

83029

**ETRİNJİT ÇÖKTÜRMESİ İLE SÜLFAT ARITIMINA ETKİ
EDEN FAKTÖRLERİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. A. Azra BİLGİN
501970419011**

83029

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Ocak 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Şubat 1999**

Tez Danışmanı : Doç.Dr. N. Işık KABDAŞLI
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Olcay TÜNAY

Prof.Dr. H. Zuhuri SARIKAYA

**TC YÜKSEK LİSANS ENSTİTÜSÜ
DOĞRUKAĞAÇCIYI MERKEZİ**

ŞUBAT 1999

ÖNSÖZ

Bu çalışma sırasında çalışmayı en iyi şekilde yapabilmem için beni yönlendiren ve her ihtiyaç duyduğum anda yanımda olan çok değerli hocam Doç. Dr. Işık KABDAŞLI'ya sağladığı destek ve yardım için teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm çalışma boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, sayın hocam Prof. Dr. Olcay TUNAY'a yakın ilgi ve yardımları için çok teşekkür ederim.

Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olduğum günden beri tez çalışmam sırasında her türlü anlayışı ve yardımı gördüğüm sayın hocam Prof. Dr. Ahmet YÜCEER'e çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında sağladıkları yardım ve verdikleri moral için Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü elemanlarına, tez yazımım sırasında sağladıkları yardım ve gösterdikleri sabır için Arş. Gör. Hakan DULKADİROĞLU ve Arş. Gör. Tuğba ÖLMEZ'e, ayrıca benden desteklerini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma çok teşekkürler.

Beni bugünlere getiren anneme, babama ve kardeşlerim Aslı ve Ayda'ya, her zaman yanımda oldukları, beni destekledikleri için sonsuz teşekkürler.

A. Azra BİLGİN
Ocak 1999

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	3
BÖLÜM 2. SÜLFATIN ÇEVREDEKİ ÖNEMİ, BULUNUŞU, ARITMA YÖNTEMLERİ VE ETRİNJİT ÇÖKTÜRMESİNİN BU YÖNTEMLERİN ARASINDAKİ YERİ	5
2.1 Sülfatın Çevredeki Önemi ve Bulunuşu	5
2.2 Sülfat İçeren Atıksu Kaynakları	9
2.3 Sülfat Arıtma Yöntemleri	11
2.4 Etrinjit Çöktürmesi	12
2.4.1 Etrinjitin Yapısı ve Çözünürlüğü	12
2.4.2 Yabancı İyon Etkisi	19
BÖLÜM 3. TEORİK İNCELEME	26
3.1 Yaklaşımlar	26
3.1.1 İyonik Güç	26
3.1.2 Alkalinitenin Etkisi	28
3.1.3 Kompleks Türlerin Etkisi	28
3.2 Sistem Tanımları	29
3.2.1 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ Sistemi	29
3.2.2 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-Stokiyometrik Üstü}$ Kalsiyum İlaveli Sistem	32
3.2.3 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ Sistemi	33
3.2.4 $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ Sistemi	34
3.2.5 $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2\text{-Stokiyometrik Üstü Ca(OH)}_2$ Sistemi	35
3.2.6 Kullanılan Denge ve Stabilitate Sabitleri	35

3.3 Teorik Çözümler	36
3.3.1 Na ₂ SO ₄ -AlCl ₃ -Ca(OH) ₂ Sistemi	38
3.3.2 Na ₂ CO ₃ -Na ₂ SO ₄ -AlCl ₃ -Ca(OH) ₂ Sistemi	41
3.3.3 AlCl ₃ -H ₂ SO ₄ -Ca(OH) ₂ Sistemi	44
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA	48
4.1 Çalışmanın Planlanması	48
4.1.1 İyonik Güç	48
4.1.2 Alkalinitenin Etkisi	49
4.1.3 Kompleks Türlerin Etkisi	50
4.2 Deneysel Çalışma Düzeni	50
4.2.1 Deneyde Kullanılan Materyal ve Metod	50
4.2.2 Deneyin Yürütülüşü	52
4.3 Deney Sonuçları	52
4.4 Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	54
BÖLÜM 5. MALİYET ANALİZİ	59
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	62
KAYNAKLAR	67
EKLER	71
ÖZGEÇMİŞ	88

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Su kaynakları sınıflarına göre sülfat kriterleri.....	7
Tablo 2.2. Alıcı ortama deşarj standartları	8
Tablo 2.3. İSKİ Kanalizasyona deşarj yönetmeliği	9
Tablo 2.4. Sülfat içeren endüstrilerin atıksu karakterizasyonu.....	10
Tablo 2.5. Tekstil boya banyoları bileşimleri.....	11
Tablo 2.6. Hidrogarnet-alüminyum hidroksit-etrijit katılarının denge halindeki çözelti kompozisyonu.....	17
Tablo 2.7. Etrijit çözünürlük çarpımları için çeşitli değerler.....	19
Tablo 2.8. CaO-Al ₂ O ₃ -CaSO ₄ -H ₂ O sistemi çözelti bileşimi	20
Tablo 2.9. Etrijitin NaOH ve Na ₂ SO ₄ çözeltisindeki denge konsantrasyonları.....	20
Tablo 2.10. Sentetik numune ve tekstil endüstrisi atıksularında etrijit çöktürmesi sonuçları.....	22
Tablo 2.11. Teorik hesap ve deney sonuçlarının karşılaştırılması.....	23
Tablo 3.1. Sistemlerin çözümünde kullanılan denge, stabilite ve iyonizasyon sabitleri (I=0 ve 25°C).....	36
Tablo 4.1. Boya banyosu atıksu karakterizasyonu.....	51
Tablo 4.2. Tekstil endüstrisi toplam atıksu karakterizasyonu.....	51
Tablo 5.1. Birim fiyatlar (Ticari).....	60
Tablo 5.2. Kimyasal çöktürme yöntemlerinin maliyet analizi.....	60
Tablo A.1. NaOH ilaveli Na ₂ SO ₄ - AlCl ₃ - Ca(OH) ₂ sistemi teorik çözüm sonuçları.....	72
Tablo A.1. Devamı.....	73
Tablo A.2. Stokiyometrik üstü Ca(OH) ₂ ilaveli Na ₂ SO ₄ - AlCl ₃ - Ca(OH) ₂ sistemi teorik çözüm sonuçları.....	74
Tablo A.2. Devamı.....	75
Tablo A.3. 21400 mg/l sülfat ve 3240 mg/l karbonat konsantrasyonu için Na ₂ CO ₃ - Na ₂ SO ₄ -AlCl ₃ - Ca(OH) ₂ sistemi teorik çözüm sonuçları.....	76
Tablo A.3. Devamı.....	77
Tablo A.4. 2450 mg/l sülfat ve 890 mg/l karbonat konsantrasyonu için Na ₂ CO ₃ - Na ₂ SO ₄ -AlCl ₃ - Ca(OH) ₂ sistemi teorik çözüm sonuçları.....	78
Tablo A.4. Devamı.....	79
Tablo A.5. AlCl ₃ - H ₂ SO ₄ - Ca(OH) ₂ - NaOH sistemi teorik çözüm sonuçları.....	80
Tablo A.6. Stokiyometrik üstü Ca(OH) ₂ ilaveli AlCl ₃ - H ₂ SO ₄ - Ca(OH) ₂ sistemi teorik çözüm sonuçları.....	81
Tablo B.1. Na ₂ SO ₄ - AlCl ₃ - Ca(OH) ₂ - NaOH sistemi etrijit çöktürmesi deney sonuçları.....	82
Tablo B.2. Stokiyometrik üstü Ca(OH) ₂ ilaveli Na ₂ SO ₄ - AlCl ₃ - Ca(OH) ₂ sistemi etrijit çöktürmesi deney sonuçları.....	83

Tablo B.3.	Na_2CO_3 - Na_2SO_4 - AlCl_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH sistemi atıksu Üzerinde yapılan etrinjit çöktürmesi deney sonuçları.....	84
Tablo B.4.	Na_2CO_3 - Na_2SO_4 - AlCl_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH sistemi boya banyosunu karakterize eden sentetik numuneler üzerinde yapılan etrinjit çöktürmesi deney sonuçları.....	85
Tablo B.5.	Na_2CO_3 - Na_2SO_4 - AlCl_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH sistemi atıksu üzerinde yapılan etrinjit çöktürmesi deney sonuçları.....	86
Tablo B.6.	Na_2CO_3 - Na_2SO_4 - AlCl_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH sistemi toplam atıksuyu karakterize eden sentetik numuneler üzerinde yapılan etrinjit çöktürmesi deney sonuçları.....	87



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Sülfür çevrimi.....	6
Şekil 2.2. pH - log K_{sp} ilişkisi.....	17
Şekil 2.3. pH – giderilemeyen sülfat ilişkisi.....	22
Şekil 2.4. Teorik hesaplama ve deneysel çalışma sonuçlarının karşılaştırılması.....	23
Şekil 3.1. NaOH ilaveli $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sisteminde teorik model sonuçları pH–toplam çözünmüş sülfat ilişkisi.....	39
Şekil 3.2. Ca(OH)_2 ilaveli $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sisteminde teorik model sonuçları pH–toplam çözünmüş sülfat ilişkisi.....	40
Şekil 3.3. 21400 mg/l sülfat ve 3240 mg/l karbonat konsantrasyonu içeren $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sistemi teorik model sonuçları pH – toplam çözünmüş sülfat ilişkisi.....	42
Şekil 3.4. 2450 mg/l sülfat ve 890 mg/l karbonat konsantrasyonu içeren $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sistemi teorik model sonuçları pH – toplam çözünmüş sülfat ilişkisi.....	43
Şekil 3.5. NaOH ilaveli $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sisteminde pH ile kompleks türlerin değişimi.....	45
Şekil 3.6. Ca(OH)_2 ilaveli $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sisteminde pH ile kompleks türlerin değişimi.....	45
Şekil 3.7. NaOH ilaveli $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ sisteminde teorik model sonuçları pH–toplam çözünmüş sülfat ilişkisi.....	46
Şekil 3.8. Ca(OH)_2 ilaveli $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ sisteminde teorik model sonuçları pH–toplam çözünmüş sülfat ilişkisi.....	47
Şekil 4.1. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ sistemi etrinjit çöktürmesi deney sonuçları ile teorik sonuçların karşılaştırılması.....	53
Şekil 4.2. Stokiyometrik üstü Ca(OH)_2 ilaveli $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sistemi etrinjit çöktürmesi deney sonuçları ile teorik çözüm sonuçlarının karşılaştırılması.....	55
Şekil 4.3. Tekstil boya banyosu atıksuları etrinjit çöktürmesi deney sonuçları.....	56
Şekil 4.4. Tekstil endüstrisi toplam atıksuları etrinjit çöktürmesi deney sonuçları.....	57

SEMBOL LİSTESİ

I	: İyonik güç [M]
K	: Denge sabiti
K_{sp}	: Çözünürlük çarpımı
P	: Çöken katı faz
γ	: Aktivite katsayısı



ÖZET

Bu çalışmada, etrinjit çöktürmesi ile sülfat arıtımına etki eden faktörler belirlenmiş, bu faktörler dikkate alarak bir teorik model kurulmuş ve bu teorik modelin güvenilirliği deneylerle tahkik edilmiştir.

Birinci bölümde yapılan çalışmanın önemi vurgulanarak, amaç ve kapsamı açıklanmıştır.

İkinci bölümde, sülfat parametresinin önemi ve çevresel etkileri belirtilmiş, kaynakları belirlenmiş, mevcut standartlar verilerek arıtma ihtiyacı ve yöntemleri açıklanmıştır. Bu yöntemler kapsamında, etrinjit çöktürmesi ayrıca ele alınmıştır. Bu konu ile ilgili geniş bir literatür araştırmasına yer verilmiştir. Etrinit oluşumu, çözünürlüğü ve çözünürlüğe etki edebilecek faktörler belirlenmiştir.

Üçüncü bölümde, etrinjitin çözünürlüğü üzerine etki edeceği düşünülen faktörlerden iyonik güç, alkalinite ve kompleks türlerin etkilerinin incelenmesi amacıyla teorik modeller tanımlanmış ve tanımlanan modellerin literatür araştırmaları doğrultusunda, teorik çözümleri yapılmıştır.

Dördüncü bölümde, kurulan teorik modelin deneylerle tahkikini ve yöntemin atıksulara uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları verilmiş ve değerlendirmesi yapılmıştır.

Beşinci bölümde etrinjit çöktürmesi ile sülfat arıtımının uygulama maliyeti hesaplanmış, aynı zamanda $BaSO_4$ ve $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çöktürmesi arıtım maliyetleri ile karşılaştırılmıştır.

Altıncı bölümde ise, hem oluşturulan teorik model hem de yapılan deneysel çalışma sonuçları ele alınarak, bunların değerlendirilmesi yapılmıştır. Yapılan teorik çözümler ve deneysel çalışma sonuçları etrinjit çöktürmesi ile elde edilen sülfat arıtımının, Çevre Mühendisliğinde amaçlanan deşarj standartlarını hemen her koşulda emniyetle sağladığını ve bu sebeple Çevre Mühendisliği uygulamaları açısından son derece uygun ve güvenli bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur.

DETERMINATION OF THE FACTORS EFFECTING THE REMOVAL OF SULFATE BY THE ETTRINGITE PRECIPITATION

SUMMARY

Sulfate is an important parameter in wastewaters in terms of its impact on both sewer systems, treatment applications and receiving media. Therefore it is included constantly in the pretreatment regulations and in some of the direct discharge standards. Sulfate initiated corrosion in concrete sewer system is a major problem caused by sulfate containing wastewaters. On the other hand, increased sulfate concentration in the discharges is often associated with high salinity which adversely affects many beneficial uses.

Many of the ago-industries, such as textile and fermentation as well as other industry categories discharge considerable amounts of sulfate into the environment. The treatment of sulfate can either be carried out by membrane processes or by chemical precipitation. Membrane processes are generally difficult in industrial wastewater treatment. These processes are also costly if they do not serve materials or water reclamation. On the other hand, sulfate removal by chemical precipitation is not fully evaluated for its potential application for sulfate containing industrial wastewaters.

Chemical precipitation is based on formation of sulfate salts of low solubility. Calcium and barium are the two most common agents employed for precipitation. Sulfate precipitation as calcium sulfate is advantageous in many aspects such as ease of application and sludge removal. The main drawback of the process is the high solubility of calcium sulfate and existence of interfering ions in wastewaters. The standard for pretreatment of sulfate is mostly determined to be less than 1000 mg/l which in most cases is exceeded by calcium sulfate solubility. Therefore this process can only be applied for source-based treatment of sulfate. Barium sulfate precipitation is very efficient, however, is applied rarely due to its limitations such as cost and toxicity. Other sparingly soluble salts of sulfate such as lead, are used only in special cases.

Ettringite is a double salt which consists of calcium, sulfate and aluminium with a ratio of 6:3:2. Its formula can be given as $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. ettringite phase is a regular constituent of hydrated cement pastes. It is formed from the tricalcium aluminate phases of the clinker and calcium sulfate at the beginning of the hydration process. The formation of ettringite is believed to be responsible for expansion phenomena in most expansive cements with excessive SO_4 content or in those being in contact with groundwaters containing large amounts of sulfates. Since ettringite crystallized in situ has a larger volume than the parent phases, the generated stress may result in expansion, cracking or, ultimately disintegration.

Recent application of cement include the immobilization of radioactive and toxic wastes. It is important to study the mechanisms for sulfate swelling in concretes used as barrier material and waste conditioning material in repositories for Low- and Intermediate Level radioactive waste. Therefore, ettringite is a well-known compound for cement and concrete researches. However, as they are interested in sulfate in pore solutions, where the solid/water ratio is much higher compared with aqueous solutions, the aquatic chemistry of ettringite is not adequately defined.

To study the principles of ettringite precipitation for sulfate ions from wastewaters, it is important to review the aquatic chemistry of ettringite formation. In aqueous solutions, solid/water ratio is much lower, and it is possible, that the reactions, taking place in pore solutions of concrete, do not occur in aqueous solutions.

As sulfate removal by ettringite precipitation is based on the formation of salts of low solubility, the most important thing for studying the ettringite precipitation, is to have a valid solubility product of ettringite in aqueous solutions. Through a wide literature survey, the solubility product of ettringite has been chosen to be $5.011\text{E-}46$.

The factors effecting the sulfate removal by ettringite precipitation has been determined. These factors can be noted as; temperature, ionic strength, alkalinity and the formation of complexes respectively.

Because temperature has an effect on the solubility of the solid phase, it may be important in some cases. However, in this study, temperature has not been considered as a factor activating the efficiency of precipitation since in practice, precipitation process occurs in a determined interval of temperature.

In the ideal solutions where the concentration of dissolved particles is low, the activities can be considered as equal to the molar concentrations. On the other hand, in concentrated solutions where the activation is increased between the components, the activity coefficients obtained are smaller than the measured and the analytical concentrations. In equilibrium equations, activities must be used instead of the molar concentrations to determine the components of this kind of solutions.

To invert the measured molar concentrations to the activities, one must make an ionic strength correction. In this study mean salt method has been used to do these corrections.

As the removal of sulfate by ettringite precipitation has been aimed, textile and metal finishing wastewaters were taken into account. When the wastewaters of these industries analysed, it has been determined that the source of sulfate in textile wastewaters were the dye baths. These baths contain high amounts of Na_2SO_4 and Na_2CO_3 , that they can be considered as the wastewaters containing high amounts of alkalinity.

One of the most important variables in precipitation and dissolution systems is the formation of complexes. This study comprises only the inorganic complexes NaSO_4^- and CaSO_4^0 , which can be formed in textile and metal finishing industries besides alkalinity.

The systems chosen to study the equilibrium equations as well as the interfering substances for the ettringite precipitation are as below:

1. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$
2. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$
3. $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ system was diagnosed to check the effect of the ionic strength on the ettringite precipitation. For the theoretical solution of the system, the unknown species were determined and for 17 unknown species, 17 equations were written. P_1 is the amount of ettringite precipitated.

- Solubility equilibria of ettringite;

$$K_{so} = \gamma_{Ca}^6 \gamma_{SO_4}^3 \gamma_{Al}^2 \gamma_{OH}^{12} [Ca^{2+}]^6 [SO_4^{2-}]^3 [Al^{3+}]^2 [OH^-]^{12}$$

- Complex formation reaction of and stability equation of CaOH^+ ;

$$Ca^{2+} + OH^- \leftrightarrow CaOH^+ ; K_1 ; \quad K_1 = \frac{\gamma_{CaOH^+} [CaOH^+]}{\gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{OH^-} [Ca^{2+}] [OH^-]}$$

- Complex formation reaction and stability equation of CaSO_4^0 ;

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow CaSO_4^0 ; K_1 ; \quad K_1 = \frac{\gamma_{CaSO_4^0} [CaSO_4^0]}{\gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}]}$$

- Complex formation reaction and stability equation of Al(OH)_4^- ;

$$Al^{3+} + 4OH^- \leftrightarrow Al(OH)_4^- ; K_4 ; \quad K_4 = \frac{\gamma_{Al(OH)_4^-} [Al(OH)_4^-]}{\gamma_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{OH^-}^4 [Al^{3+}] [OH^-]^4}$$

- Complex formation and stability equation of AlOH^{2+} ;

$$Al^{3+} + OH^- \leftrightarrow AlOH^{2+} ; K_1 ; \quad K_1 = \frac{\gamma_{AlOH^{2+}} [AlOH^{2+}]}{\gamma_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{OH^-} [Al^{3+}] [OH^-]}$$

- Complex formation and stability equation of Al(OH)_2^+ ;

$$Al^{3+} + 2OH^- \leftrightarrow Al(OH)_2^+ ; K_2 ; \quad K_2 = \frac{\gamma_{Al(OH)_2^+} [Al(OH)_2^+]}{\gamma_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{OH^-}^2 [Al^{3+}] [OH^-]^2}$$

- Complex formation and stability equation of $Al(OH)_3^0$;

$$Al^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Al(OH)_3^0 ; K_3 ; \quad K_3 = \frac{\gamma_{Al(OH)_3^0} [Al(OH)_3^0]}{\gamma_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{OH^-}^3 [Al^{3+}] [OH^-]^3}$$

- Complex formation and stability equation of $AlSO_4^+$;

$$Al^{3+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow AlSO_4^+ ; K_1 ; \quad K_1 = \frac{\gamma_{AlSO_4^+} [AlSO_4^+]}{\gamma_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} [Al^{3+}] [SO_4^{2-}]}$$

- Complex formation and stability equation of $Al(SO_4)_2^-$;

$$Al^{3+} + 2SO_4^{2-} \leftrightarrow Al(SO_4)_2^- ; K_2 ; \quad K_2 = \frac{\gamma_{Al(SO_4)_2^-} [Al(SO_4)_2^-]}{\gamma_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}^2 [Al^{3+}] [SO_4^{2-}]^2}$$

- Complex formation and stability equation of $NaSO_4^-$;

$$Na^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow NaSO_4^- ; K_1 ; \quad K_1 = \frac{\gamma_{NaSO_4^-} [NaSO_4^-]}{\gamma_{Na^+} \gamma_{SO_4^{2-}} [Na^+] [SO_4^{2-}]}$$

- Ionization equation of water;

$$K_{su} = [H^+] [OH^-]$$

- Sulfate containing species;

$$C_{T,SO_4} = [SO_4^{2-}] + [CaSO_4^0] + [Al(SO_4)_2^-] + [AlSO_4^+] + 3P_1$$

- Aluminium containing species;

$$C_{T,Al} = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-] + [AlOH^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_3^0] + [AlSO_4^+] + [Al(SO_4)_2^-] + 2P_1$$

- Calcium containing species;

$$C_{T,Ca} = [Ca^{2+}] + [CaSO_4^0] + [CaOH^+] + 6P_1$$

- Chloride containing species;

$$C_{T,Cl} = [Cl^-]$$

- Sodium containing species;

$$C_{T,Na} = [Na^+] + [NaSO_4^-]$$

- Charge Balance

$$2[Ca^{2+}] + 3[Al^{3+}] + [Na^+] + [CaOH^+] + [H^+] + 2[AlOH^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [AlSO_4^+] = [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] + [Al(OH)_4^-] + [Al(SO_4)_2^-] + [NaSO_4^-]$$

The mass balance equations were written in terms of species in solution and a precipitate “P₁”. Theoretical solutions were based on the mass balances in that every solid phase to be precipitated was denoted as “P”. The solid phases assumed not to have precipitated were checked using the solubility products.

The Na₂SO₄-Na₂CO₃-AlCl₃-Ca(OH)₂ system was determined to examine the effect of alkalinity on ettringite precipitation. For the theoretical solution of the system, the unknown species were determined and for 22 unknown species 22 equations were written. P₁ is the amount of the ettringite, P₂ is the amount of calcium carbonate precipitated.

- Solubility equilibria of calcium carbonate;

$$K_{sp} = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]^2 \gamma_{Ca^{2+}}^2 \gamma_{CO_3^{2-}}^2$$

- Ionization reaction and equation of carbonic acid ;

$$H_2CO_3^* \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- ; K_{a,1} ; K_{a,1} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{HCO_3^-} [H^+] [HCO_3^-]}{\gamma_{H_2CO_3} [H_2CO_3^*]}$$

- Ionization reaction and equation of bicarbonate;

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} ; K_{a,2} ; K_{a,2} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{CO_3^{2-}} [H^+] [CO_3^{2-}]}{\gamma_{HCO_3^-} [HCO_3^-]}$$

- Complex formation reaction and stability equation of CaCO₃⁰;

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3^0 ; K_1 ; K_1 = \frac{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}} [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]}{\gamma_{CaCO_3^0} [CaCO_3^0]}$$

- Complex formation reaction and stability equation of CaHCO₃⁺;

$$Ca^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow CaHCO_3^+ ; K_1 ; K_1 = \frac{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{HCO_3^-} [Ca^{2+}] [HCO_3^-]}{\gamma_{CaHCO_3^+} [CaHCO_3^+]}$$

- Calcium containing species;

$$C_{T,Ca} = [Ca^{2+}] + [CaSO_4^0] + [CaOH^+] + [CaHCO_3^+] + [CaCO_3^0] + 6P_1$$

- Carbonate containing species;

$$C_{T,CO_3} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3^*] + [CaCO_3^0] + [CaHCO_3^+] + P_2$$

- Charge Balance;

$$2[Ca^{2+}] + 3[Al^{3+}] + [Na^+] + [CaOH^+] + [H^+] + 2[AlOH^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [AlSO_4^+] + [CaHCO_3^+] = [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] + [Al(OH)_4^-] + [Al(SO_4)_2^-] + [NaSO_4^-]$$

the equations written above are the additions to the first systems equations.

To determine the effect of the complexes $AlCl_3$ - H_2SO_4 - $Ca(OH)_2$ system has been diagnosed. The equations used in the solution of this system is same with the Na_2SO_4 - $AlCl_3$ - $Ca(OH)_2$ system.

It is important to define the ettringite precipitation as a complex system in terms of the precipitation of different solid phases together or with respect to each other. The transformations between these phases should be pointed out carefully since it has an important effect on sulfate solubility.

Sulfate precipitation by ettringite can be applied at high pH's. The pH interval where ettringite precipitates as the only solid phase is 11-12.5.

Experiments were planned to verify theoretical results. The critical points where the phase transformations occur have been selected as key points for making up the program. A deviation from the theory has been observed in the experiments which put forward with wastewaters. However, these deviations can be occurred not only from the structure of the wastewater but also from the sensitivity of the theoretical calculations. At high ionic strengths it has been impossible to calculate the ionic strength sensitively owing to the complexity of the system components.

$CaSO_4$ precipitation can not be applied to the wastewaters containing low sulfate concentrations as 2500 mg/l. The reason is that the maximum concentrations obtained by the $CaSO_4$ precipitation is nearly 2500-3000 mg/l. In spite of the toxicity and the high operational costs of $BaSO_4$ precipitation, it does not have a large application area. Consequently removal of sulfate by ettringite precipitation is an alternative method for both $CaSO_4$ and $BaSO_4$ precipitation methods.

Although this study lightens most key points of sulfate removal by ettringite precipitation there is still some crucial points which should be examined accurately. In other words the sensitivity of the ionic strength calculations, monosulfate precipitation and the kinetics of the ettringite precipitation should be examined in later studies.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ

Toplumda büyüyen çevre bilinci ve buna bağlı olarak oluşan çevreyi korumacı yaklaşımların sonucunda endüstriyel atıksuların arıtımı ve çevreye verdikleri zararın azaltılması önem kazanmaktadır. Birçok endüstri dalındaki atıksuların uzaklaştırılmasında ilk adım bu atıksuların arıtılabilmeleri için uygulanabilir arıtma teknolojilerinin tanımlanmasıdır. Bu durum aynı zamanda, atıksuların deşarj standartlarını sağlaması açısından da önem kazanmaktadır. Bu standartlar ülkemizde de yaygınlaşmaya başlamış ve bazı endüstrilerde uygulanmakta olan arıtma teknolojilerinin yetersiz kalmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak yeni arıtma teknolojilerinin araştırılması ve geliştirilmesi gerekmektedir.

Sülfat içeren atıksuların arıtımı bu duruma örnek olarak verilebilmektedir. Pek çok endüstrinin atıksularında arıtılması gereken bir parametre olarak düşünülmeyen sülfatın, kanalizasyon sistemlerine korozif etkileri nedeni ile bir ön arıtma standardı ile sınırlandırılması sülfat arıtımının önem kazanmasına neden olmuştur.

Sülfat arıtımında çeşitli biyolojik ve fiziko-kimyasal yöntemler uygulanabilmektedir. Ancak bu yöntemlerden, membran proseslerin ve diğer ileri arıtma yöntemlerinin maliyetlerinin yüksek olması ve işletmede karşılaşılan güçlükler nedeni ile endüstriyel atıksuların arıtımında kullanımları sınırlı kalmaktadır. Anaerobik arıtma çerçevesinde de giderilebilen sülfat, bu uygulamada temel hedef olarak yer almamaktadır. Tüm bu hususlar ele alındığında, gerek uygulama kolaylığı gerekse ekonomik açıdan sülfat arıtımında kimyasal çöktürme en uygun yöntem olarak önem kazanmaktadır.

