

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

106605

SÜLFAT ATIĞININ AZALTILMASI ve BİR KAYNAK
TELİ ÜRETİM TESİSİNDE ÖRNEKLENDİRİLMESİ

Kimya Mühendisi Dilek DURANOĞLU

F.B.E Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Neşet KADIRGAN (YTÜ)
: Prof. Dr. Selahattin GÖKMEN (YTÜ)
: Doç. Dr. Beyza ÜSTÜN (YTÜ)

İSTANBUL, 2001

106605
Kadriye
106605
TEZ YÜRÜTÜCÜSÜ
DURANOĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Sudaki Sülfatın Zararlı Etkileri.....	2
1.2 Atıksularında Sülfat Bulunan Başlıca Endüstriler	5
1.3 Atıksularda Sülfat Kirliliğinin Azaltılması.....	5
1.3.1 Sülfat İçermeyen Maddelerin Kullanılması	6
1.3.2 Geri Kazanma İşlemi	6
1.3.3 Arıtma Teknikleri.....	6
1.3.3.1 Kimyasal Çöktürme Yöntemi	6
1.3.3.2 Biyolojik Yöntem.....	6
1.3.3.3 İyon Değiştirme Yöntemi	7
1.3.3.4 Membran Prosesleri ile Ayırma	7
2. KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE SÜLFAT GİDERİMİ	8
2.1 Çöken Katı Fazın Türü.....	8
2.2 Çözünürlük.....	10
2.2.1 İyonik Güç ve Aktivite.....	11
2.2.2 Ortak İyonu Bulunan ve Bulunmayan Maddelerin Etkisi.....	14
2.2.3 Sıcaklık	21
2.3 Çökme Hızı	24
3. İNCELENEN TESİSTE ATIK MİNİMİZASYONU DENEMESİ.....	27
3.1 Tesisin Tanıtımı	27
3.1.1 Bakır Kaplama Prosesi.....	28
3.2 Proseste Madde Bilançosu Çıkarma Çalışması.....	30
3.2.1 Prosesin Takibi.....	30
3.2.2 Analiz Yöntemleri.....	31
3.2.3 Madde Bilançosu	32
3.2.4 Madde Bilançosu Çıkarma Çalışmasının Değerlendirilmesi	34
3.2.4.1 Çalışmadaki Belirsizlikler ve Nedenleri	34
3.2.4.2 Çalışma Sonuçları	35
4. ATIK KARAKTERİZASYONU.....	37

4.1	Atık Karakterizasyonu Çalışması	37
4.2	Karakterizasyon Çalışması Sonucu.....	39
4.3	Kompozit Numunenin Hazırlanması	40
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
5.1	Saf CaCO ₃ Kullanılarak Yapılan Çöktürme Denemeleri.....	44
5.1.1	Orijinal Bakır Banyosu Numunesi ile Yapılan Deneme.....	44
5.2	Teknik CaCO ₃ Kullanılarak Yapılan Çöktürme Denemeleri.....	44
5.2.1	Sentetik Numunede Teknik CaCO ₃ 'la Çöktürme Denemesi	45
5.2.2	Sentetik Numunede Teknik CaCO ₃ ve CaO'le Çöktürme Denemesi.....	46
5.2.3	Kompozit Numunede Teknik CaCO ₃ ve CaO'le Çöktürme Denemesi	47
5.2.4	Kompozit Numunede Teknik CaCO ₃ ve CaO'le pH Ayarlı Çöktürme Denemesi	50
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
	KAYNAKLAR	56
	ÖZGEÇMİŞ	58

SİMGE LİSTESİ

A	Debye-Hückel katsayısı
a	Aktivite
γ	Aktivite katsayısı
C	Molar konsantrasyon
D	Di elektrik sabiti
ΔH°	Standart entalpi değişimi
I	İyonik güç
K_{sp}	Çözünürlük çarpımı
m	Molal konsantrasyon
σ	Aşırı doygunluk
t_{ind}	Endüksiyon süresi
z	İyon yükü



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Çözünürlük-sıcaklık eğrileri.....	10
Şekil 2.2 Farklı bağıntılar için γ_{Ca} -I değerleri.....	13
Şekil 2.3 Farklı bağıntılar için γ_{SO_4} -I değerleri.....	14
Şekil 2.4 Değişik suluçözeltilerde 25°C'de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlükler.....	16
Şekil 2.5 $Ca(NO_3)_2$ ve H_2SO_4 'nin 25°C'de nitrik asit içindeki $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlüğüne etkisi.....	17
Şekil 2.6 40°C'de Na_2SO_4 ve $MgCl_2$ sulu çözeltilerinde $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlükleri.....	18
Şekil 2.7 $NaCl$ ve $MgCl_2$ çözeltilerinde $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlükleri.....	19
Şekil 2.8 20°C'de $NaCl$ çözeltisi ve 40°C'de Na_2SO_4 çözeltileri içinde $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlükleri.....	19
Şekil 2.9 25°C'de $NaCl$ sulu çözeltisinde deneysel ve teorik kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğü.....	20
Şekil 2.10 25°C'de $NaCl$ sulu çözeltisinde deneysel ve teorik kalsiyum sülfat anhidrit çözünürlüğü.....	20
Şekil 2.11 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ için K_{sp} -sıcaklık değişimi.....	22
Şekil 2.12 $CaSO_4$ için K_{sp} -sıcaklık değişimi.....	23
Şekil 2.13 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi.....	24
Şekil 2.14 Farklı sıcaklıklarda aşırı doyumlukla endüksiyon süresinin değişimi.....	25
Şekil 2.15 Aşırı doyumluk- endüksiyon periyodu değişimi.....	26
Şekil 3.1 Tesisin üretim akım şeması.....	28
Şekil 3.2 Bakır kaplama prosesi akım şeması.....	29
Şekil 3.3 Bakır kaplama prosesi.....	32
Şekil 4.1 Banyolarda sülfat konsantrasyonu dağılımı.....	40
Şekil 4.2 Atık bakır banyolarında aktif çalışma süresi ile H_2SO_4 konsantrasyonu ilişkisi.....	41
Şekil 4.3 Atık asit banyosunda aktif çalışma süresi ile SO_4^{2-} konsantrasyonu ilişkisi.....	41
Şekil 4.4 Atık bakır banyosunda aktif çalışma süresi ile SO_4^{2-} konsantrasyonu ilişkisi.....	42

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 Sulama sularının sınıflandırılmasında esas alınan sulama suyu kalite kriterleri.....	2
Çizelge 1.2 Atıksuların kanalizasyon şebekesine deşarj yönetmeliğinden bazı parametreler....	4
Çizelge 1.3 Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjına öngörülen standartlardan bazı parametreler.....	4
Çizelge 1.4 Atıksuların endüstri tipine bağı alıcı ortama deşarj standartları.....	4
Çizelge 2.1 CaSO_4^0 ve NaSO_4^- için denge bağıntıları ve stabilite sabitleri ile sıcaklık ilişkisi.	23
Çizelge 2.2 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - NaCl - H_2O sistemi için farklı sıcaklıklarda hesaplanan aktivite katsayıları	23
Çizelge 4.1 Atık asit ve bakır banyosu H_2SO_4 ve SO_4^{2-} konsantrasyonları	38
Çizelge 4.2 Durulama suları debi ve konsantrasyonları	39
Çizelge 4.3 Banyolarda H_2SO_4 ve SO_4^{2-} ağırlıklı ortalama konsantrasyonları.....	40
Çizelge 4.4 Kompozit numune SO_4^{2-} ve H_2SO_4 konsantrasyonları.....	42
Çizelge 5.1 Kullanılan teknik CaCO_3 in (filler) özellikleri	43
Çizelge 5.2 Kullanılan teknik CaO in özellikleri.....	43
Çizelge 5.3 Bakır banyosu numunesinde saf CaCO_3 'la yapılan çöktürme deneyi sonuçları ...	45
Çizelge 5.4 Sentetik numunede teknik CaCO_3 'la yapılan çöktürme deneyi sonuçları.....	46
Çizelge 5.5 Sentetik numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan çöktürme denemesi için giriş konsantrasyonları	47
Çizelge 5.6 Sentetik numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan çöktürme deney sonuçları.	47
Çizelge 5.7 Kompozit numune ve yıkama suyu bileşimleri.....	48
Çizelge 5.8 Kompozit numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan çöktürme denemesi giriş değerleri.....	48
Çizelge 5.9 Kompozit numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan çöktürme deney sonuçları	49
Çizelge 5.10 Kompozit numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan çöktürme deneyi sonucu çıkan çamur miktarları ve sülfat giderme yüzdeleri.....	50
Çizelge 5.11 Kompozit numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan pH ayarlı çöktürme denemesi giriş değerleri	51
Çizelge 5.12 Kompozit numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan pH ayarlı çöktürme denemesi çıkış değerleri.....	51
Çizelge 5.13 Kompozit numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan pH ayarlı çöktürme deneyi sonucu çıkan çamur miktarları ve sülfat giderme yüzdeleri.....	52

ÖNSÖZ

Sülfatın kalsiyum sülfat şeklinde çöktürülmesinin temel esasları belirlenmiş, kaynak teli üreten bir tesisin sülfat atığının kaynakta azaltılması ve kimyasal çöktürme yöntemi ile giderilmesi araştırılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında desteğini eksik etmeyen tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Neşet KADIRGAN'a ve çalışmalarım esnasında beni yönlendiren, yardım ve katkılarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Beyza ÜSTÜN'e teşekkür ederim.

Üzerinde çalışılan tesis hakkında bilgi birikimlerini paylaşan Sayın Asuman ÖZER, Zehra IŞIKLI, Emre METE, Cem SÖZER'e teşekkür ederim, ayrıca isimlerini ve yardımlarını sıralayamayacağım arıtım bölümü ve kaynak teli üretim bölümü değerli emekçilerine ve AİLEME sonsuz teşekkürler.



ÖZET

Kaynak teli üreten bir endüstriyel tesisin sülfat atığının azaltılması incelenmiştir. Atığı incelenen tesiste haddelenmiş demir tel, bakır sülfat çözeltisi içinde kimyasal olarak bakırla kaplanmaktadır. Fabrikanın atığı yüksek konsantrasyonda sülfat asidi, bakır (II), demir (II) ve demir (III) sülfatları içermektedir. Atıksudaki sülfatın yarısından çoğu sülfat asidinden gelmektedir.

Çalışmada önce atık azaltılması amacıyla proseste madde denkliliğinin çıkarılması denenmiş, tam olarak başaramamıştır. Çıkan sonuçlardan proseste kullanılan sülfat asidinin miktarını azaltmak için önerilerde bulunulmuştur. Daha sonra da sülfat asidi, bakır sülfat ve demir sülfat içeren atığın arıtılmasına çalışılmıştır. Tesisin atık karakterizasyonu yapılmış ayrıca alınan numunelerle hazırlanan bir kompozit atık numunesi üzerinde çöktürme denemeleri yapılmıştır.

Kimyasal çöktürücü olarak inşaat sanayiinde kullanılan ve filler adı verilen, ucuz kalker kumu denenmiştir. Kalsiyum karbonatın sülfatı, kalsiyum sülfat şeklinde; metalleri ise hidroksitleri şeklinde çöktürmesi hedeflenmiştir. Kalker diğer kimyasal arıtma ajanlarına göre ucuzluğu, ortama başka zararlı iyon vermemesi açısından tercih edilmiştir. Atığın çok asitli yapısı da kalker kullanımı için uygundur.

Laboratuvar çalışmasında fabrikadan çıkan asit banyosu atığı, bakır banyosu atığı ve yıkama suyu atığı kompozit numuneleri ayrı ayrı ve belirli oranlarda karıştırılarak arıtma için en uygun atıksu karışımı bulunmaya çalışılmıştır. Tezde sülfat arıtma yalnızca kalsiyum sülfatın çözünürlüğü açısından incelenmiş, bu aşamada çökme hızı üzerine çalışılmamıştır. Kalkerle yapılan denemelerde sülfat büyük ölçüde giderilmiş ancak deşarj standartlarının altına inilememiştir. Ayrıca çalışılan pH ortamlarında metalleri tümüyle giderebilecek seviyelere ulaşamamıştır. Bu nedenle çöktürme kalker ve sonrasında az miktarda kireç kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: sülfat arıtma, kalsiyum sülfat, kalker, çözünürlük, bakır giderme, atık minimizasyonu

ABSTRACT

Reducing sulphate waste discharging from the industrial facility which producing welding wire to sewage system, was observed. In this facility rolled iron wire is plated with copper in copper sulphate solution as chemically. Waste of factory consists of high concentrated sulphuric acid, copper (II), iron (II) and iron (III) sulphates. More than half of the sulphate in the waste water comes from the sulphuric acid.

In the study although it was tried to be balanced of material to reduce the waste, couldn't be succeeded properly. At the end of experiments, reducing of sulphuric acid was concluded at the bath. Then it was tried to be purified the waste which consists of sulphuric acid, copper sulphate and iron sulphate. It was made waste characterization of wastewater, also precipitation was made while using composite sample.

A limestone sand which is called filler, cheap and used in constructing industry was tried as an chemical precipitant. It is aimed to precipitate sulphate in calcium sulphate form, and also to precipitate metals in their hydroxide form, by using calcium carbonat as chemical agent. Instead of other chemical precipitate agent limestone was preferred, because of cheap and harmless. Being acidic of waste is suitable to use limestone.

In the lab studies, the composite sample were prepared as a mixture of waste from acid bath, from copper bath, and from washing water bath in a ratio to observe the best treatment opportunities. In the frame of the thesis, treatment of sulphate was researched for solubility of calcium sulphate, but agglomeration velocity was not determined during in the study. In trials, which were done with limestone, sulphate treated very well, but the effluent concentration from the reactor was higher value than the discharging standarts. Also pH which tried in the study, was not enough to reduce metals into the wastewater. So after the chemical precipitation was made with using limestone and lime.

Keywords: sulphate treatment, calcium sulphate, limestone, solubility, copper removal, waste minimization.

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun ve tüketimin artması, üretimi ve dolayısıyla sanayileşmeyi hızla arttırmıştır. Ayrıca daha iyi olanı elde etme, daha konforlu yaşama ulaşabilme isteği; üretimin, zorunlu ihtiyaçlardan öte artışına neden olmuştur.

Ancak hızla gelişen sanayileşme, beraberinde ekolojik dengeleri bozan bir takım ciddi çevre sorunları da getirmektedir. Ekolojik dengelerin bozulması zaman zaman doğal hayatı tehlikeye sokacak boyutlara ulaşmış, bu konuda acı deneyimler yaşanmıştır. Dolayısıyla insanlık kendi yaşamını devam ettirebilmek için; çevre bilincini yaymak, yeni teknolojik gelişmeler karşısında yeni arıtma teknolojileri geliştirmek zorunda kalmıştır.

Gelişmiş ülkelerde çevre bilinci oldukça gelişmiştir ve bu konuda gerekli yasal düzenlemeler ve kontroller yapılmaktadır. Ülkemizde de son yıllarda çevreyi ve doğal hayatı koruma amaçlı çalışmalar yaygınlaşmakta, toplum bilinçlendirilmekte, işletmelere yasal zorunluluklar getirilmektedir.

Ekolojik dengeleri olumsuz yönde etkileyen kirliliklerden bir tanesi de endüstriyel atıksulardır. Uygulanan yaptırımlar çerçevesinde işletmeler atıksularını çevreye zarar vermeyecek, belirlenen deşarj limitlerinin altında olacak şekilde arıtmak durumundadırlar (2872 sayılı Çevre Kanunu Mad. 8 ve 28). Ancak bu deşarj limitlerinin uygulanmasıyla var olan arıtma teknolojileri yetersiz kalmakta, yeni teknolojilerin geliştirilmesi bir zorunluluk haline gelmektedir.

Arıtma teknikleri kullanılarak kirlilik tamamen yok edilemez. Bu nedenle dünyada ve Türkiye’de arıtmadan önce daha az atık üretme mantığıyla atık minimizasyonu çalışmaları yaygınlaşmaktadır.

Sülfat, endüstriyel atıksularda görülen kirletici parametreler arasında önemli sırada yer alanlardan biridir. Sülfatın atıksularda kirletici parametre olarak sayılması çok eskilere dayanmamakta, dolayısıyla sülfat arıtımı ile ilgili teknolojiler ancak geliştirilmektedir. Sülfat arıtma konusunda bir çok yöntem denenmiştir. Kimyasal çöktürme yöntemi, uygulama kolaylığı, düşük maliyeti ve arıtma teknolojisi olarak uygulanabilir olması dolayısıyla sülfat arıtılması konusunda en uygun yöntemlerden biri olarak ele alınmaktadır.

Kimyasal çöktürme yöntemi ile sülfat giderimi üzerine çok fazla çalışılmamış olunmasıyla birlikte bugüne kadar yapılan çalışmalarda, ya çöktürme ajanı olarak pahalı bazı bileşikler

kullanılmış, oldukça yüksek giderme verimleri sağlanmış ancak maliyet yükselmiş; ya da daha ucuz çöktürme ajanları kullanılmış bu seferde sülfat miktarı belirlenen deşarj limitlerinin oldukça üzerinde kalmış, çöktürme süresi ile ilgili sıkıntılar yaşanmış, bu sorunlar flokülasyon ve koagülasyonla giderilmeye çalışılmıştır.

1.1 Sudaki Sülfatın Zararlı Etkileri

Sülfatlar, endüstriyel atıksularda ve proses sularında önemli problemler yaratır:

- İnsan sağlığı üzerine etkisi

500 mg/l'nin üstündeki konsantrasyonlarda suya tuzlu tat veren sülfat 1000 mg/l'nin üstünde ise müşhil etkisi göstermektedir. Bu nedenle içme sularında sülfat ABD Halk Sağlığı Servisi tarafından 250 mg/l üst limitle sınırlandırılmıştır. Türkiye'deki sulama suyu kalite sınıflarına göre sülfat kriterleri Çizelge 1.1 de verilmiştir.

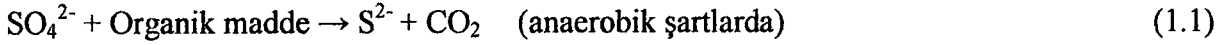
Çizelge 1.1 Sulama sularının sınıflandırılmasında esas alınan sulama suyu kalite kriterleri (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 1991)

Kalite Kriterleri	Sulama Suyu Sınıfı				
	I. sınıf (çok iyi)	II.sınıf (iyi)	III.sınıf (kullanılabilir)	IV.sınıf (İhtiyatla kullanılabilir)	V.sınıf (uygun değil)
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	0-172	172-336	336-575	576-960	>960
AKM (mg/l)	20	30	45	60	>100
PH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	6-9	<6 veya >9
Sıcaklık (°C)	30	30	35	40	>40

Çizelge 1.1 incelendiğinde, sülfat konsantrasyonu 960 mg/l'nin üzerinde olan suların sulama suyu olarak kullanımı dahi uygun değildir. Sulama suyu olarak kullanılacak suyun sülfat konsantrasyonunun ise en fazla 336-575 mg/l arasında olması gerektiği belirtilmektedir.

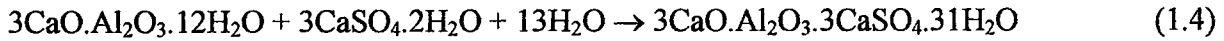
- Kanalizasyon sistemine etkisi

Endüstriyel atıksuların iletdikleri beton kanallarda, anaerobik koşullarda bakterilerin etkisi ile sülfat, hidrojen sülfüre indirgenir ve oluşan H₂S kanalların üst bölümünde toplanır ve okside olup, rutubet ile birleşerek H₂SO₄ meydana getirerek beton boruların korozyonuna neden olur. Ayrıca düşük pH'larda H₂S varlığından dolayı kokuya neden olur. Reaksiyonlar şöyle gerçekleşir:



- Beton malzemeye etkisi

Beton korozyonunun nedeni, normal portland çimentosundaki kirecin ilk önce sülfatla kalsiyum sülfat ve daha sonra da klinklerdeki kalsiyum alüminatla hidrate haldeki ettringit (1.4) olarak bilinen minerali meydana getirmesidir (Ahmed, 1997). Otuz bir su molekülü bağladığı için ettringit oluşumu genleşme ile birlikte olur. Bu da malzemenin çatlayarak hasar görmesine neden olur.



(Ettringit)

- Kazan taşı oluşumu

Endüstriyel proseslerde kullanılan suyun sülfat içermesi halinde, kazan taşı oluşumuna yardımcı olur. Özellikle buhar üreten kazanların zamanla iç cidarlarında katı, sağlam ve sıkıca bağlanmış birikimler meydana gelmektedir. Bu birikimlerden biri de kalsiyum sülfattır. Kalsiyum sülfatın çözünürlüğü sıcaklıkla azalır. Ve belli bir konsantrasyona erişildiğinde özellikle kazanın çıplak alev yüzeyinde (en sıcak bölgede) kalsiyum sülfat diğer birikimlerle beraber taş oluşumuna yardımcı olur. Bu durum termik iletkenliği düşürür ve kazan patlamalarına neden olur.

