

67821

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Prof. Dr. Selahattin GÖKMEN  
Prof. Dr. Abolmehdi Kiyani  
Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK

ATIKSULARDAKİ SÜLFAT İYONLARININ  
SELÜLOZLU ORTAMDA ÇÖKTÜRÜLMESİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Kimya Müh. Sevil SEZER

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selahattin GÖKMEN

İSTANBUL, 1997

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIKSULARDAKİ SÜLFAT İYONLARININ  
SELÜLOZLU ORTAMDA ÇÖKTÜRÜLMESİ**

**Kimya Müh. Sevil SEZER**

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selahattin GÖKMEN**

**İSTANBUL, 1997**

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ	III
TABLO LİSTESİ	V
TEŞEKKÜR	VII
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1 Sülfat Kaynakları	3
2.1.1 Atıksuları Sülfat İçeren Endüstri Dalları	3
2.2 Sülfatın Zararlı Etkileri	4
2.3 Sülfat Giderme Yöntemleri	11
2.3.1 Sülfat İçermeyen Maddelerin Kullanılması	12
2.3.2 Seyreltme Yöntemi	12
2.3.3 Geri Kazanma Yöntemi	12
2.3.4 İyon Değiştirme Yöntemi	13
2.3.5 Kimyasal Çöktürme Yöntemi	13
2.3.5.1 Baryumla Çöktürme	14
2.3.5.2 Kalsiyum Bileşikleriyle Çöktürme	14
2.3.5.3 Alüminyum Bileşiği +Kireç ile Çöktürme	18
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
3.1 Deneysel Çalışmaların Planlanması	21
3.2 Analitik Metodlar	21
3.2.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	28
3.2.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
3.2.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Sülfatlı Sentetik Numuneler	30
3.3 Sentetik Numunelerdeki Sülfatın Giderilmesi Çalışmaları	30

3.3.1 Selülozlu Çözeltideki Sülfatın Giderilmesi	31
3.3.2 Selülozsuz Çözeltideki Sülfatın Giderilmesi	34
3.3.3 Selülozlu-Selülozsuz Çözeltilerdeki Sülfat Giderilmesinin Karşılaştırılması	38
3.4 Atıksu Numunelerindeki Sülfatın Giderilmesi Çalışmaları	43
4. SONUÇLAR	48
4.1 Sentetik Numune ile Yapılan Çalışmalar	48
4.2 Yüksek Oranda Sülfat İçeren Atıksu ile Yapılan Çalışmalar	48
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	52



## ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa No

Şekil 2.1.	Sülfür Çevrimi	5
Şekil 2.2.	H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> ve S <sup>2-</sup> 'ün Sudaki Oranlarının pH'a Göre Değişimi (32 mg/l H <sub>2</sub> S İçeren Suda)	6
Şekil 2.3.	Kanalizasyon Sistemindeki H <sub>2</sub> S Formu ve Hidrojen Sülfürün Sülfirik Aside Oksidasyonu Sonucu Oluşan Korozyon	8
Şekil 2.4.	Atıksudaki Sülfatın Kireçle Çöktürülmesinde pH'ın Etkisi (Reaksiyon Süresi 1 ve 24 saat)	15
Şekil 2.5.	Atıksudaki Sülfatın Kalsiyum Klorürle (Teorik Miktarının %110'u) Çöktürülmesinde pH'ın Etkisi (Reaksiyon Süresi 1 ve 24 saat)	15
Şekil 2.6.	Sülfatın Kireçle Çöktürülmesinde Reaksiyon Süresinin Etkisi	16
Şekil 2.7.	Sülfat İyonu Konsantrasyonunun Nötr Tuz Miktarına Göre Değişimi (Kalsiyum Klorürle ile Çöktürmede), pH:8, Reaksiyon Süresi 24 saat	17
Şekil 2.8.	Atıksudaki Kalan Sülfat Miktarına Al <sup>3+</sup> Konsantrasyonunun Etkisi (pH=10'da Sülfat (1.8.10 <sup>-2</sup> M) ve Kalsiyum Hidroksit (2.10 <sup>-1</sup> M) Miktarları Sabit Tutulmuştur)	18
Şekil 2.9.	Atıksudaki Kalan Sülfat Miktarına Kalsiyum Konsantrasyonunun Etkisi (pH=10'da Sülfat (1.8.10 <sup>-2</sup> M) ve Alüminyum (1.10 <sup>-2</sup> M) Miktarları Sabit Tutulmuştur)	19
Şekil 2.10.	Değişik Molar Oranlarındaki Al <sup>3+</sup> : SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : Ca <sup>2+</sup> Çözünmüş Sülfat Konsantrasyonunun pH'la Değişimi	20
Şekil 3.1.	Standart Sülfat Eğrisi	23
Şekil 3.2.	Jar Test Cihazı	28
Şekil 3.3.	Sentetik Numunedeki Kalan Sülfat Miktarının Selülozlu Çözelti Miktarına Göre Değişimi	32

Şekil 3.4.	Sentetik Numunedeki Giderilen Sülfat Miktarının Selülozlu Çözelti Miktarına Göre Değişimi	33
Şekil 3.5.	Sentetik Numunedeki Giderme Oranının Selülozlu Çözelti Miktarına Göre Değişimi	33
Şekil 3.6.	Sentetik Numunedeki Kalan Sülfat Miktarının Selülozsuz Çözelti Miktarına Göre Değişimi	36
Şekil 3.7.	Sentetik Numunedeki Giderilen Sülfat Miktarının Selülozsuz Çözelti Miktarına Göre Değişimi	37
Şekil 3.8.	Sentetik Numunedeki Giderme Oranının Selülozsuz Çözelti Miktarına Göre Değişimi	37
Şekil 3.9.	Sentetik Numunedeki Kalan Sülfat Miktarının Selülozlu-Selülozsuz Çözelti Miktarına Göre Değişimi	40
Şekil 3.10.	Sentetik Numunedeki Giderilen Sülfat Miktarının Selülozlu-Selülozsuz Çözelti Miktarına Göre Değişimi	40
Şekil 3.11.	Sentetik Numunedeki Giderme Oranının Selülozlu-Selülozsuz Çözelti Miktarına Göre Değişimi	41

**TABLO LİSTESİ****Sayfa No**

Tablo 2.1.	Endüstri Atıksularındaki Sülfat Konsantrasyonu	4
Tablo 2.2.	Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Desarj Yönetmenliği (İSKİ, 1995)	10
Tablo 2.3.	Endüstriyel Kullanımlar İçin Su Kalitesi Standartları	11
Tablo 3.1.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Yapılan Kimyasal Oksidasyon Sonuçları	21
Tablo 3.2.	Standart Sülfat-Absorbans Değerleri	22
Tablo 3.3.	Selülozun %10'luk NaOH'da Çözünürlüğü	27
Tablo 3.4.	Sentetik Numunedeki Sülfatın Giderilmesinde Selülozlu Çözelti (%10 NaOH İçinde Çözünen Selüloz ) Miktarının Etkisi	31
Tablo 3.5.	Sentetik Numunedeki Sülfatın Giderilmesinde Selülozsuz Çözelti (%10 NaOH Çözeltisi) Miktarının Etkisi	35
Tablo 3.6.	Selülozlu - Selülozsuz Numunelerde Sülfatın Giderilmesinin Karşılaştırılması	39
Tablo 3.7.	Sentetik Numunedeki Sülfatın AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O ile Çöktürüp Süzdükten Sonra Kireçle Giderilmesinde Selülozlu-Selülozsuz Ortamın Etkisi	42
Tablo 3.8.	Atıksu Numunesindeki Sülfatın Kireçle Çöktürülerek Giderilmesi	43
Tablo 3.9.	Atıksu Numunesindeki Sülfatın Asidik Ortamda Selülozun Çöktürülmesi Sonrası Değişimi	44
Tablo 3.10.	Atıksu Numunesindeki Sülfatın Selülozun Ortamından Uzaklaştırılması Sonrası Kireçle Çöktürülerek Giderilmesi	45
Tablo 3.11.	Atıksu Numunesindeki Sülfatın Asidik Ortamda AlCl <sub>3</sub> Yardımıyla Selülozun Çöktürülmesi Sonrası Değişimi	46

Tablo 3.12. Atıksu Numunesindeki Sülfatın Asidik Ortamda  $AlCl_3$  Yardımıyla Selülozun Çöktürülmesi Sonrası Kireçle Çöktürülerek Giderilmesi

47





## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmalarım sırasında beni yönlendirerek her türlü yardım ve ilgiyi gösteren tez danıőmanım Sayın Prof. Dr. Selahattin GÖKMEN'e, deneysel çalıőmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Marouf AHMED'e teşekkür ederim.

Ayrıca benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyip teővik eden aileme ve sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.

## ÖZET

Bu çalışmada, indigo boyarmadde içeren tekstil atıksularındaki sülfat iyonlarının kimyasal çöktürme yöntemiyle giderilmesinde ortamdaki selülozun etkisi incelenmiştir.

Tekstil boyamacılığında kullanılan indigo boyarmaddesinin ( $C_{16}H_{10}O_2N_2$ ) sud kostikli ortamda sodyum hidrosülfitle ( $Na_2S_2O_4$ ) indirgenmesi sonunda  $Na_2SO_4$  ve  $Na_2SO_3$  oluşmaktadır.  $Na_2SO_3$  daha sonra oksidasyonla  $Na_2SO_4$ 'a dönüşmektedir. Böylece boyama sonrasında tekstil atıksuyuna yüksek oranda sülfat iyonları karışmaktadır. Boyama işlemi öncesinde pamuklu doku sud kostik çözeltisiyle muamele edilmekte ve böylece atıksuya selüloz da geçmektedir.

Atıksulardaki sülfat tuzları, betonarme kanalizasyon sistemlerinde geniş hacimli etringit ( $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.3H_2O$ ) oluşturarak önemli zararlar meydana getirirler. Bunun yanında sülfatların bakteriler yardımıyla bozunmasıyla oluşan maddeler de korozyona ve kokuya neden olmaktadır. Bu zararlı etkilerinden dolayı atıksulardaki sülfat konsantrasyonu İSKİ standartlarına göre 1700 mg/l ile sınırlandırılmıştır.

Sülfatın kireçle çöktürülmesinde ortamdaki selülozun etkisi deneysel çalışmalarla incelenmiş ve selüloz maddesinin, sülfatın kireçle  $CaSO_4$  olarak çöktürülmesinde olumsuz olarak etki ettiği görülmüştür.

## SUMMARY

In this study, the effect of cellulose on the removal of sulfate ions in textile wastewater containing indigo dyeing material, by chemical precipitation methods has been investigated.

During textile dyeing after the reduction of indigo dye ( $C_6H_{10}O_2N_2$ ) with sodium hydrosulfite ( $Na_2S_2O_4$ ) in caustic soda medium,  $Na_2SO_3$  and  $Na_2SO_4$  are formed. After that,  $Na_2SO_3$  converts to  $Na_2SO_4$  by oxidation. Thus, after the dyeing process the wastewater is found to contain a high concentration of sulfate ions. Before the dyeing process cotton tissue is treated with sud caustic solution and thereby wastewater also contains cellulose.

Sulfate salts containing wastewaters create considerable harm to the sewer systems by reacting with the concrete to form highly expanding ettringite ( $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O$ ). Beside this, the compounds that are formed from the decomposition of sulfate by bacteria result in further corrosion and foul odor. Because of these effects the sulfate ion concentration in wastewaters is restricted to 1700 mg/l according to the İSKİ standards.

By the experimental studies the effect of cellulose in the medium during the precipitation of sulfate by the addition of lime was investigated and it was found that cellulose material had an inhibitory effect on the precipitation of sulfate as  $CaSO_4$  by the addition of lime.

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Yaşadığımız son yüzyıl içinde teknoloji alanındaki hızlı gelişmeler, günümüz insanına kuşkusuz sayısız olanaklar ve kolaylıklar sağlamış, bununla beraber bu gelişmeler ekolojik dengeyi tehdit eden önemli çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir.