Kimyasal arıtma ile sülfat giderimi çözünürlüğü az olan sülfat tuzlarının oluşturulması esasına dayanmaktadır. Çözünürlüğü az olan sülfat tuzları ise BaSO_4 (baryum sülfat), PbSO_4 (kurşun sülfat), SrSO_4 (stronyum sülfat) ve CaSO_4 (kalsiyum sülfat) olarak sıralanabilir. Bununla birlikte alternatif bir tuz ise etrinjit ($\text{Ca}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$) olarak görünmektedir. BaSO_4 (baryum sülfat), PbSO_4 (kurşun sülfat), SrSO_4 (stronyum sülfat) gerek zehirlilikleri gerekse yüksek maliyetlerinden dolayı tercih edilen yöntemler değildir.

Etrinit, kimyasal çöktürme için kullanılan diğer tuzlara kıyasla oldukça düşük bir çözünürlük çarpımına sahiptir. Bu sebeble etrinjit, kalsiyum sülfat çöktürmesi gibi sadece sülfat konsantrasyonu yüksek konsantre banyo sularında değil, daha düşük sülfat içeren atıksularda da sülfat giderimi sağlamaktadır. Sülfat konsantrasyonu kalsiyum sülfat çöktürmesi ile yüksek konsantrasyonlarda sülfat içeren atıksularda belli mertebelere (3000-4000 mg/l) indirilebilmektedir. Ancak giriş sülfat konsantrasyonu 1000 mg/l ler mertebesinde olan atıksularda kalsiyum sülfat çöktürmesinin uygulanmasında bazı kinetik problemlerle karşılaşılabilir (Kabdaşı, 1995). Bu tür problemleri ortadan kaldırmak üzere etrinjit çöktürmesi yönteminin uygunluğunu araştırma ihtiyacı ortaya çıkmıştır. İSKİ Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliğinin (İSKİ, 1997) maksimum 1700 mg/l SO_4^{2-} konsantrasyonun deşarjına izin vermesi, pek çok endüstrinin yapısından kaynaklanan 2000-2500 mg/l SO_4^{2-} konsantrasyonlarının arıtılmasını gerektirmektedir. Bu noktada kalsiyum sülfat çöktürmesi yönteminin uygulama açısından çıkardığı problemler baryum sülfat ve kurşun sülfat gibi yöntemlerin zehirlilikleri, çevreye olan olumsuz etkileri ve yüksek maliyetlerinden dolayı etrinjit çöktürmesi ile sülfatın belli bir seviyeye indirilmesi imkanının araştırılması ihtiyacını doğurmuştur.

Etrinit çöktürmesi ile sülfat arıtımı düşük çözünürlüğü nedeni ile etkin bir arıtma yöntemi olarak görülmektedir. Ancak atıksularda sülfat arıtımı konusunda etrinjit çöktürmesi ile yürütülen çalışmalar oldukça sınırlı olup, çöktürmenin teorik değerlendirilmesi tam olarak tanımlı değildir. Bu nedenle, kimyasal çöktürme ile sülfat giderilmesinde etrinjit ile çöktürme esaslarının ayrıntılı bir şekilde değerlendirme ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

1.2 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Bu çalışmanın amacı, sülfat içeren atıksuların kimyasal çöktürme ile arıtımında kalsiyum-alüminyum sülfat çift tuzu olan etrinjitin kullanılması durumunda çöktürmeye etki edebilecek faktörlerin belirlenmesi, bu faktörler dikkate alınarak ilgili sistem tanımlarının yapılması, sistemlerin çeşitli sülfat konsantrasyonlarında teorik irdelemelerinin yapılması ve elde edilen sonuçlarda önemli görülen noktaların deneysel olarak tahkik edilmesidir.

Bu amaç doğrultusunda, yapılan çalışmanın genel esasları aşağıdaki gibidir.

Birinci bölümde yapılan çalışmanın önemi vurgulanarak, amaç ve kapsamı açıklanmıştır.

İkinci bölümde, sülfat parametresinin önemi ve çevresel etkileri belirtilmiş, kaynakları belirlenmiş, mevcut standartlar verilerek arıtma ihtiyacı ve yöntemleri açıklanmıştır. Bu yöntemler kapsamında, etrinjit çöktürmesi ayrıca ele alınmıştır. Bu konu ile ilgili geniş bir literatür araştırmasına yer verilmiştir. Etrinit oluşumu, çözünürlüğü ve çözünürlüğe etki edebilecek faktörler belirlenmiştir.

Üçüncü bölümde, etrinjitin çözünürlüğü üzerine etki edeceği düşünülen faktörlerden iyonik güç, alkalinite ve kompleks türlerin oluşumunun etkilerinin incelenmesi amacıyla teorik modeller tanımlanmış ve tanımlanan modellerin literatür araştırmaları doğrultusunda, teorik çözümleri yapılmıştır.

Bu çalışma kapsamında tekstil endüstrisinde genel atıksuları karakterize eden seyreltik durumlar, yine tekstil endüstrisinde kaynak bazında arıtma yapılmasını incelemek amacıyla konsantre atıksular ve kalsiyum sülfat çöktürmesi sonucunda elde edilen konsantrasyonlar üzerinde etrinjit çöktürmesinin uygulanabilirliği incelenmiştir. Konsantre atıksularda kalsiyum sülfat çöktürmesi ile inilebilecek minimum değer olan 6000 mg/l civarındaki sülfat konsantrasyonlarının incelendiği bazı sistemlerde iyonik gücün çöktürme üzerinde etkili olduğu görülmüş ve bu sistemler iyonik güç düzeltilmesi ile tekrar çözülerek mukayeseler yapılmıştır. Kompleks yapıcı maddelerin ve alkalitenin etrinjit çöktürmesi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla ise özellikle tekstil atıksularında önemli miktarlarda bulunan sodyum ve karbonat iyonlarının etrinjit çöktürmesi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Dördüncü bölümde, kurulan teorik model, deneysel çalışma ile tahkik edilmiştir. Yöntemin atıksulara uygulanabilirliğini araştırmak amacı ile tekstil endüstrisi boya banyoları ve genel atıksularından alınan numunelerle deneysel çalışma yürütülmüş, sonuçları verilmiş ve değerlendirilmesi yapılmıştır.

Beşinci bölümde etrinjit, BaSO_4 ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çöktürmeleri ile sülfat arıtımının maliyetleri hesaplanmıştır. Bu maliyetler karşılaştırılarak hangi yöntemin ekonomik olarak daha uygun olacağına karar verilmiştir.

Altıncı bölümde ise, hem oluşturulan teorik model hem de yapılan deneysel çalışma sonuçları ele alınarak, bunların değerlendirilmesi yapılmıştır.

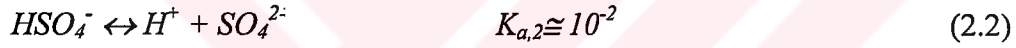
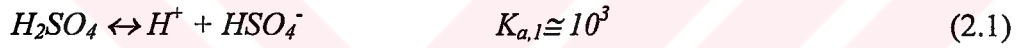


BÖLÜM 2

SÜLFATIN ÇEVREDEKİ ÖNEMİ, BULUNUŞU, ARITMA YÖNTEMLERİ VE ETRİNJİT ÇÖKTÜRMESİNİN BU YÖNTEMLERİN ARASINDAKİ YERİ

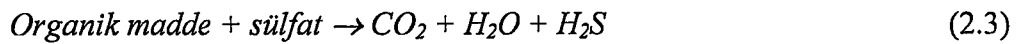
2.1 SÜLFATIN ÇEVREDEKİ ÖNEMİ VE BULUNUŞU

İndirgenmiş formdaki sülfür türlerinin (S^{2-} , S^0 , SO_3^{2-}) biyokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar ile oksitlenmesi sonucu veya kuvvetli bir asit olan sülfürik asidin;



reaksiyonları sonucu iki proton vermesi ile sülfat oluşmaktadır. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde (1988) sülfat için belli bir sınır verilmemişse de atıksuların arıtılmasında dolayısıyla ön arıtma sistemlerinde önemli bir parametredir. Şekil 2.1'de gerekli koşullar sağlandığında bir dizi reaksiyon çerçevesinde oluşan sülfür çevrimi görülmektedir (Sawyer ve McCarty, 1978).

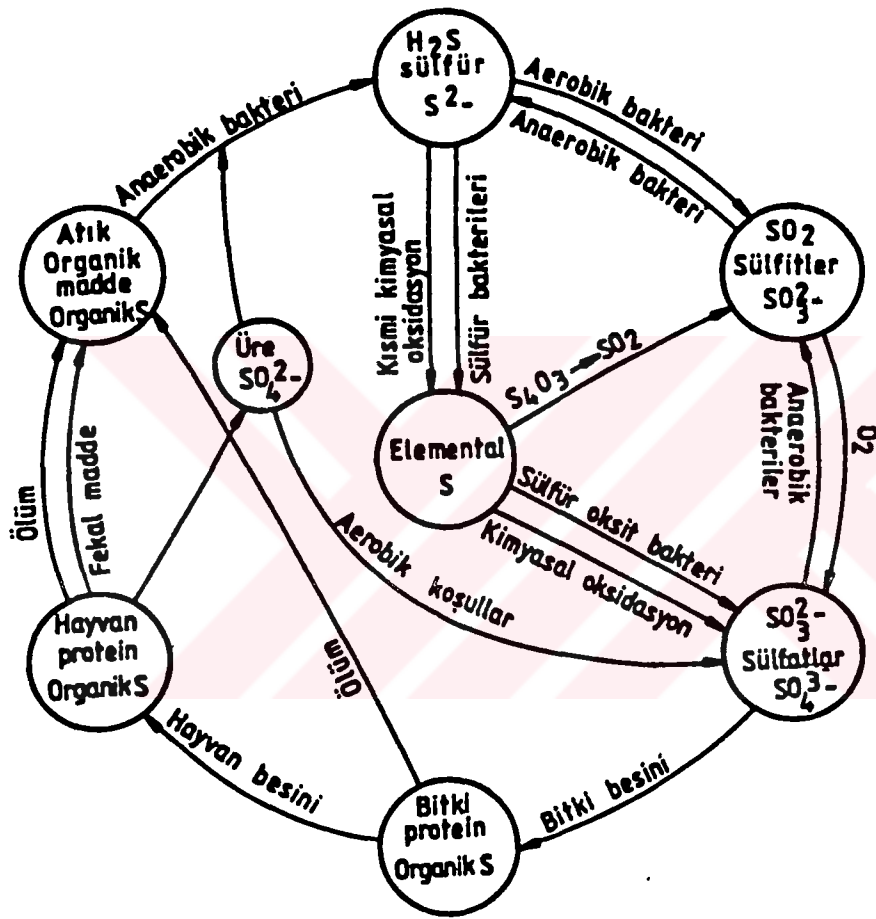
Ortamda sülfatı hidrojen sülfüre indirgeyecek miktarda karbon bulunduğu durumlarda;



reaksiyonu ile indirgenmektedir (Tchobanoglous ve Burton, 1991). Hidrojen sülfür, ortamda oksijen varlığında sülfite ve daha sonra sülfata kadar yükseltgenmektedir. Hayvanlar tarafından bitki yolu ile alınan sülfat bu canlıların ölümü ile organik sülfüre, organik sülfür ise hidrojen sülfüre indirgenir. Buna bağlı olarak sülfat anyonunun sadece doğal sularda bulunduğu, hidrojen sülfürün ise anaerobik

koşullarda oluşacağı söylenebilmektedir. Doğal sularda sülfat konsantrasyonu 1000 mg/l'nin altında sülfat içerirken, yeraltı suları 0.8-572 mg/l, körfez ve deniz suları ise, 2500-20000 mg/kg arasında değişen konsantrasyonlarda sülfat içermektedir (Straub, 1989).

Sülfat, biyokimyasal reaksiyonlarda ortamda azotlu bileşikler ve çözünmüş oksijen bulunmadığı durumlarda elektron alıcısı olarak görev yapmaktadır (Davies ve Cornwell, 1991).



Şekil 2.1 Sülfür çevrimi

500 mg/l nin üzerindeki konsantrasyonlarda suya tuzlu bir tad veren sülfat 1000 mg/l nin üzerinde ise müshil etkisi göstermektedir. Bu sebeple içme sularında sülfat U.S. Halk Sağlığı Servisi tarafından 250 mg/l üst limiti ile sınırlandırılmıştır (Straub, 1989).

Sülfatın insan sağlığı üzerinde önem kazandığı doz 1000 mg/kg dır. Bu değer dikkate alındığında, içme sularında bulunduğu konsantrasyonlarda sülfatın sağlık açısından önemli bir probleme yol açmayacağı söylenebilmektedir. İçmesuyu arıtımında çoğunlukla alüminyum ve demir tuzlarının kullanılması da bunun göstergesidir. Su arıtımında yavaş çökelen jelatinimsi yapıda alüminyum hidroksit flokları oluşturan Alüm ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$), bu flokların çökelme sırasında beraberinde askıda katı maddeyi sürüklemesi ile etkin bir arıtım sağlamaktadır.

Tablo 2.1’de Türkiye’deki su sınıflarına göre sülfat kriterleri görülmektedir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 1988).

Tablo 2.1 Su Kaynakları Sınıflarına Göre Sülfat Kriterleri

Su Kalite Sınıfı	Kullanım Amacı	Sülfat [mg/l]
Yüksek Kaliteli Su (I. Sınıf)	Yalnız dezenfeksiyon ile içme suyu temini; rekreasyonel, alabalık üretimi hayvan üretimi ve çiftlik ihtiyacı; diğer amaçlar	200
Az Kirlenmiş Su (II. Sınıf)	İleri ve uygun arıtma ile içme suyu temini; rekreasyonel; balık üretimi; sulama suyu: I. Sınıf dışındaki tüm amaçlar	200
Kirlenmiş Su (III. Sınıf)	Gıda; tekstil gibi endüstriler dışında endüstriyel su kullanımı	400
Çok Kirlenmiş Su (IV. Sınıf)	I, II ve III. Sınıf sulara göre daha düşük kaliteli sular	>400

Tablo 2.1 incelendiğinde, sülfat konsantrasyonu 400 mg/l’nin üstündeki sular, kirlenmiş su sınıfına girmektedir. Bununla birlikte su ortamına olumsuz etkilerin gözlemlendiği en düşük sülfat konsantrasyonu OECD (1982) tarafından 1000 mg/l olarak verilmiştir.

Atıksuları taşıyan beton kanal sistemine sülfatın etkisi, iki farklı şekilde kendini göstermektedir. Bunlardan ilki, sülfatın çimento yapısına nüfuz ederek etrinjit kristalleri oluşturup yapının bozulmasına yol açması ve beton cidarlarını parçalaması, ikinci etkisi ise yavaş akımda oluşabilen anaerobik koşullarda önce (2.3) reaksiyonu uyarınca H_2SO_4 e dönüşerek boru üst cidarlarında yüksek korozif etkilere yol açmasıdır.

1982 de yürürlüğe giren TS 3440 standardında sülfat, bu etkileri sebebi ile kısıtlanmıştır. Sülfat konsantrasyonu;

- 200-600 mg/l arasında orta
- 600-3000 mg/l arasında yüksek
- > 3000 mg/l arasında çok yüksek

korozif etki ile bağdaştırılmaktadır. Bu standart Alman DIN 4030 normunun Türkiye'ye uyarlanmış şeklidir.

Anaerobik arıtma üzerinde sülfatın gösterdiği olumsuz etkilerin gözlemlendiği konsantrasyon 500-2400 mg/l arasında değişim göstermektedir (Choi ve Rim, 1991). Sülfatın aerobik karbon giderimine inhibisyon etkisi yaptığı konsantrasyon için bir değer verilmemekle birlikte, nitrifikasyon prosesi üzerinde etkisinin gözlemlendiği konsantrasyon 500 mg/l dir (Tchobanoglous ve Burton, 1991). Yüksek miktarlarda sülfat içeren atıksuların arıtımında sülfatın inhibisyon etkisine karşı ön seyrelme ile ya da yükleme hızlarını ayarlama yoluyla önlem alınmalıdır. Anaerobik bir sistemde bulunabilecek, toksik etki yaratmayacak maksimum çözünmüş sülfür konsantrasyonu 200 mg/l'dir (Eckenfelder, 1989).

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (1988), alıcı ortama deşarj edilebilecek üç farklı karakterde atıksu için sülfat kısıtlaması getirmiştir. Tablo 2.2'de bu atıksular, tabii oldukları sülfat standartlarıyla gösterilmiştir.

Tablo 2.2 Alıcı Ortama Deşarj Standartları

Sektör	SO ₄ ²⁻ (mg/l)*
Cam Sanayi Atıksuları	3000
Endüstriyel nitelikli diğer atıksular (Hava kirliliği kontrolü amacı ile kullanılan sulu filtrelerin çıkış suları ve benzerleri)	2500
Su yumuşatma, demineralizasyon ve rejenerasyon, aktif karbon yıkama ve rejenerasyon tesisleri	3000

*2 saatlik kompozit numunede bulunabilecek maksimum değer

İSKİ Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği (İSKİ, 1997) sülfat kısıtlaması getiren bir diğer yönetmeliktir. Önemli kirletici kaynakların atıksularına, bu yönetmeliğin 14.b maddesi gereğince Tablo 2.3'de verilen limit değerini sağlayacak ön arıtma şartı getirmektedir.

Tablo 2.3 İSKİ Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği

Parametre	Atıksu Örneğinde İzin Verilebilir Maksimum Değer
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	800 mg/l
Askıda Katı Madde	350 mg/l
Toplam Azot	100 mg/l
Toplam Fosfor	10 mg/l
Sülfat	1700 mg/l
Toplam Sülfür	2 mg/l
PH	6-10

2.2 SÜLFAT İÇEREN ATIKSU KAYNAKLARI

Sülfat içeren atıksular kaynak bakımından evsel, endüstriyel ve yayılı kaynak olmak üzere üç grupta ele alınabilmektedir (Tchobanoglous ve Burton, 1991). Evsel atıksularda ise sülfat 20-50 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda bulunabilmektedir.

Bünyesinde sülfat bulunduran başlıca kaynaklar çöp sızıntı suları, asidik maden ocakları ve drenaj sularıdır. Çöp sızıntı sularında sülfat 99-120 mg/l arasında değişmektedir (Straub, 1989). Sülfatın yayılı kaynakları olarak niteleyebileceğimiz bu gruba asit yağmurları da dahil edilebilmektedir (İncecik ve diğ., 1994; Çakır, 1998).

Atıksularında sülfat bulunan başlıca endüstriler yemeklik yağ, şeker, tekstil, metal son işlemleri, fermentasyon, gübre, inorganik ve organik üretimi olarak sıralanabilmektedir. Bu endüstrilerin kategoriler bazında atıksu karakterleri Tablo 2.4’de görülmektedir. Yalnız metal son işlemleri ve tekstil endüstrisi aşağıda ayrıca ele alınacağı için bu tabloya dahil edilmemiştir.

Yine Tablo 2.4’te yer verilmeyen bir diğer endüstri olan petrokimya endüstrisi atıksuları genelde 200 mg/l’nin altında sülfat içermesine rağmen, 2880 mg/l sülfat içeren atıksuya sahip tesisler de mevcuttur (Kemmer ve McCallion, 1979).

Metal son işlemleri endüstrisi banyolarında sülfat bulundurmaktadır. Bu endüstride, sülfat kaynağı kaplama işlemine bağlı olarak metal kaplama banyolarıdır.

Tekstil endüstrisi atıksularındaki sülfat kaynağı metal son işlemleri endüstrisine benzer şekilde esas olarak boya banyolarıdır. Boyama işlemine bağlı olarak, sülfat

Tablo 2.4 Sülfat İçeren Endüstrilerin Atıksu Karakterizasyonu

Kategori	pH	KOI[mg/l]	SO ₄ [mg/l]	Ca[mg/l]	Mg[mg/l]	Cl[mg/l]	TAM[mg/l]	Referans
Yemelik yağ üretimi (soya fasulyesi)	1.5-2.5	3000-3800	15300-17700	-	-	-	-	Rinzema ve diğ. 1986
Yemelik yağ üretimi (kolza tohumu)	1.0-2.0	20000-26000	30000-38000	-	-	-	-	
Deniz ürünleri	7.0	3800-4200	2230-2490	-	-	19000-25000	800-1000	Choi ve Rim 1991
Şeker üretimi	4-5	68000-65000*	1200-4600*	1040-3700*	195-912*	-	970	Gönenç ve diğ. 1991; Costa ve diğ. 1986
Fermentasyon (maya üretimi)	6.0	2470-5950	335-1740	-	-	-	-	Enger ve diğ. 1986
Gübre (fosfatlı)	1-2	-	4000	-	-	-	800-1200	EPA 1977
İnorganik üretimi (sodyum dikromat ve sodyum sülfat)	10	-	3900	-	-	-	1700	EPA 1977
Organik üretimi (glütamik asit üretimi)	6.7-7.0	1800-2200	1800-1900	-	-	200-250	200-250	Choi ve Rim 1991

* konsantre atıksularda

konsantrasyonları 20-70 g/l arasında değişmektedir. Farklı boya cinslerine göre sülfat içeren banyoların bileşimleri Tablo 2.5'te verilmektedir (EPA, 1978; Germirli, 1986).

Tablo 2.5 Tekstil Boya Banyoları Bileşimleri

Boya Cinsi	Bileşim	Sıcaklık [°C]
Reaktif	30 g/l Na ₂ SO ₄ 17 g/l Na ₂ CO ₃ 0.7 g/l Calgon T	80-90
Reaktif	40 g/l Na ₂ SO ₄ 10 g/l Na ₂ CO ₃ 1 g/l demir tutucu	80-90
Reaktif	90 g/l Na ₂ SO ₄ 20 g/l Na ₂ CO ₃ 2 g/l Calgon T	80-90
Reaktif	75g/l Na ₂ SO ₄ 16 g/l Na ₂ CO ₃ 3.9 g/l Calgon T	80-95
Bazik	100 g/l Na ₂ SO ₄ %2 Asetik asit (S:%56) %2 Katyonik Geciktirici	30-40
Asit	50 g/l Na ₂ SO ₄ 15 g/l sodyum aril sülfonat %20 Asetik asit (%56)	30-40

2.3 SÜLFAT ARITMA YÖNTEMLERİ

Sülfat çeşitli kaynaklarda önemli miktarlarda bulunabilmektedir. Bu nedenle bu tip atıksuların deşarj edildikleri ortamlara bağlı olarak belirli düzeylerde arıtma ihtiyaçları söz konusudur. Sülfat arıtımında genellikle fizikokimyasal ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. İleri arıtma yöntemlerinden; ters ozmoz, hiper filtrasyon sülfat arıtımında kullanılan fizikokimyasal yöntemlerden bazılarıdır (Simpson ve Buckley, 1988). Bu yöntemlere ancak çok ileri arıtma gerektiğinde veya geri kazanma istendiğinde başvurulmaktadır.

Sülfat inorganik anyon olarak kimyasal çöktürme ile arıtılabilmektedir. Kimyasal çöktürme yöntemi ile sülfatın güç çözünen tuzlar haline dönüştürülerek giderilmesini sağlayabilecek tuzlarla yapılmış çalışmalar mevcuttur (Trusler ve diğ., 1988). Sülfatın kimyasal çöktürme ile arıtımında kalsiyum, baryum ve kurşun tuzlarının kullanımı ile ilgili çeşitli modeller geliştirilmiştir (Kabdaşlı, 1995). Kalsiyum,

baryum ve kurşun tuzlarının sülfat arıtımında kullanımı ile ilgili modeller kurulmuş olmakla birlikte, bu tuzların çeşitli dezavantajları mevcuttur. Ancak çok konsantre atıksularda verimli olabilmeleri, zehirlilik gibi olumsuz etkilerinin bulunabilmesi ya da maliyetlerinin yüksekliği gibi dezavantajları dolayısıyla kullanımları sınırlanmaktadır.

Kimyasal çöktürme ile sülfat arıtımında bir diğer yöntem, etrinjit tuzunun kullanılmasıdır (Christoe, 1976 ; Pehlivanoğlu, 1997). Etrinit çöktürmesi ile sülfat arıtımı düşük çözünürlüğü nedeniyle etkin bir arıtma yöntemi olarak görülmektedir. Ancak atıksularda sülfat arıtımı konusunda etrinjit çöktürmesi ile yürütülen çalışmalar oldukça sınırlı olup, çöktürmenin teorik esasları tam olarak tanımlı değildir. Bu nedenle, kimyasal çöktürme ile sülfat gideriminde etrinjit çöktürmesi esaslarının ayrıntılı bir şekilde değerlendirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

Biyolojik anaerobik arıtma ile sülfat arıtımı gerçekleştirilebilmesine rağmen, burada amaç organik maddeleri gidermektir. Sülfat arıtımı ise yan işlem olarak gerçekleşmektedir.

2.4 ETRİNJİT ÇÖKTÜRMESİ

2.4.1 Etrinitin Yapısı ve Çözünürlüğü

Etrinit çöktürmesi ile sülfat arıtımı ile ilgili yapılacak herhangi bir teorik çözümün gerçeği yansıtabilmesi açısından bu çözümde esas alınacak türlerin, katı fazların bunlarla ilgili sabitlerin cins ve değerlerinin dikkatle belirlenmesi gerekmektedir. Bu belirlemelerin yapılabilmesi için ise, bu katı fazın yapısı, çözünürlük çarpımı, kristalizasyon kinetiği vb. gibi çöktürme üzerinde yapı itibarı ile etkisi bulunabilecek faktörlerin yanısıra, ortam koşulları, pH, kompleks türler, alkalinite ve iyonik güç gibi etrinjit çözünürlüğü üzerinde etkisi olabilecek faktörlerinde incelenmesi gerekmektedir.

Yapılan literatür araştırması sonucunda, etrinjitin betonda yarattığı problemler nedeni ile incelendiği, atıksular ile yapılan çalışmaların son derece sınırlı olduğu görülmektedir.

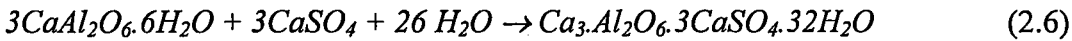
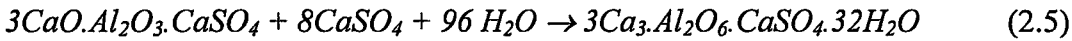
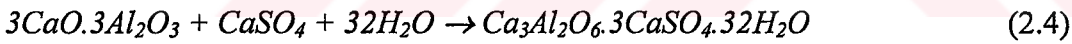
Etrinjit ve etrinjit sonucunda meydana gelen faz transformasyonları ile ilgili pek çok çalışma bulunmasına rağmen, bu çalışmaların büyük bir kısmı atıksularda anlam taşıyabilecek nitelikte değildir. Dolayısıyla bu bölümde sadece atıksularda anlamlı olabilecek çalışmalara yer verilmiştir.

Kalsiyum-alüminyum çifte tuzu olan etrinjitin formülü;

$Ca_3 \cdot Al_2O_6 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32 H_2O$ ya da $Ca_3 \cdot Al_2O_6 \cdot 3CaSO_4 \cdot 33 H_2O$ şeklinde ifade edilmektedir (Kuzel, 1996). 31 mol su içeren bir etrinjit formülünün de yer aldığı bir çalışma daha mevcuttur (Christoe, 1976).

Etrinjit, Portland çimentosunun erken hidrasyonu veya sertleşmiş Portland çimentosu karışımında sülfat miktarının çok artması sonucu meydana gelmektedir (Reardon ve Warren, 1994). Sülfat içeren sular ile temas sonucunda beton su borularında ve radyoaktif atıkların stabilizasyonu için kullanılan beton kaplamalarda, çatlama ve parçalanmaya sebep olmaktadır. Bu etkinin sebebinin etrinjit olduğu düşünülmektedir. Kalsiyum alüminohidrat ile reaksiyona giren sülfat, hacim artışına neden olan etrinjiti meydana getirmektedir. Beton porlarında meydana gelen hacim artışı ise betonda çatlamalara sebep olmaktadır (Höglund, 1992).

Etrinjit oluşumu ile ilgili olarak verilen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;(Ping ve Beauotin, 1992).

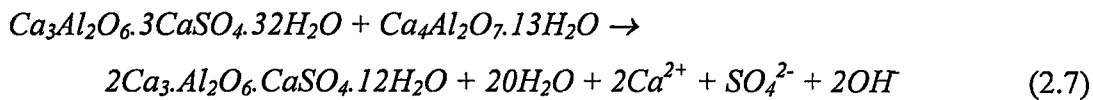


Çimento içindeki susuz bileşenlerin su ile katı ve mekanik olarak rijit bir forma dönüşmesi, betonda oluşan hidratasyon prosesi olarak tanımlanmaktadır. Kalsiyum silikat ve kalsiyum aluminat su ile reaksiyona girerek, hidratasyon yapmaktadır. Bunun sonucunda ise kalsiyum silikat hidratlar, kalsiyum aluminohidratlar ve kalsiyum hidroksit oluştururlar. Etrinjit, hidratasyon sırasında kalsiyumsülfat ve kalsiyum silikatın reaksiyona girmesi ile oluşur (Höglund, 1992).

