 rpm hız ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. Numunelerin pH ayarlamaları WTW multi 340i pH metre ile 0.2 M - 0.5 M - 1 M HCl ve NaOH kullanılarak yapılmıştır. Karıştırma işlemini takiben her numune huni ve huni içerisinde yerleştirilen ve 50 ml falkon tüplere alınmıştır. Numuneler seyreltilerek soğuk buharlı FIMS-400 AAS ile cıva analizi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3. Sementasyon işlem kombinasyonları

İşlem Kombinasyonları	A Süre (dk)	B pH	C İndirgen Ajan Konsantrasyonu (g/L)
(1) -1-1-1	5	1	0.1
A +1-1-1	60	1	0.1
B -1+1-1	5	5	0.1
AB +1+1-1	60	5	0.1
C -1-1+1	5	1	5
AC +1-1+1	60	1	5
BC -1+1+1	5	5	5
ABC +1+1+1	60	5	5
0 Merkez Nokta	30	3	1
0 Merkez Nokta	30	3	1
0 Merkez Nokta	30	3	1

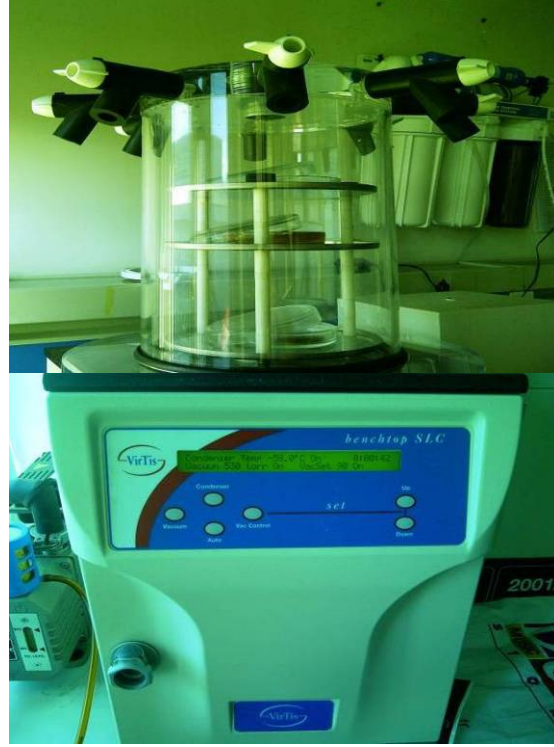
A- Süre (dk) (5-30-60)

B- pH (1-3-5)

C- İndirgen Ajan Konsantrasyonu (g/L) (0.1-1-5)

Sementasyon sonrası katı numunelerde kalitatif faz ayırım (XRD ve SEM-EDX)

analizleri: Katı formda elemental cıvanın tespit edilmesi amacıyla öncelikle sementasyona tabi tutulmadan indirgeyici ajanların toz numunelerinde bunu takiben sementasyon sonrası süzülen indirgeyici ajan ve birlikte çöktüğü düşünülen cıva katı formunun SEM-EDX ve XRD analizleri yapılmıştır. 100 ml liç süzöntü çözeltisine en verimli sementasyon şartı olan 5 g/L indirgen ajan eklenmiş, pH 1 ayarlanmış ve 5 dakika 150 rpm çalkalama hızında mekanik karıştırıcılı sıcaklık kontrollü su banyosunda sementasyon gerçekleştirilmiştir. 1238 Filter-Lab siyah band filtre yardımıyla katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmış, katı faz temiz bir petri kabında biriktirilmiştir. Bu bölümde yapılan analizler sementasyon prosesinin en verimli faktör şartlarında Fe, Cu ve Zn metallerin her birisi için gerçekleştirilmiş ve her numuneden 1 gr biriktirilene kadar deneyler tekrarlanmıştır. Çöken indirgeyici metaller aseton ile yıkanarak filtre üzerinden alınmış, kurutulmuş ve ezilerek toz haline getirilmiştir. Literatürde de belirtildiği üzere (Ku ve Lee, 1997; Ku vd., 2002; Rabah, 2004; 2008) aseton ile yıkama işlemi oda sıcaklığında buharlaşabilecek cıvayı toz indirgen ajana sabitlemek için yapılmaktadır. Kurutma işlemi için iki ayrı prosedür takip edilmiştir. Birincisi Etüvde (Nüve) 80°C’de 4 saat kurutma uygulanmıştır. Bazı cıva türlerinin (Hg^0 ve Hg_2Cl_2) 100 °C sıcaklıktan itibaren çok hızlı desorbe olmaya başlaması (Raposo vd, 2003) nedeniyle, muhtemel metal kayıplarını önlemek için kurutma işleminde sıcaklık 80 °C civarında sabitlenmiştir. Oda sıcaklığında Hg^0 ’ın desorpsiyonun gerçekleşmeye başlayabileceği düşüncesi ile etüv ile kurutma işleminin paralelinde ikinci prosedür uygulanmıştır. Buna göre Süleyman Demirel Üniversitesi (SDÜ) Gıda Mühendisliği Bölümünde bulunan Virtis Benchtop SLC model liyofilizatör kullanılarak, toz numuneler -50.0 °C’nin altında 100 militor basınç uygulanarak liyofilize edilmiştir (Şekil 3.8). Nemi alınan örneklerin faz ayırım analizleri, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi Laboratuvarında (İYTE-MAM) bulunan Philips X’Pert Pro model XRD cihazı ve mikro analiz (EDX) sistemi içeren FEI Quanta 250 FEG model SEM cihazında hizmet alımı yolu ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Liyofilizatörde kurutma işlemi

Sementasyon sonrası sıvı çözeltide element/mineral analizi: Floresan lambaların cam ve fosfor tozu numunelerinin karakterizasyon testlerinde konsantrasyon yüzdesi en yüksek Ca ve Na metallerini takiben en fazla yüzdeye sahip diğer beş element Sb, Mn, Y, Al, Eu olarak belirlenmiştir. En verimli liç işlemleri ve buna müteakip sementasyon testleri ise 0.5 M NaOCl/0.2 M NaCl çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Cıva geri kazanımını hedefleyen liç çalışmaları ile cıva metalinin çözeltiye alınması sağlanmıştır. Bununla birlikte liç ve sementasyon prosesleri ile Sb, Mn, Y, Al, Eu metallerinin de geri kazanım amacıyla çözeltiye alınıp alınamadığının belirlenmesi için liç prosesi ve sementasyon testleri sonrası süzülen çözeltide Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezinde Perkin Elmer marka 5300 DV model ICP-OES cihazında element analizi yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Ülkemizde Tüketilen Floresan Lambaların Tip Bazında Değerlendirilmesi ve Bertaraf Miktarı

Türkiye’de floresan lambaların sanayi ve kamu kurumlarında kullanılması 1980’li yıllarda başlamıştır. Son dönemlerde Çin’de üretilen lambalar ithal edilerek ülkemizde kullanılmaktadır. Ülkemizde yıllık toplam floresan lamba tüketimi ise, 18.000.000 adet lamba/yıl olarak tahmin edilmektedir. Bu tahmini rakam, şirketlerin yıllık yaklaşık satış rakamları olan 6.000.000 adet düz floresan lamba ve 12.000.000 adet kompakt floresan lamba miktarlarının toplanması ve bu rakamların minimum rakamlar olarak kabul edilmesiyle hesaplanmıştır. Düz floresan lambaların tiplerine göre satış rakamları ise 1.710.000 adet/yıl T5 tip floresan, 3.700.000 adet/yıl T8 tip ve 480.000 adet/yıl T12-T9 tip şeklinde gerçekleşmektedir. Düz tip floresan lambaların bölgelere göre satış yüzdeleri ise, Marmara %70, Ege/Akdeniz %15, İç Anadolu %8, Doğu/Güneydoğu Anadolu %7 olarak tespit edilmiştir (Tolu, 2010). Yerel olarak yapılan araştırma da ise, Isparta ili merkezinde floresan lamba satış rakamı yaklaşık 60.000 adet/yıl düz floresan lamba olarak tespit edilmiştir. En fazla tüketilen düz floresan lamba tipleri ise, T8 ve T12 floresan lambalardır.

İçerdiği cıva nedeniyle floresan lambalar, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı tarafından özel ve tıbbi atıklar başlığı altında değerlendirilmektedir. Atıkların toplanması ve işlenmesi konusunda faaliyet göstermek isteyen firmaların elektrikli ve elektronik atıkların işlenmesi ile ilgili bakanlıktan uygun görüş almaları gerekmektedir. 2010 yılında uygun görüş alan firma sayısı 12 iken 2013 yılında sayı 18’e ulaşmıştır (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2013). Bakanlık tarafından açıklanan şirketler ile birebir görüşülerek faaliyet alanları hakkında bilgiler alınmıştır. Araştırma sonucu uygun görüş alan şirketlerden bir kaç tanesinin floresan lambaların toplanması ve nihai bertarafı konusunda faaliyet gösterdiği belirlenmiştir. Tez çalışması süresince belirlenen ve birebir görüşmeler ile bertaraf miktarları her yıl takip edilen firmalar aşağıda belirtilmiştir.

- İZAYDAŞ (İzmit Atık ve Atıkların Arıtma, Yakma ve Değerlendirme A.Ş.), İzmit Entegre Çevre Projesi kapsamında Kocaeli Büyükşehir Belediyesi tarafından kurulan bir şirkettir.
- İSTAÇ A.Ş. (İstanbul Çevre Yönetimi Sanayi ve Ticaret A.Ş.), İstanbul Büyükşehir Belediyesinin Çevre Yönetimi çalışmalarını yürütmek üzere kurulmuş iştirak şirketidir.
- SÜREKO Entegre Atık Yönetimi ve Atıkların Enerji Üretimi A.Ş., Türkiye'de yenilenebilir enerji konusunda yatırım yapan Recydia Grubu'nun bünyesinde yer alan ve Manisa da atık yönetimi üzerine faaliyet gösteren bir şirkettir. Recydia A.Ş. ve bünyesindeki Süreko A.Ş. çimento sektöründe faaliyet gösteren Çimentaş Grubu'nun iştirak şirketleridir. İSTAÇ ve İZAYDAŞ gibi benzer şekilde floresan lambaların nihai bertarafı konusunda faaliyet göstermektedir.
- EXITCOM Recycling 1999 yılında Almanya'nın Hannover şehrinde kurulmuştur. Kocaeli ve Hannover'de olmak üzere elektronik atıkların geri kazanımı konusunda faaliyet göstermektedir. Floresan atıkların bertarafı konusunda da anlaşmalı sektörlerden ve işletmelerden toplanan atık floresan lambalar İZAYDAŞ'a gönderilerek nihai bertarafı sağlanmaktadır. Exitcom, 2013 yılı başlarında lambaların bertarafı ve geri kazanımı konusunda TÜBİTAK destekli bir proje ile kendi bünyesinde bir tesis kurmuş ve işletmek için Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'na izin başvurusunda bulunmuştur. Tesis de planlanan işletim sistemi floresan lambaların parçalanması bunu takiben tambur elek yardımıyla fosfor tozu ve camın ayrılmasıdır. Ayrılan fosfor tozunun bertarafı yapılırken alüminyum kapak ve lamba camı gibi yeniden değerlendirilebilir parçaların geri kazanmasının sağlanması planlanmaktadır.
- Evciler Kimya Madencilik ve Değerli Metaller Sanayi Ticaret LTD. ŞTİ., Ankara'da elektronik atık geri kazanımı üzerine faaliyet göstermektedir. Ankara ve çevresinde floresan atıkların ara depolamasını yaparak belirli aralıklarla bertaraf amacıyla İSTAÇ A. Ş.'ne gönderilmektedir.

Yukarıda belirtilen şirketlerin faaliyetleri incelendiğinde Türkiye'de üç ana merkezde (İZAYDAŞ - İzmit, İSTAÇ - İstanbul, SÜREKO - Manisa) atık floresan lambaların nihai bertarafının yapıldığı sonucuna ulaşılmaktadır. Tez çalışması süresince şirketlerin floresan lamba bertaraf miktarları ile ilgili düzenli veriler alınmıştır.

Bertaraf edilebilen yıllık floresan lamba miktarı Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Belirtilen rakamlar düz floresan lamba bertarafını kapsamaktadır. Halen ülke çapında çıkan atıkların tamamına yakını düz tip T8 ve T12 lambalardır. Yeni tip lambalar ise halen kullanımda olup, kullanım ömürlerinin uzun olması nedeniyle bir iki sene içerisinde atık oluşturmaları beklenmektedir.

Çizelge 4.1. Türkiye atık floresan lamba bertaraf miktarları

Yıl	İZAYDAŞ (kg)	İSTAÇ (kg)	RECYDIA (kg)	TOPLAM (kg)	Ort. Lamba Ağırlığı (gr)	Bertaraf Edilen Miktar (adet)
2009	95.798	337	-	96.135	213	451.338
2010	107.958	2.004	-	109.962	213	516.254
2011	154.128	9.003	56.200	219.331	213	1.029.723
2012	135.753	26.443	56.900	219.096	213	1.028.619

Bu rakamların ülke çapında yaklaşık düz floresan satışı rakamı 5.890.000≈6.000.000 adet/yıl ile karşılaştırılması sonucu, düz atık floresan lambalar 2009 yılında yalnızca %7.5 oranında geri toplanırken, 2010 ve 2011 yıllarında sırasıyla bu oran %8.6 ve %17.16'ya kadar yükselmiştir. Güncellenen veriler ile 2012 yılında da %17 oranında floresan lamba bertarafı gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Kalan atıklar ise halen kontrolsüz şekilde düzenli depolama sahalarına veya direkt alıcı ortamlara atılmaktadır.

Tez süresince toplanan yaklaşık 3500 adet floresan lambanın dağılımı yaklaşık %70 oranında T8 ve %30 oranında T12 floresan lamba olarak tespit edilmiştir. Toplanan T9 tip lamba sayısı bir kaç adedi geçmemiştir. Lambaların Philips, Orsam, General ve Tekfen başta olmak üzere farklı dokuz markaya/şirkete ait olduğu belirlenmiştir. Toplanan atık floresan lambalar içerisinde T12 Osram marka lambaya rastlanılmamıştır. Isparta il merkezinde yapılan araştırmaya göre yılda yaklaşık 60.000 adet düz floresan lamba tüketildiği ve atık lambalarda olduğu gibi en fazla satılan floresan lambanın T8 ile birlikte T12 tip lambalar olduğu tespit edilmiştir. Toplanan atık floresan lambalar içerisinde T2 ve T5 tip lamba ile karşılaşmamıştır. T2 tip floresan lambaların Türkiye’de kullanımın yaygın olmadığı ancak bazı armatürler için özel sipariş ile satıldığı tespit edilmiştir. T5 tip atık floresan lambalara rastlanmamasının temel nedeni ise, bu tip lambaların ülkemizde 2008-2010 yılları arasında kullanımının yaygınlaşması ve 15000-20000 saat gibi uzun çalışma ömürlerine sahip olmaları nedeniyle henüz çok az atık oluşturmalarıdır. Bu

lambaların 2013 ve sonrasında yüksek miktarda atık oluşturmaları beklenmektedir. Toplanan farklı markalara ait T12, T8 ve T9 tip floresan lambaların kırma ve ayırma işlemi sonrası bileşenlerinin ortalama ağırlık yüzdeleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Floresan lamba bileşenlerinin ağırlık yüzdeleri

Floresan Lamba Tipi	Floresan Camı		Kapak		Fosfor Tozu		Toplam
	(g)	%	(g)	%	(g)	%	
Atık T12	243	91.01	18.94	7.09	4.12	1.54	267
Yeni T12	207	90.19	17.71	7.72	3.89	1.69	229.5
Atık T8	142	89.31	12.23	7.69	3.56	2.24	159
Yeni T8	141.75	90.43	11.19	7.14	2.70	1.72	156.75
Atık T9	166.75	86.62	9.44	4.90	1.05	0.55	192.5
Yeni T9	159.75	89.12	8.95	4.99	1.74	0.97	179.25

Tüm lamba tiplerinde atık lambaların yeni lambalara göre göreceli bir şekilde daha ağır olduğu görülmektedir. Farklı şirketler tarafından üretilmiş aynı tip floresan lambaların ağırlıkları arasında farklılıklar olduğu belirlenmiştir. İçerdikleri cıva miktarında olduğu gibi üretim yılı ve üretim firmasına göre lamba ağırlıkları da farklılık göstermektedir. Atık T12 lambalar ilk üretilen floresan lamba olması nedeniyle diğer lamba tiplerine göre daha ağır ve lamba çapı daha büyüktür (T12 - 38 mm, T9 - 29 mm, T8 - 26 mm çapa sahiptir). T8 lambalar, T12 düz floresan lambalara alternatif olarak üretilmiş daha hafif ve elektrik tüketiminde T12 lambalara göre daha avantajlıdır.

Kırma ve parçalama çalışmaları sırasında cıva dağılımını ölçümleri, laboratuvarında çalışma ortamı güvenliği açısından bir tehdit bulunmadığını göstermektedir. Atık T12 ve T8 lambaların kırılması esnasında 6 saatlik çalışma periyodunda çeker ocak çalışırken yapılan ölçümler ve birden fazla floresan lambanın kırılması ile çeker ocak çalışma durumu değiştirilerek yapılan anlık ölçümler Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. T12 lambalar için anlık cıva buharı ölçüm sonuçları

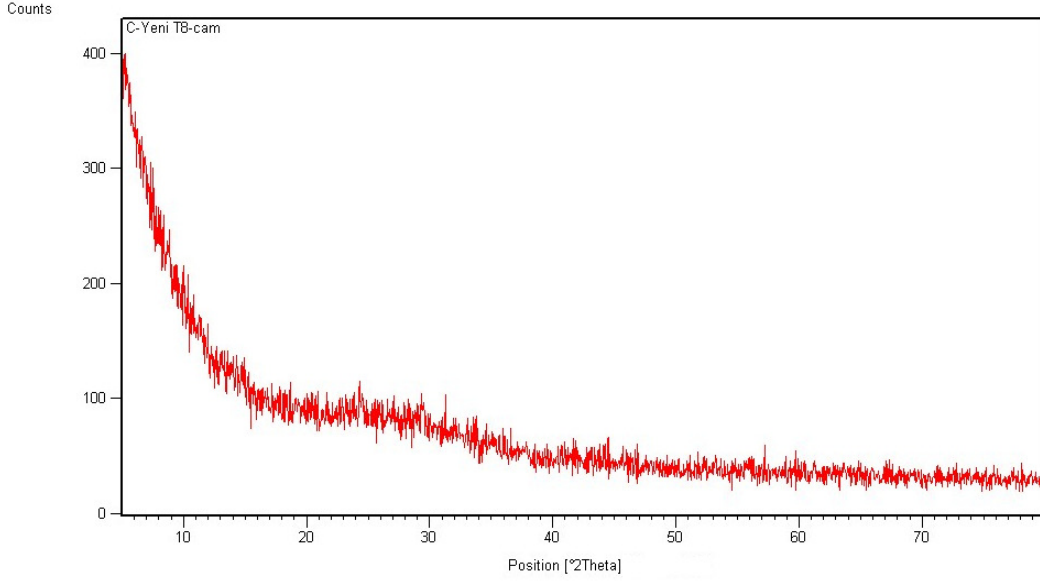
Lamba Tipi	Lamba Sayısı (adet)	Çeker Ocak Durumu	Cıva Miktarı (mgHg/m ³)
T12	1	Çalışmıyor	0.015
T12	4	Çalışmıyor	0.119
T12	4	Çalışıyor	0.016
T8	4	Çalışıyor	0.013

Çeker ocak çalıştırılmadan içerisinde kırılan 4 adet T12 lamba sonrası ölçülen miktar (0.119 mgHg/m^3) OSHA (Occupational Safety & Health Administration)'nın yayınladığı, süre belirtilmeksizin cıva buharına maruz kalma limiti olan 0.1 mgHg/m^3 değerinden yüksektir. Çeker ocağın çalıştırılması ile ölçülen değerin ise bu sınır değerin altında kaldığı tespit edilmiştir. T18 ve T12 lambalar kırıldıktan sonra bileşenlerine ayırma işlemleri sırasında (6 saatlik çalışma periyodunda) alınan ölçümler ise ($0.013\text{-}0.016 \text{ mgHg/m}^3$) çalışma ortamında cıva buharına maruz kalma limitini aşmamaktadır. Sonuçlar riskli bir mazuriyet seviyesini göstermese de, çalışmalar sırasında çeker ocak vakum sistemi sürekli olarak çalıştırılmıştır.

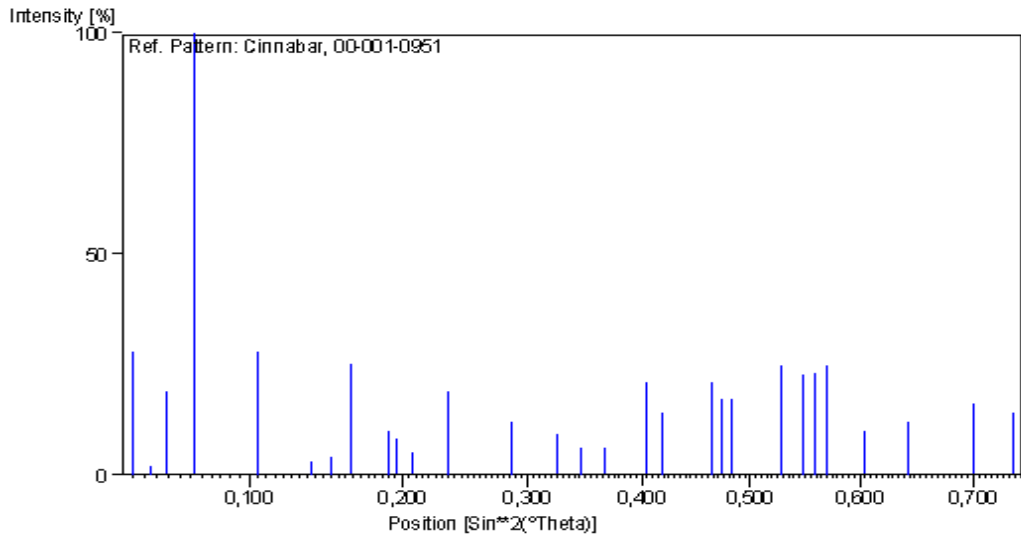
Aucott vd. (2003), kırılan floresan lambalardan açığa çıkan cıva buharını belirlemek için atık floresan lambaları 32 litrelik plastik bidon içerisinde kırmış ve cıvanın serbest kalma oranını belirlemek için çeşitli aralıklarla ölçüm yapmışlardır. Araştırmada Jerome 411 Gold Film Mercury Vapor Analyzer kullanılmıştır. Tipik bir atık lambanın yaklaşık 20 mg cıva içerebileceği kabul edilmiş ve kırılma işleminin ardından 8 saatlik süre sonunda cıvanın 1/3'ünün yayıldığı, iki hafta süresince ise yaklaşık 3–8 mg arasında ortama serbest cıvanın salındığını belirtilmiştir. Kompakt floresan lambalar ile ilgili yapılan bir çalışmada ise yeni bir floresan lambanın bir oda içerisinde kırılması halinde açığa çıkan cıva miktarının da 1 mg üzerinde olduğunu belirlenmiştir (Li ve Jin, 2011). Sonuç olarak, iç mekanlarda birden fazla floresan lambanın kırılması ile açığa çıkan cıva emisyonları ortam yeterince havalandırılmadığı zaman insanlar için tehlikeli olabilecek seviyelere ulaşabilmektedir. İnsanların maruz kaldığı cıva miktarının azaltılması için lambaların kırılmasının önlenmesi gerekmekte, etkili paketleme ve depolama işlemleri büyük önem taşımaktadır.

4.2. Floresan Lambalarda Element/Mineral Düzeyde Karakterizasyon

Kalitatif faz ayırım (XRD ve SEM-EDX) analizleri: XRD, örneğe X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verilerinin toplaması ile yapılan bir analizdir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örneklerin mineralojik kompozisyonları hassas biçimde belirlenebilmektedir. Yeni T8 ve yeni T12 floresan lamba cam örneklerine ait XRD sonuçları sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir



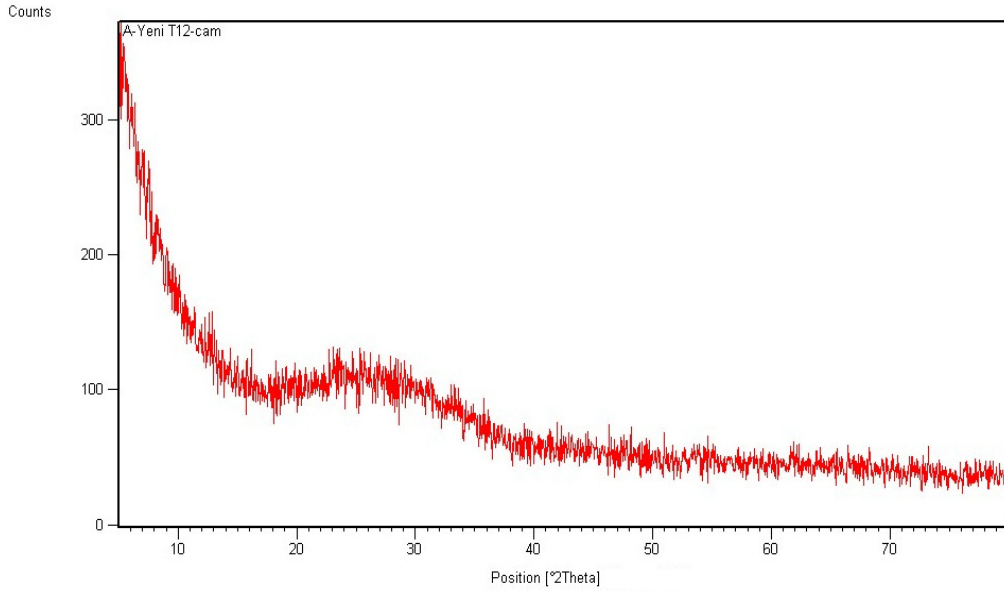
(a)



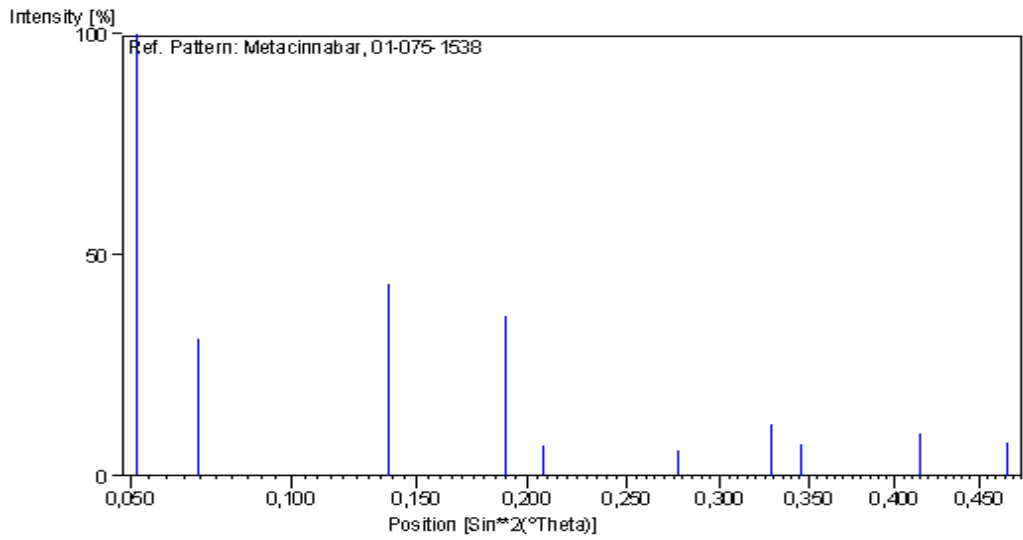
(b)

Şekil 4.1 Yeni T8 cam kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi

Yeni T8 cam örneğinin kristal yapısı incelendiğinde çok keskin pikler tespit edilmemiştir. Kristalize bir yapı yerine "amorfs katı" formunda bir malzeme özelliği taşıdığı görülmektedir (Şekil 4.1a). Analiz sonucunda yeni T8 floresan lamba yapısında cıvanın doğadaki hali yani HgS (zinobar) yapısında bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.1b).



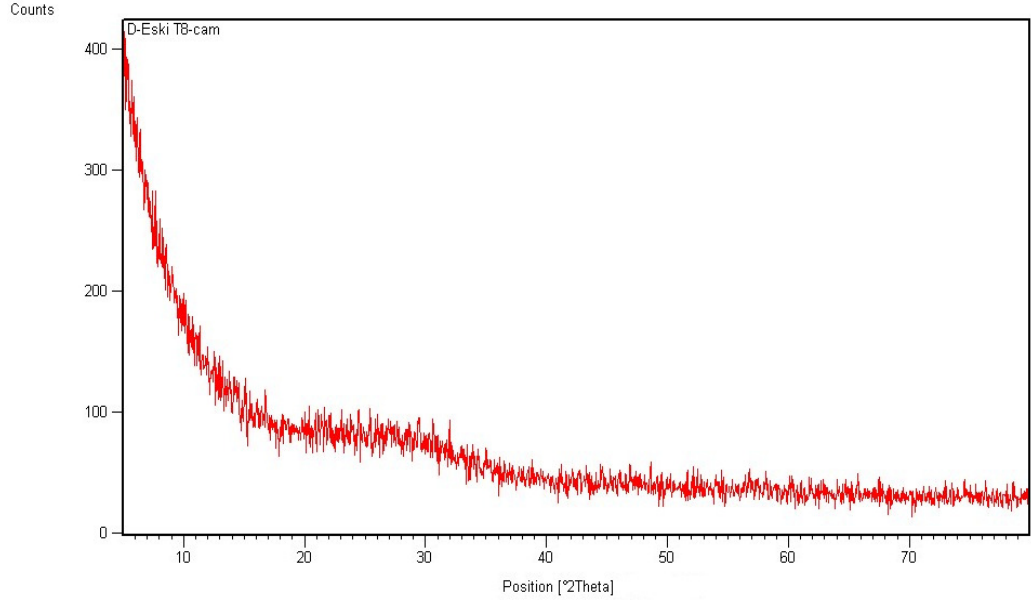
(a)



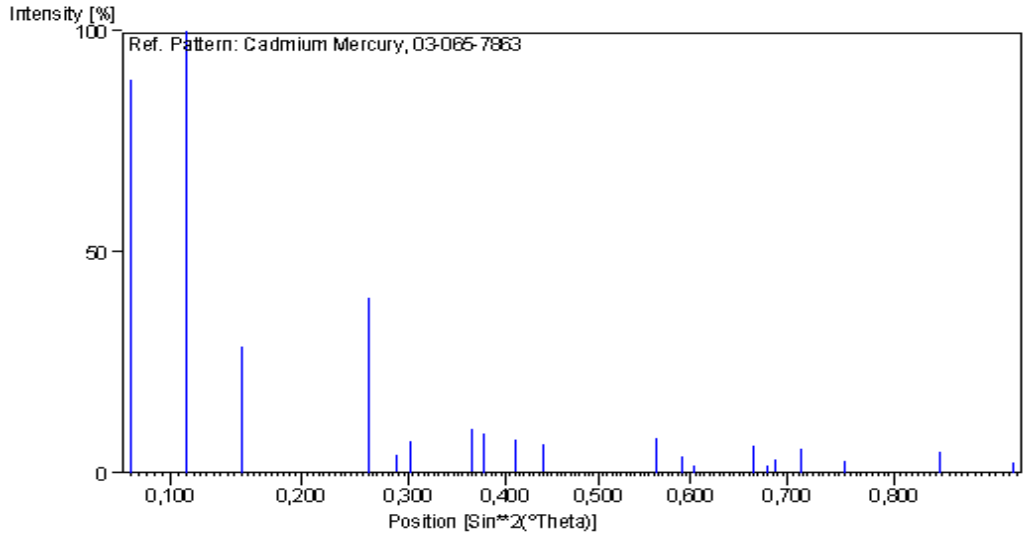
(b)

Şekil 4.2. Yeni T12 cam kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi

Yeni T12 cam örneğinin kristal yapısında da çok keskin pikler tespit edilmemiştir. Sadece 20-30 derece arasında görülen geniş pik amorf yapıya sahip malzemelerin varlığını göstermektedir (Şekil 4.2a). Analiz sonucunda yeni T12 floresan lamba yapısında cıvanın HgS (metazinobar) yapısında bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.2b). Atık T8 floresan lamba cam örneklerine ait XRD sonuçları Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



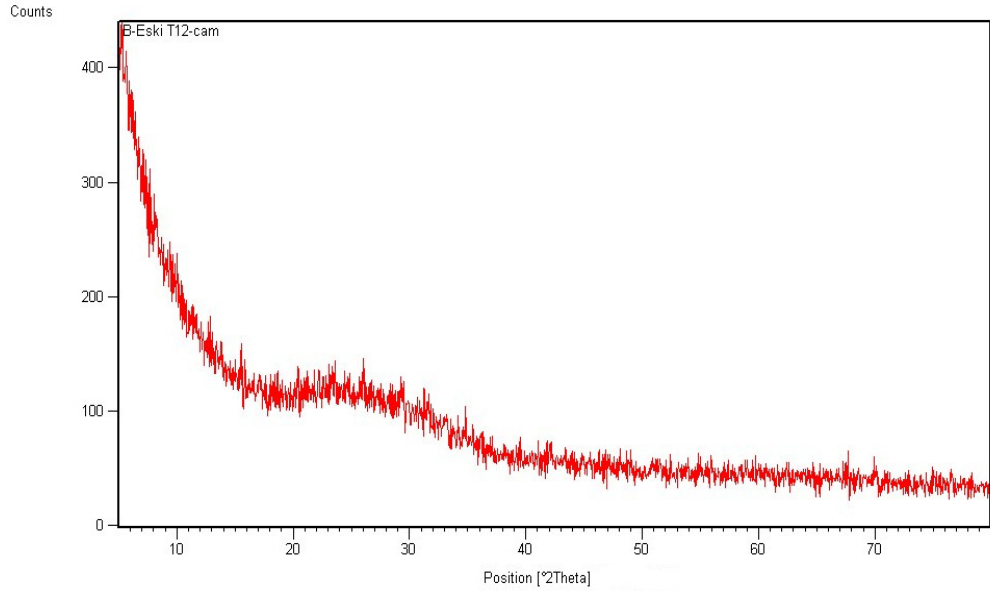
(a)



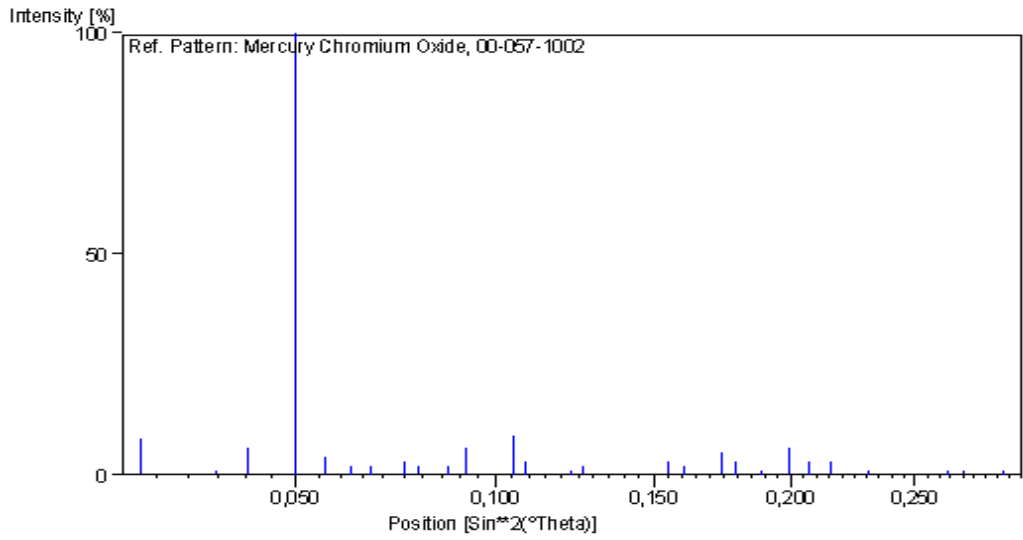
(b)

Şekil 4.3 Atık T8 cam kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi

Atık T8 cam örneğinin kristal yapısında pikler, diğer örneklerdeki gibi net ve keskin değildir (Şekil 4.3a). Yeni T8 lamba da tespit edilen zinobar yapısındaki cıvanın lambanın çalışma dönemi boyunca yapı değiştirdiği ve diğer sonuçlardan farklı olarak atık T8 lambada kadmiyum (Cd) ile bileşik oluşturduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.3b). Atık T12 floresan lamba cam örneklerine ait XRD sonuçları Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



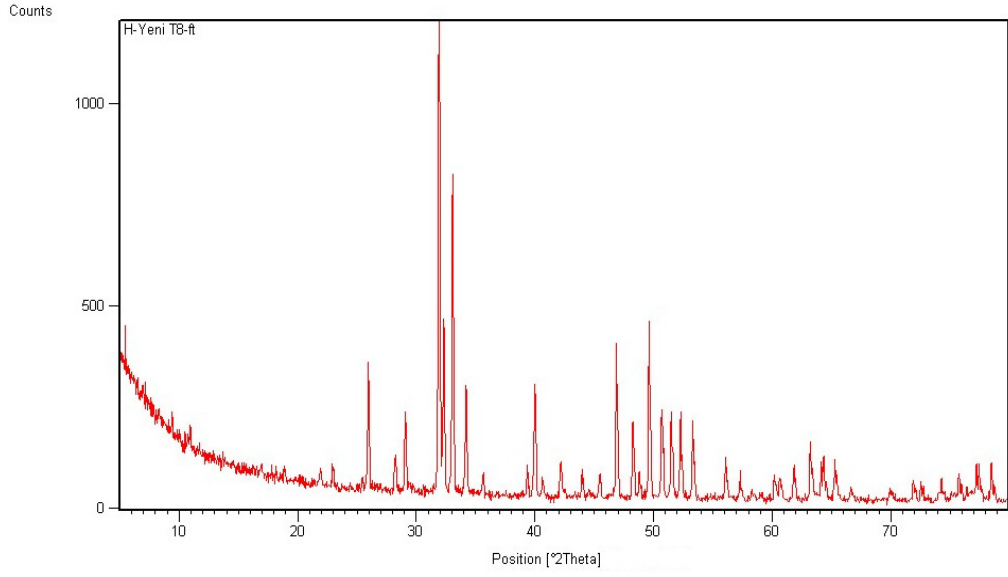
(a)



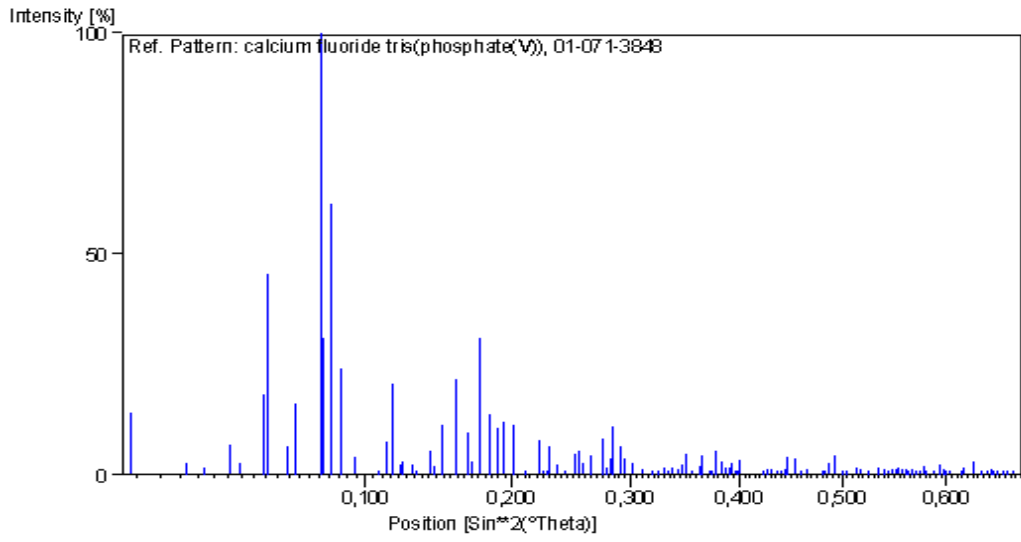
(b)