Atıkların hiçbir tasfiye işlemine tabi tutulmadan alıcı ortama verilmesi tabiatın dengesini bozmaktadır. Birçok endüstri dalındaki prosesler sonucu oluşan atıksuların uzaklaştırılmasında ilk yapılacak işlem bu atık suların çevreye zarar vermeyecek düzeyde arıtılmasını sağlamaktır. Bu nedenle temiz bir çevre için teknolojik gelişmelere paralel olarak yeni arıtma tekniklerinin araştırılması ve geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir.

Birçok endüstri dalındaki proseslerde kullanılan kükürtlü maddeler, endüstriyel atıklarda sülfat ve sulfür problemlerini ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle sülfat, arıtılması gerekli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüksek konsantrasyonda sülfat içeren atıksular, hiçbir tasfiye işlemi uygulanmadan kanalizasyon şebekesine verildiğinde korozyon ve koku problemlerine neden olmaktadır. Bu yüzden ilgili kuruluşlar tarafından içme, kullanma ve atıksulardaki sülfat miktarı için belirli sınır değerler tespit edilmiştir. Ülkemizde İSKİ tarafından içme ve kullanma sularında maksimum sülfat miktarı, 400 mg/l ile sınırlandırılmıştır. Bu sınır değer endüstri atıksuları için 1700 mg/l olarak tespit edilmiştir (İSKİ, 1995).

Sulardaki sülfat konsantrasyonunu bu standartlar içinde tutmak için çeşitli sülfat giderme yöntemleri uygulanmaktadır. Yüksek konsantrasyonda sülfat içeren atıksular ele alındığında sülfat arıtımı için kimyasal çöktürme, uygulama kolaylığı ve ekonomik açıdan en uygun yöntem olarak önem kazanmaktadır.

Tekstil atıksularında bulunan sülfat tuzlarının kimyasal olarak kireçle çöktürülmesi, ortamda bulunan bazı maddeler tarafından engellenmektedir. Pamuklu dokunun boyanmasından önce boyama işleminin kolaylaştırılması için sud kostik çözeltisiyle işlem

görmesi esnasında çözeltiliye geçebilen selüloz maddesinin de sülfat iyonları ile birlikte atık suya geçtiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, tekstil atıksularındaki sülfatın kireçle çöktürülmesi sırasında ortamda mevcut olan selüloz maddesinin  $\text{CaSO}_4$ 'ün çökmesi üzerindeki etkisinin incelenmesidir.

Bu amaç doğrultusunda;

- Sülfat kaynakları ve standartlarının incelenmesi
- Sülfatın zararlı etkilerinin belirlenmesi
- Sülfatın giderilme yöntemlerinin incelenmesi
- Kullanılan sentetik ve doğal numunelerin özellikleri
- Deneysel çalışmalar ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi bu çalışmanın kapsamını oluşturmaktadır.



## 2. KAYNAK TARAMASI

### 2.1. Sülfat Kaynakları

Kükürdün başlıca doğal kaynakları yanardağlar ve bataklıklardan çıkan hidrojen sülfür gazı ( $H_2S$ ) ve kayalardaki demir sülfürleri ( $FeS$ ) gibi kükürtlü bileşiklerdir. Bu bileşikler jeolojik aşınma sonucu taşkürenin yüzeyine çıkarlar. Taşkürenin yüzeyine çıkan kükürtlü bileşiklerdeki kükürt, havadaki oksijenle reaksiyona girerek kükürt dioksit ( $SO_2$ ), kükürt trioksit ( $SO_3$ ) şeklini alır (Berkes ve Kışlalıoğlu, 1993).

Atmosfere yayılan  $SO_x$  gazları su buharlarının yoğun olduğu bulutlar içinde su ile birleşerek sülfirik aside dönüşmekte ve bu yağmurlar ile yeryüzüne ulaşmaktadır. Asit yağmurunun uluslararası bir sorun olarak ortaya çıkmasının başlıca nedenlerinden biri, 1960'lı yıllarda şehirlerin havasını  $SO_2$ 'den arıtmak için yüksek baca yapımı uygulamasının yaygınlaşmasıdır. Bazıları 300 metreyi bulan bacalar yerleşim merkezlerini  $SO_2$ 'den korumuş, ancak bu kez atmosfere yayılan  $SO_2$  geniş bölgeler üzerine asit olarak yağmaya başlamıştır (Berkes ve Kışlalıoğlu, 1993).

Evsel atıksularda sülfat 20-50 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Tchobanoglons and Burton, 1991).

#### 2.1.2. Atıksuları Sülfat İçeren Endüstri Dalları

Atıksulardaki sülfat konsantrasyonu endüstri dallarına göre oldukça değişiklik göstermektedir. Hatta aynı endüstri dallarında bile oldukça farklı değerler görülmektedir. Bunun sebebi ise üretimde kullanılan maddeler, konsantrasyon değerleri ve atıksuyun içindeki proses atıksularının oranıdır. Endüstri atıksularındaki sülfat konsantrasyonunun endüstri dallarına göre değişimi Tablo 2.1'de verilmiştir (Nemerow, N., 1978).

Tekstil endüstrisi atıksularındaki sülfat kaynağı boya banyolarıdır. Bu banyolar boyama işlemine bağlı olarak değişen konsantrasyonlarda sülfat içermektedir. Yine aynı

endüstri dalında kömürleştirmede ise yünlerin kimyasal değişimi için kullanılan sülfürik asitten dolayı atık suya sülfat iyonları katılmaktadır.

**Tablo 2.1.** Endüstri Atıksularındaki Sülfat Konsantrasyonu

Endüstri Dalı	Atıksularındaki Sülfat Konsantrasyonu (mg/l)
Kağıt Endüstrisi	8620 - 31200
Yiyecek İşleme Endüstrisi	2000 - 2500
Petrol Endüstrisi	0 - 1578
Patlayıcı Endüstrisi	350 - 3000
Metal Fabrikaları	
- Pirinç ve Bakır İşleme (yıkama suyu)	5600 - 85800
- Metal Kaplama Fabrikası	417.5 - 1710
Kömür Endüstrisi (Maden Ocak.)	172 - 746
Tekstil Endüstrisi	900 - 1850

Tekstil endüstrisinde indigo boyanın indirgenmesinde (çözündürmesinde) kullanılan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 'den (sodyum ditiyonit) dolayı boyama işleminden sonra atıksuda sodyum sülfid ve sülfat meydana gelmektedir.

## 2.2. Sülfatın Zararlı Etkileri

Sülfat doğal sularda çok rastlanan anyonlardan biridir. Bu, su temini bakımından oldukça önemlidir. Çünkü sülfat 1000 mg/l'nin üstünde ise insan sağlığı üzerinde katartik (müshil) etkisi vardır. Bu nedenle A.B.D. halk sağlığı servisi içme sularındaki maksimum sülfat miktarını 250 mg/l olarak belirlemiştir (Straub, 1989). Sülfatın zararlarının ve

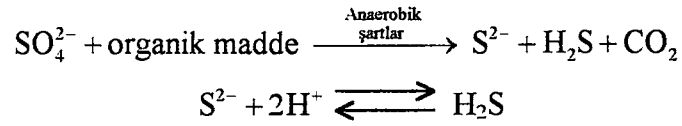




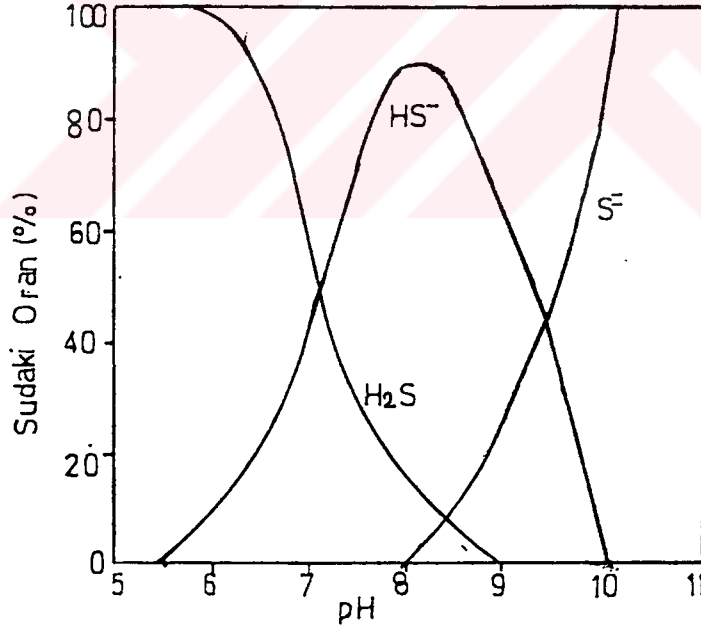
koşullarda tekrardan başa dönerek  $\text{SO}_3$ , sülfatları oluşturmakta ya da atık organik maddeler ve organik kükürt gibi anaerobik bakteriler ile ayrışarak  $\text{H}_2\text{S}$ , sülfürlere çevrilmektedir.

Bu elde edilen son maddeler bakteriler yardımıyla önce  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  (sülfite), sonra  $\text{O}_2$  yardımıyla ilk ürün kabul ettiğimiz  $\text{SO}_3$  ve sülfatlara dönüşmektedir. Eğer anaerobik bakterilerin mevcudiyeti söz konusu olursa, o zaman bu dönüşüm tersine bir gidiş gösterir.

Sülfatlar atık ve endüstriyel sularda önemli problemler yaratır. Sülfat; beton üzerine olan etkisinin yanısıra anaerobik şartlar altında  $\text{H}_2\text{S}$ 'e indirgenmişinden sonuç olarak koku ve korozyona neden olur. Atık arıtımı ve işlenmesinde bu iki problem genelde birlikte oluşur. Reaksiyon şu şekildedir :



32 mg/l  $\text{H}_2\text{S}$  bulunan çözeltilerde çeşitli pH seviyelerindeki  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  ve  $\text{S}^{2-}$  arasındaki bağıntının mevcudiyeti şekil 2.2'de gösterilmiştir (Sawyer and Mc Carty, 1978).



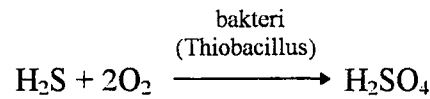
**Şekil 2.2.**  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  ve  $\text{S}^{2-}$ 'ün Sudaki Oranlarının pH'a Göre Değişimi  
(32 mg/l  $\text{H}_2\text{S}$  İçeren Suda)

pH'nin 8 ve daha yukarı değerlerinde çözelti içinde HS<sup>-</sup> ve S<sup>2-</sup> iyonları çoğunlukta olup serbest H<sub>2</sub>S miktarı çok azdır. Bu durumda koku problemi olmaz. pH değeri 8'in altında ise denge iyonize olmayan H<sub>2</sub>S yönüne hızlıca değişir. Bununla beraber sülfat indirgenmesiyle önemli miktarda sülfür iyonu meydana gelir. Koku problemi olur.

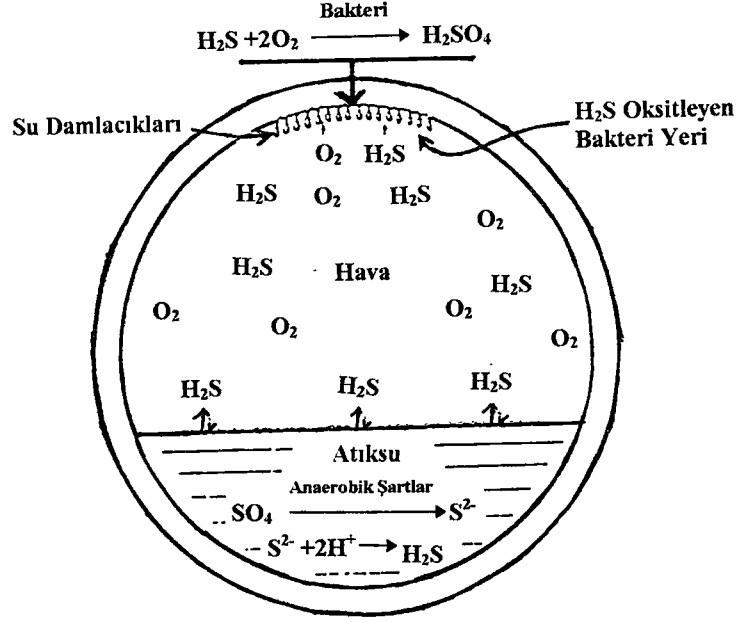
Kanalizasyon sıcaklığının yüksek olması, kanalizasyonda kalma süresinin uzun olması ve sülfat konsantrasyonunun yüksek olması kanalizasyon betonundaki korozyonu artırır. Problem genellikle sülfatın hidrojen sülfüre indirgenmesi ile oluşur ve hidrojen sülfür korozyona neden olur. Atıksulardaki sülfür bileşikleri biyolojik değişim ile kanalizasyonlarda olumsuz şartlar meydana getirir. Taşınım esnasında meydana gelen biyolojik değişimler kanalizasyon arıtım sisteminin bir parçasıdır. Kanalizasyondaki hava doğal reaksiyonlar için yeterli miktarda değilse sülfat indirgenmesi olur ve sülfür iyonu meydana gelir.