Etrinjitin metastabil bir form olan monosülfata dönüşmesi, beton porlarında bulunan sudaki sülfat konsantrasyonunun düşmesi ile mümkün olmaktadır (Möller,1982; Bensted, 1973).

Etrinjit çözünürlüğü ile ilgili son çalışmalarda etrinjit-monosülfat arasındaki faz transformasyonları incelenmiştir (Glasser, 1987). Çimentoda bulunan stabil form, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ olmasına rağmen, ortamda metastabil olarak $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ de oluşabilmektedir.

Etrinjitin ortamda $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ varlığında monosülfata dönüşüm reaksiyonu;



şeklinde verilmektedir. Kalsiyum sülfat dihidratın tükenmesi sonucunda reaksiyon sağa doğru kaymakta ve monosülfat daha fazla oluşmaktadır (Warren ve Reardon, 1994).

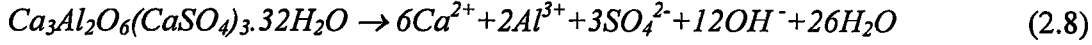
Çimentoda yapılan mikroskopik incelemelerde etrinjite her zaman rastlanmamakla birlikte, monosülfat her zaman bulunmaktadır. Bunun sebebi ise, ya kinetik bir problem ya da katı faz içindeki bileşenlerde gerçekleşen yer değiştirme reaksiyonunun çözünürlük davranışını engellemesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek pH'larda monosülfatın etrinjite göre daha stabil olması; monosülfat içindeki SO_4^{2-} 'ın OH^- ile yer değiştiriyor olabileceği görüşü ile açıklanmaktadır (Reardon ve diğ., 1992).

Yapılan bir başka çalışmada betonda iki kere etrinjit oluşumundan bahsedilmiştir. İlk oluşum erken hidratasyon periyodu içinde ilk 14 saatte, ikincisinin ise, sülfat içeren sular ile temas sonucunda sülfatın iyi hidrate olmuş çimentoya zamanla nüfuz etmesiyle oluşmaktadır. Erken hidratasyonda oluşan etrinjit monosülfata dönüşmesi, çimento içindeki $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının monosülfatın oluşumuna daha uygun olması sebebiyle gerçekleşmektedir. Bu faz da yüksek sülfat konsantrasyonlarında stabil olmadığı için, tekrar etrinjite dönüşür (Mehta,1983).

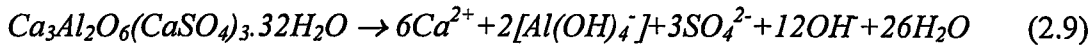
Mehta (1983) yaptığı çalışmasında etrinjit tiplerini ikiye ayırmıştır: İlk tip, 10-100 μm uzunluğunda ve birkaç mikrometre kalınlığında olup, düşük sülfat

konsantrasyonlarında oluşmaktadır. İkinci tip ise, 1-2 mm uzunluğunda ve 0,1-0,2 µm kalınlığında olup, yüksek pH'larda oluşmaktadır. Bu etrinjit tipi, yüzeyinde çok miktarda su tutabilme özelliği ile hacim değişimine neden olmaktadır.

Etrinitin çözünürlüğünün incelendiği çalışmalarda, etrinjitin çözünme reaksiyonu için;



şeklinde verilmiş veya ortamdaki Al^{3+} iyonlarının $[Al(OH)_4]^-$ şeklinde bulunacağı kabul edilmiş ve denklem aşağıdaki gibi düzenlenmiştir (Warren ve Reardon, 1994).



Radyoaktif atıkların immobilizasyonu ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda, $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$ sisteminde, $Ca_3Al_2O_6(CaSO_4)_3 \cdot 32H_2O$ (etrit), $Ca_3Al_2O_6CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (monosülfat), $Ca_3Al_2O_6CaSO_4 \cdot 13H_2O$, $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ (hidrogarnet) gibi stabil fazlar incelenmiştir. Etrinit, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ çözeltisine CaO 'in $Ca:SO_4$ oranı 2 olacak şekilde eklenmesi sonucunda elde edilmiştir. Su/katı oranının 10-20 olduğu sistemlerle yapılan deneyler, çözeltinin dengeye gelmesi için 4 hafta bekletilmiştir. 4 haftanın sonunda, 0,45 µm membran filtreden süzülerek, sülfat, kalsiyum ve alüminyum konsantrasyonları ölçülmüştür. SO_4^{2-} ölçümü için anyon kromatografi, Ca^{2+} ölçümü için atomik absorpsiyon spektrofotometrisi, alüminyum ölçümü için katechol moru spektrofotometrik yöntemi (Department of Environment, 1979), OH^- konsantrasyonu ise, seyreltik HCl ile titrasyon kullanılmıştır. Elde edilen katı fazlar saf bir katı faz elde edilene kadar çözölmeye devam edilmiştir (Atkins ve diğ., 1991).

Etrinitin çözünürlük çarpımı için kullanılan denklem;

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^6 \cdot [Al^{3+}]^2 \cdot [SO_4^{2-}]^3 \cdot [OH^-]^{12} \quad (2.10)$$

şeklinde gösterilmektedir. Yapılan çalışmada deneylerde elde edilen toplam konsantrasyonlar, serbest iyon konsantrasyonlarına çevrilerek hesaplanmıştır. Davies bağıntısı ile aktivite katsayıları hesaplanmış ve iyonik güç düzeltmeleri yapılmıştır.

Elde edilen çözünürlük çarpımı değeri,

$$\log K_{sp} = -111,3$$

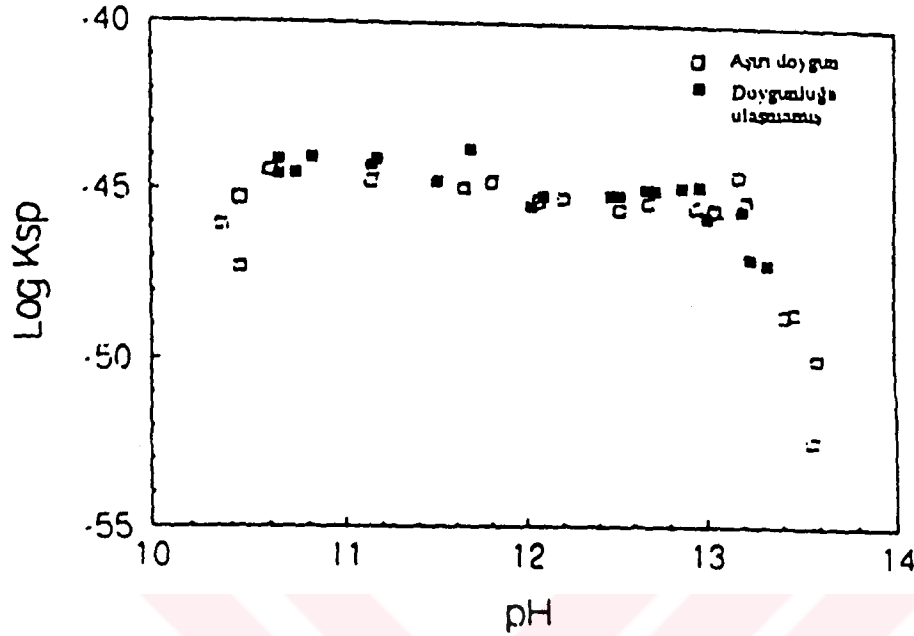
olarak verilmiştir (Atkins ve diğ., 1991).

Yine Atkins ve diğ. (1992) tarafından yapılan bir başka çalışmada, etrinjit, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ çözeltisine CaO'in Ca:SO₄ oranı 2 olacak şekilde eklenmesi sonucunda elde edilmiştir. Su/katı oranının 20 olduğu sistemler 24 saat karıştırıldıktan sonra 25°C'de iki hafta çöktürme işlemine tabi tutulmuş, elde edilen çökeleğin tekrar tekrar dispersiyonu sonucunda kalsiyum sülfat dihidrat safsızlığı içeren etrinjit fazı oluşmuştur. Çalışma boyunca 8 kez dispersiyon yapılmış ancak, elde edilen katı maddeden daha yüksek çözünürlüğe sahip safsızlıkların uzaklaştırılması ve bu dispersiyonlar sırasında yapılan ölçümlerden geniş bir veri tabanı elde edilebileceği için ortalama bir K_{sp} değerinin hesaplanabileceği vurgulanmaktadır. Bununla birlikte en azından ilk kademe dispersiyonlar sırasında ortamda bulunan safsızlıkların azaldığı bu çalışmada, bu iki değer uyum içinde olduğu belirtilmektedir.

Warren ve Reardon (1994), Odler ve Abdula-Maula (1984)'nin yöntemini kullanarak etrinjiti sentezlemiş ve etrinjitin çözünürlüğünü bulmak için çeşitli deneyler yapmışlardır. Bu çalışmada çözünürlük çarpımı hesabının yapılmasında iyon etkileşimi modeli kullanılmış ve SIMUL programından yararlanılmıştır. Bu yöntemlerle elde edilen K_{sp} değerlerinin pH'ya bağlı değişimi, Şekil 2.2'de yer almaktadır. Hesaplanan ölçüm pH'larının, eklenen NaOH miktarına bağlı olarak hesaplanan pH değerlerinden küçük olması, pH 14'e yaklaştıkça çözeltinin iyon dengesindeki sapmanın artması, pH 13'ten sonra K_{sp} değerlerinde belirgin bir düşüşe sebep olmaktadır. pH değerlerindeki düşüşün bir diğer sebebinin ise, aktivite katsayılarının hesaplanmasında kullanılan yöntem olduğu ileri sürülmektedir. Yüksek pH değerlerindeki toplam iyon konsantrasyonlarının artışı, Pitzer formülasyonunda kullanılan iyon etkileşimi parametrelerinin aktivite katsayılarına etkisi nedeniyle gerçekleşmektedir. K_{sp} hesabında pH>13'teki değerler kullanılmamış ve

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^6 \cdot [Al(OH)_4^-]^2 \cdot [SO_4^{2-}]^3 \cdot [OH^-]^4 \quad (2.11)$$

ifadesi kullanılarak ortalama log K_{sp} için -44.91 ± 1.06 değeri hesaplanmıştır.



Şekil 2.2 pH – log K_{sp} ilişkisi (Warren ve Reardon, 1994)

CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O sistemi ile 25°C'de yapılan bir çalışmada alüminyum hidroksit, kalsiyum hidroksit, monosülfat, etrinjit ve kalsiyum sülfat dihidratın çözünürlükleri incelenmiştir. Sistemin denge hali için çeşitli çözünürlük grafikleri oluşturulmuştur (Damidot ve Glasser, 1993). Hidrogarnet, alüminyum hidroksit ve etrinjit katılarının dengede bulunduğu nokta ile ilgili deneysel veriler Jones (1944) ve D'ans (1953)'un çalışmaları ile birlikte Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6 Hidrogarnet-alüminyum hidroksit-etritjit katılarının denge halindeki çözelti kompozisyonu (Damidot ve Glasser, 1993).

	Ca ²⁺ mg/l	Al ³⁺ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	OH ⁻ mmol/l	PH
Damidot-Galsser	202.0	5.018	2.88	5.63	11.52
Jones, (1994)	124.37	2.054	25.25	5.3	11.68
D'ans (1953)	140.08	1.17	36	6.15	11.74

Tablo 2.6'da gösterilen türler deneysel çalışma sonucunda elde edilen toplam konsantrasyonlar olup, sistemle ilgili hesaplamalarda aşağıdaki kabuller kullanılmıştır.

1. Sistemin yüksek pH'ından dolayı H^+ iyonu ihmal edilmiştir.
2. Ortamda kalsiyum iyonu içeren tek tür Ca^{2+} dır.
3. Ortamda sülfat iyonu içeren tek tür SO_4^{2-} tır.
4. Ortamda alüminyum iyonu içeren tek tür $Al(OH)_4^-$ tir.

Yapılan çalışmada etrinjit çözünürlüğü;

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^6 \cdot [Al(OH)_4^-]^2 \cdot [SO_4^{2-}]^3 \cdot [OH^-]^4 = 2,8.10^{-45} \quad (2.12)$$

değeri ile ifade edilmektedir. Bu değerin Atkins ve diğ. (1991) ve Damidot ve diğ. (1992)'nin çalışmalarından elde edilen çözünürlük değerlerinin ortalaması olduğu belirtilmektedir.

Ghorab ve Kishar (1985) tarafından 30°C'de yapılan deneylerde, 0.5 g etrinjit 100 ml saf su içinde çözölmüş ve 1 saat ile 14 saat aralığında çözeltideki sülfat ve alüminyum konsantrasyonu ölçölmüştür. Çalışma sonunda yapılan X ışını incelemeleri ile suda 30°C'de etrinjitin 2 hafta boyunca karıştırılması sonucunda bu fazın stabil olduğı belirlenmiştir. Çözelti denge konsantrasyonlarına ilk 1 saat içinde ulaşmaktadır.

Çimento-su sistemlerindeki denge durumunun iyon etkileşimi yöntemi ile incelendiğı bir çalışmada etrinjitin çözünürlük çarpımı

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^6 \cdot [Al(OH)_4^-]^2 \cdot [SO_4^{2-}]^3 \cdot [OH^-]^4 \quad (2.11)$$

ifadesi kullanılarak $\log K_{sp} = -43.13$ değeri verilmektedir (Reardon, 1993).

Etrinjitin çözelti kompozisyonuna ve sülfat konsantrasyonuna bağılı olarak stabilitesinin incelendiğı bir çalışmada sülfat konsantrasyonu düşük olduğunda etrinjitin dekompozisyonunun gerçekleştiğı bilinmesine rağmen etrinjit stabilitesi için üst sınır tanımlanmamıştır. Üst limitin yabancı iyon yok iken ve sodyum iyonlarının mevcudiyetinde belirlenmesi amaçlanmıştır. Carlson ve Bergman (1960) yöntemi ile sentezlenen etrinjit, çeşitli kereler su ile yıkandıktan sonra 8 hafta boyunca düzenli olarak karıştırılmıştır.

Deneyisel çalışmalar sonucunda etrinjitin çözünürlük çarpımı;

$$\log K_{sp} = -44.55$$

değeri ile ifade edilmiştir (Damidot ve diğ., 1992).

Tablo 2.7’de K_{sp} değeri;

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^6 \cdot [Al(OH)_4^-]^2 \cdot [SO_4^{2-}]^3 \cdot [OH^-]^4 \quad (2.11)$$

denklemini uyarınca hesaplanan, karşılaştırma yapabilmek amacı ile gerekli yerlerde dönüşümler yapılan literatür araştırması sonucu elde edilen etrinjit çözünürlük çarpımı değerleri yer almaktadır.

Tablo 2.7 Etrinjitin çözünürlük çarpımları için çeşitli değerler (Pehlivanoğlu, 1997)

Referans	Çözünürlük Çarpımı
Atkins ve diğ., 1991	$10^{-45.3}$
Zhang, 1955	10^{-44}
Damidot ve diğ., 1993	$10^{-44.55}$
Damidot ve diğ., 1992	$10^{-44.553}$
Atkins ve diğ., 1992	$10^{-45.3}$
Warren Reardon, 1994	$10^{-44.91}$
Zhang, 1955 ($\gamma=1$)	$10^{-39.96}$
Zhang, 1995 (Davies ile)	$10^{-41.36}$
Zhang, 1955 (Pitzer ile)	$10^{-43.23}$

2.4.2 Yabancı İyon Etkisi

Literatür araştırması sonucunda ortamda bulunabilecek yabancı iyonlardan etrinjit oluşumu ve çözünürlüğü üzerinde en çok etkisi olanın sodyum iyonu olduğu görülmektedir.

CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O sisteminin Na₂O mevcudiyetinde etrinjit stabilitesinin araştırılması için incelenmiş bir çalışmada, hesaplarda sodyumun sülfat ile yapacağı NaSO₄⁻ kompleksi ihmal edilmiş olup,

$$C_{T, Na} = [Na^+]$$

kabulü yapılmıştır (Damidot ve Glasser, 1993). Tablo 2.8'da sistemin teorik çözümü ile elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Tablo 2.8 CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O sistemi çözelti bileşimi (Damidot ve Glasser, 1993)

Dengedeki Katılar	Ca ²⁺ mg/l	Al ³⁺ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	OH ⁻ mmol/l	PH	Na ⁺ mg/l
Ca ₃ .Al ₂ O ₆ .6H ₂ O-Al(OH) ₃ -Etrinjit	17.03	23.92	67.2	47.61	12.58	575
Ca ₃ .Al ₂ O ₆ .6H ₂ O-Al(OH) ₃ -Etrinjit	2.0	124.1	1190.4	215.75	13.56	2875

Ancak Collepardi ve diğ. (1976), Na₂SO₄'ün C₃A hidratasyonuna etkisini inceledikleri çalışmada, ortamda kalsiyum sülfat dihidrat yerine sodyum sülfat kullanılmasının etrinjit oluşumuna yol açmadığı sonucuna varmışlardır.

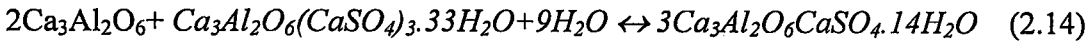
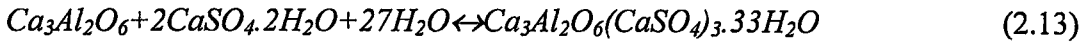
Sodyum iyonu varlığında etrinjit stabilite bölgesinin incelendiği bir başka çalışmada, etrinjit Carlson ve Bergman yöntemi kullanılarak NaOH ve Na₂SO₄ çözeltileri içinde 8 hafta bekletilerek çözelti bileşimi incelenmiştir. Tablo 2.9'de elde edilen değerler ve bu değerlerden hesaplanan çözünürlük çarpımları verilmektedir. Tablodan görüleceği üzere yüksek sodyum konsantrasyonlarında iyonik gücün etkisi ile olduğu tahmin edilen sapmaların haricinde, elde edilen çözünürlük çarpımı sabit sayılabilir (Damidot ve diğ., 1992).

Tablo 2.9 Etrinjitin NaOH ve Na₂SO₄ çözeltisindeki denge konsantrasyonları (Damidot ve diğ., 1992).

Deney	Çözelti	Ca ²⁺ mg/l	Al ³⁺ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	Na ₊ mg/l	K _{sp}
1	NaOH	14.06	26.45	392.06	22942.5	-43.80
2	NaOH	22.04	5.86	211.2	11587	-44.12
3	NaOH	21.73	4.81	107.90	5710.9	-44.62
4	NaOH	24.12	4.23	105.6	2200	44.30
5	NaOH	24.74	4.17	87.36	1230.04	-44.54
6	NaOH	20.64	5.75	114.81	639.86	-44.67
7	NaOH	32.36	4.19	77.37	379.96	-44.57
8	NaOH	37.47	4.46	64.89	224.94	-44.79
9	NaOH	47.09	5.94	78.62	129.95	-44.35
10	NaOH	55.91	5.60	69.88	69	-44.63
11	NaOH	67.33	6.66	77.76	43.01	-44.24
12	NaOH	66.13	8.43	84.86	28.98	-44.54
13	Na ₂ SO ₄	33.06	10.10	11760	5731.6	-44.60
14	Na ₂ SO ₄	46.09	8.17	4723.2	2283.9	-44.22
15	Na ₂ SO ₄	60.12	769	2496	1168.4	-44.48

Karbonat iyonu varlığında etrinjit oluşumu üzerinde bir olumsuz etki görülmesi beklenilmekle birlikte bazı veriler etrinjit oluşumu üzerinde karbonatın olumlu bir etkisi olduğunu belirtmektedir (Seligman, 1968).

Klasik teorinin aksine, X ışını ile yapılan incelemelerde ne monosülfata ne de hemisülfata rastlanılmış ve etrinjitin yıllarca betonda bozulmadan kaldığı vurgulanmıştır. Ortamda mevcut CO₂'nin etrinjit-monosülfat dönüşümünü azalttığı ve bunun yerine monokarbonat ve hemikarbonat oluşumuna yol açtığı sebep olarak gösterilmektedir (Kuzel, 1991 ve Kuzel, 1993). Aşağıdaki denklemler sistemde oluşan reaksiyonları tanımlamak üzere verilmektedir.



CO₂ oranı düşük olan çimentoyla gerçekleştirilen deneylerde, açık sisteme geçildiğinde, atmosferik CO₂'nin etkisiyle monosülfatın azaldığı ve 34 saat sonunda önemli miktarda etrinjitin oluştuğu gözlenmiştir. Zaman içinde monokarbonat oluşumu da görülmüştür (Klein ve Mehta, 1968).

Ortamda bulunabilecek klorürün etrinjit çözünürlüğünü etkilediği ve etrinjitin kristallenmesini engellediği belirlenmiştir (Biczok, 1990). Etrinit klorür ile yer değiştirme reaksiyonuna sokulmuş ancak monosülfat katı fazı elde edilmiştir.

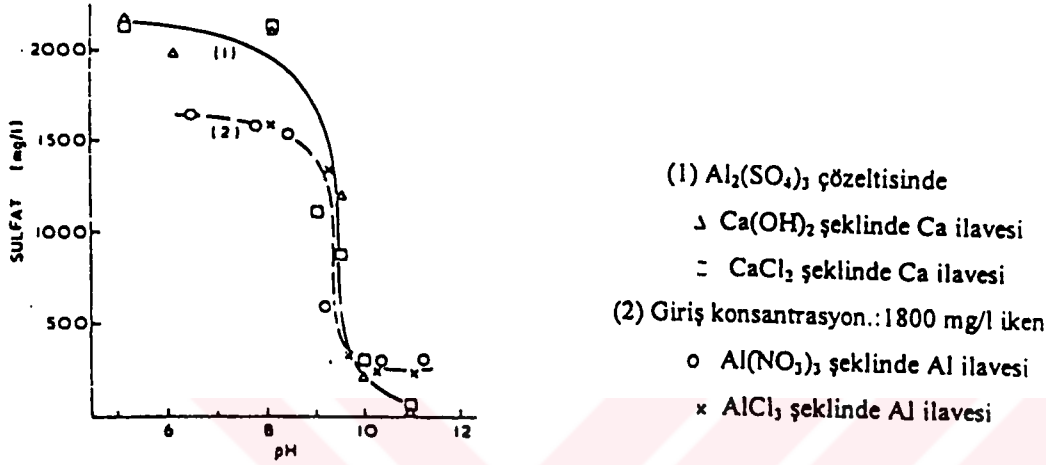
Tekstil endüstrisi atıksularında sülfat gideriminde etrinjit tuzunun kullanımıyla ilgili yapılan bir çalışmada çöktürme üzerinde sülfatın, alüminyum kaynağının ve pH'ın etkisi incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada sentetik numunelerde giriş sülfat konsantrasyonu 1800 mg/l olacak şekilde alüm ya da sülfürik asit ile ayarlanmış ve ortama kireç ilavesinde sadece alümlü sistemde sülfat giderimi gözlenmiştir. Sülfat analizi gravimetrik yöntem ile, alüminyum ve kalsiyum ise atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılmıştır (Christoe, 1976).

Aynı çalışmada, sisteme verilen alüminyumun, alüminyum klorür ya da alüminyum nitrattan sağlanması, sonucu etkilememektedir. Sisteme NaOH veya HCl ilavesi ile oluşan katı fazların pH ile değişimi gözlenmiştir. pH 9.5'un altında etrinjitin oluşmadığı ve sülfat giderimine rastlanmadığı belirlenmiştir (Christoe, 1976). Sentetik atıksu ve tekstil endüstrisi atıksularında yapılan deneysel çalışmalarda elde

edilen sonuçlar Tablo 2.10'da verilmiştir. Şekil 2.3'te ise pH-giderilemeyen sülfat ilişkisi görülmektedir.

Tablo 2.10 Sentetik numune ve tekstil endüstrisi atıksularında etrinjit çöktürmesi sonuçları (Christoe, 1976).

	Giriş SO_4^{2-} (mg/l)	Çıkış SO_4^{2-} (mg/l)
Sentetik Numune	1830	520
Atıksu	1820	350



Şekil 2.3 pH – giderilemeyen sülfat ilişkisi (Cristoe, 1976)

Pehlivanoglu (1997) tarafından yapılan çalışmada, etrinjitin çözeltilerde çözünme-çökelme davranışı incelenerek sülfat gideriminde uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, çözünürlüğün incelendiği sistem tanımları yapılmış ve tanımlanan sistemlerde etrinjite stokiyometrik ve stokiyometrik üstü madde ilaveleri ile çözümler yapılmıştır. Atıksular için temsil edici bir giriş sülfat değeri seçilerek, çıkış konsantrasyonları hesaplanmıştır. Etrinjit ile birlikte çökebilen monosülfat ve diğer katı fazların oluşumlarının incelenmediği sadece etrinjit katı fazının esas alındığı sistemlerde stokiyometrik oranlarla çalışıldığında hesap ile 76 $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$ değeri bulunurken, deney ile 37 mg/l sülfat konsantrasyonu elde edilmiştir.

Etrinjitin yanında $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{k})$ 'nın da çökmesi durumunun incelenmesi için iki katı fazın birlikte çökmeye başladığı pH değeri civarında yapılan bir deneyde teorik olarak ortaya konan sülfat konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. 24 gr Na^+/l gibi yüksek sodyum konsantrasyonu içeren sentetik numune ile yapılan bir deneyde ise sülfat konsantrasyonu 300 mg/l 'nin altına düşmektedir (Pehlivanoglu, 1997).

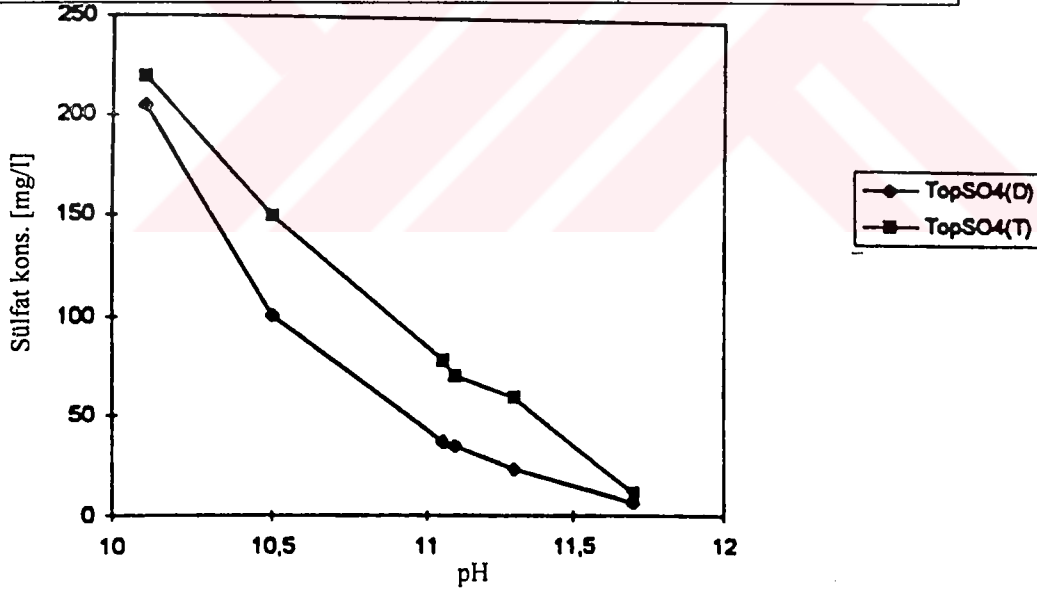
Yine Pehlivanoğlu (1997) tarafından, etrinjitin atıksulardaki davranışını incelemek üzere, pH ayarı, ortama ilave edilen kireç miktarı değiştirilerek hazırlanan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde stokiyometrik üstü ve altı kireç ilavesi ile çalışılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda etrinjitin ortamdaki tek katı faz olarak ancak pH 9.7-12.6 aralığında çöktüğü görülmüştür. pH 12.6'nın üzerinde etrinjit ile birlikte monosülfatında çökeceği, pH 9.7'nin altında ise etrinjitin yapısının kısmen bozularak $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e dönüşmekte olduğu ve çökeltme veriminin düştüğü gözlenmiştir. pH 9.3'ün altındaki değerlerde ise etrinjitin hiç oluşmadığı söylenebilmektedir.