Şekil 4.4. Atık T12 cam kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi

Atık T12 cam örneğinin kristal yapısında da çok keskin pikler görülmemekle birlikte (Şekil 4.4a), yeni T12 lambada tespit edilen metazinobar yapısındaki cıvanın lambanın çalışma dönemi boyunca yapı değiştirdiği ve Hg_2CrO_4 (cıva krom oksit) şeklinde bileşik oluşturduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.4b). Atık lambaların cam örneklerinde cıva tespit edilmesi lambaların çalışma dönemi içerisinde cıvanın cam yapısına adsorbe olduğunu göstermektedir. Yeni T8 floresan lambanın serbest fosfor tozu örneklerinin XRD sonuçları ise Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



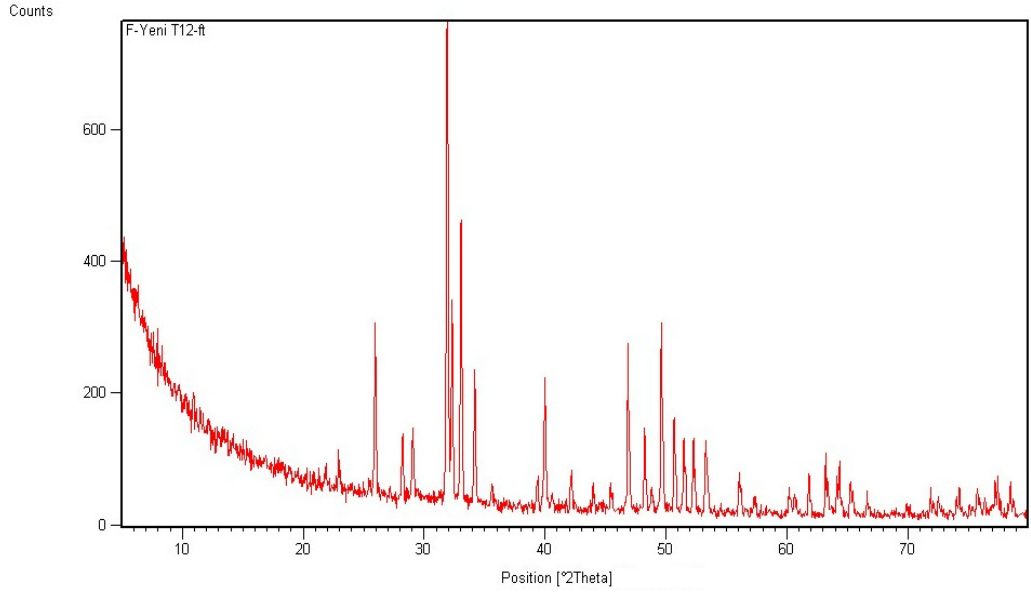
(a)



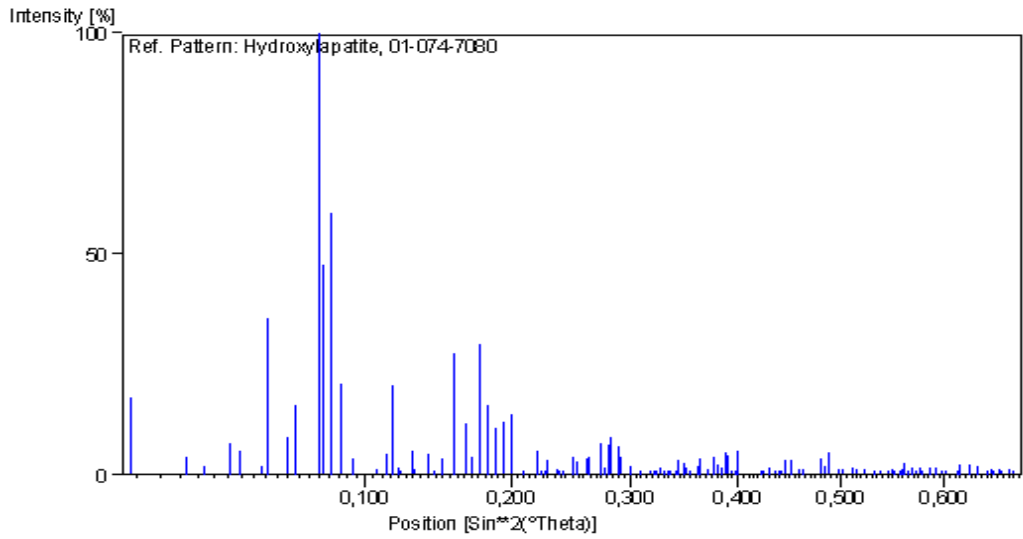
(b)

Şekil 4.5. Yeni T8 fosfor tozu kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi

Yeni T8 fosfor tozunun cam numunelere kıyasla kristalize bir yapıda olduğu (Şekil 4.5a) ve keskin pikler oluşturduğu tespit edilmiştir. Kristal yapının $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ (florapatit) mineralleri içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.5b). Karşılaştırmak amacıyla yapılan Yeni T12 floresan lambanın serbest fosfor tozu örneklerinin XRD sonuçları Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



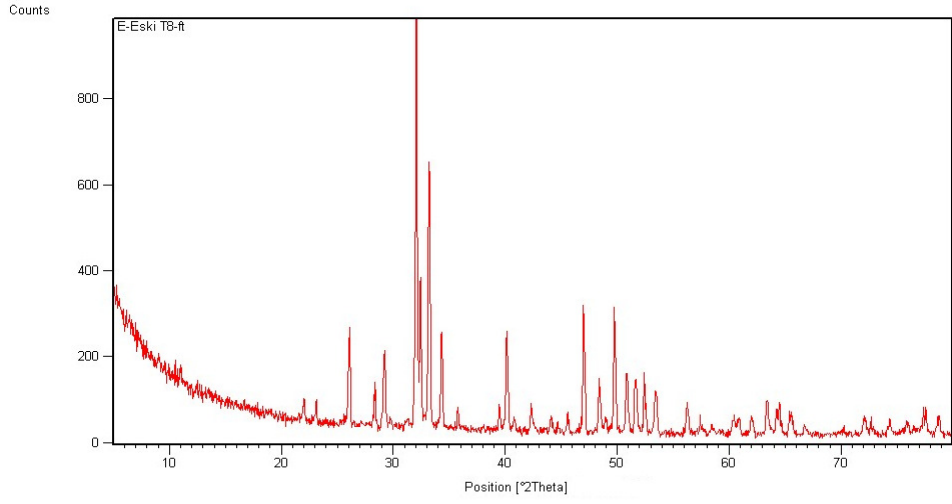
(a)



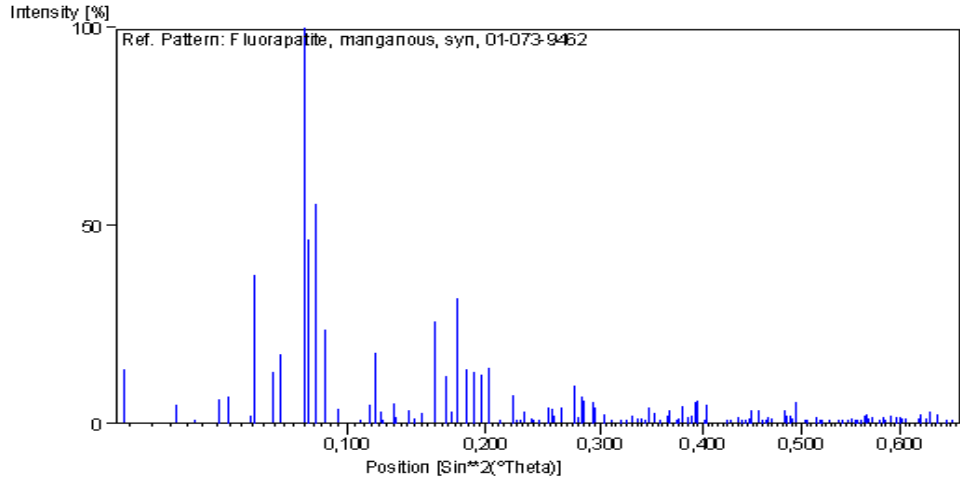
(b)

Şekil 4.6. Yeni T12 fosfor tozu kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi

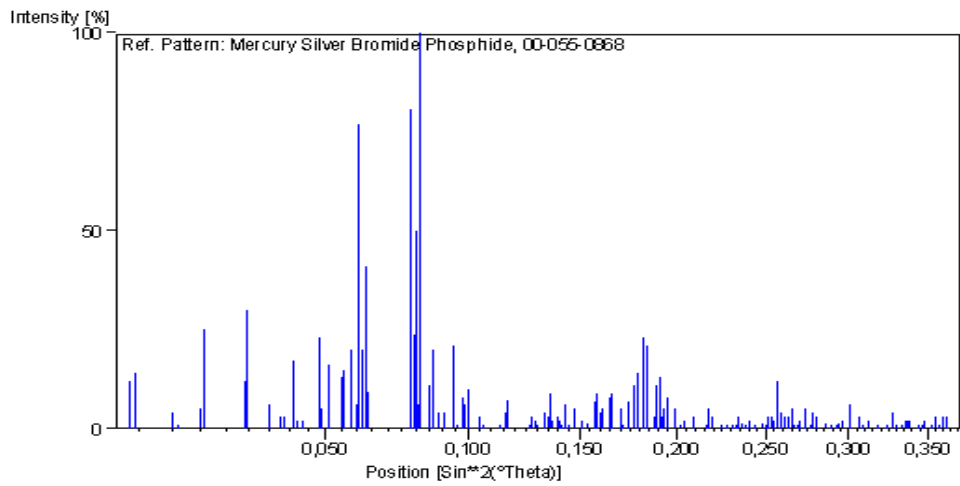
Yeni T12 mineralojik kompozisyonu içerisinde de yine keskin pikler oluşturan apatit mineralleri görülmektedir (Şekil 4.6a) ancak bu kez mineral yapı $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ hidroksilapatit kristalleri olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.6b). Yeni T8 ve yeni T12 fosfor tozu XRD analizlerinde kristal yapı içerisinde cıva tespit edilmemiştir. Atık T8 floresan lambanın serbest fosfor tozu örneklerinin XRD sonuçları Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



(a)



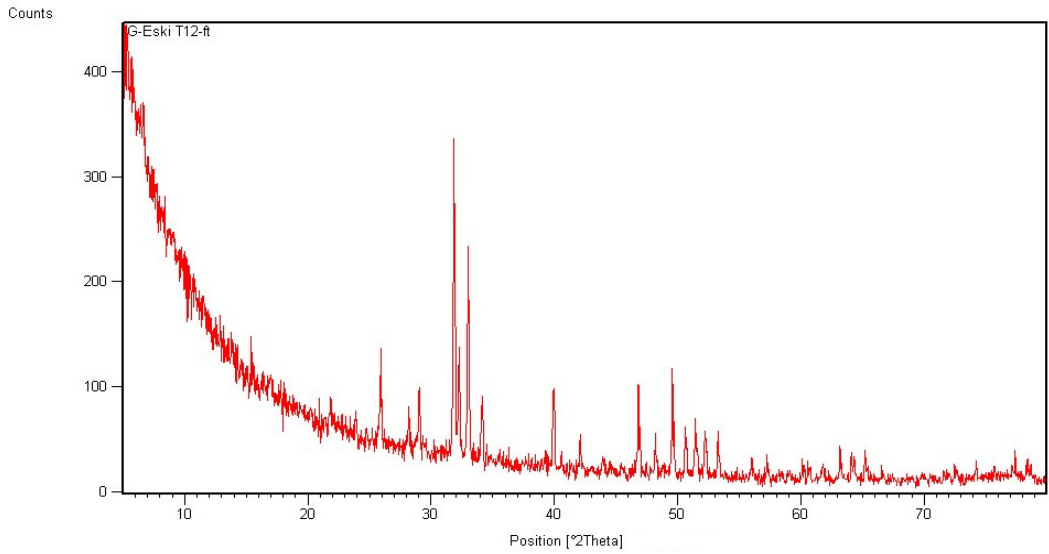
(b)



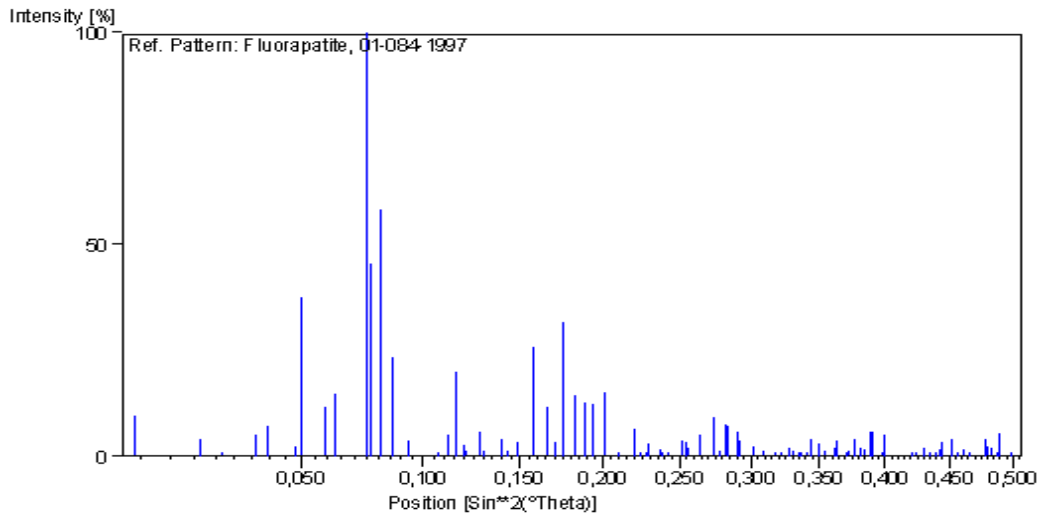
(b)

Şekil 4.7. Atık T8 fosfor tozu kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi

Atık T8 fosfor tozu mineralojik yapısında ise yeni T8 de görülen florapatit yapısının kullanılmış lambalarda mangan ile birleşerek florapatit manganiz oluşturduğu görülmektedir. Buna ilaveten fosfor tozu yapısına cıvanın da adsorbe olduğu aynı analizde tespit edilen $\text{Hg}_7\text{Ag}_2\text{P}_8\text{Br}_6$ (cıva gümüş bromür fosfit) ile kanıtlanmış olmaktadır (Şekil 4.7). Lambanın çalışma dönemi süresince cıva fosfor tozu yapısına da cam örneklerde olduğu gibi adsorbe olmaktadır. Atık T12 floresan lambanın serbest fosfor tozu örneklerinin XRD sonuçları da Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



(a)

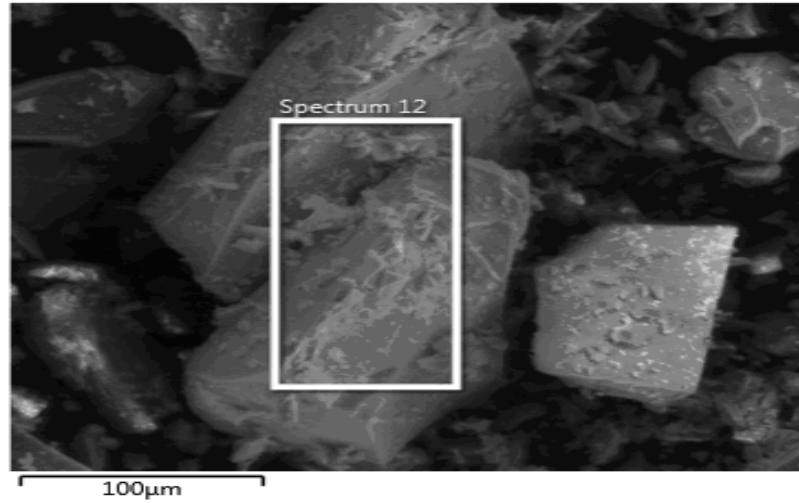


(b)

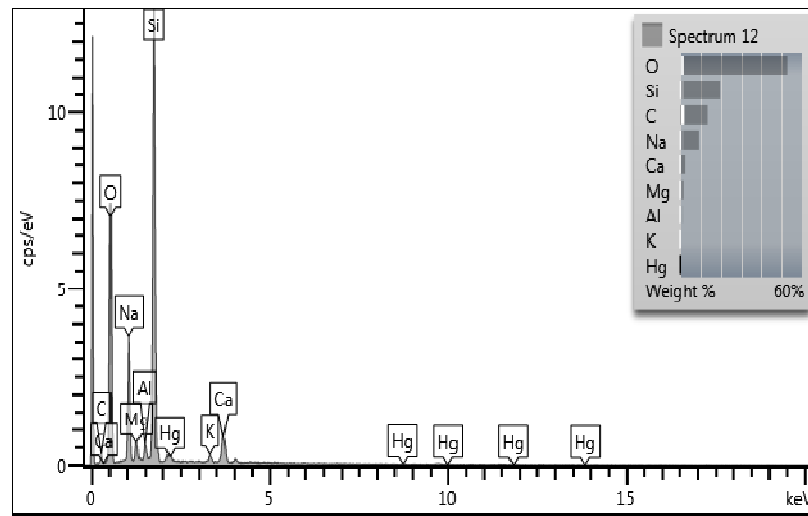
Şekil 4.8. Atık T12 fosfor tozu kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi

Atık T12 fosfor tozu yapısında cıva tespit edilememiştir ancak florapatit kristalleri dikkati çekmektedir (Şekil 4.8). Buna göre, fosfor tozu genel içeriğinin kalsiyum fosfat (apatit) olduğu söylenebilir. Apatit yaygın olarak rastlanan bir fosfat minerali olup, floresan lambalarda lüminesans (bir mineralin yaydığı ışık veya ışıltama) malzemesi olarak kullanılmaktadır. Floresan lambaların aydınlatma teknolojisinde apatit bu anlamda önemli bir rol oynamaktadır (Yalçın, 2011).

XRD analizini takiben aynı örneklerin kimyasal kompozisyonları EDX üniteli SEM cihazı ile de tespit edilmiştir. Yeni T8 ve yeni T12 floresan lambanın cam örneklerine ait sonuçlar sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

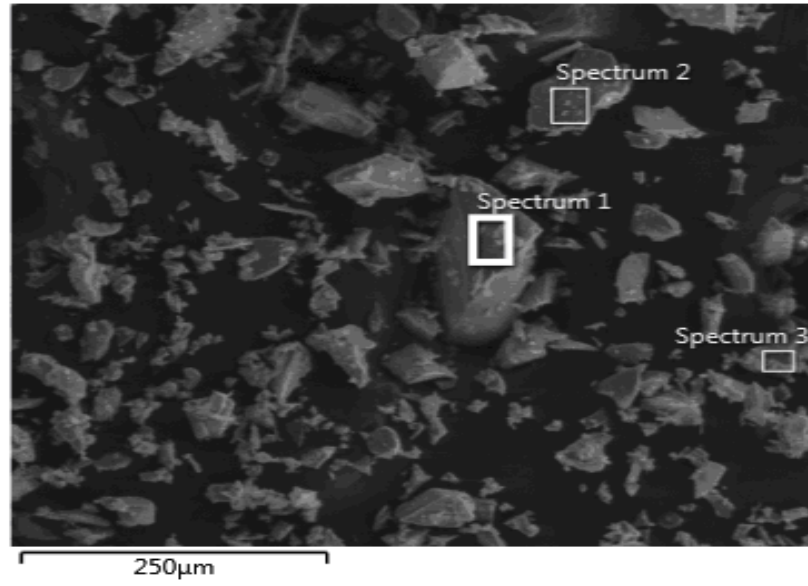


(a)

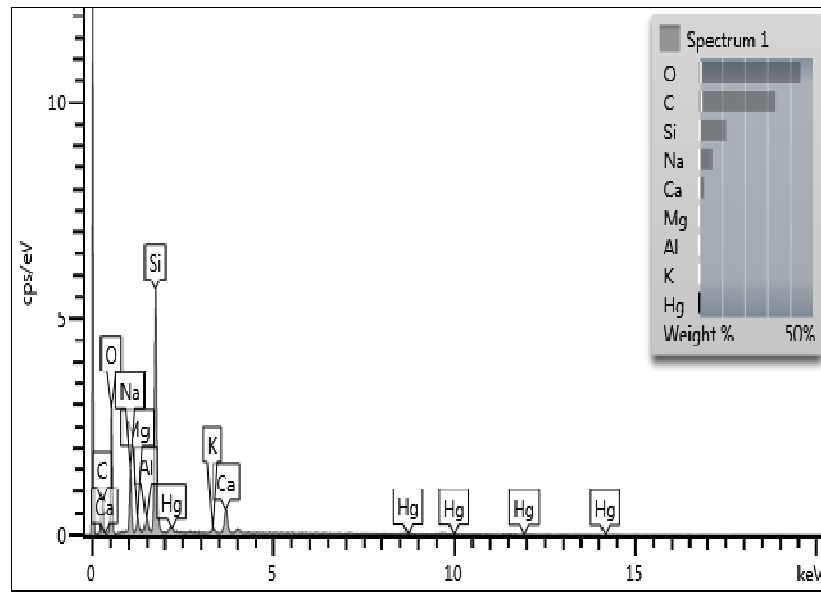


(b)

Şekil 4.9. Yeni T8 cam SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)



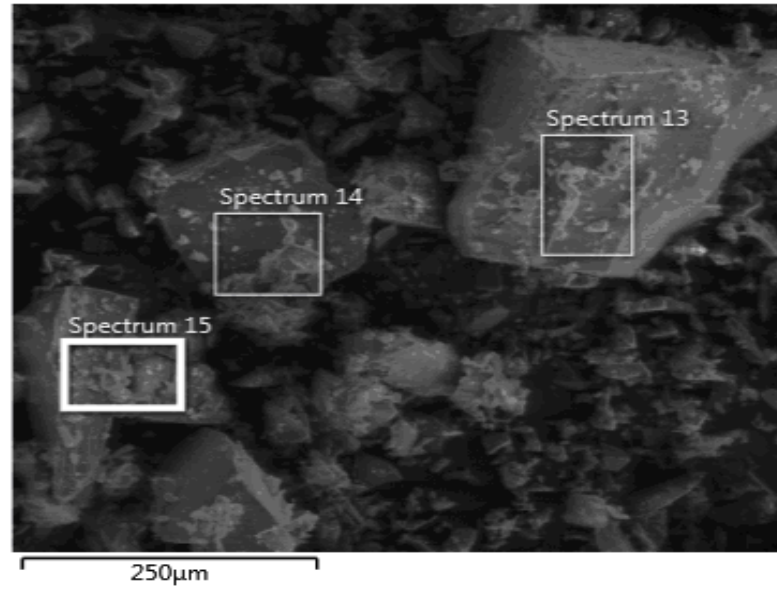
(a)



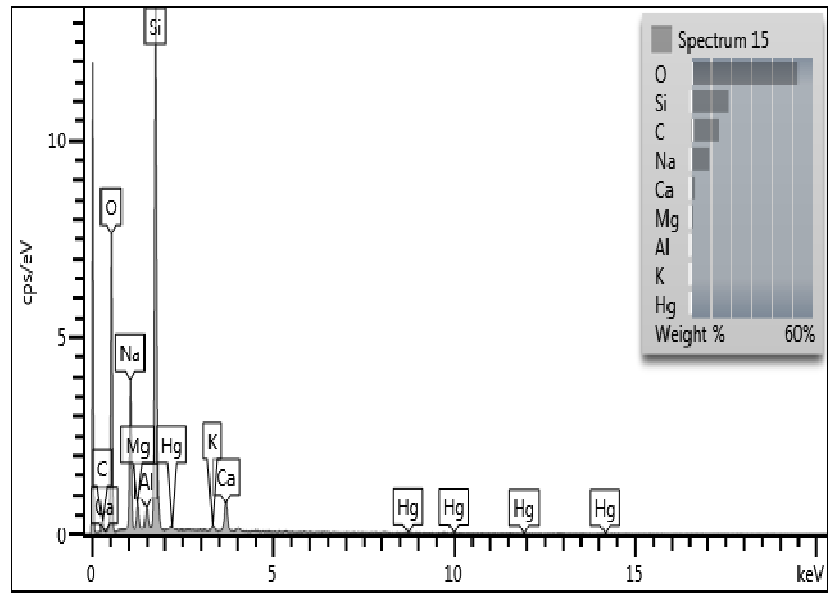
(b)

Şekil 4.10. Yeni T12 cam SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi

Yeni T8 cam örneği %53.06 O, %19.50 Si, %13.63 C, %9.27 Na, %2.10 Ca, %1.12 Mg, %0.69 Al, %0.51 K ve %0.12 Hg, yeni T12 örneği ise %44.32 O, %33.86 C, %12.02 Si, %5.64 Na, %2.28 Ca, %0.83 Mg, %0.63 Al, %0.27 K ve %0.13 Hg içeriğine sahiptir. Atık T8 ve atık T12 lambaların cam örneklerine ait SEM-EDX sonuçları da sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

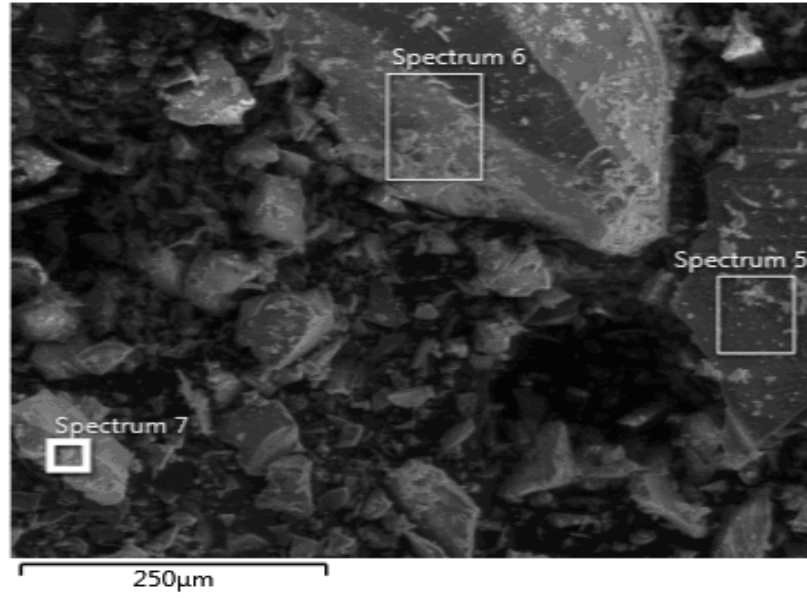


(a)

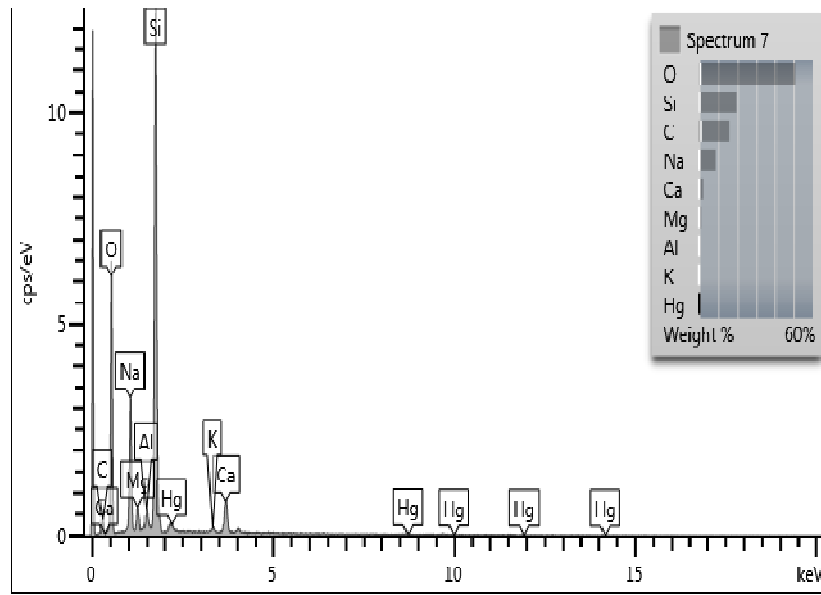


(b)

Şekil 4.11. Atık T8 cam SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)



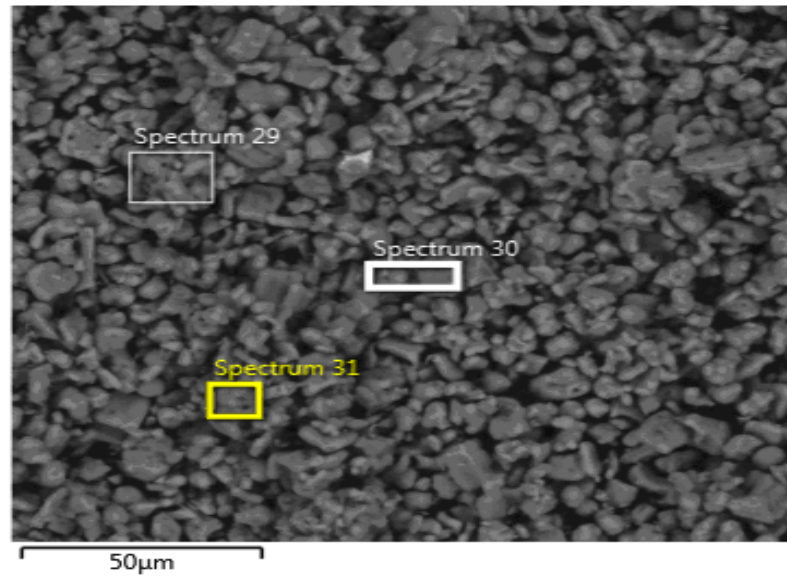
(a)



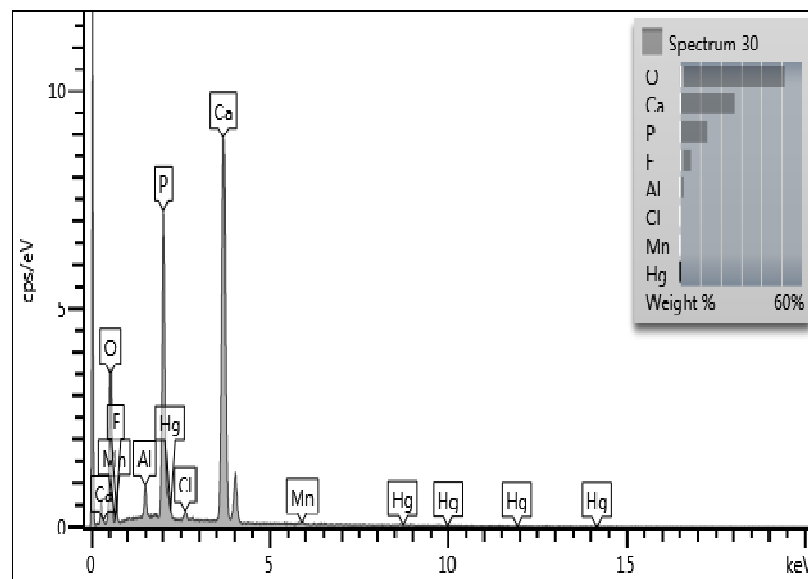
Şekil 4.12. T12 cam SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)

Atık T8 cam örneği %52.77 O, %19.02 Si, %14.01 C, %9.59 Na, %2.02 Ca, %1.23 Mg, %0.77 Al, %0.39 K, %0.21 Hg içermektedir. Benzer şekilde atık T12 cam örneği içeriği de %51.03 O, %19.49 Si, %16.27 C, %8.63 Na, %2.26 Ca, %1.23 Mg, %0.65 Al, %0.27 K, %0.17 Hg olarak tespit edilmiştir. Yeni floresan lamba cam örneklerindeki cıva miktarı %0.12 ve %0.13 olarak tespit edilirken kullanım ömrünü tamamlamış atık lambalarda cam yapısında element analizi sonucu cıva varlığı %0.17 ve %0.21 oranlarına kadar artmıştır. Raposo vd. (2003), floresan lamba

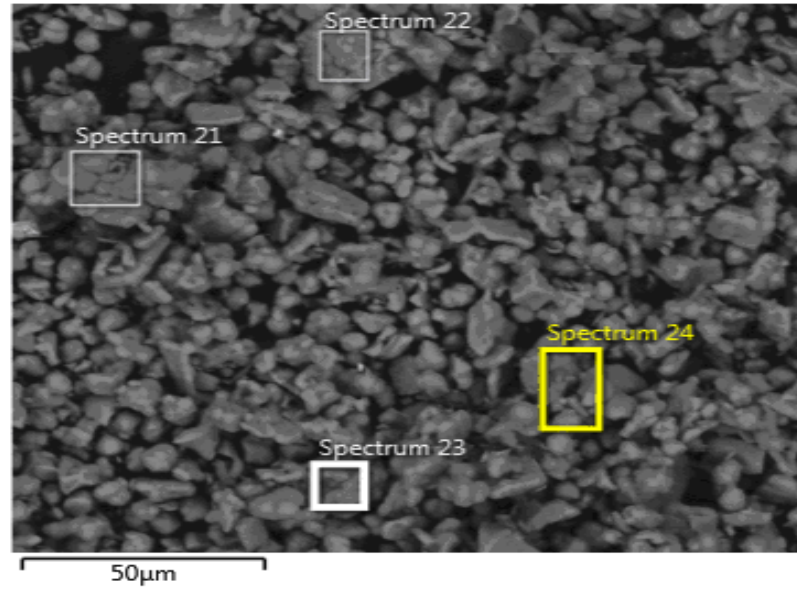
üretiminde kullanılan soda tipi cam üzerinde yaptıkları çalışmada, cam kompozisyonu; SiO_2 ($\%69.2 \pm 1.4$), B_2O_3 ($\%16.5 \pm 0.5$), CaO ($\%4.2 \pm 0.2$), Na_2O ($\%3.1 \pm 0.2$), Al_2O_3 ($\%2.7 \pm 0.1$), K_2O ($\%1.8 \pm 0.1$), MgO ($\%1.4 \pm 0.1$), ve PbO ($<\%0.1$) olarak belirlenmiştir. Cam örneklerinde yapılan SEM-EDX sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Floresan lambaların cam örneklerini takiben fosfor tozu örneklerinde de yapılan SEM-EDX analizi sonucu yeni T8 ve yeni T12 lambalar için elde edilen veriler sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



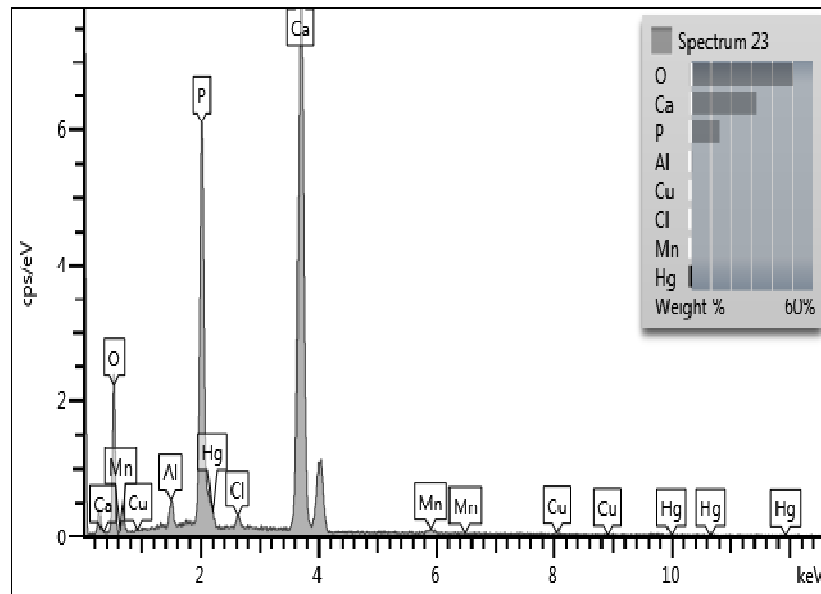
(a)



Şekil 4.13. Yeni T8 fosfor tozu SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)



(a)

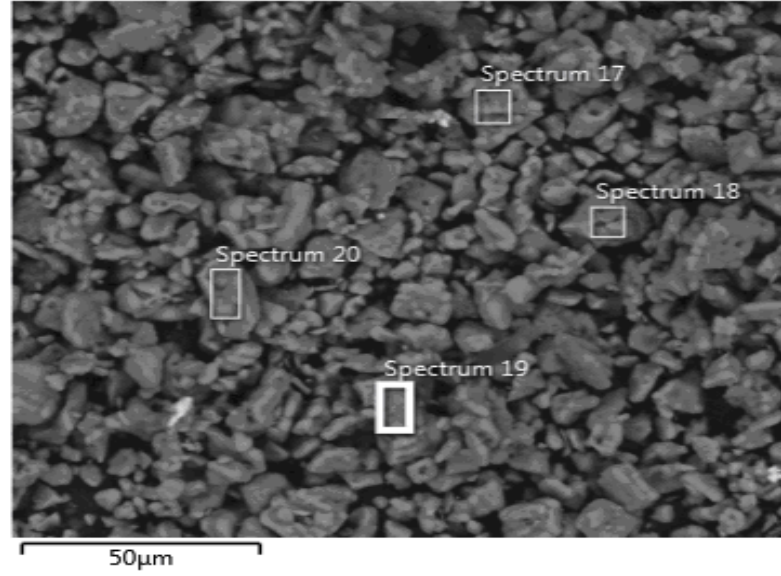


(b)

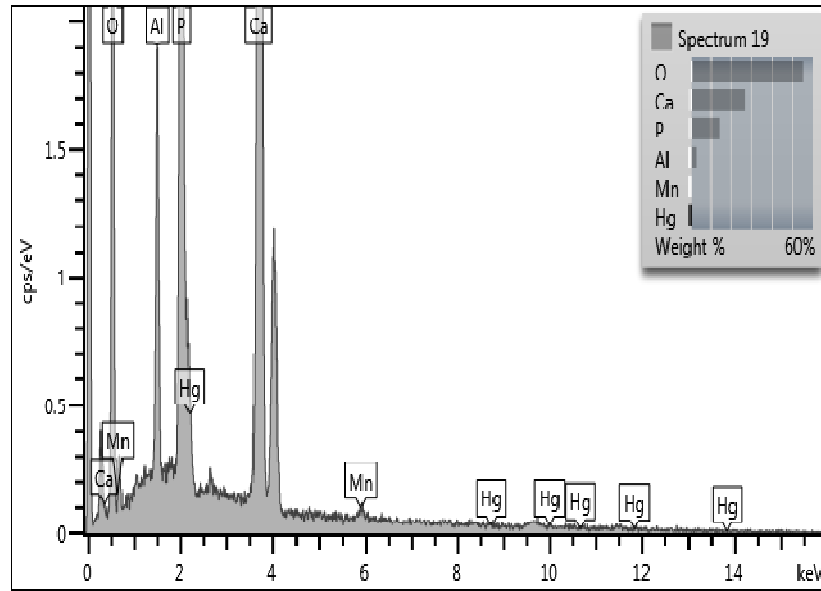
Şekil 4.14. Yeni T12 fosfor tozu SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)

Yeni T8 fosfor tozu örneğinin %51.78 O, %27.12 Ca, %13.61 P, %5.18 F, %1.43 Al, %0.47 Cl, %0.31 Mn, %0.09 Hg benzer şekilde yeni T12 fosfor tozu örneğinin de %50.56 O, %32.35 Ca, %14.49 P, %0.98 Al, %0.49 Cu, %0.48 Cl, %0.47 Mn, %0.18 Hg içerdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de Ca ve P yüzdelerinin diğer element/minerallere göre fazla olduğu göze çarpmaktadır. Fosfor tozunun XRD analizinde de genel içeriğinin kalsiyum fosfat (apatit) olduğu belirlenmiştir. Her iki

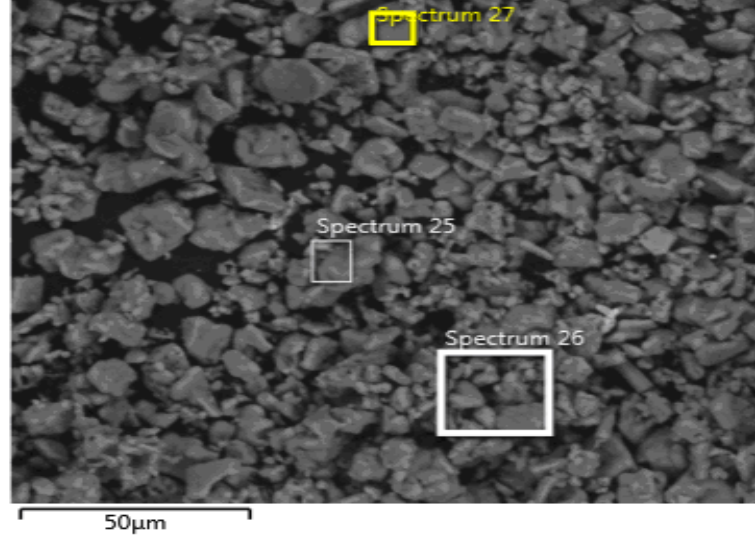
mineralojik ölçüm (SEM-EDX ve XRD) sonuçları birbirini destekler niteliktedir. Genellikle, fosfor tozunda apatit mineralleri iyi oranda bir renk yansımaları elde etmek için kullanılmaktadır. Atık T8 ve atık T12 floresan lamba fosfor tozu SEM-EDX analizi sonuçları da sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



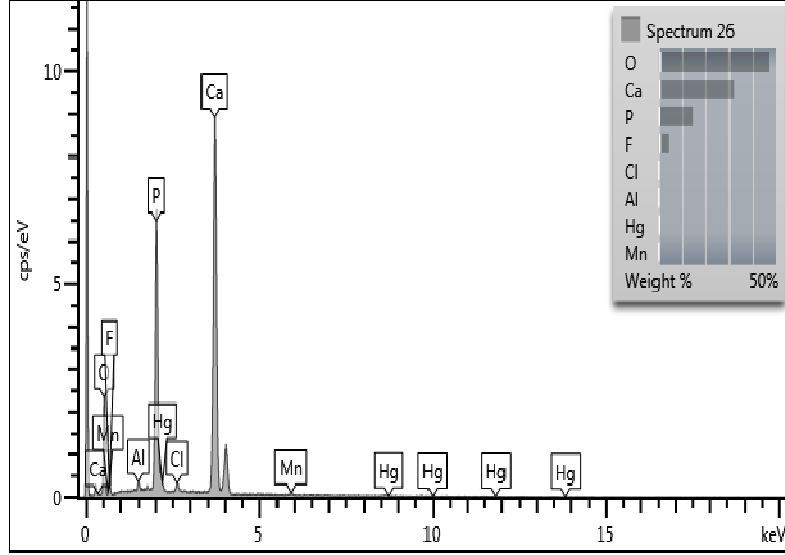
(a)



Şekil 4.15. Atık T8 fosfor tozu SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)



(a)



(b)

Şekil 4.16. Atık T12 fosfor tozu SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)

Atık T8 fosfor tozu örneğinin %55.08 O, %26.81 Ca, %14.53 P, %3.18 Al, %0.24 Mn, %0.15 Hg, atık T12 fosfor tozu örneğinin ise %47.23 O, %31.91 Ca, %14.66 P, %4.40 F, %0.55 Cl, %0.44 Al, %0.41 Hg, %0.39 Mn içerdiği tespit edilmiştir. Yeni floresan lamba fosfor tozu örneklerindeki cıva miktarı %0.09 ve %0.18 olarak tespit edilirken kullanım ömrünü tamamlamış atık lambalarda fosfor tozu yapısında element analizi sonucu cıva varlığı %0.15 ve %0.41 oranlarına belirlenmiştir. Cam örneklerine ve yeni floresan lamba fosfor tozu örneklerine kıyasla %0.41 ile en fazla cıva içeriği Atık T12 fosfor tozu numunesinde tespit edilmiştir. (Şekil 4.16).