Tüm bu nedenlerle, atıksulardaki sülfat miktarları belirlenen limitlerin altında olmalıdır. Bu limitler yerel yönetimler tarafından yayınlanan kanala deşarj yönetmeliklerinde, kanala deşarj limitleri olarak belirlenir. İstanbul için İSKİ Genel Müdürlüğü tarafından belirlenen deşarj limitleri uygulanır (Çizelge 1.2).

Yerel yönetimlerin deşarj limitlerini belirlemediği durumlarda kanalizasyon sistemine deşarjda Çevre Bakanlığınca yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde belirlenen limitlere uyulmalıdır (Çizelge 1.3). Endüstriyel tesisler için, deşarj alıcı ortamlara yapılıyorsa aynı yönetmeliğin endüstri tipine bağlı olan deşarj standartlarına göre arıtma yapılmalıdır. Çizelge 1.4'de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Tablo 8, 20.2 ve 20.7 de verilen sülfat içeren endüstriyel tesislerin alıcı ortama deşarj standartları görülmektedir.

Çizelge 1.2 Atıksuların kanalizasyon şebekesine deşarj yönetmeliğinden bazı parametreler (İSKİ, 1984)

Parametreler	İki saatlik kompozit atıksu örneğinde izin verilebilir değer
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	800 mg/l
Askıda katı madde (AKM)	350 mg/l
Sülfat (SO_4^{2-})	1700 mg/l
Toplam sülfür (S^{2-})	2 mg/l
Bakır (Cu^{2+})	5 mg/l
PH	6-10

Çizelge 1.3 Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjına öngörülen standartlardan bazı parametreler (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 1988)

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/l)	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/l)
Kimyasal oksijen ihtiyacı	4000	600
Askıda katı madde (AKM)	500	350
Sülfat (SO_4^{2-})	1000	1000
Toplam sülfür (S^{2-})	2	2
Bakır (Cu^{2+})	2	2
PH	6,5-10	6-10

Çizelge 1.4 Atıksuların endüstri tipine bağlı alıcı ortama deşarj standartları (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 1988)

Parametre	Cam Sanayii	Endüstriyel nitelikli diğer atıksular (hava kirliliğini kontrol amacıyla kullanılan sulu filtrelerin çıkış suları ve benzerleri)*	Su yumuşatma, demineralizasyon ve rejenerasyon, aktif karbon yıkama ve rejenerasyon tesisleri*
KOİ, mg/l	160-260	250	-
AKM, mg/l	-	1050	-
Sülfat (SO_4^{2-}), mg/l	3000	2500	3000
Florür (F^-), mg/l	30	-	-
Nikel (Ni), mg/l	3	-	-
Gümüş (Ag), mg/l	1.0	-	-
Kursun (Pb), mg/l	1.0	-	-
Klorür (Cl^-), mg/l	-	-	2000
Demir (Fe), mg/l	-	-	10
Balık Bivodenevi. (ZSF)	-	10	10
Sıcaklık, (°C)	-	35	-
pH	6-9	6-9	6-9

* 2 saatlik kompozit numunede

1.2 Atıksularında Sülfat Bulunan Başlıca Endüstriler

Akümülatör sanayiinde kullanılan sülfirik asitten dolayı, çıkan atıksu sülfat içermektedir.

Deri endüstrisi atıksuları, kireçleme bölümünde kullanılan sodyum sülfürden dolayı sülfür, piklaj bölümünde kullanılan sülfirik asitten dolayı sülfat içermektedir.

Kağıt endüstrisinde, temel hammaddesi olan odunun içindeki lignini çözmek için sülfite asidi kullanılır ve böylece lifli selüloz (pulp) lignin maddesinden ayrılır. Selüloz maddesinin yıkanmasıyla ortaya çıkan atıksularda sülfite ve sülfat bulunur. Ayrıca kağıt hamurunun ağartma işleminde kullanılan sodyum bisülfitten dolayı, atıksularda sülfite ve sülfat atığı bulunmaktadır.

Yün tekstil endüstrisinde, boyama ve kömürleştirme işleminde kullanılan sodyum sülfat ve sülfirik asitten dolayı çıkan atıksular sülfatlıdır.

Metal işleme endüstrisinde, metal yüzeylerindeki oksitlenme ve diğer safsızlıkların giderilmesi için kullanılan sülfirik asitli banyolar ve metal kaplama işleminde kullanılan metal sülfatlı ve sülfat asitli banyolardan dolayı bunların atıksuları sülfat içermektedir.

Petrol rafinerisi endüstrisinde, kullanılan organik kükürtlü bileşiklerden dolayı atıksularda sülfürler, sülfat asitleri ve diğer kükürtlü bileşikler bulunmaktadır.

Patlayıcı madde endüstrisinde, (TNT ve DNT) toluenin sülfirik ve nitrik asit karışımı ile çok kademeli bir nitratör içerisinde nitrolanması ile elde edilir. Nitrolama prosesinden sonra yıkama işlemiyle ortaya çıkan atıksular sülfat içermektedir.

Tekstil endüstrisindeki indigo boyanın indirgenmesinde kullanılan sodyum hidrojen sülfitten dolayı boyama işleminden sonra yapılan yıkama işlemiyle atıksuda sodyum sülfat ve sülfite bulunmaktadır. (Ahmed, 1997)

1.3 Atıksularda Sülfat Kirliliğinin Azaltılması

Atıksulardaki sülfat kirliliğinin azaltılması öncelikle kaynağında atık azaltılması; (minimizasyonu) yani öncelik sırasıyla; sülfat içermeyen maddelerin kullanılması, aynı proses için sülfatlı maddenin daha az kullanılması, sülfatlı suyun geri kazanımı ve daha sonra arıtma teknikleri kullanılarak sülfatın giderimi şeklinde olmalıdır. Ancak dikkat çekilmesi gereken bir konu sülfat yerine kullanılan maddelerin çoğunun (aynı maddelerin sülfatları yerine klorürlerinin kullanımı) başka kirliliklere neden olabileceğidir. Örneğin Türkiye'deki tekstil

fabrikalarının hemen hemen tümünün, sülfat arıtmanın zorluğu nedeniyle, sodyum sülfat yerine sodyum klorürü kullanmaya başlamalarının çevre açısından olumlu ve olumsuz sonuçları tartışmaya açıktır.

Bu çalışmada kaynağında atık azaltılması ve kimyasal yolla giderim denenmiştir.

1.3.1 Sülfat İçermeyen Maddelerin Kullanılması

Bu yöntemin uygulama şekli; sülfat içeren çözeltiler yerine aynı işlevi görebilecek bir başka sülfat içermeyen çözeltinin kullanılmasıdır. Sülfat içermeyen maddelerin kullanılmasının atık minimizasyonu açısından anlamı vardır. İşletmenin atıksuyundaki sülfat yükünü azaltır.

1.3.2 Geri Kazanma İşlemi

Sülfatlı suların proses içinde tekrar kullanılabilir duruma getirilip geri kazanılması anlamlı bir atık minimizasyonudur.

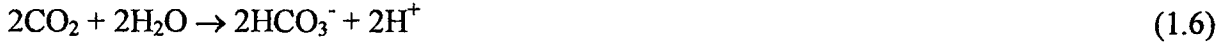
1.3.3 Arıtma Teknikleri

1.3.3.1 Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde, sülfat iyonlarının çözünürlüğü düşük bileşikler meydana getirerek çöktürülmesi sağlanır. Kimyasal olarak sülfat çöktürülmesinde çöktürme ajanı olarak genelde baryum ve kalsiyum tuzları kullanılmaktadır. Sülfatın baryumla yaptığı bileşiğin çözünürlüğü kalsiyum sülfata göre oldukça düşük olsa da baryum tuzları kalsiyum tuzlarına göre çok daha pahalı olduğundan ne kadar yüksek verim alınsa dahi işletme maliyeti yüksek olacağından, uygulanabilirliği düşüktür. Sülfatın kalsiyumla kimyasal olarak çöktürme konusu Bölüm 2’de detaylı olarak ele alınmaktadır.

1.3.3.2 Biyolojik Yöntem

Atıksulardaki sülfat çözünmüş oksijen ve nitratlar bulunmadığı zaman biyokimyasal reaksiyonlarda elektron alıcısı olarak işlev görmektedir. Ortamda yeterli miktarda karbon bulunduğu anda desulfobibrio desulfuricans bakterileri tarafından hidrojen sülfüre indirgenmektedir. H_2S ’de ya fotosentetik yeşil-mor sülfür bakterileri tarafından biyokimyasal olarak ya da kısmi kimyasal oksidasyon ile elementel sülfüre dönüşmektedir (Maree ve Strydom, 1985).



1.3.3.3 İyon Değişirme Yöntemi

Sülfat anyonları anyon değiştirici reçinelerdeki hidroksil ile yer değiştirirler ve böylece anyon değiştiricide tutunmuş olurlar. İyon değiştiriciler yıkanarak rejenere edilirler. Bu yöntem su şartlandırılmasında kullanılır. Atıksularda kullanımı için iyon değiştirici sistemlerinin yatırım ve işletme maliyetleri oldukça yüksektir. Ayrıca rejenerasyon sonucu ortaya çıkan yıkama suyu, oldukça yüksek konsantrasyonlarda sülfat içeren yeni bir atıksu olacaktır. Ancak bu yeni atıksu daha küçük hacimli ve konsantre olacağından farklı yöntemlerle arıtılması daha kolay olabilir. Bu açıdan incelendiğinde iyon değiştirme yöntemi bir ön arıtma tekniği olarak uygulanabilir gibi görünmektedir.

1.3.3.4 Membran Prosesleri ile Ayırma

Bu yöntemlerde, yarı geçirgen membranlar aracılığıyla yürütücü kuvvetler kullanarak (konsantrasyon farkı) sülfat giderilmesine dayanmaktadır. Bahsedilen bu yöntem de bir ayırma prosesidir, su şartlandırmada kullanılır. Atıksularda kullanımında membrandan geçmeyen sülfat hala bir atık olarak mevcudiyetini korumaktadır. Sülfat giderimi açısından iyon değiştirme yöntemi ile aynı paralelliktedir.

Ülkemizde sülfat arıtımı konusunda sıkıntı yaşayan işletmeler sülfat içeren atıksularına sülfat içermeyen suları ilave ederek sülfat konsantrasyonunu düşürme yöntemine başvurabilmektedirler. Ancak İSKİ Genel Müdürlüğü tarafından yayınlanan Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği'nin 15. maddesinde "deşarj standartlarının sağlanması amacıyla atıksuların yağmur suları, soğutma suları gibi kirli olmayan proses dışı atıksularla seyreltilmesi kesinlikle yasaktır" hükmü yer almaktadır (İSKİ, 1984).

2. KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE SÜLFAT GİDERİMİ

Kimyasal çöktürme yöntemi ile sülfat giderimi, Bölüm 1.3.3'de bahsedilen yöntemler içinde arıtma teknolojisi olarak uygulanabilir ve düşük maliyetli olması açısından üzerinde çalışılması gerekli bir proses olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemle sülfat giderimi az çözünen metal sülfat tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Az çözünen metal sülfat tuzlarından maliyet ve kirleticilik açısından diğerlerine kıyasla en kullanılabilir olanı kalsiyumdur. Bu açıdan bakıldığında, literatür incelemelerinde dikkati çeken baryum tuzlarının çöktürme ajanı olarak kullanıldığı çalışmalar, baryum tuzlarının maliyetli olması dolayısıyla çalışma kapsamında incelenmemiştir.

Bu bölümde sülfatın kimyasal çöktürme yöntemiyle giderilmesinde etkili olan parametreler değerlendirilmiş, sülfatın kalsiyumlu bileşiklerle çöktürülmesi konusunda teorik esaslar incelenmiştir.

Kimyasal çöktürme yöntemi ile sülfat giderimi konusunda ele alınması gereken üç önemli faktör;

- *çöken katı fazın türü,*
- *çözünürlük,*
- *ve çökme hızıdır.*

2.1 Çöken Katı Fazın Türü

Bu bölümde sülfatın kalsiyumla çöktürülmesi ile ilgilenilecek, dolayısıyla çöken katı faz olarak kalsiyum sülfat tuzları incelenecektir.

Çeşitli kalsiyum sülfat tuzları belirgin bir biçimde farklı çözünürlüklere sahiptir, bu nedenle kinetik ve termodinamik çalışmalar için bu türün ve etkileyen mekanizmaların belirlenmesi gerekir (Klepetsanis ve Koutsoukos, 1991).

Kalsiyum sülfatın kimyasal özellikleri ve kristal yapısı üzerine son yıllarda yaygın olarak çalışılmış ve tespit edilen kalsiyum sülfat tuzları ile ilgili olarak görüş birliğine varılmıştır. Böylece kalsiyum sülfat kristalinin artan çözünürlük sırasıyla; kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monoklinik), kalsiyum sülfat hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, hegzagonal), kalsiyum sülfat anhidrit (CaSO_4 , ortorombik) fazlarında bulunabileceği sonucuna varılmıştır (Klepetsanis ve Koutsoukos, 1989).

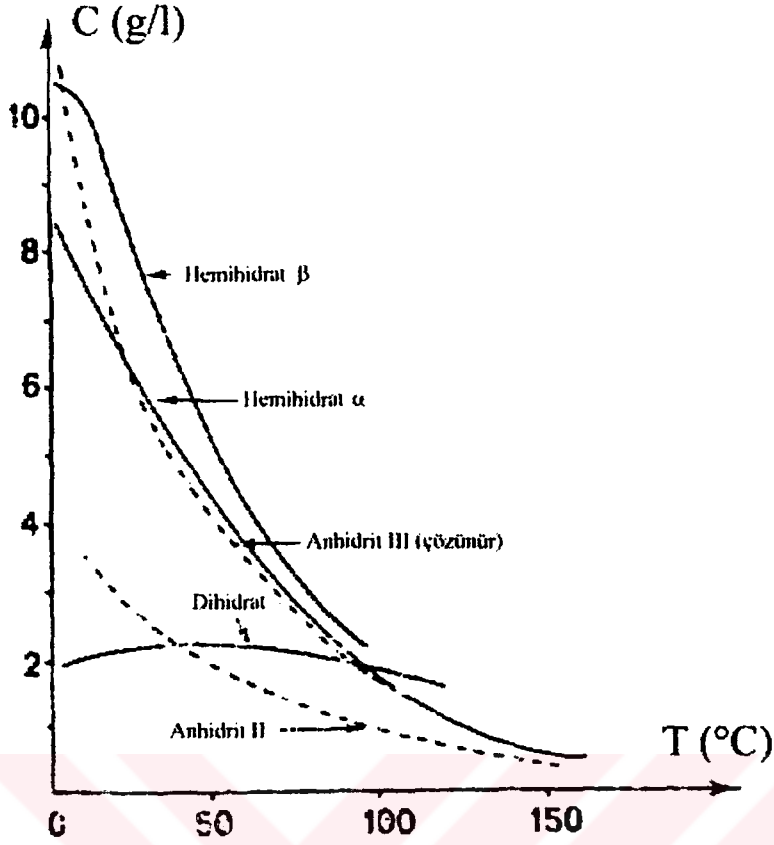
Kabdaşlı (1995) tarafından farklı kaynaklar incelenerek derlenen bilgilere bakıldığında, kalsiyum sülfatın sıcaklık ve ortam koşullarına bağlı olarak; dihidrat, α ve β hemihidrat, α ve β çözünen anhidrit ve az çözünen anhidrit olmak üzere altı çeşit tuzunun bulunduğu bahsedilmektedir.

Ancak Kabdaşlı'nın Klepetsanis ve Koutsoukos'tan farklı olarak varlığından söz ettiği; kalsiyum sülfat dihidrat, kalsiyum sülfat hemihidrat, kalsiyum sülfat anhidrit dışındaki diğer türler ya çok yüksek sıcaklıklarda (100°C civarı), ya da yüksek basınç veya vakum altına zorlamalı olarak oluşmaktadır. Bu nedenlerle suda sadece kalsiyum sülfat dihidrat, α hemihidrat ve az çözünen anhidrit türlerinin bulunabileceği sonucuna varılmıştır.

Klepetsanis ve Koutsoukos'un (1989) yaptıkları çalışmada, kalsiyum sülfatın hangi türde bulunabileceğinin; aşırı doygun çözeltinin sıcaklık, pH, aşırı doygunluk derecesi, kirliliklerin bulunuşu gibi parametrelere bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Yine aynı araştırmacıların 1991'de yaptıkları çalışmada, bir önceki çalışmadan farklı olarak kalsiyum sülfat formunun ortamın pH'sından bağımsız olduğu; ancak yabancı iyonların mevcudiyetinin, ortamın iyonik gücünün, basıncın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu söylenmektedir (Klepetsanis ve Koutsoukos, 1991).

Yapılan literatür incelemelerinde genel olarak kalsiyum sülfat türlerinin sıcaklıkla ilişkisine dair bilgilere rastlanmaktadır. Aşağıda kalsiyum sülfat katı fazlarından hangisinin kararlı tür olacağı sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir.

Amathieu ve Boistelle tarafından verilen çözünebilirlik sıcaklık grafikleri incelendiğinde yaklaşık 40°C ye kadar kalsiyum sülfat dihidratın hakim tür olduğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise kalsiyum sülfat anhidritin kararlı, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ın ve diğer türlerin ise tüm sıcaklıklarda metastabl tür oldukları görülmektedir (Şekil 2.1). Sülfatın kalsiyum tuzları kullanılarak çöktürülmesi sonucu oluşacak kararlı tür sıcaklığa bağlı olarak kalsiyum sülfat dihidrat veya anhidritten biri olacaktır. Bu noktada kalsiyum sülfat dihidratın anhidrite dönüşüm sıcaklığının belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu konuda daha önce yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde dönüşüm sıcaklığının $40-42^{\circ}\text{C}$ aralığında olduğunu belirten çalışmaların sıkça olduğu görülmektedir. Başka bir çalışmada ise dönüşüm sıcaklığının, artan NaCl konsantrasyonu ile azaldığı belirtilmiştir (Raju ve Atkinson, 1990).



Şekil 2.1 Çözünürlük-sıcaklık eğrileri (Amathieu ve Boistelle, 1995)

Çöken kalsiyum sülfat türü hakkında literatürde rastlanan bilgiler kalsiyum sülfatın ya saf su içinde ya da deniz suyundaki türlerinin çözünürlükleri üzerinedir. İçinde yabancı iyonlar bulunduran ve yüksek iyonik güce sahip çözeltilerde, çöken kalsiyum sülfat türleri üzerine yapılmış çalışmalar kaydedilmemiştir. Genel olarak normal koşullarda hakim türün $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olacağı sonucuna varılmış olsa da yüksek derişiklikteki çözeltilerde ortamdaki suyun aktivitesinin düşebileceği, belki de ortamda bağlanabilecek yeterli sayıda su molekülünün kalmayabileceği düşünüldüğünde, çöken tür konusunda net bir açıklama yapabilmek için ortam koşullarında ayrıca deneysel olarak incelenmesi gerekmektedir.

2.2 Çözünürlük

Çözünürlük, atıksuların çöktürme yöntemi ile arıtılması konusunda ele alınması gerekli en önemli parametrelerden biridir. Atıksuların her biri çok farklı karakterlerde ve genel olarak bilinen ideal çözeltilerden çok farklı kimyasal yapıdadırlar. Çözünürlük kavramının daha net anlaşılabilmesi için, çözünürlüğe etki eden parametreler detaylı olarak ele alınmalıdır.

Çözünürlüğü etkileyen parametreleri şu sırayla ele almak mümkündür:

- *iyonik güç ve aktivite*
- *ortak iyonu bulunan ve bulunmayan maddelerin etkisi*
- *sıcaklık*

2.2.1 İyonik Güç ve Aktivite

Genel olarak atıksular ideal çözeltiler (sonsuz seyreltik çözeltiler) değildirler. Yani atıksuların içindeki safsızlıklar ve toplam çözünmüş madde konsantrasyonları ideal çözelti kabulü için oldukça fazla miktarlardadır. Bu nedenle atıksular derişik çözeltilerdir ve atıksularda çözünürlük kavramından bahsederken ideal çözeltiler için kullandığımız kabulleri yapamayız.

İdeal çözeltilerde (sonsuz seyreltik) bileşenlerin aktivitelerinin konsantrasyona eşit olduğu kabul edilir. Ancak gerçek çözeltilerde bileşenler arasındaki etkileşimin fazla olmasından dolayı aktivite değerleri ölçülen konsantrasyon değerlerinden daha küçük olmaktadır. Bu ideal durumdan sapma sebepleri olarak derişik çözeltilerde:

- çözücü moleküllerin birbiri arasındaki etkileşimin yüksek konsantrasyonlarda bozulması,
- kompleks ve iyon çiftleri oluşumu,
- çözünen maddelerin hidrasyonu sonucu serbest çözücü moleküllerinin azalması,

gibi bir takım maddeler gösterilmektedir.