Tablo 2.11'de Yapılan teorik hesapların ve elde edilen deney sonuçlarının karşılaştırılması, Şekil 2.4'te ise pH-giderilemeyen sülfat ilişkisi görülmektedir.

Tablo 2.11 Teorik hesap ve deney sonuçlarının karşılaştırılması (Pehlivanoğlu, 1997)

pH	T. SO_4^{2-} (deneysel) [mg/l]	T. SO_4^{2-} (teorik) [mg/l]
10.10	205	220
10.50	101	150
11.06	37	78
11.10	35	70
11.30	23	60
11.70	7	12



Şekil 2.4 Teorik hesaplama ve deneysel çalışma sonuçlarının karşılaştırılması

Yapılan literatür araştırması sonucunda, etrinjitin çözeltilerde yapılan çalışmalarının son derece sınırlı olup, genellikle betonda yarattığı problemler nedeni ile incelendiği görülmektedir. Dolayısıyla etrinjitin çözeltilerdeki davranışı ile ilgili elde edilen bilgiler son derece sınırlı kalmaktadır.

Etrinjitin çözünürlüğünün incelendiği çalışmalarda çözünürlük çarpımı için kullanılan denklem;

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^6 \cdot [Al^{3+}]^2 \cdot [SO_4^{2-}]^3 \cdot [OH^-]^{12} \quad (2.15)$$

şeklinde gösterilmektedir. Ayrıca etrinjit-monosülfat arasındaki faz transformasyonları önemle vurgulanmaktadır. Bununla birlikte, ortamda bulunabilecek yabancı iyonlardan betonda etrinjit oluşumu ve çözünürlüğü üzerinde en çok etkisi olanın sodyum iyonu olduğu görülmekte, klorür ve karbonat iyonlarının da etkisi incelenmektedir.

Atıksular ile yapılan çalışmalarda ise etrinjitin ortamdaki tek katı faz olarak bulunduğu pH aralığı belirlenmiş olup, bu aralığın alt ve üst değerleri aşıldığı zaman monosülfat ile etrinjitin veya $Al(OH)_3$ ile etrinjitin birlikte çökeldiği vurgulanmaktadır. Bununla birlikte, yapılan bu çalışmalarda herhangi bir kimyasal çöktürme işlemi gerçekleştirildiğinde sistem performansı üzerinde önemli etkisi olabilecek iyonik gücün etkisi incelenmemiştir. Ancak iyonik güçte artışa neden olabilecek türlerin belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu türler suyun veya atıksuyun kendi bünyesinde bulunabileceği gibi, aynı zamanda kullanılan çöktürme vasıtası ile birlikte de ortama girebilmektedir.

Bunun yanısıra, çeşitli endüstrilerin atıksularının bünyesinde yer alması dolayısıyla büyük önem taşıyan alkalinitenin etkisi ile ilgili herhangi bir çalışma mevcut değildir. Suda bulunan karbonatın, suya çöktürme vasıtası olarak etrinjit stokiometrisinde ilave edilen kalsiyumun bir miktarını kullanarak kalsiyum karbonat olarak çökmesi dolayısıyla etrinjit çöktürmesi için gerekli kalsiyum miktarını azaltması, sistem verimi üzerinde olumsuz bir etki yaratması söz konusudur. Bu sebeple etrinjit ile sülfat çöktürmesinin uygulama esasları araştırılırken alkalinitenin sistem performansı üzerindeki etkisinin incelenmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

Çözünme-çökelme sistemlerinin en önemli değişkenlerinden bir tanesi de kompleks oluşumdur. Yine literatüre bakıldığında etrinjitin çözeltilerdeki davranışının incelendiği sistemlerde kompleks oluşumlarının ayrıntılı bir şekilde ele alınmadığını

görülebilmektedir. Ancak gerek sistem bileşenleri gerek ilave edilen çöktürme vasıtaları dolayısıyla oluşabilecek kompleks türlerin sistem performansı üzerinde meydana getireceği etkinin hangi düzeyde olduğu da önem arz eden bir başka noktadır. Dolayısıyla kompleks türlerin sistem performansı üzerindeki etkileri de incelenmesi gereken bir diğer faktör olarak ortaya çıkmaktadır.

Yapılan bu çalışma da ise sülfat içeren atıksuların kimyasal çöktürme ile arıtımında kalsiyum-alüminyum-sülfat çift tuzu olan etrinjitin kullanılması durumunda çöktürmeye etki edebilecek faktörlerin belirlenmesi, bu faktörler dikkate alınarak ilgili sistem tanımlarının yapılması, sistemlerin çeşitli sülfat konsantrasyonlarında teorik irdelemelerinin yapılması ve elde edilen sonuçlarda önemli görülen noktaların deneysel olarak tahkik edilmesidir.

Etrinjit çöktürmesi ile sülfat arıtımına etki eden faktörler; iyonik güç, alkalinite, kompleks türlerin oluşumu, sıcaklık olarak sıralanabilmektedir. Sıcaklık çöktürme verimi üzerinde, katı fazın çözünürlüğünde değişime neden olması açısından bazı durumlarda önem taşıyabilmektedir. Bununla birlikte, uygulamada çöktürme işleminin belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilmesi nedeniyle bu çalışmada sıcaklık verime etki eden bir faktör olarak incelenmemiştir. Dolayısıyla, bu çalışma kapsamında etrinjit ile sülfat çöktürmesine etki eden faktörler; iyonik güç, alkalinite ve kompleks türlerin oluşumu olarak ele alınmış ve her bir faktör ile ilgili teorik inceleme ve deneysel çalışma yapılmıştır. Böylece bu faktörlerin sistem performansı üzerindeki etkileride ortaya konmuş olacaktır.

BÖLÜM 3

TEORİK İNCELEME

3.1 YAKLAŞIMLAR

Literatürde etrinjit ile ilgili çalışmaların çoğu betonda karşılaşılan sülfat problemi için yapılmış ve etrinjit oluşumu genellikle su/katı oranı düşük olduğu durumlar için incelenmiştir. Ancak Bölüm 2’de de belirtildiği gibi yapılan bir çalışmada etrinjitin çözünürlüğünün, etrinjiti oluşturan bileşenlere bağlı olarak değişimi incelenmiş ve etrinjitin oluşum aralığı, pH’a ve ilave edilen çöktürme vasıtalarının dozuna bağlı olarak belirlenmiştir (Pehlivanoglu, 1997).

Etrinit çöktürmesi ile sülfat arıtımına etki eden faktörler; iyonik güç, alkalinite, kompleks türlerin oluşumu, sıcaklık olarak sıralanabilmektedir. Sıcaklık çöktürme verimi üzerinde, katı fazın çözünürlüğünde değişime neden olması açısından bazı durumlarda önem taşıyabilmektedir. Bununla birlikte, uygulamada çöktürme işleminin belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilmesi nedeniyle bu çalışmada sıcaklık verime etki eden bir faktör olarak incelenmemiştir. Dolayısıyla, bu çalışma kapsamında etrinjit ile sülfat çöktürmesine etki eden faktörler; iyonik güç, alkalinite ve kompleks türlerin oluşumu olarak ele alınmış ve her bir faktör ile ilgili teorik inceleme aşağıda yapılmıştır.

3.1.1 İyonik Güç

Çözünen maddelerin konsantrasyonlarının düşük olduğu ideal çözeltilerde, diğer bir ifadeyle sonsuz seyreltik çözeltilerde bileşenlerin aktivitelerinin pratik olarak molar konsantrasyonlarına eşit olduğu kabul edilmektedir. Ancak bileşenler arasındaki etkileşimin arttığı konsantre çözeltilerde ölçülen ve analitik konsantrasyonlardan daha küçük aktivite değerleri elde edilmektedir. Dolayısıyla, bu tip çözeltilerde bileşenlerinin

belirlenmesinde denge denklemlerinde molar konsantrasyonlar yerine aktivitelerin kullanılması gerekmektedir. Ölçülen molar konsantrasyonları aktivitelere çevirmek için ise bir iyonik güç düzeltmesi gerekmektedir. Bu noktadan hareketle, konsantre çözeltilerle çalışıldığında, sistem bileşenleri için aktivite katsayılarının belirlenmesi için çeşitli ampirik ifadeler kullanılmaktadır. Çözeltideki elektrik alanının yoğunluğu iyonik güce göre aktivite katsayıları için tanımlanmış ampirik bağıntılar ile ifade edilmektedir. Bu nedenle, herhangi bir kimyasal çöktürme işlemi gerçekleştirildiğinde ortamın iyonik gücü sistem performansı üzerinde etkili olabilmektedir. Dolayısıyla, herhangi bir kimyasal çöktürme işlemi gerçekleştirildiğinde, iyonik güçte artışa neden olabilecek türlerin belirlenmesi önem taşımaktadır. Suyun veya atıksuyun kendi bünyesinde bulunabilecek olan bu türler, aynı zamanda kullanılan çöktürme vasıtası ile birlikte de ortama girebilmektedir. Yapılan bu çalışma çerçevesinde, sülfatın etrinjit üçlü tuzunun oluşturulması ile arıtımı hedeflendiğinden, esas itibariyle sülfat içeren atıksu kaynakları olarak tekstil ve metal son işlemleri atıksuları ele alınmıştır. Bu endüstrilerden gelen atıksular yapı itibariyle incelendiğinde tekstil atıksularında sülfat kaynağının boya banyoları olduğu ve bu banyoların yüksek konsantrasyonlarda sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) içerdiği görülmektedir. Bu noktadan hareketle, tekstil atıksularında gerek kaynak bazında gerekse birleşik atıksularda etrinjit tuzlarıyla sülfat arıtımı gerçekleştirildiğinde çöktürme sonrası iyonik güçte bir artışın meydana gelebileceği söylenebilmektedir. Ayrıca etrinjit tuzunun oluşturulması amacıyla alüminyum tuzlarından alüminyum klorürün kullanılması durumunda klorür de stokiyometri gereğince yüksek değerler alabilecek ve iyonik güçte artışa neden olabilecektir. Metal son işlemleri endüstrisinde ise, metal kaplama banyoları esas itibariyle sülfat kaynağı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu banyolar, yüksek konsantrasyonlarda sülfürik asit ve metal sülfatları içermektedir. Yapı itibarı ile asidik karakterde olan bu banyolarda etrinjit çöktürmesi ile sülfat arıtımı gerçekleştirildiğinde çöktürme sonrası sülfat arıtımı ile birlikte aynı zamanda metal giderimi de gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, söz konusu banyolarda kaynak bazında arıtma yapıldığında çöktürme sonucunda ortamdaki anyon ve katyonların tamamına yakını giderildiğinden, iyonik güç düzeltme ihtiyacı gerektirmeyecek seviyelerde kalmaktadır.

Yukarıdaki bilgiler doğrultusunda etrinjit ile sülfat çöktürmesine baz teşkil edecek sistem ile ilgili iyonik güç düzeltmesinin yapılması ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla iyonik güç ile ilgili teorik inceleme tekstil boya banyoları karakteri dikkate alınarak ve pH ayarlamasında sodyum hidroksit ve kalsiyum hidroksitin kullanılması halleri için ayrı ayrı ele alınmıştır.

3.1.2 Alkalinitenin Etkisi

Bölüm 3.1.1’de belirtildiği üzere tekstil boya banyoları yüksek konsantrasyonlarda Na_2SO_4 ve Na_2CO_3 içermektedir. Dolayısıyla bu banyolar yüksek konsantrasyonlarda alkalinite içeren atıksular olarak ele alınabilmektedir. Bu banyoların bünyesinde yüksek konsantrasyonda alkalinitenin bulunması suya çöktürme vasıtası olarak etrinjit stokiyometrisinde ilave edilen kalsiyumun bir miktarını kullanarak kalsiyum karbonat olarak çökmesi dolayısıyla etrinjit çöktürmesi için gerekli kalsiyum miktarını azaltması, sistem verimi üzerinde olumsuz bir etki yaratması söz konusudur. Benzer durum bu endüstrinin toplam atıksuları için de söz konusudur. Dolayısıyla etrinjit ile sülfat çöktürmesi sistem tanımının alkalinite içeren sular için ayrıca yapılma ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Bu tip atıksularda etrinjit ile sülfat çöktürmesine baz teşkil etmek üzere kurulan teorik model Bölüm 3.2.3’de verilmiştir.

3.1.3 Kompleks Türlerin Etkisi

Çözünme-çökme sisteminde en önemli değişkenlerden biri kompleks oluşumudur. Bu çalışma kapsamında sadece inorganik kompleks türler esas alınmıştır. İnorganik kompleksler arasında alkalinite dışında uygulamanın ağırlık kazandığı tekstil ve metal atıksularında oluşabilecek en önemli kompleks türler NaSO_4^- ve CaSO_4^0 ’tır. Bu kompleks türler atıksularda bulunan veya çöktürme için ilave edilen kalsiyum hidroksit ve sodyum hidroksit çerçevesinde yüksek konsantrasyonlarda ortaya çıkabilmektedir. Dolayısıyla bu komplekslerin konsantrasyonlarının fazla ve az olduğu durumları karşılaştırabilmek açısından ortamda sodyumun etkisinin az olduğu ve NaOH ’ın sadece pH ayarlaması için kullanıldığı $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ sistemi ele alınmıştır. Bu

sistemin teorik çözümünden elde edilen sonuçlar irdelenerek NaSO_4^- ve CaSO_4^0 komplekslerinin varlığının sistem verimi üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

3.2 SİSTEM TANIMLARI

3.2.1. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ Sistemi

Bölüm 2.1.1'de sözü edildiği gibi etrinjit çöktürmesi ile sülfat arıtımında iyonik gücün sistem verimi üzerine etkisini belirlemek için $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ sistemi seçilmiştir. Bu sistemin tanımlanmasının amacı, sodyum ve klorür gibi sistemde bulunacak iyonların iyonik güçteki artış dolayısıyla çöktürme verimi üzerine etkisinin incelenmesidir. Etrinjit çöktürmesi işleminde yüksek pH ihtiyacı söz konusu olduğundan pH ayarı NaOH ile yapılmıştır. Bu durumda hem pH ayarı için NaOH kullanılması hem de atıksuyun kendi bünyesinde sodyum iyonunu bulundurması nedeniyle ortamdaki sodyum konsantrasyonu yüksek değerlere ulaşacaktır. Sodyumun yüksek değerlere ulaşması ise hem iyonik güçte artışa neden olacak hem de kendisi sülfat ile sodyum sülfat kompleksini oluşturduğundan etrinjit çözünürlüğü üzerinde önemli rol oynayacaktır.

Bu çerçevede, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ sisteminde mevcut olacak türler; Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , H^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , CaSO_4^0 , NaSO_4^- , Al(OH)_4^- , CaOH^+ , AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_3^0 , AlSO_4^+ , $\text{Al(SO}_4)_2^-$, P_1 (etirinjit katı fazı)'dır. Sistemde 17 tür mevcut olduğu için teorik çözümün yapılabilmesi için 17 adet denklemin yazılması gerekmektedir. Bu sistemin çözümünde kullanılan denklem takımı aşağıda verilmiştir. İyonik güç düzeltilmesi yapılmadan çözülen sistemlerde iyonların aktivitelerinin, molar konsantrasyonlarına eşit olduğu kabul edilmiştir.

- Etrinjitin çözünürlük çarpımı;

$$K_{sp} = \gamma_{Ca}^6 \gamma_{SO_4}^3 \gamma_{Al}^2 \gamma_{OH}^{12} [Ca^{2+}]^6 [SO_4^{2-}]^3 [Al^{3+}]^2 [OH^-]^{12} \quad (3.1)$$

- $CaOH^+$ 'in kompleks oluşum reaksiyonu ve stabilite denklemi;

$$Ca^{2+} + OH^- \leftrightarrow CaOH^+ ; K_1 ; \quad K_1 = \frac{\gamma_{CaOH^+} [CaOH^+]}{\gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{OH^-} [Ca^{2+}] [OH^-]} \quad (3.2)$$

- $CaSO_4^0$ 'in kompleks oluşum reaksiyonu ve stabilite denklemi;

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow CaSO_4^0 ; K_1 ; \quad K_1 = \frac{\gamma_{CaSO_4^0} [CaSO_4^0]}{\gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}]} \quad (3.3)$$

- $Al(OH)_4^-$ 'in kompleks oluşum reaksiyonu ve stabilite denklemi;

$$Al^{3+} + 4OH^- \leftrightarrow Al(OH)_4^- ; K_4 ; \quad K_4 = \frac{\gamma_{Al(OH)_4^-} [Al(OH)_4^-]}{\gamma_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{OH^-}^4 [Al^{3+}] [OH^-]^4} \quad (3.4)$$

- $AlOH^{2+}$ 'in kompleks oluşum reaksiyonu ve stabilite denklemi;

$$Al^{3+} + OH^- \leftrightarrow AlOH^{2+} ; K_1 ; \quad K_1 = \frac{\gamma_{AlOH^{2+}} [AlOH^{2+}]}{\gamma_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{OH^-} [Al^{3+}] [OH^-]} \quad (3.5)$$

- $Al(OH)_2^+$ 'nin kompleks oluşum reaksiyonu ve stabilite denklemi;

$$Al^{3+} + 2OH^- \leftrightarrow Al(OH)_2^+ ; K_2 ; \quad K_2 = \frac{\gamma_{Al(OH)_2^+} [Al(OH)_2^+]}{\gamma_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{OH^-}^2 [Al^{3+}] [OH^-]^2} \quad (3.6)$$

- $Al(OH)_3^0$ 'nın kompleks oluşum reaksiyonu ve stabilite denklemi;

$$Al^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Al(OH)_3^0 ; K_3 ; \quad K_3 = \frac{\gamma_{Al(OH)_3^0} [Al(OH)_3^0]}{\gamma_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{OH^-}^3 [Al^{3+}] [OH^-]^3} \quad (3.7)$$

- $AlSO_4^+$ 'nin kompleks oluşum reaksiyonu ve stabilite denklemi;

$$Al^{3+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow AlSO_4^+ ; K_1 ; \quad K_1 = \frac{\gamma_{AlSO_4^+} [AlSO_4^+]}{\gamma_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} [Al^{3+}] [SO_4^{2-}]} \quad (3.8)$$

- $Al(SO_4)_2^-$ 'nin kompleks oluşum reaksiyonu ve stabilite denklemi;

$$Al^{3+} + 2SO_4^{2-} \leftrightarrow Al(SO_4)_2^- ; K_2 ; \quad K_2 = \frac{\gamma_{Al(SO_4)_2^-} [Al(SO_4)_2^-]}{\gamma_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}^2 [Al^{3+}] [SO_4^{2-}]^2} \quad (3.9)$$

- $NaSO_4^-$ 'in kompleks oluşum reaksiyonu ve stabilite denklemi;

$$Na^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow NaSO_4^- ; K_1 ; \quad K_1 = \frac{\gamma_{NaSO_4^-} [NaSO_4^-]}{\gamma_{Na^+} \gamma_{SO_4^{2-}} [Na^+] [SO_4^{2-}]} \quad (3.10)$$

- Suyun iyon çarpımı;

$$K_{su} = [H^+] [OH^-] \quad (3.11)$$

- Sülfatın kütle dengesi;

$$C_{T,SO_4} = [SO_4^{2-}] + [CaSO_4^0] + [Al(SO_4)_2^-] + [AlSO_4^+] + 3P_1 \quad (3.12)$$

- Alüminyumun kütle dengesi;

$$C_{T,Al}=[Al^{3+}]+[Al(OH)_4^-]+[AlOH^{2+}]+[Al(OH)_2^+]+[Al(OH)_3^0]+[AlSO_4^+]+[Al(SO_4)_2^-]+2P_I \quad (3.13)$$

- Kalsiyumun kütle dengesi;

$$C_{T,Ca}=[Ca^{2+}]+[CaSO_4^0]+[CaOH^+]+6P_I \quad (3.14)$$

- Klorürün kütle dengesi;

$$C_{T,Cl}=[Cl^-] \quad (3.15)$$

- Sodyumun kütle dengesi;

$$C_{T,Na}=[Na^+]+[NaSO_4^-] \quad (3.16)$$

- Elektronötrallite koşulu;

$$2[Ca^{2+}]+3[Al^{3+}]+[Na^+]+[CaOH^+]+[H^+]+2[AlOH^{2+}]+[Al(OH)_2^+]+[AlSO_4^+]= \\ [Cl^-]+2[SO_4^{2-}]+[OH^-]+[Al(OH)_4^-]+[Al(SO_4)_2^-]+[NaSO_4^-] \quad (3.17)$$

Oluşturulan denklem takımları yardımıyla bilinmeyen türler Microsoft Excel version 7.0 programına uyarlanmış ve iterasyon yöntemi ile çözülmüştür.

3.2.2 Na₂SO₄-AlCl₃-Ca(OH)₂-Stokiyometrik Üstü Kalsiyum İlaveli Sistem

Bu sistemin, iyonik gücün etrinjit çöktürmesi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için yukarıda tanımlanan sistemden farkı pH ayarı için NaOH yerine Ca(OH)₂ kullanılmasıdır. Bu durumda sisteme etrinjit stokiyometrisi için gerekli olan kalsiyum dozunun üzerinde kalsiyum ilavesi söz konusu olmaktadır. Böyle bir sistem seçilmesinin sebebi ise ortak iyon etkisi ile etrinjit çözünürlüğünde meydana gelebilecek azalmayı aynı zamanda kalsiyumun CaSO₄⁰ kompleksini oluşturması nedeniyle etrinjit çözünürlüğünde meydana gelebilecek artışın etkisini ortaya koyabilmektedir.

Bu çerçevede, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ -stokiyometrik üstü kalsiyum sisteminde mevcut olacak türler; Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , H^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , CaSO_4^0 , NaSO_4^- , Al(OH)_4^- , CaOH^+ , AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_3^0 , AlSO_4^+ , $\text{Al(SO}_4)_2^-$, P_1 (etrinjit katı fazı)'dır. Sistemde 17 tür mevcut olduğu için teorik çözümün yapılabilmesi için 17 adet denklemin yazılması gerekmektedir. Bu sistemin çözümünde kullanılan denklem takımı Bölüm 3.2.1.'deki denklemlerin aynısı olup; teorik çözümlerde bu sisteme benzer şekilde yapılmıştır.

3.2.3. $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ Sistemi

Alkalinitenin sistem performansı üzerindeki etkisinin incelendiği $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sisteminde mevcut olacak türler; Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , H^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , CaSO_4^0 , NaSO_4^- , Al(OH)_4^- , CaOH^+ , AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_3^0 , AlSO_4^+ , $\text{Al(SO}_4)_2^-$, CaCO_3^0 , CaHCO_3^+ , H_2CO_3^* , HCO_3^- , P_1 (etrinjit katı fazı), P_2 (kalsiyumkarbonat katı fazı)'dır. Sistemde 22 tür mevcut olduğundan teorik çözümün yapılabilmesi için 22 adet denklemin yazılması gerekmektedir. Bu kapsamda $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sistemi için önerilen teorik modelde kullanılan denklem takımının Bölüm 3.2.1.'deki denklemlerden 3.14 ve 3.17'nin çıkarılması yerine aşağıdaki denklemlerin yazılması şeklinde oluşturulmuştur.

- Kalsiyum karbonatın çözünürlük çarpımı;

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3] \gamma_{\text{Ca}^{2+}}^2 \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^2 \quad (3.18)$$

- Karbonik asidin iyonizasyon reaksiyonu ve denge denklemi;

$$\text{H}_2\text{CO}_3^* \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \quad ; \quad K_{a,1} \quad ; \quad K_{a,1} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-]}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad (3.19)$$

- Bikarbonatın iyonizasyon reaksiyonu ve denge denklemi;

$$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \quad ; \quad K_{a,2} \quad ; \quad K_{a,2} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]}{\gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]} \quad (3.20)$$

- CaCO_3^0 'ın kompleks oluşum reaksiyonu ve stabilite denklemi;

$$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaCO}_3^0 \quad ; K_1 \quad ; \quad K_1 = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}{\gamma_{\text{CaCO}_3^0} [\text{CaCO}_3^0]} \quad (3.21)$$

- CaHCO_3^+ 'ın kompleks oluşum reaksiyonu ve stabilite denklemi;

$$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CaHCO}_3^+ \quad ; K_1 \quad ; \quad K_1 = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^+} [\text{CaHCO}_3^+]} \quad (3.22)$$

- Kalsiyum için kütle dengesi;

$$C_{T,\text{Ca}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaSO}_4^0] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{CaCO}_3^0] + 6P_1 + P_2 \quad (3.23)$$

- Karbonat için kütle dengesi;

$$C_{T,\text{CO}_3} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{CaCO}_3^0] + [\text{CaHCO}_3^+] + P_2 \quad (3.24)$$

- Elektronötrallite koşulu;

$$\begin{aligned} & 2[\text{Ca}^{2+}] + 3[\text{Al}^{3+}] + [\text{Na}^+] + [\text{CaOH}^+] + [\text{H}^+] + 2[\text{AlOH}^{2+}] + [\text{Al(OH)}_2^+] + [\text{AlSO}_4^+] + \\ & [\text{CaHCO}_3^+] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{Al(OH)}_4^-] + \\ & [\text{Al(SO}_4)_2^-] + [\text{NaSO}_4^-] \end{aligned} \quad (3.25)$$

3.2.4. $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ Sistemi

İnorganik kompleksler arasında alkalinitenin haricinde uygulamanın ağırlık kazandığı tekstil ve metal endüstrileri atıksularında oluşabilecek en önemli kompleks türler NaSO_4^- ve CaSO_4^0 'tır. Bu kompleks türler atıksularda bulunan veya çöktürme için ilave edilen kalsiyum hidroksit ve sodyum hidroksit çerçevesinde yüksek konsantrasyonlarda ortaya çıkmaktadır. Sodyum sülfat ve kalsiyum sülfat varlığında tekstil endüstrisi atıksularında

artışın meydana gelebileceği hem de sodyumun sülfat ile NaSO_4^- kompleksini oluşturduğundan etrinjit çözünürlüğü üzerinde önemli rol oynayacağı söylenebilmektedir. pH ayarının kalsiyum ile yapılması halinde ise kompleks etkisi bu düzeyde gerçekleşmemektedir. Hatta pH ayarının sodyum ile yapıldığı sistemlerin tam tersine stokiyometrik üstü kalsiyum dozlamaları nedeniyle çözünürlükte avantaj sağlanabilmekte veya kompleks etkisi dengelenebilmektedir.

Bu doğrultuda, kompleks türlerin etrinjit çöktürmesi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla en az etkilerinin bulunduğu hal olan $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ sistemi kurulmuştur. Bu sistemde pH ayarlamaları için NaOH kullanılmıştır. Ortamda mevcut olacak türler; Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , H^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , CaSO_4^0 , NaSO_4^- , Al(OH)_4^- , AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_3^0 , AlSO_4^+ , $\text{Al(SO}_4)_2^-$, P_1 (etrijit katı fazı)'dır. Sistemde 16 tür mevcut olduğu için teorik çözümün yapılabilmesi için 16 adet denklemin yazılması gerekmektedir. Bu kapsamda $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ sistemi için önerilen teorik modelde kullanılan denklem takımının Bölüm 3.2.1.'deki denklemlerden tek farkı bu sistemin çözümünde Denklem 3.2'e yer verilmemiştir. Böylece bu sistemin çözümü için gerekli olan denklem takımı teşkil edilmiştir.

3.2.5. $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ -Stokiyometrik Üstü Ca(OH)_2 Sistemi

Bu sistemde, pH ayarlaması için etrinjit stokiyometrisinin üstünde Ca(OH)_2 kullanılmıştır. Bu sistemde mevcut olacak türler; Ca^{2+} , Al^{3+} , H^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , CaSO_4^0 , CaOH^+ , Al(OH)_4^- , AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_3^0 , AlSO_4^+ , $\text{Al(SO}_4)_2^-$, P_1 (etrijit katı fazı)'dır. Sistemde 15 tür mevcut olduğu için teorik çözümün yapılabilmesi için 15 adet denklemin yazılması gerekmektedir. Bu sistemin çözümünde kullanılan denklem takımında Bölüm 3.2.2.'deki denklemlerden farklı olarak; 3.10 ve 3.16 denklemlerine yer verilmemiştir. Diğer tüm denklemler tamamen aynı şekilde kullanılmıştır.