Kanalizasyon sularındaki uygun pH seviyelerinde sülfür iyonunun büyük bir kısmı hidrojen sülfüre dönüşür ve bir kısmı atıksudan atmosfere kaçar. Eğer kanalizasyon iyi havalanır, duvar ve tepe kısmı kurursa hasar meydana gelmez. Kanalizasyonda havalandırma az olursa duvarlarda ve tepe kısımda nem toplanır. Kanalizasyon atmosferinde hidrojen sülfür suda çözünür. Bu zararsızdır.

Bakteri yardımıyla hidrojen sülfürün sülfirik aside oksidasyonu tabiatta ve özellikle kirli atıklarda her zaman mevcuttur. Doğal olarak bu tip organizmaların bazıları yüksek akım zamanları veya diğer durumlarda kanalizasyon duvarlarına etkilidir. Çünkü kanalizasyondaki atıksuların üstünde normal olarak aerobik şartlar hakimdir. Bu bakteriler hidrojen sülfürü sülfirik aside oksitler.

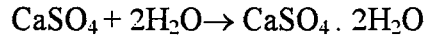
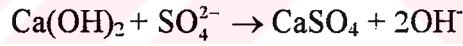


Sonra kuvvetli asit meydana gelir ve betona zarar verir. Kanalizasyon tepe kısımlarında partikül olarak oluşan bu etki minimumdur. Şekil 2.3 kanalizasyon sistemindeki koku ve korozyon problemini özetle göstermektedir (Sawyer and Mc Carty, 1978).

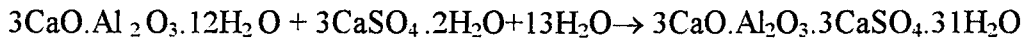


**Şekil 2.3.** Kanalizasyon Sistemindeki H<sub>2</sub>S Formu ve Hidrojen Sülfürün Sülfirik Aside Oksidasyonu Sonucu Oluşan Korozyon

Sülfat iyonlarının betonda aşağıdaki reaksiyonlara göre sülfat şişmesine neden olduğu bilinmektedir.



Betonda meydana gelen korozyonun sebebi, normal Portland çimentosundaki kirecin ilk önce sülfatla kalsiyum sülfat ve daha sonra da çimento klinkerinin bileşimindeki trikalsiyum alüminat ve 31 mol su ile birlikte büyük hacimli etringiti meydana getirmesidir.



(Etringit)

Oluşan etringit miktarına göre betonda hacimsel genişleme ve yüksek iç gerilim oluşmaktadır. Bu da malzemenin çatlayarak hasar görmesine yol açmaktadır (Götzelmann and Hartinger, 1980).

Portland çimentosuna karşı en çok etki eden sülfatlar arasında amonyum sülfat, kalsiyum sülfat, magnezyum sülfat ve sodyum sülfat sayılabilir. Daha az zararlı olanlar ise potasyum sülfat ve alüminyum sülfattır. Baryum sülfat ve kurşun sülfat suda çözünmedikleri için beton üzerine etkileri yoktur (Özkan, 1992).

Endüstriyel proseslerde kullanılan suyun sülfatlı tuzları içermesi halinde kazan taşı oluşumuna neden olabilir. Özellikle buhar üreten kazanların iç cidarlarında zamanla katı, sağlam ve sıkıca bağlanmış birikimler oluşmaktadır. Bu birikimlerden biri de kalsiyum sülfattır. Kalsiyum sülfatın çözünürlüğü sıcaklıkla azalır ve belirli konsantrasyona erişildiğinde, özellikle kazanın en sıcak bölgesinde  $\text{CaSO}_4$  diğer birikimlerle beraber taş oluşumuna yardımcı olur. Bunun sonucu termik iletkenliği düşer (izolasyon yaratır). Kazan patlamasına neden olur, yakıt tüketimi ve işletme masrafları artmış olur (Ahmed, 1997).

Sülfatın bu zararlı etkilerinden dolayı birçok ülkede atıksulardaki sülfat miktarı 300 ile 600 mg/l arasında sınırlandırılmıştır (Christoe, 1976). Bu miktar Türkiye’de 1700 mg/l ile sınırlandırılmıştır (İSKİ, 1995).

Atıksulardaki sülfat miktarı bu değerlerin üzerinde ise deşarj edilmeden önce tablo 2.2’de verilen limit değerleri sağlayacak şekilde çeşitli arıtma yöntemleri uygulanarak, belirtilen değerlerin altına indirilerek deşarj edilmek zorundadır.

**Tablo 2.2.** Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliđi (ISKİ, 1995)

Parametre		Atıksu örneđinde izin verilebilir max. değer (mg/l)
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(KOI)	800
Askıda Katı Madde	(AKM)	350
Toplam Azot	(TKN)	40
Toplam Fosfor	(P)	10
Arsenik	(As)	10
Antimon	(Sb)	3
Kalay	(Sn)	5
Bor	(B)	3
Kadmium	(Cd)	2
Toplam Krom	(Cr)	5
Bakır	(Cu)	5
Kurşun	(Pb)	3
Nikel	(Ni)	5
Çinko	(Zn)	10
Civa	(Hg)	0.2
Gümüş	(Ag)	5
Toplam Sülfür		2
Sülfat	(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	1700

Endüstride kullanılan su standartları endüstri dallarına göre değişiklikler gösterir. Endüstri dallarına göre sülfat konsantrasyonunun değişimi Tablo 2.3'de verilmiştir (Nemerow, 1978).

**Tablo 2.3.** Endüstriyel Kullanımlar İçin Su Kalitesi Standartları

<b>Kimyasal Maddeler</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg/l)</b>
Çimento	250
Meyve ve Sebze Konservesi	250
Patlayıcı Maddeler	150
Sabunlar ve Deterjanlar	150
Gübre, Suni Gübre	150
Boyalar	125
Tutkal	100
İnorganik	90
Organik	75
Plastik ve Reçine	0
Sentetik Kauçuk	0
Ecza Kimyası	0

### 2.3. Sülfat Giderme Yöntemleri

Zararlı etkilerinden dolayı içme, kullanma ve atıksularda bulunan sülfatın daha önce belirtilen limitler içinde kalması istenir. Bu sebeple değişik tasfiye işlemleri uygulanarak sülfat konsantrasyonunun azaltılması yoluna gidilmiştir. Bu tasfiye işlemleri aşağıda bölümler halinde açıklanmıştır.

### **2.3.1. Sülfat İçermeyen Maddelerin Kullanılması**

Bu yöntem sülfatsız çözeltilerin sülfatlı çözeltiler yerine kullanılması esasına dayanır. Böylece proseslerde kullanılan maddelerden gelen sürekli mevcut sülfatın yanısıra durulama suyu ile gelen sülfat yükü de ortadan kalkar. Örneğin; sülfirik asit dağılayıcının yerine hidroklorik asit dağılayıcı veya sülfirik asitli dekopaj banyosu yerine hidroklorik asitli banyo kullanılabilir (Curi, 1980).

### **2.3.2. Seyreltme Yöntemi**

Bu yöntem sülfat içeren atık sulara sülfat içermeyen suların ilave edilmesiyle sülfat konsantrasyonunun düşürülmesi esasına dayanır. Atıksulardaki sülfat miktarının çok yüksek değerlerde olması durumunda sülfat konsantrasyonunun istenen değere düşürülmesi için ilave edilmesi gereken sülfatsız su miktarı da çok fazla olmaktadır. Bu nedenle, bu yöntem kullanım ve maliyet açısından avantaj sağlarken sülfatsız su sarfiyatı açısından dezavantaj oluşturmaktadır.

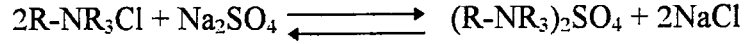
### **2.3.3. Geri Kazanma Yöntemi**

Bu yöntem sülfatlı olan veya tasfiyede sülfatlı kimyasal maddeler bulunduran çözeltilerin yeniden elde edilmesi esasına dayanır. Örneğin; çelik endüstrisinde kullanılan sülfirik asidin yeniden geri kazanılması bu yöntemde girmektedir. Atıksulardaki sülfat miktarının azaltılmasının yanında sülfirik asidin geri kazanılması bakımından oldukça etkili bir yöntem olmaktadır. Bu yöntem kullanılmadan önce sülfirik asidin fiyatı ve geri kazanma işlemi için kurulacak olan tesisin yatırım ve işletme maliyeti arasında bir mukayese yapılmalıdır.

#### 2.3.4. İyon Değiştirme Yöntemi

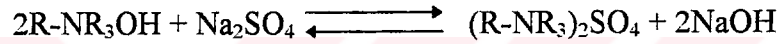
Sülfat iyonunun giderilmesinde iki tür anyon değiştirici kullanılır. Bunlar, klorürlü anyon değiştirici ve hidroksilli anyon değiştiricidir (Gölhan ve Akdoğan, 1970).

Sudaki sülfat anyonları, klorür esaslı anyon değiştiricide iyonların yer değiştirilmesiyle tutulur.



Rejenerasyon işlemi NaCl veya HCl çözeltileri ile yapılır.

Hidroksilli anyon değiştiricilerdeki hidroksil kısmı ile sülfat iyonları yer değiştirilir ve sülfat iyonları anyon değiştiricide tutulmuş olur.



Rejenerasyon işleminde ise NaOH çözeltisi ile tekrar geri yıkama yapıldığında anyon değiştirici eski kapasitesine kavuşur.

İyon değiştiricilerin fiyatının yüksek olması nedeniyle bu yöntem yatırım ve işletme maliyetleri yönünden dezavantaj oluşturmaktadır. Yüksek maliyet yanında sülfat anyonunun giderilmesinde kullanılan iyon değiştiricilerin rejenerasyonu sonunda yüksek konsantrasyona sahip sülfatlı suların oluşması da sorun yaratmaktadır. Atıksulardaki kirlilik parametreleri iyon değiştiricilerin doğrudan kullanımında güçlükler doğuracaktır.

#### 2.3.5. Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Çöktürme yöntemi, sülfat iyonlarının çökeltme etkisi olan maddelerin ilavesi ile çözünürlüğü az olan bileşikler oluşturarak çöktürülmesi esasına dayanır.

Sülfatların kimyasal olarak çöktürülmesinde daha çok toprak alkali metallerin (kalsiyum, baryum vb.) tuzları kullanılır.

Çöktürmede kullanılan yöntemler aşağıda açıklanmıştır.



### 2.3.5.1. Baryumla Çöktürme

Sülfatın baryumla çöktürülmesi işleminde  $BaCl_2$  ve  $BaCO_3$  kullanılmaktadır. Meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir.