Gerçek çözeltiler içinde kalsiyum sülfatın çözünürlük çarpımı,

$$K_{sp} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \quad (2.1)$$

şeklinde yazılmalıdır. Aktivite ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi sağlamak için bir aktivite katsayısı γ_i , tanımlanmıştır. Bir i bileşeninin aktivitesi;

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (2.2)$$

olarak gösterilebilir. Buna göre kalsiyum sülfat için çözünürlük çarpımı aktivite katsayıları ve konsantrasyonları şeklinde yazılırsa;

$$K_{sp} = \gamma_{Ca^{2+}} \cdot m_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \cdot m_{SO_4^{2-}} \quad (2.3)$$

olarak ifade edilir.

a_i : i bileşenin aktivitesi

m_i : i bileşenin (molal) konsantrasyonu

γ_i : i bileşenin aktivite katsayısı

K_{sp} : çözünürlük çarpımı

Her bir iyonun aktivite katsayısı bağımsız olarak belirlenemeyeceği için çözeltinin toplam iyonik gücünün bir fonksiyonu olarak ortalama aktivite katsayısı tanımlanır. Ayrıştığında çözeltiye ν^+ katyon ve ν^- anyon veren bir $M_{\nu^+}N_{\nu^-}$ elektrolitin ortalama aktivite katsayısı (Lancia vd., 1999):

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{\nu^+} \cdot \gamma_-^{\nu^-} \right)^{1/\nu} \quad (2.4)$$

dır. Burada γ_+ ve γ_- her bir iyonun aktivite katsayısı ve $\nu = \nu^+ + \nu^-$ olarak tanımlanır.

Bir iyonun aktivite katsayısını hesaplamak için literatürde iyonun yükünün, sıcaklığın, iyonik gücün ve çözücünün di elektrik sabitinin fonksiyonu olan bir çok bağıntı verilmektedir. Debye-Hückel bağıntısı bunlardan en basitidir ve

$$\log \gamma_{\pm} = -A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I} \quad (2.5)$$

şeklinde verilmektedir. A sabiti Debye-Hückel katsayısı olarak tanımlanır ve

$$A = \frac{1.825 \cdot 10^{-6}}{(D \cdot T)^{3/2}} \quad (2.6)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada D çözücünün di elektrik sabitini T ise mutlak sıcaklığı göstermektedir. (2.5)'de z_1 ve z_2 katyon ve anyonun yükü, I da çözeltinin iyonik gücüdür. Bir çözeltideki elektrik alanının yoğunluğunu gösteren iyonik gücün hesabı için;

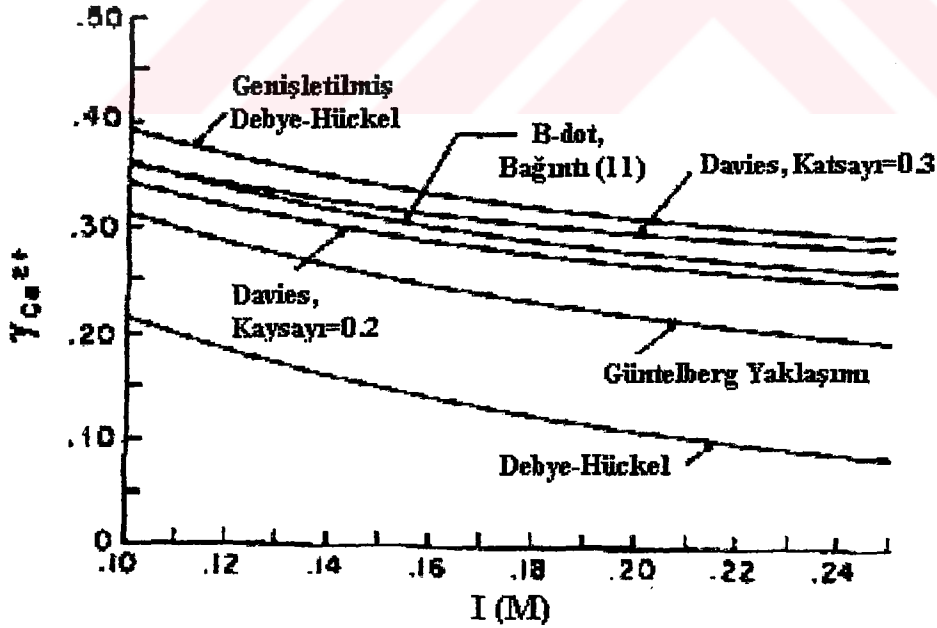
$$I = \frac{1}{2} \sum_i (m_i z_i^2) \quad (2.7)$$

bağıntısı kullanılmaktadır.

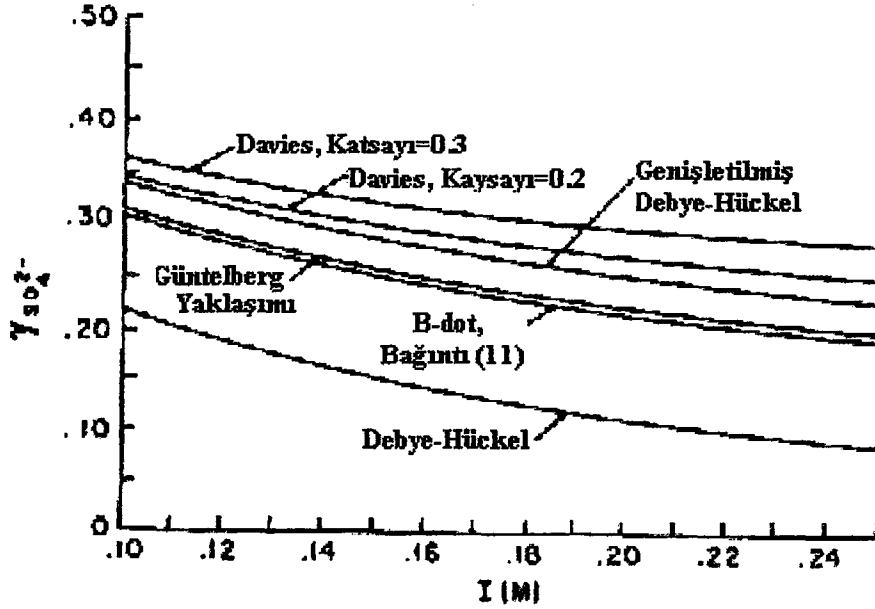
Aktivite katsayısı hesabı için yukarıda örnek olarak verilen Debye-Hückel bağıntısı ideallikten sapma sebeplerinden sadece elektrostatik etkilerin dikkate alınmasıyla elde edilmiş bir bağıntı olmasından dolayı ancak çok seyreltik çözeltilerin ($I < 10^{-2.3}$) aktivite katsayılarının hesabında kullanılabilir. Bu bağıntının daha yüksek iyonik güçler için geliştirilmiş şekilleri literatürde mevcuttur.

Ayrıca literatürde ideallikten sapmanın arttığı, iyon assosiyasyonu, kompleks oluşumu gibi oluşumların etkilerinin arttığı konsantre çözeltiler için, kuvvetli elektrolit çözeltiler için, çökelmiş katı faz içeren bir elektrolit için, çok bileşenli çözeltiler için, çözeltinin birden fazla elektrolit içermesi durumunda tek bir elektrolit için, ve bir çok farklı durum için geliştirilmiş çeşitli ampirik bağıntılar ve modeller bulunmaktadır.

Banz ve Luthy yaptıkları çalışmada 0.1M ile 0.25M iyonik güç aralığında 40°C için (2.5) eşitliğinden türetilmiş bir takım bağıntılar kullanılarak Ca^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları için aktivite katsayılarını hesaplamışlardır. Şekil 2.2 ve 2.3'de farklı eşitliklerden elde edilmiş $\gamma_{Ca^{2+}}$ -I ve $\gamma_{SO_4^{2-}}$ -I grafikleri verilmiştir.



Şekil 2.2 Farklı bağıntılar için $\gamma_{Ca^{2+}}$ -I değerleri (Banz ve Luthy, 1985)



Şekil 2.3 Farklı bağıntılar için γ_{CaSO_4} -I değerleri (Banz ve Luthy, 1985)

Şekil 2.2 ve 2.3 incelendiğinde, tüm bağıntılar için iyonik güçteki artışın aktivite katsayısında azalmaya sebep olduğu görülmektedir. İyonik gücün 0.1M'dan 0.25M'a çıkması aktivite katsayısının %20-%40 arası azalmasına neden olmuştur. Sabit sıcaklıkta çözünürlük çarpımı değişmeyecektir. (2.3) ele alındığında iyonik güçteki bu artış aktivite katsayısının azalmasına ve dolayısıyla kalsiyum sülfatın çözünürlüğünün artmasına neden olacaktır.

2.2.2 Ortak İyonu Bulunan ve Bulunmayan Maddelerin Etkisi

Ortak iyon etkisi: Bir tuzun doymuş çözeltisine ortak iyonu bulunan bir başka tuz ilave edildiğinde tuzun çözünürlüğü azalır. Örneğin suya A^+ ve B^- iyonlarını veren bir tuz çözeltisine anyonu ortak ve tamamıyla disosye olduğu varsayılan bir başka tuzdan x mol ilave edilmiş olsun. Bu durumda çözeltide katyonların konsantrasyonu, s anyonların ise, s + x dir. Buna göre çözünürlük çarpımı, çözeltinin iyonik gücünün düşük olduğu (sonsuz seyreltik çözelti) düşünülerek;

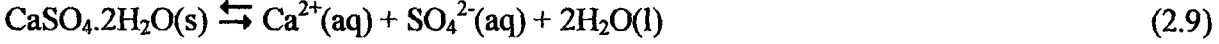
$$s(s + x) = K_{sp} = s_0^2 \quad (2.8)$$

dir (Berkem vd., 1994). Sabit sıcaklıkta çözünürlük çarpımı değişmeyeceği için, ortak iyon varlığı çözünürlüğe azaltma etkisi yapar. Bu etki *ortak iyon etkisi* olarak ifade edilir.

Sisteme, sistemle ortak bir iyonun etkisi başka bir bakışla şöyle değerlendirilebilir; denge halinde bulunan bir sisteme sabit basınçta, sistemi oluşturan parçalardan birinin ilavesi

dengeyi bozar ve Le Chatelier prensibine göre denge, ilave edilen bileşenin miktarını azaltacak yönde olur.

Kalsiyum sülfat dihidratın çözünme reaksiyonu da bir denge reaksiyonu olduğuna göre;



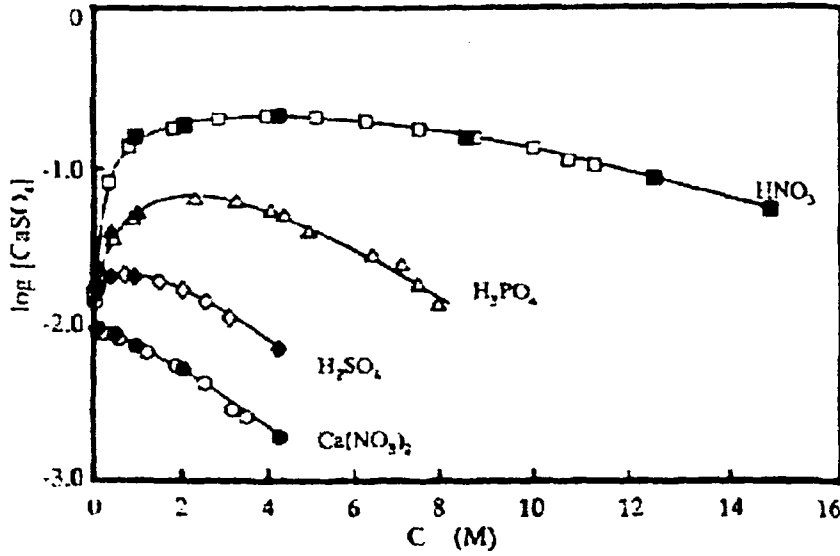
sabit sıcaklıkta, ortama SO_4^{2-} ya da Ca^{2+} ortak iyonlarından birinin ilavesi ile denge, ilave edilen bileşenin etkisini azaltacak yönde yani sağdan sola doğru olacaktır. Dolayısıyla kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğü azalacaktır.

Tuz etkisi: Az çözünen tuzların doymuş çözeltilerine onunla ortak iyonu bulunmayan ve tuzun iyonları ile kompleks yahut çok az disosye olan ürünler vermeyen bir nötral tuzun ilavesi çözünürlüğü artırır. Bu olay daha önce sözü edilen iyonik gücün aktivite katsayısını azaltıp çözünürlüğü arttırmasının tam bir kanıtıdır. İyonik güç artışının bu etkisine *tuz etkisi* denir. Bazı hallerde nötral tuzun ilavesi sonradan çözünürlüğün azalmasına sebep olur (Berkem vd., 1994). Ortak iyona sahip ya da kompleks veren maddeler de bu etkilerinin yanında tuz etkisiyle aktivite katsayısını ve dolayısıyla çözünürlüğü etkilerler.

Ortak iyonların (ortak iyon etkisi ve tuz etkisi), ortak olmayan iyonların (tuz etkisi) ve disosiyasyon olmadan çözünen maddelerin (tuz etkisi) kalsiyum sülfat çözünürlüğünü arttırması ya da azaltması üzerine yapılmış literatürden alınan deneysel ve teorik çalışmalar aşağıda incelenmiştir.

Zhang ve Muhammed'in 1989'da yaptıkları deneysel çalışmada $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 sulu çözeltilerindeki kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlükleri çalışmada verilen diğer literatür verileri ile Şekil 2.4'de verilmektedir. Şekilde içi dolu noktalar Zhang ve Muhammed'in buldukları değerler, içi boş noktalar ise kendi literatür verileridir ve genel olarak birbirleriyle uyum içindedir.

Şekil 2.4 incelendiğinde ortak iyonu bulunan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 'nin belirgin bir biçimde kalsiyum sülfat dihidratın çözünürlüğünü azalttığı, yine ortak iyonu bulunan H_2SO_4 'nin ise çözünürlüğü düşük konsantrasyonlarda bir miktar arttırdığı daha sonra ise hızla düşürdüğü görülmektedir. HNO_3 'ün ise çözünürlüğü düşük konsantrasyonlarda hızla arttırdığı ancak belirli bir konsantrasyon sonrasında düşürmeye başladığı söylenebilir. Yine aynı şekilde H_3PO_4 , nitrat asidine göre daha az etkili olarak önce çözünürlüğü arttırmış, daha sonra bir azalma eğilimi göstermiştir. Nitrik asit ve fosforik asidin her ikisinde de görülen konsantrasyonun belirli bir

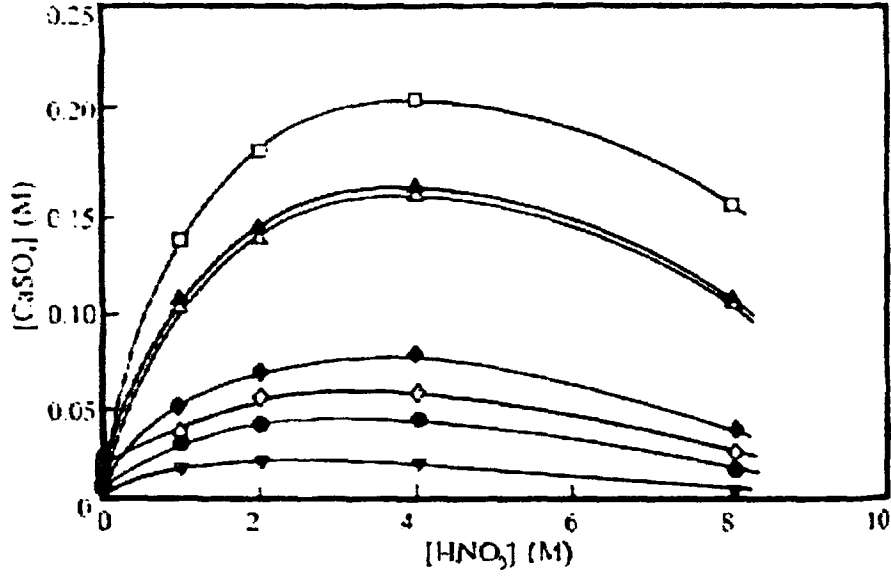


Şekil 2.4 Değişik sulu çözeltilerde 25°C'de CaSO₄.2H₂O çözümlükleri (Zhang ve Muhammed, 1989)

değerin üstüne çıktıktan sonra çözümlüğün düşmesi, net olarak açıklanamasa da yüksek konsantrasyonlarda ortamdaki çözücü moleküllerinin aktivitesinin azalmış olması düşüncesi bir yaklaşım olarak incelenebilir.

Aynı şekilde Zhang ve Muhammed (1989) tarafından yapılan bir diğer çalışma HNO₃-Ca(NO₃)₂ ve HNO₃-H₂SO₄ sistemlerinde kalsiyum sülfat dihidrat çözümlükleri incelenmiştir. Şekil 2.5'de görüldüğü gibi artan sülfat asidi ve kalsiyum nitrat konsantrasyonlarında çözümlük azalmaktadır. Bu etki ortak iyon etkisiyle açıklanabilir. Ayrıca Ca(NO₃)₂ ve H₂SO₄'nin etkileri kıyaslandığında artan ortak iyon konsantrasyonuyla sülfat asidinin çözümlüğü düşürmedeki etkisi kalsiyum nitrate göre giderek artmaktadır. Yani sülfat iyonunun ortak iyon etkisi kalsiyuma göre daha fazla gibi görünmektedir.

Barba ve diğerleri 1984'de 40°C'de Na₂SO₄ ve MgCl₂ sulu çözeltilerinde kalsiyum sülfat dihidratın çözümlüklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucu Şekil 2.6'da verilmektedir. Şekilde sabit MgCl₂ konsantrasyonunda yaklaşık 0.2 m Na₂SO₄ konsantrasyonuna kadar çözümlüğün hızla düştüğü, ancak konsantrasyonun artışıyla artmaya başladığı görülmektedir. Çözümlüğün düşmesi sodyum sülfatın ortak iyon etkisi ile açıklanabilir. Belirli bir molaliteden sonra artan Na₂SO₄ konsantrasyonunun çözümlüğü artırmaya başlamasına artan iyonik gücün çözümlüğü artırmadaki etkisinin, ortak iyon etkisine baskın gelmesi dışında bir açıklama düşünülemez.

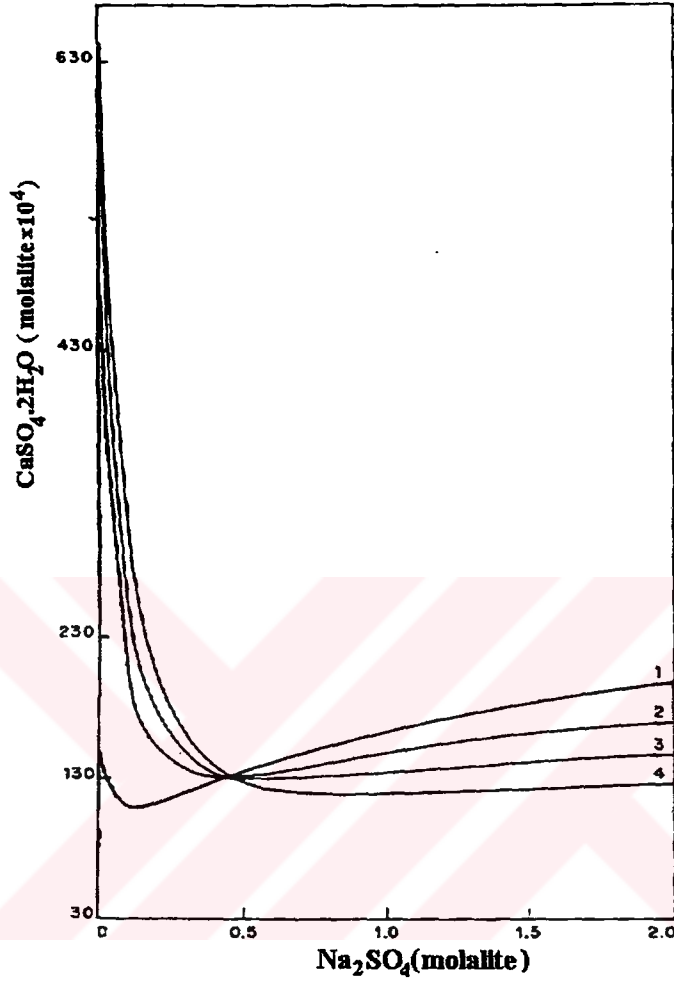


Şekil 2.5 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve H_2SO_4 'nin 25°C 'de nitrik asit içindeki $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözünürlüğüne etkisi. $[\text{H}_2\text{SO}_4]$: (\square) 0, (Δ) 0,1, (\diamond) 0,5 M. $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$: (\blacktriangle) 0,1, (\blacklozenge) 0,5, (\bullet) 1, (\blacktriangledown) 2 M. (Zhang ve Muhammed, 1989)

Şekilde dikkat çeken bir diğer durum ise artan MgCl_2 konsantrasyonu ile çözünürlükteki artışın azalmasıdır. Ortak iyon etkisi olmayan, aksine tuz etkisi göstererek çözünürlüğü daha da artırması beklenen MgCl_2 beklenenin aksi bir etki göstermektedir. Barba ve diğerleri bu konuyu Cl^- anyonunun SO_4^{2-} anyonuna göre daha az polarize olmasıyla açıklamaktadır.