3.2.6 Kullanılan Denge ve Stabilité Sabitleri

Teorik çözümlerde kullanılan denge ve stabilité sabitleri 25°C sıcaklık ve iyonik gücün sıfır olması hali için seçilmiş olup, bu değerler Tablo 3.1'de verilmiştir (Sillen ve Martel, 1964; Sillen ve Martel, 1971; Jenkins ve Snoeyink, 1981; Atkins ve diğ., 1991).

Tablo 3.1’de verilen AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_3^0 , AlSO_4^+ , $\text{Al(SO}_4)_2^-$ kompleks türlerin yapılan teorik inceleme çerçevesinde ihmal edilebilecek düzeylerde olduğu belirlenmiş ve bu türler teorik çözümlerde yer verilmemiştir.

Tablo 3.1. Sistemlerin Çözümünde Kullanılan Denge, Stabilité ve İyonizasyon Sabitleri (I=0 ve 25°C)

Tür	Denge Denklemi	log K
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\cdot \text{H}_2\text{O}_{(k)}, \text{P}_1$	$K_{sp}=[\text{Ca}^{2+}]^6\cdot [\text{SO}_4^{2-}]^3\cdot [\text{Al}^{3+}]^2\cdot [\text{OH}^-]^{12}$	-111.3
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot \text{CaSO}_4\cdot 18\cdot \text{H}_2\text{O}_{(k)}, \text{P}_0$	$K_{sp}=[\text{Ca}^{2+}]^4\cdot [\text{SO}_4^{2-}]\cdot [\text{Al(OH)}_4^-]^2\cdot [\text{OH}^-]^4$	-29.43
$\text{CaCO}_3(k), \text{P}_2$	$K_{sp}=[\text{Ca}^{2+}]\cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	-8.35
$\text{Al(OH)}_3(k), \text{P}_3$	$K_{sp}=[\text{Al}^{3+}]\cdot [\text{OH}^-]^3$	-33.5
H_2CO_3^*	$K_{a,1}=[\text{H}_2\text{CO}_3^*]/[\text{H}^+]\cdot [\text{HCO}_3^-]$	6.42
HCO_3^-	$K_{a,2}=[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+]\cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	10.31
CaOH^+	$K_1=[\text{CaOH}^+]/[\text{Ca}^{2+}]\cdot [\text{OH}^-]$	1.305
CaSO_4^0	$K_1=[\text{CaSO}_4^0]/[\text{Ca}^{2+}]\cdot [\text{SO}_4^{2-}]$	2.31
AlOH^{2+}	$K_1=[\text{AlOH}^{2+}]/[\text{Al}^{3+}]\cdot [\text{OH}^-]$	9
Al(OH)_2^+	$K_2=[\text{Al(OH)}_2^+]/[\text{Al}^{3+}]\cdot [\text{OH}^-]^2$	18.7
Al(OH)_3^0	$K_3=[\text{Al(OH)}_3^0]/[\text{Al}^{3+}]\cdot [\text{OH}^-]^3$	27
Al(OH)_4^-	$K_4=[\text{Al(OH)}_4^-]/[\text{Al}^{3+}]\cdot [\text{OH}^-]^4$	33
$\text{Al(SO}_4)_2^-$	$K_2=[\text{Al(SO}_4)_2^-]/[\text{Al}^{3+}]\cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2$	3.2
$\text{Al(SO}_4)^+$	$K_1=[\text{Al(SO}_4)^+]/[\text{Al}^{3+}]\cdot [\text{SO}_4^{2-}]$	1.9
NaSO_4^-	$K_1=[\text{NaSO}_4^-]/[\text{Na}^+]\cdot [\text{SO}_4^{2-}]$	0.72
CaCO_3^0	$K_{a,1}=[\text{CaCO}_3^0]/[\text{Ca}^{2+}]\cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	3.2
CaHCO_3^+	$K_{a,2}=[\text{CaHCO}_3^+]/[\text{Ca}^{2+}]\cdot [\text{HCO}_3^-]$	1.26

3.3 TEORİK ÇÖZÜMLER

Teorik çözümlerin yapılmasında en önemli parametre giriş sülfat konsantrasyonudur. Bu konsantrasyonun seçimi, çeşitli faktörlere bağlı olarak yapılabilir. Burada dikkate alınması gereken başlıca faktörler yukarıda belirtilen tekstil ve metal son işlemleri atıksularında rastlanan sülfat konsantrasyonları ve bu atıksuların bileşimleridir.

Diğer taraftan çok yüksek konsantrasyondaki sülfat kaynaklarından etrinjit çöktürmesinin doğrudan doğruya veya bir ön arıtımı takiben uygulanması söz konusudur. Burada ön arıtım ise, etrinjite göre daha pratik ve ekonomik olan kalsiyum

sülfat çöktürmesidir. Bu itibarla, dikkate alınan yüksek sülfat içeren tekstil endüstrisi atıksularında kalsiyum sülfat çöktürmesi ile elde edilen su bileşiminin de ayrıca ele alınmasında yarar görülmüştür. Bu çerçevede, sülfat konsantrasyonları, iyonik güç etkileri ve karbonat girişimi gibi tüm faktörleri değerlendirmek üzere çözümlere esas alınan sistemler ve bunların temsil ettiği atıksu tanımları aşağıda yapılmıştır.

Tekstil boya banyolarında rastlanan genelde 20000 mg/l sülfat ve 3000 mg/l karbonat içeren atıksulara kalsiyum sülfat çöktürmesi uygulaması sonunda elde edilen sonuç sülfat konsantrasyonu 5760 mg/l (6×10^{-2} M) civarındadır (Kabdaşlı, 1995). Bu değer kalsiyum sülfat çöktürmesi uygulaması sonunda ulaşılan bileşimi karakterize etmektedir. Bu çalışma kapsamında yapılan teorik çözümlerde molar baz dikkate alındığından 6×10^{-2} M konsantrasyonu aynen kullanılmıştır. Bu sistemde, giriş atıksuyunun yüksek çözünmüş madde muhtevası nedeniyle iyonik güç düzeltilmesi yapılması zorunluluğu ortaya çıktığından, oluşturulan sistemler hem iyonik güç düzeltilmesi yapılmadan hem de bu düzeltme yapılarak çözülmüştür. Böylece bir mukayese yapma imkanı sağlanmıştır. İyonik güç düzeltilmesi ortalama tuz yöntemi kullanılarak yapılmıştır (Millero ve Schreiber, 1982).

Yüksek konsantrasyonlarda sülfat içeren atıksulara etrinjit çöktürmesinin uygulanmasını temsil etmek amacıyla seçilen 21400 mg/l sülfat konsantrasyonu, aynı zamanda bu çalışmada kullanılan, tekstil boya banyosundan kaynak bazında alınan numunede ölçülen sülfat konsantrasyonuna karşı gelmektedir. Dolayısıyla teorik çözümler hem buna karşı gelen sentetik numuneler hem de kaynak bazında alınan boya banyosu numunesinde bulunan sülfat konsantrasyonu için yapılmıştır. Çözümler yapılırken alkalinitenin etkisini incelemek üzere karbonat konsantrasyonu da dikkate alınmıştır.

2450 mg/l sülfat konsantrasyonu, tekstil genel atıksularında rastlanan tipik bir konsantrasyon olup, aynı zamanda bu çalışmada kullanılan numunede bulunan sülfat konsantrasyonunu yansıtmaktadır.

$\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ sisteminin teorik çözümünde kullanılan 2450 mg/l sülfat konsantrasyonu metal son işlemleri endüstrisinin genel atıksularında karşılaşılabilen sülfat konsantrasyonlarına karşı gelmektedir. Dolayısıyla atıksuyun yapısında kalsiyum

sülfat ve sodyum sülfat gibi komplekslerin bulunmadığı sodyum ve kalsiyumun ortama sadece pH ayarı için verildiği durumlarda etrinjit çöktürmesinin incelenmesi amacıyla seçilmiş bir değerdir. Bu sistem aynı zamanda bu tip atıksulara örnek teşkil etmektedir.

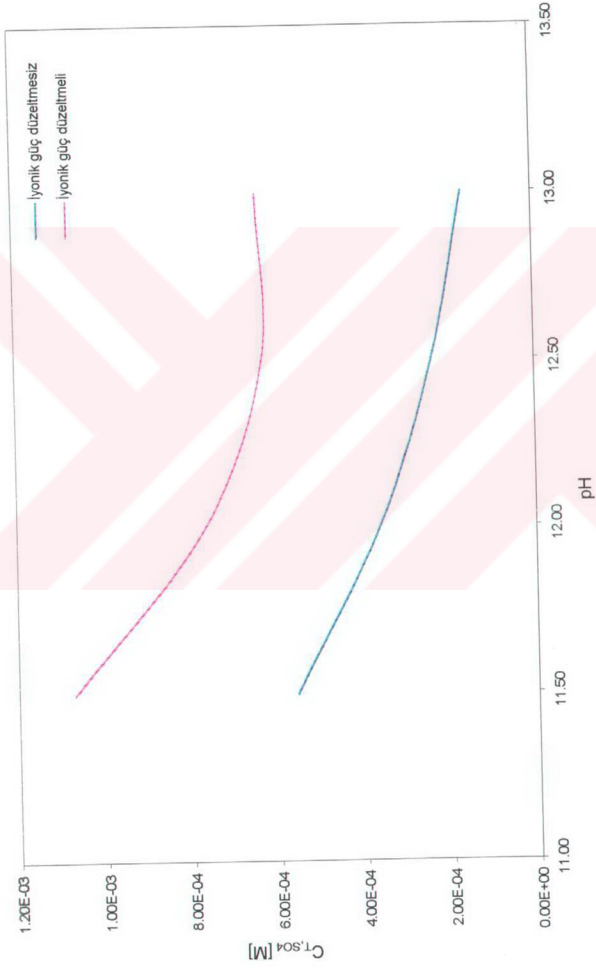
Bu çerçevede, yapılan teorik çözümler aşağıda verilmiştir.

3.3.1 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ Sistemi

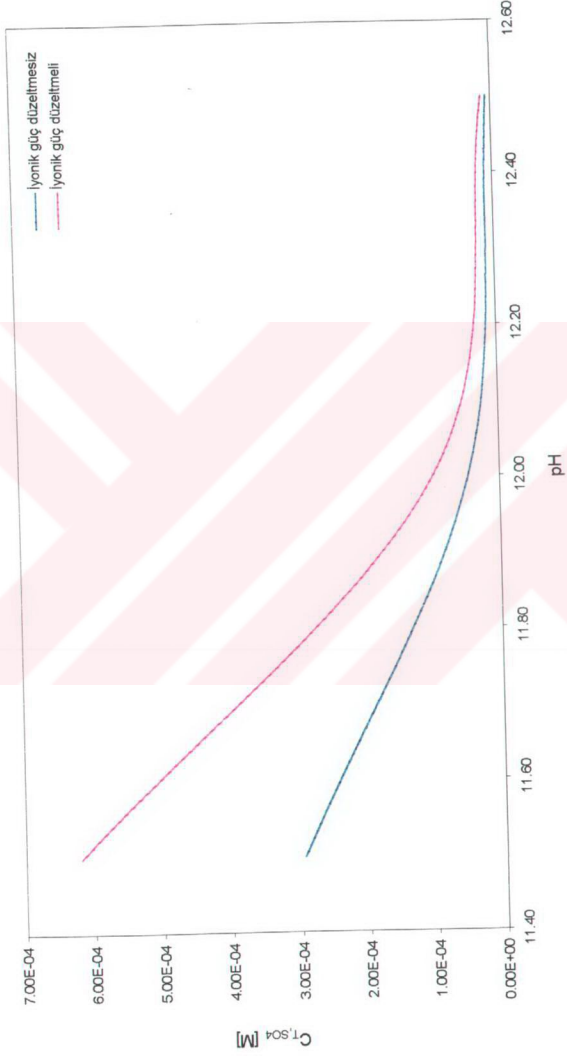
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ sisteminin iyonik güç düzeltmeli ve iyonik güç düzeltmesiz olarak yapılan teorik çözümlerinin sonuçları yer almaktadır. Şekil 3.1’de ise bu çözümlerden elde edilen pH-sülfat çözünürlük grafiği yer almaktadır. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ -stokiyometrik üstü Ca(OH)_2 ilaveli sistemin iyonik güç düzeltmeli ve iyonik güç düzeltmesiz olarak yapılan teorik çözümlerinin sonuçları ise yine ekler bölümünde verilmiştir. Bu çözümlerden elde edilen pH-sülfat çözünürlük grafiği ise Şekil 3.2’de görülmektedir.

Etrinit katısı çok bileşenli bir tuzdur, dolayısıyla etrinjiti oluşturan komponentler birbirleriyle birleşerek farklı maddeler oluşturmaktadır. Bu maddelerin çalışılan pH aralıklarında güç çözünür tuzlar olması söz konusudur. Bu sebeple etrinjit çöktürmesini çeşitli katı fazların sırasıyla veya birlikte çökebildiği kompleks bir sistem olarak değerlendirmek gerekmektedir. Bu katı fazlar çökme sırasına göre değerlendirilecek olursa Al(OH)_3 öncelikle çökmeye başlayan fazdır. Belirli bir pH’tan sonra bunu etrinjit takip etmektedir. pH 11-11.5 değerlerinden sonra etrinjit tek başına çökmeye başlamaktadır. pH’ın 12-12.5 mertebelerinde olduğu durumlarda etrinjit ile birlikte Ca(OH)_2 katısı da çökmeye başlamaktadır. pH 13-13.5 değerlerinden itibaren ise monosülfat katısının da çökmeye başladığı görülmektedir.

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ sisteminde pH 11.7’nin altında etrinjit ile birlikte Al(OH)_3 katısı da çökmekte, pH 13’ün üzerinde ise monosülfat katısı etrinjit ile birlikte çökmeye başladığı yapılan teorik hesaplar sonucunda ortaya konmuştur. Bu oluşumlar sülfat çözünürlüğünü arttırdığı için sistem verimi üzerinde olumsuz yönde etkili olmaktadır. Dolayısıyla Şekil 3.1’den de görüleceği üzere $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ sisteminde etrinjitin tek katı faz olarak çöktüğü pH 11.7-13 aralığı uygun çalışma



Şekil 3.1 NaOH İlaveli $Na_2SO_4-AlCl_3-Ca(OH)_2$ Sisteminde Teorik Model Sonuçları
pH-Çözünmüş Sülfat İlişkisi



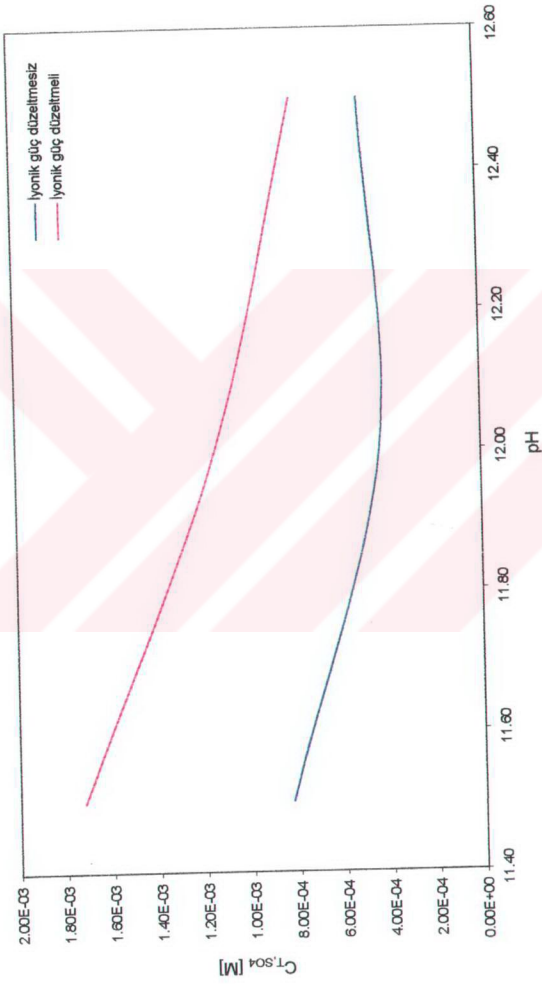
Şekil 3.2 Ca(OH)_2 ilaveli $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ Sisteminde Teorik Model Sonuçları
pH-Toplam Çözünmüş Sülfat İlişkisi

aralığıdır. pH 12-12.5 aralığı ise meydana gelebilecek teorik hesap hataları veya deneysel hatalar sonucu pH'ta oluşabilecek herhangi bir sapmadan etkilenmeyeceği için en emniyetli durum olarak verilmektedir. Aynı zamanda ilave edilen çöktürme vasıtalarından bir kısmının diğer katı fazların oluşumunda harcanması ve sistem veriminin düşmesine sebep olması gibi bir ihtimal de ortadan kalkmaktadır. Tablo A.1'den görüleceği üzere bu aralık optimum kimyasal kullanımı ile yüksek arıtma verimi elde edilen durumdur. Burada elde edilen sülfat seviyesi 60-74 mg/l mertebelerindedir.

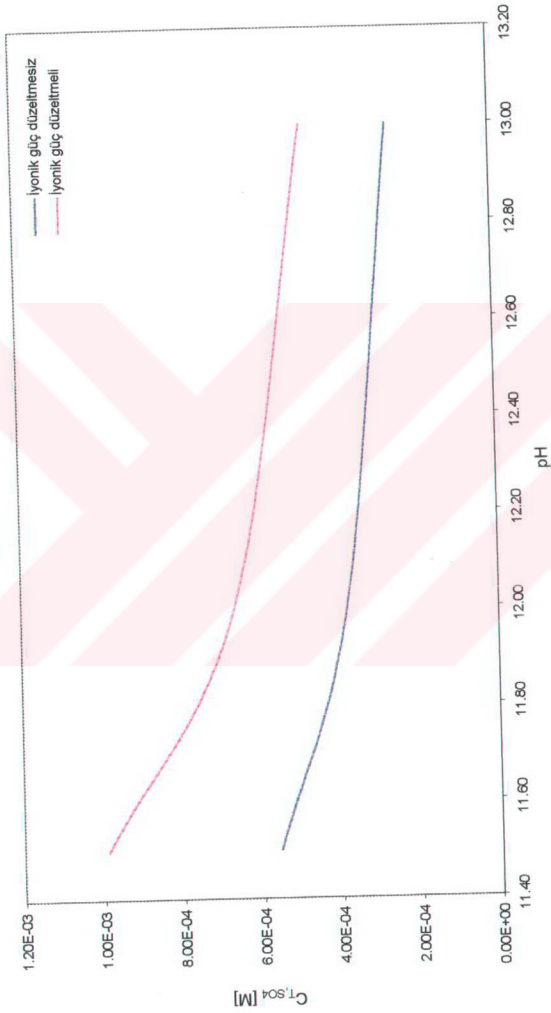
Şekil 3.2'den de görüleceği üzere $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ -stokiyometrik üstü kireç ilaveli sistemde pH 11.7-12.3 aralığı uygun çalışma aralığı olarak seçilmiştir. Yapılan teorik hesaplar sonucunda pH 11.7'nin altında etrinjit ile birlikte Al(OH)_3 katısı, pH 12.3'ün üzerinde ise Ca(OH)_2 katısı çökmeye başlamaktadır. Bu sistemde pH arttıkça sistem verimi artıyor gibi gözükmesine rağmen pH 12 değeri ise en emniyetli ve yüksek arıtma verimi sağlayan durumdur. Bunun sebebi yüksek pH'ta meydana gelebilecek bir kaymanın Ca(OH)_2 fazının oluşumuna ve sistem veriminin düşmesine sebep olmasıdır. Dolayısıyla 12 nin üzerindeki pH değerleri emniyetli bir seçim olmamaktadır. Bununla birlikte, Tablo A.2'den görüleceği üzere pH'ı 12 den 12.5'a çıkarmak için gereken kalsiyum miktarı oldukça yüksektir. Dolayısıyla optimum pH'ın 12.5 olarak belirlenmesi yanlış bir seçim olacaktır. pH 12 değerinde elde edilen sülfat seviyesi 9 mg/l mertebelerindedir.

3.3.2 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ Sistemi

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sisteminin kaynak bazında alınan numuneye uygun olarak 21400 mg/l sülfat ve 3240 mg/l karbonat konsantrasyonları için yapılan teorik çözümlerin sonuçları ekler bölümünde Tablo A.3'te, birleşik atıksulardan alınan numuneye uygun olarak 2450 mg/l sülfat ve 890 mg/l karbonat konsantrasyonları için yapılan teorik çözümlerin sonuçları ise ekler bölümünde Tablo A.4'te verilmektedir. Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de ise bu çözümlerde elde edilen pH-sülfat çözünürlük grafiği yer almaktadır.



Şekil 3.3 21400 mg/l Sülfat ve 3240 mg/l Karbonat Konsantrasyonu İçeren Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - $AlCl_3$ - $Ca(OH)_2$ Sistemi Teorik Model Sonuçları
pH-Çözünmüş Sülfat İlişkisi



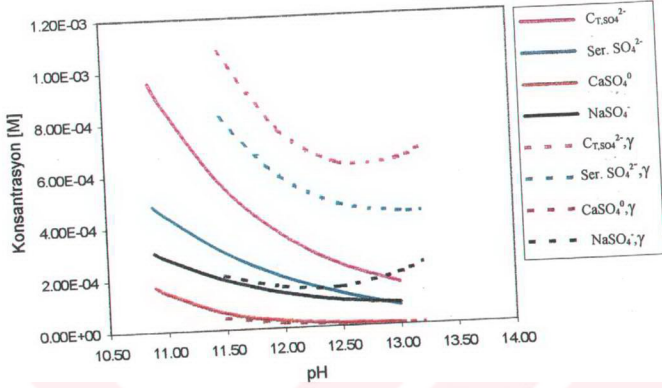
Şekil 3.4 2450 mg/l Sülfat ve 890 mg/l Karbonat Konsantrasyonları İçin
 Na_2CO_3 - Na_2SO_4 - $AlCl_3$ - $Ca(OH)_2$ Sistemi Teorik Model Sonuçları
 pH-Çözünmüş Sülfat İlişkisi

Şekil 3.3 ve 3.4'den de görüldüğü gibi $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sisteminde uygun çalışma aralığının gerek yüksek konsantrasyonlarda gerekse düşük sülfat konsantrasyonlarında pH 12-12.5 olduğu söylenebilmektedir. Bunun sebebi yüksek pH'ta meydana gelebilecek bir kaymanın Ca(OH)_2 fazının oluşumuna ve sistem veriminin düşmesine sebep olmasıdır. Dolayısıyla 12.5 un üzerindeki pH değerleri emniyetli bir seçim olmamaktadır. pH 12'nin altında ise Al(OH)_3 katısının etrinjit ile birlikte çökmesi durumu söz konusudur. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sisteminin teorik çözüm sonuçlarında yüksek sülfat konsantrasyonlarında 48 mg/l, düşük sülfat konsantrasyonlarında ise 28 mg/l mertebelerinde sülfat miktarı elde edilmiştir.

3.3.3 $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ Sistemi

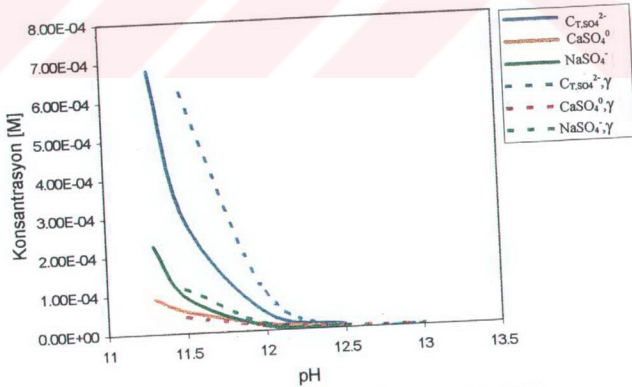
$\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ sistemi için ekler bölümünde Tablo A.5'ten de görüldüğü gibi uygun çalışma aralığı pH 12.02-12.7 olarak verilebilmektedir. Bu aralığın verilmesinin sebebi pH 12.02'nin altında etrinjit ile birlikte Al(OH)_3 katısının da çökmesi pH 12.7'nin üzerinde ise Ca(OH)_2 katısının etrinjit çöktürmesini kısıtlayıcı olarak oluşumudur. pH 12.5 ise meydana gelebilecek teorik hesap hataları veya deneysel hatalar sonucu pH'ta oluşabilecek herhangi bir sapmadan etkilenmeyeceği için en emniyetli durum olarak verilmektedir. Aynı zamanda ilave edilen çöktürme vasıtalarından bir kısmının diğer katı fazların oluşumunda harcanması ve sistem veriminin düşmesi gibi bir ihtimalde ortadan kalkmaktadır.

Bu sistemin teorik çözümünden elde edilecek sonuçların yüksek sodyum konsantrasyonu içeren iyonik gücün etkisinin incelendiği sistem çözümleri ile mukayese edilebilmesi açısından, Bölüm 3.2.1 ve 3.2.2'deki sistemlerde NaSO_4^- ve CaSO_4^0 komplekslerinin etkisini görmek amacıyla çizilen grafikler Şekil 3.5 ve 3.6'da yer almaktadır. Bu sistemin teorik çözümünden elde edilen sülfat seviyesi 23 mg/l civarındadır. Şekil 3.7'de ise bu çözümlerde elde edilen pH-sülfat çözünürlük grafiği yer almaktadır.

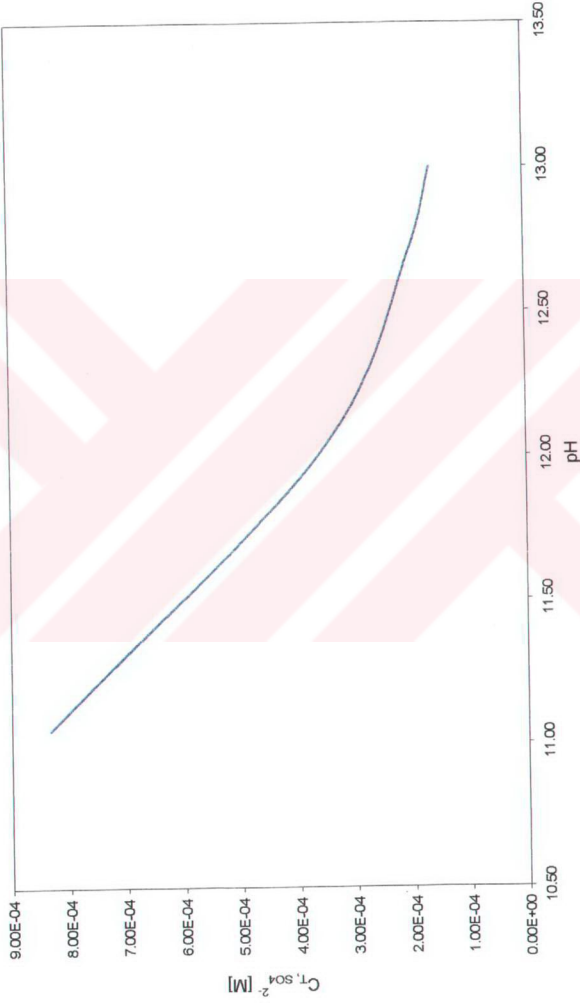


Şekil 3.5 NaOH ilaveli $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ Sisteminde pH ile Kompleks Türlerin Değişimi

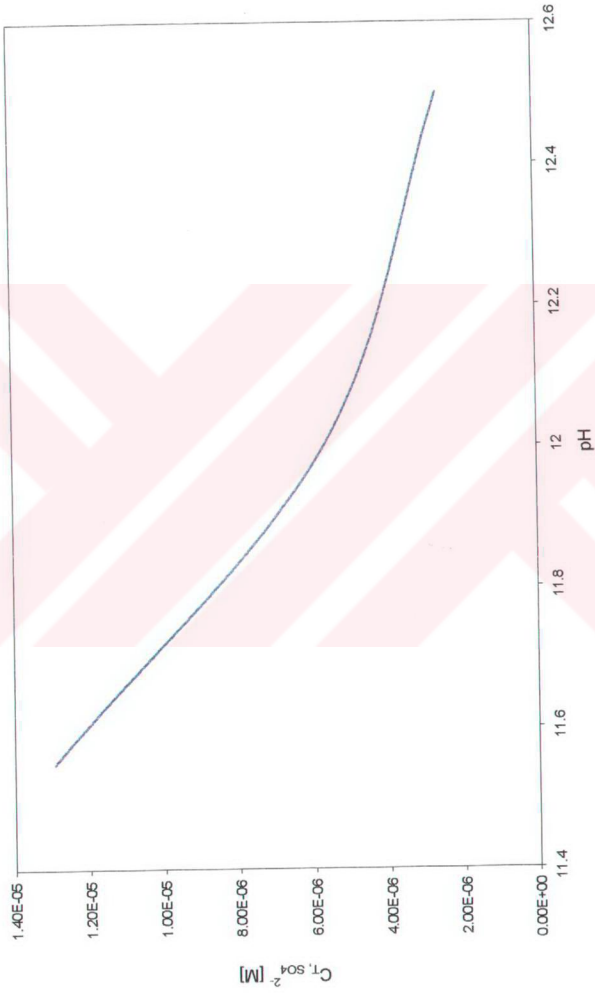
$\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ -stokiyometrik üstü Ca(OH)_2 sistemi teorik çözüm sonuçları ekler bölümünde Tablo A.6'da verilmiştir. Şekil 3.8'de ise bu çözümlerden elde edilen pH-sülfat çözünürlük grafiği yer almaktadır.