Chang vd. (2010), floresan lambalar üzerinde yaptıkları SEM ve EDX element analizinde, fosfor tozu içerisinde baskın olan elementi Ca ve P, cam üzerinde baskın olan elementi ise Si olarak tespit etmişlerdir. Rabah (2004), atık floresan lambalardan alüminyum, nikel-kurşun alaşımlar ve tuzların geri kazanımı ile ilgili yaptığı çalışmada, 100 g fosfor tozunda %64.4 oranında kalsiyum sülfat (CaSO_4), %33.1 oranında kalsiyum fosfat (CaHPO_4), %1.5 Öropiyum oksit (Eu_2O_3) ve %1.0 oranında itriyum oksit (Y_2O_3) belirlemiştir. Fosfor tozunda floresan mineralleri ile birlikte nadir elementlerin kombinasyonu iyi oranda bir renk yansıması sağlanmasına yardımcı olmaktadır. Bussi vd. (2009), fotokatalitik teknikler kullanarak floresan lambalardan cıvanın geri kazanımı ile ilgili yaptıkları çalışmada, fosfor tozu yapısında bulunan elementleri incelemişlerdir. Büyük oranda kalsiyum Ca içerdiği tespit edilen fosfor tozunun yapısındaki diğer elementler Al, Sb, Mn ve Hg olarak sıralanmaktadır. Eser düzeyde Cd, Fe, Mg, Na, K, Ni, Ba elementleri de fosfor tozu içerisinde tespit edilmiştir. Raposo vd. (2003), 40W standart bir floresan lambanın fosfor tozu yapısında baskın kristal yapıyı benzer şekilde $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (florapatit) olarak belirlemişlerdir. Diğer küçük yapılar ise, CaCO_3 - kalsit; CaHPO_4 – monetite (monatit), $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – brushite (bruşit), TiO_2 – rutil/anataz ve $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO})_4$ - whitlockite olarak tespit edilmiştir. Aynı çalışmada fosfor tozunun kimyasal içeriği de belirlenmiştir. %37.91 Ca, %18.12 P, %2.95 F, %0.86Mn, %0.72 Cl, %0.61 Sb, %0.19 Fe, %0.18 Cd belirlenirken, fosfor tozunun kimyasal içeriğinin Astimex Scientific Limited tarafından üretilmiş apatit standardının kimyasal içeriğine (O-%30.07; F-%3.77; P-%18.42; Ca-%39.74) çok yakın olduğu tespit edilmiştir (Astimex, 2001). Fosfor tozu orijinal halde cıva/cıva bileşikleri barındırmamaktadır. Cıva metalik halde lamba içerisine üretim sırasında eklenmektedir (Raposo vd., 2003). Sonuç olarak tez çalışmasında SEM-EDX testleri sonucu elde edilen veriler de literatür ile uyumluluk göstermektedir.

Element/mineral düzeyde karakterizasyon: Floresan lambaların cam ve fosfor tozu üzerinde yapılan XRD ve SEM-EDX analizlerini desteklemek adına pülverize edilmiş toz cam ve fosfor tozu numunelerin indüktif eşlenmiş plazma optik emisyon spektrometresinde (ICP-OES) ve Dionex marka ICS-3000 model iyon kromatografisinde (IC) element düzeyde analiz sonuçları Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Cam ve fosfor tozu numuneleri ICP-OES ve IC ile element analizi sonuçları

Element (µg/g)	Numune Adı															
	Y/T12 Cam ¹	SS ²	Y/T8 Cam	SS	E/T12 Cam ³	SS	E/T8 Cam	SS	Y/T12 FT ⁴	SS	Y/T8 FT	SS	E/T12 FT ⁵	SS	E/T8 FT	SS
F	< 10	-	< 10	-	< 10	-	< 10	-	25730	604	24476	509	20596	412	24405	535
Cl	< 10	-	< 10	-	< 10	-	< 10	-	6064	110	3875	82	9509	38	5657	64
P	< 10	-	< 10	-	< 10	-	< 10	-	156539	870	162319	1005	146072	720	144100	712
Ca	572.60	5.00	305.10	2.40	684.70	3.30	344	3.80	170400	370	154300	2050	132500	1020	170700	1620
Na	2117	18.60	2198	11.90	2524	24.20	1782	22.70	819.60	15.6	940.80	7.10	655.5	4.50	1255	19.4
Mg	157.60	1.40	110.70	0.70	190.20	2.10	93.90	1.10	104.00	1.10	113.40	2.40	780.9	1.56	368.3	3.20
Ce	1.10	0.10	4.10	0.10	0.30	0.10	1.90	0.10	1.20	0.10	9.90	0.10	ND	ND	ND	ND
Zn	8.00	0.10	4.10	0.10	2.20	0.10	3.50	0.10	29.00	0.50	26.30	0.10	47.3	0.90	22.8	0.10
La	1.00	0.10	1.30	0.10	0.20	0.04	1.10	0.03	0.60	0.10	12.50	0.20	326.1	1.00	100.6	1.10
Ni	0.10	0.10	0.90	0.10	0.20	0.01	0.10	0.10	2.10	0.10	1.40	0.10	18.1	0.10	11.7	0.10
Pb	7.80	0.10	4.30	0.10	15.80	0.20	2.40	0.30	30.80	0.10	29.50	0.70	16.3	0.80	446.9	4.50
Al	95.90	0.48	89.30	0.60	102.70	1.20	72.70	0.20	4972	80.10	2279	7.70	1720	4.50	1409	10.1
Ba	16.60	0.11	17.30	0.10	6.70	0.10	36.10	0.10	63.60	0.40	116.60	1.70	1799	5.50	282.1	1.80
Cd	0.60	0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	ND	ND	1.40	0.10	1.20	0.10	247.4	1.20	0.9	0.10
Eu	4.40	0.10	0.40	0.10	0.70	0.10	ND	ND	2.40	0.10	1132	3.60	1629	13.8	1110.8	10.7
Fe	9.40	0.10	11.50	0.10	10.70	0.10	12.80	0.30	60.40	0.50	72.40	1.20	64.9	1.00	80.1	0.5
Mn	9.20	0.08	2.20	0.10	10.20	0.20	2.10	0.10	3324	26.50	2994	9.40	3021	21.8	3720	6.0
Sb	6.30	0.20	20	0.40	12.40	0.50	2.00	0.10	5058	48.00	5259	87.80	4438	17.4	5836	51
Tb	0.10	0.10	0.40	0.10	ND	ND	0.30	0.10	1.00	0.10	2.80	0.10	ND	ND	1.20	0.10
Y	2.10	0.10	3.00	0.10	6.60	0.10	1.80	0.10	31.20	0.30	9992	43.00	1620.5	2.00	1564	5.40

1 Yeni (kullanılmamış) T12 tip floresan lamba cam numunesi

2 Standart Sapma

3 Atık (kullanılmış) T12 tip floresan lamba cam numunesi

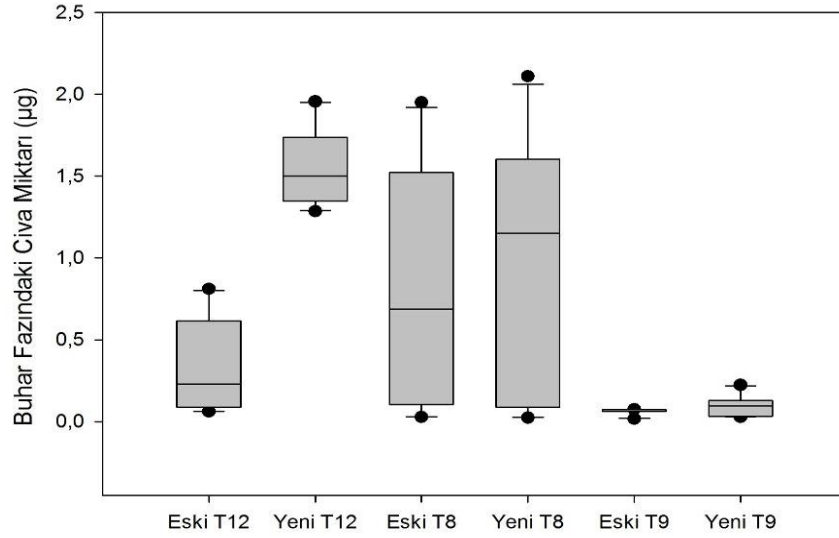
4 Yeni T12 tip floresan lamba fosfor tozu numunesi

5 Atık T12 tip floresan lamba fosfor tozu numunesi

Çizelge 4.4 incelendiğinde de, önceki sonuçları destekleyecek nitelikte fosfor tozu yapısında yüksek miktarlarda P, Ca, F, Cl tespit edilmiş, bu elementleri takiben de Y, Sb, Na, Al, Ba, Eu, Mg, Ce, La, Ni, Pb, Tb elementleri gözlenmiştir. Cam numunelerde ise Na>Ca>Mg>Al>Ba bunları takiben de Zn, Pb, Y gibi elementler sıralanmaktadır. Bu durum tehlikeli cıva metali dışında, floresan lambaların oldukça karmaşık, kompozit ve değerli (eser toprak metalleri) elementlerden meydana geldiğini göstermektedir.

Floresan lamba parçalarında cıva karakterizasyon testleri: Tez çalışmaları süresince toplanan atık lambalar markalarına göre ayrıldığında 3 farklı T12, 4 farklı T8 ve yine 4 farklı T9 lamba markası ile karşılaşmıştır. Kırılan lambaların farklı markaları 1, 2, 3, ve 4 rakamları ile kodlanmıştır. Atık T12 lambalarda (1) rakamı ile kodlanan markanın yeni T12 lamba üretimi günümüzde kaldırıldığı için yeni T12 lambaların karakterizasyonu iki markayı kapsayacak şekilde yapılmıştır. Lambalara ait bilgiler ve içerdikleri toplam cıva miktarları atık floresan lambalar için ekler bölümünde Çizelge A.1'de yeni floresan lambalar için Çizelge A.2'de, lamba parçalarının içediği cıva miktarları da her bir lamba tipi için Çizelge A.3 – Çizelge A.8'de gösterilmiştir.

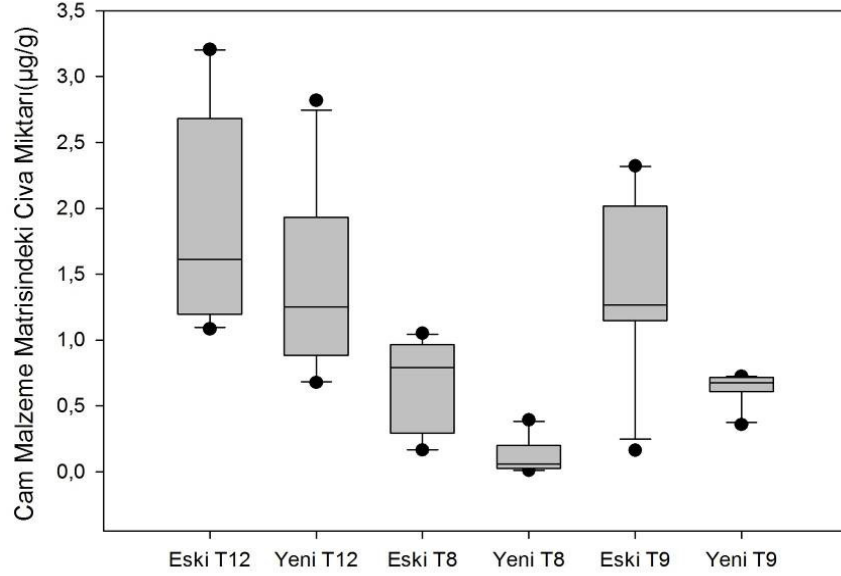
Atık ve yeni T8-T12-T9 lambalarda gerçekleştirilen cıva karakterizasyon çalışmalarına ait verileri daha iyi karşılaştırmak amacıyla SigmaPlot 12.0 (Scientific Data Analysis and Graphing Software) programı kullanılarak box and whisker grafikleri oluşturulmuştur. Grafiklerde minimum %10, %25, ortalama (%50), %75 ve maksimum %90 değer olmak üzere beş istatistiki veri yer almaktadır. Kutunun (box) içerisindeki çizgi ortalama (%50'lik veriyi) değeri göstermektedir. Grafikte kutunun en alt ve en üstü, sırasıyla veri dağılımının %25 ve %75'lik kısmını ifade etmektedir. Kutu altındaki ve üzerindeki çizgiler ise sırasıyla minimum Değeri (%10'luk veriyi) ve maksimum değeri (%90'lık veriyi) tanımlamaktadır. Grafikte, %10 ve %90'lık verilerin üstünde veya yakınındaki noktalar ise, bu aralık dışında bulunan verileri temsil etmektedir. Kutu içerisindeki ortalama çizginin yeri ve kutunun uzunluğu verilerin ne kadar simetrik olduğunu göstermektedir. Buhar fazdaki elementel cıva miktarı Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Buhar fazı cıva miktarları

Yeni T12 lambaların buhar fazdaki cıva miktarı yaklaşık 1,5 µg ile, yeni T8 (ortalama 1 µg) ve yeni T9 (ortalama 0,097 µg) lambalardan daha yüksek tespit edilmiştir. Bu değerler literatürde tespit edilen 40 µg (NEMA, 2000) ve 20 mg (Aucott vd., 2003) değerlerinden çok düşüktür. Jang vd. (2005), atık T12 lambalarda buhar fazda cıva miktarını ortalama 4 µg, atık T8 lambalarda ise 2,9 µg tespit etmişlerdir. Sonuçların farklı çalışmalarda değişiklik göstermiş olması, elementel cıvanın açığa çıkarılması için farklı deneysel setlerin ve ölçüm metotlarının kullanılmasından kaynaklanabilir. Ayrıca floresan lambanın içerisindeki buhar fazda bulunan cıvanın, floresanın çalışma süresince cam ortamlar veya kapaklar gibi diğer bileşenlere bağlanması, bu değerlerin düşük çıkmasına bir neden teşkil edebilir. Jang vd. (2005), buhar fazda bulunan elementel cıvanın fosfor tozları ile yaptığı oksidatif reaksiyonlar ve penetrasyon mekanizmaları sonucu kapaklar veya cam yüzeyler gibi diğer parçalara absorbe olduğunu tespit etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar bu literatür bilgisini destekler niteliktedir. Atık T9 lambaların simit şeklinde olması nedeniyle buhar fazında bulunan cıvanın çözeltiye alınması işlemi, diğer lambalara nazaran çok daha zor olmuştur. Bu nedenle grafikte atık ve yeni T9 lambaların buhar faz cıva miktarları sıfıra yakın elde edilmiştir. Grafikte atık T8 ve yeni T8 lambalardaki %10 ve %90'lık kısımlar arasındaki değişim aralığı (IQRs; Interquartile Ranges) diğer lambalara göre daha fazladır. Bu durum, test sonucu elde edilen değerlerin birbirinden oldukça farklı olduğunu göstermektedir. Diğer tip lambalarda ise bu fark daha azdır.

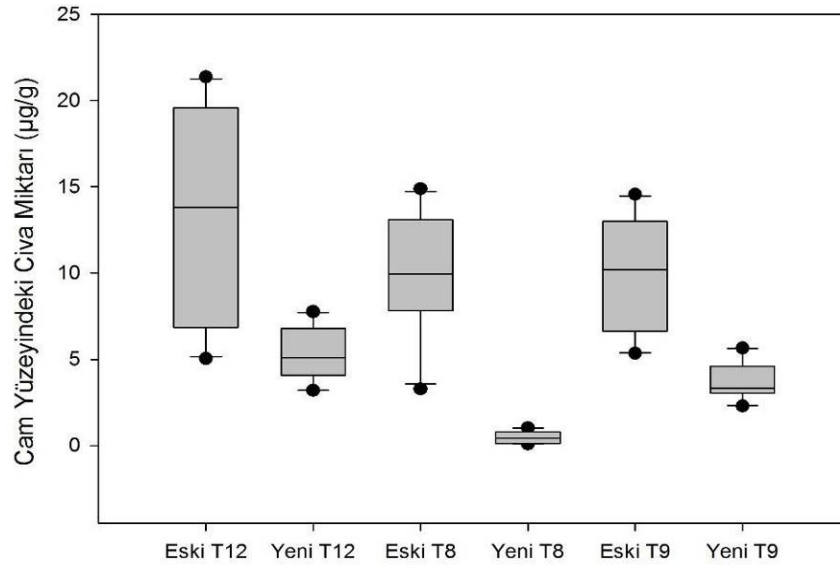
Floresan lambaların cam malzeme matrisindeki cıva miktarlarını belirlemek için cam yüzeyindeki fosfor tozları iyi bir şekilde süpürülmüş ve cam malzemeler yıkanarak fosfor tozlarından temizlenmiştir. Böylece sadece cam matrisinin içerisine absorbe olan cıva miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.18’de her bir lamba için cam malzeme matrisindeki cıva miktarı gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Cam malzeme matrisi cıva miktarları

Grafikte cıva miktarları lamba tipine göre Atık T12 > Atık T9 > Atık T8 > Yeni T12 > Yeni T9 > Yeni T8 şeklinde sıralanmaktadır. Atık tip lambaların cam matrisinde aynı tip yeni lambalara göre daha fazla cıva içerdiği tespit edilmiştir. Atık T12 cam matrisinde ortalama cıva miktarı yaklaşık 1,6 µg/g iken atık T9 lambalarda bu değer ortalama 1,2 µg/g ve atık T8 lambalarda ortalama 0,8 µg/g belirlenmiştir.

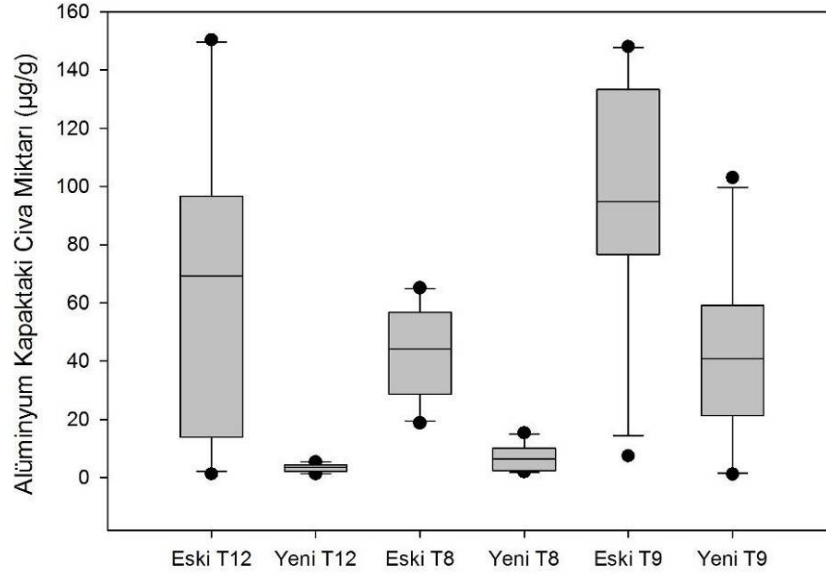
Fosfor tozu süpürüldükten sonra cam yüzeyinde kalan cıva miktarının belirlenebilmesi amacıyla 1-2 cm boyutuna getirilen cam malzemelerde ekstraksiyon testleri gerçekleştirilmiş ve cıva konsantrasyonları her bir lamba için Şekil 4.19’da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Cam yüzeyi cıva miktarları

Cıva miktarları lamba tipine göre Atık T12 > Atık T9 > Atık T8 > Yeni T12 > Yeni T9 > Yeni T8 şeklinde sıralanmaktadır. Atık T12 cam yüzeyinde ortalama cıva miktarı yaklaşık 14 µg/g iken atık T9 lambalarda bu değer ortalama 10 µg/g ve atık T8 lambalarda 9,9 µg/g tespit edilmiştir. Cam yüzeyinde belirlenen bu miktarlar buhar fazı elementel cıva ve cam malzeme matrisi cıva değerlerinden daha yüksektir. Cam malzeme matrisinde de olduğu gibi atık tip lambaların aynı tip yeni lambalarına göre içerdikleri cıva miktarı cam yüzeyinde de daha yüksektir. Bu sonuç, Jang vd. (2005)'nin cıvanın floresan lambanın diğer parçalarına zamanla absorbe olduğu tespitini destekler niteliktedir. Dang vd. (2002)'ne göre, cıva camın yapısında bulunan Na ile etkileşime girerek lamba duvarı yüzeyinde depolanmaktadır. İyonik cıva genellikle cam üst katmanı ile etkileşime girmektedir. Lamba dizaynında ayrı bir kaplama yapılarak lamba cam yüzeyinde cıva birikimi azaltılmaya çalışılsa da, bu tabaka üzerinde de cıvanın adsorbe olduğu tespit edilmiştir. Jang vd. (2005), kullanılmış T8 lambalarda cam yüzeyinde cıva konsantrasyonunu ortalama 30 µg/g, kullanılmış T12 lambalarda ise 45 µg/g bulmuşlardır. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, bu verilerden daha düşüktür. Tez çalışmasında kullanılan atık floresan lambalar Jang vd. (2005) çalışmasında kullanılan lambalara göre daha yakın zamanda üretilmiştir. Bu nedenle cıva miktarlarındaki düşüdüğü nedeni güncellenen mevzuatlar ile her geçen gün lambalarda kullanılan cıva miktarının azaltılmasının bir sonucu olabilir.

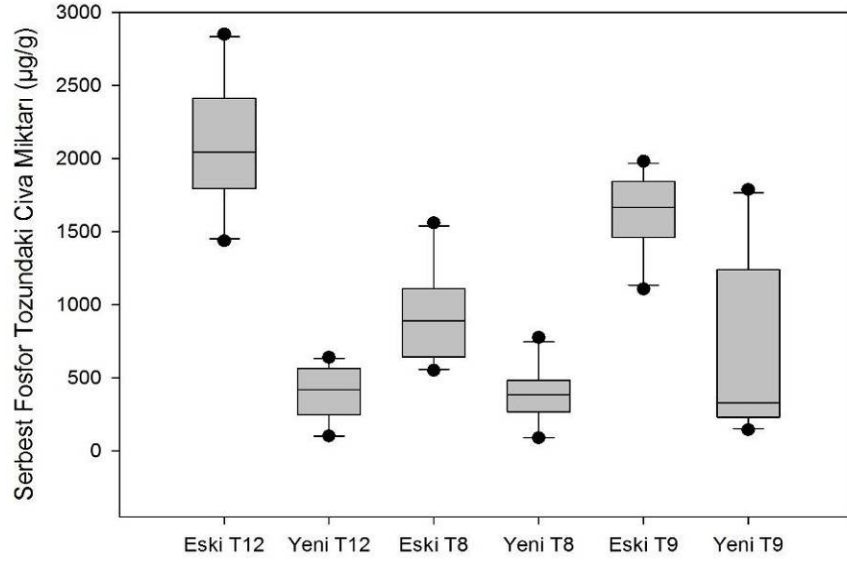
Floresan lambalarda cıvanın absorbe olabileceği bir diğer parça olan kapaklar, floresan lamba tiplerine göre farklı büyüklüklerde veya T9 dairesel tip floresan lambalarda olduğu gibi farklı malzemelerden (cam ve plastik) oluşabilmektedir. T9 tip lambanın kapak yapısı plastikten oluşması nedeniyle plastikler deney prosedürü dışında bırakılıp sadece kapağın cam malzeme kısmı testlere dahil edilmiştir. Test sonuçları Şekil 4.20’de gösterilmektedir.



Şekil 4.20. Alüminyum kapak cıva miktarları

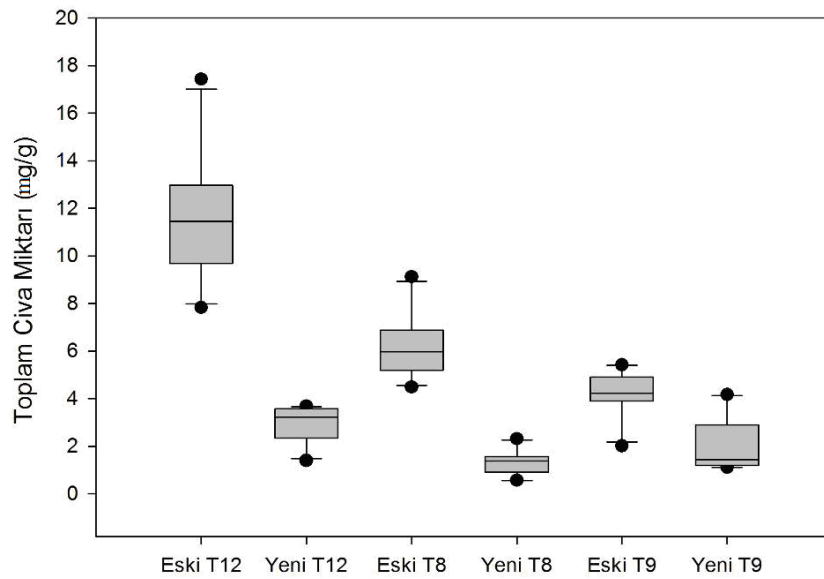
Cıva miktarları lamba tipine göre alüminyum kapaklarda Atık T9 > Atık T12 > Atık T8 > Yeni T9 > Yeni T8 > Yeni T12 şeklinde sıralanmaktadır. Atık T9 lambalardaki buhar fazda cıva neredeyse sıfıra yakın tespit edilirken kapak yapısında bulunan cıvanın yüksek miktarlara (Atık T9 yaklaşık 95 µg/g, yeni T9 yaklaşık 41 µg/g) çıktığı görülmektedir. Alüminyum kapaklara sahip olan T12 ve T8 tip lambalarda ise ortalama cıva miktarları sırasıyla 70 µg/g ve 44 µg/g tespit edilmiştir. Kapaklarda en fazla cıva miktarı atık T12 ve atık T9 lambalarda tespit edilmesine rağmen veri dağılımları yüksek değerlere kadar sapma göstermiştir. En düşük miktarda cıva ise yeni T12 lambaların kapaklarında (ortalama 3,5 µg/g) tespit edilmiştir.

Floresan lambalarda en yüksek cıva miktarı serbest fosfor tozlarında tespit edilmiştir. Kırılması halinde ortama yayılabilecek fosfor tozları cıva yayılımı konusunda en tehlikeli malzemedir. Şekil 4.21’de lambaların tiplerine göre fosfor tozu cıva konsantrasyonları gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Serbest fosfor tozu cıva miktarları

Serbest fosfor tozunda tespit edilen cıva miktarları lamba tipine göre Atık T12 (2045 $\mu\text{g/g}$) > Atık T9 (1666 $\mu\text{g/g}$) > Atık T8 (889 $\mu\text{g/g}$) > Yeni T12 (417 $\mu\text{g/g}$) > Yeni T8 (382 $\mu\text{g/g}$) > Yeni T9 (328 $\mu\text{g/g}$) şeklinde sıralanmaktadır. Atık lambaların fosfor tozu örneklerinde yeni lamblara göre cıva miktarının arttığı belirlenmiştir. Lamba içerisinde cıvanın en fazla adsorbe olduğu malzeme fosfor tozlarıdır. Her bir lambadaki toplam cıva konsantrasyonları da (mg cıva / lamba) Şekil 4.22’de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Floresan lamba tiplerine göre toplam cıva miktarları

Toplam cıva miktarları lamba tipine göre Atık T12 > Atık T8 > Atık T9 > Yeni T12 > Yeni T9 > Yeni T8 şeklinde sıralanmaktadır. Genel olarak toplam cıva konsantrasyonları aynı modelin farklı lambaları arasında bile değişiklik göstermektedir (Çizelge A.1 ve Çizelge A.2). Atık T12 lambalarda cıva miktarı ortalama 11,5 mg/lamba iken atık T8 lambalarda 6 mg/lamba, atık T9 lambalarda 4 mg/lamba tespit edilmiştir. Buna ek olarak 10. ve 90. yüzdelikler arasındaki IQR değeri Atık T12 lambalarda (9 mg/lamba), Atık T8 (4 mg/lamba) ve Atık T9 (2 mg/lamba) lambalara göre daha yüksektir. Atık T12 lambalarda her bir lamba içerisindeki cıva miktarının değişken aralığı daha fazladır.

Jang vd. (2005), iki farklı tip (T8 ve T12) yeni ve atık floresan lamba parçaları üzerinde cıva miktarını belirlemişlerdir. Buna göre, cam ve cam matrisinde kalan cıva miktarı, tüm lambadaki cıvanın %94-%97'sini oluşturmaktadır. Serbest fosfor tozundaki cıva oranı %2.72-5.34 arasında iken, lamba uçlarındaki alüminyum kapaklarda cıva oranı %0.09-%2.07 aralığında ölçülmüştür. Floresan lambalardaki en düşük cıva oranı ise %0.04-0.17 aralığı ile buhar fazında tespit edilmiştir. Battye vd. (1994) ise atık floresan lambalardaki serbest fosfor tozunda ortalama 4.7 mg/g cıva bulunduğunu belirtmiştir.

Sonuç olarak, her lamba markası, üretim yılı, üretim fabrikasına göre farklı cıva miktarları içermektedir. Yapılan araştırmalar, floresan lambaların kullanımları sırasında lamba içerisindeki cıvanın zamanla lamba parçalarının yapısına geçtiğini göstermektedir. Ancak lamba parçalarında cıvanın tespiti ile ilgili elde edilen sonuçlar farklılık göstermektedir. Floresan lambaların diğer parçalarında elde edilen cıva miktarları ele alındığında, fosfor tozu içerisinde tespit edilen cıva miktarlarının diğer lamba parçalarına göre daha yüksek olduğu gözükmemektedir. Cıva miktarı sırasıyla alüminyum kapaklar, cam yüzeyi, cam malzeme matrisi ve buhar fazında giderek azalmaktadır. Cıva; soda, kireç, cam ve alüminyum kapaklar gibi yapılar içerisine nüfuz ederek, metal oksit formuna yükseltgenmektedir ve tekrar indirgenmesi mümkün olmamaktadır (Thaler vd., 1995; Oomen,1998; Roozkrans ve Verhaar, 1998; Hildenbrand vd., 2000; Dang vd., 2002).

4.3. Atık Floresan Lambalarda Depolama Kriterlerinin Kontrolü

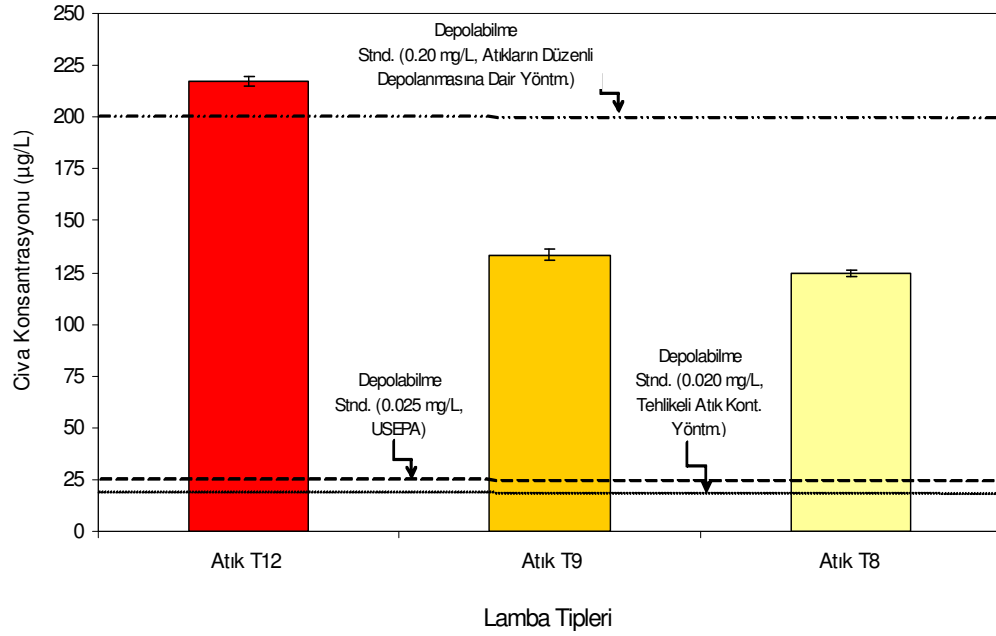
Toksisite karakteristiği için her bir atık lamba tipinin ait olduğu farklı markalardan 3'er adet lamba kırılarak her farklı marka ve tip için homojen lamba karışımı elde edilmiştir. Toplam 33 lamba TCLP testinde kullanılmış ve öncelikle her bir tip lambanın farklı markaları için ortalama konsantrasyonlar tespit edilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. TCLP testi cıva konsantrasyonları

Lamba Kodu	Analiz Sonucu (µg/L)	Lamba Tiplerine Göre Ort. Cıva Miktarı (µg/L)
Atık T12 - 1	172.14 ±1.81	217.09 ± 2.25
Atık T12 - 2	192.36±2.32	
Atık T12 - 3	286.77±2.62	
Atık T8 - 1	7.5±0.283	124.67 ± 1.86
Atık T8 - 2	29.08±0.65	
Atık T8 - 3	170±2.50	
Atık T8 - 4	292.1±4.02	
Atık T9 - 1	75.87±2.68	133.47 ± 2.69
Atık T9 - 2	239.56±4.56	
Atık T9 - 3	58.44±1.36	
Atık T9 - 4	160±2.16	

T12 lamba tipi TCLP konsantrasyonları, toplam cıva içeriği gibi diğer lamba tiplerine göre yüksek tespit edilmiştir. Bu verilere ait ortalama değerlerin USEPA (25 µg/L arazide depolama sınırı-LDR: Land Disposal Restriction), Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (< 20 µg/L) ve Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelikte (200 µg/L) belirtilen limit ile karşılaştırılması Şekil 4.23'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında T12 (217.09±2.25 µg/L), T9 (133.47±2.69 µg/L) ve T8 (124.67±1.86 µg/L) tip lambaların TCLP cıva konsantrasyonları USEPA ve Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği limit değerlerinin üzerindedir. Bununla birlikte 26.03.2010 tarih ve 27533 sayılı Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik Ek 2 atık kabul kriterlerinin 2. maddesi atıkların düzenli depolanabilmesi için kabul kriterleri kapsamında yer alan 2-C tehlikeli atıkların düzenli depolanabilme kriterlerine göre sadece atık T12 lambalar depolama sınırını aşmaktadır. Aynı yönetmelikte tehlikeli atık içerisindeki cıva değerinin 3 kat

artırımına kadar I. sınıf depolama tesisinde depolanmasına izin verilmektedir. Bu nedenle bertaraf konusunda faaliyet gösteren tesisler floresan lamba atıkları depolayabilmektedirler.