Kabdaşlı'nın Ostroff ve Metler'in 1966'da yaptığı çalışmadan aldığı 70°C de NaCl - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve MgCl_2 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sistemlerinde incelenen deneysel çözünürlük eğrileri (Şekil 2.7) incelendiğinde eşit molaliteli NaCl ve MgCl_2 çözeltilerinden MgCl_2 'ün kalsiyum sülfat dihidrat üzerinde daha fazla artışa neden olduğu görülür. Bu farkı daha iyi açıklayabilmek için iki çözeltinin iyonik gücünün eşit olması durumundaki kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüklerinin karşılaştırılması yararlı olacaktır. İyonik gücün 0,2 m olması durumu diğer bir ifadeyle 0,2 m NaCl ve 0,067 m MgCl_2 içeren çözeltiler ele alındığında, bu çözeltiler içinde kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlükleri sırasıyla 4,63 ve 4,87 m olarak okunabilmektedir. Bu durumda MgCl_2 ve NaCl çözeltileri arasındaki çözünürlük farkı 0,24 m olacaktır. Bu husus dikkate alındığında, yapılan bu deneysel çalışmada eşit molaliteli çözeltilerden daha yüksek iyonik güce sahip olan MgCl_2 çözeltisinde daha büyük kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünün elde edilmiş olması, iyonik güçteki artışın çözünürlüğü artırıcı yönde rol oynadığı sonucunu doğrulamaktadır (Kabdaşlı, 1995). Kabdaşlı bu çözünürlük farkını çözünürlüğü artırıcı yönde rol oynadığı bilinen MgSO_4° iyon çiftinin

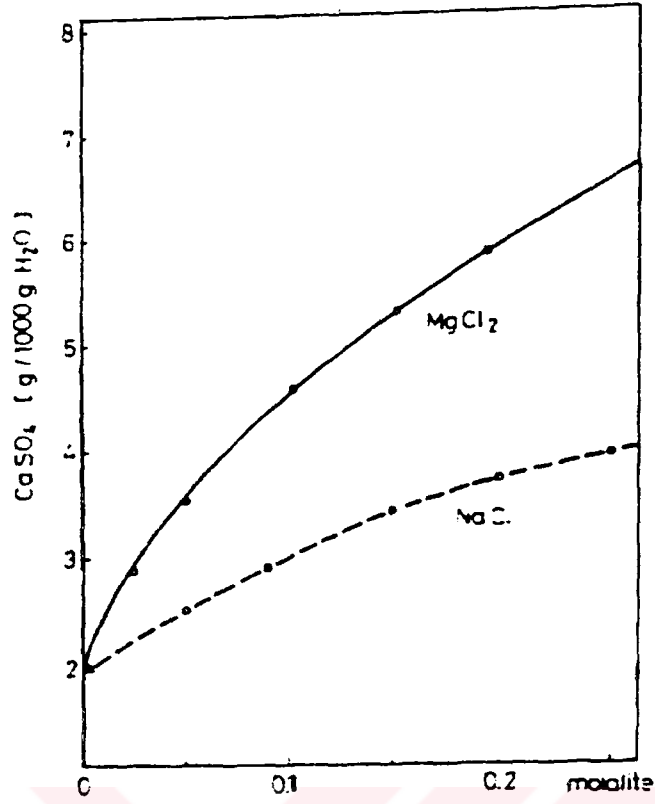
oluşumuna bağlamaktadır. Ancak literatürde bir çok farklı kaynaktan NaSO_4^- kompleksinin varlığından söz edildiği de dikkate alınmalıdır.



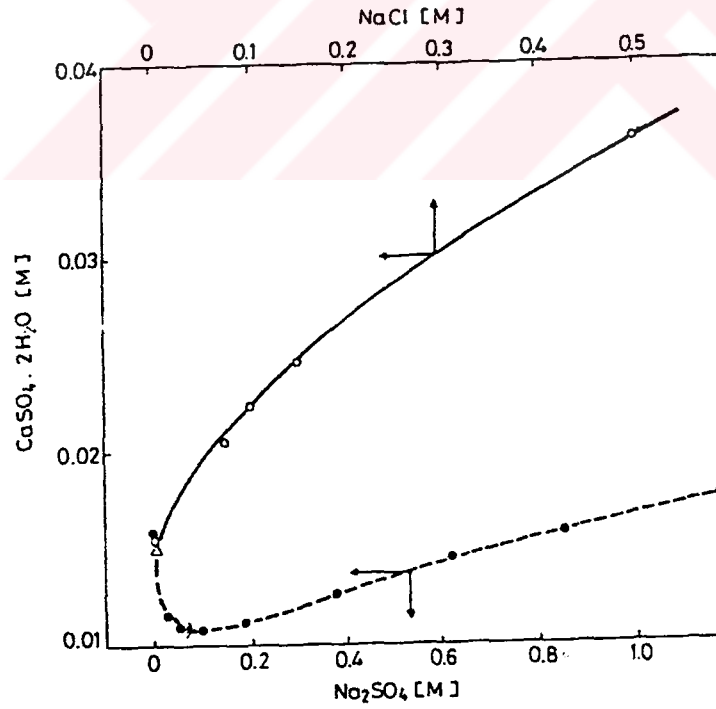
Şekil 2.6 40°C'de Na_2SO_4 ve MgCl_2 sulu çözeltilerinde $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ çözünürlükleri, MgCl_2 : (1) 0m, (2) 0.2m, (3) 0.4m, (4) 0.6m (Barba vd., 1984)

Literatürde incelenen bir diğer çalışma ise Budz vd.'nin (1986) yaptıkları kalsiyum sülfat dihidratın NaCl ve Na_2SO_4 sulu çözeltileri içindeki çözünürlüklerinin karşılaştırılması çalışmasıdır. Çalışma sonucu Şekil 2.8'de çalışmada yer alan diğer literatür verileri ile beraber gösterilmektedir.

Şekil 2.8'de Na_2SO_4 'a ait eğri ortak iyon etkisi ve tuz etkisinin toplam etkisini ifade ettiği şeklinde yorumlanmıştır. NaCl 'ün yaptığı etki ise beklendiği gibi tuz etkisine oldukça uymaktadır. Yani hiç bir ortak iyonu bulunmadığı için artan NaCl konsantrasyonu iyonik gücü ve dolayısıyla çözünürlüğü arttırmıştır.

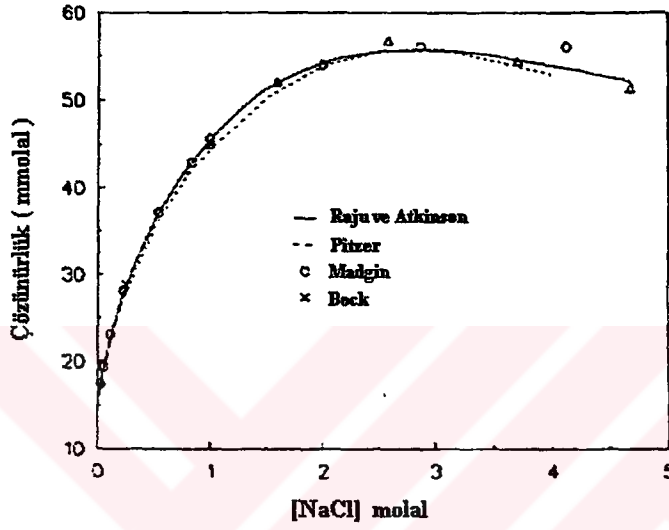


Şekil 2.7 NaCl ve MgCl₂ çözeltilerinde CaSO₄.2H₂O çözünürlükleri (Kabdaşlı, 1995)

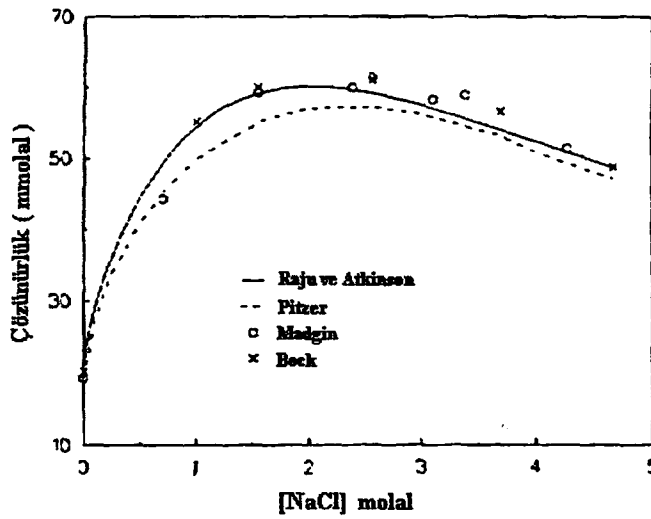


Şekil 2.8 20°C'de NaCl çözeltisi ve 40°C'de Na₂SO₄ çözeltileri içinde CaSO₄.2H₂O çözünürlükleri. (Δ), (●) literatür verileridir (Budz vd., 1986)

Ancak Raju ve Atkinson'un kalsiyum sülfat dihidrat ve anhidridin 25°C'de NaCl çözeltisi içindeki çözünürlükleri üzerine yaptıkları çalışmalar, verilen literatür bilgileriyle beraber değerlendirildiğinde anhidrit için 1-1.5 m dan sonra; dihidrat içinse yaklaşık 2 m dan sonra artan NaCl konsantrasyonuyla çözünürlüğün hafifçe düşmeye başlaması dikkat çekicidir (Şekil 2.9 ve 2.10). Bu durum Şekil 2.5'teki HNO₃ ve HPO₄ örnekleri ile paralellik göstermektedir. Ayrıca tuz etkisinin teorik olarak anlatıldığı bölümde belirtilenle uyum içindedir.



Şekil 2.9 25°C'de NaCl sulu çözeltisinde deneysel ve teorik kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğü (Raju ve Atkinson, 1990)



Şekil 2.10 25°C'de NaCl sulu çözeltisinde deneysel ve teorik kalsiyum sülfat anhidrit çözünürlüğü (Raju ve Atkinson, 1990)

Banz ve Luthy (1985) kömür dönüşüm prosesi atıksularında yaptıkları deneysel çalışmada, atıksuda bulunan organik maddelerin kalsiyum ile kalsiyum-organik kompleksleri oluşturduklarını gözlemlemişlerdir. Yaptıkları deneysel çalışmada bir çok örnekte kalsiyumun organik maddelerle yaptığı kompleksin sülfatla yaptığı CaSO_4° iyon çiftinden daha fazla olduğunu göstermişlerdir.

Kalsiyum sülfat çözünürlüğüne ortak iyon etkisi ve tuz etkisinin incelendiği literatür çalışmalarından genel olarak şu sonuçlar çıkarılabilir:

- Şekil 2.8 ve 2.6 örneğinde görüldüğü gibi kalsiyum sülfatla ortak bir iyonu bulunan bir başka maddenin ilavesi, ortak iyon etkisi ile kalsiyum sülfat çözünürlüğünü azaltır, ancak eklenen maddenin yaratacağı iyonik gücünde çözünürlüğü arttırmada etkisi olabilir.
- Yabancı iyonlar hem iyonik gücü artırarak hem de kalsiyum ya da sülfat ile iyon çifti ya da kompleks oluşturarak çözünürlüğü artırıcı yönde rol oynayabilirler. Ayrıca organik maddeler de kalsiyumla kompleks yapılar oluşturarak çözünürlüğü arttırabilirler.
- Çözelti içindeki bütün iyonlar çözünürlük üzerine etkilidir: aynı iyonik güçte bile iki farklı iyon iki farklı etki gösterebilir. Şekil 2.7'de NaCl ve MgCl_2 çözeltilerindeki $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözünürlüklerinin incelendiği çalışma bu duruma örnek gösterilebilir.
- Bütün elektrolitlerin sonsuz seyreltik çözeltilerinde aktivite katsayıları bire eşittir. Konsantrasyon arttığında aktivite katsayıları önce birden küçük bir değere azalır. Bir minimumdan geçer ve sonra artar ve birden büyük olur (Berkem vd., 1994). Literatürden alınan deneysel çalışmalar incelendiğinde bazı durumlarda verilen iyonik güç aralığı içinde belirli bir iyonik gücün üstünde çözünürlüğün azalmaya başladığı görülmektedir. Çözünürlükteki azalmanın başladığı iyonik güç değeri her madde için değişken gibi görünmekte, dolayısıyla deneysel olarak belirlenmelidir. Şekil 2.4, 2.9 ve 2.10'da verilen örnekler bu olguyla uyumludur.

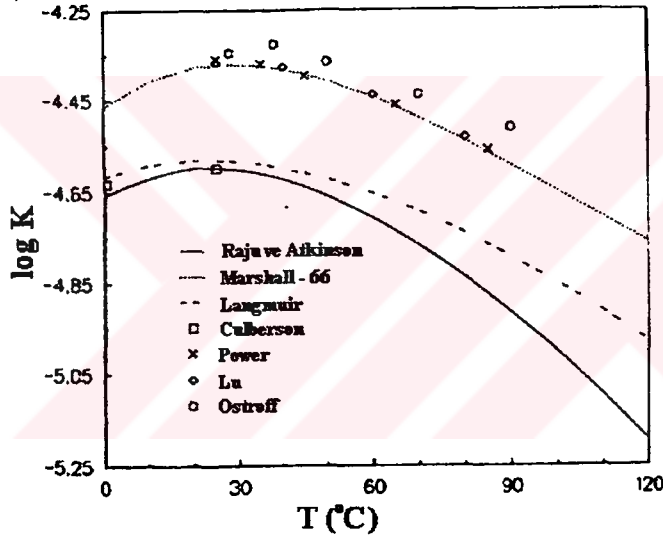
2.2.3 Sıcaklık

Sabit basınçta, sıcaklık ile denge sabiti arasındaki ilişki ΔH° in sıcaklıktan bağımsız olduğu kabulü ile Van't Hoff denklemi olarak adlandırılan;

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.10)$$

bağıntısıyla verilir. Literatürde bir kısım araştırmacı ideal çözeltilerde geçerliliğini koruyan bu bağıntıyı temel alarak gerçek çözeltilerde sıcaklık çözünürlük çarpımı arasındaki bağıntıyı kurmaya çalışmıştır. Aşağıda, sıcaklık çözünürlük ilişkileri, literatürden alınmış deneysel ve teorik çalışmaların sonuçları değerlendirilmiştir.

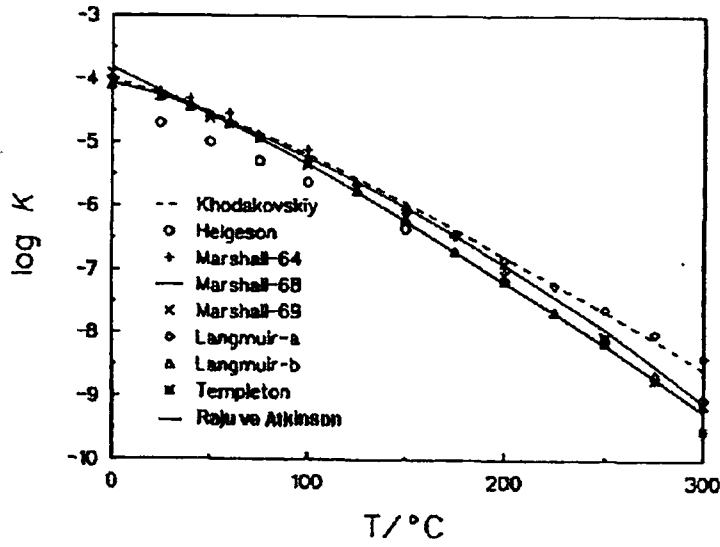
Raju ve Atkinson (1990) yaptıkları çalışmada Van't Hoff eşitliğini C_p 'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak düzenlemesiyle, çözünürlük çarpımı ile sıcaklık arasında bir teorik model oluşturmuşlardır. Şekil 2.11 ve 2.12'de sırasıyla 0-120°C sıcaklık aralığında kalsiyum sülfat dihidrat ve 0-300°C sıcaklık aralığında kalsiyum sülfat anhidrit için Raju ve Atkinson'un oluşturdukları teorik modelle hesapladıkları çözünürlük çarpımları çalışmada yer alan diğer literatür bilgileri ile birlikte verilmiştir.



Şekil 2.11 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ için K_{sp} -sıcaklık değişimi (Raju ve Atkinson, 1990)

Şekil 2.11 ve 2.12 incelendiğinde anhidrit için 300°C ye kadar çözünürlük çarpımı değerinin sıcaklık artışıyla hızla düştüğü gözlenmektedir. Ancak kalsiyum sülfat dihidrat için çözünürlük çarpımı değerleri 0°C-30°C arasında hafifçe artmakta bu değerden sonra ise artan sıcaklıkla hızla azalma eğilimindedir.

Sıcaklığın çözünürlük üzerine etkisi sadece katı fazın çözünürlük çarpımının değişimi şeklinde olsaydı; kalsiyum sülfat çözünürlüğünün artan sıcaklıkla azaldığı sonucuna ulaşmak pek zor olmayacaktı. Ancak sıcaklık; katı fazın ortalama aktivite katsayısı, kompleks türlerin aktivite katsayıları ve kararlılıkları olmak üzere üç farklı parametre üzerinde de etkilidir ve çözünürlük sıcaklık ilişkisi bu etkilerle beraber değerlendirilmelidir.



Şekil 2.12 CaSO_4 için K_{sp} -sıcaklık değişimi (Raju ve Atkinson,1990)

Klepetsanis ve Koutsoukos (1991), yaptıkları çalışmada sıfır iyonik güçte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$ sistemi için 20, 30, 45 ve 60°C sıcaklıkları için CaSO_4^0 iyon çifti ve NaSO_4^- komplekslerinin stabilite sabitlerini incelemişlerdir. Çizelge 2.1'de verilen kompleksler için kararlılığın sıcaklık artışıyla artmakta olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.1 CaSO_4^0 ve NaSO_4^- için denge bağıntıları ve stabilite sabitleri ile sıcaklık ilişkisi (Klepetsanis ve Koutsoukos,1991)

Denge	$\log k_{20}$	$\log k_{30}$	$\log k_{45}$	$\log k_{60}$
$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4^0$	2.29	2.33	2.39	2.45
$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NaSO}_4^-$	0.69	0.71	0.75	0.79

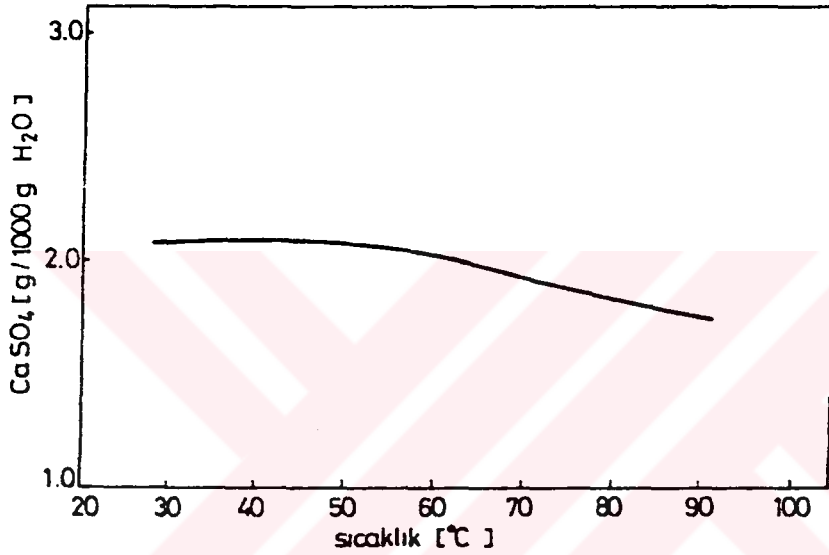
Kabdaşlı'nın $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-NaCl}\text{-H}_2\text{O}$ sistemi için $I=0.5\text{m}$ da 25°C, 38°C ve 50°C için hesapladığı aktivite katsayıları değerlerine bakıldığında artan sıcaklıkla aktivite katsayılarının azaldığı görülmektedir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-NaCl}\text{-H}_2\text{O}$ sistemi için farklı sıcaklıklarda hesaplanan aktivite katsayıları (Kabdaşlı, 1995)

	25°C	38°C	50°C
γ, Ca^{2+}	0,219	0,212	0,204
γ, SO_4^{2-}	0,139	0,134	0,127
$\gamma_{\pm}, \text{CaSO}_4$	0,171	0,168	0,161
γ, CaSO_4^0	0,743	0,738	0,731

Artan sıcaklıkla kalsiyum sülfatın çözünürlük çarpımının artmasına karşın, sıcaklıkla kompleks türlerin stabilite sabitleri artmakta, yine artan sıcaklıkla aktivite katsayıları azalmaktadır. Çözünürlüğü etkileyen tüm bu parametreler birbirlerinin etkilerini nötrlemekte ve sıcaklığın kalsiyum sülfat çözünürlüğüne etkisini ihmal edilebilecek düzeylere getirmektedirler.