$BaSO_4$ 'ın çözünürlük çarpımının çok düşük olması ( $K_{çp} : 1.98.10^{-10}$ ) çöktürme maddesi olarak  $BaCl_2$  kullanımına neden olmaktadır.  $BaSO_4$  çözünürlüğü  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $2.5\text{ mg/l}$ 'dir (King and Norris, 1975).  $BaCl_2$ 'ün çözünürlüğü de hesaba katılırsa  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 lt suda  $357\text{ g}$   $BaCl_2$  çözünür. Bu bileşiğin yaklaşık olarak tamamı reaksiyon sonucunda  $BaSO_4$  formunda çökelmeye uğrayarak suda bulunan sülfatı giderir.

Sülfat iyonlarının  $BaCO_3$  ile çöktürülmesi konusunda King and Norris (1975), çalışma yapmış, bu çalışmada sülfirik asitli atıksularda sülfatların giderilmesinde, atıksuyun kireçle nötralizasyonu ve arkasından baryum karbonat ilavesiyle,



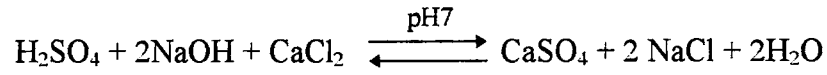
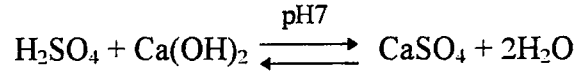
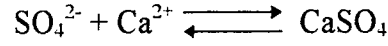
sülfatların  $8800\text{ mg/l}$  den  $50\text{ mg/l}$ 'nin altına düştüğünü göstermiştir.

Aynı işlem direkt baryum karbonatla yapıldığında, gerekli stokiometrik miktarının yaklaşık iki katı kadar ( $35\text{ g/l}$ )  $BaCO_3$ 'a ihtiyaç bulunmaktadır.

### 2.3.5.2 Kalsiyum Bileşikleri İle Çöktürme

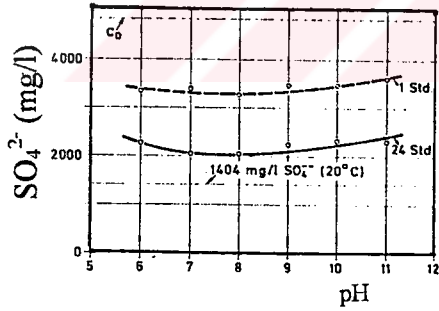
Çöktürme işlemi için genellikle kireç ve kalsiyum klorür kullanılır. Kalsiyum elementi kireç olarak ucuz olması, bol miktarda bulunabilmesi ve ayrıca toksik yönden tereddütsüz

kullanılabilirliği yönleriyle avantajlıdır. Kalsiyum sülfat çöktürmesi için reaksiyonlar aşağıdaki şekildedir (Gözelman and Hartinger, 1980).

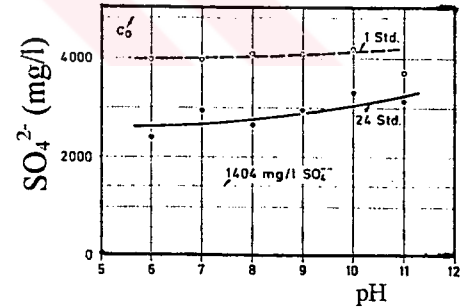


Gözelman and Hartinger (1980), atıksudaki sülfatın çöktürülmesinde kireç ve  $\text{CaCl}_2$  kullanılarak, çöktürmeye etki eden faktörleri incelemiştir.

pH'nin çöktürmeye olan etkisi incelendiğinde (Şekil 2.4 ve Şekil 2.5) her iki çöktürme maddesinde de en uygun çöktürme pH'nın 7-8 aralığında olduğu görülmüştür.

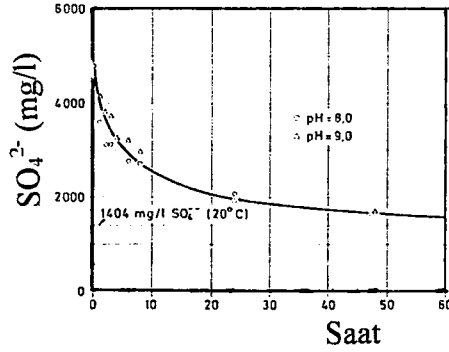


**Şekil 2.4.** Atıksudaki Sülfatın Kireçle Çöktürülmesinde pH'nin Etkisi (Reaksiyon Süresi 1 ve 24 saat)



**Şekil 2.5.** Atıksudaki Sülfatın Kalsiyum Klorürle (Teorik Miktarının %110'u) Çöktürülmesinde pH'nin Etkisi (Reaksiyon Süresi 1 ve 24 saat)

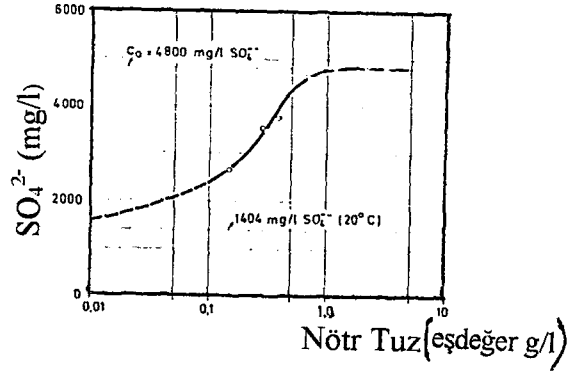
Reaksiyon süresinin etkisi incelendiğinde; reaksiyon takriben 24 saate ihtiyaç göstermekte ve buna rağmen komple tamamlanamamaktadır. Ama süre geçtikçe sülfat konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir (Şekil 2.6).



**Şekil 2.6.** Sülfatın Kireçle Çöktürülmesinde Reaksiyon Süresinin Etkisi (pH:8)

Şekilde de görüldüğü gibi başlangıçta sülfat konsantrasyonundaki azalma oldukça fazladır. Fakat süre arttıkça konsantrasyondaki azalmanın çok fazla değerlerde olmadığı görülmektedir. Yaklaşık 24 saatlik süre yeterli görülmekte ve istenilen değere tam ulaşılamamaktadır. Sülfat iyonu konsantrasyonunun reaksiyon süresine bağlı olduğu görülmüştür.

Nötr tuzların etkisi incelendiğinde; tuz konsantrasyonu, araştırılan bütün diğer parametrelerden, çöktürme miktarına en çok etkisi olan değişkendir. Nötr tuzun 0.5 eşdeğer gram/l olması halinde mevcut sülfatların sadece takriben %10'u çöktürülebilmekte ve nötr tuzun 1 eşdeğer gram/l olması halinde ise çöktürme olmamaktadır (Şekil 2.7).



**Şekil 2.7.** Sülfat İyonu Konsantrasyonunun Nötr Tuz Miktarına Göre Değişimi (Kalsiyum Klorür ile Çöktürmede), pH:8, Reaksiyon Süresi 24 saat

Sülfat iyonları, kireç ilavesi ile kalsiyum sülfat şeklinde çöktürülerek azaltılabilir. Bu yöntemde, ortamdaki sülfatın 1300 mg/l'nin altına düşürülmesi, kalsiyum sülfatın çözünürlüğünden dolayı mümkün değildir.

Marouf Ahmed (1997), yaptığı çalışmada indigo boyar maddesi içeren atıksulardaki sülfatın çöktürülmesinde pH'ın etkisini incelemiş ve denemeler sonucunda sülfatın kireçle pH:8'de maksimum oranda, pH:12 ve bunun üzerinde ise çok az giderildiğini göstermiştir.

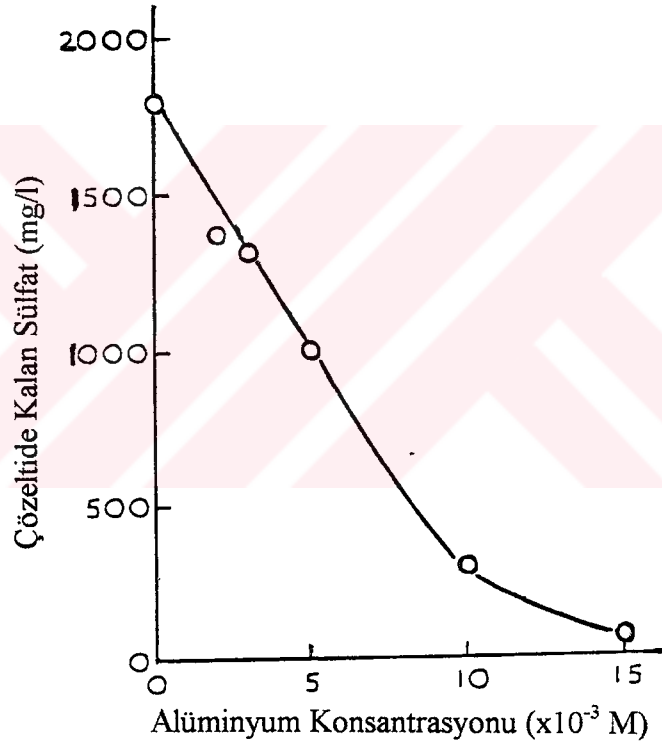
Ayrıca sülfatın kireçle çöktürülmesinde nötral bir tuzun (NaCl) çöktürmeye etkisi incelenmiş ve nötral tuz konsantrasyonunun 0.2 M'dan 1.0 M'a çıkartılmasıyla sülfatın giderilme oranının %56'dan %8'e düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni, ortama ilave edilen elektrolitin çözeltinin iyonik gücünü artırmasıdır. Çözeltinin iyonik gücünün artmasıyla, CaSO<sub>4</sub>'ün çözünürlüğü artacaktır ve sülfatın giderilme verimi azalacaktır.

### 2.3.5.3 Alüminyum Bileşiği + Kireç ile Çöktürme

Atıksulardaki sülfat iyonları ilave edilen alüminyum iyonları ve kalsiyum iyonları ile karıştırıldığında  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$  çökeltisi oluşur. Böyle bir reaksiyondan faydalanarak atıksulardan sülfat iyonlarının düşük konsantrasyonlara kadar düşürülmesi mümkündür.

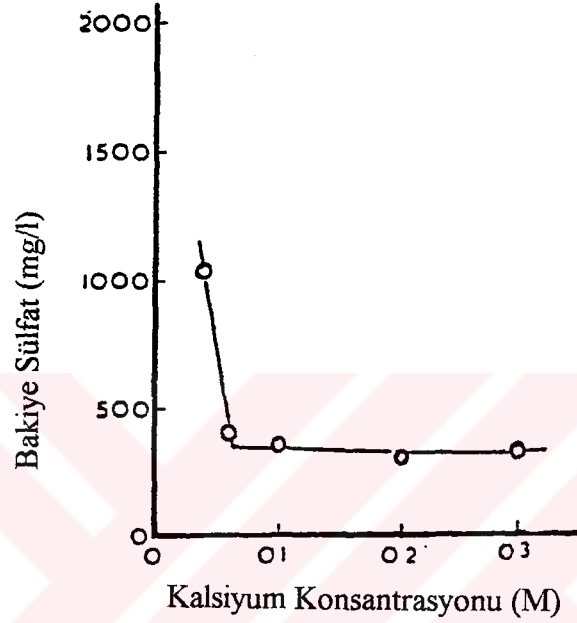
Christoe (1976), bu reaksiyondan faydalanarak tekstil atıksularındaki sülfatın giderilmesinde alüminyum bileşiği+kireç ile çalışmıştır.

Bu çalışmada, atıksudaki sülfat konsantrasyonu ilave edilen alüminyum konsantrasyonuna bağlı olarak azalma göstermiştir (Şekil 2.8).



**Şekil 2.8.** Atıksudaki Kalan Sülfat Miktarına  $\text{Al}^{3+}$  Konsantrasyonunun Etkisi (pH=10'da Sülfat ( $1.8 \cdot 10^{-2}$  M) ve Kalsiyum Hidroksit ( $2 \cdot 10^{-1}$  M) Miktarları Sabit Tutulmuştur)

Şekil 2.9'da ise ilave edilen kalsiyuma karşılık başlangıçta ani bir azalma olmakta ve kalsiyumun daha fazla ilave edilmesine karşın sülfat konsantrasyonunda fazla bir değişiklik olmamaktadır.