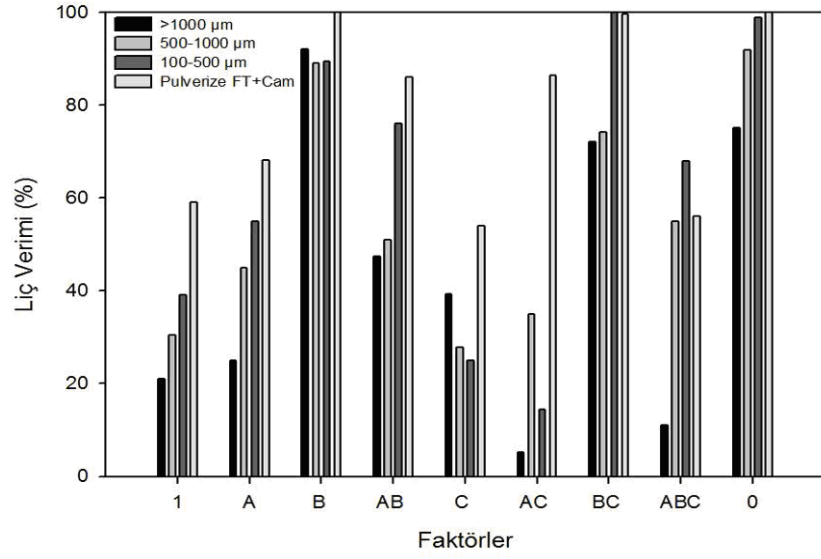
Şekil 4.23. TCLP testi değerlendirme sonuçları

Jang vd. (2005), farklı floresan lambalardaki depolanabilme şartlarını araştırmak için TCLP konsantrasyonlarını da değerlendirmişlerdir. Farklı atık T12 lambaların TCLP konsantrasyonları 50-360 µg/L aralığında (ortalama 150 µg/L) tespit edilmiştir. Atık T8 lambalarda ise konsantrasyon 40-150 µg/L aralığındadır (ortalama 50 µg/L). Değerler USEPA LDR limitleri ile karşılaştırıldığında, geri dönüştürücülerden alınan lambalardaki cıva konsantrasyonlarının yüksek olması nedeniyle lamba camlarının tanımlanmamış atık olarak yönetilmesi gerektiği belirtilmiştir. Li ve Jin (2011), atık kompakt floresan lambalarda TCLP testlerini gerçekleştirmişler ve ortalama TCLP konsantrasyonunu 179 ± 30 µg/L tespit etmişlerdir. Sonuç olarak tez kapsamında tespit edilen TCLP konsantrasyonları literatürde yapılan çalışmaların sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

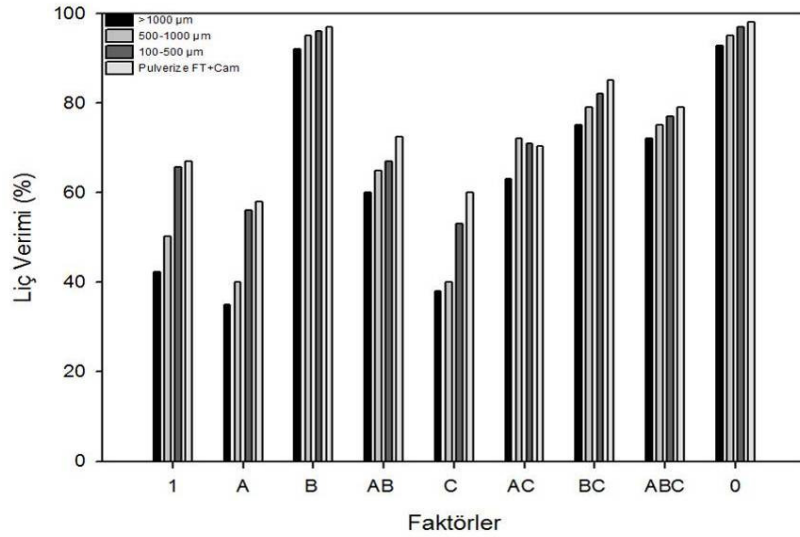
4.4. Oksidatif Liç Prosesi ile Cıvanın Çözeltiliye Alınması

4.4.1. KI/I₂ liç prosesi

Atık T12 ve atık T8 tip lamba grubunun farklı tane boyutuna sahip cam, fosfor tozu (FT) ve FT+cam karışım numunelerinde KI/I₂ reaktif çözeltisi ile yapılan liç testleri sonuçları Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de verilmiştir.

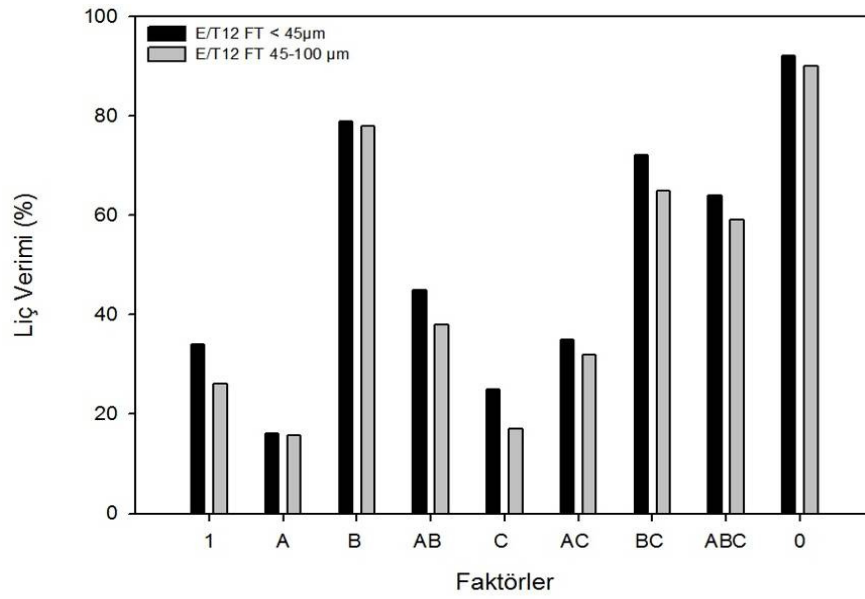


Şekil 4.24. Atık T12 lamba cam ve pülverize FT+cam KI/I₂ liç verimi

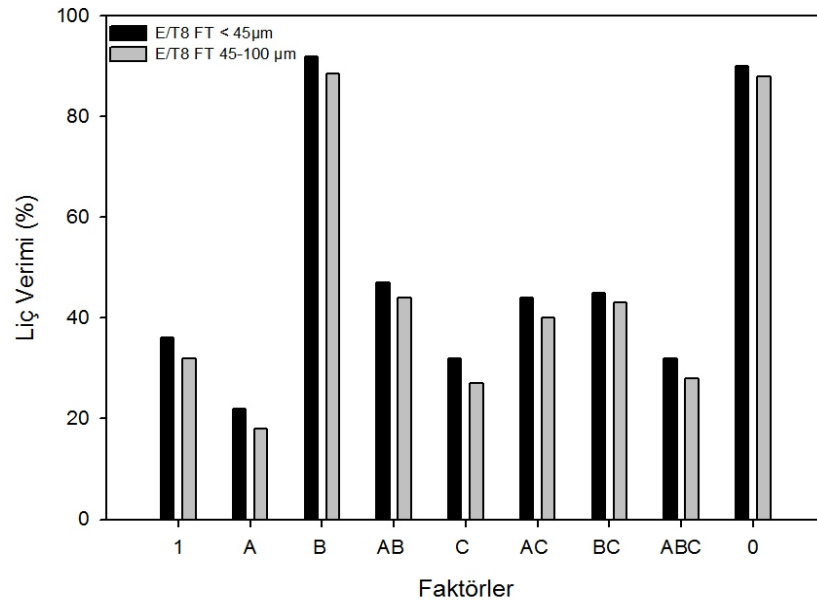


Şekil 4.25. Atık T8 lamba cam ve pülverize FT+cam KI/I₂ liç verimi

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de görüldüğü gibi KI/I₂ çözeltisi ile atık T12 ve atık T8 floresan lambaların cam ve pülverize FT+cam numunelerinde yapılan liç deneylerinde her iki lamba tipi için de "B", "BC" ve "0" (merkez nokta) faktörlerinde yüksek cıva ekstraksiyon (liç) verimleri elde edilmiştir. Her bir faktör için elde edilen liç verimleri incelendiğinde lamba örneklerinin partikül çapı küçüldükçe liç veriminde artış tespit edilmiştir. Aynı lambaların fosfor tozu örneklerinde KI/I₂ çözeltisi ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Atık T12 FT KI/I₂ liç verimi

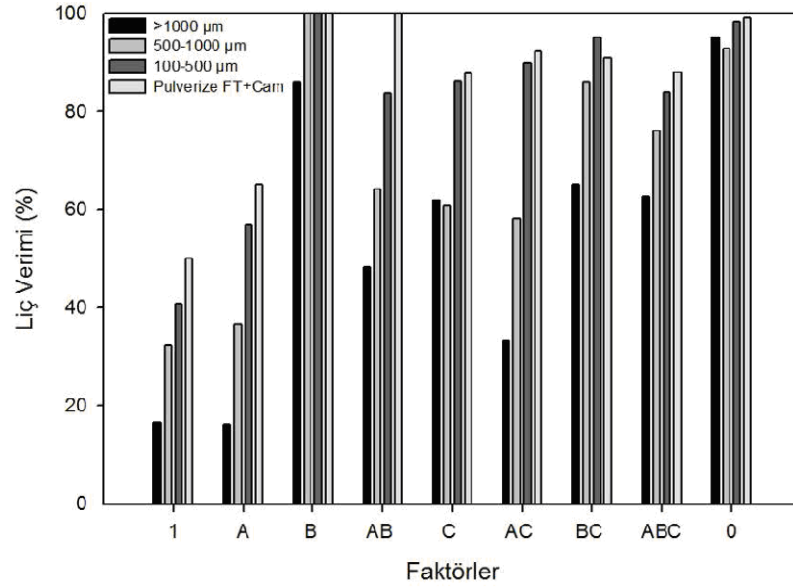


Şekil 4.27. Atık T8 FT KI/I₂ liç verimi

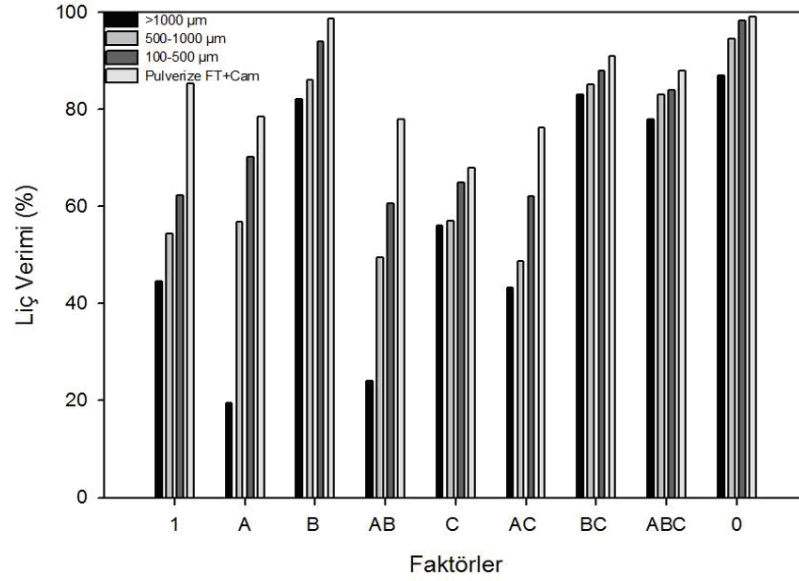
Atık T12 ve atık T8 lamba fosfor tozu örneklerinde de partikül çapının küçüldükçe liç veriminin arttığı belirlenmiştir. 45 µm elek altı fosfor tozu cıva liç verimlerinin tüm faktörlerde biraz daha yüksek olduğu dikkati çekmektedir. Her iki lamba tipinde liç verimlerinin "A" ve "C" faktörlerinde düşüş göstermesi katı/sıvı oranı ve sıcaklık artışının verimi olumsuz etkilediğini göstermektedir (Şekil 4.26 ve Şekil 4.27).

4.4.2. NaOCl/NaCl liç prosesi

Atık T12 ve atık T8 tip lamba grubunun farklı tane boyutuna sahip cam, FT ve FT + cam karışım numunelerinde NaOCl/NaCl reaktif çözeltisi ile yapılan kimyasal liç testleri sonucu cıva liç verimleri Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da gösterilmiştir.

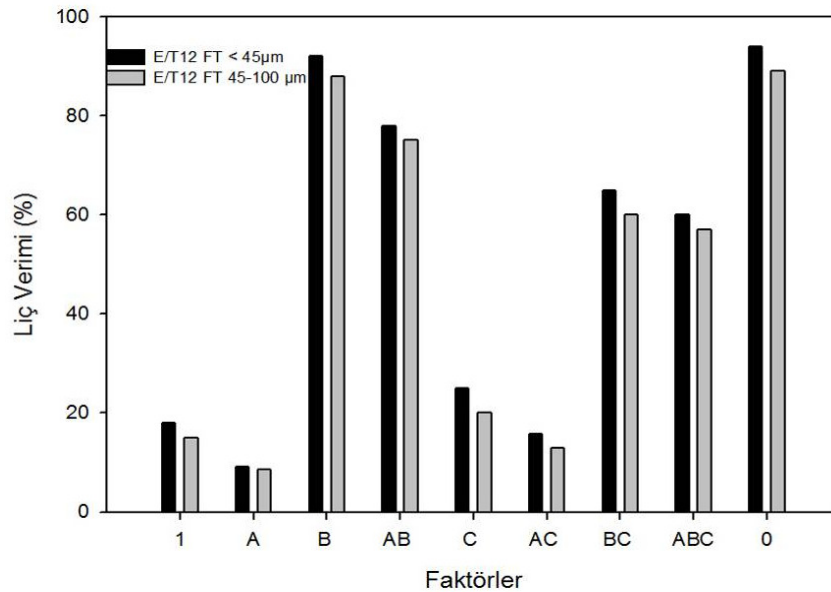


Şekil 4.28. Atık T12 lamba cam ve pülverize FT+cam NaOCl/NaCl liç verimi

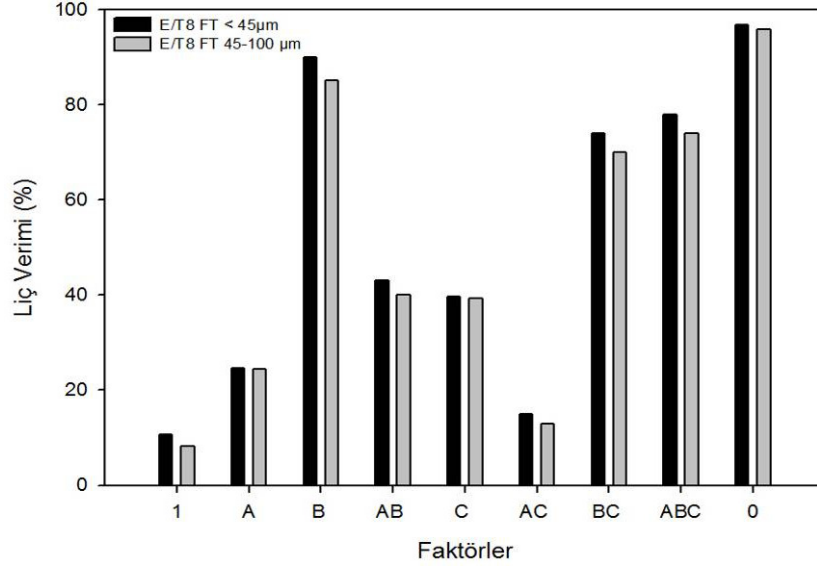


Şekil 4.29. Atık T8 lamba cam ve FT+cam pülverize NaOCl/NaCl liç verimi

Atık T12 ve T8 floresan lamba cam ve FT+cam numuneleri liç deneylerinde "B" ve "BC" ile "0" (merkez nokta) faktörlerinde yüksek verimler elde edilmiştir. Her iki lamba için de reaktif konsantrasyonunun artması liç verimini arttırmaktadır ("B" faktörü). Reaktif konsantrasyonu artmaksızın katı madde oranının ve sıcaklığın artması liç verimini artışı için yeterli değildir ("C" ve "AC" faktörleri) (Şekil 4.28 ve Şekil 4.29). Fosfor tozunun farklı boyutları için NaOCl/NaCl çözeltisi ile elde edilen liç verimleri Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.30. Atık T12 FT NaOCl/NaCl liç verimi



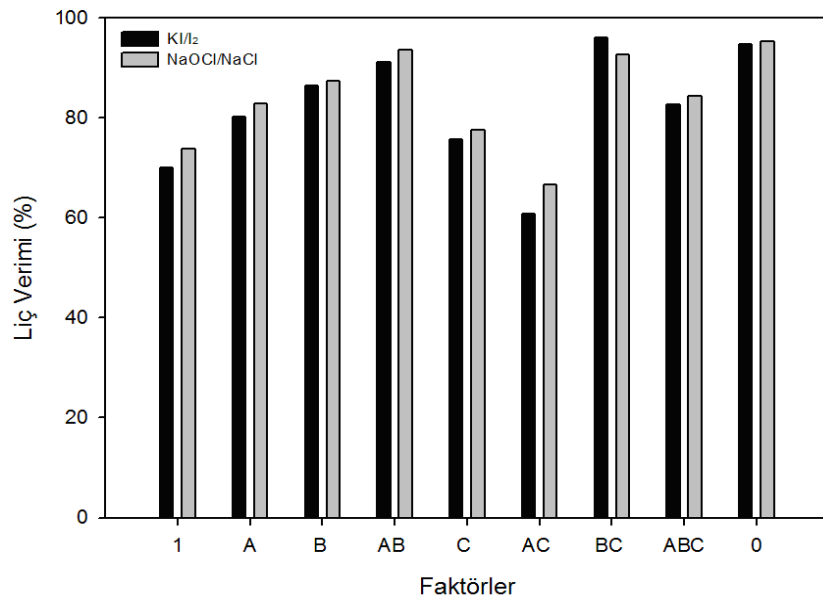
Şekil 4.31. Atık T18 FT NaOCl/NaCl liç verimi

Atık T12 ve atık T8 lamba fosfor tozu örneklerinde NaOCl/NaCl çözeltisi ile yapılan liç testlerinde de partikül çapının küçülmesi liç verimini arttırmıştır. 45 µm elek altı fosfor tozu liç verimlerinin tüm faktörlerde biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Merkez nokta deneyleri her iki lamba örnekleri için de en uygun liç şartlarını sağlamaktadır. Liç verimleri "0" merkez nokta testlerinde en yüksek değerlere (>%95) ulaşmıştır. Her iki lamba liç verimlerinin "A" ve "AC" faktörlerinde düşüş göstermesi katı/sıvı oranının tek başına arttırılması veya sıcaklık ile birlikte arttırılmasının verimi olumsuz etkilediğini göstermektedir (Şekil 4.30 ve Şekil 4.31).

Pedroso vd. (1994)'nin 1050 rpm karıştırma hızında, 35 °C'de, 1/3 katı/sıvı madde oranı ve pH 7.5 şartlarında %97 liç verimi elde etmeleri, yaptığımız çalışmanın sonunda elde edilen sonuçlarla karıştırma hızı hariç (120 rpm çalkalama hızı, 50 °C, 1/2 katı/sıvı oranı, pH 7.5 ve %95 liç verimi) benzerlik göstermektedir. Klor alkali tesisi atığının liç prosesinde 35 °C ve 1050 rpm de maksimum verime ulaşılırken fosfor tozu ve cam karışım numunesinde 50 °C'de 120 rpm (daha az enerji tüketimi) ile benzer giderim verimleri elde edilmiştir. Bu bilgiler dahilinde, düşük sıcaklıkta liç prosesinin verimini arttırmak amacıyla karıştırma hızının da yüksek tutulması gerektiği sonucu ortaya çıkmaktadır. İki çalışmada da pH 7.5 noktasında çalışmalar yürütülmüştür. Daha önceden (kimyasal liç ön deneme çalışmalarında) belirtildiği üzere termodinamik olarak nötral pH'da ortama eklenen klorür cıvanın çözünmesini

sağlamaktadır. Bussi vd. (2009) ise pH 5.5' da floresan lamba fosfor tozundan cıva geri kazanımı çalışmalarında NaOCl konsantrasyon artışının, liç verimini olumlu etkilediğini tespit etmişlerdir. "B" faktörlerinde elde edilen yüksek liç verimleri de literatür çalışmalarını destekler niteliktedir (Şekil 4.30 ve Şekil 4.31).

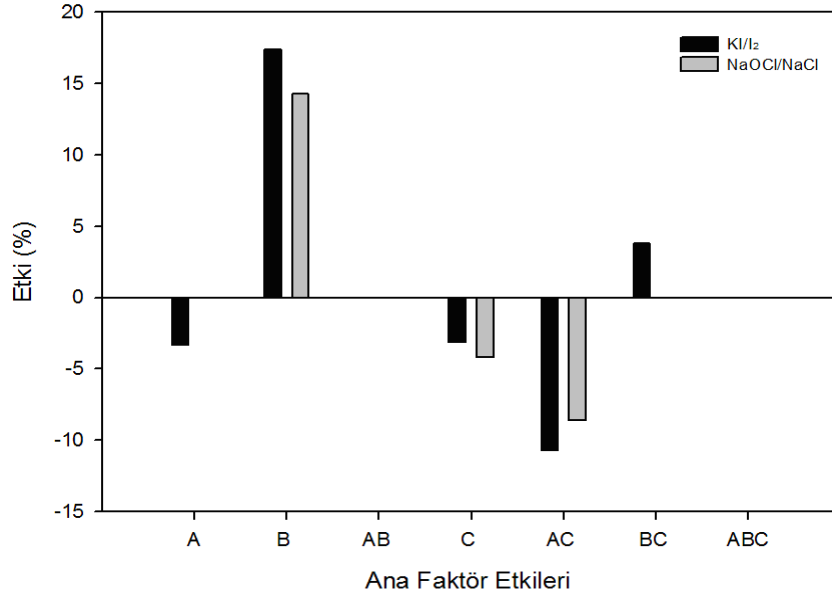
Yapılan çalışmaların uygulamaya yönelik olması ve gerçek şartları simüle etmek adına liç testlerinde ikinci set olarak tanımlanan atık T8 ve T12 lambaların cam ve fosfor tozları ile birlikte kırıldığı ve her birinden %50 oranda alınarak hazırlanan örnekler de her iki reaktif çözelti (KI/I_2 ve $NaOCl/NaCl$) ile liç testlerine tabi tutulmuştur. Liç verimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.32'da gösterilmiştir.



Şekil 4.32. Atık T8-T12 karışım numunesi NaOCl/NaCl - KI/I_2 liç verimi

Tüm liç testleri sonucunda en verimli liç şartları; atık T8-T12 lambaların cam+fosfor tozu ile birlikte kırılması ve bunların %50 karışım numunelerinin (2 set deneyler için hazırlanan örnekler) merkez nokta deneyleri olan 50 °C'de 1/2 katı madde oranı 0.5 M NaOCl/0.2 M NaCl (%95.64 cıva liç verimi) ve 0.5 M KI/0.2 M I_2 (%94.64 cıva liç verimi) koşulları seçilmiştir. Floresan lamba karışım numunesinde KI/I_2 ve NaOCl/NaCl çözeltileri kullanılarak elde edilen liç verimi sonuçları sırasıyla ekler bölümü Çizelge A.9 ve Çizelge A.10'da, aynı verilerin ANOVA analizi sonuçları da sırasıyla Çizelge A.11 ve Çizelge A.12'de verilmiştir. En verimli liç şartlarında ana faktörlerin prosese etki yüzdesinin belirlenmesi amacıyla Yates Algoritmasına

dayanarak ANOVA yöntemiyle yapılan değerlendirme ise Şekil 4.33'de gösterilmiştir. Anlamlılık testleri %95 güven aralığında F-testi ile belirlenmiş ve istatistiksel önemi %95'den küçük olan etkiler dikkate alınmamıştır.

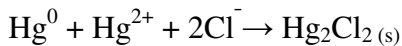


Şekil 4.33. Atık T8-T12 karışım numunesi liç verimi faktör etkileri (A: numune ağırlığı/liç çözeltisi hacmi, B: reaktif konsantrasyonu, C: sıcaklık)

Şekil 4.33'de her iki reaktif çözelti için "AB" ve "ABC" faktörlerinin, NaOCl/NaCl çözeltisi için ise buna ilaveten "A" ve "BC" faktörlerinin istatistiksel önemi %95'den küçük olduğu için grafikte gösterilmemiş ve dikkate alınmamıştır. Şekil 4.33'den de görüleceği üzere cıva liç verimini her iki çözelti için de pozitif etkileyen "B" faktörü yani yüksek reaktif konsantrasyonudur (1 M/0.1 M). Reaktif konsantrasyonunun artması NaOCl/NaCl çözeltisi için herhangi bir etki oluşturmazken ("A", "AB", "ABC" faktörleri) sıcaklığın artması ("C" ve "AC" faktörleri) liç veriminde negatif etki yaratmıştır. Şekil 4.32'de görüldüğü gibi "B" ve "AB" liç verimlerine (%87 ve %93) göre "C" ve "AC" faktörleri cıva liç verimini düşürmektedir (%77 ve %66). Sıcaklık (90 °C) ve katı madde oranının artması (100 gr) KI/I₂ çözeltisi içinde negatif etki olarak belirlenmiş ("C" ve "AC"), sıcaklığa rağmen reaktif konsantrasyonunun artması ise faktör ("BC") liç verimine etkiyi %3'de olsa arttırmıştır (Şekil 4.33). "C" ve "AC" faktörlerine göre "BC" faktöründeki liç veriminin artması reaktif konsantrasyonlarının artmasına bağlanabilir. "0" faktöründe (merkez nokta deneyi) ise her iki reaktif çözeltinin liç verimleri (%95 NaOCl/NaCl ve %94 KI/I₂) maksimum olarak belirlenmiştir. 100 gr'lık katı madde oranı KI/I₂ çözeltisi için

negatif etki oluştururken, 50 gr'lık katı madde oranında liç verimi olumsuz etkilenmemiş ve giderim verimi %90 üzerinde tespit edilmiştir (şekil 4.32). 90 °C yerine 50 °C'de yapılan merkez nokta deneyi verimi olumlu etkilemiş, 0.5 M/0.2 M çözeltili konsantrasyonu, cıva liç verimi için tatmin edici düzeyde bulunmuştur. Yüksek hipoklorit konsantrasyonu bir sonraki aşama olan sementasyon testlerinde de istenmemektedir. Ortamdaki hipokloritin fazla olması indirgen ajan olarak Fe tozu kullanılması halinde Fe(OH)₃ çökeltisinin oluşmasına neden olabilir. Bu durum sementasyon ile elde edilecek olan elemental cıvayı tekrar çözünür forma geçirebilmekte ve sementasyon verimini olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Bussi vd., 2009; Twidwell ve Thompson, 2001).

Klasson vd. (1998), yağmursuyu kanalizasyon sistemi atık çamurundan cıva geri kazanımı için KI/I₂ liç prosesini denemişler, liç prosesinde 0.4 M KI/0.2 M I₂ reaktif karışımında 25 °C -52 °C'de, 2-4 saatlik liç süreleri sonunda cıvanın %98'den fazla geri kazanıldığını belirlemişlerdir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar benzer şartlarda birbirine yakın liç verimleri sağlamıştır. Pedroso vd. (1994) klor alkali tesislerinin yüklü miktarda cıva içeren atık çamurlarında yaptıkları cıva liç çalışmalarında NaOCl ve NaCl kullanmış, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve reaktif konsantrasyonu değişkenlerinin liç verimine etkisini araştırmışlardır. Cıva içeren çamur miktarının (katı madde miktarının) artışı liç verimi olumsuz etkilemiştir. şekil 4.33'de göröleceği gibi NaOCl/NaCl çözeltilisinde katı madde oranının liç prosesine etkisinin çok fazla olmadığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni klor alkali tesisleri çamur atıklarının cıva içeriğinin kullandığımız FT+cam numunesine göre daha fazla olması ve kimyasal liç sürecinin olumsuz etkilenmesi olabilir. Çünkü çözeltili içerisinde Hg⁰ oluşumu gerçekleşmişken halen Hg²⁺ iyonlarının bulunması, çözünmeyen Hg₂Cl₂ presipitasyonuna neden olabilir. Bu da liç verimini olumsuz yönde etkileyecektir. Aşağıdaki denklemde söz konusu reaksiyon tanımlanmıştır (Hummer vd., 2006).



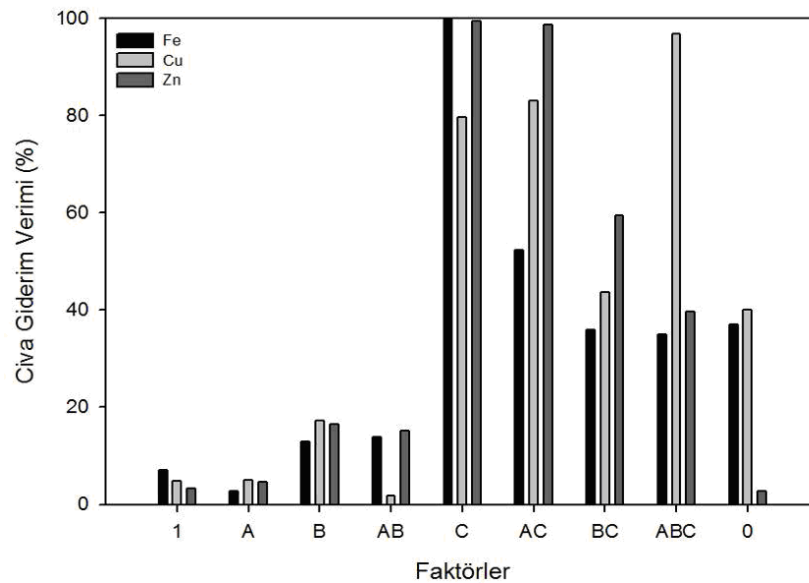
Denklem 4.1

Son olarak oksidatif liç testlerinde denenmiş olan iki reaktifin ekonomik olarak karşılaştırılması yapılmıştır. 2013 yılı NaCl (Extra Pure, Merck 106400) kg fiyatı 22 TL, NaOCl solüsyonu (%6-14 aktif klor, Merck 105614) 1 L'si 38 TL iken, KI (%99.9, Merck 105044) kg fiyatı 1900 TL ve I₂ (%99.9, Merck 104763) kg fiyatı

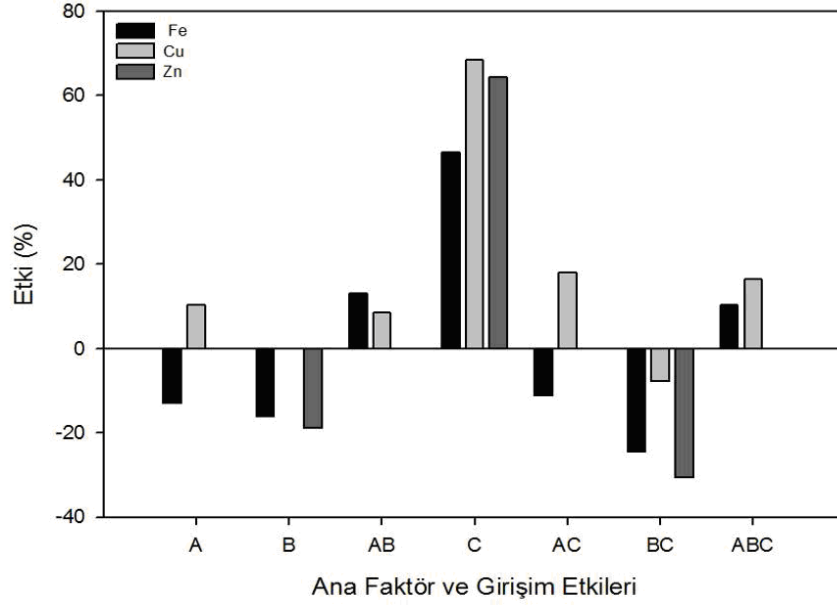
5038 TL'dir. KI/I₂ ve NaOCl/NaCl liç verimlerinin birbirine yakın olması ile birlikte ekonomik bir cıva geri kazanım sürecinin geliştirilmesi adına NaOCl ve NaCl çözeltileri, “ana liç reaktifleri” olarak seçilmiştir.

4.5. Kimyasal Liç Sonrası Cıva Sementasyonu

Sementasyon çalışmalarında en verimli liç şartları uygulanarak çözeltiliye alınan cıva kompleksleri, indirgen ajan olarak kullanılan Zn, Cu ve Fe tozları ile elementel cıva şeklinde semente edilmeye çalışılmıştır. Öncelikle çözelti içerisindeki cıva konsantrasyonu belirlenmiş ve bu değer sementasyon için başlangıç konsantrasyonu kabul edilmiştir. Sementasyon sonrası süzöntü çözeltilde yapılan ikinci cıva testi ile cıva konsantrasyonundaki azalma oranı tespit edilmiş ve giderim verimi hesaplanmıştır. Zn, Cu ve Fe tozları ile liç çözeltisinde sementasyon sonrası cıva giderim verimi sonuçları sırasıyla ekler bölümündeki Çizelge A.13, Çizelge A.14 ve Çizelge A.15'de gösterilmiştir. Giderim verimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.34'de yapılmıştır. Ana faktörlerin etki yüzdesinin belirlenmesi amacıyla Yates Algoritmasına dayanarak ANOVA yöntemiyle yapılan değerlendirme sonuçları her bir metal tozu için sırasıyla ekler bölümündeki Çizelge A.16, Çizelge A.17 ve Çizelge A.18'de gösterilmiş ve Şekil 4.35'de faktörlerin negatif ve pozitif etkileri karşılaştırılmıştır. Anlamlılık testleri %95 güven aralığında F-testi ile belirlenmiştir. İstatistiksel önemi %95'den küçük olan etkiler dikkate alınmamıştır.



Şekil 4.34. Sementasyon testi cıva giderim verimi



Şekil 4.35. Sementasyon testi cıva giderim verimi faktör etkileri

4.5.1. Fe ile sementasyon:

Ana faktör ve girişim etkilerinin incelenmesiyle (Şekil 4.34) düşük pH, uzun reaksiyon süreleri ("A" faktörü), Fe ile sementasyon verimini olumsuz etkilemektedir. Bu durum Fe tozuna etkin olarak tutunan cıvanın, uzun reaksiyon süresi nedeniyle tekrar çözünerek, solüsyona geçmesi nedeniyle gerçekleşmiş olabilir. Bu nedenle düşük reaksiyon süreleri benzer şekilde Anacleto ve Carvalho (1996) ve Twidwell ve Thompson (2001) çalışmalarında da uygun sementasyon koşulu olarak belirlenmiştir. Yüksek pH ve kısa reaksiyon süreleri de ("B" faktörü) Fe ile cıva sementasyon verimini azaltmaktadır. Kısa sementasyon süresi ile birlikte düşük pH şartları ("C" faktörü) Fe sementasyonunda anahtar faktörleri oluşturmaktadır. Bu durum Anacleto ve Carvalho (1996), Twidwell ve Thompson (2001), Bussi vd. (2009)'nin sonuçları ile uyumlu olup, yüksek pH'larda genel olarak metal sementasyon veriminin düşük olduğunun bir göstergesidir. Yüksek pH değerlerinde metal sementasyonu metal hidroksit komplekslerinin oluşması ve presipitasyon nedeniyle engellenebilmektedir (Ku ve Chen, 1992; Hsu ve Tran, 1996; Ku ve Lee, 1997; Ku vd., 2002). Ancak zayıf asidik koşullarda (pH 5), yüksek reaksiyon süresinin az da olsa sementasyon verimine pozitif yönde etki ettiği görülmüştür (AB faktörü). Kuvvetli asidik koşullarda (pH 1) ve düşük reaksiyon sürelerinde (5dk), düşük Fe tozu konsantrasyonlarında (0.01 g/L) %3 verim elde

edilirken, Fe tozu konsantrasyonundaki 50 katlık artış ile %100'e yakın sementasyon verimine ulaşılmıştır ("C" faktörü, Şekil 4.34). Ancak aynı konsantrasyonda (5 g/L) ve asidik koşullarda bekleme süresinin 12 kat artması ("AC" faktörü) sementasyona negatif etki yapmış (Şekil 4.35), verimde %50'ye yakın bir düşüşe neden olmuştur (Şekil 4.34). Bu durum uzun reaksiyon sürelerinin semente olan cıvanın tekrar solüsyona geçmesine neden olduğu düşüncesini güçlendirmektedir. Şekil 4.34'de "BC" ve "ABC" faktörlerinin cıva giderim verimleri birbirine yakın olmak ile beraber "C" ve "AC" faktörlerine göre düşük verimler elde edilmiştir. Asidik koşullarda sementasyon verimleri indirgen ajanın 5 g/L eklenmesi halinde yüksek değerlere ulaşmaktadır.

Sonuç olarak asidik koşullarda 5 g/L Fe tozu konsantrasyonunda 5 dakika temas süresi sonunda %100 cıva giderim/geri kazanım verimi elde edilmiştir. Anacleto ve Carvalho (1996), 340 ppm başlangıç cıva konsantrasyonu içeren çözeltide Fe ile sementasyon sonrası cıva konsantrasyonun yaklaşık 0.1 ppm seviyesine kadar düşürmeyi başarmış, %99'un üzerinde geri kazanım sağlamıştır. Bussi vd. (2009), sementasyon yönteminde NaOCl ile liç sonrası Fe indirgen ajanı kullanarak floresan lamba fosfor tozunda cıvayı %92 oranında geri kazanmıştır.

4.5.2. Cu ile sementasyon:

Cu sementasyonunda Şekil 4.34' de görüldüğü gibi "I", "A", "B" ve "AB" faktörlerinde düşük sementasyon verimleri elde edilmiştir. Bu faktörlerde minimum indirgen ajan miktarı (0.1 g/L) kullanılması ile sementasyon için gerekli redoks potansiyeli sağlanamamış olabilir. Asidik koşullarda ortamda bulunan hidrojen iyonlarının da indirgenme eğiliminde olması ve cıvanın indirgenme reaksiyonu ile rekabete girmesi de bu duruma katkıda bulunmuş olabilir (Ku vd., 2002). Şekil 4.35'de görüleceği üzere, faktöriyel dizayn matrisinde yer alan "B" faktörünün Cu sementasyonunda kayda değer bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Yates algoritmasına göre %95 güven aralığının altında etki göstermesi nedeniyle etki grafiğinde bu faktör gösterilmemiştir. "B" faktörü (5 dk reaksiyon süresi, pH 5, 0.1 g/L indirgen ajan konsantrasyonu) etkisiz iken "BC" faktörünün (5 dk reaksiyon süresi, pH 5, 0.5 g/L indirgen ajan konsantrasyonu) sementasyon prosesini negatif etkilemesi düşük asitlik koşullarında metal hidroksitlerin oluştuğunu ve prosesin de

bundan olumsuz etkilendiğini bir kez daha göstermiştir. "AC" (60 dk reaksiyon süresi, pH 1, 0.5 g/L indirgen ajan konsantrasyonu) faktörünün "C" faktörü hariç diğer faktörlere göre biraz daha fazla pozitif etki göstermesi (%18) (Şekil 4.34), asidik koşullarda reaksiyon süresinin artmasının Fe sementasyonunun tersine Cu sementasyonunda pozitif etki oluşturduğu ve %82 giderim verimi sağladığını göstermektedir (Şekil 4.34). Kısa sementasyon süresi ile birlikte düşük pH şartları da ("C" faktörü) Fe sementasyonunda olduğu gibi Cu sementasyonunda da benzer şekilde en etkili faktörleri oluşturmaktadır (Şekil 4.35).