Kabdaşlı'nın (1995) bildirdiğine göre Ostroff ve Metler yaptıkları deneysel çalışmada farklı sıcaklıklarda kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünü incelemişlerdir (Şekil 2.13). Şekil incelendiğinde yaklaşık 55°C'ye kadar sıcaklıkla çözünürlüğün değişmediği, daha yüksek sıcaklıklarda ise bir miktar azaldığı görülmektedir.



Şekil 2.13 CaSO₄.2H₂O çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi (Kabdaşlı, 1995)

2.3 Çökme Hızı

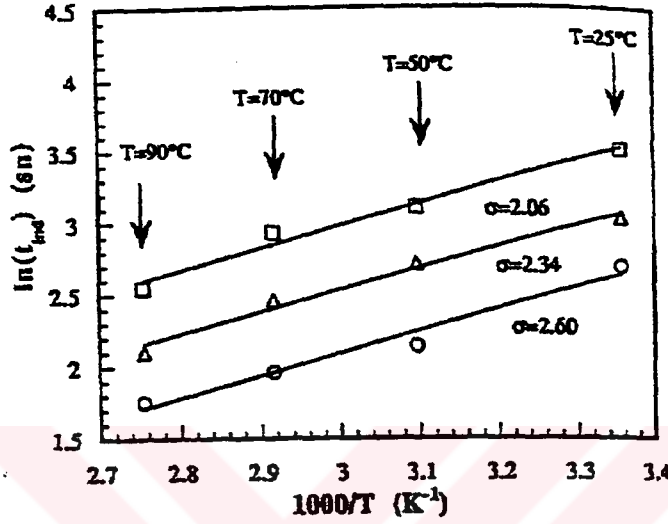
Çökelme prosesi, çekirdek oluşumu, kristal büyümesi ve aglomerasyon çökeltisinin olgunlaşması olmak üzere birbirini takip eden üç adımda gerçekleşmektedir. Az çözünen tuzların doymun çözeltilerinde çökelmenin başlayabilmesi için ilk adım olan çekirdek oluşumunun tamamlanmış olması gerekmektedir (Kabdaşlı, 1995).

Çekirdek oluşumunun başlaması için geçen süre endüksiyon süresi olarak ifade edilmektedir. Lancia ve diğerleri (1999) deneysel sonuçlardan endüksiyon süresi ile aşırı doymunluk arasındaki ilişkiyi,

$$t_{ind} \propto (\ln \sigma)^{-2} \quad (2.13)$$

şeklinde ifade etmişlerdir ve aşırı doymunluğun (σ) 4'ten 7'ye çıkartılmasıyla endüksiyon süresinin 1200 saniyeden 60 saniyeye düştüğünü bulmuşlardır.

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde aşırı doymunluk, sıcaklık ve endüksiyon süresi ilişkilerini belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışma (Lancia vd., 1999) sonucu Şekil 2.14'de verilmiştir.



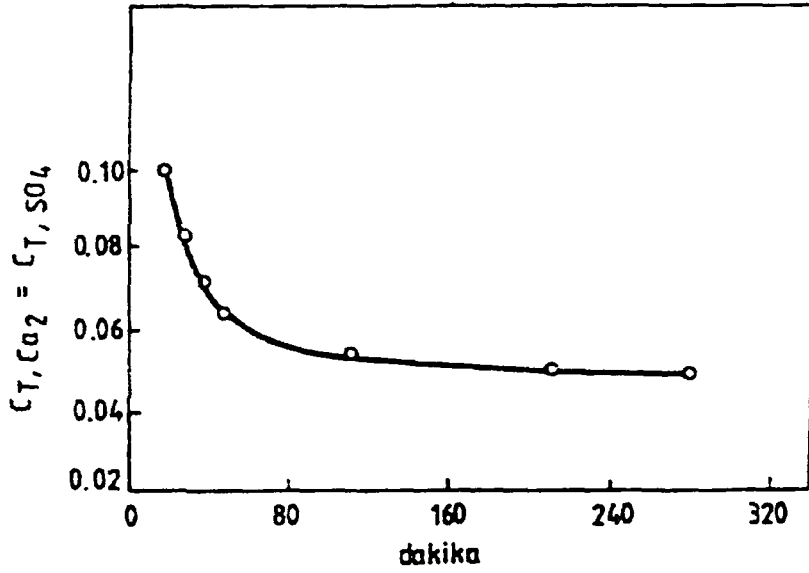
Şekil 2.14 Farklı sıcaklıklarda aşırı doymunlukla endüksiyon süresinin değişimi (Lancia vd., 1999)

Şekil 2.14 incelendiğinde artan aşırı doymunlukla ve artan sıcaklıkla endüksiyon süresinin kısalmakta olduğu net olarak görülmektedir. Amathieu ve Boistelle (1987) tarafından yapılan bir başka çalışmada, yine aşırı doymunlukla endüksiyon süresinin ters orantılı olduğu bulunmuştur.

Eşit molariteli kalsiyum ve sülfat içeren sistemler için 50°C sıcaklıkta Klepetsanis ve Koutsoukos (1990) tarafından kalsiyum molar konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen endüksiyon süreleri Şekil 2.15'te görülmektedir (Kabdaşlı, 1995).

Ayrıca Klepetsanis ve Koutsoukos'un (1990) yaptıkları bu çalışmada 0,045M'nin altında $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve H_2SO_4 'nin karıştırılmasıyla elde edilen kalsiyum sülfat sistemleri için en az 10 saatlik bir endüksiyon süresi sonunda çekirdek oluşumunun başladığını da belirlemişlerdir (Kabdaşlı, 1995).

Klepetsanis ve Koutsoukos'un kalsiyum sülfat dihidratın kristalizasyon kinetiği üzerine yaptıkları diğer çalışmalarda artan sıcaklık ve aşırı doymunlukla çökme hızının arttığını bildirmişlerdir (Klepetsanis ve Koutsoukos, 1989,1991).



Şekil 2.15 Aşırı doygunluk- endüksiyon periyodu değişimi

Ayrıca yapılan bir başka çalışmada, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında daha büyük kalsiyum sülfat dihidrat kristallerinin meydana geldiği ve artan sıcaklıkla kristal büyüme hızının da arttığı belirtilmektedir (Shönel vd., 1991).

Kabdaşlı'nın literatür araştırmasında yer alan bilgilere göre aşırı doygun çözeltilerde, karıştırma hızının gerek çekirdek oluşum hızı, gerekse kristalizasyon hızı üzerinde etkisi yoktur. Yine bir başka çalışmada kristalizasyon hızının karıştırma şiddetinden bağımsız olduğu ve bu nedenle kalsiyum sülfat dihidratın kristalizasyon reaksiyonunun yüzey kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır (Maree, 1992).

Kristalizasyon heterojen bir reaksiyondur. Bir kristalizasyon reaksiyonu iki aşamadan oluşur. Kristallenecek malzemenin kristal yüzeyine iletimi ve kristal yüzeyine katılımı. Bu iki aşamadan hangisi daha yavaşsa toplam reaksiyon hızı o aşamanın hızıdır. Eğer maddelerin kristal yüzeyine iletimi (kütle iletimi) kristal yüzeyine katılmadan yavaşsa belirleyici olan kütle iletiminin hızıdır ve karıştırma hızı difüzyon üzerinde etkili olduğu için toplam kristalizasyon hızını etkiler. Tam tersine eğer kristal üzerindeki reaksiyon hızı yavaşsa toplam reaksiyon hızı bu basamağa bağlıdır. Dolayısıyla kalsiyum sülfat kristalizasyon reaksiyonu yüzey kontrollü olduğu için kristalizasyon hızı karıştırma hızından bağımsızdır.

Diğer bir çalışmada da Sönel ve Garside (1992) Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının kalsiyum sülfat kristallerinin lineer büyüme hızını artırdığını saptamışlardır (Kabdaşlı, 1995).

3. İNCELENEN TESİSTE ATIK MİNİMİZASYONU DENEMESİ

3.1 Tesisin Tanıtımı

Çalışmanın yapıldığı tesiste kaynak telleri ve kaynak elektrotları üretilmektedir. Firmanın üretimine ait akım şeması Şekil 3.1 de verilmektedir. Aşağıda tesisin üretim bölümleri genel olarak anlatılmıştır.

- Tel çekme ve kesme bölümü

Ortalama 5,5 mm çapındaki hammadde teller, haddelerden geçirilerek istenen çaplara küçültülürler. Telin haddelerden rahatça geçebilmesi için kuru sabunlar kullanılır, bu nedenle bu bölüme kuru çekme bölümü de denir. Yarı mamul haline gelen teller gaz altı ve toz altı kaynak teli üretim bölümünün ana maddesidir. Haddelenen tellerin bir kısmı ise elektrot üretim bölümünde kullanılmak üzere belli uzunluklarda kesilir.

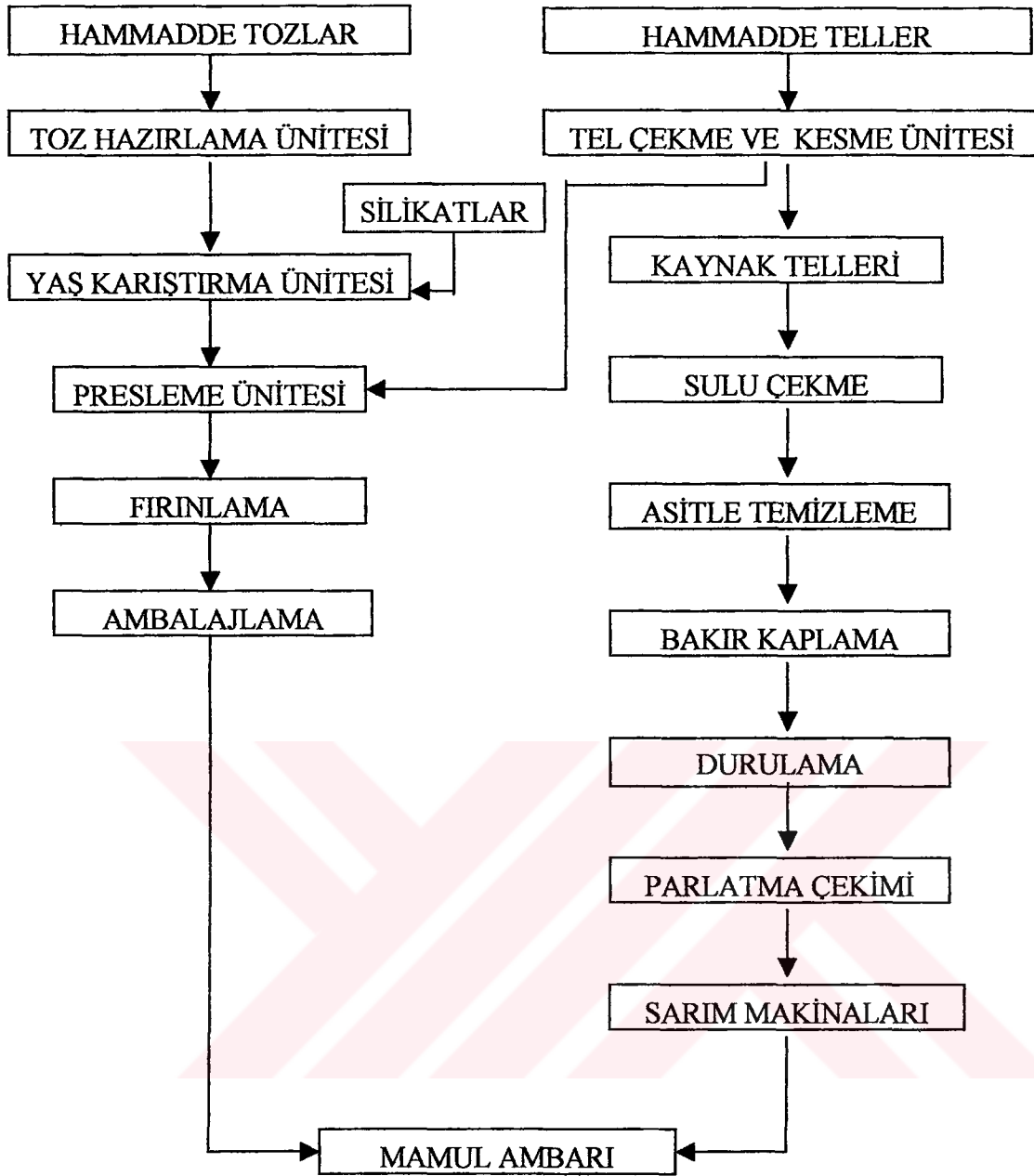
- Kaynak elektrotu üretim bölümü

Üretimi yapılacak elektrotun karakterine göre örtü için toz reçetesi hazırlanır ve toz uygun silikatla karıştırılır. Kesilen teller ve hazırlanan örtü presleme ünitesinde preslenir. Preslenen elektrotlar, uçları açıldıktan ve etiketleme yapıldıktan sonra fırınlanır. Fırından çıkan elektrotlar soğuduktan sonra ambalajlanır.

- Gaz altı kaynak teli ve toz altı kaynak teli üretim bölümleri

Gaz altı kaynak telleri ve toz altı kaynak telleri üretimi aynı aşamaları takip etmektedirler. Ancak banyo konsantrasyonları ve kullanılan tellerin bileşimi farklıdır. Yarı mamul olarak gelen tel sülfat asidi, bakır sülfat, demir sülfat içeren bakır kaplama banyolarında kimyasal olarak bakırla kaplanır. Bakır kaplama prosesi Bölüm 3.1.1’de anlatılmıştır.

Tesisteki atıksuyun ve sülfat atığının ana kaynağı toz altı ve gaz altı kaynak teli üretim bölümündeki bakır kaplama banyolarıdır.



Şekil 3.1 Tesisin üretim akım şeması

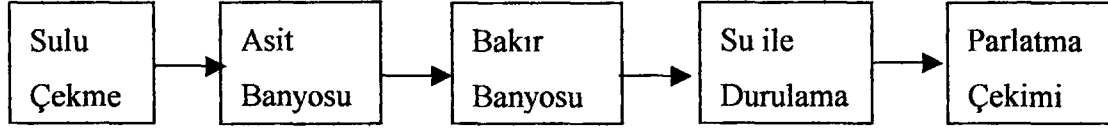
3.1.1 Bakır Kaplama Prosesi

Gaz altı kaynak teli üretim bölümünde 12, toz altı kaynak teli üretim bölümünde ise 1 adet olmak üzere, tesiste 13 adet bakır kaplama prosesi mevcuttur. Kaynak teli üretimi genel olarak demir telin korozyonu önleme amacıyla kimyasal olarak bakırla kaplanması şeklinde gerçekleşmektedir. Bakır kaplama prosesinde temel reaksiyon;



reaksiyonudur.

Proses Şekil 3.2’de görülen beş ayrı banyoda gerçekleşir.



Şekil 3.2 Bakır kaplama prosesi akım şeması

Sulu Çekme Banyosu: Tel çekme bölümünden haddelenmiş olarak gelen ortalama 1.90 mm çaplı demir tel, burada istenen kalınlığın sağlanması amacıyla kaplama öncesi son kez sulu sabunlu ortamda haddelene işleminden geçirilir. Kullanılan sabunların içerikleri patent olarak gizli tutulmakta, organik maddelerin sodyum, potasyum ve kalsiyum tuzları oldukları bilinmektedir.

Asit Banyosu: Bu banyo yüksek konsantrasyonlarda H_2SO_4 ve $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ içermektedir. Bakır kaplama öncesi tel, yüzeyinin temizlenmesi ve kaplamaya hazır hale gelmesi amacıyla bir miktar asitli ortamda tutulur. Bu banyo yüksek konsantrasyonlarda H_2SO_4 içermekte ve zaman zaman buraya $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ eklemesi de yapılmaktadır. Dolayısıyla tel bu banyodan bir miktar bakır kaplanmış olarak çıkar.

Gaz altı kaynak teli üretim bölümünde bulunan on iki hattan üçünde asit banyosu bölümü yoktur. Ayrıca toz altı kaynak teli üretim bölümündeki asit banyosu diğerlerinin yaklaşık 4 katı hacme sahiptir.

Bakır Banyosu: Asıl kaplamanın yapıldığı bölümdür ve yine yüksek konsantrasyonlarda H_2SO_4 ve $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ içermektedir. Asit banyosundan gelen yüzeyi temizlenmiş ve biraz da bakırla kaplanmış olan tel, bakır banyosu olarak adlandırılan yüksek konsantrasyonlarda bakır sülfat ve sülfat asidi içeren bu banyoda, (3.1) de verilen reaksiyon ile tamamen bakırla kaplanır.

Su ile Durulama: Durulama ya da yıkama suyu denilen bu kısımda kaplanmış telin üzerindeki safsızlık ve asidin giderilmesi amacıyla sürekli sistemle su ile temizleme işlemi yapılır. Yıkama suyunun debisi bir vana ile manuel olarak ayarlanır ve debi oldukça değişkendir.

Parlatma Çekimi: Durulama suyu bölümünden gelen telin daha parlak ve temiz görünmesi amacıyla, su ile durulanmış tel sabunlu çözeltilerden geçirilir ve haddelenerek son şeklini alır.

Bakır kaplama prosesinde sülfatın yoğun olarak kullanıldığı bölüm asit banyosu ve bakır banyosudur. Bu banyoların her ikisinde de H^+ , SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları

bulunmaktadır. Ayrıca sabunlar nedeniyle Ca^{2+} , Na^+ ve K^+ ile organik maddeler de az miktarda bulunmaktadır. İşlenen telin çapına ve miktarına bağlı olarak zaman zaman asit ve bakır banyosuna bir miktar H_2SO_4 ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eklenmektedir. Banyolar içindeki demir miktarı zamanla artmakta, demir miktarı belirli bir konsantrasyonun üzerine çıktığında kaplama kalitesi bozulduğu için banyolar değiştirilmekte ve yeni banyo hazırlanmaktadır. Gaz altı kaynak teli üretim bölümündeki asit ve bakır banyoları 9 ya da 10 çalışma günü sonunda boşaltılıp yenilenmektedir. Toz altı üretim bölümündeki banyolar ise ortalama 15 günlük periyotlarda değiştirilmektedir. Bu süreler kaplama ve kaynak kalitesine bağlı olarak daha uzun ya da kısa olabilmektedir.

3.2 Proseste Madde Bilançosu Çıkarma Çalışması

Proses boyunca, (Denklemler 3.1)'de verilen reaksiyon gereğince zamanla asit banyosu ve bakır banyosu içinde demir miktarı giderek artmalı, bakır miktarı ise giderek azalmalıdır. Dolayısıyla banyolar içindeki Cu^{2+} konsantrasyonunun sabit kalması amacıyla proses süresince banyolara $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eklenmesi zorunlu ve oldukça anlamlı bulunmaktadır. Ancak proses süresince banyolara yapılan H_2SO_4 eklemeleri şu nedenle anlamlı görülmemiş, bu uygulamanın sülfat atığını arttırdığı düşünülmüştür:

Proses süresince ortamdaki H_2SO_4 'nin azalmasına neden olacak;



reaksiyonlarının önemli miktarda H^+ tüketmediği gözlenmiştir. Tel üzerinde taşınan H_2SO_4 'nin ise çok fazla olmayacağı düşünülmüştür. Dolayısıyla gereğinden fazla yapılan H_2SO_4 eklemesi sülfat atığını gereksiz olarak artırmaktadır.

Proseste kullanılan sülfat asidi miktarının azaltılması; hem sülfat atığını azaltması, hem de üretim maliyetini düşürmesi açısından oldukça anlamlıdır. Bu konunun araştırılması için bakır kaplama prosesinde bir madde bilançosu çıkarma çalışması planlanmıştır.

3.2.1 Prosesin Takibi

Proseste bir madde bilançosu çıkarmak üzere firma yetkililerinin onayıyla işletme bölümü gaz altı kaynak teli üretim kısmında bölüm şefi ile ortak seçilen bir hatta proses izlemeye alınmıştır. Asit banyosu ve bakır banyosuna giren madde miktarları, zamanla banyolarda

hacim ve konsantrasyon değişimleri ile çekilen tel ve üzerinde kaplanan bakır miktarları ve en sonunda da yıkama suyuna geçen madde miktarları izlenmeye çalışılmış, yapılan her ekleme öncesi alınan örnek numunelerde analizler yapılmıştır. Yine zaman zaman alınan tel örnekleri üzerinde kaplama kalınlıkları belirlenmeye çalışılmıştır.