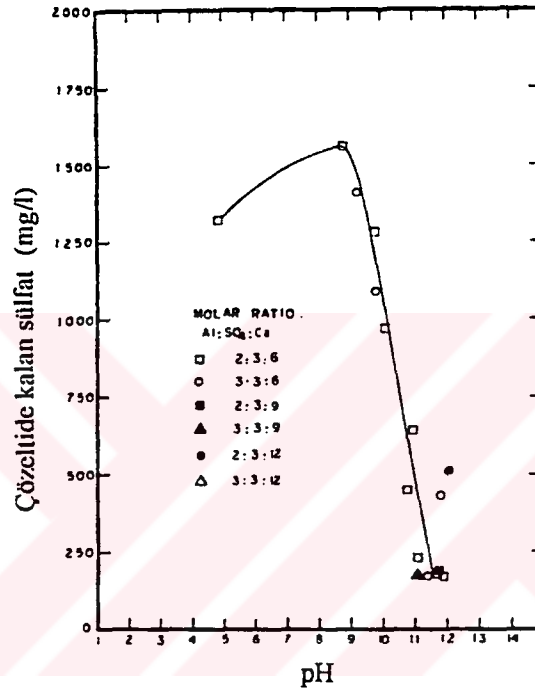


**Şekil 2.9.** Atıksudaki Kalan Sülfat Miktarına Kalsiyum Konsantrasyonunun Etkisi (pH=10'da Sülfat ( $1.8 \cdot 10^{-2}$  M) ve Alüminyum ( $1 \cdot 10^{-2}$  M) Miktarları Sabit Tutulmuştur)

Alüminyum bileşiği + kireç ilavesiyle sülfatın giderilmesinde pH'ın etkisi oldukça fazladır. pH 9.5 altındaki değerlerde sülfat giderilmesi çok az miktarda olmaktadır. Bunun nedeni de oluşan kompleksin pH 9.5'un altında çözünmesidir (Christoe, 1976).

Gruenwald (1978), yaptığı çalışmada sülfatların  $Ca^{2+}$  ve  $Al^{3+}$  bileşikleriyle etringit halinde çöktürülmesi için  $20^{\circ}C$ 'da optimum pH'ın 11 ve ortama katılan  $Ca^{2+}$  ve  $Al^{3+}$  miktarlarının stokiometrik miktarlarından 1.5 kat daha fazla olması gerektiğini belirterek bu şartlarda sülfatın %97.5 - 98 oranında giderildiğini göstermiştir.

Schaezler (1978)'ın yaptığı çalışmada atıksudaki sülfat alüminyum bileşiği ve kireç kullanılarak etringit şeklinde çöktürülmüştür. Oluşan etringitin pH'a bağlı olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.10).



**Şekil 2.10.** Değişik Molar Oranlarındaki  $Al^{3+} : SO_4^{2-} : Ca^{2+}$  Çözünmüş Sülfat Konsantrasyonunun pH'la Değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi değişik konsantrasyonlardaki  $Al^{3+} : SO_4^{2-} : Ca^{2+}$  molar oranları uygulanarak çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. pH 9.5'un altında sülfatın giderilmediği görülmektedir, ve pH 11 civarında sülfat giderme verimi maksimum değerdedir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Deneysel Çalışmaların Planlanması

Bu çalışmada tekstil atıksularındaki sülfatın kireçle çöktürülmesi sırasında ortamda mevcut olan selüloz maddesinin  $\text{CaSO}_4$ 'ün çökmesi üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle, Akfil Sanayi ve Ticaret A.Ş. Zeytinburnu tesisinden atıksu temin edilmiştir.

Atıksu numunesindeki sülfür ve sülfidler  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile oksidasyona tabi tutularak sülfata yükseltgenirler.  $\text{H}_2\text{O}_2$  'in her ilave işleminden sonra karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemine 2 saat devam edilmiş olup, bu süre sonunda sülfat analizi yapılmıştır. Oksidasyon işleminden sonra sülfat analizleri hem türbidimetrik hem de gravimetrik yöntemlerle yapılarak birbirlerine yakın değerler elde edilmiştir. Oksidasyonla sudaki boyar madde, çözünmeyen formuna dönüşüp süzgeç kağıdında kaldığından çözültide renk kalmaktadır. Bu nedenle birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu analiz sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1.**  $\text{H}_2\text{O}_2$  İle Yapılan Kimyasal Oksidasyon Sonuçları

%50 $\text{H}_2\text{O}_2$ (ml/l)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	
	Türbidimetrik	Gravimetrik
8	2245	2228
10	2250	2234
14	2250	2234

#### 3.2 Analitik Metodlar

Atıksuda bulunan  $\text{SO}_4^{2-}$  tayini Standart Methods'taki (APHA, 1989) yöntemlere göre yapılmıştır.

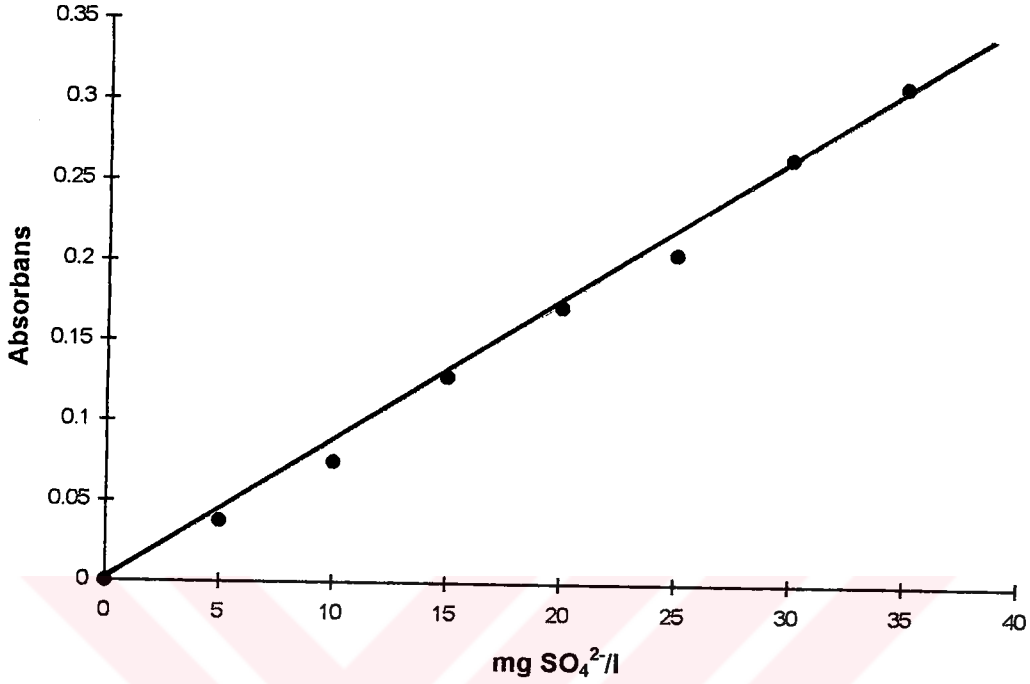


$\text{SO}_4^{2-}$  iyonları, hem türbidimetrik hem de gravimetrik yöntemlerle tayin edilmiştir. Türbidimetrik yöntemde, asitik ortamda sülfat iyonları baryum klorür kullanılarak baryum sülfat süspansiyonuna dönüştürülmüştür. Süspansiyonu kararlı ve bozucu etkileri en az seviyede tutmak için ortama bir reaktif (Conditioning reagent) ilave edilmiştir. Elde edilen bulanıklık spektrofotometre ile ölçülüp, standart sülfat çözeltilerinden hazırlanmış bir standart eğriyle karşılaştırılarak numunenin sülfat konsantrasyonu hesaplanmıştır.

Standart sülfat eğrisinin çizimi için standart sülfat çözeltisi hazırlandı. Bunun için etüvde  $105^\circ\text{C}$ 'de iki saat kurutulmuş susuz sodyum sülfatın ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 147.9 mg'ı 1000 ml saf suda çözüldü (stok çözelti). Hazırlanan bu stok çözeltiden 500 ml alınarak 1000 ml'ye tamamlandı. Bu standart çözeltinin 1 ml'si 0.05 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  içerir. Grafik çizimi için bu standart çözeltiden 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 ml alınarak 100 ml'ye tamamlandı. Bu çözeltiler erlene boşaltılarak her birine 5 ml conditioning reagent ilave edildi. Magnetik karıştırıcıda karıştırılan bu çözeltilere 0.3 g baryum klorür ilave edilerek 1 dakika karıştırılıp 4 dakika beklenerek çözeltilerin absorbands değerleri okundu (420 nm dalga boyunda) (Tablo 3.2). Bu hazırlanan numunelerle yapılan  $\text{SO}_4^{2-}$  tayininde spektrofotometreden absorbands değerleri okunarak mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$  - Absorbans grafiği çizildi (Şekil 3.1).

**Tablo 3.2.** Standart Sülfat - Absorbans Değerleri

Alınan Standart Çözelti (ml)	$\text{SO}_4^{2-}$ Konsantrasyonu (mg/l)	Absorbans
0	0	0
10	5	0.038
20	10	0.075
30	15	0.128
40	20	0.172
50	25	0.205
60	30	0.265
70	35	0.310



Şekil 3.1. Standart Sülfat Eğrisi

Çalışmalarımızda türbidimetrik yöntemin kullanılmasının nedeni; bu yöntemle yapılan sülfat tayininin kısa sürede sonuç vermesi ve geniş uygulama alanına sahip olmasıdır. Nitekim, türbidimetrik yöntemle bulunan sülfat miktarı, gravimetrik yöntemle bulunan miktar ile birbirine yakın değerdedir.

Bu değerlendirmeyi yapabilmek için kullandığımız Gravimetrik yöntemde ise, yine asidik ortamda sülfat iyonları baryum klorür çözeltisi kullanılarak baryum sülfat şeklinde çöktürülmüştür. Bunun için, filtre edilmiş atıksu numunesinden yaklaşık 50 mg sülfat iyonu içerecek şekilde numune alınmış ve 250 ml'ye saf suyla seyreltilmiştir. Daha sonra, çözeltinin pH'ı metil kırmızısı indikatörü kullanılarak 6 N HCl çözeltisi ile 4.5-5 arasına ayarlanmıştır ve 2 ml 6 N HCl fazlası ilave edilmiştir. Daha sonra çözelti kaynama noktasına kadar ısıtılmış ve yavaşça karıştırırken 5 ml sıcak baryum klorür çözeltisinden yavaş yavaş ilave edilmiştir ve 2 ml fazlası ilave edilmiştir. Ondan sonra çözelti 90°C'da su banyosunda 2 saat kadar bekletilip,

oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve filtre edilmiştir. Filtrattaki serbest klorür iyonları giderilinceye kadar sıcak saf suyla yıkanmıştır. İşlemin tamamlanıp tamamlanmadığı, süzüntüye birkaç damla  $\text{AgNO}_3$  -  $\text{HNO}_3$  çözeltisinden ilave edilmesiyle kontrol edilmiştir. Daha önce sabit tartıma getirilmiş krozenin içine konulan süzgeç kağıdındaki çökelti fırında  $800^\circ\text{C}$ 'da bir saat kadar yakıldıktan sonra desikatörde soğutularak tartılmıştır. Kroze ve içeriği sabit tartıma gelinceye kadar bu ısıtma, soğutma işlemi tekrarlanmıştır.

Sentetik numune olarak kullandığımız selüloz çözeltisini elde edebilmek için ASTM (D 1696-90) de verilen selülozun sodyum hidroksitte çözündürülmesi yöntemi kullanılarak sonuçlar Tablo 3.3'de verilmiştir.