4.5.3. Zn ile sementasyon:

Zn tozu ile sementasyon prosesinde "A", "AB", "AC" ve "ABC" faktörlerinin cıva sementasyonunda istatistiksel olarak anlamlı etkilerinin olmadığı ($p < 0.05$) tespit edilmiştir. "C" faktör içeriğini oluşturan kuvvetli asidik ortam (pH 1), kısa reaksiyon süresi (5 dk) ve yüksek sementasyon ajan konsantrasyonunun (0.5 g/L) Fe ve Cu metal tozlarında olduğu gibi Zn sementasyon prosesinde de optimum deney koşulu olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.35). Yüksek asitlikte hidrojen iyonları da redoks tepkimeleri nedeniyle indirgenme eğiliminde olacaktır. Cıvanın indirgenme reaksiyonu ile rekabet oluşturacak olan hidrojen iyonlarının varlığı ortamdaki indirgeyici ajan miktarının gerekli redoks potansiyelini gerçekleştirmesi için normalden daha harcanmasını gerektirebilir.

Dolayısıyla uygulanan en yüksek çinko konsantrasyonunda (5 g/L) en yüksek cıva giderim/geri kazanım verimi tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç literatür sonuçları (Anacleto ve Carvalho, 1996; Ku vd., 2002) ile uyumludur. Şekil 4.35'de "BC" faktörünün (pH 5), yüksek indirgen ajan ilavesi ile yürütülen sementasyon testlerine negatif etkisinin olduğu görülmektedir. Asidik koşulların uygulandığı "C" ve "AC" faktörlerinde sırasıyla %100 ve buna yakın cıva giderim verimleri belirlenmişken, zayıf asidik koşullarda (pH 5) faktör "BC" ve "ABC" de giderim verimleri sırasıyla %40 ve %60 oranlarında düşmüştür (Şekil 4.34). Aynı koşullarda Zn ile yapılan sementasyon prosesinde oluşan metal hidroksit presipitasyonu nedeniyle veriminin düştüğü literatür çalışmalarında da Anacleto ve Carvalho, 1996; Ku vd., 2002; Demirkıran vd, 2007; Noubactep, 2010) belirtilmiştir.

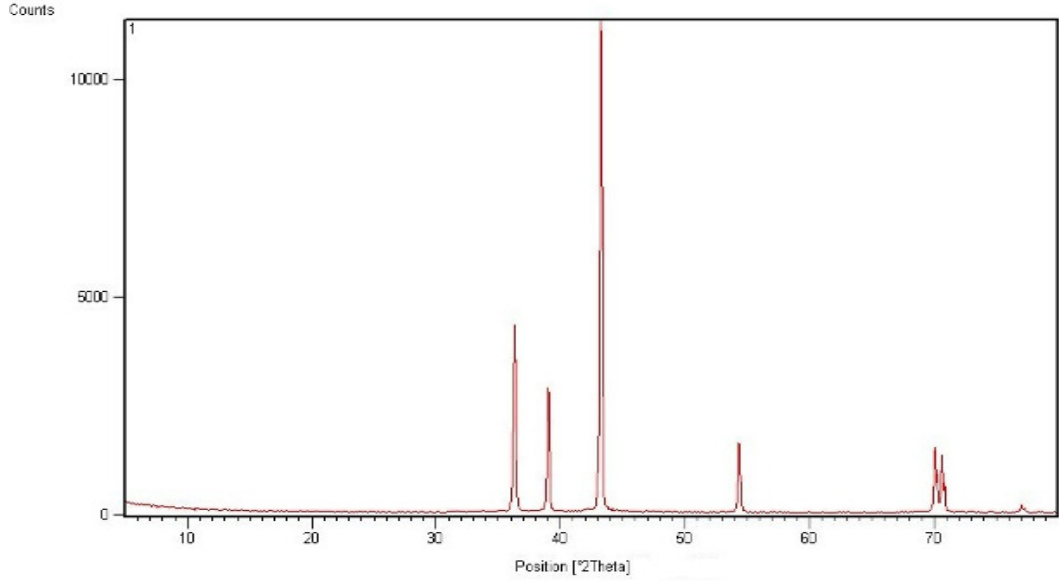
Sonuç olarak asidik koşullarda, 5 g/L Zn tozu konsantrasyonunda ve 5 dakika temas süresi sonunda %100 cıva giderim/kazanım verimi elde edilmiştir. Literatürde, sentetik model çözeltilerinden ve klor-alkali tesis çamurlarından Zn ve Fe indirgen ajanları ile cıvanın %90-99 oranında cıvanın geri kazanılabildiği belirtilmiştir (Twidwell ve Thompson, 2001; Ku vd., 2002). Anacato ve Carvalho (1996), cıva sementasyonu için uygun indirgeyici ajan olarak metalik çinkoyu belirlemişlerdir. Çalışmalarında Fe tozu da %100'e çok yakın geri kazanım verimi sağlanmıştır. Tez çalışması sementasyon testleri sonucunda Fe ve Zn %100 cıva sementasyon verimine ulaşılmasını sağlayan indirgen ajanlar olarak tespit edilmiştir. Cu tozları ile elde edilen cıva giderim verimi ise daha düşüktür. Literatür çalışmaları Fe ve Zn metallerinin cıva geri kazanımı amacıyla kullanılabileceğini desteklemektedir (Anacato ve Carvalho, 1996; Twidwell ve Thompson, 2001; Ku vd., 2002; Bussi vd. 2009). Hidrometalurjik sementasyon için seçilen metallerin redoks potansiyelleri [E^0 (V)] Hg^{2+} için 0.854, Zn^{2+} için -0.763 V, Cu^{2+} için -0.337 ve Fe^{2+} için -0.440 V olarak belirlenmiştir (Gresimov vd., 1985; Ku vd., 2002; Noubactep., 2010). Bir elektrokimyasal reaksiyonda yüksek redoks potansiyeline sahip bir metal ile düşük redoks potansiyeline sahip indirgeyici bir ajan tepkimeye girmektedir. Sementasyonun nasıl etkili olacağını belirlemek için her bir indirgeyici ajan ile ilgili redoks potansiyel farkını hesaplamak gerekmektedir. Zn, Fe ve Cu için ΔE sırasıyla +1.617 V, + 1.294 V ve + 1.191 V olarak hesaplanmıştır.

Sonuçlara göre en etkili redoks potansiyeli Zn ile cıvanın indirgenme prosesidir. Bunu Fe metali takip etmektedir. Bununla birlikte iki metalin mühendislik uygulamalarında proses ekonomisi açısından kullanılabilirliği karşılaştırıldığında Zn metal tozunun (Merck 1087, %95 saflıkta, partikül boyutu<45 μ m) Fe metal tozundan (Merck 1038, %99.5 saflıkta, partikül boyutu 10 μ m) %1 cıvarında daha ucuz olduğu görülmektedir. Sementasyon verimleri ve fiyat karşılaştırması sonucunda aralarında yüksek maliyet farkı bulunmamakla birlikte, sementasyon testlerindeki yüksek tekrarlanabilirliği nedeniyle, en uygun indirgen ajan olarak Zn metali tercih edilebilir.

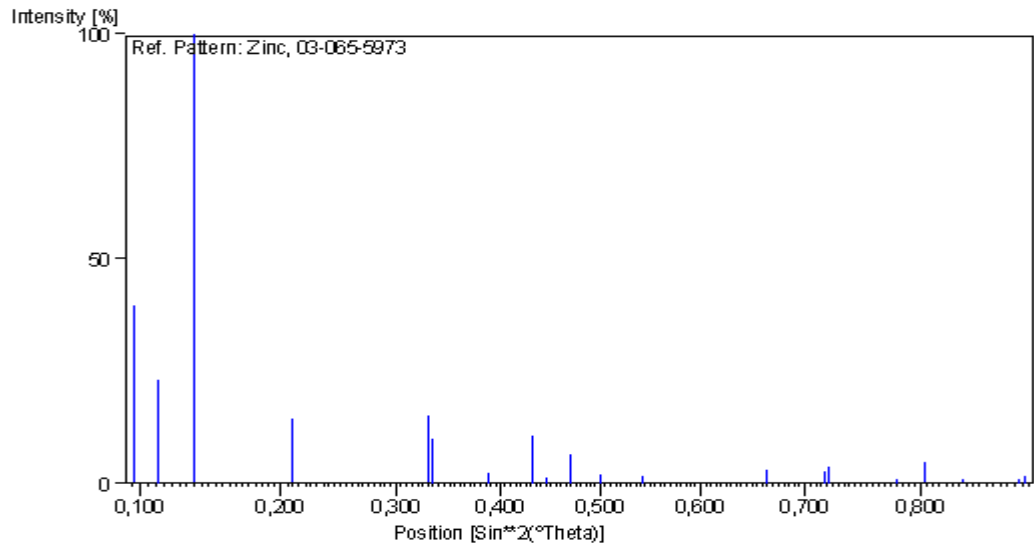
Sementasyon prosesi sonrası katı numunelerde XRD ve SEM-EDX analizleri:

Sementasyon sonrası katı formda elemental cıvanın tespit edilmesi amacıyla öncelikle sementasyona tabi tutulmadan indirgeyici ajanların toz numunelerinde XRD ve SEM-EDX analizleri yapılmış, bunu takiben sementasyon sonrası süzülen

indirgeyici ajan ve birlikte çöktüğü düşünülen cıva katı formu incelenmiştir. Kurutma işlemi için etüv ve liyofilizatör uygulaması sonrası örneklerin XRD ve SEM-EDX analiz sonuçları karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Örnekler 5° - 80° arasında taranmıştır. Şekil 4.36'da sementasyonda kullanılan sıfır değerlikli Zn metalinin XRD analizi, Şekil 4.37'de etüvde, Şekil 4.38'de ise liyofilizatörde kurutulan Zn-Hg numunesinin XRD tarama sonuçları gösterilmiştir.

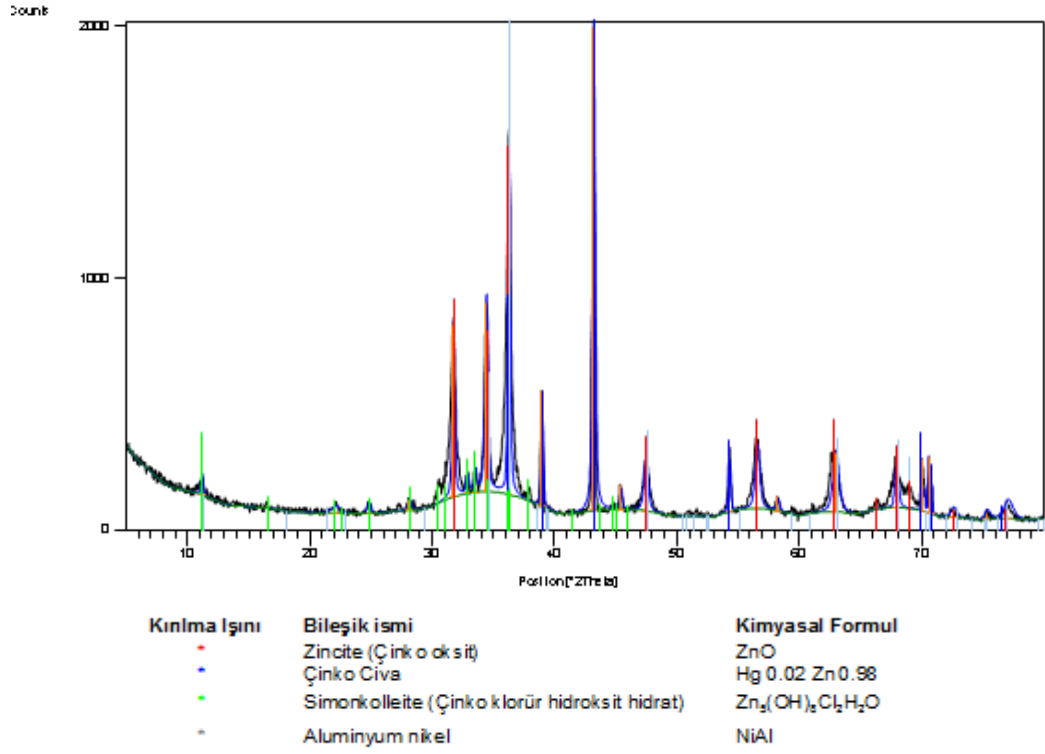


(a)

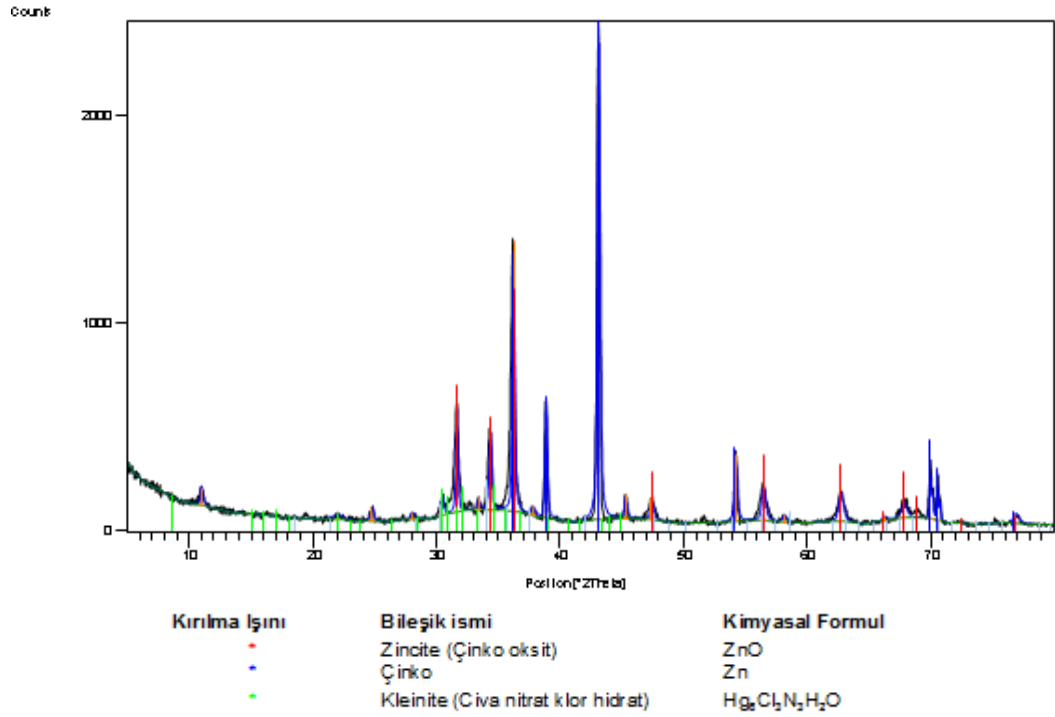


(b)

Şekil 4.36. Saf Zn metal kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi



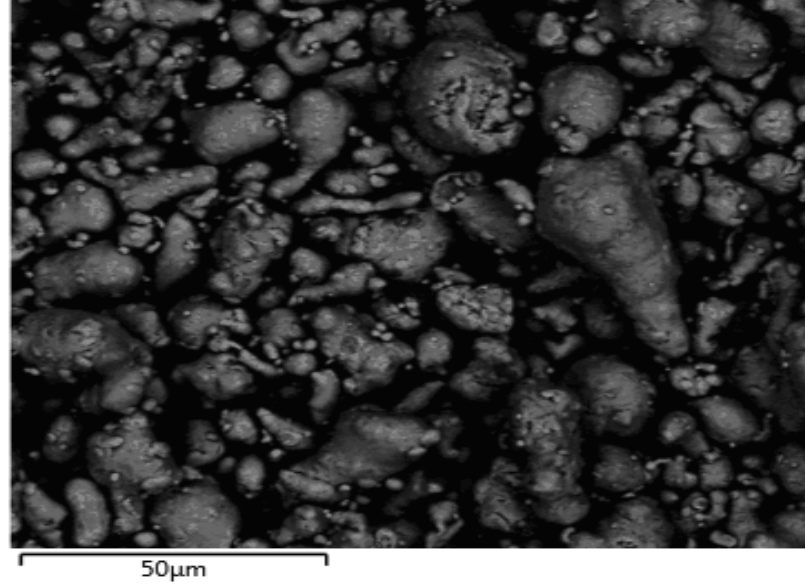
Şekil 4.37. Etüvde kurutulan Zn-Hg numunesi XRD analizi



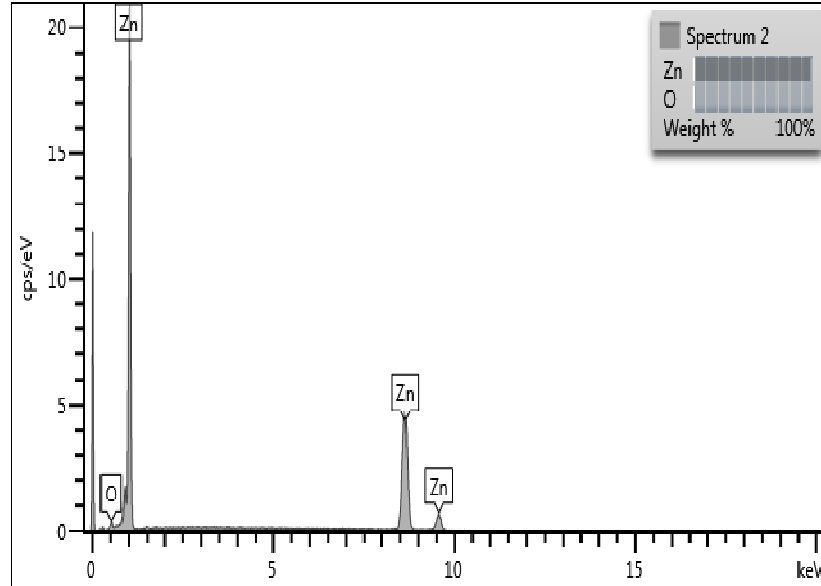
Şekil 4.38. Liyofilizatörde kurutulan Zn-Hg numunesi XRD analizi

Zn metalinin mineralojik kompozisyonunda Zn kristalleri açık şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.36). Sementasyon sonrası XRD analizlerinde tespit edilen

Hg bileşikleri de proses sonucu cıvanın katı forma alınabildiğinin göstergesidir (Şekil 4.37 ve Şekil 4.38). SEM-EDX analizleri sonucunda da benzer şekilde semente katı numunelerde Hg metali tespit edilmiştir. Şekil 4. 39'da saf Zn metalinin SEM-EDX analizi gösterilirken, Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de sırasıyla etüvde ve paralelinde liyofilizatörde kurutulan sementasyon prosesi sonucu çöken katı formun SEM-EDX kompozisyonları verilmiştir.

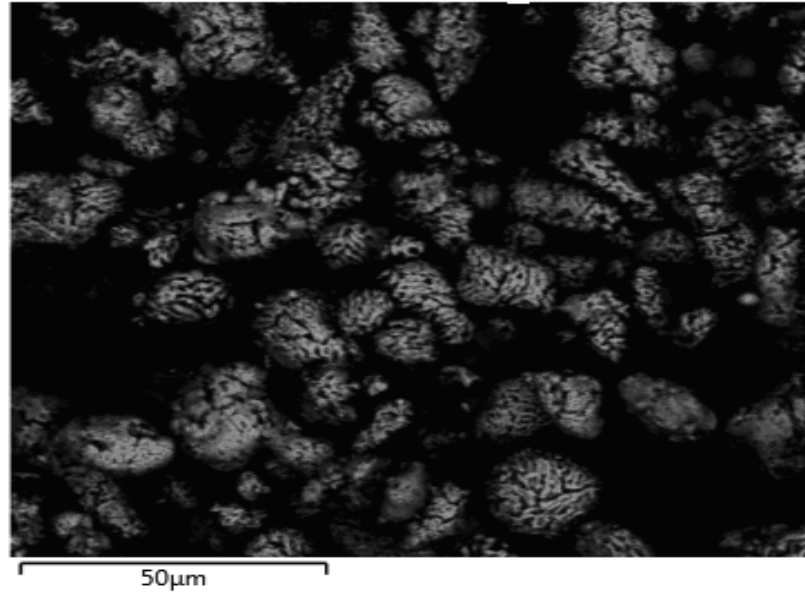


(a)

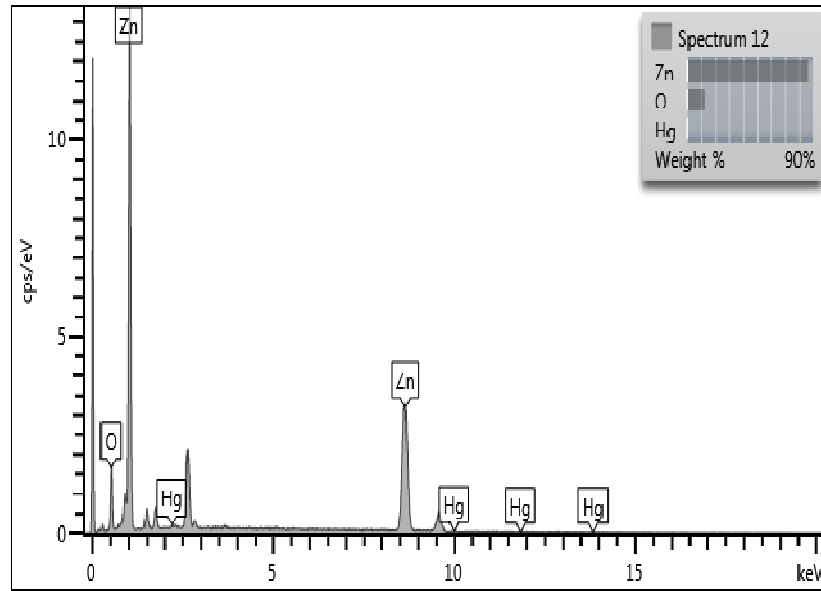


(b)

Şekil 4.39. Saf Zn metali SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)

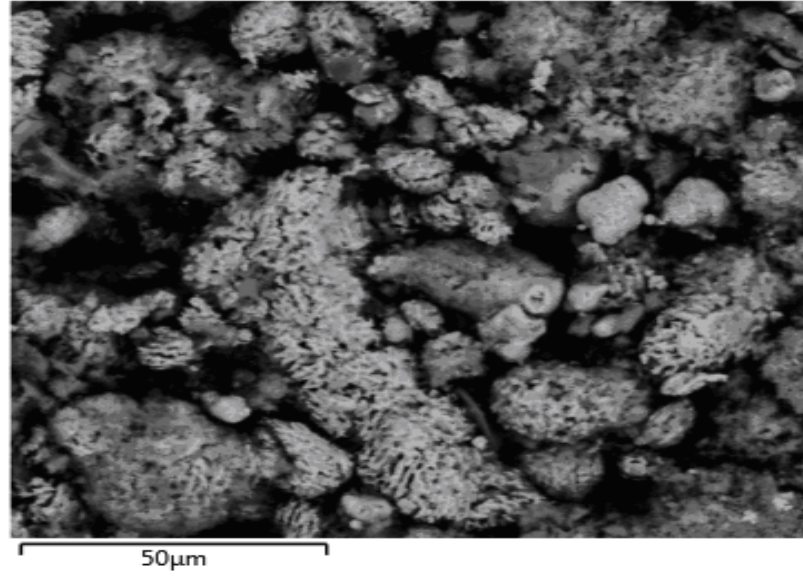


(a)

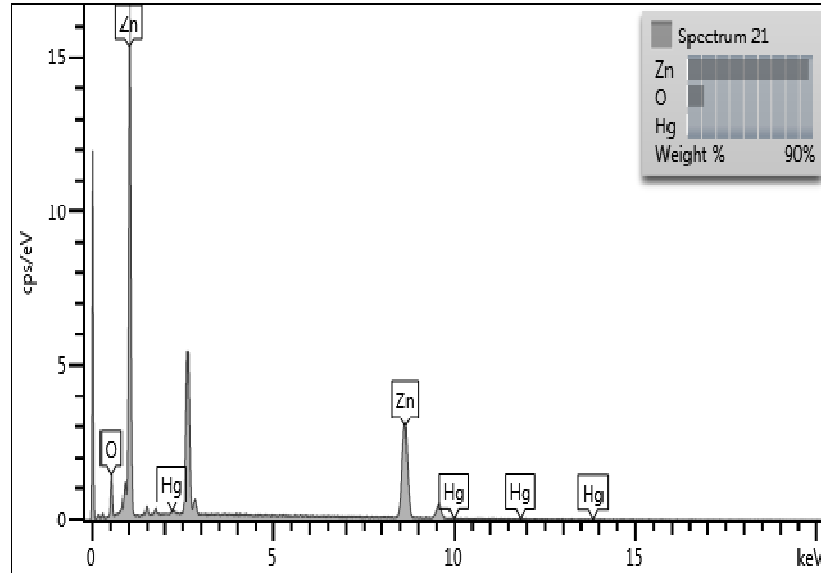


(b)

Şekil 4.40. Etüvde kurutulan Zn-Hg numunesi SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi(b)



(a)



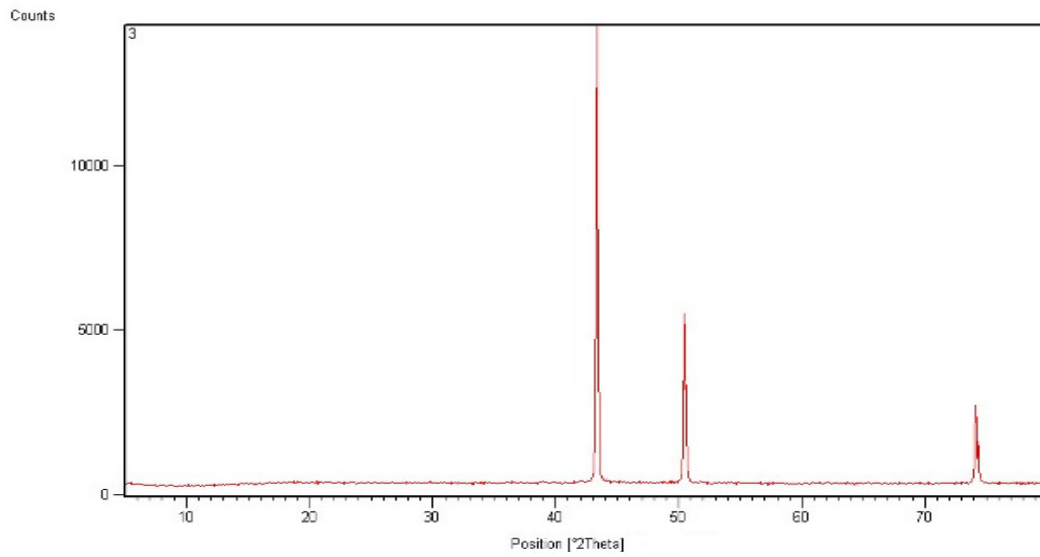
(b)

Şekil 4.41. Liyofilizatörde kurutulmuş Zn-Hg numunesi SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)

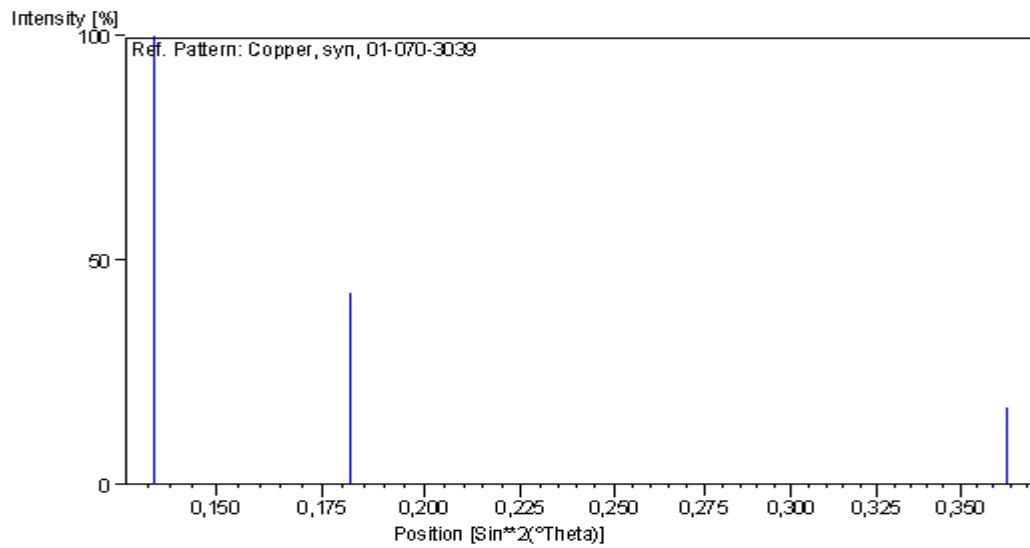
Şekil 4.39'da SEM-EDX analizi sonuçlarına göre Zn tozu %98.17 oranında Zn ve %1.83 O içeriğine sahiptir. Zn ile sementasyon sonucu katı forma geçtiği düşünülen cıvanın tespiti için etüvde kurutma sonrası yapılan SEM-EDX analizi sonucu ise katı formun içeriği %86.57 Zn, %12.77 O ve %0.66 Hg şeklinde tespit edilmiştir (Şekil 4.40). Liyofilizatörde kurutulmuş numunenin içeriği ise %86.88 Zn, %12.06 O, %1.06 Hg olarak belirlenmiştir (Şekil 4.41). Aynı numunede farklı cıva yüzdelerinin elde

edilmesi, numune hazırlama işlemlerinde etüvde cıvanın desorpsiyonuna bağlanmıştır. Liyofilizatörde kurutulan örneğin SEM görüntüsünde saf Zn görüntüsüne göre nanopartiküller içeren gözenekli bir toz oluştuğu görülmektedir. Tozun bu gözenekli yapısının sementasyon reaksiyonları ile meydana geldiği düşünülebilir.

Cu metali kullanılarak yapılan sementasyon testi sonucu katı formun XRD sonuçları ise Şekil 4.42 (saf Cu metali), Şekil 4.43 (Etüvde kurutulan Cu-Hg katı form) ve Şekil 4.44'de (Liyofilizatörde kurutulan Cu-Hg katı form) gösterilmiştir.

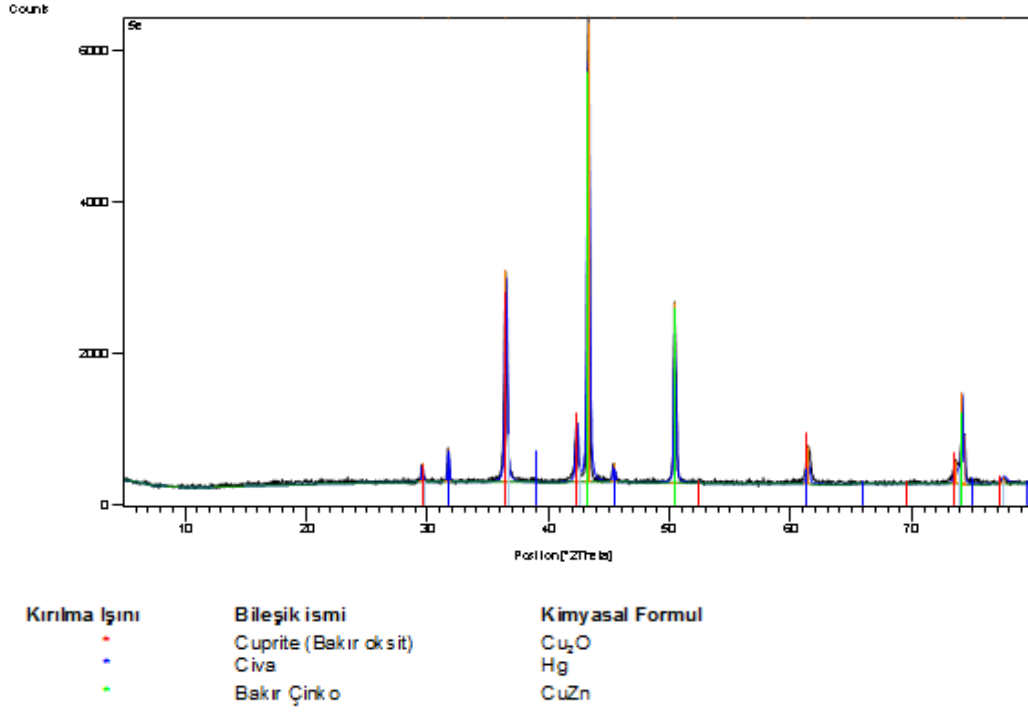


(a)

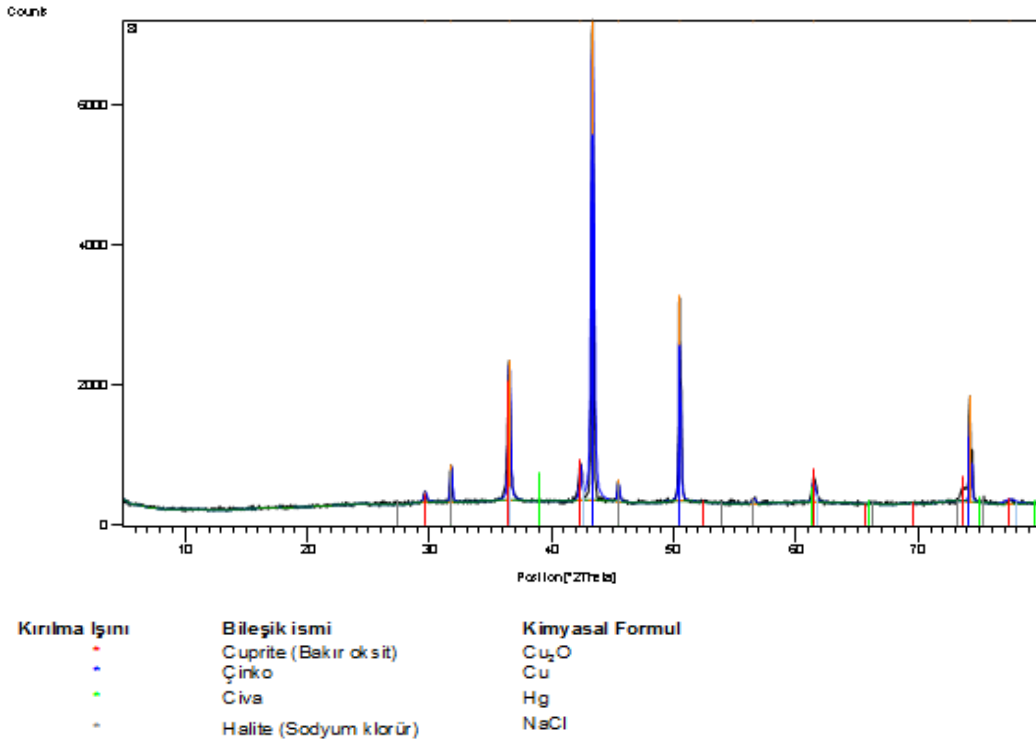


(b)

Şekil 4.42. Saf Cu metali kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi

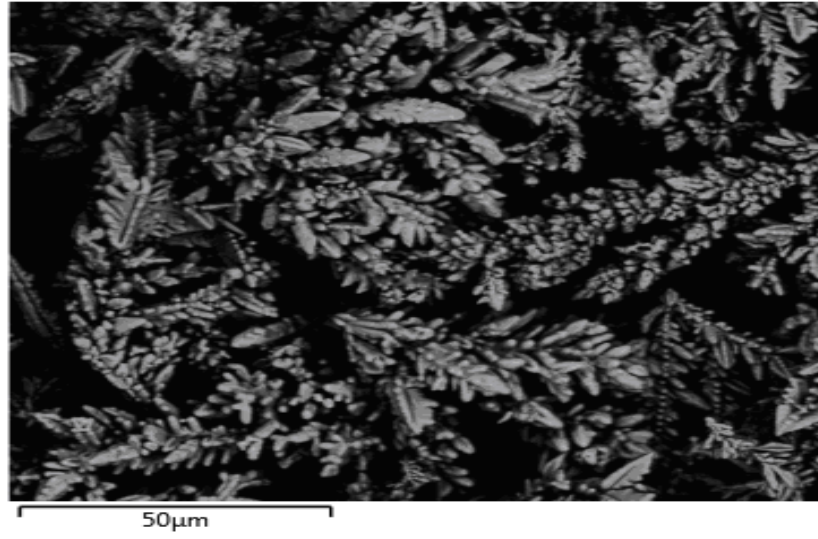


Şekil 4.43. Etüvde kurutulan Cu-Hg numunesi XRD analizi

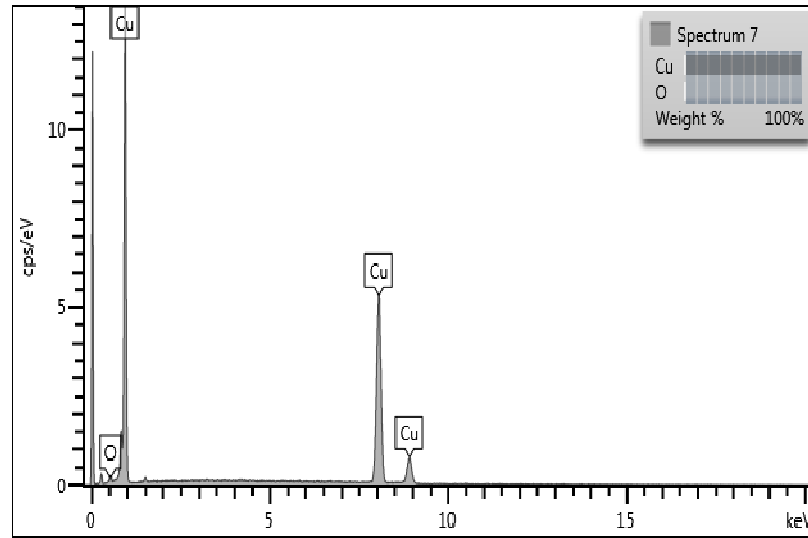


Şekil 4.44. Liyofilizatörde kurutulan Cu-Hg numunesi XRD analizi

Saf Cu tozunun mineralojik kompozisyonunda Cu kristalleri gözlenirken (Şekil 4.42), sementasyon sonrası etüvde kurutulan Cu-Hg katı formunun XRD analizinde Cu_2O , Hg ve CuZn belirlenmiştir (Şekil 4.43). Liyofilizatör ile kurutma sonrası ise benzer şekilde Hg tespit edilmiş, bununla birlikte numunenin yapısında NaCl de belirlenmiştir (Şekil 4.44). Şekil 4.45'de saf Cu metalinin SEM-EDX analizi gösterilirken, Şekil 4.46 ve Şekil 4.47'de sırasıyla sementasyon prosesi sonucu çöken katı formun etüvde ve liyofilizatörde kurutulduktan sonra yapılan SEM-EDX sonuçları verilmiştir.