3.2.2 Analiz Yöntemleri

Bakır analizi

- Bakır volumetrik olarak pH 3-4 ortamında KI'ün aşırısı ile nişasta indikatörlüğünde ayarlı $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kullanılarak iyodometrik yöntemle tayin edilmeye çalışılmıştır. Ancak banyolardaki pH koşulları tel kaplama sırasında oluşan Fe^{2+} nın bir kısmının Fe^{3+} ya yükseltgenmesine uygundur (Bağıntı 3.2).

Bu durumda ortamdaki demirin ihmal edilemeyecek bölümünün Fe^{3+} formunda olduğu ve iyodürle kantitatif olmayan bir reaksiyon verdiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla volumetrik bakır analiziyle elde ettiğimiz sonuç ne çözeltideki Cu^{2+} miktarını ne de $(\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+})$ miktarını vermektedir.

- Elektrolitik olarak bakır analizi denenmiştir. Ancak burada da, ortamda bir arada bulunan Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} nın içinden Cu^{2+} nın ne derece selektif ve kantitatif olarak ayrıldığı konusunda az da olsa kuşku duyulmuştur.

- Bakır, son olarak atomik absorpsiyonla tayin edilmiş ve genelde madde denkliği hesaplamalarında bu analiz sonuçları kullanılmıştır.

Demir analizi

- Demir yüksek asitli ortamda ayarlı KMnO_4 çözeltisi ile volumetrik olarak tayin edilmeye çalışılmıştır. Ancak yapılan demir analizi yalnızca Fe^{2+} miktarını vermektedir. Ortamdaki Fe^{3+} miktarı belirsiz kalmaktadır.

- Hidrojen peroksit ile bütün demir, Fe^{3+} e yükseltgenip hidrojen peroksit uçurulduktan sonra kompleksometri ile Fe^{3+} analizleri yapılmıştır.

- Ayrıca atomik absorpsiyonla da demir analizi yapılmıştır. Madde denkliğini çıkarma çalışmalarında daha çok bu sonuçlar kullanılmıştır.

H₂SO₄ analizi

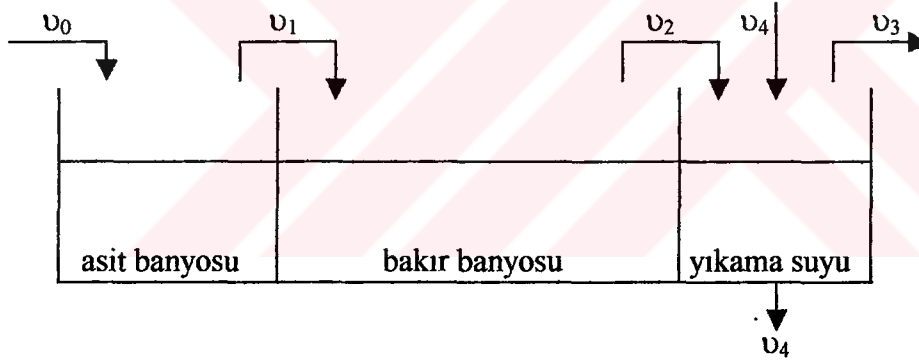
Ayarlı NaOH çözeltisi ile volumetrik olarak tayin edilmiştir.

Bakır kaplama kalınlığı

Telin üzerindeki bakır amonyakla çözülüp sonra asitlendirilip bakır miktarı hem ağırlık azalmasından hem de elektrolitik olarak bulunmuştur.

3.2.3 Madde Bilançosu

Başlangıç anı ile ölçümlerin yapıldığı an arasında eklenen toplam madde miktarları hesaplamalarda temel alınmış ve aşağıdaki madde bilançoları kurulmaya çalışılmıştır. Şekil 3.3'de bakır kaplama prosesinin basit bir akım şeması verilmiştir. Şekilde görülen oklar telin banyolar arasında izlediği yolu göstermektedir. v_0 , v_1 , v_2 , v_3 sırasıyla sulu çekme bölümünden asit banyosuna, asit banyosundan bakır banyosuna, bakır banyosundan yıkama suyu banyosuna, yıkama suyundan parlatma çekimi banyosuna tel üzerinde taşınan sıvı hacmini; v_4 ise yıkama suyu ile atılan sıvı hacmini ifade etmektedir.



Şekil 3.3 Bakır kaplama prosesi

a) Asit Banyosunda

H₂SO₄ denkliği

(banyoya ilk konan H₂SO₄) + (banyoya eklenen H₂SO₄) - (reaksiyonla harcanan H₂SO₄)* - (v₁ ile sürüklenen H₂SO₄) = (banyoda kalan H₂SO₄)

* $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$ ve $2Fe^{2+} + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O$

Bakır denkliği

(banyoya ilk konan bakır) + (banyoya eklenen bakır) - (demir ile yer değiştiren bakır)** - (ν_1 ile sürüklenen bakır) = (banyoda kalan bakır)

Demir denkliği

(bakır ile yer değiştiren demir)** + (asitle reaksiyon sonucu oluşan demir)* - (ν_1 ile sürüklenen demir) = (banyoda kalan demir)

b) Bakır BanyosundaH₂SO₄ denkliği

(banyoya ilk konan H₂SO₄) + (banyoya eklenen H₂SO₄) + (ν_1 ile gelen H₂SO₄) - (ν_2 ile sürüklenen H₂SO₄) - (reaksiyonla harcanan H₂SO₄)* = (banyoda kalan H₂SO₄)

Bakır denkliği

(banyoya ilk konan bakır) + (banyoya eklenen bakır) - (demir ile yer değiştiren bakır)** + (ν_1 ile gelen bakır) - (ν_2 ile sürüklenen bakır) = (banyoda kalan bakır)

Demir denkliği

(bakır ile yer değiştiren demir)** + (asitle reaksiyon sonucu oluşan demir)* + (ν_1 ile gelen demir) - (ν_2 ile sürüklenen demir) = (banyoda kalan demir)

d) Yıkama SuyundaH₂SO₄ denkliği

(ν_2 ile gelen H₂SO₄) - (ν_3 ile sürüklenen H₂SO₄) = (yıkama suyundan dışarı atılan (ν_4 ile) H₂SO₄)

Bakır denkliği

(ν_2 ile gelen bakır) - (ν_3 ile sürüklenen bakır) = (yıkama suyundan dışarı atılan (ν_4 ile) bakır)

Demir denkliği

(ν_2 ile gelen Fe) - (ν_3 ile sürüklenen Fe) = (yıkama suyundan dışarı atılan (ν_4 ile) Fe)

* $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ ve $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

** $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$

3.2.4 Madde Bilançosu Çıkarma Çalışmasının Değerlendirilmesi

3.2.4.1 Çalışmadaki Belirsizlikler ve Nedenleri

Madde bilançolarından uyumlu, tutarlı ve kendini tekrarlayan sonuçlar elde edilememiştir. Bunun sebepleri ise proseste ve çalışmada var olan ve giderilememiş bir takım belirsizliklerin olmasıdır. Bu belirsizlikler maddeler halinde aşağıda açıklanmaya çalışılmıştır.

a) Banyoların izlenmesi ile ilgili:

- Akşam ve gece vardiyalarında gözlemci olarak kalınamaması,
- Asit banyosuna eklenen madde miktarları kayıtlarının güvenilirliğinden kuşku duyulması,

b) Banyodaki madde miktarları ile ilgili:

- Bölüm 3.2.2’de sözü edilen analiz sonuçları ile ilgili hata payları,
- Banyo hacmi ile ilgili belirsizlikler,
- Banyonun dibine çöken madde miktarları,

c) Kaplanan bakır miktarı ile ilgili:

- Bakır kalınlığındaki dalgalanma,

Kaplanan bakırın kalınlığı 1'e 5 oranında değişmekte, bu da demirle yer değiştiren bakırın madde bilançosunda hesaplanmasını imkansız kılmaktadır. Oysa tel üzerine kaplanan bakır miktarı prosesin en önemli parametresidir.

- Telin banyolar içindeki kalma zamanının sabit olmaması, (kaplama kalınlığıyla ilgili)

d) Banyolar arasında sürüklenen madde miktarları ile ilgili belirsizlik:

- Banyoların giriş çıkışındaki v_1 , v_2 , v_3 debilerinin ölçülmesinin zorluğu,
- v_1 , v_2 , v_3 debilerinin zaman içinde çok değişken olması,

Banyolar arasında tel üzerinde sıvı taşınmasını engellemek için üstü sünger gibi malzemeler kullanılmaktadır. Ancak bu malzemelerin zaman içinde düzensiz olarak değişmesi, banyolar arasında sürüklenen sıvı miktarının çok farklı ve zamanla değişken olmasına neden olmaktadır. Şöyle ki; malzemelerin yeni değiştiği günlerde taşınan sıvı

miktarı az, ileriki günlerde telin sünger ve üstüğü içinde yol yapması dolayısıyla aradaki temasın azalması ve de zamanla bu malzemelerin sıvıya doymasıyla, taşınan madde miktarı oldukça fazla olmaktadır.

e) Yıkama suyu ile dışarı atılan toplam madde miktarı üzerindeki belirsizlik:

- Yıkama suyu debisinin düzensizliği,

Yıkama suyu debisi bir vana ile ayarlanmaktadır. Bu vananın açıklığı ise zamanla oldukça düzensiz olarak değiştirilebilmektedir. Yıkama suyundaki Cu^{2+} , Fe^{2+} ve H_2SO_4 maddeleri ancak bakır banyosundan tel üzerinde taşınan sıvı ile gelebilir. Bu durumda yıkama suyu konsantrasyonları taşınan madde debisi ile ilgili çok önemli bilgiler verebilir. Ancak yıkama suyu debisindeki düzensizlik bu bilgileri sağlamamıza engel olmuştur. Çizelge 4.2’de verilen değerler de bu durumu doğrulamaktadır.

Banyoların izlenmesi ve banyodaki madde miktarları ile ilgili sıkıntılar ya büyük ölçüde aşılmış ya da çok önemli hatalar getirmemektedirler. Ancak kaplanan bakır miktarı, sürüklenen madde miktarları ve yıkama suyu ile atılan madde miktarları ile ilgili dalgalanmalar madde bilançosu hesaplamalarında oldukça önemli belirsizlik kaynaklarıdır ve aşılammıştır.

3.2.4.2 Çalışma Sonuçları

Yukarıda anlatılan belirsizlikler nedeniyle belli kabuller yapılırsa dahi, bir madde bilançosu çıkarılmasının mümkün olmadığı saptanmıştır. Bölüm 4.3’deki sonuçlar da bu imkansızlığı doğrulamaktadır. Madde bilançosu ile ilgili çalışmada aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

Proses süresince asit ve bakır banyolarında;

- H_2SO_4 konsantrasyonunun dalgalanmalı da olsa arttığı
- Demir konsantrasyonunun düzenli ve hızlı arttığı
- Cu^{2+} konsantrasyonunun ise dalgalandığı

görülmektedir.

- (3.1) reaksiyonunda denge sabiti;

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (3.4)$$

dir. Aynı hızda bir bakır kaplama yapılması için demir konsantrasyonu arttıkça bakır

konsantrasyonunun sabit kalmaktan öte yükseltilmesi gereklidir.

Kaplama kalitesinin düşmesinin ana nedeni bakır miktarının çok fazla dalgalanması olabilir. Bu sorunun aşılması için proses süresince fazlasıyla asit eklemesi yerine bakır eklemelerini arttırmak denenebilir.

- Madde denkliğinden net bir takım sayılar çıkarılamasa da çalışma sırasında banyolar arasında tel üzerinde sıvı taşınmasının madde eklemesini gerektirecek miktarlarda olduğu anlaşılmıştır. Ancak incelenen proses süresince, H_2SO_4 konsantrasyonunun artması yapılan sülfat asidi eklemelerinin taşınan ve reaksiyonla harcanan H_2SO_4 miktarından çok daha fazla olduğunu göstermektedir.



4. ATIK KARAKTERİZASYONU

Tesiste başlıca üç kaynaktan endüstriyel atıksu çıkmaktadır. İlki kaynak elektrotu üretim bölümünde uygun olmayan ürünler çıktığında, telin ya da tozun tekrar kullanılabilceği durumlarda yapılan geri kazanma işlemleri sırasında kullanılan yıkama sularından gelmektedir. Hatalı üretilmiş elektrot telinin kullanılabilceği durumlarda yıkama işlemi H_2SO_4 ile yapılmakta dolayısıyla buradan bir miktar sülfat atığı gelmektedir. Ancak bu işlem oldukça ender yapılmaktadır ve incelenmeye alınmamıştır. İkincisi silikat tanklarının yıkama sularıdır. Üçüncüsü ise sülfatın yoğun olarak kullanıldığı ve dolayısıyla sülfat atığının yoğun olarak çıktığı bölüm kaynak teli üretim bölümüdür. Dolayısıyla atık karakterizasyonu çıkarma çalışması için toz altı ve gaz altı kaynak teli üretim bölümleri incelenmiştir.

4.1 Atık Karakterizasyonu Çalışması

Bu çalışma yaklaşık bir ay süre ile toz altı ve gaz altı kaynak teli üretim bölümlerindeki her hattan, banyolar değiştirilmeden hemen önce asit banyosu ve bakır banyosundan, ayrıca farklı zamanlarda yıkama sularından birer numune alınması, her bir numunede SO_4^{2-} ve H^+ analizleri yapılması şeklinde yürütülmüştür.

Gravimetrik yöntemle göre çok daha hızlı yapılabildiği için sülfat tabletleri kullanılarak 450nm dalga boyunda bulanıklıkla kalibre edilen spektrofotometrede sülfat konsantrasyonu okunmuştur. Bu yöntemin hassaslığı gravimetrik yöntemle göre düşük olsa da karakterizasyon çalışması için yeterli görülmüştür. Sülfat asidi analizi ise asidimetrik yöntemle ayarlı NaOH çözeltisi kullanılarak yapılmıştır.

Yaklaşık bir aylık bir sürede 13'ü bakır banyosundan 12'si ise asit banyosundan olmak üzere toplam 25 banyo değişmiştir (Çizelge 4.1). Çizelgede görülen 22 ve 23 numaralı numuneler toz altı kaynak teli üretim bölümüne diğerleri ise gaz altı kaynak teli üretim bölümüne aittir. Gaz altı kaynak teli üretim bölümünde toplam 12, toz altında ise 1 tane bakır kaplama prosesi bulunmaktadır ve banyo değişim sıklığı yaklaşık 15 gündür. Ayrıca toz altı üretim bölümündeki asit banyosu diğerlerinden çok daha büyük hacimdedir ve yüksek konsantrasyonlarda sülfat içermektedir. Bu nedenle bu banyonun çalışma süresi içinde sadece bir kere boşaltılmış olması dahi atık miktarını büyük ölçüde artırmıştır.

Çizelge 4.2'de farklı zamanlarda, debileri ölçülerek alınmış 11 durulama suyu örneğinin H_2SO_4 ve SO_4^{2-} konsantrasyonları görülmektedir. Çizelge incelendiğinde durulama suyundan gelen sülfat konsantrasyonlarının beklenenden yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1 Atık asit ve bakır banyosu H₂SO₄ ve SO₄²⁻ konsantrasyonları

Numune No	Tarih	Banyo	Hacim (l)	H ₂ SO ₄ (g/l)	SO ₄ ²⁻ (g/l)
1	04.04.2001	Bakır	356,4	139,36	270
2	05.04.2001	Asit	55,68	134,7	310
3	05.04.2001	Bakır	337,92	241,55	460
4	06.04.2001	Asit	57,6	325,2	570
5	06.04.2001	Bakır	327,68	199,7	390
6	10.04.2001	Asit	57,6	51,1	365
7	10.04.2001	Bakır	358,4	139,36	330
8	10.04.2001	Asit	53,76	153,3	335
9	10.04.2001	Bakır	286,72	181,2	420
10	10.04.2001	Asit	71,04	204,4	450
11	10.04.2001	Bakır	368,64	148,65	360
12	11.04.2001	Asit	76,8	157,94	350
13	11.04.2001	Bakır	460,8	125,42	295
14	16.04.2001	Asit	76,8	385,55	570
15	16.04.2001	Bakır	358,4	195,1	315
16	20.04.2001	Asit	57,6	46,452	102
17	20.04.2001	Bakır	409,6	74,32	143,3
18	20.04.2001	Asit	71	236,9	320
19	20.04.2001	Bakır	460,8	130,1	280
20	24.04.2001	Asit	55,7	256	430
21	24.04.2001	Bakır	307,2	185,8	300
22*	20.04.2001	Asit	304,5	915,1	980
23*	20.04.2001	Bakır	378,1	404	730
24	30.04.2001	Asit	80,64	292,65	430
25	30.04.2001	Bakır	378,9	134,71	300

* Toz altı kaynak teli üretim bölümünden alınan banyo numuneleri

Çizelge 4.2 Durulama suları debi ve konsantrasyonları

Numune No	Debi (l/dak)	H ₂ SO ₄ (g/l)	SO ₄ ²⁻ (g/l)
1	1,59	0,916	2,05
2	2,0	0,229	0,82
3	0,5	2,015	3,6
4	0,45	0,366	1,5
5	2,39	1,048	1,7
6	2,73	2,244	5,2
7	0,9	3,168	7,4
8	2,5	2,977	5,3
9	0	3,25	5,5
10	2,5	2,55	4,8
11	0	1,92	3,79

4.2 Karakterizasyon Çalışması Sonucu

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi banyolardan kaynaklanan sülfat atığı konsantrasyonları ağırlıklı olarak 300 ile 400 g/l değerleri arasında değişmektedir.

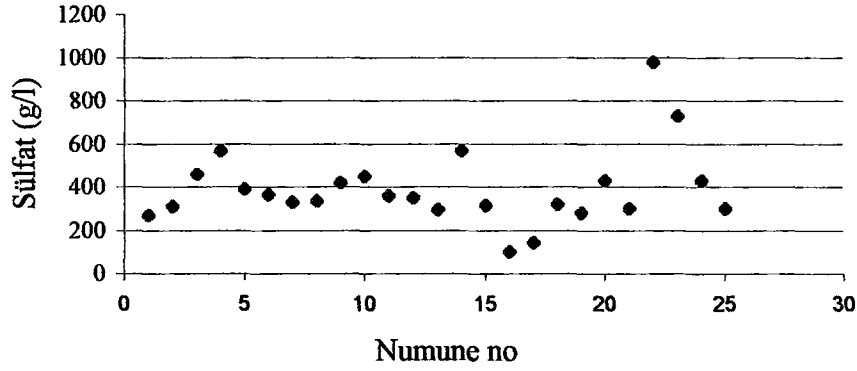
Çalışmanın yapıldığı süre zarfında tesis tam kapasite çalışmamakta idi. Bu süre içinde tesisin yaklaşık %70 çalıştığı düşünülmüştür. Bu durumda eğer tesis %100 çalışırsa yapılan karakterizasyon çalışması sonucu ortalama olarak bir aylık sürede;

Asit banyosundan: 1,5 m³

Bakır banyosundan: 6,8 m³

Durulama suyundan: 800 m³ atıksu çıkmakta olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca Çizelge 4.1’de verilen konsantrasyonlardan hacimleri ile orantılı bir ağırlıklı ortalama alındığında her bir banyodan gelen H₂SO₄ ve SO₄²⁻ ağırlıklı ortalama konsantrasyonları Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Banyolarda sülfat konsantrasyonu dağılımı

Çizelge 4.3 Banyolarda H_2SO_4 ve SO_4^{2-} ağırlıklı ortalama konsantrasyonları

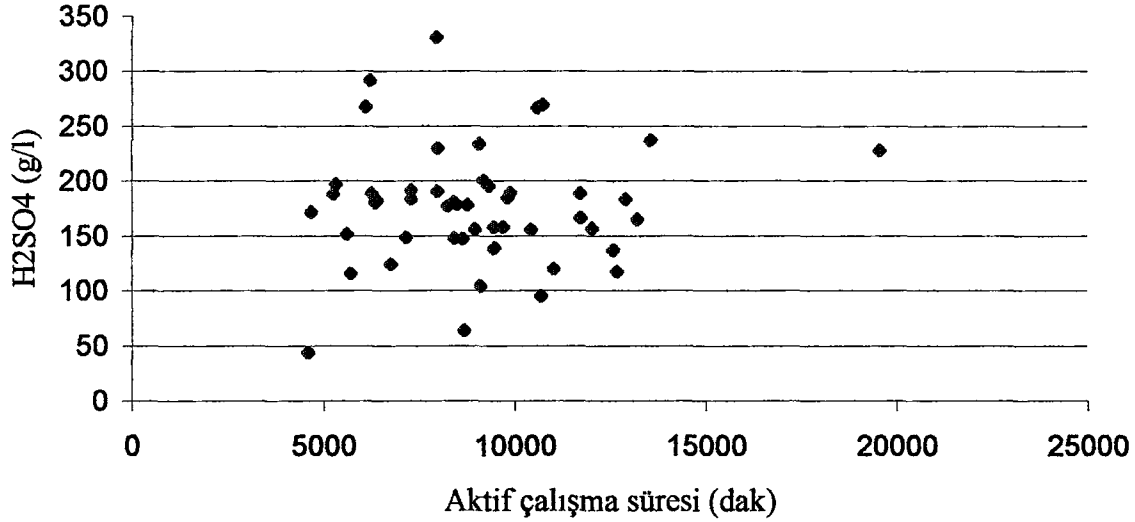
	H_2SO_4 (g/l)	SO_4^{2-} (g/l)
Asit banyosu	416,2	562
Bakır banyosu	175,8	351
Durulama suyu	1,86	3,76

Aylık atıksu miktarları ile H_2SO_4 ve SO_4^{2-} konsantrasyonları dikkate alındığında hacimsel olarak tesisteki atıksuyun önemli bir kısmının, toplam sülfat atığının ise yaklaşık yarısının durulama sularından geldiği belirlenmiştir.