**Selülozun Sodyum Hidroksit'de Cözündürülmesi**

Etüvde 105 °C'de 2 saat kurutulmuş pamuk numunesinden 1.6 g tartılır

↓  
Behere % 10'luk NaOH çözeltisinden 100 ml al ve numuneyi içine at

↓  
2 dakika numunenin şişmesini bekle

↓  
3 dakika 1500 rpm'de karıştır

↓  
Karıştırıcıyı çıkar ve 20 °C'de 1 saat beklet

↓  
1 saatlik süre sonunda cam filtreden süz

↓  
Erlene 20 ml filtrat al

↓  
10 ml  $K_2Cr_2O_7$  ekle

↓  
Dikkatlice 45 ml derişik  $H_2SO_4$  ekle

↓  
10 dakika sonunda oda sıcaklığına soğut

↓  
50 ml su ekle

↓  
Tekrar oda sıcaklığına soğut

↓  
Kalan  $K_2Cr_2O_7$ 'yi 0.1 N ferrous amonyum sülfat (  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ) çözeltisi ile titre et (ferroin indikatörü kullan)

$$S_{10} = [ ( b - a ) . N \times 68.5 ] / mW$$

a = Numunenin titrasyonu için kullanılan ferrous amonyum sülfat çözeltisi (ml)

b = Şahidin (boş) titrasyonu için kullanılan ferrous amonyum sülfat çözeltisi (ml)

N = Ferrous amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi

68.5 = 1 miliekivalent  $K_2Cr_2O_7$ 'e eşit miktarda selüloz miktarı (mg)

m = Oksidasyon için kullanılan filtrat miktarı (ml)

w = Alınan pamuk miktarı (g)

$S_{10}$  = %10'lük NaOH çözeltisinde çözünen selüloz

$R_{10}$  = %10'lük NaOH çözeltisinde çözünmeyen selüloz

$R_{10} = 100 - S_{10}$

$R_{10} = \alpha$  Selüloz

$S_{18} = \gamma$  Selüloz

$S_{10} - S_{18} = \beta$  Selüloz

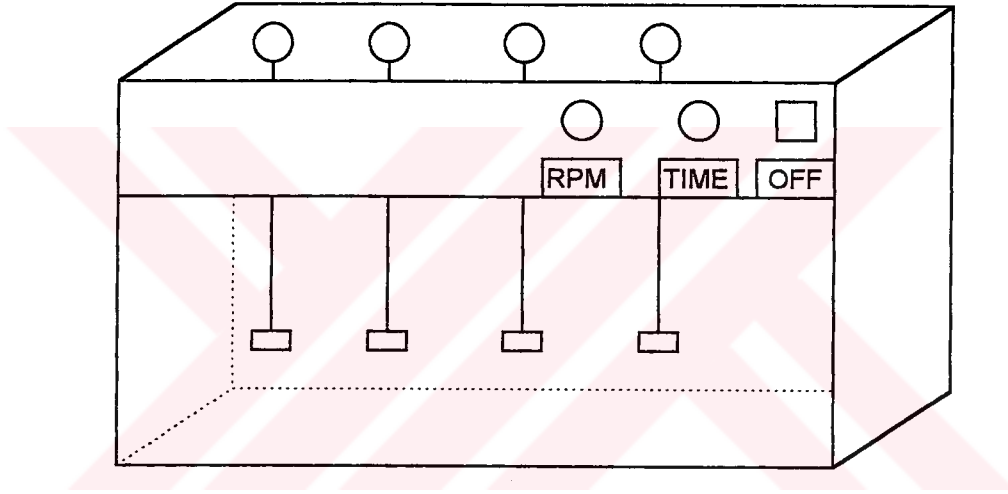
$S_{10} = \beta + \gamma$  Selüloz

Tablo 3.3. Seltulozun %10'luk NaOH'da Çözünürlüğü

Numune No	1	2	3	4	5	6
Alınan Pamuk Miktarı <u>W</u> (g)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Kullanılan Filtrat <u>m</u> (ml)	20	20	20	20	20	20
Numune İçin Kullanılan 0.1 N Demir(II) Amonyum Sülfat Çözeltisi <u>a</u> (ml)	32	31.5	32	31.5	31.4	31.8
Şahit İçin Kullanılan 0.1 N Demir(II) Amonyum Sülfat Çözeltisi <u>b</u> (ml)	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5
Alkali Çözünürlüğü <u>S</u> <sub>10</sub>	2.676	2.782	2.676	2.782	2.80	2.72

### 3.2.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

- Spektrofotometre
- Jar Test Cihazı : (Velp Scientifica Markalı) Ayarlanabilen hız ve sürede karıştırma işlemi yapıldı.



Şekil 3.2. Jar Test Cihazı

- Analitik Terazı
- Etüv
- Su Banyosu
- pH metre
- Kronometre
- Kül fırını

### 3.2.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Sodyum Sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Merck)
- Kalsiyum Hidroksit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ , Merck)
- Sülfirik Asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Merck)
- Baryum Klorür ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Merck)
- Gliserol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ )
- $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

### 3.2.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Sülfatlı Sentetik Numuneler

Deneysel çalışmalarda kullanılan sülfatlı sentetik numuneler istenilen konsantrasyon değerini sağlayacak miktarda  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ın %10 NaOH çözeltisi, selülozlu % 10 NaOH çözeltisi ve suda çözündürülmesi ile hazırlandı. Hazırlanan numunelerdeki sülfat konsantrasyonları türbidimetrik metod ile tayin edilmiştir.



### 3.3 Sentetik Numunelerdeki Sülfatın Giderilmesi Çalışmaları

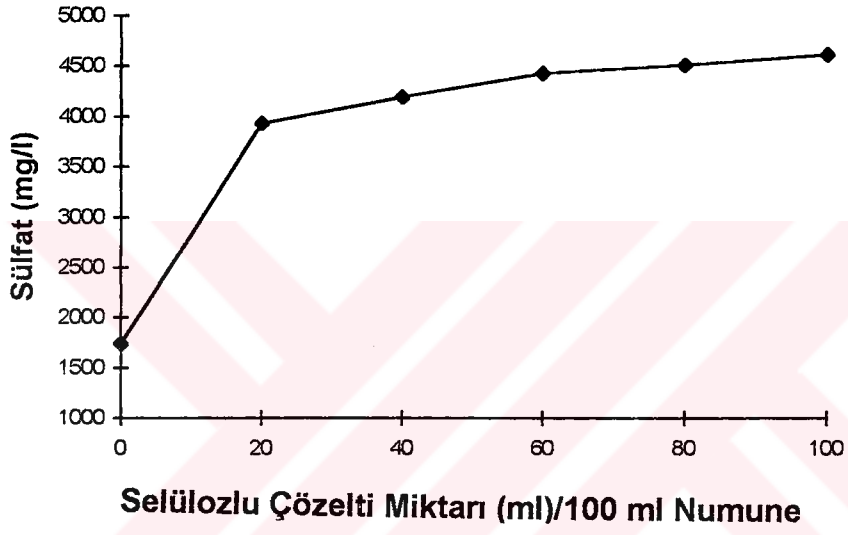
#### 3.3.1 Selülozlu Çözeltideki Sülfatın Giderilmesi

5200 mg/l sülfat ihtiva edecek şekilde hazırlanan selülozlu çözeltideki sülfatın giderilmesine çalışılmıştır. Selülozlu çözeltiden 0-20-40-60-80 ve 100 ml alınmış ve 100 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır. Sülfat giderme yöntemi olarak kireçle çöktürme yöntemi kullanılmış, ortamdaki sülfatla kireçteki kalsiyum  $\text{CaSO}_4$  olarak çöktürülmüştür. 100 ml'lik numuneye 1 g  $\text{Ca(OH)}_2$  ilave edilmiştir. HCl çözeltisi kullanılarak literatürde en uygun pH değeri olarak geçen pH:8'e ayarlama yapılmıştır. 5 dakika süreyle 120 dev/dakika ve sonrasında 30 dakika süreyle 45 devir/dakika karıştırmaya tabii tutulmuştur. 2 saat bekleme süresi sonunda numunelerde kalan sülfat miktarı türbidimetrik yöntemle tayin edilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 3.4'de verilmiştir.

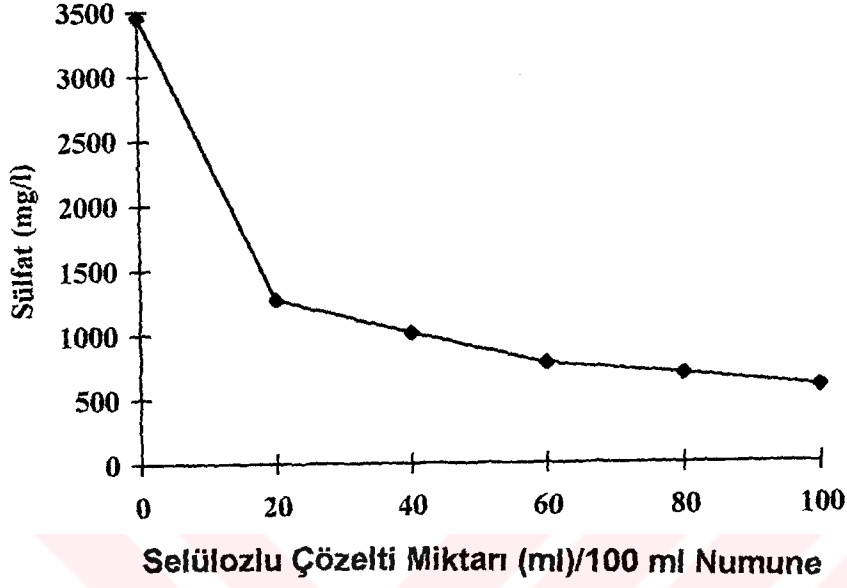
**Tablo 3.4.** Sentetik Numunedeki Sülfatın Giderilmesinde Selülozlu Çözelti  
(%10 NaOH İçinde Çözünen Selüloz ) Miktarının Etkisi

Numune No	1	2	3	4	5	6
Selülozlu Çöz. (ml)	0	20	40	60	80	100
Su (ml)	100	80	60	40	20	0
Numune Miktarı (ml)	100	100	100	100	100	100
Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	1	1	1	1	1	1
Hızlı Karıştırma Hızı (dev/dk)	120	120	120	120	120	120
Hızlı Karıştırma Süresi (dk)	5	5	5	5	5	5
Yavaş Karıştırma Hızı (dev/dk)	45	45	45	45	45	45
Yavaş Karıştırma Süresi (dk)	30	30	30	30	30	30
Bekletme Süresi (h)	2	2	2	2	2	2
pH	8	8	8	8	8	8
Başlangıçtaki Sülfat Miktarı (mg/l)	5200	5200	5200	5200	5200	5200
Çözeltide Kalan Sülfat Miktarı (mg/l)	1743	3931	4190	4427	4511	4610
Giderilen Sülfat Miktarı (mg/l)	3457	1269	1010	773	689	590
Giderme Oranı (%)	66.48	24.40	19.42	14.86	13.25	11.34

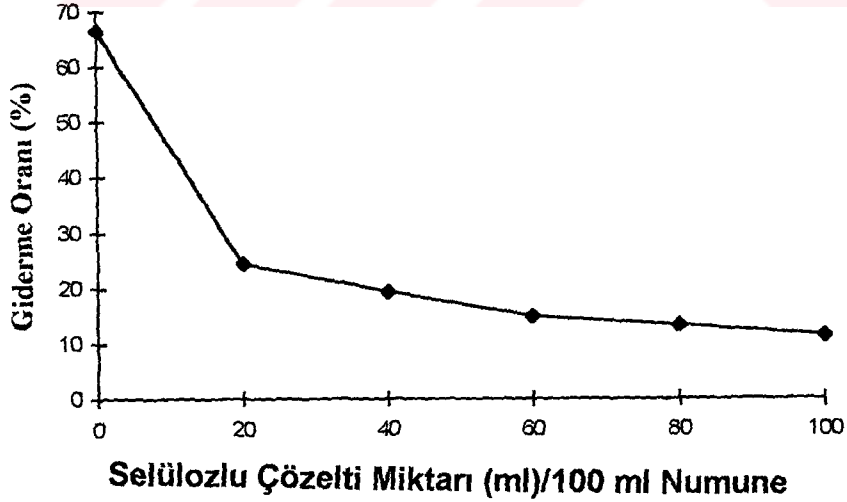
Analiz sonucundan da görüldüğü gibi numunedeki selülozlu çözelti miktarı arttıkça çözeltilde kalan sülfat miktarı artmaktadır. Bir başka deyişle giderilen sülfat miktarı ve giderme oranı azalmaktadır ( Şekil 3.3 - 3.4 - 3.5 ).