Şekil 3.6 Stokiyometrik üstü Ca(OH)_2 ilaveli $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ Sisteminde pH ile Kompleks Türlerin Değişimi



Şekil 3.7 NaOH ilaveli $AlCl_3-H_2SO_4-Ca(OH)_2$ Sisteminde Teorik Model Sonuçları
pH-Çözünmüş Sülfat İlişkisi



Şekil 3.8 Stokiyometrik üstü $Ca(OH)_2$ ilaveli $AlCl_3-H_2SO_4-Ca(OH)_2$ Sistemi
Teorik Model Sonuçları pH-Çözünmüş Sulfat İlişkisi

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 ÇALIŞMANIN PLANLANMASI

Bölüm 3'te incelenen etrinjit çöktürmesi ile sülfat arıtımı sistemleri için deneysel çalışma sentetik numuneler ve tekstil endüstrisi atıksularından alınan numuneler üzerinde yürütülmüştür. Tekstil endüstrisi atıksularının seçilmesinin amacı, tekstil endüstrisi boya banyolarının yüksek konsantrasyonlarda sülfat içermeleri nedeniyle kaynak bazında sülfat arıtımına örnek teşkil edecek nitelikte olmalarıdır. Bu endüstrinin toplam atıksuları ise, sülfatın kalsiyum sülfat çöktürmesi uygulanarak giderilemeyeceği mertebelerde, diğer bir ifadeyle 1000-2000 mg/l sülfat içermektedir. Bu noktadan yola çıkarak, etrinjit çöktürmesinin bu tip atıksulara uygulanabilirliğinin incelenmesi açısından önemli bir örnek olacaktır. Bunun yanı sıra, kalsiyum sülfat çöktürmesi sonucunda elde edilen sülfat konsantrasyonlarında etrinjit çöktürmesinin uygulanmasını araştırmak amacı ile tekstil endüstrisi boya banyosu kaynak bazında yürütülen kalsiyum sülfat çöktürmesi sonrasında elde edilen sülfat konsantrasyonlarına eşdeğer sentetik numuneler hazırlanmıştır.

4.1.1 İyonik Güç

Bölüm 3.1.1'de iyonik gücün etrinjit çöktürmesi üzerindeki etkisini belirlemek üzere kurulan teorik modelin; güvenilirliğini tahkik etmek, suyun yapısında bulunan ve pH ayarı için ilave edilen sodyum ve kalsiyum iyonlarının oluşturdukları komplekslerin etkisini incelemek amaçlarına yönelik bir deneysel çalışma yürütülmüştür.

İlk grupta yürütülen deneylerde iyonik gücün ve aynı zamanda sodyum konsantrasyonunun çöktürme verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Ancak bu sistemde boya vb.

maddelerin çöktürme verimi üzerine etkilerinin önlenmesi amacıyla sentetik numuneler kullanılmıştır.

Etrinjit tuzunun oluşturulması ile sülfat arıtımında kalsiyumun çöktürme vasıtası olarak kullanımına ilaveten pH ayarı için de kullanılması durumunda bu katyonun hem ortak iyon etkisi ile çözünürlüğü azaltıcı hem de kompleks oluşturması nedeni ile çözünürlüğü artırıcı yönde etkisi olabilmektedir. Dolayısıyla bu etkilerin sistem performansı üzerindeki rolünün belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu amaçla oluşturulan ikinci grup deneylerde bu etkilerin incelenmesi hedeflenmiştir.

4.1.2 Alkalinitenin Etkisi

Tekstil atıksuları yapı itibarıyla incelendiğinde, bu atıksulardaki sülfat kaynağının boya banyoları olduğu görülmektedir. Bu banyolar, yüksek konsantrasyonlarda sodyum sülfat ve sodyum karbonat içermektedir. Dolayısıyla tekstil boya banyoları yüksek konsantrasyonlarda alkalinite içeren sular olarak ele alınabilmektedir. Bu endüstrinin genel atıksuları için de benzer durum söz konusudur. Bu noktadan hareketle, tekstil endüstrisi boya banyolarında ve genel atıksularında bulunan alkalinitenin etrinjit çöktürme verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi hedeflenmiş ve bu amaçla numuneler alınmıştır. Ayrıca bu numunelere paralel olarak boya vb. gibi diğer yabancı maddelerin çöktürme verimi üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla da sentetik numuneler hazırlanmıştır. Ortamda alkalinite bulunması durumunda pH'nın sistem verimi üzerine etkisinin belirlenmesi için gerçek ve sentetik numunelerde etrinjit çöktürmesi işlemi değişik pH değerlerinde yürütülmüştür. Alkalinitenin etkisini kaynak bazındaki numunelerde incelemek amacıyla 21400 mg/l sülfat konsantrasyonu içeren tekstil boya banyosu atıksuyu ve buna paralel olarak hazırlanan sentetik numuneler kullanılmıştır. Genel atıksular üzerinde etrinjit çöktürmesi uygulamasında alkalinitenin etkisini incelemek amacıyla tekstil endüstrisinin genel atıksularından alınan 2450 mg/l sülfat konsantrasyonu içeren numune ve aynı konsantrasyonda hazırlanan sentetik numuneler kullanılmıştır.

4.1.3 Kompleks Türlerin Etkisi

Tekstil endüstrisi boya banyolarında daha öncede değinildiği üzere yüksek konsantrasyonlarda sodyum iyonu bulunmaktadır. Bu nedenle tekstil endüstrisi genel atıksuları da belli miktarlarda sodyum içermektedir. Bu atıksulara etrinjit çöktürmesi uygulandığında pH ayarlaması için kullanılan NaOH den de sisteme sodyum girişi olacaktır. Dolayısıyla NaSO_4^- kompleksi önemli sayılabilecek mertebelerde bulunabilmektedir. Aynı şekilde bu atıksulara etrinjit çöktürmesi için kalsiyum ilave edilmektedir. pH ayarlamasının sodyum yerine kalsiyum ile yapılması durumunda stokiometrinin üzerinde kalsiyum dozlamaları söz konusudur. Bu sebeple CaSO_4^0 kompleksi de yüksek konsantrasyonlarda oluşmaktadır. Dolayısıyla bu atıksular etrinjit çöktürmesinde kompleks türlerin incelenmesi açısından önemli bir örnek teşkil etmektedir.

Metal endüstrisi atıksularında ise tam tersi bir durum söz konusudur. Bu endüstri atıksuları yapısında sodyum iyonu içermemektedir. Dolayısıyla bu atıksulara etrinjit çöktürmesi uygulandığında sadece pH ayarlaması için kullanılan NaOH den sisteme sodyum iyonu girecek ve tekstil endüstrisi atıksularına nazaran düşük miktarda NaSO_4^- kompleksi oluşacaktır. Kalsiyum sülfat kompleksi de yine ortama etrinjit çöktürmesi için ilave edilen kalsiyum nedeniyle ve pH ayarı için kalsiyum tercih edildiğinde oluşmaktadır.

NaSO_4^- ve CaSO_4^0 komplekslerinin çöktürme verimi üzerindeki etkilerini belirleyebilmek amacıyla ortamda sodyumun düşük konsantrasyonlarda olduğu ve sadece pH ayarlaması için kullanıldığı sistemin deneyi hazırlanmıştır.

4.2 DENEYSEL ÇALIŞMA DÜZENİ

4.2.1 Deneyde Kullanılan Materyal ve Metod

Deneylerin yapılışı sırasında sentetik ve gerçek numuneler 300 ml'lik şişelerde çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Şişelerin ağzı sıkıca kapatılarak, CO_2 girişi engellenmiş, böylece deneyler kapalı sistemde yürütülmüştür. Sentetik numunelerin hazırlanmasında Milli Q-plus marka saf su cihazından geçirilmiş ve kaynatılıp soğutulmuş distile su kullanılmıştır. Çözeltide homojenliğin sağlanması için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. pH ölçümleri 0.001 duyarlıklı Orion 720A marka pH metre ile yapılmıştır.

İyonik gücün etrinjit çöktürmesine etkisinin incelendiği deneyler sentetik numuneler üzerinde yürütülmüştür ve bu numuneler Na_2SO_4 kullanılarak hazırlanmıştır. Bu sistemlerde, etrinjit stokiyometrisinde $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilaveleri yapılmıştır. pH ayarlamalarında ise sistem tanımına bağlı NaOH veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmıştır.

Alkalinitenin etrinjit çöktürmesi üzerine etkisinin incelendiği deneyler, hem tekstil endüstrisinden reaktif boyama banyosu numunesi ve bu tesisin toplam atıksuları ile gerçek hem de sentetik numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tekstil endüstrisi kaynak bazında alınan numunede ve toplam atıksularında ise, etrinjit stokiyometrisinde $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, etrinjit stokiyometrisine ilaveten karbonatın CaCO_3 olarak çökmesini sağlayacak miktarda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilave edilmiştir. pH ayarlamaları HCl veya NaOH ilaveleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde esas alınan tekstil boya banyoları karakterizasyonu ve tekstil genel atıksuyu karakterizasyonu ise sırasıyla Tablo 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Boya Banyosu Atıksu Karakterizasyonu

Parametre	Birim	Banyo
SO_4^{2-}	[mg/l]	21400
Alkalinite	[mg/l CaCO_3]	8900
TÇM	[g/l]	39
TKN	[mg/l]	620
$\text{NH}_3\text{-N}$	[mg N/l]	60
Na	[mg/l]	13000
KOI	[mg/l]	1580
pH	-	10.555

Tablo 4.2 Tekstil Endüstrisi Toplam Atıksu Karakterizasyonu

Parametre	Birim	Toplam Atıksu
SO_4^{2-}	[mg/l]	2450
Alkalinite	[mg/l CaCO_3]	2280
İletkenlik	[$\mu\text{mhos/cm}$]	13000
TKN	[mg/l]	168
$\text{NH}_3\text{-N}$	[mg N/l]	117
Na	[mg/l]	3400
KOI	[mg/l]	2280
pH	-	9.992

Tekstil endüstrisi atıksularından alınan atıksu numunelerine paralel olarak hazırlanan sentetik numunelerle gerçekleştirilen deneyler ise, bu atıksulardaki giriş sülfat konsantrasyonuna eşdeğer Na_2SO_4 kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca, bu sisteme tekstil atıksuyundaki CO_3^{2-} miktarına eşdeğer Na_2CO_3 ilavesi de yapılmıştır.

Çöktürme işleminden sonra numuneler filtre edilmiş olup; filtrasyon işleminde 0.45 μ Millipore marka membran filtre kağıtları ve Millipore süzme düzeneği kullanılmıştır. Metal ölçümlerinde Rank Hilger HI550 model atomik absorpsiyon spektrofotometre kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

Ölçümler sırasında kullanılan bütün deneyler Standart Metods'lara (1989) göre yapılmıştır.

4.2.2 Deneyin Yürütülüşü

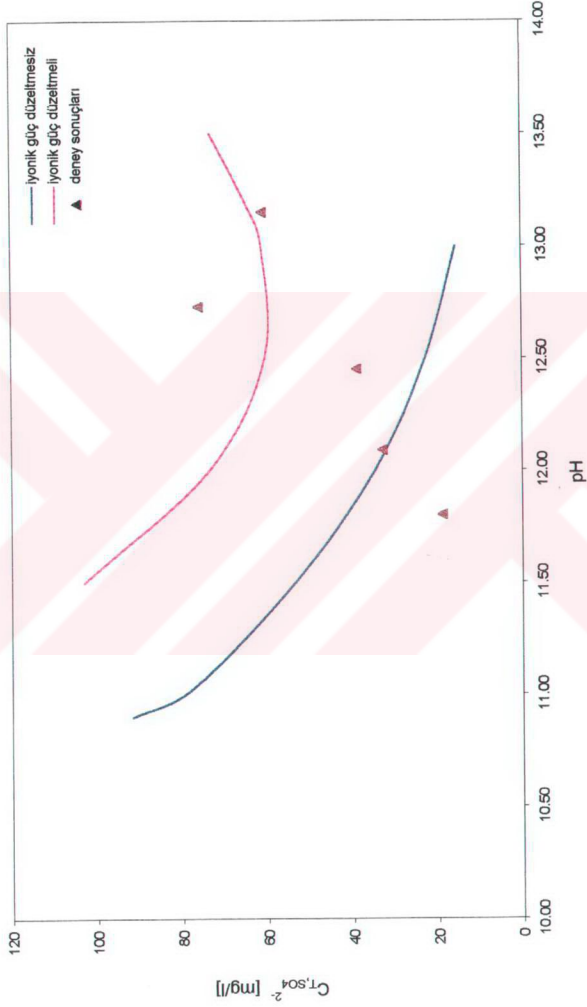
Gerçek ve sentetik numunelerde etrinjit çöktürmesi kimyasal madde ilavesini takiben karıştırma işlemi ile yürütülmüştür. Sistemlerin denge durumuna ulaşabilmesi için numuneler 2-3 gün kadar karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve denge durumları pH ile kontrol edilmiştir. Karıştırma işlemi takiben 2-3 gün kadar çöktürme işlemi uygulanmıştır.

Katı fazın ayrılması işlemi, üst fazın 0.45 μ membran filtre kağıdından filtre edilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Gravimetrik sülfat analizi, atıksularda yakma, sentetik numunelerde ise kurutma metodu ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, kalsiyum tayini için EDTA titrimetrik yöntemi kullanılmıştır.

4.3 DENEY SONUÇLARI

DeneySEL çalışma ile elde edilen sonuçlar, yürütüldükleri sisteme göre, tablolar halinde ekler bölümünde verilmiştir. Tablo B.1'de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ sistemi için sentetik numuneler üzerinde yürütülen etrinjit çöktürmesi deney sonuçları yer almaktadır. Teorik çözümlerden ve deneySEL çalışmadan elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.1'de toplu olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.1 NaOH ilaveli $Na_2SO_4-AlCl_3-Ca(OH)_2$ Sistemi Teorik Model Sonuçları ve Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması

Stokiyometrik üstü Ca(OH)_2 'in pH ayarı için kullanıldığı $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sistemi için yine sentetik numuneler üzerinde yürütülen deney sonuçları Tablo B.2'de görülmektedir. Şekil 4.2'de ise Tablo A.2'de yer alan teorik çözüm sonuçları, bu deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar ile birlikte yer almaktadır.

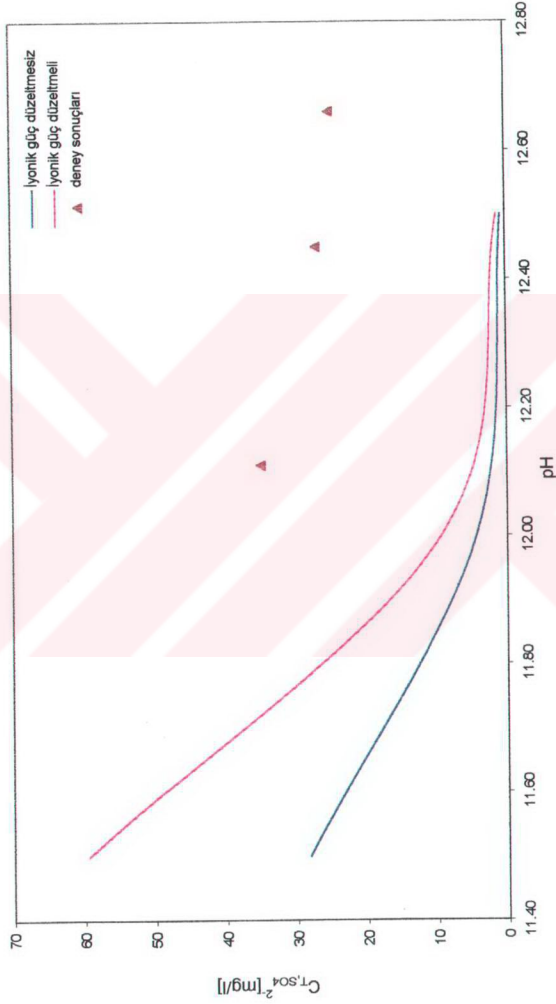
Alkalinitenin etrinjit çöktürmesi üzerine olan etkisinin incelendiği deneyler daha önce açıklandığı gibi kaynak ve toplam atıksu bazında sülfat içeren gerçek ve sentetik numuneler için yürütülmüştür. İlk grup deneyler tekstil endüstrisi boya banyolarından kaynak bazında alınan numuneler ile gerçekleştirilmiş olup, deney sonuçları ekler bölümünde Tablo B.3'te yer almaktadır. Bu numunelere paralel olarak yürütülen sentetik numunelerle gerçekleştirilen deney sonuçları ise yine ekler de Tablo B.4'te görülebilmektedir. Şekil 4.3'te ise Tablo A.3'te yer alan teorik çözümler deneysel çalışma sonuçları ile birlikte yer almaktadır.

İkinci grup deneyler ise tekstil endüstrisi toplam atıksularından alınan numunelerle gerçekleştirilmiştir. Tablo B.5 te bu numunelerle gerçekleştirilen deney sonuçları verilmiştir. Gerçek numunelere paralel olarak hazırlanan sentetik numuneler ile yürütülen deney sonuçları ise Tablo B.6 da yer almaktadır. Tablo A.4'te yer alan teorik çözüm sonuçları ise, deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar ile birlikte Şekil 4.4'te verilmiştir.

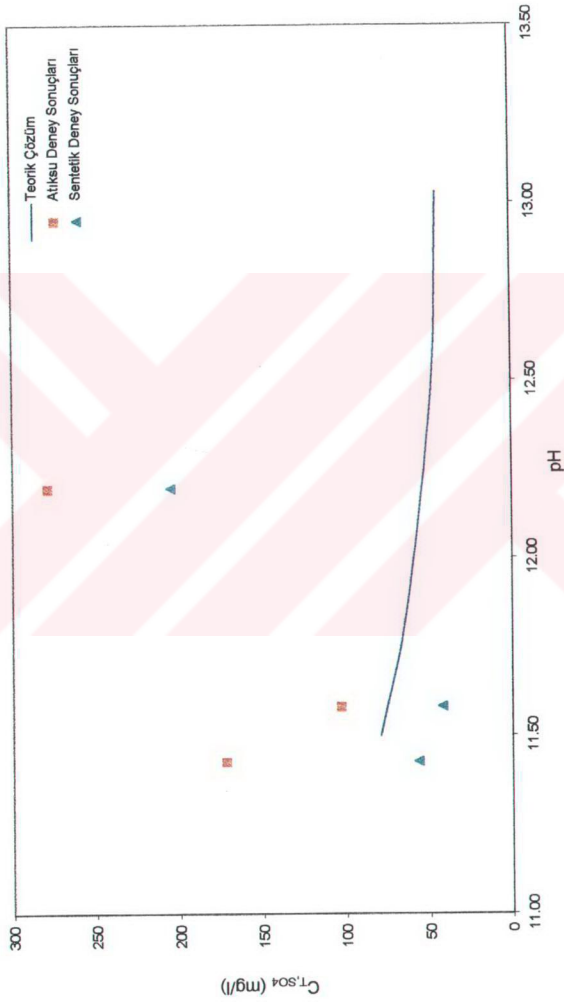
4.4 DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan deneysel çalışma ile kurulan teorik model sonuçları kontrol edilmiştir. Bunun sonucunda genelde pH 12'ye kadar deneysel ve teorik sonuçların uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ancak, pH 12'den sonra sonuçlarda sapmalar görülmüştür. Bu sapmaların çözümlerde kabul edilen sabitlerden veya iyonik güç düzeltilmesi için yapılan kabullerden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

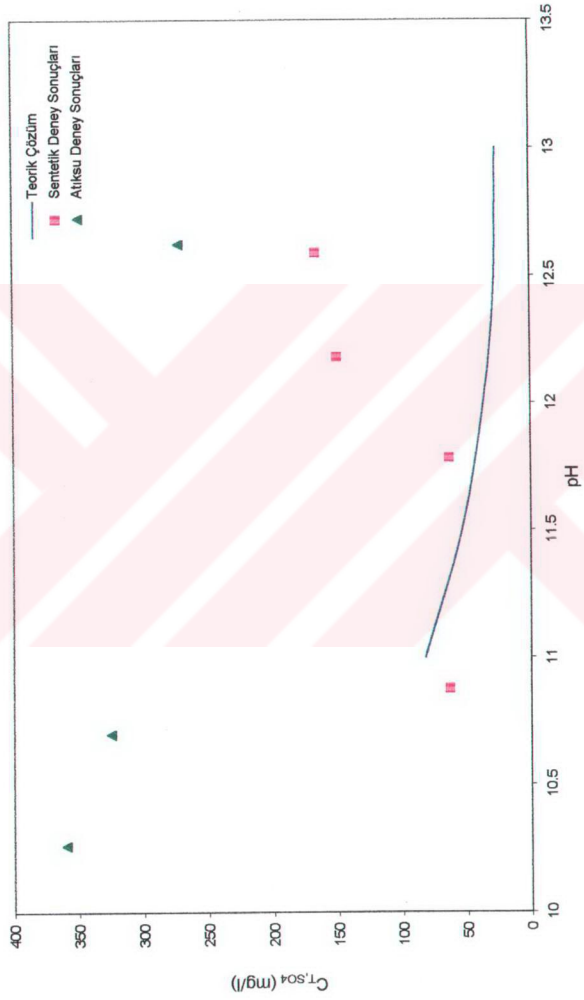
Sentetik numuneler için pH 12'nin altındaki değerlerde elde edilen bu uyum, atıksularda belirli sapmalar göstermiş, bu sapmalar atıksuyun yapısına bağlanmıştır. Kaynak bazındaki numunelerle yürütülen deney sonuçlarında karbonatın çeşitli girişimler yaptığı görülmektedir. Karbonatı, kalsiyum karbonat olarak çöktürmek için gerekli olan kalsiyum miktarı sisteme ilave edilmiş olmasına rağmen deneysel sonuçlarda görülen sapmaların, alkalinite ölçümünden



Şekil 4.2 Stokiyometrik üstü $Ca(OH)_2$ ilaveli $Na_2SO_4-AlCl_3-Ca(OH)_2$ Sistemi Teorik Model ve Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması



Şekil 4.3 Tekstil Boya Banyoları Atıksuları Etrijit Çöktürmesi Deney Sonuçları



Şekil 4.4. Tekstil Endüstrisi Toplam Atıksulan Etrinjir Çöktürmesi Deney Sonuçları

kaynaklanabilecek deneysel hatalara bağlı olarak, sisteme, hesaplanan miktardan az kalsiyum girmesi durumunda ortaya çıkabileceği sonucuna varılmıştır.

Etrinit ktürmesi yöntemi ile sülfat arıtılmasının incelenmesinin temel amacı, bu yöntem ile, CaSO_4 ktürmesi ile ulaşılabilen sülfat konsantrasyonlarına ulaşılıp ulaşılabilmayacağıının araştırılmasıdır. Elde edilen deney sonuçlar incelendiğinde, oluşturulan ve deneysel olarak ortaya konulan sistemlerin hepsinde bu konsantrasyon değerlerine ulaşıldığı söylenebilmektedir.



BÖLÜM 5

MALİYET ANALİZİ

Kimyasal çöktürme ile sülfat giderimi çözünürlüğü düşük olan sülfat tuzlarının oluşturulması esasına dayanmaktadır. Çözünürlüğü düşük olan ve arıtma açısından teknolojik olarak uygulanabilir görülen sülfat tuzları baryum sülfat (BaSO_4), etrinjit ve kalsiyum sülfat (CaSO_4) olarak sıralanabilmektedir.

Kalsiyum sülfat çöktürmesi ancak kaynak bazında arıtma yapıldığında diğer bir ifadeyle, sülfat konsantrasyonu yüksek sular için uygulanabilmektedir. Bu tip atıksularda sülfat konsantrasyonu kalsiyum sülfat çöktürmesi ile belirli mertebelere (3000-4000 mg/l) indirilebilmektedir. Ancak giriş sülfat konsantrasyonu 1000 mg/l ler mertebesinde olan atıksularda kalsiyum sülfat çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle uygulanamamaktadır. İSKİ Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliğinin (İSKİ, 1997) maksimum 1700 mg/l sülfat konsantrasyonunun deşarjına izin vermesi, pek çok endüstrinin yapısından kaynaklanan 2000-2500 mg/l sülfat konsantrasyonlarının arıtılmasını gerektirmektedir. Bu noktada kalsiyum sülfat çöktürmesi yönteminin uygulama açısından çıkardığı problemler nedeni ile düşük konsantrasyonlarda sülfat içeren sularda baryum sülfat ve etrinjit çöktürmesi yöntemleri uygun görünmektedir.

Bu çerçevede yukarıda sözü edilen yöntemlerin maliyetlerinin sülfat içeren atıksular için araştırılma ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla 1 g sülfatın her üç yöntem ile giderimi için gerekli maliyetlerin hesaplanması hedeflenmiştir. Bu amaçla kullanılan çöktürme vasıtalarının birim fiyatları ve safiyetleri Tablo 5.1. de verilmiştir.

Tablo 5.1. Birim Fiyatlar (Ticari)

Kimyasal Madde	Safiyet [%]	Birim Fiyatı [USD/kg]
Ca(OH) ₂	100	2,22
BaCl ₂	98	2,77
Poli AlCl ₃	30	2,00
NaOH	99,5	1,94

Baryum sülfat, etrinjit ve kalsiyum sülfat çöktürmesinde kullanılan kimyasal maddelerin maliyetleri her bir işlem için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu maliyetler Tablo 5.2 de hem Amerikan Doları hem de Türk Lirası olarak verilmiştir. Baryum sülfat çöktürmesinde Tablo 5.2 den görüldüğü üzere 1 g sülfatı gidermek için 0,006 \$ yada 2160 TL gerekmektedir. Bunun yanısıra baryum sülfatın çevreye olan olumsuz etkileri dolayısıyla BaSO₄ çöktürmesi uygun bir yöntem olarak görünmemektedir.

Tablo 5.2 Kimyasal Çöktürme Yöntemlerinin Maliyet Analizi

Çöktürme Vasıtası	Katı Faz	Birim Maliyet/ sülfat [g]	
		USD	TL *
BaCl ₂	BaSO ₄	0.006	2160
Ca(OH) ₂	CaSO ₄ .2H ₂ O	1.71 10 ⁻³	615
PAC+Ca(OH) ₂	Ca ₃ .Al ₂ O ₆ .3CaSO ₄ .32 H ₂ O	0.005	1800

* 360,000 TL =1 USD'ye eşit kabul edilmiştir.

Etrinit çöktürmesi ile sülfat arıtımı ise yüksek pH larda mümkün olabilmektedir. pH ayarlaması için çeşitli kimyasal maddelerin kullanılması gerekmektedir. Bu kimyasal maddelerin maliyetleri Tablo 5.2 de yer alan maliyet analizinde dikkate alınmamış ancak Tablo 5.1 de birim fiyatları verilmiştir. Dolayısıyla toplam maliyet, atıksuyun

yapısı ile diğer bir ifadeyle tampon kapasitesine bağlı olarak değişim gösterecektir. Bu noktada pH ayarı için gerekli kimyasal madde maliyetinin hesaplarda dikkate alınması gerekmektedir.