4.3 Kompozit Numunenin Hazırlanması

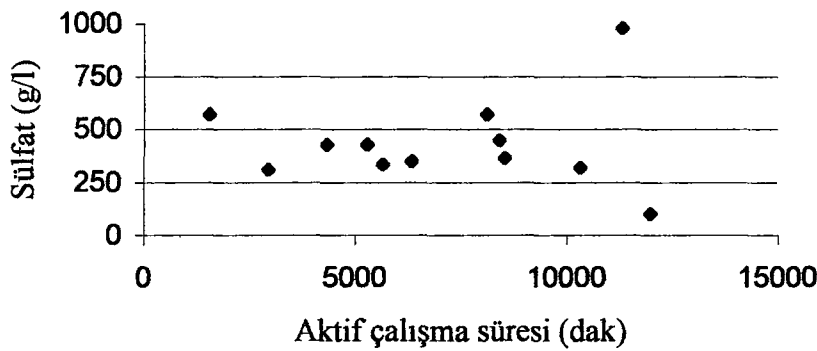
Atık karakterizasyonu çalışması için bir ay süre ile toplanan asit ve bakır banyosu atıksu örneklerinin karıştırılarak yine bu banyolardan gelen atığı temsil edecek bir kompozit numune oluşturulması ve bu kompozit numune üzerinde sülfat giderimi deneysel çalışmalarının yapılması planlanmıştır. Çalışmanın başlangıcında banyolardan gelen sülfat atığı konsantrasyonlarının çalışma süreleri ile orantılı olabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla kompozit numunenin, banyo çalışma süreleri ile orantılı hacimlerde alınarak hazırlanması planlanmıştır. Bu oranları belirlemek üzere istatistiksel bir çalışmaya ihtiyaç duyulmuş ve firmadan daha önce yapılmış bakır banyoları boşaltım öncesi H_2SO_4 analizleri sonuçları ve bu banyoların dolun, boşaltım tarihleri alınmıştır. Proses kesikli olarak çalıştığı için net çalışma sürelerini belirlemek amacıyla banyo dolun ve boşaltım tarihleri arasındaki aktif çalışma süreleri fabrika kayıtlarından alınmış, aktif çalışma süreleri ile H_2SO_4 konsantrasyonları

arasında bir oran bulunmaya çalışılmıştır (Şekil 4.2). Ancak firmadan alınan değerlerle yapılan istatistik çalışması sonucu bakır banyosunun boşaltılmadan hemen önceki H_2SO_4 konsantrasyonu ile banyonun aktif çalışma süresi arasında hiçbir ilişki kurulamamıştır.



Şekil 4.2 Atık bakır banyolarında aktif çalışma süresi ile H_2SO_4 konsantrasyonu ilişkisi

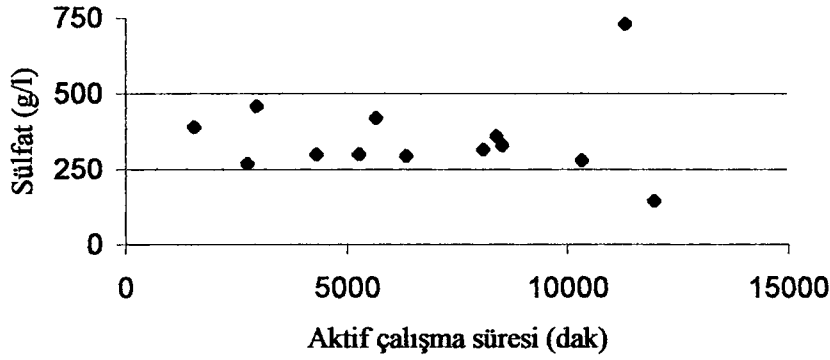
Yine benzer bir istatistiksel çalışma alınan örneklerde ilgili aktif çalışma süreleri ile, bu örneklerde tayin edilen SO_4^{2-} ve H_2SO_4 konsantrasyonları arasında yapılmaya çalışılmış, ancak atık konsantrasyonlar ile süre arasında anlamlı bir ilişki kurulamamıştır. Şekil 4.3 ve 4.4'deki sonuçlar, daha önce görülen Şekil 4.2 ile uyum içindedir.



Şekil 4.3 Atık asit banyosunda aktif çalışma süresi ile SO_4^{2-} konsantrasyonu ilişkisi

H_2SO_4 ekleme, taşınma ve Denklem 3.2 ve 3.3'de verilen reaksiyon ile değişmekle birlikte, zamanla konsantrasyonu en az dalgalanacak parametrelerden biridir. SO_4^{2-} iyonu ise yalnızca ekleme ve taşınma ile değişmektedir. Her iki durumda da süre ile konsantrasyon arasında

anlamlı bir bağıntı kurulamaması, *proseste neden bir madde bilançosu çıkarmanın mümkün olmadığını* dolaylı olarak göstermektedir.



Şekil 4.4 Atık bakır banyosunda aktif çalışma süresi ile SO_4^{2-} konsantrasyonu ilişkisi

Kompozit numunenin banyo çalışma sürelerine orantılı olarak hazırlanması, süre ile konsantrasyon arasında bir bağıntı bulunmadığı için anlamlı değildir. Bu durumda kompozit numune, bir aylık asit banyosu ve bakır banyosu toplam atığını karakterize etmek için banyo hacimleri ile orantılı olarak hazırlanmıştır. Dolayısıyla hazırlanan kompozit numune, banyolardan gelen değişik konsantrasyonlara sahip atıkların ağırlıklı ortalama değerini ifade edecektir. Kompozit numunenin SO_4^{2-} ve H_2SO_4 konsantrasyonları Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Kompozit numune SO_4^{2-} ve H_2SO_4 konsantrasyonları

* SO_4^{2-} (g/l)	307
H_2SO_4 (g/l)	209

* gravimetrik yöntemle yapılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kullanılan kimyasallar

DeneySEL çalışmalar iki bölümde ele alınmıştır. İlk bölümü analitik saflıkta CaCO₃'la yapılan denemeler, ikinci bölümü ise Entegre Fabrikasından alınmış inşaat sanayiinde kullanılan ucuz bir kalker kumu olan filler adı verilen, teknik CaCO₃'la yapılan denemeler oluşturmaktadır. İkinci bölümde ele alınan denemelerin bir kısmında teknik CaCO₃'ın yanı sıra bir miktar da teknik CaO kullanılmıştır.

Çizelge 5.1 Kullanılan teknik CaCO₃ in (filler) özellikleri

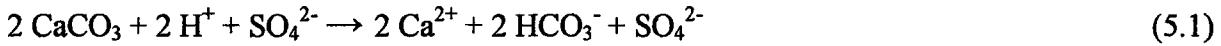
CaCO ₃	% 93
MgCO ₃	% 5
Boyut	~ % 88'i 0.08mm'den küçük
Fiyat	5-6 \$/ton

Çizelge 5.2 Kullanılan teknik CaO in özellikleri

CaO	% 92
MgO	% 2
CO ₂	% 1.9
SO ₃	% 0,46
Fiyat	38-40 \$/ton

Sülfatın kalsiyum sülfat şeklinde çöktürülmesinde, CaCO₃ maddesinin çöktürme reaktifi olarak seçilmesinin nedenleri;

- en ucuz Ca²⁺ içeren madde olması,
- H₂SO₄ ile



- ortama başka kirlilik vermemesidir.

Analiz yöntemleri

Sülfat analizi: gravimetrik yöntem kullanılmıştır, çözeltideki sülfat BaCl₂ çözeltisiyle BaSO₄ şeklinde çöktürülmüş, çökelti süzülüp klorür iyonlarından arındırılıncaya kadar yıkanmış ve 800°C sıcaklıkta 2 saat kurutularak tartılmıştır.

H₂SO₄ analizi: asidimetri yöntemi kullanılmıştır, ayarlı NaOH çözeltisi ile metil oranj indikatörlüğünde titre edilmiştir.

Cu²⁺ analizi: iyodometri ile yapılmış, çözeltinin pH'sı 3-4'e ayarlanarak aşırı miktarda KI eklenmiş ve nişasta indikatörlüğünde ayarlı Na₂S₂O₃ çözeltisi ile titre edilmiştir.

Fe²⁺ analizi: manganometri ile yapılmış, çözelti asitlendirilmiş ve ayarlı KMnO₄ çözeltisi ile titre edilmiştir.

5.1 Saf CaCO₃ Kullanılarak Yapılan Çöktürme Denemeleri

5.1.1 Orijinal Bakır Banyosu Numunesi ile Yapılan Deneme

Bu denemede, toplam 375g/l SO₄²⁻, 205g/l H₂SO₄, ayrıca demir ve bakır içeren orijinal bakır banyosu numunesinden 20ml alınıp, üzerine su eklenip 2, 4, 8, 16 ve 32 katı seyreltilerek çalışılmıştır (Çizelge 5.3).

(5.1) reaksiyonunu sağlamak üzere her numunede mevcut H₂SO₄ mol miktarının iki katı analitik CaCO₃ eklendi ve 96 saat beklemeye bırakıldı. Deneme sonuçları Çizelge 5.3 de görülmektedir.

Hiç seyreltme yapılmayan 1 ve iki katı seyreltilerek hazırlanan 2 numaralı denemede hiç süzüntü kalmamış, katı bir kütle elde edilmiştir. Sülfat giderme yüzdesi olarak bakıldığında ilk iki denemede yüzde yüz, diğer dördünde ise yüksek yüzdelerde giderimler olduğu söylenebilir ancak çözeltide kalan sülfat iyonu, deşarj standartlarının oldukça üstünde kalmıştır.

Süzüntülerde kalan sülfat konsantrasyonları ortamın seyrelmesiyle azalmıştır. Bu durum derişik çözeltilerde tamamiyle çökmemiş Cu²⁺ ve Fe²⁺ ile sabunların neden olabileceği yüksek iyonik güçten kaynaklanan, yüksek kalsiyum sülfat çözünürlüğü ile açıklanabilir.

5.2 Teknik CaCO₃ Kullanılarak Yapılan Çöktürme Denemeleri

Bu bölüm dört şekilde ele alınmıştır: ilk seride sentetik numune kullanılmış ve teknik CaCO₃'la çöktürme yapılmaya çalışılmış, ikinci seride yine sentetik numune teknik CaCO₃ ve teknik CaO kullanılmıştır. Üçüncü ve dördüncü serileri ise hazırlanan kompozit numune ile yapılan çöktürme denemeleri oluşturmaktadır. Çöktürme ajanı olarak teknik CaCO₃ ve sonrasında teknik CaO kullanılmıştır. İlkin belirli bir miktar kireç eklenerek çalışılmış, diğer

seride ise belirlenen pH değerine kadar kireç eklemesi yapılarak çalışılmıştır.

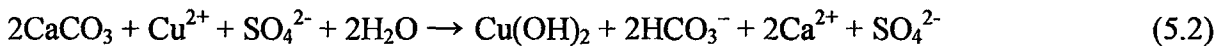
Çizelge 5.3 Bakır banyosu numunesinde saf CaCO₃'la yapılan çöktürme deneyi sonuçları

Deneme no	Numune hacmi(ml)	Giriş Konsantrasyonları				Çöktürme Sonrası			
		H ₂ SO ₄ (g/l)	SO ₄ ²⁻ (g/l)	SO ₄ ²⁻ (g)	CaCO ₃ (g)	Çökelti kütlesi(g)	Süzüntü hacmi(ml)	SO ₄ ²⁻ (g/l)	Giderme (%)
1	20	205	375	7,5	8,4	30,08	-	-	100
2	40	102,5	187,5	7,5	8,4	50,88	-	-	100
3	80	51,25	93,75	7,5	8,4	52,62	13,5	25,8	95
4	160	25,63	46,88	7,5	8,4	59,2	106	13,37	81
5	320	12,81	23,44	7,5	8,4	73,06	276	6,84	75
6	640	6,41	11,72	7,5	8,4	42,49	547	3,86	72

5.2.1 Sentetik Numunede Teknik CaCO₃'la Çöktürme Denemesi

Bu seride üç ayrı sentetik numune ile çalışılmıştır. Her üç numunede de toplam sülfat miktarı alınan banyo numunelerinin ortalama bir değerinde, ancak toplam sülfatın sülfat asidine oranı, banyolarda görülen bir minimum, bir maksimum ve bir ortalama değere karşılık gelecek şekilde hazırlanmıştır. Ortalama bir derişiklikte çalışmak için çöktürme öncesi banyo konsantrasyonlarında hazırlanan sentetik örnekler on kere seyreltilmiş ve 100ml hacminde çalışılmıştır. Bu denemede sülfat giderilmesinin yanında özellikle gözlenmek istenen; kullanılacak atıksu ortamındaki katyonların en sakıncalı olan bakırın ne ölçüde giderilebildiğidir. Bu nedenle sentetik numune hazırlanırken sülfat asidi ve bakır sülfat kullanılmıştır.

Yapılan bu seri denemede CaCO₃ numunedeki toplam sülfatın mol miktarının iki katı olacak şekilde eklenmiştir. Bu oran belirlenirken H₂SO₄'inin (5.1)'de verilen reaksiyonu, bakır sülfatın ise hidroksitleri halinde çökerken verdiği asidin;



reaksiyonu ile ortama Ca²⁺ iyonu vereceği düşünülmüştür. Ancak HCO₃⁻ miktarının düşük olması (Çizelge 5.4) ortamdaki asitle reaksiyona giren CaCO₃'ün %99'undan fazlasının CO₂ verdiğini göstermektedir.

Çizelge 5.4 incelendiğinde 45 saat geçmesine ve ortamda yeterli kalker olmasına rağmen tam

bir nötralizasyon sağlanamamıştır. Çöktürme sonrası sülfat konsantrasyonlarına bakıldığında limit değerlere oldukça yaklaşıldığı görülmektedir.

Çizelge 5.4 Sentetik numunede teknik CaCO_3 'la yapılan çöktürme deneyi sonuçları

No	Giriş Konsantrasyonları					Çöktürme sonrası					
	H_2SO_4 (mg/l)	Cu^{2+} (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	Oran*	CaCO_3^{**} (g)	Süre (saat)	pH	Süzüntü hacmi(ml)	SO_4^{2-} (mg/l)	Cu^{2+} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)
1	26460	8640	38880	1,5	8,71	45	5,54	66	2097	320	36,6
2	19600	13248	38880	2,05	8,71	45	5,36	69	2336	512	61
3	13230	17280	38880	3	8,71	45	5,74	69	1890	128	73

* $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{SO}_4]$

**100 ml'ye eklenen

Çözeltide kalan bakır konsantrasyonları incelendiğinde ise izin verilen limitlerin (Bkz.Böl.1) oldukça üzerinde olduğu görülmektedir. Literatürde bakır hidroksitlerin en uygun çökme pH'sı 7 (Öztürk ve Yılmaz, 1998) olarak verilmiştir. Dolayısıyla bakırın giderilememe nedeni pH'nın 5-6 arasında kalmasıyla açıklanabilir. Çizelge 5.4'de 3 numaralı denemenin sülfat ve bakır giderimi açısından daha başarılı olduğu, bunu nedeninin de diğer iki denemeye göre daha yüksek pH'ya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ayrıca yapılan bu seri denemede gözlenmek istenen atıksudaki sülfat konsantrasyonunun sülfat asidi konsantrasyonuna oranının, CaCO_3 'la yapılan kalsiyum sülfat çöktürmesine etkisinin verilen oranlar için pek farklı olmadığı anlaşılmaktadır.

5.2.2 Sentetik Numunede Teknik CaCO_3 ve CaO 'le Çöktürme Denemesi

Daha önce yapılan denemelerde CaCO_3 'la pH'nın belli bir değerin üzerine çıkarılamadığı görülmüştür. Literatürde CaCO_3 'la pH'nın 6-6,5'i geçemeyeceği (Boynton, 1980), ve nötralizasyonun tamamlanması için eklenmesi gereken CaCO_3 miktarının stokiyometrinin 10-11 katı (Maree, 1992) olduğu bilgilerinin bulunması da bu çalışma ile paraleldir. Ayrıca çok uzun süreler bekletmemize karşın bakırın tamamen giderilmemiş olması ve sülfatın da sınır değerlerin üzerinde bulunması, bu olgu ile açıklanabilmektedir. Bu nedenle CaCO_3 ve arkasından CaO kullanılan bir seri deneme daha yapılmıştır. Yine Bölüm 5.2.1'de kullanılan sentetik numuneler CaCO_3 'la işleme tabi tutulmuş 45 saat sonra her üç numuneye de toplam

sülfat mol miktarının yaklaşık %3'ü kadar CaO eklenmiş 24 saat sonra süzülerek çözeltilde analizler yapılmıştır. Çöktürme öncesi, sentetik örnekler on kere seyreltilmiş ve 100ml hacminde çalışılmıştır.

Çizelge 5.5 Sentetik numunede teknik CaCO₃ ve CaO'le yapılan çöktürme denemesi için giriş konsantrasyonları

Deneme no	H ₂ SO ₄ (mg/l)	Cu ²⁺ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Oran*	CaCO ₃ ** (g)	CaO** (g)	Süre (saat)
1	26460	8640	38880	1,5	8,71	0,06	45+24
2	19600	13248	38880	2,05	8,71	0,06	45+24
3	13230	17280	38880	3	8,71	0,06	45+24

*[SO₄²⁻]/[H₂SO₄]

**100ml'ye eklenen

Çizelge 5.6 Sentetik numunede teknik CaCO₃ ve CaO'le yapılan çöktürme deney sonuçları

Deneme no	pH	Süzüntü hacmi(ml)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	Cu ²⁺ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
1	6,93	55,5	73	2' den az	1500
2	7,53	68	183	2' den az	1574
3	7,65	71	122	2' den az	1611

Sentetik sülfatlı ve bakırlı numuneye CaCO₃ ve sonrasında çok az bir CaO eklemesiyle yapılan bu çalışmada hem sülfat giderimi hem de bakır giderimi açısından oldukça iyi sonuçlar alınmıştır. Her ikisi içinde izin verilen limitlerin altına inilmesi sağlanmıştır. Teknik kirecin çok küçük bir miktarı nötralizasyon için yeterli olmuş, SO₄²⁻ ve Cu²⁺ iyonlarının çökebilecekleri pH değerine gelmesi sağlanmıştır.

5.2.3 Kompozit Numunede Teknik CaCO₃ ve CaO'le Çöktürme Denemesi

Hazırlanan kompozit numune belirli oranlarda yıkama suyu ile karıştırılarak önce toplam sülfat molünün iki katının %20 fazlası CaCO₃ ve ardından sülfat molünün yaklaşık %25'i kadar CaO ile işleme tabi tutulmuştur. Kullanılan yıkama suyu, alınan örneklerin ortalama değerinde ve sentetik olarak (Çizelge 5.7) hazırlanmıştır. CaCO₃'ün H₂SO₄ ile ortama HCO₃⁻ veren ve dolayısıyla daha fazla kalsiyum iyonu veren reaksiyonunun gerçekleşmesini

sağlamak amacıyla işlem şu sıra ile gerçekleştirilmiştir; CaCO_3 önce kompozit numune hacmi kadar saf su ile ıslatılmış, yıkama suyu ile karıştırılmış, sonra da kompozit numune eklenmiştir. 24 saatlik bekleme süresi sonunda tüm numunelere belirtilen oranda teknik CaO eklemesi yapılmış ve 18 saat sonra örneklerde süzme işlemi başlatılmıştır (Çizelge 5.8).

Çizelge 5.7 Kompozit numune ve yıkama suyu bileşimleri

	Kompozit numune	Yıkama suyu
Toplam SO_4^{2-} (g/l)	307	3,76
H_2SO_4 (g/l)	209	1,86
Demir (g/l)	33,73	0,907
Bakır (g/l)	4,306	0,258
KOİ (mg/l)	3790	37,78

Çökeltiler 24 saat süzgeç kağıdı üzerinde bekletilmiş, tartılmış böylece ıslak çökelti miktarı belirlenmiştir. Daha sonra çökeltiler 70°C sıcaklıkta yaklaşık 8 saat tutulmuş ve tekrar tartılarak kuru çökelti miktarı bulunmuştur. Kurutma işlemi tesisteki arıtma çamuru presleme ünitesinden çıkan çamurdaki kuruluğa yaklaşmak için yapılmıştır.