Şekil 3.3. Sentetik Numunedeki Kalan Sülfat Miktarının Selülozlu Çözelti Miktarına Göre Değişimi



Şekil 3.4. Sentetik Numunedeki Giderilen Sülfat Miktarının Selülozlu Çözelti Miktarına Göre Değişimi



Şekil 3.5. Sentetik Numunedeki Giderme Oranının Selülozlu Çözelti Miktarına Göre Değişimi

### 3.3.2 Selülsüz Çözeltideki Sülfatın Giderilmesi

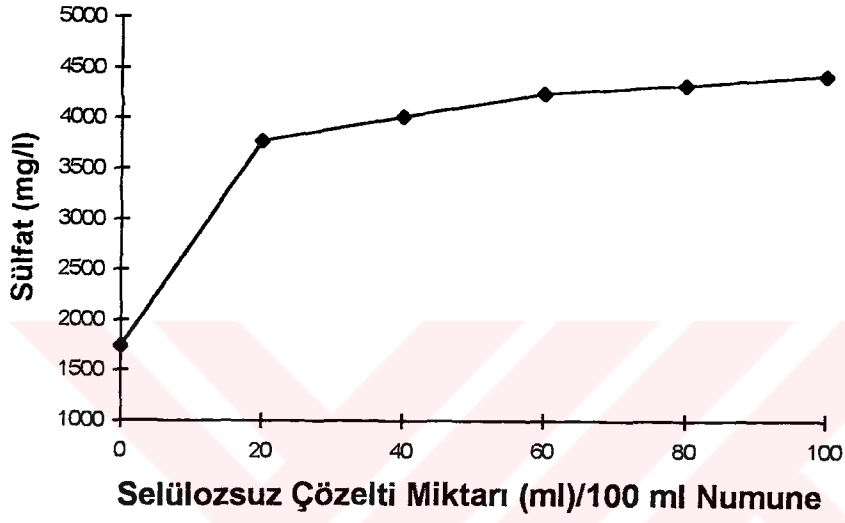
İçinde selüloz bulunmayan %10'luk NaOH çözeltisinden 0-20-40-60-80 ve 100 ml alınarak 100 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır. Bu 100'er ml'lik numuneler 5200 mg/l sülfat içerecek şekilde hazırlanmıştır. Sülfat giderme yöntemi olarak kireçle çöktürme yöntemi kullanılmış, ortamdaki sülfatla kireçteki kalsiyum  $\text{CaSO}_4$  şeklinde çöktürülmüştür. 100'er ml'lik 6 numuneye 1'er g  $\text{Ca(OH)}_2$  ilave edilmiş ve çözeltilerin pH'ı literatürde en uygun pH değeri olarak görülen pH:8'e ayarlanmıştır. 5 dakika süreyle 120 dev/dak karıştırılan numuneler ara verilmeden 30 dakika da 45 devir/dakika'da karıştırılmıştır. 2 saat bekleme süresi sonunda numunelerde kalan sülfat miktarları turbidimetrik yöntemle tayin edilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 3.5'de verilmiştir.



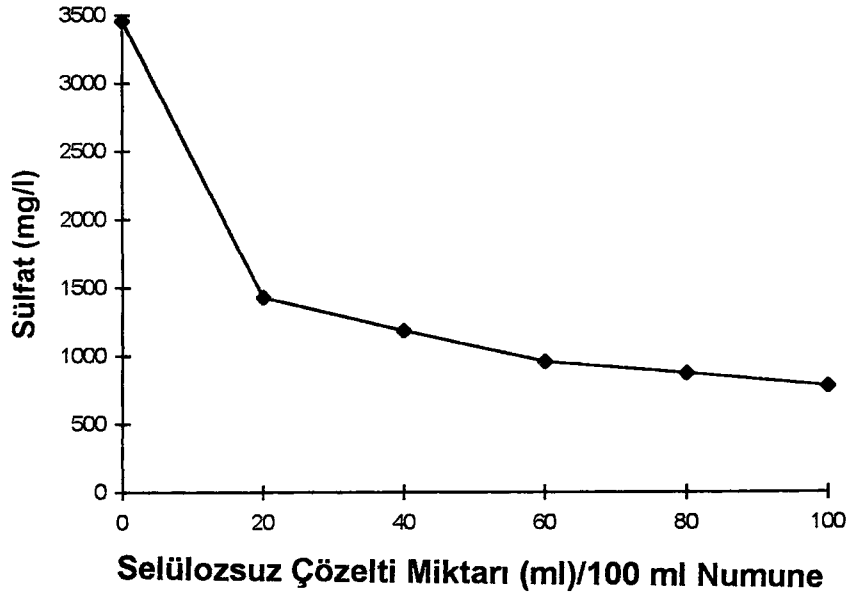
**Tablo 3.5.** Sentetik numunedeki Sülfatın Giderilmesinde Selülozsuz Çözelti  
(% 10 NaOH Çözeltisi) Miktarının Etkisi

Numune No	1	2	3	4	5	6
Selülozsuz Çöz. (ml)	0	20	40	60	80	100
Su (ml)	100	80	60	40	20	0
Numune Miktarı (ml)	100	100	100	100	100	100
Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	1	1	1	1	1	1
Hızlı Karıştırma Hızı (dev/dk)	120	120	120	120	120	120
Hızlı Karıştırma Süresi (dk)	5	5	5	5	5	5
Yavaş Karıştırma Hızı (dev/dk)	45	45	45	45	45	45
Yavaş Karıştırma Süresi (dk)	30	30	30	30	30	30
Bekletme Süresi (h)	2	2	2	2	2	2
pH	8	8	8	8	8	8
Başlangıçtaki Sülfat Miktarı (mg/l)	5200	5200	5200	5200	5200	5200
Çözeltide Kalan Sülfat Miktarı (mg/l)	1743	3773	4014	4243	4325	4421
Giderilen Sülfat Miktarı (mg/l)	3457	1427	1186	957	875	779
Giderme Oranı (%)	66.48	27.44	22.88	18.40	16.83	14.98

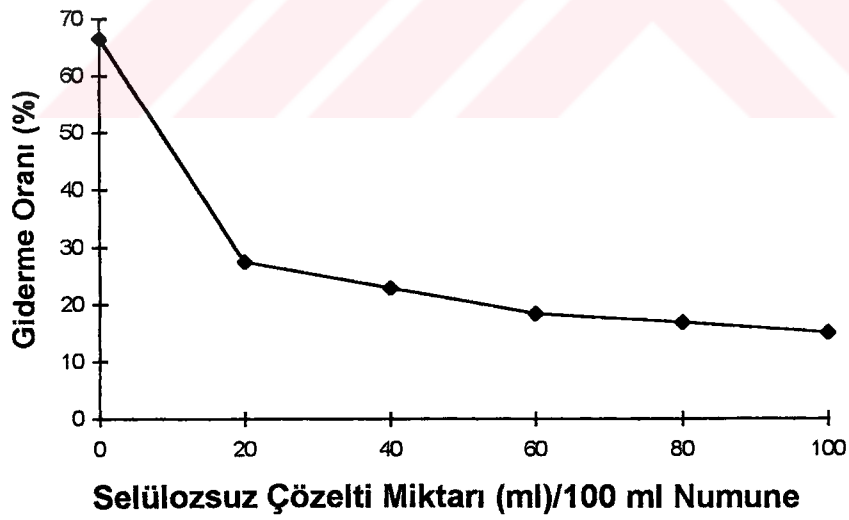
Analiz sonuçları incelendiğinde numunedeki selülsüz çözelti miktarı arttıkça numunede kalan sülfat miktarı artmaktadır. Bu artış selülsüz ortamdakine göre daha azdır (Şekil 3.6-3.7-3.8).



Şekil 3.6. Sentetik Numunedeki Kalan Sülfat Miktarının Selülsüz Çözelti Miktarına Göre Değişimi



**Şekil 3.7.** Sentetik Numunedeki Giderilen Sülfat Miktarının Selülsüz Çözelti Miktarına Göre Değişimi



**Şekil 3.8.** Sentetik Numunedeki Giderme Oranının Selülsüz Çözelti Miktarına Göre Değişimi



### 3.3.3 Selülozlu-Selüolsuz Çözeltilerdeki Sülfat Giderilmesinin Karşılaştırılması

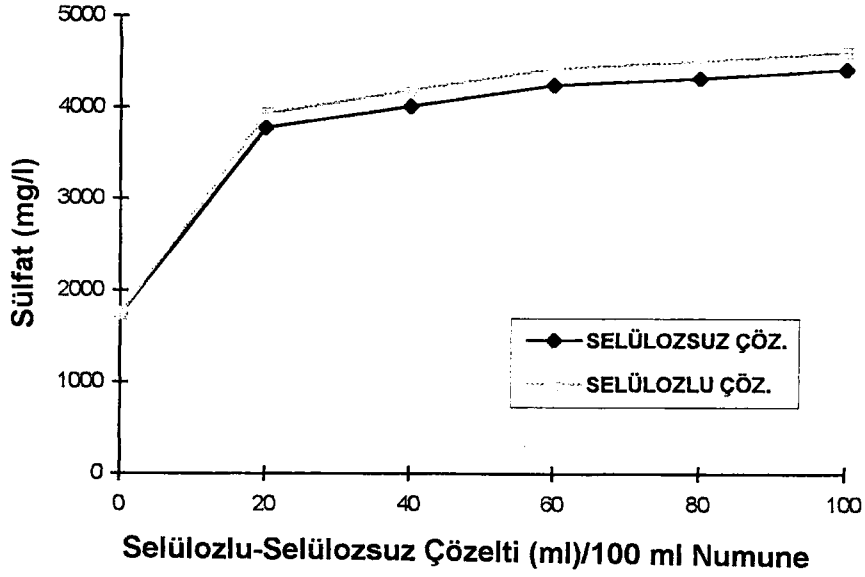
Aynı şartlarda yapılan denemeler sonucu selülozlu ve selüolsuz ortamlardaki sülfatın giderilmesi karşılaştırılmış (Tablo 3.6) ve selülozlu ortamda selüolsuz ortama göre çözeltide daha çok sülfat kaldığı, giderilen sülfat miktarının daha az olduğu ve giderme oranının daha düşük olduğu görülmüştür (Şekil 3.9-3.10-3.11). Şekillerde de görüldüğü gibi numunedeki selülozlu-selüolsuz çözelti miktarı arttıkça iki ortam arasındaki kalan sülfat, giderilen sülfat ve giderilme oranı arasındaki fark artmaktadır.

Aynı şartlarda yapılan denemeler sonucu sülfatın giderilmesinde doğan bu fark selülozdan kaynaklanmaktadır. Buda gösteriyorki selüloz, sülfatın kireçle  $\text{CaSO}_4$  halinde çökmesi üzerinde olumsuz etki yapmaktadır.