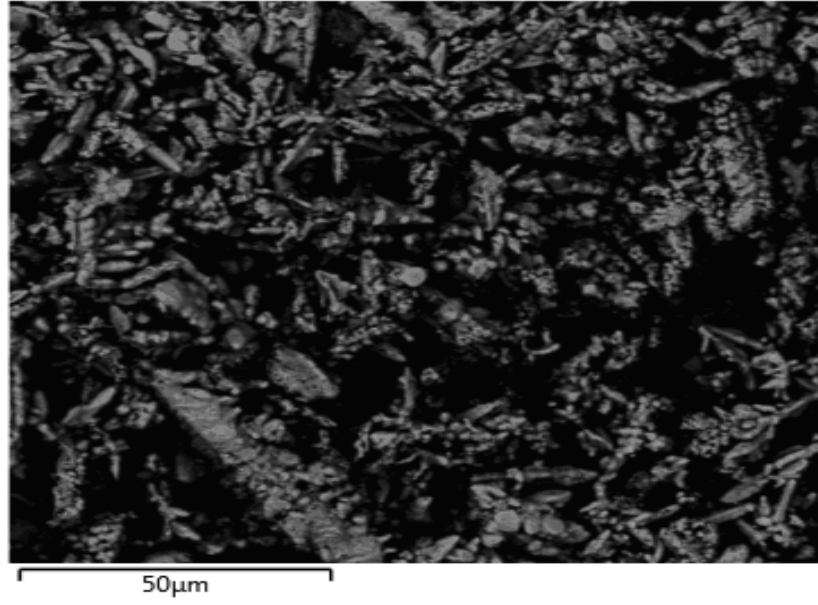


(a)

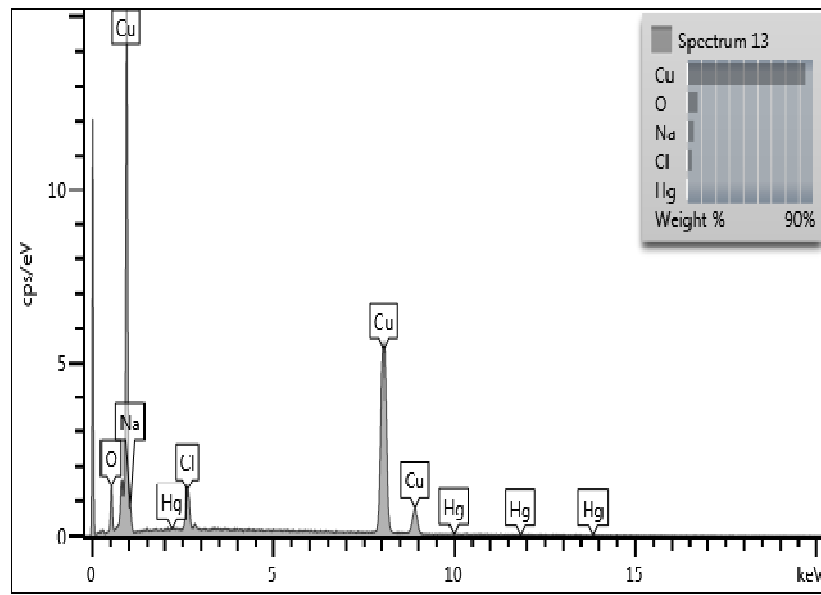


(b)

Şekil 4.45. Saf Cu metali SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)

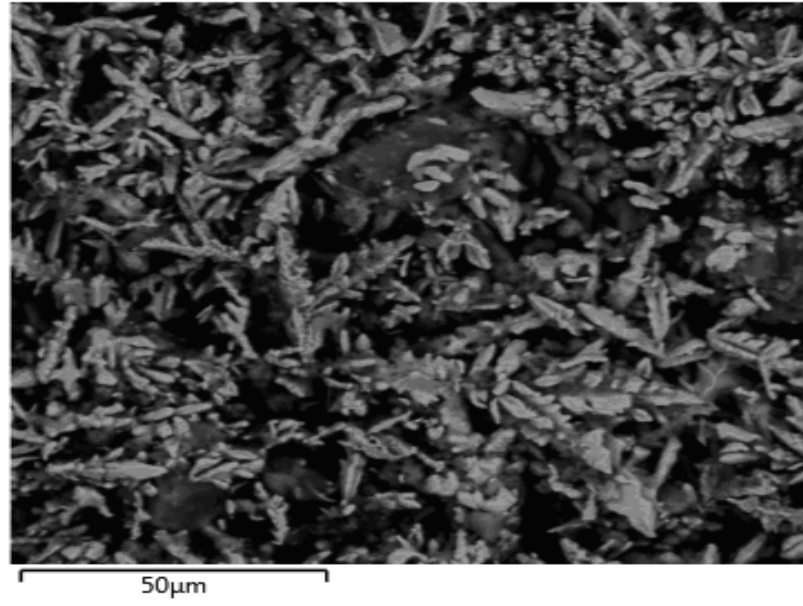


(a)

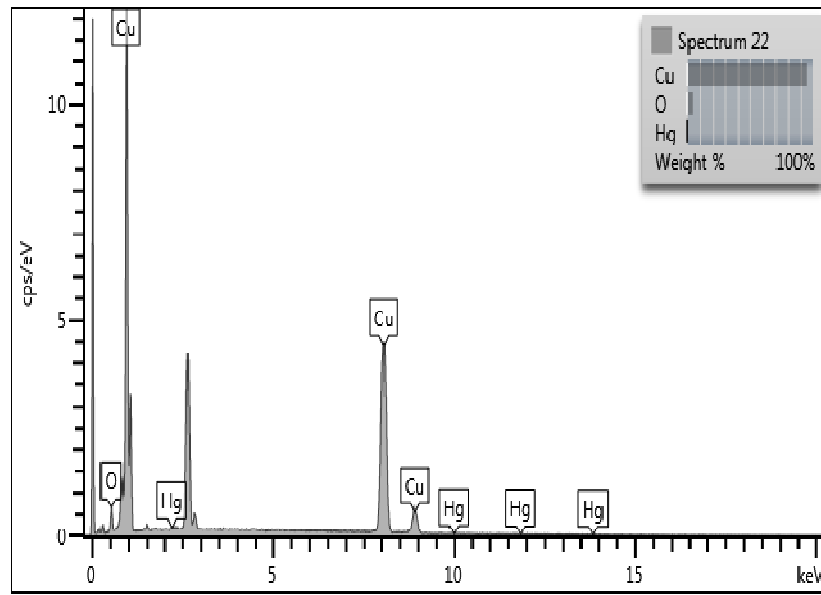


(b)

Şekil 4.46. Etüvde kurutulan Cu-Hg numunesi SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi(b)



(a)

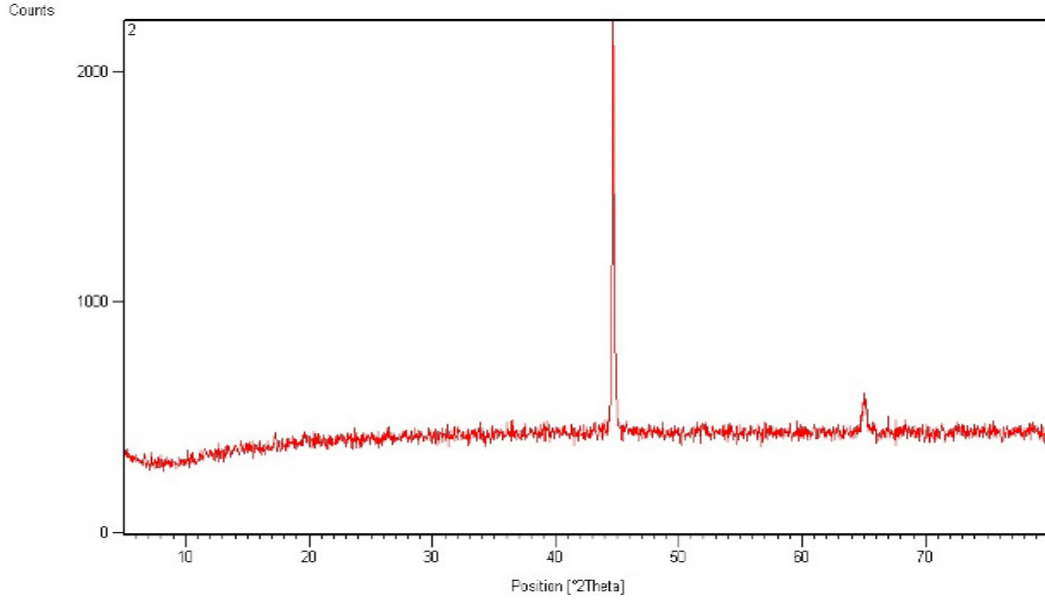


(b)

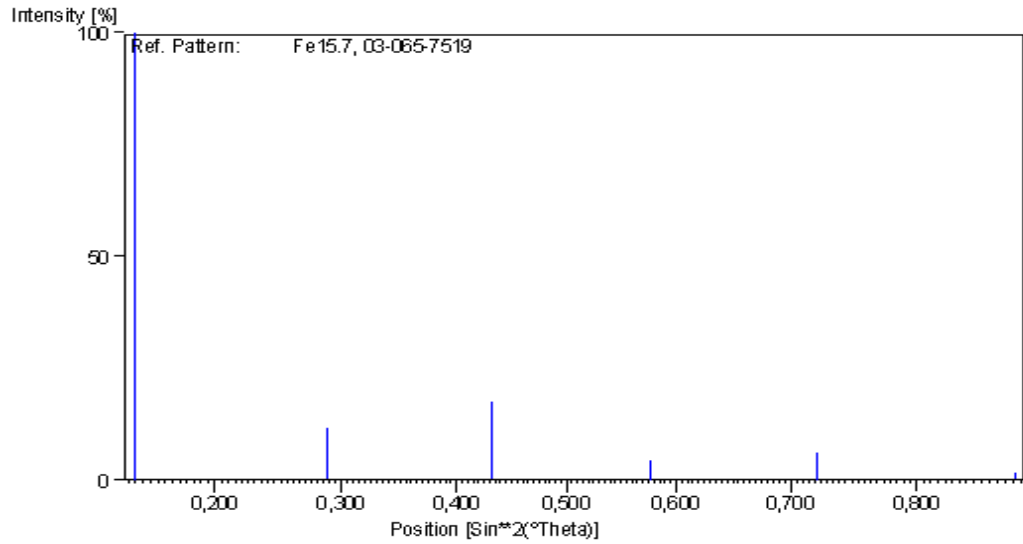
Şekil 4.47. Liyofilizatörde kurutulmuş Cu-Hg numunesi SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)

Şekil 4.45'de SEM-EDX analizi sonuçlarına göre saf cıva metali %99.06 oranında Cu ve %0.94 oranında O içeriğine sahiptir. Cu ile sementasyon sonucu katı forma geçtiği düşünülen cıvanın tespiti için etüvde kurutma sonrası yapılan SEM-EDX analizi sonucu katı formun içeriği %84.48 Cu, %7.57 O, %4.53 Na, %3.06 Cl, %0.36 Hg şeklinde (Şekil 4.46), liyofilizatörde kurutulmuş numunenin içeriği ise %95.23 Cu, %4.36 O, %0.41 Hg olarak belirlenmiştir (Şekil 4.47).

Sementasyon amacıyla 3. denenen metal ise Fe tozudur. Fe metali kullanılarak yapılan sementasyon testi sonucu katı formun XRD sonuçları ise Şekil 4.48 (saf Fe metalinin analizi), Şekil 4.49 (Etüvde kurutulan Fe-Hg katı formun analizi) ve Şekil 4.50'de Liyofilizatörde kurutulan Fe-Hg katı formun analizi) gösterilmiştir. Bunu takiben SEM-EDX sonuçları ile de elde edilen veriler desteklenmiştir.

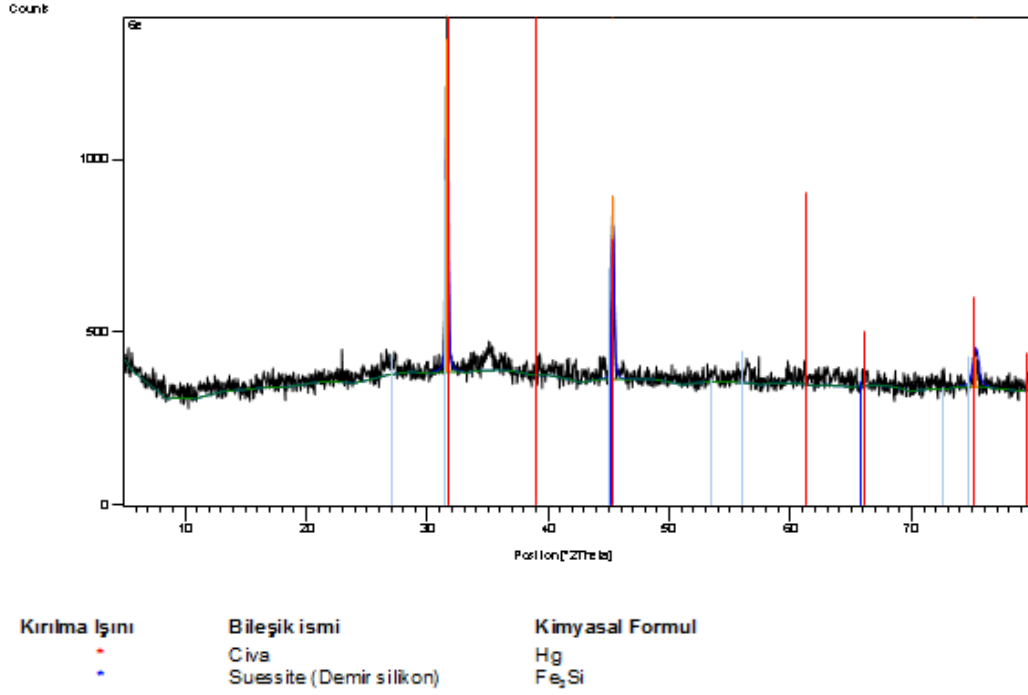


(a)

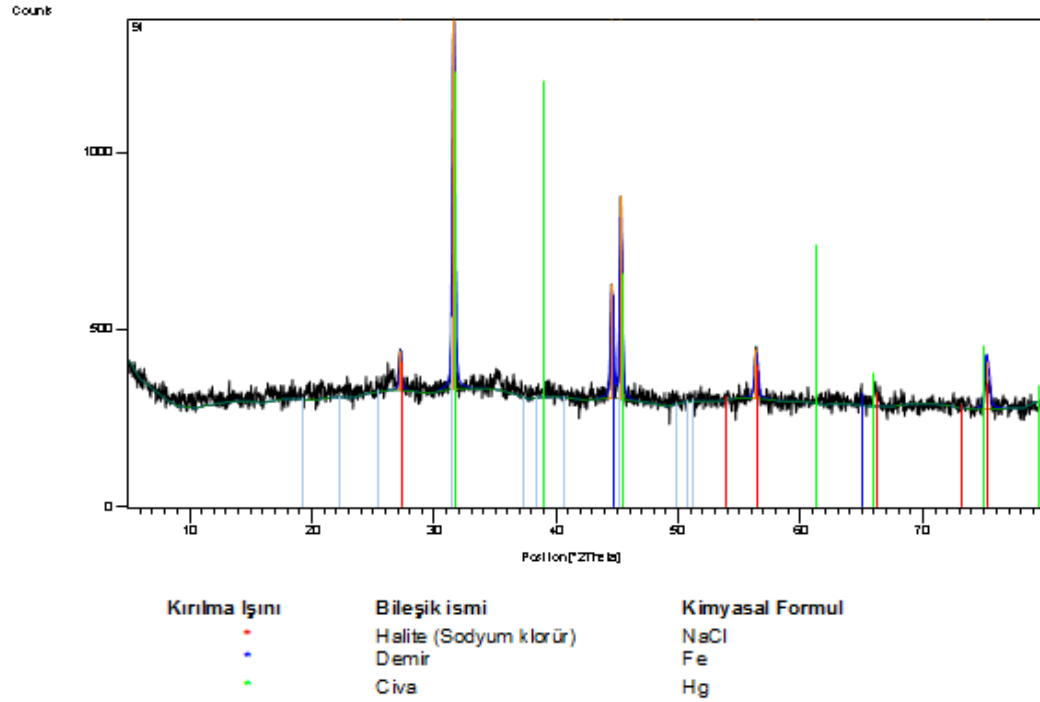


(b)

Şekil 4.48. Saf Fe metali kristal yapı (a) ve yoğunluk (b) XRD analizi



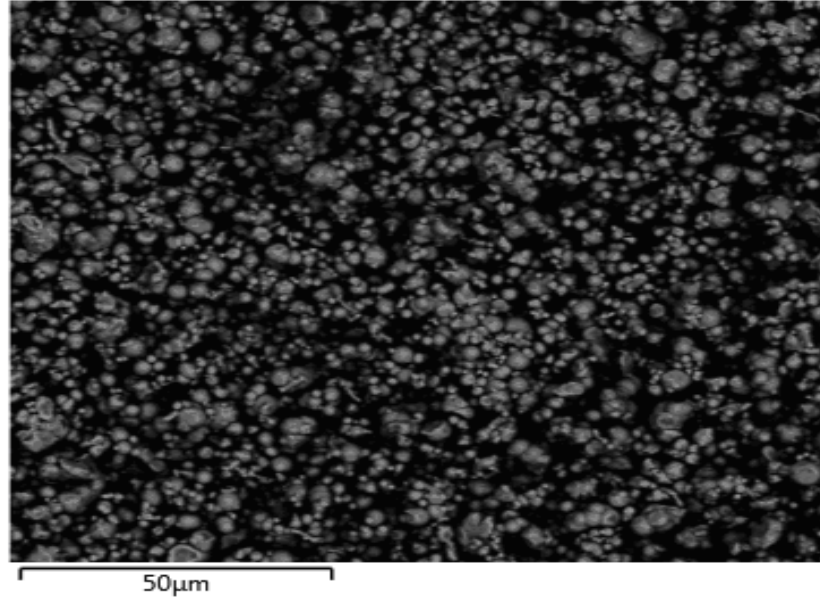
Şekil 4.49. Etüvde kurutulmuş Fe-Hg numunesi XRD analizi



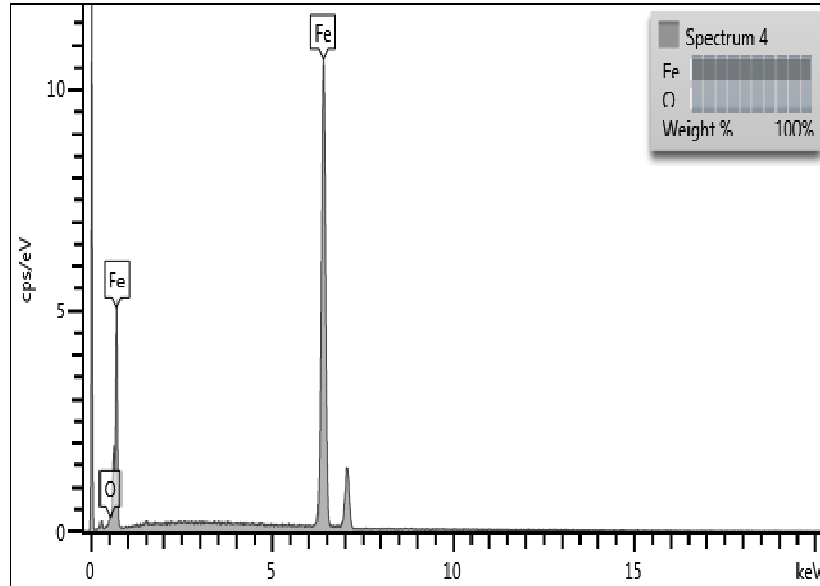
Şekil 4.50. Liyofilizatörde kurutulmuş Fe-Hg numunesi XRD analizi

Saf Fe metalinin mineralojik kompozisyonunda da Fe kristalleri gözlenirken (Şekil 4.48), semantasyon sonrası XRD analizlerinde tespit edilen Hg bileşikler de proses sonucu cıvanın katı forma alınabildiğini göstermektedir (Şekil 4.49 ve Şekil 4.50).

Kullanılan liç çözeltisi (NaOCl/NaCl) nedeniyle NaCl, camın varlığı nedeniyle de Fe₂Si XRD analizi sonucu tespit edilen bileşiklerdir. XRD sonuçlarının desteklenmesi adına yapılan SEM-EDX sonuçları da Şekil 4.51 (saf Fe metali), Şekil 4.52 (çöken katı formun etüvde kurutulması) ve Şekil 4.53'de (liyofilizatörde kurutma) gösterilmiştir.

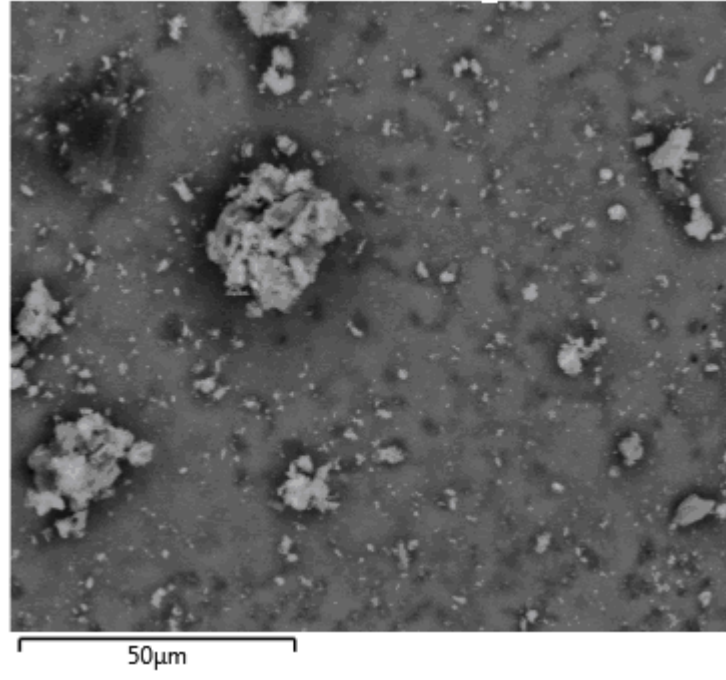


(a)

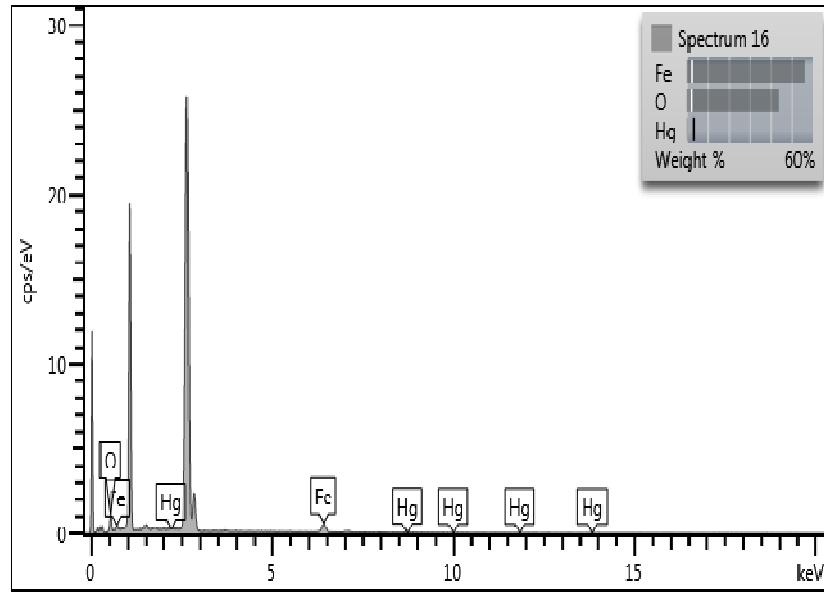


(b)

Şekil 4.51. Saf Fe metali SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)

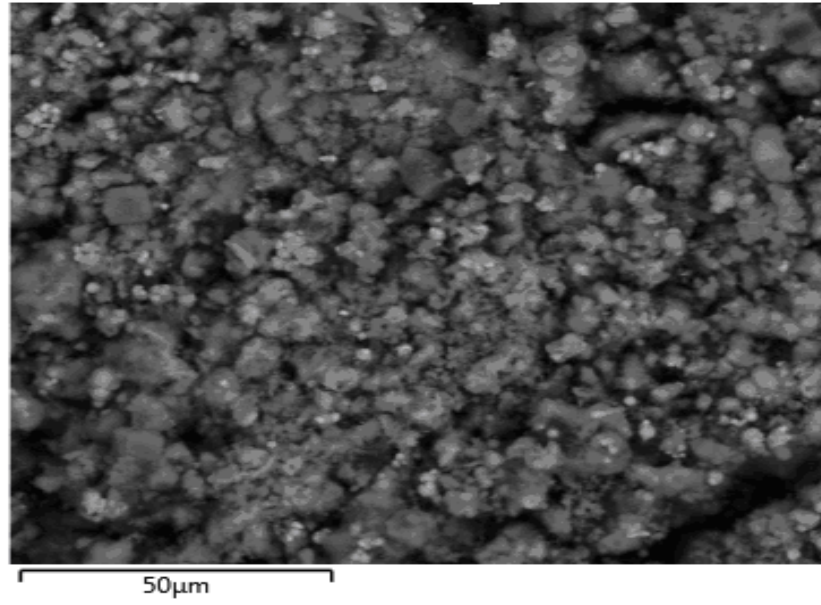


(a)

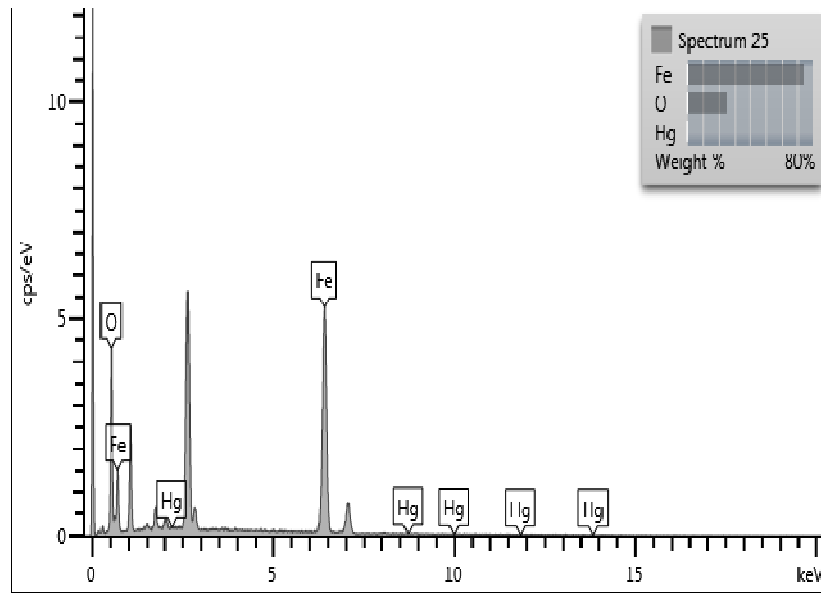


(b)

Şekil 4.52. Etüvde kurutulmuş Fe-Hg numunesi SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)



(a)



Şekil 4.53. Liyofilizatörde kurutulan Fe-Hg numunesi SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi (b)

SEM-EDX analizi sonuçlarına göre saf Fe tozu %99.06 oranında Fe ve %0.94 oranında O içeriğine sahiptir (Şekil 4.51). Fe ile sementasyon sonucu katı forma geçtiği düşünülen cıvanın tespiti için etüvde kurutma sonrası yapılan SEM-EDX analizi sonucu katı formun içeriği %55.96 Fe, %43.55 O, %0.49 Hg şeklinde tespit edilmiştir (Şekil 4.52). Liyofilizatörde kurutulan numunenin içeriği ise %73.95 Fe, %25.33 O, %0.72 Hg olarak belirlenmiştir (Şekil 4.53). Zn ile sementasyon sonucuna benzer şekilde Fe ile sementasyon sonrası liyofilizatör ile kurutulan

numunedeki cıva miktarı etüvde hazırlanan numuneye göre daha yüksek çıkmıştır. Demir metalinin sementasyon sonrası SEM görüntüsünde sementasyon reaksiyonları nedeniyle daha gözenekli bir yapıya büründüğü belirlenmiştir.

Ku vd. (2002), çinko sementasyonu ile sulu çözeltilerden cıva giderimi ile ilgili yaptıkları çalışmada, semente olmuş katı malzemenin içeriğini tespit etmek için XRD analizi yapmış ancak çinko yüzeyinde cıva tespit edememişlerdir. Bunun sebebini de sıvı metalik cıvanın çinko yüzeyinden kayma olasılığı ile açıklamışlardır. Bununla birlikte herhangi bir alaşım veya metal oksit/hidroksit de çinko yüzeyinde tespit edilmemiştir. Elektron tarama mikroskobu kullanılarak yüzey incelenmiş, pürüzsüz çinko yüzeyinde herhangi bir cıva kalıntısına rastlanmamıştır. Tez çalışmasında yapılan SEM analizleri sonucunda ise cıva tespit edilmiştir. Zn, Fe ve Cu ile gerçekleştirilen sementasyon çalışmalarında en iyi giderim verimi Zn ve Fe indirgeyici ajanlarla sağlanmış, redoks potansiyelinin fazla olması ve diğer indirgeyici ajan metallere göre aynı test şartlarında tekrarlanabilirliği yüksek olması nedeniyle Zn, en iyi indirgeyici metal olarak tespit edilmiştir. SEM-EDX analizi sonuçları incelendiğinde, indirgenmiş Hg yüzdeleri Zn, Cu ve Fe ajanlarında sırasıyla %1.06, %0.41 ve %0.72 oranında belirlenmiştir. Bu sonuçlar da Zn metalinin en uygun indirgeyici ajan olduğunu destekler niteliktedir.

Sementasyon sonrası sıvı çözeltide element/mineral analizi: Karakterizasyon çalışmalarında floresanların element/mineral düzeyde içeriği incelenmiş, cam ve fosfor tozu numunelerinde Ca ve Na takiben en fazla yüzdeye sahip diğer beş element Sb, Mn, Y, Al, Eu olarak belirlenmiştir. Nadir toprak elementleri (rare earth elements) olan Y ve Eu özellikle elektronik cihazlarda; cep telefonu, tablet bilgisayar, plazma ve dizüstü bilgisayar ekranları, aydınlatma teknolojilerinde, manyetik özellikleri ve düşük ışııkta parlamaları nedeniyle çevre dostu teknolojilerde kullanılmaktadır. Sb; tıp ilaçlarında, cep telefonu, elektronik cihazlarda, cam ve seramik sanayinde ve renklendirme kullanılmakta, Al; cam sanayinde, sıvı içecek kutuları, mutfak aletleri yapımında, alüminyum folyo, elektrik kablolarında vb kullanım alanlarında, Mn ise yine elektronik cihaz pilleri, aydınlatma teknolojilerinde kullanılmaktadır. Ekonomik değerlerinin fazla olması nedeniyle liç çözeltisinde ve sementasyon sonrası liç çözeltisinde değerli metaller analiz edilmiştir. Atık floresan lambalardan cıva geri kazanımı için belirlenen uygun

okisidatif liç çalışmaları (NaOCl/NaCl ile %50 T12 ve T8 lamba karışım numunesi) ile bu elementlerin/metallerin de geri kazanım potansiyelleri ve ikincil hammadde olarak ekonomiye katkı imkânları değerlendirilmiştir. Sementasyon sonrası süzültüde ICP_OES'de metal analizi sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Metal analizi sonuçları

Elementler (mg/L)	Karakterizasyon		Liç Çözeltisi	Sementasyon		
	Atık T12	Atık T8		Fe	Cu	Zn
Al	18.23	14.82	0.02	0.016	-	-
Eu	16.30	1.12	-	-	-	-
Mn	30.31	37.22	0.06	0.049	0.046	0.047
Sb	28.91	58.38	0.30	0.003	0.201	0.286
Y	0.69	15.66	-	-	-	-

Çizelge 4.6'da yer alan verilere göre Sb, Mn, Y, Al, Eu metalleri liç çözeltisine çok düşük oranda geçmiş veya hiç geçmemiştir. Bunun bir kaç nedeni olabileceği düşünülmüş ve ilgili tartışmalar aşağıda sunulmuştur.

- Floresan lamba metal karakterizasyonu deneylerinde adı geçen metaller T8 ve T12 fosfor tozlarında oldukça yüksek seviyede bulunmakla birlikte, aynı tiplerin cam numunelerindeki konsantrasyonları düşüktür. Çizelge 4.5’de tanımlanan “Liç Çözeltisi” kolonu (4. kolon), %50 fosfor tozu+ %50 cam karışım numunelerinde NaOCl/NaCl ile gerçekleştirilen kimyasal liç prosesini tanımlamaktadır. Fosfor tozu içindeki yüksek konsantrasyona sahip bu metaller, kimyasal liç sırasında fosfor tozundan çözünerek aynı ortamda bulunan cam numunelerinin üzerine yapışmış, ya da çökelmiş olabilir. Dolayısıyla müteakip aşamada süzülen numunenin alta geçen kısmında adı geçen metallerin çok düşük konsantrasyonlarda bulunmasının nedeni bu olabilir.
- Diğer taraftan hipoklorit liçi (NaOCl/NaCl liçi) ile adı geçen metaller, termodinamik reaksiyon koşulları, çevresel şartlar ve mevcut deneysel tasarım dahilinde verimli bir şekilde çözeltiye alınamıyor olabilir. Bu duruma gerekçe olarak ilk gerçekleştirilen metal karakterizasyon deneylerinin, kuvvetli asidik ortamda (HCl/HNO₃, v/v - 3/1) yapılması bu metallerin kuvvetli asidik liç işlemi nedeniyle çözeltiye yüksek konsantrasyonlarda geçmiş olması; ancak NaOCl/NaCl liç karışım çözeltisinin adı geçen metalleri aynı verimde çözeltiye alamaması durumu gösterilebilir.

- Hipoklorit liçi sonrası ve sementasyon sonrası filtre edilen çözeltide metal analizleri Çizelge 4.5’de 4., 5., 6., ve 7. kolonlarda görülmektedir. Fe ile sementasyon sonucu süzüntüdeki Al konsantrasyonu, kimyasal liç sonrasındaki değeri ile yaklaşık olarak aynıdır. Bu durum Al'un Fe ile semente olmadığına bir göstergesi olabilir. Cu ve Zn metalleri ile sementasyon süzüntüsünde ise Al metale rastlanmamıştır. Bu durum Al metalinin Cu ve Zn ile semente olduğu ve veya çökelti oluşturduğu şeklinde yorumlanabilir. Mn metali ise her 3 metal sementasyonu sonrası filtre çözeltide ilk konsantrasyonuna yakın bir şekilde ölçülmüştür. Bu durum Mn metalinin de sementasyona uğramadığı, ya da adı geçen ajanlarla bir çökelti oluşturmadığının bir göstergesi olabilir.

Çizelge 4.6’da 1. kolonda belirtilen Eu, Y, Sb ve Mn metallerinin geri kazanımı ile ilgili destekleyici literatür araştırmalarına göre; belirtilen metallerin geri kazanımı çalışmalarında asit çözeltiler ile yüksek geri kazanım verimlerinin elde edildiği görülmektedir. Rabah (2008), H_2SO_4/HNO_3 asit karışımı ile Eu metalinde %93 ve Y metalinde %96 geri kazanım verimlerine ulaşmıştır. Yine Eu metali geri kazanımı için yapılan çalışmalarda %90 üzerinde verim HCl çözeltisi ile (Morais ve Ciminelli, 1998), % 95 üzerinde verimi ise konsantre H_2SO_4 çözeltisi ile (Yörükoğlu ve Girgin, 2002) elde edilmiştir. Michelis vd. (2011), HCl ve H_2SO_4 karışım çözeltisi ile Y metali için %99 geri kazanım verimi tespit etmişlerdir. Sb metali için ise Na_2S ve NaOH karışım çözeltisi ile %70 oranında (Ubalini vd., 2000), H_2SO_4 çözeltisi ile %100 oranında (Koparal vd., 2004) geri kazanım sağlanmıştır. Mn metali için H_2SO_4 (Zhang ve Cheng, 2007; Furlani vd., 2009; Ghafarizadeh vd., 2011) ve HNO_3 ile (Lasheen vd., 2009) ekstraksiyon sonucu %90-98’e varan geri kazanım oranları rapor edilmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Elektronik atıkların ihtiva ettiği değerli metaller başta olmak üzere cam, Al, plastik vb. diğer geri kazanılabilir malzemelerin ekonomik olarak değerlendirilmesi konusu gittikçe önem kazanmakta ve bu konuda yapılan bilimsel çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Bununla birlikte Avrupa Birliği uyum süreci ile birlikte ülkemizde yayınlanan yasal yönetmelikler de değerli metal ve materyallerin geri kazanımı konusunda baskı oluşturmaktadır. Temel hedef atık miktarlarının azaltılması ile düzenli depolama sahalarının kullanım ömrünün uzatılması, hammadde üretiminin azaltılarak doğal kaynakların korunması ve aynı zamanda çevresel risk oluşturan tehlikeli maddelerin kontrolünün sağlanmasıdır.

Cıva içermesi nedeniyle tehlikeli atık sınıfına giren floresan lambaların yürürlükteki mevzuat gereği toplanması ve bertarafının kontrollü bir şekilde yapılması gerekmektedir. Tez çalışması süresince yapılan araştırma ile ülkemizde her geçen yıl artmakla birlikte kontrollü şekilde bertaraf edilebilen atık floresan lamba miktarı 2012 yılında ancak toplam tüketim miktarının %17'sine ulaşmıştır. Atık floresan lambalar toplanmanın ardından tiplerine göre herhangi bir ayırma işlemine tabi tutulmadan kırıcı/ayırıcı sistemler (bulb-eater) ile muamele edildikten sonra cam parçalar ve fosfor tozları ile birlikte düzenli depolama sahasına gömülerek bertaraf edilmektedir. Halen lambaların büyük çoğunluğu denetimsiz şekilde doğaya veya çöp depolama sahalarına atılmaktadır. Bu konu ile ilgili ciddi bir bilgilendirme ve bilinçlendirme çalışması mutlaka başlatılmalı ve sürekliliği sağlanmalıdır. Atık floresan lambalar etkin toplama işlemlerini takiben ikincil hammadde kaynağı olarak da düşünülebilir. Cıva ile birlikte fosfor tozu, cam, Al kapaklar da geri kazanılabilir ve/veya yeniden kullanılabilir. Bu nedenle atık floresan lambalar diğer belediye veya evsel katı atıklardan ayrı olarak toplanmalı ve geri kazanımları sağlanmalıdır.

Düzenli depolama sahasına gömülerek bertaraf edilen lambalardaki cıva miktarları yağmur suyu ile birleşerek yer altı suyuna kadar ulaşma riski taşımaktadır. Tez çalışmasında yapılan TCLP testi sonuçlarına göre atık T8 ve T12 floresan lambaların cıva içeriği sırasıyla $124.67 \pm 1.86 \mu\text{g/L}$ ve $217.09 \pm 2.25 \mu\text{g/L}$ belirlenmiş, elde edilen bu sonuçların uluslararası mevzuatlardaki sınır değeri ($25 \mu\text{g/L}$) aştığı tespit edilmiştir. Floresan lambalar tip/marka fark etmeksizin ve eşik konsantrasyon

değerlerine bakılmaksızın Tehlikeli Atık Yönetmeliği'ne göre tehlikeli atık sınıfında yer almaktadır. Bununla birlikte evlerde veya çalışma ortamlarında halen sıkça kullanılan floresan lambaların kırılmaları durumunda ortama cıva buharının yayılacağı ve insan sağlığını tehdit eden seviyelere ulaşabileceği yapılan çalışma ile ortaya koyulmuştur. Çeker ocak çalıştırılmadan içerisinde kırılan 4 adet T12 lamba sonrası ölçülen miktar (0.119 mgHg/m^3) OSHA'nın yayınladığı ve süre belirtilmeksizin cıva buharına maruz kalma limiti olan 0.1 mgHg/m^3 değerinden yüksektir. Emniyet açısından lamba kırılan ortamların beklemeksizin havalandırılması ve özellikle yayılan fosfor tozunun kapalı bir ortama alınması ve ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir.