Etrinjit çöktürmesi ile sülfat arıtımında kullanılan çöktürme vasıtalarından poli alüminyum klorür yerine alum haricinde bir alüminyum tuzu araştırılmış ancak ticari olarak sadece PAC'ın bulunduğu görülmüştür. Dolayısıyla maliyet hesaplarında PAC kullanılmıştır. Ancak PAC'tan daha ekonomik bir alüminyum klorür tuzu ile daha düşük maliyetler elde edileceği açıktır. $AlCl_3$ tuzlarının en pahalılarından olan PAC'ın kullanımına rağmen Tablo 5.2 den görüleceği üzere etrinjit çöktürmesi, baryum klorür çöktürmesine göre daha düşük bir maliyete sahiptir.

Bu noktadan hareketle, atıksulardan sülfat arıtımında etrinjit çöktürmesi, uygulama kolaylığının yanı sıra baryum sülfat gibi çevreye olan olumsuz etkilerinin bulunmaması ve düşük maliyeti sebepleriyle uygun bir arıtma yöntemi olarak önerilebilmektedir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Günümüzde, sülfat içeren atıksuların arıtımı hem bu atıksuların kaynakları itibarı ile farklı yapıda olmaları hem de çevreye ve kanalizasyon sistemine olumsuz etkileri nedeniyle dikkatle değerlendirilmesi gereken bir noktadır. Bu tip atıksuların arıtımında ileri arıtma yöntemleri kullanılmakla birlikte bunlar karşılaşılan çeşitli güçlükler nedeniyle kullanımı sınırlı olan uygulamalardır. Kimyasal çöktürme ile sülfat giderilmesi yöntemi ise kullanılan sülfat tuzlarından pek çoğu zehirlilikleri, çevreye olan olumsuz etkileri ve yüksek maliyetlerinden dolayı uygulanabilir yöntemler olarak görülmemektedir. CaSO_4 çöktürmesi ile sülfat arıtımı ise ulaşılan sonuç konsantrasyonlarının 2000-3000 mg/l'ler mertebesinde olması nedeniyle düşük sülfat içeren atıksularda kullanılamamaktadır. Etrinjit çöktürmesi ile sülfat arıtımı ise düşük çözünürlüğü nedeniyle etkin bir arıtma yöntemi olarak görülmektedir. Ancak atıksularda sülfat arıtımı konusunda etrinjit çöktürmesi ile yürütülen çalışmalar oldukça sınırlı olup, çöktürmenin gerek teorik gerekse işletme koşulları tam olarak tanımlı değildir. Bu nedenle, etrinjit çöktürmesi ile sülfat arıtımının esaslarının ayrıntılı bir şekilde değerlendirme ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmayla, sülfat içeren atıksuların kimyasal çöktürme ile arıtımında kalsiyum-alüminyum-sülfat çifte tuzu olan etrinjitin kullanılması ile ilgili sistem tanımlarının yapılması, bu sistemlere etki edebilecek faktörlerin incelenmesi, sistemlerin çeşitli sülfat konsantrasyonlarında teorik irdelemelerinin yapılması ve elde edilen sonuçlarda önemli görülen noktaların deneysel olarak tahkik edilmesi amaçlanmıştır.

Bu çerçevede yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Etrinjit katısı çok bileşenli bir tuzdur. Bu tuzu oluşturan komponentler birbirleriyle birleşerek farklı maddeler oluşturmaktadırlar. Oluşan maddelerin çalışılan pH aralıklarında güç çözünür tuzlar olması söz konusudur. Dolayısıyla, etrinjit çöktürmesini çeşitli katı fazların sırayla veya birlikte çökebildiği kompleks bir sistem olarak değerlendirmek

gerekmektedir. Bu katı fazlar arasındaki geçişler sülfat çözünürlüğünü önemli ölçüde etkileyebilmekte dolayısıyla teorik değerlendirme büyük önem taşımaktadır.

- Yukarıda belirtilen katı fazlar; $\text{Al}(\text{OH})_3$, etrinjit, monosülfat ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'dir. Bu katı fazlar çökme sırasına göre değerlendirilecek olursa; $\text{Al}(\text{OH})_3$ öncelikle çökmeye başlayan fazdır. Belirli bir pH'tan sonra bunu takiben etrinjit ile birlikte ökmektedirler. pH 11-11.5 değerlerinde ise etrinjit tek başına çökmeye başlamaktadır. pH'ın 12-12.5 mertebelerinde olduğu durumlarda etrinjit ile birlikte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katısı da çökmeye başlamaktadır. pH 13-13.5 değerlerinden itibaren ise monosülfat katısının da çökmeye başladığı görülmektedir.
- Sistemin genel değerlendirmesi, etrinjit ile sülfat çöktürmesinin ancak yüksek pH'lardan itibaren uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu pH değeri, koşullara bağlı olarak değişmekle birlikte her zaman pH 11'in üzerindedir.
- Teorik yaklaşımlar sonuçları, etrinjit çöktürmesi ile elde edilen sülfat arıtımının, Çevre Mühendisliğinde amaçlanan deşarj standartlarını hemen her koşulda emniyetle sağlandığını ve bu sebeple Çevre Mühendisliği uygulamaları açısından son derece uygun ve güvenli bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur.
- Bu çalışmada, daha önce Pehlivanoğlu (1997)'nin, bu konuda yaptığı tez çalışmasında incelemediği, ancak etrinjit çöktürmesi ile sülfat arıtımı üzerinde önemli etkileri olduğu düşünülen iyonik güç, alkalinite, kompleks türlerin oluşumu gibi faktörler ele alınmıştır. Bu faktörlerin dikkate alındığı bir teorik model geliştirilmiştir. Geliştirilen model çerçevesinde, yapılan çözümler ile bu faktörlerin etrinjit çöktürmesi üzerindeki etkileri incelenmiş ve her durum için yukarıda yapılan tüm değerlendirmelerin doğru ve güvenilir olarak ortaya konabileceği görülmüştür.
- Yapılan deneysel çalışma ile kurulan teorik model sonuçları kontrol edilmiştir. Bunun sonucunda genelde, pH 12'ye kadar deneysel ve teorik sonuçların uyumlu olduğu belirlenmiştir. Sentetik numuneler için elde edilen bu uyum atıksularda belirli sapmalar göstermiş, bu sapmalar atıksuyun yapısında bulunabilecek boya vb. maddelerin etkilerine bağlanmıştır. Ancak kaynak bazındaki atıksularda sülfat çöktürmesi düşünülmediğinde, çöktürme verimi üzerinde atıksu yapısının etkisi olsa bile, bu etkinin, hiçbir zaman arıtma amacını olumsuz yönde etkileyecek düzeyde olmadığı yapılan deneylerde elde edilen sonuçlara bağlı olarak söylenebilmektedir. Yüksek sülfat konsantrasyonlarında teoriden sapmalar daha önemli düzeylerde-dir. Ancak, burada sapmalar sadece atıksu etkisini değil,

teorik hesapların duyarlılığına da bağlıdır. Yüksek iyonik güçlerde, iyonik güç düzeltmelerinin çok duyarlı olarak yapılması sistem bileşenlerinin karmaşıklığı nedeniyle mümkün olamamaktadır. Buna rağmen, elde edilen sülfat konsantrasyonları yöntemin sülfat kontrolü amacıyla kullanılabileceği düzeylerde dir.

- Yapılan teorik değerlendirme sonuçları bu sistemin uygulanması açısından değerlendirildiğinde aşağıdaki noktaların önem taşıdığı belirlenmiştir.
- Na^+ ve Cl^- gibi iyonik güç üzerinde artırıcı yönde etkisi olan iyonların konsantrasyonlarının yüksek olduğu durumlarda çözümlerin mutlaka iyonik güç düzeltmesi ile yapılması gerekmektedir.
- Sülfatın suda bulunuş şekli veya pH ayarı için kullanılan maddenin bir sodyum tuzu olması halinde, oluşan NaSO_4^- kompleksi sülfat çözünürlüğünü artırıcı yönde etkilemektedir. pH ayarının kalsiyum ile yapılması halinde ise, kompleks etkisi olmasına rağmen ortak iyon etkisi ile çöktürmede daha yüksek verim elde edilebilmektedir. Hatta sodyumlu sistemin tam tersine stokiyometrik üstü kalsiyum dozlamaları nedeniyle çözünürlükte avantaj sağlanabilmekte veya kompleks etkisi dengelenebilmektedir.
- Uygulamada en önemli girişim, özellikle tekstil endüstrisi atıksularında olduğu gibi, sülfat ile birlikte bulunabilen karbonat iyonlarıdır. Karbonat iyonlarının çöktürme verimi üzerinde olumsuz etkisi bulunabilmektedir. Bu etkinin önüne geçilebilmesi ancak mevcut karbonatın, kalsiyum karbonat olarak çöktürülmesiyle mümkündür.
- pH 12'nin üstü gibi yüksek pH'larda, monosülfat ve kalsiyum hidroksit katılarının birlikte çökmesi söz konusu olmaktadır. Bu oluşumlar sülfat çözünürlüğünü etkilediği için sistem verimi üzerinde etkili olmaktadır. Dolayısıyla bu katıların, yapılmış olan teorik değerlendirme çerçevesinde dikkate alınması gerekmektedir.

Teorik değerlendirmenin sonuçlarını ele alınan sistemler için kantitatif bazda aşağıdaki şekilde değerlendirmek mümkündür.

1. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ sisteminde pH 11.7'nin altında etrinjit ile birlikte Al(OH)_3 katısı da çökmekte, pH 13'ün üzerinde ise monosülfat katısının etrinjit ile birlikte çökmeye başladığı yapılan teorik hesaplar sonucunda ortaya konmuştur. Bu oluşumlar sülfat çözünürlüğünü arttırdığı için sistem verimi üzerinde

olumsuz yönde etkili olmaktadır. Dolayısıyla etrinjitin tek katı faz olarak çöktüğü pH 11.7-13 aralığı uygun çalışma aralığıdır. pH 12-12.5 aralığı ise meydana gelebilecek teorik hesap hataları veya deneysel hatalar sonucu pH'ta oluşabilecek herhangi bir sapmadan etkilenmeyeceği için en emniyetli durum olarak verilmektedir. Aynı zamanda ilave edilen çöktürme vasıtalarından bir kısmının diğer katı fazların oluşumunda harcanması ve sistem veriminin düşmesine sebep olması ihtimali de ortadan kalkmaktadır. Burada elde edilen sülfat seviyesi 60-74 mg/l mertebelerindedir.

2. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ -stokiyometrik üstü kireç ilaveli sistemde pH 11.7-12.3 aralığı uygun çalışma aralığıdır. Yapılan teorik hesaplar sonucunda pH 11.7 nin altında etrinjit ile birlikte Al(OH)_3 katısı, pH 12.3 ün üzerinde ise Ca(OH)_2 katısı çökmeye başlamaktadır. pH 12 değeri ise en emniyetli ve yüksek arıtma verimi sağlayan durumdur. Bunun sebebi pH 12 nin üzerindeki pH larda meydana gelebilecek bir kaymanın Ca(OH)_2 fazının oluşumuna ve sistem veriminin düşmesine sebep olmasıdır. Burada elde edilen sülfat seviyesi 9 mg/l mertebelerindedir.
 3. $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaOH}$ sisteminde pH 12.02-12.7 aralığı uygun çalışma aralığıdır. Bu aralığın belirlenmesinin sebebi ph 12.02 nin altında etrinjit ile birlikte Al(OH)_3 katısının da çökmesi pH 12.7 nin üzerinde ise Ca(OH)_2 katısının etrinjit çöktürmesinin kısıtlayıcı olarak oluşumudur. pH 12.5 meydana gelebilecek teorik hesap hataları ve deneysel hatalar sonucu pH ta oluşabilecek herhangi bir sapmadan etkilenmeyeceği için en emniyetli ve yüksek arıtma verimi sağlayan durumdur. Burada elde edilen sülfat seviyesi 23 mg/l mertebelerindedir.
 4. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-AlCl}_3\text{-Ca(OH)}_2$ sisteminde gerek yüksek konsantrasyonlarda gerekse düşük sülfat konsantrasyonlarında pH 12-12.5 aralığı uygun çalışma aralığıdır. Bunun sebebi yüksek pH ta meydana gelebilecek herhangi bir kaymanın Ca(OH)_2 fazının oluşumuna ve sistem veriminin düşmesine sebep olmasıdır. Dolayısıyla 12.5 un üzerindeki pH değerleri emniyetli bir seçim olmamaktadır. pH 12 nin altında ise Al(OH)_3 katısının etrinjit ile birlikte çökmesi durumu söz konusudur. Yüksek sülfat konsantrasyonlarında elde edilen sülfat seviyesi 48 mg/l, düşük sülfat konsantrasyonlarında ise 28 mg/l mertebelerindedir.
- Bu tuzun çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle 2500 mg/l gibi düşük sülfat içeren atıksularda kalsiyum sülfat çöktürmesi ile sülfat artımı gerçekleştirilememektedir. Diğer

bir ifadeyle kalsiyum sülfat çöktürmesiyle inilebilecek maksimum sülfat konsatrasyonlarının 2500-3000 mg/l'ler mertebesinde olmasıdır. BaSO₄ çöktürmesi ile kıyaslandığında ise, daha ekonomik ve pratik bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Dolayısıyla, etrinjit çöktürmesi yöntemi hem CaSO₄ hem de BaSO₄ çöktürmesi yerine bir alternatif yöntem olarak uygulanabilir.

- Gerçekleştirilen bu çalışmada, sistemin bir çok yönü aydınlatılmıştır. Buna karşın, üstünde durulması gereken pek çok nokta vardır. Bu noktaların başlıcaları; iyonik güç hesaplarının duyarlılığının araştırılması, monosülfat çökmesinin incelenmesi, etrinjit çöktürmesinin kinetik olarak incelenmesidir.



KAYNAKLAR

ATKINS, M., GLASSER, F. P., KINDNESS, A. (1992), Cement Hydrate Phases: Solubility at 25°C, Cement and Concrete Research, Vol. 22, 241-246.

ATKINS, M., MacPHEE, D., KINDNESS, A., GLASSER, F. P. (1991), Solubility Properties of Ternary and Quaternary Compounds in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ System, Cement and Concrete Research, Vol. 21, 991-998.

BENSTED, J., VARMA S. P. (1973), The Low Sulphate Form of Calcium, Sulphoaluminate (monosulphate), Cement Techn. May/June.

CARLSON, E. T., BERGMAN, H. A. (1960), J. Res. N. B. S., 64A (4), 331-341.

CHOI, E. ve RIM, J. M., (1991), Competition and Inhibition of Sulfate Reducers and Methane Producers in Anaerobic Treatment, Wat. Sci. and Tech., Vol. 23, Kyoto 1259-1264.

CHRISTOE, J. R., (1976), Removal of Sulfate from Industrial Wastewaters, Journal of Water Pollution Control Federation, Vol 48, No 12, 2804-2808.

COLLEPARDI, M., BALDINI, G., PAURI, M., (1978), Tricalcium Aluminate Hydration in the Presence of Lime , Gypsum or Sodium Sulfate, Cement and Concrete Research, Pergamon Press, Vol. 8, 571-580.

COSTA, F. J. C. B., ROCHA, B. B. M., VIANA, C. E., TOLEDO, A. C., (1986), Utilization of Vinsasse Effluents from an Anaerobic Reactor, Wat. Sci. Tech., Vol. 18, No. 12, 135-141.

ÇAKIR, S., (1988), Hava Kirliliğinden Kaynaklanan Asit Depolanması ve Çevrede Yaratacağı Olumsuz Etkiler, Çevre, Vol. 5, s. 35-44.

DAMIDOT, D., ATKINS, M., KINDNESS, A., GLASSER, F. B., (1992), Sulphate Attack on Concrete: Limits of the AFt Stability Domain, Cement and Concrete Research, Vol.22, 229-234.

DAMIDOT, D., GLASSER, F. D. (1993), Thermodynamic Investigation of the $\text{CaAl}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System at 25°C and the Influence of Na_2O , Cement and Concrete Research, Vol 23, 221-238.

D'ANS, J., EICK, H., (1953), Zement, Kalk und Gibbs, Vol. 6, 302-311.

DAVIES, M. L., CORNWELL, D. A. (1991), Introduction to Environmental Engineering, McGraw-Hill.

DEPARTMENT OF ENVIRONMENT, (1979), Acid Soluble Aluminium in Raw and Potable Waters by Spectrophotometry Using Pyrocatechol Violet: 1979 Tentative Method, Her Majesty's Stationary Office, London, UK.

ECKENFELDER, W. W. Jr. (1989), Industrial Water Pollution Handbook, McGraw-Hill Company.

ENGEL, W. A., VAN GILS, W. M. A., HEIJNEN, J. J., KOEVOETA, W. A. A., (1986), Full-Scale Performance of a Fluidized Bed in a Two-Stage Anaerobic Wastewater Treatment at Gist-Brocades, Anaerobic Treatment a Grown-Up Technology, Aquatec'86, 299-307.

EPA, (1977), Federal Guidelines, State and Local Pretreatment Programs, EPA-430/9-76-017c, Vol. 3, Appendix 8.

EPA, (1978), Textile Dyeing Wastewater Characterization and Treatment, EPA-600/2-78-098.

GERMİRLİ, F., (1986), Physical-Chemical System for the Treatment of Textile Dyeing Wastewaters, Istanbul Technical University, Science Institute, Msc. Thesis.

GHORAB, H.Y., KISHAR, E. A., (1985), Studies on the Stability of the Calcium Sulfoaluminate Hydrates, Cement and Concrete Research, Vol.15, 93-99.

GÖNENÇ, İ. E., TÜNAY, O., EREMEKTAR, G., BASKE, C., (1991), Türk Şeker Alkol Fabrikası Melas Şlempesinin Değerlendirilmesi, Arıtma ve Uzaklaştırma Sistemlerinin Araştırılma Projesi – Atıksu Karakterizasyon Raporu, İTÜ İnşaat Fakültesi.

HÖGLUND, D. O. (1992), Some Notes on Ettringite Formation in Cementitious Materials; Influence of Hydration and Thermodynamic Constraints for Durability, Cement and Concrete Research, Vol. 22 ; 217-228.

İNCECİK, S., ŞEN, O., KADIOĞLU, M., ALP, K., (1994), İstanbul'da Hava Kirliliğinin Yüzeysel Su Kaynakları Üzerindeki Potansiyel Etkileri, 1. Ulusal Hidrometeoroloji Sempozyumu, İTÜ, İstanbul, 244-260.

İSKİ Kanalizasyon Sistemine Deşarj Yönetmeliği, (1997).

JONES, F. E. , (1944) , J. Phys. Chem. ,48, 311-356.

KABDAŞLI, I. (1995) Kimyasal Çöktürme ile Sülfat Giderilmesinde Yaklaşımlar ve Uygulama Esasları, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

KEMMER, F. N., McCALLION, J., (1979), The Nalco Water Handbook, McGraw-Hill Company.

KLEIN, A., MEHTA, P. K., (1968), Fifth International Symposium on Chemistry of Cement, Tokyo, Proc., Part IV, 336.

KUZEL, J. H., (1996), Initial Hydration Reaction and Mechanism of Delayed Ettringite Formation in Portland Cements, Cement and Concrete Composites, 18, 195-203.

MEHTA, P. K., (1983), Mechanism of Sulfate Attack on Portland Cement Concrete-Another Look, Cement and Concrete Research, Vol.13, 401-406.

MILLERO, F. J., SCHREIBER, D. R., (1982), Use of the Ion Pairing Model to Estimate Activity Coefficients of the Ionic Components of Natural Waters, American Journal of Science, Vol. 282, 1508-1540.

MÖLLER, G. , PETERSONS, N., SAMULSENS, P., (1982), Betonhandbook, Sec. Edition, Pub. AB Svensk Byggtjänst, Box 7853, S-103 99 Stockholm.

OECD ,Control Policies for Specific Water Pollutants, (1982), Paris.

ODLER, I., ABDUL MAULA, S. (1984), Possibilities of Quantitative Determination of the Aft-(Ettringite) and AFm-(Monosulphate) Phases in Hydrated Cement Pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 14, pp.133-141.

PEHLİVANOĞLU, E., (1997), Etrinit ile Sülfat Çöktürmesinin İncelenmesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

PING, X., BEAUDION J. J. (1992), Mechanism of Sulphate Expansion, I. Thermodynamic Principle of Crystallization Pressure, Cement and Concrete Research. Vol 22, 631-640.

REARDON, E. J., (1990) an Ion Interaction Model for the Determination of Chemical Equilibria in Cement/water systems, Cement and Concrete Research, Vol. 20, 175-192.

REARDON, E. J., (1992). Waste Management, Vol. 12, 221.

RINZEMA, A., PAERDEKOOPER, A., SEGT, A., LETLINGA, G., (1986), Anaerobic Treatment of Edible Oil Refinery Wastewater in Granular Sludge UASB Reactor, Anaerobic Treatment a Grown-Up Technology, Aquatech'86, 207-217.

SAWYER, C. N., McCARTY, P. L. (1978), Chemistry for Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw-Hill, 277.

SELIGMANN, P., GREENING, N. R. (1968), Phase Equilibria of Cement-Water, The Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Part II, Published by Cement and Concrete Association.

SIMPSON, A. E., BUCKLEY, C.A. (1988), The Removal of Sulphuric Acid from Natural and Industrial Wastewaters.

SILLEN, L. G., MARTEL, A. E., (1964), Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publ., No.17, The Chemical Society, London.

SILLEN, L. G., MARTEL, A. E., (1971), Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publ., No.25, The Chemical Society, London.

SNOEYINK, V. L., Jenkins, D., (1980), Water Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., 463.

STRAUB, P. C. (1989), Practical Handbook of Environmental Control, First Edition, CRC Press.

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

TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F. L. (1991), Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse, Third Ed., McGraw-Hill.

TRUSLER, G. E., EDWARDS, R. I., BROUCKAERT, C. J., BUCKLEY, C. A., (1988). The Chemical Removal of Sulphates, Fifth National Meeting of SAChE, W3-0, Pretoria.

EKLER



Tablo A.1 NaOH İlaveli Na_2SO_4 - AlCl_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Sistemi Teorik Çözüm Sonuçları

	pH = 11,03		pH = 11,50			pH = 12,00		
	$[\text{M}]_1$	$[\text{M}]_2$	$[\text{M}]_1$	$[\text{M}]_2$	γ_2	$[\text{M}]_1$	$[\text{M}]_2$	γ_2
I	0,05683	*	0,12568	0,130	-	0,13166	0,1390	-
SO_4^{2-}	5,13E-04	*	3,00E-04	8,18E-04	3,86E-01	1,98E-04	5,86E-04	3,79E-01
CaSO_4^0	1,53E-04	*	6,44E-05	4,64E-05	1,00E+00	2,81E-05	2,02E-05	1,00E+00
Ca^{2+}	1,46E-03	*	1,05E-03	1,96E-03	3,68E-01	6,94E-04	1,23E-03	3,62E-01
Na^+	5,19E-02	*	1,22E-01	1,23E-01	7,71E-01	1,29E-01	1,34E-01	7,68E-01
NaSO_4^-	1,40E-04	*	1,93E-04	2,09E-04	7,53E-01	1,35E-04	1,60E-04	7,49E-01
Al^{3+}	4,03E-25	*	3,72E-27	2,65E-26	1,22E-01	2,41E-29	1,95E-28	1,18E-01
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	5,37E-04	*	3,72E-04	7,16E-04	1,00E+00	2,41E-04	5,11E-04	1,00E+00
$\text{C}_{\text{T,SO}_4^{2-}}$	8,06E-04	*	5,57E-04	1,07E-03	-	3,61E-04	7,67E-04	-
$\text{C}_{\text{T,Ca}^{2+}}$	1,61E-03	*	1,11E-03	2,08E-03	-	7,22E-04	1,39E-03	-
P_1	8,41E-03	*	1,98E-02	1,96E-02	-	1,99E-02	1,97E-02	-
$\text{C}_{\text{T,Na}^{+}}$	5,20E-02	*	1,22E-01	1,23E-01	-	1,29E-01	1,34E-01	-

$[\]_1$ İyonik güç düzeltilmesiz çözüm $[\]_2$ İyonik güç düzeltilmeli çözüm

* Etrinjitin tek katı faz olarak çökmediği belirlenmiş olup, bu durum için çözüm yapılmamıştır.

** Sistemde mevcut olan ve sisteme pH ayarı için ilave edilen toplam sodyum miktarını ifade etmektedir.

Tablo A.1 Devamı

	pH = 12,50				pH = 13,00				pH = 13,20				pH = 13,50			
	[M] ₁	[M] ₂	γ_2		[M] ₁	[M] ₂	γ_2		[M] ₁	[M] ₂	γ_2		[M] ₁	[M] ₂	γ_2	
I	0,15272	0,171	-		0,22073	0,273	-		*	0,355	-		*	0,545	-	
SO ₄ ²⁻	1,26E-04	4,70E-04	3,56E-01		7,33E-05	4,36E-04	3,07E-01		*	4,35E-04	2,80E-01		*	4,36E-04	2,40E-01	
CaSO ₄ ⁰	1,19E-05	8,69E-06	1,00E+00		4,80E-06	3,63E-06	1,00E+00		*	2,53E-06	1,00E+00		*	1,49E-06	1,00E+00	
Ca ²⁺	4,64E-04	7,44E-04	3,42E-01		3,20E-04	4,36E-04	3,04E-01		*	3,54E-04	2,87E-01		*	2,62E-04	2,65E-01	
Na ⁺	1,51E-01	1,68E-01	7,56E-01		2,20E-01	2,71E-01	7,33E-01		*	3,53E-01	7,22E-01		*	5,44E-01	7,10E-01	
NaSO ₄ ⁻	1,00E-04	1,52E-04	7,34E-01		8,45E-05	1,99E-04	7,02E-01		*	2,39E-04	6,84E-01		*	3,23E-04	6,58E-01	
Al ³⁺	1,59E-31	1,77E-30	1,06E-01		1,08E-33	2,36E-32	8,53E-02		*	4,80E-33	7,64E-02		*	5,12E-34	6,54E-02	
Al(OH) ₄ ⁻	1,59E-04	4,20E-04	1,00E+00		1,08E-04	4,26E-04	1,00E+00		*	4,51E-04	1,00E+00		*	5,07E-04	1,00E+00	
C _{T,SO4} ²⁻	2,38E-04	6,30E-04	-		1,63E-04	6,38E-04	-		*	6,77E-04	-		*	7,61E-04	-	
C _{T,Ca} ²⁺	4,76E-04	1,01E-03	-		3,25E-04	8,58E-04	-		*	8,55E-04	-		*	8,93E-04	-	
P ₁	1,99E-02	1,98E-02	-		1,99E-02	1,98E-02	-		*	1,98E-02	-		*	1,98E-02	-	
C _{T,Na} ⁺	1,51E-01	1,68E-01	-		2,20E-01	2,72E-01	-		*	3,54E-01	-		*	5,44E-01	-	

[]₁ İyonik güç düzeltilmesiz çözüm []₂ İyonik güç düzeltilmeli çözüm

* Etrinjitin tek katı faz olarak çökmeye başladığı belirlenmiş olup, bu durum için çözüm yapılmamıştır.