Çizelge 5.8 Kompozit numunede teknik CaCO_3 ve CaO'le yapılan çöktürme denemesi giriş değerleri

Deneme no	Saf su (ml)	Yıkama Suyu(ml)	Kompozit Numune(ml)	SO_4^{2-} (mg/l)	CaCO_3 (g)	CaO (g)	Süre (saat)
1	20	60	20	63656	17,11	0,93	24+18
2	20	100	20	46624	17,55	0,95	24+18
3	20	150	20	35344	18,05	0,97	24+18
4	10	150	10	21410	9,78	0,52	24+18
5	10	250	10	14873	10,71	0,57	24+18
6	5	200	5	10904	6,1	0,32	24+18
7	3	210	3	7927	4,6	0,23	24+18
8	3	300	3	6702	5,5	0,27	24+18

Çizelge 5.8'de görülen 8 numaralı deneme, tüm bakır ve asit banyoları atıksularının yıkama suyunun tümü ile karıştırıldığı durumu karakterize etmektedir.

Çizelge 5.9'a bakıldığında gerek çözeltideki sülfat konsantrasyonu gerek bakır gerekse de

demir konsantrasyonu açısından ilk üç denemede net bir giderim sağlanmıştır. Ancak son beş denemede çözültide kalan sülfat ve demir miktarları incelendiğinde yeterli giderimin olmadığı görülmektedir. Bu duruma şöyle bir açıklama getirilebilir; son beş örnekte demirin çökmesi için gerekli pH'ya ulaşılamamış, dolayısıyla bu pH'larda ortamda bulunabilen demir ve bakır çözültinin iyonik gücünü artırarak kalsiyum sülfat çözünürlüğünü arttırmıştır. Kompozit numune ile yıkama suyunun farklı oranlarda karıştırıldığı numuneler içinde, hangi karışma oranında daha ileri bir sülfat gideriminin sağlandığı kıyaslamasının yapılabilmesi için aynı denemenin sabit pH koşullarında tekrarlanması gerekmektedir.

Çizelge 5.9 Kompozit numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan çöktürme deney sonuçları

Deneme no	Süzüntü Hacmi(ml)	pH	HCO_3^- (mg/l)	Cu^{2+} (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	Fe^{2+} (g/l)
1	34	8,1	97,6	2' den az	1411	*
2	73,5	8	97,6	2' den az	1524	*
3	125	7,9	134,2	2' den az	1720	*
4	136	5,63	122	2' den az	2194	1,05
5	242	6,15	73,2	2' den az	2701	2,45
6	195	6,12	109,8	2' den az	2674	2,8
7	204	6,13	61	38	2548	2,1
8	289	6,27	122	2' den az	2588	2,1

*Analiz hassaslığının altında

Çizelge 5.10'da CaCO_3 ve sonrasında CaO ile yapılan çöktürme deneyi sonrası çıkan çamur miktarları ve sülfat giderme yüzdeleri verilmiştir. Sülfat giderme yüzdelerine bakıldığında ilk örneklerde oldukça yüksek yüzdeler göze çarpmaktadır.

Tesisten çıkan toplam yıkama suyu tüm asit ve bakır banyolarından gelen atıksuyun, hacimce yaklaşık yüz katı kadardır. Kompozit numunenin yıkama suyuyla yaklaşık 100 kere seyreltilerek hazırlandığı 8 numaralı örnek, tesisten çıkan yıkama suyunun tamamının kullanıldığı durumu temsil etmektedir. Fakat ilk numunelerde yıkama suyunun tamamı kullanılmamıştır. Dolayısıyla ilk dört numunede sadece çöktürme işlemine giren sülfatın %90'ın üzerinde bir kısmı giderilmiş, ancak çöktürme yapılmayan yıkama suyundan gelecek sülfat miktarı da hesaba katılırsa ilk üç durum için, tesisteki tüm atık sülfatın ancak %52-%54 oranları arasında giderilebildiği görülmektedir (Şekil 5.10).

Çizelge 5.10 Kompozit numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan çöktürme deneyi sonucu çıkan çamur miktarları ve sülfat giderme yüzdeleri

Deneme no	Islak çökelti kütlesi(g)	Kuru çökelti kütlesi(g)	Çamur hacmi(ml)	SO_4^{2-} giderme %'si	Atık SO_4^{2-} yükünde azalma %'si
1	76,33	51,92	75	99	52
2	75,85	47,03	100	98	53,5
3	81,62	48,85	120	97	53
4	37,02	17,08	50	92	54
5	33,87	14,17	30	85	54
6	14,39	7,5	18	80	56,5
7	9,47	5,03	18	73	62
8	13,11	5,75	20	67	67

5.2.4 Kompozit Numunede Teknik CaCO_3 ve CaO 'le pH Ayarlı Çöktürme Denemesi

Bir önceki seri denemede çöktürme ajanı olarak CaCO_3 ve sonrasında belirli bir miktar CaO eklenmiş; eklenen kireç, ancak ilk üç denemede yeterli pH'yı sağlamıştı. pH'ların farklı olması nedeniyle farklı seyreltilerde hazırlanan denemelerde hangi giriş konsantrasyonunda daha ileri bir çöktürme olduğunu yorumlayabilmek için aynı seri denemenin pH ayarlı olarak yapılması planlanmıştır. pH ayarlı yapılan çöktürme denemesinin giriş değerleri Çizelge 5.11'de görülmektedir.

Hazırlanan kompozit numune belirli oranlarda yıkama suyu ile karıştırılarak önce toplam sülfat molünün iki katının %20 fazlası CaCO_3 eklenmiş ve 24 saatlik bir süre sonunda karışımın pH'sı yaklaşık 10,5 olana kadar kireç eklemesi yapılmıştır. Daha sonra Bölüm 5.2.3'deki denemede uygulanan işlem sırası gerçekleştirilmiştir. Ayarlanan pH değeri seçilirken ortamdaki bakır ve demirin çökme pH aralıklarının (Claude, 1995) dışına çıkılmamasına dikkat edilmiştir. Çöktürme sonrası çıkış değerleri Çizelge 5.12'de görülmektedir.

Çizelge 5.11 Kompozit numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan pH ayarlı çöktürme denemesi giriş değerleri

Deneme no	Yıkama Suyu(ml)	Kompozit Numune(ml)	SO_4^{2-} (mg/l)	CaCO_3 (g)	CaO (g)	Süre (saat)
1	60	20	79575	17,11	1,295	24+18
2	100	20	54300	17,55	1,315	24+18
3	150	20	39435	18,05	1,173	24+18
4	150	10	22712	9,78	0,806	24+18
5	250	10	15423	10,71	1,132	24+18
6	200	5	11156	6,1	0,842	24+18
7	210	3	8033	4,6	0,7793	24+18
8	300	3	6762	5,5	0,967	24+18

Çizelge 5.12 Kompozit numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan pH ayarlı çöktürme denemesi çıkış değerleri

Deneme no	Süzüntü Hacmi(ml)	pH	Cu^{2+} (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	Fe^{2+}
1	24	7,87	2' den az	1051	*
2	52	7,84	2' den az	1191	*
3	102	7,47	2' den az	1432	*
4	124	7,35	2' den az	1592	*
5	220	7,45	2' den az	1702	*
6	170	7,67	2' den az	1881	*
7	193	7,90	2' den az	1943	*
8	279	7,57	2' den az	1951	*

*Analiz hassaslığının altında

Çizelge 5.12 incelendiğinde tüm örneklerde bakır ve demir giderimi sağlanmış, bunun nedeni bakır ve demirin hidroksitleri halinde çökmesi için yeterli pH değerinde olması ile açıklanmıştır. Sülfat giderimi açısından değerlendirildiğinde ise oldukça iyi sonuçlar alınmış; ilk dört numunede deşarj standartlarının oldukça altında, diğer dört örnekte ise standartların çok üstünde olmayan konsantrasyonlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.13 Kompozit numunede teknik CaCO_3 ve CaO 'le yapılan pH ayarlı çöktürme deneyi sonucu çıkan çamur miktarları ve sülfat giderme yüzdeleri

Deneme no	Islak çökelti kütlesi(g)	Kuru çökelti kütlesi(g)	Çamur hacmi(ml)	SO_4^{2-} giderme %'si	Atık SO_4^{2-} yükünde azalma %'si
1	72,17	40,91	65	99	52
2	83,34	46,83	95	99	52,5
3	83,56	46,91	105	98	53
4	43,35	19,91	60	95	55
5	46,36	23,21	50	91	58
6	26,18	9,97	40	87	61
7	20,90	7,65	28	79	70
8	22,79	8,84	25	75	75

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

1. Tesiste atık azaltılması gerçekleştirilmek istenmiş. Bu amaçla bakır kaplama prosesinde madde dengliği çıkarılmaya çalışılmıştır. Ancak üretim sırasında sürüklenen ve kaplanan maddeler üzerindeki dalgalanmalar bir denklik çıkarılmasını olanaksız kılmaktadır. Madde bilançosu çıkarılması sırasında elde edilen bulgular ortamda sülfat asidi konsantrasyonunun dalgalansa da arttığını göstermiştir.

Tesise, proses boyunca banyolara eklenen sülfat asidi miktarlarının azaltılması önerilmiştir. Çizelge 4.1'de banyo atıklarında sülfat asidi konsantrasyonlarının 50-350g/l arasında değişmesi dolayısıyla, proseste düşük sülfat asidi konsantrasyonlarının üretimi engellemediği de önerimizi desteklemektedir.

2. Durulama suyunda debi ve konsantrasyonların çok değişken olması; bakır banyosundan çıkışta sürüklenmeyi önleyecek az bir çaba ile durulama suyunun konsantrasyonunun 1700mg/l sülfatın altına düşürülebileceğini göstermektedir. Banyolar arası madde taşınmasının azaltılması ile madde kaybı önlenecek, dolayısıyla üretim maliyeti düşürülecek, ayrıca daha ileride bahsedileceği gibi kaynağında arıtmayı çok kolaylaştıracaktır.

3. Tesiste atık karakterizasyonu çalışması yapılmış, bir arıtma stratejisi belirlemek üzere banyoların çalışma sürelerine bağlı olarak çıkan atığın karakterize edilmesine çalışılmıştır. Banyoların çalışma süreleri ile banyo atıklarındaki sülfat asidi ve sülfat konsantrasyonları arasında anlamlı bir ilişki kurulamamıştır (Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4). Bu olgu aynı zamanda proseste madde dengliği çıkarılmasının mümkün olmadığını diğer bir dolaylı kanıttır.

4. Sülfat çöktürmesi için ortama Ca^{2+} verilmesi sırasında Cl^- , NO_3^- vb. gibi başka kirliliğe neden olmayan iki kalsiyum bileşiği vardır; CaO ve $CaCO_3$. her ikisi de ucuzdur. Fakat $CaCO_3$ daha da ucuza elde edilmektedir. Arıtmada kalkerce zengin filler adı verilen ince taneli kum kullanılmıştır. Kullanılan fillerin ve teknik kirecin fiyat karşılaştırması şöyledir:

Filler ($CaCO_3$) : 0,59 \$/kmol

Kireç (CaO) : 2,37 \$/kmol

5. Deneysel çalışmalarda kimyasal çöktürme ajanı olarak $CaCO_3$ seçilmesinin diğer bir nedeni ise H_2SO_4 ile (5.1) reaksiyonunu vererek bir mol H_2SO_4 başına 2 mol Ca^{2+} iyonunu ortama vermesinin teorik olarak mümkün olması idi. Ancak yapılan denemeler sonucunda, $CaCO_3$ 'la H_2SO_4 reaksiyonunun, çalışma koşulları değiştirilse de istenen (5.1) reaksiyonu değil, büyük oranda;



reaksiyonunun olduğu görülmüştür.

6. CaCO_3 'la nötralizasyon yavaş olmakta, reaksiyon koşullarına göre ortamın pH'sı 5 ile 6,5 aralığında değişmekte, ancak bu değer üzerinde çıkmamaktadır. Bu da hem bakır (II)'nin hem demir (II)'nin tümüyle çökmesini engellemektedir. Ortamdaki bu iyonların varlığı iyonik gücü artıracığından, kalsiyum sülfatın çözünürlüğünü arttırmakta dolayısıyla sülfatın, verilen sınır değerlere kadar çökmesini engellemektedir.

7. Çalışmanın başlangıcında kalsiyum karbonatın sadece H_2SO_4 ile reaksiyona girdiği; dolayısıyla ortamdaki toplam sülfat miktarının, sülfat asidi miktarına oranının önemli bir parametre olduğu düşünülmüştü. Ancak yapılan denemeler (Çizelge 5.4) bu oranın çok etkili olmadığını, temel parametrenin toplam sülfat miktarı olduğunu göstermiştir. Bu durum şöyle açıklanabilir:

Sülfat giderimi sırasında ortamda hidroksit veren metal iyonları olduğunda bunlar,



ya da



reaksiyonu ile çöktüklerinden kendilerine eşdeğer miktarlarda asit açığa çıkarmaktadırlar. Dolayısıyla eğer reaksiyon stokiometrik olarak tamamlanırsa nötralizasyon açısından bakır sülfat ve demir sülfatta H_2SO_4 ile benzer şekilde davranmaktadır. Tabii olarak reaksiyon hızı açısından Cu(II), Fe(II) ve Fe(III)'ün ortaya çıkardığı asitliğin nötralizasyonu H_2SO_4 asitliğinin nötralizasyonundan çok daha yavaştır.

8. CaCO_3 'la çöktürme sonrası ortamda Ca^{2+} , SO_4^{2-} , çok az miktarda HCO_3^- belki bir miktar organik madde, Cu^{2+} ve Fe^{2+} kanyonları kalmaktadır. Bakır artırılması gerekli bir maddedir. Ancak bunun dışında da; ortamda bu iyonların bulunması iyonik kuvveti arttırmakta, dolayısıyla kalsiyum sülfatın çökmesini zorlaştırmaktadır. CaCO_3 eklemesinden belirli bir süre sonra eklenen CaO, hem bu kanyonları hidroksitleri şeklinde çöktürerek, hem de ortamdaki Ca^{2+} miktarını artırarak sülfat giderimini daha ileri bir noktaya götürmektedir.

9. Çalışmanın sonunda çok ucuz olan filler adı verilen kalker kumu kullanılarak ve buna az miktarda teknik kireç ekleyerek, artılmak istenen bakır, sülfat ve demirin bazı örneklerde deşarj standartlarının altına inebildiği görülmektedir. Ancak yapılan çalışmada denenen

süreler denge durumunu incelemek için seçilmiştir. Bu süreler uzun olduklarından çöktürme tanklarında bekletme sürelerinin üzerindedirler.

10. Arıtma stratejisi olarak sülfatın yüksek konsantrasyonlu olduğu noktada arıtılması temel alınmıştır. Bu, arıtma tesisi hacimlerinin ufak tutulmasının yanı sıra çökme hızında da literatüre göre çok önemli bir artış sağlamalıdır. Çökme hızı incelenmeden dahi, en düşük sülfat konsantrasyonları en derişik çözeltilerde sağlanmıştır. Bazı örneklerde, çıkış sülfat konsantrasyonları kalsiyum sülfat dihidratın saf sudaki çözünürlüğünden düşük değerlerdedir (Çizelge 5.12). Bu durum iki şekilde açıklanabilir:

- CaCO_3 sülfat iyonlarını adsorpsiyon ile tutmuştur, en yüksek sülfat adsorpsiyonu ise katı madde çözelti oranının en yüksek olduğu durumda, diğer bir deyişle arıtılacak sülfatın en derişik olduğu durumda olmaktadır.
- Eklenen kireç çözeltideki kalsiyum miktarının sülfattan fazla olmasını sağlamış, dolayısıyla ortak iyon etkisi ile çözünürlük azalmıştır.

11. Arıtmayı derişik çözelti ve durulama suyu olarak iki parça halinde yapmanın somut bir yararı bu noktada görülmemektedir. Derişik çözelti hızla çöküp, düşük sülfat konsantrasyonuna giderken, durulama suyunda seyreltik olduğu için yavaş çökme ve yüksek sülfat çıkış konsantrasyonları beklenir. Ancak Çizelge 4.2 incelendiğinde durulama suyunun konsantrasyon debisinin çok değişken olduğu, sülfatın 1700mg/l konsantrasyon değerlerinin altında olabildiği görülmektedir. Bu konsantrasyonlarda durulama suyunu arıtmadan kanalizasyon şebekesine vermek kaynağında uygun arıtma olanağı sağlamaktadır. İkinci maddede söz edildiği gibi durulama suyundaki sülfat konsantrasyonu ortalama olarak deşarj standartlarının altına düşürülebilir. Bu durumda arıtma kaynağında yapılabilir ve çok kolaylaşır.

12. Çalışmada kullanılan orijinal atıksu içinde en geç çöken iyon Fe^{2+} dir. Fe^{2+} nin havalandırma ile Fe^{3+} e yükseltgenmesi, çökmesini kolaylaştıracaktır.

KAYNAKLAR

Ahmed, M., (1997), Endüstriyel Atıksulardaki Sülfatların Kimyasal Çöktürme Yöntemleriyle Giderilmesi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü (yayımlanmamış).

Amathieu, L. ve Boistelle, R., (1988), "Crystallization Kinetics of Gypsum from Dense Suspension of Hemihydrate in Water", *Journal of Crystal Growth*, 88:183-192.

Banz, I. ve Luthy, R. G., (1985), "Calcium Sulfate Solubility in Organic-Laden Wastewater", *Journal of Environmental Engineering*, 111(3):317-335.

Barba, D., Brandani, V. ve Di Giacomo, G., (1984), "Solubility of Calcium Sulfate Dihydrate in the System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 29:42-45.

Berkem, A. R., Baykut, S., ve Berkem, M. L., (1994), *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Basımevi, İstanbul.

Boynton, R. S., (1980), *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, John Wiley & Sons, New York.

Budž, J., Jones, A. G. ve Mullin, J. W., (1986), "Effect of Selected Impurities on the Continuous Precipitation of Calcium Sulfate (Gypsum)", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 36:153-161.

Claude, J., (1995), *La Chaux Ses Utilisations*, Editions Nathan Communication, Paris.

Çevre Kanunu (2872 sayılı), Resmi Gazete, Sayı:18132, 11 Ağustos 1983.

İSKİ, (1984), Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği, Resmi Gazete, Sayı:18340, 13 Mart 1984.

Kabdaşlı, I., (1995), Kimyasal Çöktürme ile Sülfat Giderilmesinde Yaklaşımlar ve Uygulama Esasları, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü (yayımlanmamış).

Klepetsanis, P. G. ve Koutsoukos, P. G., (1989), "Precipitation of Calcium Sulfate Dihydrate at Constant Calcium Activity", *Journal of Crystal Growth*, 98:480-486.

Klepetsanis, P. G. ve Koutsoukos, P. G., (1991), "Spontaneous Precipitation of Calcium Sulfate at Conditions of Sustained Supersaturation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 143(2):299-308.

Lancia, A., Musmarra, D. ve Prisciandaro, M., (1999), "Measuring Induction Period for Calcium Sulfate Dihydrate Precipitation", *AIChE Journal*, 45(2):390-397.

Maree, J. P., ve Strydom, W. F., (1985), "Biological Sulphate Removal in An Upflow Packed Bed Reaktor", *Water Research*, 19(9):1101-1106.

Maree, J. P., du Plessis, P., ve van der Walt, C. J., (1992), "Treatment of Acidic Effluents with Limestone Instead of Lime", *Water Science and Technology*, 26(1-2):345-355.

Öztürk, İ., ve Yılmaz, S., (1998), "Endüstriyel Atıksu Arıtımında Kirecin Rolü", *Doğa Dostu Ürünlerle Çevre Kirliliği Kontrolü*, 22 Mayıs, Sakarya.

Raju, K. U. G. ve Atkinson, G., (1990), "The Thermodynamics of Scale Mineral Solubilities 3. Calcium Sulfate in Aqueous NaCl", *Journal Chemical Engineering*, 35:361-367.

Söhnell, O., Krivankova, I., Krcmar, S. ve Jurcova, M., (1991), "Gypsum Crystals Formed on

Decomposing Calcium Citrate”, Journal of Crystal Growth, 112:415-420.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, (1988), Resmi Gazete, Sayı:19919, 4 Eylül 1988.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, (1991), Resmi Gazete, Sayı:20748, 7 Ocak 1991.

Zhang, Y. ve Muhammed, M., (1989), “Solubility of Calcium Sulfate Dihydrate in Nitric Acid Solutions Containing Calcium Nitrate and Phosphoric acid”, Journal of Chemical and Engineering Data, 34:121-124.



YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
KÜLTÜR VE TURİZM BAKANLIĞI

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	12.02.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1991-1994	Beylerbeyi Lisesi
Lisans	1994-1998	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1999-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

1998-1999 YAN-MA-DAN Danışmalık Hizmetleri Ltd. Şti.
2000-Devam ediyor YTÜ Kimya Mühendisliği Böl. Araştırma Görevlisi