Tez çalışması kapsamında yapılan lamba toplama işlemleri sonucunda en fazla T8 ve T12 tip floresan lambanın atık oluşturduğu tespit edilmiştir. Atık olarak karşılaşılan bir diğer floresan lamba ise sayısı az olmakla birlikte T9 tip floresan lambalardır. Tez çalışmasında atık floresan lambalar ve aynı tip yeni floresan lambalar parçalama, ayırma ve eleme gibi ön işlemlerden geçirildikten sonra öncelikle içerdikleri cıva miktarları tespit edilmiştir. Buna göre toplam cıva miktarları Atık T12 > Atık T8 > Atık T9 > Yeni T12 > Yeni T9 > Yeni T8 şeklinde sıralanmaktadır. Atık T12, T8 ve T9 lambalarda cıva miktarı sırasıyla 12 mg/lamba, 6 mg/lamba, 4 mg/lamba tespit edilmiştir. Tez süresince toplanan atıkların %50-%50 T8 ve T12 olması nedeniyle yıllık tüketim miktarı olan 6.000.000 düz tip lambanın aynı oranda atık lamba oluşturacağı kabul edilmiştir. Lamba sayıları ve içerdikleri cıva miktarları dikkate alınarak düz tip floresan lambalardan kaynaklanacak cıva miktarı 0.054 ton/yıl olarak belirlenmiştir. Kompakt floresan lamba sayısının da dahil edilmesiyle (tüketim miktarı ortalama 12.000.000 lamba/yıl, lambadaki cıva miktarı ortalama 5 mg/lamba (RoHS-2002) atık floresan lamba kaynaklı ortaya çıkan yaklaşık cıva miktarı ülke çapında 0.11 ton/yıl olarak hesaplanmıştır.

Atık teknoloji T12 lambalarda cıva miktarının fazla olması beklenen bir sonuçtur. Yasal düzenlemeler ve geliştirilen teknoloji ile cıva miktarları yeni nesil lambalarda giderek azaltılmaktadır. En fazla tüketilen lambaların (atık T12-T8) her bir parçasının cıva karakterizasyonu değerlendirildiğinde en fazla cıva içeriği (%95) fosfor tozu numunelerinde bulunmaktadır. Fosfor tozunu takiben cıva miktarları Al kapak > cam > cam matrisi > buhar faz olarak sıralanmaktadır.

Floresan lambalardan cıva geri kazanımı konusunda yapılan çalışmalar daha çok termal ve hidrometalurjik prosesler üzerinedir. Termal prosesler yüksek sıcaklıklarda cıvanın buharlaştırılması esasına dayanmakta ve bu nedenle yüksek enerji ihtiyacına gerek duyulmaktadır. Buna ilaveten cıvanın saflaştırılması için asit kullanılmasını gerektiren ek arıtma işlemleri de gerekebilmektedir. Yapılan çalışmalar hidrometalurjik yöntemlerin termal yöntemlere göre daha avantajlı ve daha kolay uygulanabilir yöntemler olduğunu belirtmektedir. Bu tez çalışmasında partikül madde üretmemesi, emisyonla sebep olmaması, işletiminde yüksek sıcaklık gerektirmemesi ve çevre dostu olması sebebiyle cıva geri kazanımında hidrometalurjik yöntemler tercih edilmiştir. Floresan lambalardan cıva geri kazanımı için asitli çözeltiler yerine de daha çevre dostu olan oksidatif reaktif çözeltiler ile liç deneyleri ve bunu takiben sementasyon deneyleri uygulanmıştır. Liç prosesinde reaktif çözelti olarak NaOCl/NaCl ve KI/I₂ kullanılmıştır. Ön deneme amaçlı yapılan kinetik deneylerin sonuçları, yüksek liç verimlerine ulaşmak için pH 7.5'da 120 rpm karıştırma hızı uygulanarak NaOCl/NaCl ve KI/I₂ çözeltileri ile sırasıyla 2 saat ve 5 saat liç süresinin yeterli olduğunu göstermiştir. Bu koşullar sabit tutularak liç testleri 2³ faktöriyel dizayn esasına göre 3 değişken dikkate alınarak yapılmıştır. Değişkenler numune ağırlığının çözelti hacmine oranı (katı/sıvı oranı), reaktif konsantrasyonu ve sıcaklık olarak seçilmiştir. En verimli şartlar tespit edilmiş ve bu koşulları sağlayan her bir faktör için ana ve girişim etkileri ANOVA ile değerlendirilmiştir. Sementasyon testlerinde ise cıvanın katı forma alınabilmesini sağlamak amacıyla indirgen ajan olarak demir (Fe), bakır (Cu) ve çinko (Zn) metalik tozları kullanılmıştır. Oda sıcaklığında ve 150 rpm su banyosu çalkalama hızında en verimli koşullar elde edilmiştir. Sementasyon testlerinde de 2³ tam faktöriyel dizayn esaslarına göre indirgen ajan miktarı, pH ve süre faktörlerinin proses performansı üzerine etkileri belirlenmiştir.

Liç çalışmaları ile T8 ve T12 tip lambaların pulverize edilmiş (fosfor tozu + cam) ve kütlece eşit miktarda karıştırılmış (%50 T8- %50 T12) numunelerinde NaOCl/NaCl reaktifi ile cıva %95 oranında çözeltiye alınabilmektedir. En uygun liç şartları 0.5 M NaOCl/0.2 M NaCl liç çözeltisi, 50 g numune miktarı (1/2 oranında katı madde) ve 50 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Reaktif konsantrasyonun artması liç veriminde herhangi bir etki oluşturmamaktadır ancak yüksek hipoklorit konsantrasyonu bir sonraki adım olan sementasyon testleri için metal hidroksit oluşturma olasılığı nedeniyle

istenmeyen bir faktördür. Yüksek sıcaklık, cıva liç verimini olumsuz etkilemekte, malzemenin gözenek çapının küçülmesi ise olumlu etkilemektedir. Sementasyon testleri sonucunda ise Fe ve Zn cıvanın % 100 oranında indirgenmesini sağlamıştır. En uygun proses şartları, her iki metal için de 5 dk temas süresi, pH 1 ve 5 g/L indirgen ajan miktarıdır. Zn metali Fe'e göre hem yüksek redoks potansiyeline sahiptir hem de Fe tozuna göre %1 oranında daha ucuzdur. En verimli şartların sağlandığı sementasyon prosesi sonrası XRD ve SEM-EDX analizi sonuçlarına göre de katı numune de Hg tespit edilmiştir. SEM-EDX analizi sonuçları incelendiğinde, indirgenmiş Hg yüzdeleri Zn, Cu ve Fe ajanlarında sırasıyla %1.06, %0.41 ve %0.72 oranında belirlenmiştir. Hem daha ekonomik olması hem de en yüksek Hg yüzdesi elde edilmesi nedeniyle Zn metali en uygun indirgeyici ajan olarak seçilmiştir. Tez çalışması sonucunda atık floresan lambalardan oksidatif liç şartlarında yüksek oranda cıvanın çözeltiye alınabildiği belirlenmiştir. Literatür çalışmalarında asitli çözeltiler ile elde edildiği belirlenen yüksek verimlere ulaşılmıştır. Oksidatif liç prosesi asitli çözeltilerin yerine çok daha çevreci ve insan sağlığını korumaya yönelik olarak cıva geri kazanımında kullanılabilir. Tez çalışması bu yönüyle ulusal ve uluslararası literatüre de katkıda bulunacaktır.

Atık floresanların element/mineral içeriği de tez kapsamında araştırılmış, özellikle fosfor tozu yapısında yüksek miktarlarda P, Ca, F, Cl tespit edilmiştir. Bu elementleri takiben de Y, Sb, Na, Al, Ba, Eu, Mg, Ce, La, Ni, Pb, Tb elementlerinin varlığı ortaya konulmuştur. Cam numunelerde ise Na, Ca en yüksek oranlara sahip olan elementlerdir. Bu durum tehlikeli cıva metali dışında, floresan lambaların oldukça karmaşık, kompozit ve değerli (eser toprak metalleri) elementlerden meydana geldiğini göstermektedir. Cam ve fosfor tozu içerisinde konsantrasyonu/yüzdesi Ca, Na'dan sonra ilk beş element Sb, Mn, Y, Al, Eu olarak belirlenmiştir. Cıva metaline ilave olarak ekonomik değerlerinin fazla olması nedeniyle bu beş metalin de en verimli cıva liç veriminin sağlandığı deneysel şartlar için NaOCl/NaCl reaktifi ile geri kazanımını da araştırılmıştır. Deney sonucunda belirtilen metaller liç çözeltisine çok düşük oranda geçmiş veya hiç geçmemiştir. Bu metalleri de (özellikle Eu ve Y) cıva ile birlikte çözeltiye almak amaçlanıyorsa; farklı bir asit/oksitleyici liç reaktif kombinasyonu kullanılabilir.

Tez çalışması sonucu elde edilen veriler atık floresan lambalardan cıva metali geri kazanımının mümkün olduğunu ve çevresel açıdan etkin bir biçimde uygulanabileceğini göstermiştir. Cıva ve toksik bileşiklerinin insan sağlığı ve çevresel risklerinin minimize edilmesi amacı ile uzaklaştırılması ve geri kazanılması işlemleri, maddi fayda sağlama potansiyeline de sahiptir. Uluslararası metal piyasasında saf cıvanın fiyatı son iki yılda neredeyse %200 artış göstermiştir. Bu yönüyle atık floresan lambalar, uygun proses seçimi ile ekonomiye kazandırılarak, cıva metali için ikincil bir hammadde kaynağı olabilir.

Tez sonuçlarının endüstriyel anlamda uygulanabilir potansiyele sahip olması, ilgili firmaların Ar-Ge çalışmalarında bu sonuçlardan yararlanmalarını sağlayabilir. Ayrıca elde edilen sonuçlar, ülkemizde atık floresan lambalardan madde ve metal geri kazanım konusunda uygulanacak tam ölçekli uygulamaları teşvik edecek niteliktedir. Bu çerçevede planlanacak farklı projelerde incelenebilecek bazı hususlar da mevcuttur. Örneğin, tezde oksidatif liç solüsyonundan geri kazanım amacıyla sadece sementasyon prosesi ile çalışılmıştır. Sementasyon prosesi her ne kadar etkili bir yöntem olarak görünse de, alternatif olarak fotokataliz ve elektroliz/elektrokazanım gibi yeni teknolojiler de denenmelidir. Bu yöntemlerin de değerlendirilmesi ile metal geri kazanımları üzerine en etkin ve ekonomik yöntemin belirlenmesi ile ilgili daha net bulgular elde edilebilir.

Tezin devamı olarak, benzer çalışmalar kompakt floresan lambalar (enerji tasarruflu lambalar) için de gerçekleştirilmelidir. Kompakt floresan lambalar diğer floresan lamba tiplerine göre toplam cıva miktarının düşük olması ve vida duy sayesinde kolaylıkla akkor lambaların yerine monte edilebiliyor olması gibi avantajlara sahiptir. Uzun kullanım ömrü nedeniyle de kompakt floresan lambalar daha çok tercih edilmekte ve tüketiminin artmasına doğru bir yönlendirme olduğu açıkça görülmektedir. Kompakt floresan lambalara göre bir çok avantaja sahip yeni gelişen bir diğer teknoloji ise LED; Light Emitting Diode (ışık yayan diyot) ampullerdir. LED'ler cıva içermemesi nedeniyle floresan lambalara göre daha çevreci aydınlatma ürünleri olarak tanımlanmakta ve gelecekte aydınlatma teknolojisinin en önemli parçası olmaları beklenmektedir. Yeni geliştirilen her bir teknoloji öncekinin alternatifi olmayı sürdürecektir. Bu nedenle aydınlatma teknolojisi ürünlerinin geri

kazanımı konusu bilimsel açıdan önemini yitirmemekle birlikte, araştırılması gereken güncel bir konu olmaya devam edecektir.

Bununla birlikte mühendislikte 4R (Reduse, Reuse, Recycling and Recovery) uygulamaları yani atığın kaynağında azaltılması veya oluşumunun engellenmesi, yeniden kullanılması, geri dönüşümü ve geri kazanımı açısından değerlendirildiğinde öncelikle atıkların oluşumunun engellenmesi gerekmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi teknoloji giderek cıvasız lamba üretimine doğru kaymaktadır. Teknolojinin ilerlemesi ile cıva içeren lambaların atık olarak oluşumu engellenebilir. Sürekli açık kapatılması floresan lambaların kullanım ömrünü azaltmaktadır. Sürekli açma kapama yapılan banyo, lavabo gibi evin belirli bölümlerinde floresan lamba tercih edilmeyerek atık oluşumu azaltılabilir. Gelecek projelerde araştırılmasını tavsiye ettiğimiz diğer bir husus, cıva geri kazanımı yanında atık floresan lambaları oluşturan parçaların da (cam ve Al kapak vb.) geri kazanım teknolojilerinin araştırılmasıdır. Böylelikle cıva içeren atık floresan lambaların tamamıyla geri kazanılması değerlendirilmiş olacaktır.

Tezin devamında çalışılabilecek diğer bir konu ise ekonomik analizin detaylı bir mühendislik maliyeti yazılımı ile gerçekleştirilmesi ve buna floresan toplama maliyetlerinin de eklenmesiyle floresan lambalardan cıva geri kazanımı için toplam maliyetin araştırılmasıdır. Böylece tez çalışmasının uygulamaya yönelik planlanması durumunda bertaraf tesisi işletme şartları gerçeği daha iyi yansıtacaktır. E-atıkların geri kazanımı üzerine sağlanan devlet desteğinden gerçek tesis işletme şartları göz önüne alınarak yararlanılabilir.

Tez çalışması süresince tespit edilen bir diğer konu ise floresan lambaların kapalı ortamlarda depolanması veya ömrünü tamamlamış lambaların yenileriyle değiştirilmesi esnasında kırılması durumunda insan sağlığına olası etkileri ile ilgili toplumun yeterli bilgiye sahip olmadığıdır. Atık floresan lamba toplama noktalarında kurulan ikili ilişkiler çerçevesinde ve düzenlenen seminerler ile floresan lamba kaynaklı cıva kirliliği konusunda bilgilendirme çalışmaları yapılarak olabildiğince fazla kişiye ulaşılmaya çalışılmıştır. Tez çalışmasının devamında Tübitak - 4004 Doğa Eğitimi ve Bilim Okulları gibi ulusal destek programları hazırlanarak tez konusu ile ilgili bilim ve teknoloji kültürünün geliştirilmesine katkıda bulunulabilir.

Ülkemizde floresan lambaların bertaraf veya geri kazanım amacıyla toplama miktarının arttırılması gerekmektedir. Etkin toplama sisteminin oluşturulması amacıyla floresan lamba bertarafı veya geri kazanımı konusunda faaliyet gösteren firmalardan oluşan bir birlik/kooperatif kurulabilir ve yapılacak ortak çalışmalar ile toplama, taşıma, ayırma metotları bir standarda bağlanabilir. Ülke çapında oluşturulacak sonuca yönelik etkili programlar ile atık floresan toplama ve geri kazanım altyapısı oluşturulabilir hatta devlet desteği sağlanabilir. İşletme maliyetleri düşürülerek floresan lambaların geri kazanımı konusu topluma ve iş dünyasına benimsetilebilir.

KAYNAKLAR

- Aktaş, S., 2012. Cementation of Rhodium from Waste Chloride Solutions using Copper Powder. *International Journal of Mineral Processing*, 6.
- Anacleto, A.L., Carvalho, J.R., 1996. Mercury Cementation from Chloride Solutions Using Iron, Zinc and Aluminium. *Minerals Engineering*, 9, 385-397.
- Apisitpuvakul, W., Watts, D.J., Piumsomboon, P., Koetsinchai, W. 2008 LCA of Spent Fluorescent Lamps in Thailand at Various Rates of Recycling. *Journal of Cleaner Production*, 16 (10) 1046-1061.
- ARC Danışmanlık Geri Dönüşüm Hizmetleri ve Ekipmanları, 2010. Bulb-Eater Sistemi. Erişim Tarihi: 14.01.2011. <http://www.arc-turkey.com/arc/urunlerimiz/premium-bulb-eater>
- Astimex Scientific Limited, 2001. Mineral Standard Mount-Serial 99-045. MINM 25-53. Available at. Erişim Tarihi:15.08.2011.<http://www.proscitech.com>.
- Aucott, M., McLinden, M., Winka, M, 2003. Release of Mercury from Broken Fluorescent Bulbs. *Journal of The Air & Waste Management Association*, 53, 143-51.
- Battye, W., McGeough, U., Overcash, C., 1994. Evaluation of Mercury Emissions from Fluorescent Lamp Crushing, USEPA-453/R-94-018, US, pp: 1-25.
- Bingham, E., Barbara C., Powel, C.H., 2001. Patty's Toxicology: Toxicological Issues Related to Metals: Neurotoxicology and Radiation Metals and Metal Compounds, 5th Ed., Vol 2, John Wiley & Sons, 840p. West Sussex.
- Brosseau, L.M., 2010. How To Prevent A Lamp From Breaking. *Material Handling Management*. Erişim Tarihi: 25.04.2011. <http://mhlnews.com/packaging/prevent-lamp-breaking-2590>.
- Bustoa, Y., Cabreraa, B.X., Tackb, F.M.G, Verloob, M.G., 2011. Potential of thermal treatment for decontamination of mercury containing wastes from chlor-alkali industry. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 114–118.
- Bussi, J., Cabrera, M.N., Chiazzaro, J., Canel, C., Veiga, S., Florencio, C., Dalchiale, E.A., Belluzzi, M., 2009. The Recovery and Recycling of Mercury from Fluorescent Lamps Using Photocatalytic Techniques. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(4), 478-84.
- Bøckman, O., Østvold, T., 2000. Products Formed During Cobalt Cementation on Zinc in Zinc Sulfate Electrolytes. *Hydrometallurgy*, 54, 65–78.
- Calvo, F., Forn, A., 1974. Recuperation Del Mercurio a Partir De Sus Minerales Por Oxidacion Em Medio Acuoso. In: 1er Congreso Internaonal del Mercurio, 1, 327.

- Carvalho J., Comes, L., Henriques, G., 1994. 4 Conf. Nat. sobre Qualidade do Ambiente, Lisboa, Portugal, 133-142.
- Chang, T.C., You, S.J., Yu, B.S., Kong, H.W., 2007. The Fate and Management of High Mercury-Containing Lamps from High Technology Industry. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 784–92.
- Chang, T.C., You, S.J., Yu, B.S., Chen, C.M., Chiu, Y.C., 2009. Treating High-Mercury-Containing Lamps Using Full-Scale Thermal Desorption Technology, *J. Hazard. Mater.*, 162, 967-72.
- Cogar, M.J., 1992. Lamp reclamation process. Patent No:US 5.106.598, United States.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2010. Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı. Atık mevzuatı doğrultusunda çalışma izni/lisans verilen firmalar. Erişim Tarihi: 10 Nisan 2013. <http://www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/lisans.html>.
- Dang, T.A., Frisk, T.A., Grossman, M.W., 2002. Applications of Surface Analytical Techniques for Study of the Interactions Between Mercury and Fluorescent Lamp Materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373, 560–570.
- Danışmanlık Geri Dönüşüm Hizmetleri ve Ekipmanları (ARC), 2010. Erişim Tarihi: 14.01.2011. <http://www.arc-turkey.com/arc/urunlerimiz/premium-bulb-eater>
- Dean, J.A., 1985. Lange's Handbook of Chemistry, 13th Ed., McGraw-Hill, 5-71p. New York.
- Deborde, M., Von Gunten, U., 2008. Reactions of Chlorine with Inorganic and Organic Compounds During Water Treatment—Kinetics and Mechanisms: A Critical Review. *Water Research*, 42, 13–51.
- Demirkıran, N., Ekmekyapar, A., Künkül, A., Baysar, A., 2007. A Kinetic Study of Copper Cementation with Zinc in Aqueous Solutions. *The International Journal of Mineral Processing*, 82, 80–85.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Lafleche, M., 2008. Metal-contaminated soils: remediation practices and treatment Technologies. *Pract. Period. Hazard. Tox. Radioact. Waste Manage.* 12, 188–210.
- Development of an Hazard Rating for Specific Water Pollutants (1982). Organisation for Economic Co-operation and Development Publications, Paris.
- Djokic, S.S., 1996. Cementation of Copper by Aluminum in Alkaline Solution. *Journal of Electrochemical Society*, 143(4), 1300–1305.
- Djoudi, W., Aissani-Benissad, F., Bourouina-Bacha, S., 2007. Optimization of Copper Cementation Process by Iron Using Central Composite Design Experiments. *Chemical Engineering Journal*, 133, 1–6.

- Dominski, P., 1985. Automated Cold Vapor Determination of Mercury: EPA Stannous Chloride Methodology. Varian Instruments at Work, AA51.
- Durão, W.A., Castro, C.A., Windmöller, C.C., 2008. Mercury Reduction Studies to Facilitate the Thermal Decontamination of Phosphor Powder Residues from Spent Fluorescent Lamps, *Waste Manage.*, 28, 2311-19.
- European Commission (EC), 2004. Mercury Flows in Europe and The World: The Impact of Decommissioned Chlor-Alkali Plants. Directorate General for Environment. Rue De La Loi, 200 B-1049 Brussels.
- Elektroinfo, 2008. Floresan lamba bağlantısı. Erişim Tarihi: 15.01.2011. <http://elektroinfo.blogspot.com/2008/04/floresan-lamba-baglantisi.html>.
- Fábrega, F.M., Pereira, J.H.P.A., Mansur, M.B., 2005. Recovery of Mercury from Spent Fluorescent Lamps. In: XIII International Conference on Heavy Metals in The Environment, Rio de Janeiro-Brasil, 8.
- Fujiwara, K., Fujinami, K., 2004. Mercury Recovery Method. Patent No: US 6.800.112 B2. United States.
- Furlani, G., Moscardini, E., Pagnanelli, F., Ferella, F., Vegliò, F., Toro, L., 2009. Recovery of Manganese from Zinc Alkaline Batteries by Reductive Acid Leaching Using Carbohydrates as Reductant. *Hydrometallurgy*, 99, 115–118.
- Gates, D.D., Chao, K.K., Cameron, P.A., 1995. The Removal of Mercury from Solid Mixed Waste Using Chemical Leaching process. Oak Ridge, *Journal of Chemical Technology Biotechnology* 85, 478–484.
- Ghafarizadeh, B., Rashchi, F., Vahidi, E., 2011. Recovery of Manganese from Electric Arc Furnace Dust of Ferromanganese Production Units by Reductive Leaching. *Minerals Engineering*, 24, 174–176.
- Gresimov, Y., Dreving, V., Eremin, E., Kiselev, A., Lebedev, V., Panchenkov, G., Shlygin, A., 1985. *Physical Chemistry*, MIR, Moscow, 624.
- Glenz, T.T., Brosseau, L.M., Hoffbeck, R.W., 2009. Preventing Mercury Vapor Release from Broken Fluorescent Lamps during Shipping. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59, 266-72.
- Habashi, F., 1999. *Textbook of Hydrometallurgy*. 2nd Ed., Metallurgie Extractive, 750p. Quebec, Quebec City.
- Hildenbrand, V.D., Denissen, C., Geerdinck, L., Marel, C., Snijders, J., Tamminga, Y., 2000. Interactions of Thin Oxide Films With Low-Pressure Mercury Discharge. *Thin Solid Film*, 371, 295–302.
- Hsu, Y.J., Tran, T., 1996. Selective Removal of Gold from Copper-Gold Cyanide Liquors by Cementation Using Zinc. *Minerals Engineering* 9(1), 1-13.

- Hu, Y., Cheng, H., 2012. Mercury risk from fluorescent lamps in China: Current status and future perspective. *Environment International*, 44, 141–150.
- Hummer, H., Gonzala, L.S.S., Fernandes, A.L.V., Yallouz, A.V., 2006. Treatment of Mercury Bearing Fluorescent Lamps by Using An Electrochemical Process. *Centro de Tecnologia Mineral*, Thesis, October 18th 2006, Leoben.
- Jang, M., Hong, S.M., Park, J.K., 2005. Characterization and Recovery of Mercury from Spent Fluorescent Lamps. *Waste Management*, 25, 5-14.
- Jones, H.R., 1971. *Mercury Pollution Control*. Noyes Data Corporation, New Jersey, 131.
- Kalb, P.D., Adams, J.W., Milian, L.W., Penny, G., Brower, J., Lockwood, A., 1999. Mercury Bakeoff: Technology Comparison for The Treatment of Mixed Waste Mercury Contaminated Soils at BNL. *Waste Management Congress*, Tucson, 9.
- Klasson K.T., Koran, L.J., Gates D.D., Cameron, P.A., 1998. Removal of Mercury From Solids using Potassium Iodide/Iodine Leaching Process. *The Scientific Report*, OAK Ridge National Laboratory, 59.
- Koparal, A.S., Özgür, R., Ögütveren, Ü.B., Bergmann, H., 2004. Antimony Removal from Model Acid Solutions by Electrodeposition. *Separation and Purification Technology*, 37, 107–116.
- Ku, Y., Chen, C.H., 1992. Kinetic Study of Copper Deposition on Iron By Cementation Reaction. *Separation Science and Technology*, 27(10), 1259-1275.
- Ku, Y., Lee, C., 1997. Kinetic Study on The Removal of Lead from Wastewaters by Iron Cementation. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 20, 295-301.
- Ku, Y., Wu, M.H., Shen, Y.S., 2002. Mercury Removal from Aqueous Solutions by Zinc Cementation. *Waste Management*, 22, 721-26.
- Lakshmanan, A., 2008. *Luminescence and Display Phosphors: Phenomena and Applications*. Nova Science Publishers, New York, 934.
- Lasheen, T.A., El-Hazek, M.N., Helal, A.S., El-Nagar, W., 2009. Recovery of Manganese Using Molasses as Reductant in Nitric Acid Solution. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 109–114.
- Lee, K.J., Lee, T.G., 2012. A review of international trends in mercury management and available options for permanent or long-term mercury storage. 241–242, 1–13.
- Lee, T.G., Eom, Y., Lee, C.H., Song, K.S., 2011. Stabilization and solidification of elemental mercury for safe disposal and/or long-term storage. *J. Air Waste Manage. Assoc*, 61, 1057–1062.

- Li, Y., Jin, L., 2011. Environmental Release of Mercury from Broken Compact Fluorescent Lamps. *Environmental Engineering Science*, 28(10), 5.
- MERCK, 2004. Güvenlik Bilgi Formu. Erişim Tarihi: 14.01.2011.<http://civa2klorur.pd.sciart.karaelmas.edu.tr/bolumler/Kimya/MSDS/civa2klorur.pdf>.
- Michelis, I. D., Ferella, F., Varelli, E.F., Vegliò, F., 2011. Treatment of Exhaust Fluorescent Lamps to Recover Yttrium: Experimental and Process Analyses. *Waste Management*, 31, 2559–2568.
- Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP), 2007. Ayakkabı ve Saraciye Teknolojisi Basit Elektrik İşlemleri. Erişim Tarihi: 11.12.2010.http://cygm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/ayakkabi/moduller/basit_elektrik_islemleri.pdf.
- Morais, C.A., Ciminelli, V.S.T., 1998. Recovery of Europium from A Rare Earth Chloride Solution. *Hydrometallurgy*, 49, 167–177.
- Nanseu-Njikia C.P., Tchamangoa S.R., Ngoma P.C., Darchenb A., Ngamenia E., 2009. Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1430–1436.
- NEMA, 2000. Environmental Impact Analysis: Spent Mercury-Containing Lamps.
- Nosier, S.A., Sallam, S.A., 2000. Removal of lead ions from wastewaters by cementation on a gas-sparged zinc cylinder. *Separation and Purification Technology*, 18, 93-101.
- Noubactep, C., 2010. Elemental Metals for Environmental Remediation: Learning from Cementation Process. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 1170–1174.
- Northeast Waste Management Officials' Association (NEWMOA), 2009. Review of Compact Fluorescent Lamp Recycling Initiatives in the U.S. & Internationally. Erişim Tarihi: 10.05.2013. <http://www.newmoa.org/prevention/mercury/lamprecycle/CFLRecyclingReport.pdf>
- Oomen, M., 1998. Mercury Reduction in TL Fluorescent Lamps. 8th International Symposium on Light Sources, Greifswald, Germany.
- Parks, G.U.S., 1969. Extraction of Mercury from Its Ores with Aqueous Hyperchlorite Solutions. Patent No. 3.476.552.
- Parks, G.A., Fittinghoff, N.A., 1970. Mercury Extraction Now Possible Via Hypochlorite Leaching. *Eng. Mining J.*, 6, 107-109.
- Pedroso, A.C.S., Gomes, L.E.R., Carvalho, J.M.R., 1994. Mercury Removal from Process Sludges via Hypochlorite Leaching. *Environmental Technology*, 15, 657-67.

- Piao, H., Bishop, P.L., 2006. Stabilization of mercury-containing wastes using sulphide, *Environmental Pollution*, 139, 498–506.
- Pogrebnaia, V.L., Pronina, N.P., Strizhov, N.K., Tsymbal, E.P., Poluljakhova, N.N., 1998. Method of Mercury Recovery from Luminescent Lamps. Patent No: RU 2.116.368, Russian
- Rabah, M.A., 2004. Recovery of Aluminium, Nickel–Copper Alloys and Salts from Spent Fluorescent Lamps. *Waste Management*, 24, 119–126.
- Rabah, M.A., 2008. Recyclables Recovery of Europium and Yttrium Metals and Some Salts from Spent Fluorescent Lamps. *Waste Management*, 28, 318–325.
- Raposo, C., Roeser H.M. 2001 Contamination of The Environment by The Current Disposal Methods of Mercury-Containing Lamps in The State of Minas Gerais, Brazil. *Waste Management Journal*, 21(7), 661-670.
- Raposo, C., Windmüller, C.C., Durão, W.A., 2003. Mercury Speciation in Fluorescent Lamps by Thermal Release Analysis. *Waste Management*, 23, 879-886.
- Rockandel, M.A., Twidwell, L.G., 1994. Mercury Contaminated Muld Treatment. Patent No:US 5.134.527, United States.
- Rodriguez, O., Padilla, I., Tayibi, H., López-Delgado, A., 2012. Concerns on liquid mercury and mercury-containing wastes: a review of the treatment technologies for the safe storage. *J. Environ. Manage*, 101, 197–205.
- Roozkrans, C.J., Verhaar, H.C.G., 1998. Low-pressure mercury vapour discharge lamp. US Patent 5753999.
- Silveria, G.T.R., Chang, S.Y., 2011. Fluorescent Lamp Recycling Initiatives in The United States and A Recycling Proposal Based on Extended Producer Responsibility And Product Stewardship Concepts. *Waste Management & Research*, 29(6) 656–668.
- Singhvi, R., Taneja, A., Patel, J.R., Kansal, V., Gasser C.J., Kalnicky, D.J., 2011. Determination of Total Metallic Mercury in Compact Fluorescent Lamps (CFLs), *Environmental Forensics*, 12(2), 143-148.
- Slavek J., Pickerin, W.F., 1988. Metal Ion Interaction with The Hydrous Oxides of Aluminum. *Water Air And Soil Pollution*, 39, 201-16.
- Smith, R., 2007. Lamp Recycling 101. *Electrical Construction & Maintenance*. Market Watch, 10.
- Syversena, T., Kaurb, P., 2012. The toxicology of mercury and its compounds. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 26, 215– 226.

- The Association of Licensed Multiple Retailers (ALMR), 2011. ALMR Members. Erişim Tarihi:25.08.2011.<http://www.almr.org/index.html>.
- Thaler, E.G., Wilson, R.H., Doughty, D.A., Beers, W.W., 1995. Measurement of Mercury Bound in the Glass Envelope During Operation of Fluorescent Lamps. Journal of The Electrochemical Society, 142(6), 1968-1970.
- Tolu, İ., 2010. Sözlü Görüşme. Osram Ampül Ticaret A.Ş., Ankara.
- Truesdale, R.S., Beaulieu, S.M., Pierson, T.K., 1993. Management of Used Fluorescent Lamps: Final Project Report. Prepared by Science Applications International Corporation, Carolina-USA.
- Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği-Maden Mühendisleri Odası (TMMOB-MMO), 2010. Maden/Metal Fiyatları 2010, Madencilik Bülteni, 93, 86-87.
- Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği-Maden Mühendisleri Odası (TMMOB-MMO), 2013. Maden/Metal Fiyatları 2012. Madencilik Bülteni, 103, 74-76.
- Twidwell, L.G, Thompson, R.J., 2001. Recovering and Recycling Hg from Chlor-Alkali Plant Wastewater Sludge. Journal of The Minerals Metals & Materials Society (JOM), 53, 15-17.
- Ubaladini, S., Veglio, F., Fornari, P., Abbruzzese, C., 2000. Process Flow-Sheet for Gold and Antimony Recovery From Stibnite. Hydrometallurgy. 57, 187-199.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1992. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Method 1311, July,1-38.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1994. Industrial Non-Hazardous and Solid Waste Programs. US EPA Region, 6 (214), 6665-760.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1997. Mercury Emissions from The Disposal of Fluorescent Lamps. Final Report, Washington-USA,1-60.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1998. Comments Related To Industry Source Reduction Efforts. Response To Comments Document. Final Rule On Hazardous Waste Lamps (DCN FLEP-00156), Washington-USA, 1-22.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1999. Hazardous Waste Lamp rule. Federal Register. Washington-USA, 64(128), 36466-490.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2003. Potential for Increased Bioavailability of Mercury in Selenium Contaminated Sites: Risk Assessment and Ecological Effects, 2003 Progress Report, University of California, USA.

- Wang, J., Feng, X., Anderson, C.W.N., Xing, Y., Shang, L., 2012. Remediation of mercury contaminated sites – A review. *Journal of Hazardous Materials*, 221– 222, 1– 18.
- Weyand, T.E., Koshinski, C.J., 1994. Method for Removing Mercury from Contaminated Soils And Industrial Wastes And Related Apparatus. Patent no: US 5.300.137, United States.
- Yalçın, H., 2011. Mineraloji Ders Notları. Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Sivas, Erişim Tarihi: 06.04.2012. <http://www.public.cumhuriyet.edu.tr/yalcin/HY-mineraloji.doc>.
- Yang, G.C.C., Tsai, C.M., 1998. A study on heavy metal extractability and subsequent recovery by electrolysis for a municipal incinerator fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 58, 103–120.
- Yazgan, M. S., Tanik A., 2003. Application of Hazard Rating System for Pesticides Used in A Watershed of Istanbul, Turkey. *Diffuse Pollution Conference Dublin*.
- Yörükoğlu, A., Girgin, İ., 2002. Recovery of Europium by Electrochemical Reduction from Sulfate Solutions. *Hydrometallurgy*, 63, 85–91.
- Zambrano J. B., Laborie S., ViersPh., Rakib M., Durand G., 2004. Mercury removal and recovery from aqueous solutions by coupled complexation – ultrafiltration and electrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 58, 103–120.
- Zhang, W., Cheng, C.Y., 2007. Manganese Metallurgy Review. Part II: Manganese Separation and Recovery from Solution. *Hydrometallurgy*, 89, 60–177.
- Zhuang, J.M., Lo, T., Walsh, T., Lamb, T., 2004. Stabilization of high mercury contaminated brine purification sludge. *Hazardous Materials*, 113, 157–164.

EKLER

EK A. Çizelgeler

Çizelge A.1. Farklı tip ve markalarda atık floresan lambaların toplam cıva miktarları

Tip	Kod	Özellik	Ağırlık (g)	Toplam Cıva (mg/lamba)
T12	Atık/T12-1	40W-2300lm TS183 Daylight Preheat	296	17.42
	Atık/T12-1	40W-2300lm TS183 Daylight Preheat	290	12.69
	Atık/T12-1	40W-2300lm TS183 Daylight Preheat	275	10.77
	Atık/T12-2	40W/54-2300lm TS183 Daylight Preheat	277	9.81
	Atık/T12-2	40W/54-2300lm TS183 Daylight Preheat	242	11.25
	Atık/T12-2	40W/54-2300lm TS183 Daylight Preheat	272	11.63
	Atık/T12-2	40W/54-2300lm TS183 Daylight Preheat	271	7.82
	Atık/T12-3	40W/54 TL Made in Poland	235	13.29
	Atık/T12-3	40W/54 TL Made in Poland	241	9.33
	Atık/T12-3	40W/54 TL Made in Poland	245	12.86
T8	Atık/T8-1	TLD 36W/54 Made in Hungary	168	5.20
	Atık/T8-1	TLD 36W/54 Made in Hungary	175	6.09
	Atık/T8-1	TLD 36W/54 Made in Hungary	178	6.77
	Atık/T8-2	TLD 36W/54 2500 lm Daylight Made in PRC	175	5.84
	Atık/T8-2	TLD 36W/54 2500 lm Daylight Made in PRC	172	5.73
	Atık/T8-3	TLD 36W/54 Made in Poland	173	7.15
	Atık/T8-3	TLD 36W/54 Made in Poland	171	9.11
	Atık/T8-4	L 36W/765 Cool Daylight Made in Indonesia	157	4.48
	Atık/T8-4	L 36W/765 Cool Daylight Made in Indonesia	152	6.74
	Atık/T8-4	L 36W/765 Cool Daylight Made in Indonesia	160	5.18
T9	Atık/T9-1	FC12 T9-D Daylight 1675Lm 32W Made in Indonesia	194	4.26
	Atık/T9-1	FC12 T9-D Daylight 1675Lm 32W Made in Indonesia	196	5.41
	Atık/T9-2	32W 1810 Lm Daylight (54) Made in Thailand CE	198	5.36
	Atık/T9-2	32W 1810 Lm Daylight (54) Made in Thailand CE	193	3.99
	Atık/T9-2	32W 1810 Lm Daylight (54) Made in Thailand CE	188	3.65
	Atık/T9-3	TLE 32W/54 Daylight Made in Thailand	194	4.51
	Atık/T9-3	TLE 32W/54 Daylight Made in Thailand	196	4.74
	Atık/T9-4	L32W/765C Cool Daylight Pecyclable Indonesia	182	4.21
	Atık/T9-4	L32W/765C Cool Daylight Pecyclable Indonesia	177	2.01
	Atık/T9-4	L32W/765C Cool Daylight Pecyclable Indonesia	180	4.21

Çizelge A.2. Farklı tip ve markalarda yeni floresan lambaların toplam cıva miktarları

Tip	Kod	Özellik	Ağırlık (g)	Toplam Cıva (mg/lamba)
*T12	Yeni/T12-2	TS183 TL 40W/54 Daylight ab3 EN60081 2500 Lm Made in PRC CE	234	2.26
	Yeni/T12-2	TS183 TL 40W/54 Daylight ab3 EN60081 2500 Lm Made in PRC CE	232	3.67
	Yeni/T12-2	TS 183 TL 40 W/54 Daylight ab3 EN 60081 2500 Lm Made in PRC	237	1.39
	Yeni/T12-2	TS183 TL 40W/54 Daylight an3 EN60081 2500 Lm Maden in PRC	248	3.55
	Yeni/T12-2	TS183 TL 40W/54 Daylight an3 EN60081 2500 Lm Maden in PRC	235	3.45
	Yeni/T12-3	TL RS 40W/54 -765 Made in USA CE	227	3.6
	Yeni/T12-3	TL RS 40W/54-765 Made in USA CE	253	3.25
	Yeni/T12-3	TL RS 40W/54-765 Made in USA CE	239	2.98
	Yeni/T12-3	TL RS 40W/54-765 Made in USA CE	245	2.37
	Yeni/T12-3	TL RS 40W/54-765 Made in USA CE	234	3.19
T8	Yeni/T8-1	F36 W/54-765 Daylight 2350Lm Made in China L9F CE	154	0.56
	Yeni/T8-1	F36 W/54-765 Daylight 2350Lm Made in China L9F CE	169	0.58
	Yeni/T8-1	F36 W/54-765 Daylight 2350Lm Made in China L9F CE	174	1.3
	Yeni/T8-2	TLD 36W/54 Daylight TS183 EN60081 2500Lm Made in PRC aa1	170	1.47
	Yeni/T8-2	TLD 36W/54 Daylight TS183 EN60081 2500Lm Made in PRC aa1	165	1.1
	Yeni/T8-3	TL-D 36W/54-765 M9 Made in Poland CE	160	2.31
	Yeni/T8-3	TL-D 36W/54-765 M9 Made in Poland CE	140	1.44
	Yeni/T8-4	VALUE 36W Hg CE Made in Germany	154	1.48
	Yeni/T8-4	VALUE 36W Hg CE Made in Germany	158	1.02
	Yeni/T8-4	VALUE 36W Hg CE Made in Germany	173	1.76
T9	Yeni/T9-1	FC 12 T9-D 32 W Daylight A8J Made in China CE	185	1.15
	Yeni/T9-1	FC 12 T9-D 32 W Daylight A8J Made in China CE	187	1.35
	Yeni/T9-2	TL'E 32W/54 Daylight 1850 Lm Made in PRC CE 4510	171	4.16
	Yeni/T9-2	TL'E 32W/54 Daylight 1850 Lm Made in PRC CE 4510	174	2.61
	Yeni/T9-2	TL'E 32W/54 Daylight 1850 Lm Made in PRC CE 4510	170	1.4
	Yeni/T9-3	TL-E 32W/65 Made Thailand CE	173	1.45
	Yeni/T9-3	TL-E 32W/65 Made Thailand CE	194	3.73
	Yeni/T9-4	L32W/865 C LUMULUX DAYLIGHT Made in Indonesia b0c8 CE	185	1.11
	Yeni/T9-4	L32W/865 C LUMULUX DAYLIGHT Made in Indonesia b0c8 CE	188	1.64
	Yeni/T9-4	L32W/865 C LUMULUX DAYLIGHT Made in Indonesia b0c8 CE	186	1.21

*T12: Atık/T12-1 kodu ile tanımlı floresan lambalar üretimden kalktığı için, Yeni/T12-1 floresan lamba temin edilememiştir.