** Sistemde mevcut olan ve sisteme pH ayarı için ilave edilen toplam sodyum miktarını ifade etmektedir.

Tablo A.2 Stokiyometrik Üstü $\text{Ca}(\text{OH})_2$ İlaveli Na_2SO_4 - AlCl_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Sistemi Teorik Çözüm Sonuçları

	pH = 11,00			pH = 11,30			pH = 11,50			pH = 11,55		
	$[\text{M}]_1$	$[\text{M}]_2$	γ_2	$[\text{M}]_1$	$[\text{M}]_2$	γ_2	$[\text{M}]_1$	$[\text{M}]_2$	γ_2	$[\text{M}]_1$	$[\text{M}]_2$	γ_2
I	*	0,132213	-	0,123838	*		0,12575	0,13	-	*	0,13	-
SO_4^{2-}	*	1,67E-03	3,84E-01	3,61E-04	*		4,47E-04	4,63E-04	3,86E-01	*	3,96E-04	3,86E-01
CaSO_4^0	*	6,11E-06	1,00E+00	8,99E-05	*		5,56E-05	4,20E-05	1,00E+00	*	3,78E-05	1,00E+00
Ca^{2+}	*	3,65E-03	3,66E-01	1,22E-03	*		1,86E-03	3,12E-03	3,68E-01	*	3,29E-03	3,68E-01
CaOH^+	*	4,37E-06	7,90E-01	4,91E-05			1,19E-04	1,13E-04	7,91E-01	*	1,34E-04	7,91E-01
Na^+	*	1,20E-01	7,70E-01	1,20E-01	*		1,20E-01	1,20E-01	7,71E-01	*	1,20E-01	7,71E-01
NaSO_4^-	*	1,51E-04	7,52E-01	2,27E-04	*		9,23E-05	1,15E-04	7,53E-01	*	9,85E-05	7,53E-01
Al^{3+}	*	1,44E-24	1,21E-01	2,85E-26	*		1,96E-27	1,53E-26	1,22E-01	*	8,29E-27	1,22E-01
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	*	3,86E-04	1,00E+00	4,52E-04	*		1,96E-04	4,13E-04	1,00E+00	*	3,55E-04	1,00E+00
$\text{C}_{\text{T},\text{SO}_4}^{2-}$	*	1,83E-03	-	6,79E-04	*		2,95E-04	6,20E-04	-	*	5,33E-04	-
$\text{C}_{\text{T},\text{Ca}}^{2+}$	*	3,66E-03	-	1,36E-03	*		2,03E-03	3,28E-03	-	*	3,47E-03	-
P_1	*	1,94E-02	-	1,98E-02	*		1,99E-02	1,98E-02	-	*	1,98E-02	-
$\text{P}_3^{\#}$	*	8,34E-04	-	-	*		-	-	-	*	-	-
$\text{C}_{\text{T},\text{Ca}}^{**}$	*	1,20E-01	-	1,20E-01	*		1,21E-01	1,22E-01	-	*	1,23E-01	-

[]₁ İyonik güç düzeltilmesiz çözüm

[]₂ İyonik güç düzeltilmeli çözüm

* Etrinjitin tek katı faz olarak çökmediği belirlenmiş olup, bu durum için çözüm yapılmamıştır.

Etrinjit ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ birlikte çöküğü çözüm için yapılan çözüm sonucudur.

** Sistemde mevcut olan ve sisteme pH ayarı için ilave edilen toplam kalsiyum miktarını ifade etmektedir.

Tablo A.2 Devamı

	pH = 12,00			pH = 12,46			pH = 12,50			pH = 12,75		
	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂
I	0,134678	0,142	-	*	0,18	-	0,163625	0,186	-	*	0,23	-
SO ₄ ²⁻	1,79E-05	6,74E-05	3,76E-01	*	9,81E-06	3,51E-01	1,87E-06	8,17E-06	3,48E-01	*	3,10E-06	3,25E-01
CaSO ₄ ⁰	1,68E-05	1,36E-05	1,00E+00	*	4,50E-06	1,00E+00	4,58E-06	4,03E-06	1,00E+00	*	2,18E-06	1,00E+00
Ca ²⁺	4,58E-03	7,31E-03	3,59E-01	*	1,89E-02	3,38E-01	1,20E-02	2,07E-02	3,35E-01	*	3,34E-02	3,17E-01
CaOH ⁺	9,25E-04	8,22E-04	7,87E-01	*	5,77E-03	7,79E-01	7,65E-03	6,95E-03	7,78E-01	*	1,89E-02	7,73E-01
Na ⁺	1,20E-01	1,20E-01	7,66E-01	*	1,20E-01	7,54E-01	1,20E-01	1,20E-01	7,52E-01	*	1,20E-01	7,41E-01
NaSO ₄ ⁻	1,13E-05	1,64E-05	7,47E-01	*	2,24E-06	7,31E-01	1,18E-06	1,85E-06	7,28E-01	*	6,60E-07	7,14E-01
Al ³⁺	3,07E-30	2,50E-29	1,16E-01	*	7,23E-32	1,04E-01	5,08E-33	4,13E-32	7,28E-01	*	1,97E-33	9,23E-02
Al(OH) ₄ ⁻	3,07E-05	6,49E-05	1,00E+00	*	1,10E-05	1,00E+00	5,08E-06	9,37E-06	1,00E+00	*	3,96E-06	1,00E+00
C _{T,SO4} ²⁻	4,60E-05	9,74E-05	-	*	1,65E-05	-	7,62E-06	1,40E-05	-	*	5,95E-06	-
C _{T,Ca} ²⁺	5,52E-03	8,15E-03	-	*	2,47E-02	-	1,96E-02	2,77E-02	-	*	5,24E-02	-
P ₁	1,97E-02	2,00E-02	-	*	2,00E-02	-	1,74E-02	2,00E-02	-	*	2,00E-02	-
C _{T,Ca} ^{**}	1,25E-01	1,29E-01	-	*	1,50E-01	-	1,40E-01	1,55E-01	-	*	1,91E-01	-

[]₁ İyonik güç düzeltilmesiz çözüm[]₂ İyonik güç düzeltilmeli çözüm

* Etrinitin tek katı faz olarak çökmediği belirlenmiş olup, bu durum için çözüm yapılmamıştır.

** Sistemde mevcut olan ve sisteme pH ayarı için ilave edilen toplam kalsiyum miktarını ifade etmektedir.

Tablo A.3 21400 mg/l sülfat ve 3240 mg/l karbonat konsantrasyonları için Na₂SO₄ - Na₂CO₃ - AlCl₃ - Ca(OH)₂ Sistemi Teor

	pH = 11,00			pH = 11,50			pH = 11,85			pH = 12,00		
	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂
I	*	0,569733	-	0,556	0,564281	-	0,555	-	-	-	0,560713	-
SO ₄ ²⁻	*	1,45E-03	2,37E-01	2,01E-04	9,63E-04	2,37E-01	1,64E-04	-	-	-	6,45E-04	2,38E-01
CaSO ₄ ⁰	*	9,57E-10	1,00E+00	4,61E-05	4,16E-05	1,00E+00	2,61E-05	-	-	-	1,81E-05	1,00E+00
Ca ²⁺	*	5,17E-03	2,64E-01	1,13E-03	3,38E-03	2,64E-01	7,81E-04	-	-	-	2,19E-03	2,64E-01
CaOH ⁺	*	3,86E-05	7,82E-01	7,19E-05	8,02E-05	7,82E-01	1,12E-04	-	-	-	1,65E-04	7,82E-01
Na ⁺	*	5,53E-01	7,09E-01	5,52E-01	5,53E-01	7,09E-01	5,53E-01	-	-	-	5,53E-01	7,09E-01
NaSO ₄ ⁻	*	1,08E-03	6,55E-01	5,81E-04	7,18E-04	6,56E-01	4,75E-04	-	-	-	4,82E-04	6,56E-01
CO ₃ ²⁻	*	1,48E-05	2,21E-01	3,97E-06	2,26E-05	2,22E-01	5,72E-06	-	-	-	3,47E-05	2,22E-01
CaCO ₃ ⁰	*	1,07E-05	6,60E-01	7,08E-06	1,07E-05	6,62E-01	7,08E-06	-	-	-	1,07E-05	6,64E-01
CaHCO ₃ ⁺	*	1,93E-08	7,82E-01	5,25E-09	6,09E-09	7,82E-01	2,33E-09	-	-	-	1,93E-09	7,82E-01
Al ³⁺	*	1,22E-23	6,45E-02	5,52E-27	7,90E-26	6,47E-02	1,74E-28	-	-	-	5,21E-28	6,49E-02
Al(OH) ₄ ⁻	*	1,15E-03	1,00E+00	5,52E-04	7,53E-04	1,00E+00	4,43E-04	-	-	-	5,01E-04	1,00E+00
C _{T,SO4} ²⁻	*	2,63E-03	-	8,28E-04	1,72E-03	-	6,65E-04	-	-	-	1,14E-03	-
C _{T,Ca} ²⁺	*	5,31E-03	-	1,25E-03	3,51E-03	-	9,26E-04	-	-	-	2,38E-03	-
P ₁	*	7,34E-02	-	7,40E-02	7,37E-02	-	7,41E-02	-	-	-	7,39E-02	-
P ₂	*	5,40E-02	-	5,40E-02	5,39E-02	-	5,40E-02	-	-	-	5,39E-02	-

[]₁ İyonik güç düzeltilmesiz çözüm

[]₂ İyonik güç düzeltilmeli çözüm

* Etrinjitin tek katı faz olarak çökmeyeği belirlenmiş olup, bu durum için çözüm yapılmamıştır.

Tablo A.3 Devamı

	pH=12,50			pH=12,91			pH=13,00			pH=13,03	
	[M] ₁	[M] ₂	γ_2	[M] ₁	[M] ₂	γ_2	[M] ₁	[M] ₂	γ_2	[M] ₁	[M] ₂
I	0,554	0,558380	-	*	0,557112	-	*	0,579741		0,554	-
SO ₄ ²⁻	1,26E-04	4,48E-04	2,38E-01	*	3,53E-04	2,39E-01	*	3,38E-04	2,35E-01	1,18E-04	*
CaSO ₄ ⁰	9,32E-06	7,93E-06	1,00E+00	*	4,06E-06	1,00E+00	*	3,50E-06	1,00E+00	4,11E-06	*
Ca ²⁺	3,61E-04	1,38E-03	2,64E-01	*	8,93E-04	2,64E-01	*	8,21E-04	2,63E-01	1,70E-04	*
CaOH ⁺	2,30E-04	3,28E-04	7,81E-01	*	5,49E-04	7,81E-01	*	6,09E-04	7,83E-01	3,66E-04	*
Na ⁺	5,53E-01	5,53E-01	7,09E-01	*	5,53E-01	7,09E-01	*	5,76E-01	7,09E-01	5,53E-01	*
NaSO ₄ ⁻	3,67E-04	3,35E-04	6,56E-01	*	2,64E-04	6,56E-01	*	2,60E-04	6,54E-01	3,43E-04	*
CO ₃ ²⁻	1,24E-05	5,51E-05	2,23E-01	*	8,49E-05	2,23E-01	*	9,41E-05	2,20E-01	2,62E-05	*
CaCO ₃ ⁰	7,08E-06	1,06E-05	6,65E-01	*	1,06E-05	6,66E-01	*	1,08E-05	6,55E-01	7,08E-06	*
CaHCO ₃ ⁺	5,25E-10	6,08E-10	7,81E-01	*	2,36E-10	7,81E-01	*	1,93E-10	7,83E-01	1,56E-10	*
Al ³⁺	3,35E-31	3,58E-30	6,49E-02	*	6,34E-32	6,50E-02	*	2,84E-32	6,42E-02	2,40E-33	*
Al(OH) ₄ ⁻	3,35E-04	3,46E-04	1,00E+00	*	2,72E-04	1,00E+00	*	2,62E-04	1,00E+00	3,10E-04	*
C _{T,SO₄} ²⁻	5,02E-04	7,90E-04	-	*	6,21E-04	-	*	6,02E-04	-	4,66E-04	*
C _{T,Ca} ²⁺	6,08E-04	1,72E-03	-	*	1,46E-03	-	*	1,44E-03	-	5,48E-04	*
P ₁	7,41E-02	7,40E-02	-	*	7,41E-02	-	*	7,41E-02	-	7,42E-02	*
P ₂	5,40E-02	5,39E-02	-	*	5,38E-02	-	*	5,38E-02	-	5,40E-02	*

[]₁ İyonik güç düzeltilmesiz çözüm[]₂ İyonik güç düzeltilmeli çözüm

* Etrinjitin tek katı faz olarak çökmediği belirlenmiş olup, bu durum için çözüm yapılmamıştır.

Tablo A.4 2450 mg/l sülfat ve 890 mg/l karbonat konsantrasyonu için Na₂CO₃- Na₂SO₄ - AlCl₃ - Ca(OH)₂ Sistemi Teorik Çözüm Sonuçları

	pH = 11,00			pH = 11,50			pH = 12,00			pH = 12,28		
	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂
I	*	0,087973	-	0,0814	0,084598	-	0,08031	0,082414	-	*	0,081561	-
SO ₄ ²⁻	*	1,19E-03	4,29E-01	3,46E-04	7,94E-04	4,33E-01	2,49E-04	5,43E-04	4,36E-01	*	4,51E-04	4,37E-01
CaSO ₄ ⁰	*	1,24E-04	1,00E+00	6,91E-05	5,44E-05	1,00E+00	3,09E-05	2,39E-05	1,00E+00	*	1,52E-05	1,00E+00
Ca ²⁺	*	2,90E-03	4,09E-01	9,79E-04	1,87E-03	4,13E-01	6,08E-04	1,19E-03	4,16E-01	*	9,06E-04	4,17E-01
CaOH ⁻	*	3,59E-05	8,07E-01	6,25E-05	7,38E-05	8,09E-01	1,23E-04	1,49E-04	8,10E-01	*	2,15E-04	8,11E-01
Na ⁺	*	7,80E-02	7,93E-01	7,81E-02	7,81E-02	7,96E-01	7,81E-02	7,81E-02	7,97E-01	*	7,81E-02	7,98E-01
NaSO ₄ ⁻	*	2,12E-04	7,80E-01	1,42E-04	1,43E-04	7,83E-01	1,02E-04	9,87E-05	7,85E-01	*	8,22E-05	7,85E-01
CO ₃ ²⁻	*	9,41E-06	4,00E-01	4,56E-06	1,43E-05	4,04E-01	7,35E-06	2,22E-05	4,07E-01	*	2,89E-05	4,08E-01
CaCO ₃ ⁰	*	7,55E-06	9,38E-01	7,08E-06	7,53E-06	9,40E-01	7,08E-06	7,51E-06	9,42E-01	*	7,51E-06	9,42E-01
CaHCO ₃ ⁺	*	1,70E-08	8,07E-01	5,25E-09	5,37E-09	8,09E-01	1,66E-09	1,70E-09	8,10E-01	*	8,97E-10	8,11E-01
Al ³⁺	*	2,48E-24	1,50E-01	3,71E-27	1,59E-26	1,53E-01	2,54E-29	1,06E-28	1,00E+00	*	6,81E-30	1,56E-01
Al(OH) ₄ ⁻	*	7,93E-04	1,00E+00	3,71E-04	5,18E-04	1,00E+00	2,54E-04	3,48E-04	-	*	2,87E-04	1,00E+00
C _{T,SO4} ²⁻	*	1,53E-03	-	5,56E-04	9,92E-04	-	3,82E-04	6,66E-04	-	*	5,49E-04	-
C _{T,Ca} ²⁺	*	3,07E-03	-	1,12E-03	2,01E-03	-	7,68E-04	1,37E-03	-	*	1,14E-03	-
P ₁	*	8,00E-03	-	8,32E-03	8,18E-03	-	8,38E-03	8,29E-03	-	*	8,32E-03	-
P ₂	*	1,36E-02	-	1,36E-02	1,36E-02	-	1,36E-02	1,36E-02	-	*	1,36E-02	-

[]₁ İyonik güç düzeltilmesiz çözüm

[]₂ İyonik güç düzeltilmeli çözüm

Tablo A.4 Devamı

	pH=12,44			pH=12,50			pH=12,70		pH=13,00		
	[M] ₁	[M] ₂	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂	[M] ₁	[M] ₂	γ ₂
I	0,079675	*	*	0,100705	-	0,079415	*	0,07922	0,206204	-	-
SO ₄ ²⁻	2,00E-04	*	*	4,06E-04	4,14E-01	1,85E-04	*	1,51E-04	3,44E-04	3,37E-01	-
CaSO ₄ ⁰	1,54E-05	*	*	1,03E-05	1,00E+00	1,02E-05	*	5,77E-06	4,12E-06	1,00E+00	-
Ca ²⁺	3,77E-04	*	*	7,61E-04	3,94E-01	2,69E-04	*	1,87E-04	5,35E-04	3,26E-01	-
CaOH ⁻	2,08E-04	*	*	2,90E-04	8,01E-01	2,73E-04	*	3,77E-04	5,53E-04	7,76E-01	-
Na ⁺	7,81E-02	*	*	9,77E-02	7,86E-01	7,81E-02	*	1,51E-01	2,04E-01	7,46E-01	-
NaSO ₄ ⁻	8,20E-05	*	*	8,77E-05	7,71E-01	7,59E-05	*	1,20E-04	1,28E-04	7,21E-01	-
CO ₃ ²⁻	1,19E-05	*	*	3,88E-05	3,84E-01	1,66E-05	*	2,39E-05	8,34E-05	3,07E-01	-
CaCO ₃ ⁰	7,08E-06	*	*	7,62E-06	9,29E-01	7,08E-06	*	7,08E-06	8,23E-06	8,60E-01	-
CaHCO ₃ ⁺	6,07E-10	*	*	5,40E-10	8,01E-01	3,31E-10	*	1,66E-10	1,76E-10	7,76E-01	-
Al ³⁺	3,55E-31	*	*	8,55E-31	1,39E-01	2,87E-32	*	1,84E-33	1,07E-32	9,71E-02	-
Al(OH) ₄ ⁻	1,98E-04	*	*	2,59E-04	1,00E+00	1,81E-04	*	1,84E-04	2,29E-04	1,00E+00	-
C _{T,SO4} ²⁻	2,97E-04	*	*	5,03E-04	-	2,71E-04	*	2,59E-04	4,76E-04	-	-
C _{T,Ca} ²⁺	6,07E-04	*	*	1,07E-03	-	5,59E-04	*	5,43E-04	1,10E-03	-	-
P ₁	8,41E-03	*	*	8,34E-03	-	8,42E-03	*	8,41E-03	8,35E-03	-	-
P ₂	1,36E-02	*	*	1,35E-02	-	1,36E-02	*	1,36E-02	1,35E-02	-	-

[]₁ İyonik güç düzeltmesiz çözüm[]₂ İyonik güç düzeltmeli çözüm

Tablo A.5 AlCl_3 - H_2SO_4 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH Sistemi Teorik Çözüm Sonuçları

pH	SO_4^{2-} [M]	CaSO_4^0 [M]	Ca^{2+} [M]	Na^+ [M]	NaSO_4^- [M]	Al^{3+} [M]	$\text{Al}(\text{OH})_3$ [M]	$\text{C}_{\text{T}, \text{SO}_4^{2-}}$ [M]	$\text{C}_{\text{T}, \text{Ca}^{2+}}$ [M]	P_1 [M]	$\text{K}_{\text{so}(\text{o})}$	P_0 [M]	$\text{C}_{\text{T}, \text{Na}^{+}}$ [M]
9,57	1,26E-03	1,39E-03	5,43E-03	1,15E-01	7,58E-04	1,19E-18	2,27E-03	3,41E-03	6,82E-03	1,89E-02	1,07E-35	-	0,1154899
11,05	4,29E-04	1,34E-04	1,53E-03	1,20E-01	2,70E-04	3,51E-25	5,56E-04	8,33E-04	1,67E-03	1,97E-02	1,16E-33	-	0,1200109
12,02	1,95E-04	2,71E-05	6,82E-04	1,30E-01	1,33E-04	1,97E-29	2,36E-04	3,55E-04	7,09E-04	1,99E-02	2,84E-32	-	0,1299984
12,70	1,03E-04	8,37E-06	3,98E-04	1,70E-01	9,18E-05	2,15E-32	1,35E-04	2,03E-04	4,06E-04	1,99E-02	2,99E-31	-	0,1698479
13,00	7,33E-05	4,80E-06	3,20E-04	2,20E-01	8,45E-05	1,08E-33	1,08E-04	1,63E-04	3,25E-04	1,99E-02	9,08E-31	-	0,2197832
13,34	4,61E-05	2,43E-06	2,58E-04	3,39E-01	8,18E-05	3,79E-35	8,69E-05	1,30E-04	2,61E-04	2,00E-02	3,54E-30	-	0,3386024
13,36	4,47E-05	2,33E-06	2,55E-04	3,49E-01	8,18E-05	3,12E-35	8,57E-05	1,29E-04	2,58E-04	2,00E-02	3,85E-30	-	0,348915
13,40	4,68E-05	2,36E-06	2,47E-04	3,71E-01	9,10E-05	1,83E-35	7,30E-05	1,40E-04	2,50E-04	1,99E-02	3,72E-30	1,53E-05	0,3710426

** Sistemde mevcut olan ve sisteme pH ayarı için ilave edilen toplam sodyum miktarını ifade etmektedir.

o Monosülfat fazını ifade etmektedir.

Tablo A.6 Stokiyometrik Üstü $\text{Ca}(\text{OH})_2$ İlaveli $\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Ca}(\text{OH})_2$ Sistemi Teorik Çözüm Sonuçları

pH	SO_4^{2-} [M]	CaSO_4^0 [M]	Ca^{2+} [M]	CaOH^+ [M]	Al^{3+} [M]	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ [M]	$\text{C}_{\text{T}, \text{SO}_4}^{2-}$ [M]	$\text{C}_{\text{T}, \text{Ca}}^{2+}$ [M]	P_1 [M]	$\text{K}_{\text{ad}(\text{o})}$	P_0 [M]	$\text{C}_{\text{T}, \text{Ca}^{3+}}$ [M]
10,07	1,48E-05	1,82E-04	6,01E-04	1,42E-04	6,88E-22	1,31E-04	1,97E-04	6,04E-02	1,99E-02	6,32E-34	-	0,18
11,55	9,81E-07	1,20E-05	5,96E-05	4,27E-03	8,44E-29	8,62E-06	1,29E-05	6,39E-02	2,00E-02	1,46E-31	-	0,184
12	4,35E-07	5,25E-06	5,90E-02	1,20E-02	3,79E-31	3,79E-06	5,69E-06	7,09E-02	2,00E-02	7,59E-31	-	0,191
12,2	3,05E-07	3,65E-06	5,86E-02	1,87E-02	4,18E-32	2,63E-06	3,96E-06	7,73E-02	2,00E-02	1,57E-30	-	0,197
12,5	2,02E-07	2,37E-06	5,75E-02	3,67E-02	1,30E-33	1,30E-06	2,57E-06	9,42E-02	2,00E-02	3,72E-30	3,13E-07	0,214
12,8	2,07E-07	2,37E-06	5,59E-02	7,12E-02	2,14E-35	3,40E-07	2,58E-06	1,27E-01	2,00E-02	3,72E-30	1,03E-06	0,247

** Sistemde mevcut olan ve sisteme pH ayarı için ilave edilen toplam kalsiyum miktarını ifade etmektedir.

o Monosülfat fazını ifade etmektedir.

Tablo B.1 Na_2SO_4 - AlCl_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH Sistemi Etrinjit Çöktürmesi Deney Sonuçları

Giriş					Etrinjit Çöktürmesi Sonrası			
pH	C_{T,SO_4} [mg/l]	$C_{T,\text{Ca}}$ [mg/l]	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ [M/M/M]	$C_{T,\text{Na}}$ [mg/l]	pH	C_{T,SO_4} [mg/l]	$C_{T,\text{Ca}}$ [mg/l]	Süre [gün]
11,50	5760	4800	3/6/2	2842	11,80	19	14	5
12,00	5760	4800	3/6/2	3096	12,09	33	27	5
12,50	5760	4800	3/6/2	3870	12,45	39	16	5
13,00	5760	4800	3/6/2	6247	12,73	76	10	5
13,50	5760	4800	3/6/2	12512	13,15	61	8	5

Tablo B.2 Stokiyometrik Üstü Ca(OH)_2 İlaveli Na_2SO_4 - AlCl_3 - Ca(OH)_2 Sistemi Etrinit Çöktürmesi Deney Sonuçları

Giriş				Etrinit Çöktürmesi Sonrası		
pH	$\text{C}_{\text{T,SO}_4}$ [mg/l]	$\text{C}_{\text{T,Ca}}$ [mg/l]	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ [M/M/M]	pH	$\text{C}_{\text{T,SO}_4}$ [mg/l]	$\text{C}_{\text{T,Ca}}$ [mg/l] Süre [gün]
11,50	5760	4886	3/6,11/2	11,99	82	106 5
12,00	5760	5151	3/6,44/2	12,11	35	117 5
12,46	5760	6018	3/7,52/2	12,45	27	261 5
12,75	5760	7651	3/9,56/2	12,66	25	273 5

Tablo B.3 Na_2CO_3 - Na_2SO_4 - AlCl_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH Sistemi Atıksu Üzerinde Etrinjit Çöktürmesi Deney Sonuçları

Giriş (Boya Banyosu)					Etrinjit Çöktürmesi Sonrası			
pH	$\text{C}_{\text{T,SO}_4}$ [mg/l]	$\text{C}_{\text{T,Ca}}$ [mg/l]	$\text{C}_{\text{T,CO}_3}$ [mg/l]	$\text{SO}_4^{2-} / \text{Ca}^{2+} + \text{C} / \text{Al}^{3+}$ [M/M/M]	pH	$\text{C}_{\text{T,SO}_4}$ [mg/l]	$\text{C}_{\text{T,Ca}}$ [mg/l]	Süre [gün]
11,50	21398	19976	3240	3 / 6+C / 2	11,43	172	16,2	5
11,85	21398	19976	3240	3 / 6+C / 2	11,58	103	13	5
12,50	21398	19976	3240	3 / 6+C / 2	12,20	279	6,13	5
13,03	21398	19976	3240	3 / 6+C / 2	12,61	488	2,4	5

C : CaCO_3 çökmesi için gerekli kalsiyum dozu

Tablo B.4 Na_2CO_3 - Na_2SO_4 - AlCl_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH Sistemi Boya Banyosunu Karakterize Eden Sentetik Numuneler Üzerinde Yapılan Etrinit Çöktürmesi Deney Sonuçları

Giriş					Etrinit Çöktürmesi Sonrası			
pH	C_{T,SO_4} [mg/l]	$C_{T,\text{Ca}}$ [mg/l]	C_{T,CO_3} [mg/l]	$\text{SO}_4^{2-} / \text{Ca}^{2+} + \text{C} / \text{Al}^{3+}$ [M/M/M]	pH	C_{T,SO_4} [mg/l]	$C_{T,\text{Ca}}$ [mg/l]	Süre [gün]
11,50	21398	19976	3240	3 / 6+C / 2	11,43	56,85	10,82	5
11,85	21398	19976	3240	3 / 6+C / 2	11,58	42,42	11	5
12,50	21398	19976	3240	3 / 6+C / 2	12,20	205	14	5
13,03	21398	19976	3240	3 / 6+C / 2	12,61	237	24	5

C : CaCO_3 çökelmesi için gerekli kalsiyum dozu

Tablo B.5 Na₂CO₃ - Na₂SO₄ - AlCl₃ - Ca(OH)₂ - NaOH Sistemi Atıksu Üzerinde Yapılan Etrinjit Çöktürmesi Deney Sonuçları

Giriş (Toplam Atıksu)					Etrinjit Çöktürmesi Sonrası			
pH	C _{T,so4} [mg/l]	C _{T,ca} [mg/l]	C _{T,co3} [mg/l]	SO ₄ ²⁻ / Ca ²⁺ + C / Al ³⁺ [M/M/M]	pH	C _{T,so4} [mg/l]	C _{T,ca} [mg/l]	Süre [gün]
11,00	2448	2584	313	3 / 6+C / 2	8,91	530	311	5
11,50	2448	2584	313	3 / 6+C / 2	10,26	360	91,6	5
12,00	2448	2584	313	3 / 6+C / 2	10,70	325	54	5
12,44	2448	2584	313	3 / 6+C / 2	11,56	430	12	5
13,00	2448	2584	313	3 / 6+C / 2	12,62	272	1,34	5

C : CaCO₃ çökelmesi için gerekli kalsiyum dozu

Tablo B.6 Na₂CO₃ - Na₂SO₄ - AlCl₃ - Ca(OH)₂ - NaOH Sistemi Toplam Atıksuyu Karakterize Eden Sentetik Numuneler Üzerinde Yapılan Etrinjit Çöktürmesi Deney Sonuçları

Giriş					Etrinjit Çöktürmesi Sonrası			
pH	C _{T,SO4} [mg/l]	C _{T,Ca} [mg/l]	C _{T,CO3} [mg/l]	SO ₄ ²⁻ / Ca ²⁺ + C / Al ³⁺ [M/M/M]	pH	C _{T,SO4} [mg/l]	C _{T,Ca} [mg/l]	Süre [gün]
11,00	2448	2584	816	3 / 6+C / 2	10,88	63	58,5	5
12,00	2448	2584	816	3 / 6+C / 2	11,79	63	24	5
12,44	2448	2584	816	3 / 6+C / 2	12,18	150	23	5
13,00	2448	2584	816	3 / 6+C / 2	12,59	166	28,5	5

C : CaCO₃ çökelmesi için gerekli kalsiyum dozu

ÖZGEÇMİŞ

25.08.1975 tarihinde Tarsus'ta doğdu. Orta öğrenimini Tarsus Amerikan Lisesi'nde tamamladı. 1997'de İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans programına başladı. Ocak 1998'den beri, Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