Çizelge A.3. Atık T12 floresan lamba parçalarının cıva karakterizasyonu

Lamba Kodu		Analiz Sonucu (µg/L)	SS ¹ (µg/L)	Sonuç ² (µg/g)	SS (µg/g)	Toplam Hg (mg)	SS (mg)
Atık/T12-1	Buhar Faz	0.82	0.03	0.082	0.003	17.42	0.19
	Cam Malz. Matr.	11.970	0.120	3.152	0.023		
	Cam Yüz.	16.254	0.056	20.318	0.071		
	Al Kap.	25.058	0.011	150.348	0.060		
	FT	28.5	0.528	2850	52.8		
Atık/T12-1	Buhar Faz	0.62	0.03	0.062	0.003	12.69	0.10
	Cam Malz. Matr.	16.461	0.152	1.083	0.010		
	Cam Yüz.	20.82	0.148	10.410	0.074		
	Al Kap.	28.733	0.557	143.666	2.787		
	FT	28.946	0.098	2315.69	7.84		
Atık/T12-1	Buhar Faz	0.90	0.02	0.090	0.002	10.77	0,06
	Cam Malz. Matr.	9.112	0.38	1.199	0.005		
	Cam Yüz.	13.755	0.052	17.194	0.066		
	Al Kap.	12.204	0.072	15.256	0.091		
	FT	24.454	0.133	1956.32	10.64		
Atık/T12-2	Buhar Faz	8.1	0.04	0.810	0.004	9.81	0,11
	Cam Malz. Matr.	18.027	0.608	1.186	0.040		
	Cam Yüz.	20.16	0.244	5.040	0.061		
	Al Kap.	26.077	1.22	65.194	3.05		
	FT	28.946	0.098	1435.23	12.85		
Atık/T12-2	Buhar Faz	5.80	0.01	0.580	0.001	11.25	0.04
	Cam Malz. Matr.	9.598	0.114	2.526	0.03		
	Cam Yüz.	14.611	0.04	18.264	0.05		
	Al Kap.	20.204	0.036	10.102	0.018		
	FT	24.380	0.095	1950.36	7.62		
Atık/T12-2	Buhar Faz	7.20	0.03	0.720	0.003	11.63	0.04
	Cam Malz. Matr.	18.817	0.425	1.238	0.028		
	Cam Yüz.	28.172	0.324	7.043	0.081		
	Al Kap.	29.266	0.03	73.167	0.087		
	FT	26.982	0.052	2698.21	5.26		
Atık/T12-2	Buhar Faz	0.88	0.02	0.088	0.002	7.82	0.05
	Cam Malz. Matr.	6.646	0.114	1.749	0.030		
	Cam Yüz.	20.788	0.144	10.394	0.072		
	Al Kap.	5.144	0.012	1.286	0.003		
	FT	15.865	0.066	1586.5	6.64		
Atık/T12-3	Buhar Faz	1.58	1.20	0.158	0.120	13.29	0.07
	Cam Malz. Matr.	12.897	0.144	1.697	0.019		
	Cam Yüz.	15.478	0.008	19.348	0.01		
	Al Kap.	26.979	0.334	80.937	1.002		
	FT	21.356	0.128	2135.60	12.85		
Atık/T12-3	Buhar Faz	2.98	0.30	0.298	0.030	9.33	0.05
	Cam Malz. Matr.	12.182	0.04	3.206	0.001		
	Cam Yüz.	25.124	0.360	6.281	0.091		
	Al Kap.	11.358	0.044	22.717	0.088		
	FT	27.101	0.125	2168.13	10.01		
Atık/T12-3	Buhar Faz	3.25	0.20	0.325	0.02	12.86	0.04
	Cam Malz. Matr.	11.598	0.174	1.526	0.023		
	Cam Yüz.	17.083	0.048	21.354	0.06		
	Al Kap.	25.756	0.02	77.268	0.07		
	FT	23.302	0.066	1864.2	5.32		

1 Standart Sapma

2 Seyrelme hesapları dahil edilerek bulunan sonuçlar

Çizelge A.4. Yeni T12 floresan lamba parçalarının cıva karakterizasyonu

Lamba Kodu		Analiz Sonucu (µg/L)	SS (µg/L)	Sonuç (µg/g)	SS (µg/g)	Lambadaki Toplam Hg (mg)	SS (mg)
Yeni/T12-2	Buhar Faz	19.56	4.4	1.956	0.440	2.26	0.07
	Cam Malz. Matr.	10.29	1.28	0.677	0.084		
	Cam Yüz.	15.518	0.318	7.759	0.159		
	Al Kap.	6.383	1.124	5.391	0.95		
	FT	20.502	0.113	102.510	0.567		
Yeni /T12-2	Buhar Faz	13.27	1.12	1.327	0.112	3.67	0.24
	Cam Malz. Matr.	21.417	4.28	2.818	0.564		
	Cam Yüz.	14.276	0.706	7.138	0.353		
	Al Kap.	10.249	3.327	4.328	1.405		
	FT	19.806	0.2825	396.130	5.65		
Yeni /T12-2	Buhar Faz	16.3	2.02	1.630	0.202	1.39	0.28
	Cam Malz. Matr.	17.526	8.66	1.153	0.570		
	Cam Yüz.	13.392	2.444	3.348	0.611		
	Al Kap.	7.739	2.860	3.268	1.210		
	FT	20.540	0.640	102.738	3.24		
Yeni /T12-2	Buhar Faz	13.96	1.12	1.396	0.112	3.55	0.15
	Cam Malz. Matr.	10.209	0.32	1.354	0.042		
	Cam Yüz.	9.816	1.01	4.908	0.5		
	Al Kap.	5.563	2.150	2.349	0.908		
	FT	23.222	0.260	580.54	6.58		
Yeni /T12-2	Buhar Faz	14.22	2.09	1.422	0.209	3.45	0.18
	Cam Malz. Matr.	11.263	1.409	0.741	0.098		
	Cam Yüz.	21.268	1.960	5.317	0.492		
	Al Kap.	19.670	5.69	4.153	1.201		
	FT	28.01	0.491	560.250	9.22		
Yeni /T12-3	Buhar Faz	19.05	2.27	1.905	0.227	3.60	0.21
	Cam Malz. Matr.	4.00	1.596	1.053	0.420		
	Cam Yüz.	17.276	1.36	4.319	0.34		
	Al Kap.	17.710	3.85	3.739	0.812		
	FT	16.00	0.12	640.186	8.74		
Yeni /T12-3	Buhar Faz	13.55	1.09	1.355	0.109	3.25	0.11
	Cam Malz. Matr.	5.404	0.496	1.422	0.130		
	Cam Yüz.	26.628	0.84	6.657	0.21		
	Al Kap.	11.331	3.114	4.785	1.315		
	FT	19.456	0.22	389.120	4.40		
Yeni /T12-3	Buhar Faz	15.81	2.05	1.581	0.205	2.98	0.13
	Cam Malz. Matr.	7.990	0.798	2.103	0.210		
	Cam Yüz.	12.76	0.768	3.190	0.192		
	Al Kap.	8.238	3.438	3.479	1.452		
	FT	23.985	0.255	479.692	5.10		
Yeni /T12-3	Buhar Faz	16.79	1.90	1.679	0.190	2.37	0.13
	Cam Malz. Matr.	7.083	0.684	0.932	0.090		
	Cam Yüz.	19.452	1.704	4.863	0.426		
	Al Kap.	9.340	3.630	1.972	0.767		
	FT	14.713	0.135	294.252	2.70		
Yeni /T12-3	Buhar Faz	12.86	3.85	1.286	0.385	3.19	0.20
	Cam Malz. Matr.	7.121	2.014	1.874	0.53		
	Cam Yüz.	10.558	0.624	5.279	0.312		
	Al Kap.	5.915	4.537	1.249	0.958		
	FT	21.956	0.067	439.124	1.357		

Çizelge A.5. Atık T8 floresan lamba parçalarının cıva karakterizasyonu

Lamba Kodu		Analiz Sonucu (µg/L)	SS (µg/L)	Sonuç (µg/g)	SS (µg/g)	Toplam Hg (mg)	SS (mg)
Atık/T8-1	Buhar Faz	14.87	0.400	1.487	0.004	5.20	0.07
	Cam Malz. Matr.	11.430	0.654	0.752	0.043		
	Cam Yüz.	20.708	0.212	10.354	0.106		
	Al Kap.	20.197	0.579	65.179	1.870		
	FT	15.858	0.169	634.32	6.749		
Atık/T8-1	Buhar Faz	12.60	0.17	1.260	0.017	6.09	0.12
	Cam Malz. Matr.	15.96	0.775	1.05	0.051		
	Cam Yüz.	16.662	0.89	8.331	0.42		
	Al Kap.	19.139	0.511	61.764	1.650		
	FT	22.240	0.189	889.6	7.550		
Atık/T8-1	Buhar Faz	19.50	3.78	1.950	0.378	6.77	0.20
	Cam Malz. Matr.	11.674	1.322	0.768	0.087		
	Cam Yüz.	21.520	1.660	10.76	0.83		
	Al Kap.	12.433	0.889	40.125	1.870		
	FT	25.840	0.200	1033.6	8.00		
Atık/T8-2	Buhar Faz	16.3	1.62	1.630	0.162	5.84	0.06
	Cam Malz. Matr.	12.859	1.231	0.846	0.081		
	Cam Yüz.	19.168	0.132	9.584	0.066		
	Al Kap.	9.228	0.315	29.782	1.015		
	FT	22.247	0.161	889.86	6.430		
Atık/T8-2	Buhar Faz	5.05	0.06	0.505	0.006	5.73	0.05
	Cam Malz. Matr.	14.607	0.0608	0.961	0.004		
	Cam Yüz.	23.787	0.006	14.867	0.004		
	Al Kap.	16.556	0.730	53.429	2.357		
	FT	16.134	0.134	645.35	5.350		
Atık/T8-3	Buhar Faz	1.19	0.01	0.119	0.001	7.15	0.08
	Cam Malz. Matr.	3.040	0.046	0.2	0.003		
	Cam Yüz.	6.560	0.096	3.28	0.048		
	Al Kap.	13.410	0.483	43.276	1.560		
	FT	16.819	0.141	1345.50	11.27		
Atık/T8-3	Buhar Faz	1.29	0.05	1.129	0.005	9.11	0.04
	Cam Malz. Matr.	2.493	0.015	0.164	0.001		
	Cam Yüz.	25.868	0.004	12.934	0.002		
	Al Kap.	11.652	0.617	18.802	0.095		
	FT	19.489	0.077	1559.15	6.125		
Atık/T8-4	Buhar Faz	0.28	0.01	0.028	0.001	4.48	0.07
	Cam Malz. Matr.	4.955	0.046	0.326	0.003		
	Cam Yüz.	18.498	0.116	9.249	0.058		
	Al Kap.	17.126	0.365	55.268	1.179		
	FT	13.753	0.239	550.132	9.573		
Atık/T8-4	Buhar Faz	8.71	0.12	0.871	0.012	6.74	0.05
	Cam Malz. Matr.	12.342	0.061	0.812	0.004		
	Cam Yüz.	10.833	0.072	13.541	0.09		
	Al Kap.	15.937	0.612	25.716	0.987		
	FT	24.585	0.159	983.38	6.348		
Atık/T8-4	Buhar Faz	0.56	0.09	0.056	0.009	5.18	0.07
	Cam Malz. Matr.	14.876	0.046	0.978	0.003		
	Cam Yüz.	25.300	0.116	6.325	0.029		
	Al Kap.	14.052	0.803	5.349	2.59		
	FT	19.909	0.184	796.34	7.345		

Çizelge A.6. Yeni T8 floresan lamba parçalarının cıva karakterizasyonu

Lamba Kodu		Analiz Sonucu (µg/L)	SS (µg/L)	Sonuç (µg/g)	SS (µg/g)	Toplam Hg (mg)	SS (mg)
Yeni/T8-1	Buhar Faz	14.39	2.19	1.439	0.219	0.56	0.02
	Cam Malz. Matr.	5.583	0.494	0.154	0.013		
	Cam Yüz.	18.940	0.320	0.947	0.016		
	Al Kap.	12.883	0.681	9.894	0.523		
	FT	8.925	0.303	89.25	3.025		
Yeni /T8-1	Buhar Faz	21.100	16.270	2.110	1.627	0.58	0.02
	Cam Malz. Matr.	5.301	1.026	0.279	0.054		
	Cam Yüz.	9.240	0.120	0.231	0.003		
	Al Kap.	13.768	0.893	10.574	0.686		
	FT	12.345	0.074	123.45	0.740		
Yeni /T8-1	Buhar Faz	16.200	2.200	1.62	0.220	1.30	0.02
	Cam Malz. Matr.	7.448	0.532	0.392	0.028		
	Cam Yüz.	13.600	0.040	0.34	0.001		
	Al Kap.	11.525	0.095	8.851	0.073		
	FT	18.456	0.260	369.124	5.204		
Yeni /T8-2	Buhar Faz	14.880	2.500	1.488	0.25	1.47	0.02
	Cam Malz. Matr.	9.500	2.66	0.025	0.007		
	Cam Yüz.	11.680	1.60	0.146	0.02		
	Al Kap.	8.435	1.401	3.239	0.538		
	FT	24.105	0.139	482.101	2.772		
Yeni /T8-2	Buhar Faz	15.970	2.35	1.597	0.235	1.10	0.01
	Cam Malz. Matr.	6.840	3.42	0.018	0.009		
	Cam Yüz.	7.360	0.08	0.092	0.001		
	Al Kap.	5.081	0.146	1.951	0.056		
	FT	18.245	0.204	364.895	4.084		
Yeni /T8-3	Buhar Faz	0.38	0.07	0.023	0.007	2.31	0.02
	Cam Malz. Matr.	4.408	0.076	0.058	0.001		
	Cam Yüz.	11.52	1.04	0.144	0.013		
	Al Kap.	6.117	1.315	2.349	0.505		
	FT	19.38	0.114	775.2	4.54		
Yeni /T8-3	Buhar Faz	1.374	0.2	0.137	0.002	1.44	0.06
	Cam Malz. Matr.	4.180	0.076	0.055	0.001		
	Cam Yüz.	15.04	0.28	0.752	0.014		
	Al Kap.	10.742	1.638	4.125	0.629		
	FT	21.778	0.794	435.561	15.88		
Yeni /T8-4	Buhar Faz	1.010	0.03	0.101	0.003	1.48	0.02
	Cam Malz. Matr.	2.356	0.038	0.062	0.001		
	Cam Yüz.	14.92	0.260	0.746	0.013		
	Al Kap.	20.005	0.591	15.364	0.454		
	FT	19.808	0.137	396.15	2.74		
Yeni /T8-4	Buhar Faz	0.533	0.050	0.053	0.005	1.02	0.02
	Cam Malz. Matr.	3.80	0.38	0.01	0.001		
	Cam Yüz.	10.74	0.24	0.537	0.012		
	Al Kap.	5.859	1.010	2.25	0.388		
	FT	15.629	0.276	312.58	5.52		
Yeni /T8-4	Buhar Faz	8.63	0.78	0.863	0.078	1.76	0.04
	Cam Malz. Matr.	6.612	0.456	0.174	0.012		
	Cam Yüz.	20.560	2.84	1.028	0.142		
	Al Kap.	12.817	0.242	9.843	0.186		
	FT	24.808	0.252	496.165	5.035		

Çizelge A.7. Atık T9 floresan lamba parçalarının cıva karakterizasyonu

Lamba Kodu		Analiz Sonucu (µg/L)	SS (µg/L)	Sonuç (µg/g)	SS (µg/g)	Toplam Hg (mg)	SS (mg)
Atık/T9-1	Buhar Faz	0.17	0.013	0.017	0.001	4.26	0.14
	Cam Malz. Matr.	6.118	1.52	0.161	0.04		
	Cam Yüz.	10.69	1.222	5.345	0.611		
	Al Kap.	22.946	0.537	145.618	3.41		
	FT	23.314	0.135	1865.13	10.802		
Atık/T9-1	Buhar Faz	0.750	0.04	0.075	0.001	5.41	0.16
	Cam Malz. Matr.	17.64	1.140	2.321	0.15		
	Cam Yüz.	14.56	0.59	14.56	0.59		
	Al Kap.	15.032	0.484	76.316	2.459		
	FT	22.054	0.235	1764.32	18.813		
Atık/T9-2	Buhar Faz	0.752	0.024	0.075	0.001	5.36	0.11
	Cam Malz. Matr.	9.416	0.274	1.239	0.036		
	Cam Yüz.	20.40	0.734	10.2	0.367		
	Al Kap.	23.320	0.485	147.988	3.077		
	FT	24.752	0.191	1980.12	15.25		
Atık/T9-2	Buhar Faz	0.749	0.028	0.075	0.003	3.99	0.16
	Cam Malz. Matr.	7.896	3.739	1.039	0.492		
	Cam Yüz.	20.362	0.606	10.181	0.303		
	Al Kap.	21.72	0.503	110.267	2.554		
	FT	13.829	0.096	1106.32	7.65		
Atık/T9-2	Buhar Faz	0.751	0.09	0.075	0.009	3.65	0.10
	Cam Malz. Matr.	17.442	2.584	2.295	0.34		
	Cam Yüz.	11.170	0.424	5.585	0.212		
	Al Kap.	15.269	0.20	7.517	1.017		
	FT	18.579	0.086	1486.32	6.88		
Atık/T9-3	Buhar Faz	0.516	0.015	0.052	0.002	4.51	0.13
	Cam Malz. Matr.	9.021	1.596	1.187	0.21		
	Cam Yüz.	20.512	0.812	10.256	0.406		
	Al Kap.	25.478	0.665	129.347	3.378		
	FT	17.343	0.094	1387.45	7.52		
Atık/T9-3	Buhar Faz	0.747	0.03	0.075	0.003	4.74	0.10
	Cam Malz. Matr.	9.827	1.459	1.293	0.192		
	Cam Yüz.	25.726	0.602	12.863	0.301		
	Al Kap.	15.087	0.229	76.595	1.162		
	FT	19.618	0.100	1569.47	8.02		
Atık/T9-4	Buhar Faz	0.751	0.07	0.075	0.007	4.21	0.13
	Cam Malz. Matr.	9.006	3.238	1.185	0.426		
	Cam Yüz.	14.998	0.206	7.499	0.103		
	Al Kap.	17.842	0.395	90.579	2.006		
	FT	22.054	0.258	1764.3	20.60		
Atık/T9-4	Buhar Faz	0.65	0.015	0.065	0.002	5.01	0.17
	Cam Malz. Matr.	14.638	2.371	1.926	0.312		
	Cam Yüz.	26.796	1.216	13.398	0.608		
	Al Kap.	19.543	0.406	99.217	2.061		
	FT	18.617	0.095	1489.37	7.56		
Atık/T9-4	Buhar Faz	0.748	0.08	0.075	0.008	4.21	0.04
	Cam Malz. Matr.	10.754	0.190	1.415	0.025		
	Cam Yüz.	13.928	0.254	6.964	0.127		
	Al Kap.	16.807	0.216	85.327	1.096		
	FT	22.952	0.119	1836.15	9.5		

Çizelge A.8. Yeni T9 floresan lamba parçalarının cıva karakterizasyonu

Lamba Kodu		Analiz Sonucu (µg/L)	SS (µg/L)	Sonuç (µg/g)	SS (µg/g)	Toplam Hg (mg)	SS (mg)
Yeni/T9-1	Buhar Faz	1.16	0.025	0.117	0.003	1.15	0.03
	Cam Malz. Matr.	27.17	1.064	0.715	0.028		
	Cam Yüz.	13.62	0.44	3.405	0.11		
	Al Kap.	1.115	0.147	4.709	0.621		
	FT	17.194	0.28	343.88	5.614		
Yeni /T9-1	Buhar Faz	0.288	0.019	0.029	0.002	1.35	0.03
	Cam Malz. Matr.	13.604	0.456	0.358	0.012		
	Cam Yüz.	12.956	0.432	3.229	0.108		
	Al Kap.	2.335	0.028	1.233	0.015		
	FT	14.184	0.159	567.35	6.340		
Yeni /T9-2	Buhar Faz	0.228	0.141	0.223	0.014	4.16	0.07
	Cam Malz. Matr.	13.737	0.304	0.723	0.016		
	Cam Yüz.	22.6	0.616	5.65	0.154		
	Al Kap.	24.4	0.9354	103.062	3.951		
	FT	19.75	0.102	1580	8.140		
Yeni /T9-2	Buhar Faz	0.911	0.009	0.091	0.001	2.61	0.06
	Cam Malz. Matr.	12.179	0.361	0.641	0.019		
	Cam Yüz.	12.944	0.544	3.236	0.136		
	Al Kap.	11.07	0.596	46.76	2.520		
	FT	14.112	0.0723	1128.97	5.818		
Yeni /T9-2	Buhar Faz	1.03	0.015	0.103	0.002	1.40	0.04
	Cam Malz. Matr.	12.635	0.532	0.665	0.028		
	Cam Yüz.	13.452	0.46	3.363	0.115		
	Al Kap.	22.996	0.97	48.767	2.05		
	FT	11.632	0.136	232.64	2.714		
Yeni /T9-3	Buhar Faz	1.044	0.98	0.104	0.098	1.45	0.05
	Cam Malz. Matr.	13.053	0.57	0.687	0.030		
	Cam Yüz.	13.108	0.56	3.277	0.140		
	Al Kap.	13.144	0.516	55.517	2.181		
	FT	11.311	0.116	226.21	2.320		
Yeni /T9-3	Buhar Faz	0.338	0.01	0.034	0.420	3.73	0.04
	Cam Malz. Matr.	19.608	0.494	0.516	0.013		
	Cam Yüz.	21.484	0.452	5.371	0.113		
	Al Kap.	16.666	0.507	35.197	1.072		
	FT	22.333	0.114	1786.65	9.134		
Yeni /T9-4	Buhar Faz	1.736	0.13	0.174	0.130	1.11	0.03
	Cam Malz. Matr.	13.49	0.209	0.71	0.011		
	Cam Yüz.	20.064	1.024	2.508	0.128		
	Al Kap.	12.699	0.478	26.82	1.01		
	FT	25.856	0.201	258.56	2.014		
Yeni /T9-4	Buhar Faz	0.329	0.02	0.033	0.002	1.64	0.07
	Cam Malz. Matr.	13.566	2.337	0.714	0.123		
	Cam Yüz.	17.392	0.52	4.348	0.130		
	Al Kap.	16.572	0.732	69.998	3.091		
	FT	14.489	0.313	144.89	3.133		
Yeni /T9-4	Buhar Faz	0.219	0.05	0.049	0.015	1.21	0.05
	Cam Malz. Matr.	12.122	1.102	0.638	0.058		
	Cam Yüz.	18.336	0.952	2.292	0.119		
	Al Kap.	16.234	0.860	34.286	1.818		
	FT	15.698	0.14	313.96	2.81		

Çizelge A.9. İkinci set karışım numunesi KI/I₂ reaktifi ile cıva liç verimleri

İşlem Komb.	Çözeltiler	T °C	Çözelti Hacmi (ml)	Numune miktarı (g)	Cıva (µg/g)	SS (µg/g)	Liç Verimi (%)
1	0.01M KI/0.001M I ₂	25	100	20	50.000	1.000	70.10
A	0.01M KI/0.001M I ₂	25	100	100	57.158	0.347	80.13
B	1M KI/0.1M I ₂	25	100	20	61.579	2.342	86.33
AB	1M KI/0.1M I ₂	25	100	100	64.947	0.137	91.05
C	0.01M KI/0.001M I ₂	90	100	20	53.947	1.000	75.63
AC	0.01M KI/0.001M I ₂	90	100	100	43.337	0.095	60.76
BC	1M KI/0.1M I ₂	90	100	20	68.421	4.711	95.92
ABC	1M KI/0.1M I ₂	90	100	100	59.000	1.053	82.71
0	0.5M KI/0.2M I ₂	50	100	50	67.368	1.253	94.45
0	0.5M KI/0.2M I ₂	50	100	50	68.421	1.663	95.92
0	0.5M KI/0.2M I ₂	50	100	50	66.737	1.158	93.56

Çizelge A.10. İkinci set karışım numunesi NaOCl/NaCl reaktifi ile cıva liç verimleri

İşlem Komb.	Çözeltiler	T °C	Çözelti Hacmi (ml)	Numune Miktarı (g)	Cıva (µg/g)	SS (µg/g)	Liç Verimi (%)
1	0.01M NaOCl/0.001M NaCl	25	100	20	52.632	2.658	73.79
A	0.01M NaOCl/0.001M NaCl	25	100	100	59.105	0.047	82.86
B	1M NaOCl/0.1M NaCl	25	100	20	62.368	2.632	87.44
AB	1M NaOCl/0.1M NaCl	25	100	100	66.737	2.226	93.561
C	0.01M NaOCl/0.001M NaCl	90	100	20	55.263	0.632	77.475
AC	0.01M NaOCl/0.001M NaCl	90	100	100	47.474	0.279	66.555
BC	1M NaOCl/0.1M NaCl	90	100	20	66.053	0.395	92.60
ABC	1M NaOCl/0.1M NaCl	90	100	100	60.105	0.263	84.26
0	0.5M NaOCl/0.2M NaCl	50	100	50	68.253	0.347	95.69
0	0.5M NaOCl/0.2M NaCl	50	100	50	66.611	0.684	93.38
0	0.5M NaOCl/0.2M NaCl	50	100	50	69.053	0.642	96.81

Çizelge A.11. Yates deneysel düzen metoduna göre ikinci set karışım numunesi için KI/I₂ reaktifi ile 2 saat liç süresi sonunda elde edilen cıva verimi ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates Düzeni	Cıva liç verimi (%)	I	II	III	Etki (Sembol)	Etki (5)/2 ³⁻¹	(5) ² /8	F _{hesap} (8)/S ²	Önem (%)
-	70.10	150.23	327.61	642.63	-				
A	80.13	177.38	315.02	-13.33	A	-3.33	22.20	15.60	97
B	86.33	136.39	14.76	69.40	B	17.35	602.10	42318	100
AB	91.05	178.64	-28.08	-3.65	AB	-0.91	1.66	1.17	64
C	75.63	10.03	27.15	-12.59	C	-3.15	19.81	13.92	97
AC	60.76	4.72	42.25	-42.84	AC	-10.71	229.41	161.24	100
BC	95.92	-14.88	-5.31	15.10	BC	3.77	28.49	20.02	98
ABC	82.71	-13.21	1.67	6.98	ABC	1.75	6.09	4.28	87
Toplam: 642.63									

Çizelge A.12. Yates deneysel düzen metoduna göre ikinci set karışım numunesi için NaOCl/NaCl reaktifi ile 2 saat liç süresi sonunda elde edilen cıva verimi ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates Düzeni	Cıva liç verimi (%)	I	II	III	Etki (Sembol)	Etki (5)/2 ³⁻¹	(5) ² /8	F _{hesap} (8)/S ²	Önem (%)
-	73.79	156.65	337.64	658.54	-				
A	82.6	181.00	320.90	-4.06	A	-1.01	2.06	0.68	53
B	87.44	144.03	15.20	57.18	B	14.30	408.75	134.17	100
AB	93.56	176.87	-19.26	-0.37	AB	-0.09	0.02	0.01	5
C	77.48	9.08	24.35	-16.75	C	-4.19	35.07	11.51	96
AC	66.56	6.12	32.83	-34.46	AC	-8.61	148.42	48.72	99
BC	92.60	-10.92	-2.95	8.49	BC	2.12	9.00	2.95	82
ABC	84.26	-8.34	2.58	5.53	ABC	1.38	3.83	1.26	66
Toplam: 658.54									

Çizelge A.13. Zn ile sementasyon testi cıva liç verimleri

İşlem Komb.	Çözeltiler	pH	Süre (dk)	Katı Madde Oranı	Cıva Miktarı (µg/L)	SS (µg/L)	Sementasyon Verimi (%)
1	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	1	5	0.01	15680.00	41.0	3.210
A	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	1	60	0.01	15460.00	128.0	4.568
B	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	5	5	0.01	13520.40	187.8	16.541
AB	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	5	60	0.01	13755.10	132.7	15.092
C	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	1	5	0.5	92.60	2.8	99.428
AC	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	1	60	0.5	220.20	2.2	98.641
BC	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	5	5	0.5	6559.18	70.4	59.511
ABC	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	5	60	0.5	9762.24	37.8	39.739
0	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	3	30	0.1	15489.79	342.9	4.384
0	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	3	30	0.1	15714.28	215.3	2.998
0	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	3	30	0.1	16102.04	104.1	0.605

Çizelge A.14. Cu ile sementasyon testi cıva liç verimleri

İşlem Komb.	Çözeltiler	pH	Süre (dk)	Katı Madde Oranı	Cıva Miktarı (µg/L)	SS (µg/L)	Sementasyon Verimi (%)
1	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	1	5	0.01	15410.00	246.0	4.877
A	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	1	60	0.01	15390.00	118.0	5.000
B	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	5	5	0.01	13408.16	45.9	17.234
AB	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	5	60	0.01	15908.16	335.7	1.801
C	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	1	5	0.5	3306.00	849.0	79.593
AC	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	1	60	0.5	2765.00	500.0	82.932
BC	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	5	5	0.5	9148.98	149.0	43.525
ABC	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	5	60	0.5	537.85	58.8	96.680
0	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	3	30	0.1	11234.69	475.5	30.650
0	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	3	30	0.1	8828.57	557.1	45.503
0	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	3	30	0.1	9077.55	450.0	43.966

Çizelge A.15. Fe ile sementasyon testi cıva liç verimleri

İşlem Komb.	Çözeltiler	pH	Süre (dk)	Katı Madde Oranı	Cıva Miktarı (µg/L)	SS (µg/L)	Sementasyon Verimi (%)
1	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	1	5	0.01	15040.00	148.0	7.160
A	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	1	60	0.01	15760.00	154.0	2.716
B	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	5	5	0.01	14122.40	152.0	12.824
AB	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	5	60	0.01	13969.40	221.4	13.769
C	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	1	5	0.5	48.90	10.3	99.698
AC	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	1	60	0.5	7745.00	86.0	52.191
BC	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	5	5	0.5	10387.80	265.3	35.878
ABC	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	5	60	0.5	10530.60	121.4	34.996
0	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	3	30	0.1	10018.40	133.7	38.158
0	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	3	30	0.1	10785.70	163.3	33.422
0	0,5M NaOCl/0,2M NaCl	3	30	0.1	9828.60	234.7	39.330

Çizelge A.16. Yates deneysel düzen metoduna göre Zn ile sementasyon testi ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates Düzeni	Cıva liç verimi (%)	I	II	III	Etki (Sembol)	Etki (5)/2 ³⁻¹	(5) ² /8	F _{hesap} (8)/S ²	Önem (%)
-	3.210	7.78	39.41	336.73	-	-5.16	53.30	5.45	90
A	4.568	31.63	297.32	-20.65	A	-18.74	702.45	71.79	100
B	16.541	198.07	-0.09	-74.96	B	-5.45	59.36	6.07	91
AB	15.092	99.25	-20.56	-21.79	AB	64.48	8314.57	849.76	100
C	99.428	1.358	23.86	257.91	C	-5.12	52.37	5.35	90
AC	98.641	-1.45	-98.82	-20.47	AC	-30.67	1881.11	192.25	100
BC	59.511	-0.79	-2.81	-122.67	BC	-4.04	32.72	3.34	84
ABC	39.739	-19.77	-18.99	-16.18	ABC	-5.16	53.30	5.45	90
Toplam: 336.23									

Çizelge A.17. Yates deneysel düzen metoduna göre Cu ile sementasyon testi ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates Düzeni	Cıva liç verimi (%)	I	II	III	Etki (Sembol)	Etki (5)/2 ³⁻¹	(5) ² /8	F _{hesap} (8)/S ²	Önem (%)
-	4.877	9.88	28.91	331.64	-	10.30	212.02	21.67	98
A	5.000	19.04	302.73	41.18	A	-3.29	21.65	2.21	77
B	17.234	162.53	-15.31	-13.16	B	8.57	146.72	14.99	97
AB	1.801	140.21	56.49	34.26	AB	68.45	9372.04	957.83	100
C	79.593	0.123	9.16	273.82	C	17.95	644.48	65.87	100
AC	82.932	-15.43	-22.32	71.80	AC	-7.87	123.86	12.66	96
BC	43.525	3.34	-15.56	-31.48	BC	16.34	534.19	54.59	99
ABC	96.680	53.16	49.82	65.37	ABC	10.30	212.02	21.67	98
Toplam: 331.64									

Çizelge A.18. Yates deneysel düzen metoduna göre Fe ile sementasyon testi ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates Düzeni	Cıva liç verimi (%)	I	II	III	Etki (Sembol)	Etki (5)/2 ³⁻¹	(5) ² /8	F _{hesap} (8)/S ²	Önem (%)
-	7.160	9.88	36.47	259.23	-				
A	2.716	26.59	222.76	-51.89	A	-12.97	336.55	34.40	99
B	12.824	151.89	-3.50	-64.30	B	-16.07	516.78	52.82	99
AB	13.769	70.87	-48.39	52.01	AB	13.00	338.18	34.56	99
C	99.698	-4.444	16.72	186.29	C	46.57	4338.18	443.37	100
AC	52.191	0.95	-81.02	-44.89	AC	-11.22	251.89	25.74	99
BC	35.878	-47.51	5.39	-97.73	BC	-24.43	1193.94	122.02	100
ABC	34.996	-0.88	46.63	41.24	ABC	10.31	212.55	21.72	98
Toplam: 259.23									

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Sezen COŞKUN
Doğum Yeri ve Yılı : Antalya, 1980
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sezencoskun@sdu.edu.tr



Eğitim Durumu

Lise : Antalya Gazi Lisesi, 1997
Lisans : SDÜ, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği ABD

Mesleki Deneyim

Baysal Çevre Müh. Hizm. Arıtm. İnş. San. ve Tic. LTD. ŞTİ. Antalya 2001-2002
Çevre&Kent Mühendislik Danışm. Ltd. Şti. Antalya 2002-2004
Baysal Çevre Müh. Hizm. Arıtm. İnş. San. ve Tic. LTD. ŞTİ. Antalya 2004-2005
Süleyman Demirel Üniversitesi, Eğirdir MYO 2007-.....

Yayınları

Janoš, P., Coskun, S., Pilarová, V., Rejnek, J., 2008. Removal of Basic (Methylene Blue) and Acid (Egacid Orange) Dyes from Waters by Sorption on Chemically Treated Wood Shavings, Bioresource Technology, 100(3), 1450-1453.

Coskun, S., Civelekoglu G., 2012. The Characterization of Waste Fluorescent Lamps to Investigate Their Potential Recovery in Turkey. International Conference on Recycling and Reuse, 4-6 June 2012, Istanbul, 402-403.

Coşkun, S., Civelekoğlu, G., 2011. Atık Floresan Lambaların Bertarafı ve Geri Kazanımı. 9. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 5-8 Ekim 2011, Samsun, 202-208.

- Şimşek, A., Coşkun, S., 2009.Şarap Üretimine Kalifiye Eleman Desteği; MYO Şarap Üretim Teknolojisi ve Bağcılık Programlarının Değerlendirilmesi, 7. Türkiye Bağcılık ve Teknolojileri Sempozyumu, 05-09 Ekim 2009, Manisa, 269-274.
- Coşkun, S., Sayılğan, E., Kitiş, M., 2008. Türkiye'de Ters Ozmos Uygulamaları. Çevre Sorunları Sempozyumu, 14-17 Mayıs 2008, Kocaeli, 43.
- Coşkun, S., Beyhan, M., 2007. Evsel Atıksulardan Partikül Kirliliği Gideriminde Alüm Çamurunun Koagülant Olarak Yeniden Kullanılması. Ulusal Çevre Sempozyumu, 18-21 Nisan 2007, Mersin, 47.
- Coşkun, S., Türe, D., Baştuğ, F., Nakiboğlu, T.K., Beyhan, M., 2007. AB Sürecinde Türkiye'de Geri Kazanım ve Geri Dönüşüm Uygulamaları ve Isparta Örneği. Ulusal Çevre Sempozyumu, 18-21 Nisan 2007, Mersin, 146.
- Nakiboğlu, T.K., Coşkun, S., Türe, D., Baştuğ, F., Beyhan, M. 2007. AB ve Türkiye'de Geri Kazanım ve Geri Dönüşüm Uygulamaları. AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, 28-31 Mayıs 2007, İstanbul.
- Coşkun, S., Beyhan M., 2006. İçme Suyu Arıtımı Atık Çamurlarının Yeniden Değerlendirilmesi Ve Kullanım Alanları. Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu-V (ÇEVKOS-V), 11-12 Mayıs 2006 Gebze/Kocaeli, 79-83.