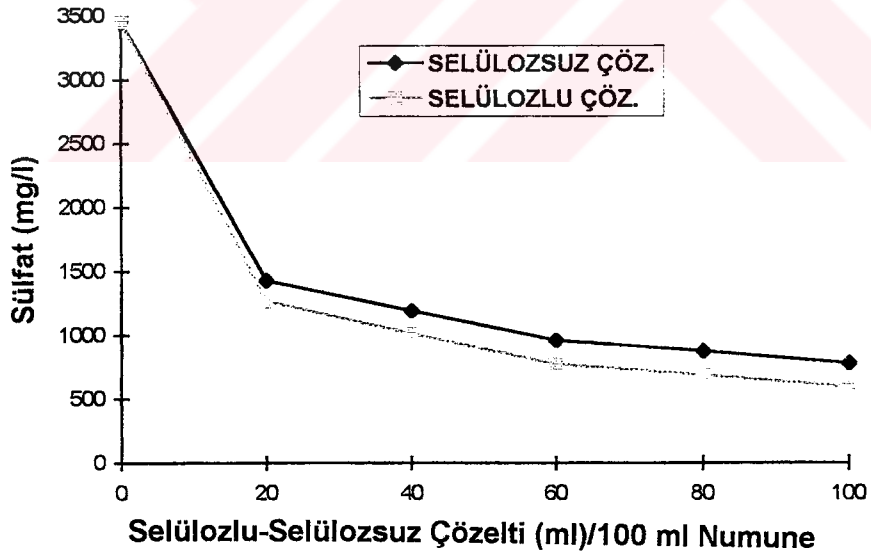


Tablo 3.6. Selülozlu - Selülozsuz Numunelerde Sülfatın Giderilmesinin Karşılaştırılması

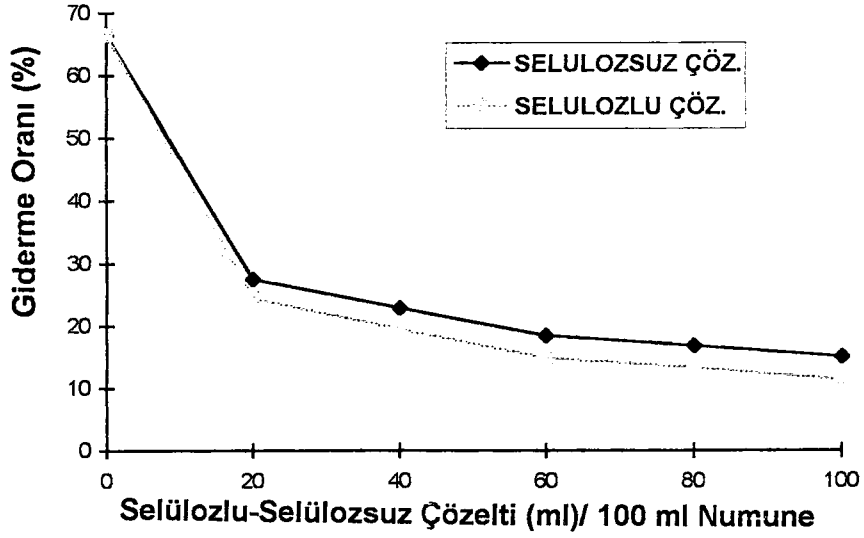
Numune No	1	2	3	4	5	6
Su (ml)	100	80	60	40	20	0
Selülozlu (ml)	0	20	40	60	80	100
Selülozsuz (ml)	0	20	40	60	80	100
Başlangıçtaki Sülfat (mg/l)	5200	5200	5200	5200	5200	5200
Selülozlu Ortamda Kalan Sülfat (mg/l)	1743	3931	4190	4427	4511	4610
Selülozsuz Ortamda Kalan Sülfat (mg/l)	1743	3773	4014	4243	4325	4421
Selülozlu Ortamda Giderilen Sülfat Miktarı (mg/l)	3457	1269	1010	773	689	590
Selülozsuz Ortamda Giderilen Sülfat Miktarı (mg/l)	3457	1426	1186	957	875	779
Selülozlu Ortamda Giderilme Oranı (%)	66.48	24.40	19.42	14.86	13.25	11.34
Selülozsuz Ortamda Giderilme Oranı (%)	66.48	27.44	22.80	18.40	16.83	14.98
Giderme Oranları Arasındaki Fark (%)	0	3.04	3.38	3.54	3.58	3.63



Şekil 3.9. Sentetik Numunedeki Kalan Sülfat Miktarının Selülozlu-Selülozsuz Çözelti Miktarına Göre Değişimi



Şekil 3.10. Sentetik Numunedeki Giderilen Sülfat Miktarının Selülozlu-Selülozsuz Çözelti Miktarına Göre Değişimi



**Şekil 3.11.** Sentetik Numunedeki Giderme Oranının Selülozlu-Selülozsuz Çözelti Miktarına Göre Değişimi

Diğer bir denemede selülozlu ve selülozsuz numunenin pH'ı asidik sahaya indirilmiş ve selülozun çökmesine yardımcı olması için ortama koagülant olarak  $AlCl_3$  çözeltisi katılmış ve selülozün çökmesine yardımcı olması için ortama koagülant olarak  $AlCl_3$  çözeltisi katılmış ve karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda süzme yapılarak kireçle çöktürme yöntemi aynen uygulanmıştır. Bu deneme sonunda selülozlu ve selülozsuz çözeltilerde kalan sülfat miktarı hemen hemen aynıdır (Tablo 3.7).

Bu sonuçta görüldüğü gibi selülozlu ortamdaki selüloz çöktürüldüğünde, kireçle çöktürme yöntemi sonunda selülozlu ve selülozsuz numuneler arasında fark kalmamaktadır. Ortamın pH'ının düşürülmesi selülozün çökerek ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamaktadır.

**Tablo 3.7.** Sentetik Numunedeki Sülfatın  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  ile Çöktürüp Süzdükten Sonra Kireçle Giderilmesinde Selülozlu-Selülozsuz Ortamın Etkisi

	Selülozlu	Selülozsuz	Su
<b>Numune Miktarı (ml)</b>	100	100	100
<b>pH</b>	5-6	5-6	5-6
<b>0,037 M <math>AlCl_3</math> Çözeltisi (ml)</b>	3	3	3
<b>Süzme İşlemi</b>	Süz	Süz	Süz
<b><math>Ca(OH)_2</math> (g)</b>	1	1	1
<b>Hızlı Karıştırma Hızı (dev/dk)</b>	120	120	120
<b>Hızlı Karıştırma Süresi (dk)</b>	5	5	5
<b>Yavaş Karıştırma Hızı (dev/dk)</b>	45	45	45
<b>Yavaş Karıştırma Süresi (dk)</b>	30	30	30
<b>pH</b>	8	8	8
<b>Çöktürme Süresi (h)</b>	2	2	2
<b>Başlangıçtaki Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	4500	4500	4500
<b>Çözeltide Kalan Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	3812.4	3811.5	1582
<b>Giderilen Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	687.6	688.5	2918
<b>Giderme Oranı (%)</b>	15.28	15.3	64.84

### 3.4 Atıksu Numunelerindeki Sülfatın Giderilmesi Çalışmaları

Atıksu numuneleri ile yapılan çalışmalarda sentetik numunelerle aynı miktarda kireç kullanılarak ortamdaki sülfat giderilmeye çalışılmıştır (Tablo 3.8). Aynı şartlarda yapılan denemeler sonucu selülozlu çözeltide %11.34 giderme oranı bulunmuşken, atıksuda %7.615 giderme oranı bulunmuştur. Bu sonuç da atıksudaki sülfatın giderilmesine selüloz dışında ortamda bulunan diğer maddelerinde etki ettiğini göstermektedir.

**Tablo 3.8.** Atıksu Numunesindeki Sülfatın Kireçle Çöktürülerek Giderilmesi

<b>Numune Miktarı (ml)</b>	100	100
<b>Ca(OH)<sub>2</sub> (g)</b>	1	1
<b>Hızlı Karıştırma Hızı (dev/dk)</b>	120	120
<b>Hızlı Karıştırma Süresi (dk)</b>	5	5
<b>Yavaş Karıştırma Hızı (dev/dk)</b>	45	45
<b>Yavaş Karıştırma Süresi (dk)</b>	30	30
<b>pH</b>	8	8
<b>Çöktürme Süresi (h)</b>	2	2
<b>Başlangıçtaki Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	2250	5200
<b>Çözeltide Kalan Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	2115	4804
<b>Giderilen Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	135	396
<b>Giderme Oranı (%)</b>	6	7.615

Sülfatın kireçle  $\text{CaSO}_4$  halinde çöktürülmesinde selülozun etkisini görebilmek için, atıksu içindeki selülozun numunenin pH'ı düşürülerek ortamdan çöktürüp uzaklaştırılmasıyla başka hiçbir tasfiye yöntemi uygulanmadığı halde atıksudaki sülfat miktarının azaldığı görülmüştür (Tablo 3.9). Çöken selülozun bir miktar sülfatıda sürüklediğini göstermektedir.

**Tablo 3.9.** Atıksu Numunesindeki Sülfatın Asidik Ortamda Selülozun Çöktürülmesi Sonrası Değişimi

<b>Numune Miktarı (ml)</b>	100	100
<b>Hızlı Karıştırma Hızı (dev/dk)</b>	120	120
<b>Hızlı Karıştırma Süresi (dk)</b>	5	5
<b>Yavaş Karıştırma Hızı (dev/dk)</b>	45	45
<b>Yavaş Karıştırma Süresi (dk)</b>	30	30
<b>pH</b>	5-6	5-6
<b>Çöktürme Süresi (h)</b>	2	2
<b>Başlangıçtaki Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	2250	5200
<b>Çözeltide Kalan Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	2214	5060
<b>Giderilen Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	36	140
<b>Giderme Oranı (%)</b>	1.6	2.69

Atıksu numunesindeki selülozun ortamdan uzaklaştırılması sonrasında kireçle çöktürme yöntemi uygulandı. 100 ml atıksu numunesine 1 g  $\text{Ca(OH)}_2$  ilave edildi. Sentetik numunelerle aynı şartlarda karıştırma süresi ve pH değeri sağlandı. Sonuçta sadece kireçle çöktürme yöntemi uygulamasına göre daha iyi sonuç elde edildi (Tablo 3.10).

**Tablo 3.10.** Atıksu Numunesindeki Sülfatın Selülozun Ortamından Uzaklaştırılması Sonrası Kireçle Çöktürülerek Giderilmesi

<b>Numune Miktarı (ml)</b>	100	100
<b>pH</b>	5-6	5-6
<b>Süzme İşlemi</b>	Süz	Süz
<b><math>\text{Ca(OH)}_2</math> (g)</b>	1	1
<b>Hızlı Karıştırma Hızı (dev/dk)</b>	120	120
<b>Hızlı Karıştırma Süresi (dk)</b>	5	5
<b>Yavaş Karıştırma Hızı (dev/dk)</b>	45	45
<b>Yavaş Karıştırma Süresi (dk)</b>	30	30
<b>pH</b>	8	8
<b>Çöktürme Süresi (h)</b>	2	2
<b>Başlangıçtaki Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	2250	5200
<b>Çözeltide Kalan Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	2096	4755
<b>Giderilen Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	154	445
<b>Giderme Oranı (%)</b>	6.844	8.56



Atıksu numunesindeki selülozun ortamdaki uzaklaştırılması için ortamın pH'nın asidik sahaya indirilmesinin yanısıra ortama koagülant olarak  $AlCl_3$  çözeltisi ilave edilmiş ve karıştırma işlemi sonrasında süzme işlemi yapılmıştır. Yapılan ölçümde sadece pH'ı düşürerek selülozun giderilmesi işlemine göre daha iyi sonuç elde edilmiştir (Tablo 3.11).

**Tablo 3.11.** Atıksu Numunesindeki Sülfatın Asidik Ortamda  $AlCl_3$  Yardımıyla Selülozun Çöktürülmesi Sonrası Değişimi

<b>Numune Miktarı (ml)</b>	100
<b>pH</b>	5-6
<b>0.037 M <math>AlCl_3</math> (ml)</b>	3
<b>Hızlı Karıştırma Hızı (dev/dk)</b>	120
<b>Hızlı Karıştırma Süresi (dk)</b>	5
<b>Yavaş Karıştırma Hızı (dev/dk)</b>	45
<b>Yavaş Karıştırma Süresi (dk)</b>	30
<b>Çöktürme Süresi (h)</b>	2
<b>Başlangıçtaki Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	2250
<b>Çözeltide Kalan Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	2100
<b>Giderilen Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	150
<b>Giderme Oranı (%)</b>	6.666

Atıksu numunesindeki selülozun  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  koagülantı kullanılarak giderilmesi sonucunda uygulanan kireçle çöktürme yöntemi sonunda %7.55 giderme oranıyla en verimli sonuç elde edilmiştir (Tablo 3.12).

**Tablo 3.12.** Atıksu Numunesindeki Sülfatın Asidik Ortamda  $\text{AlCl}_3$  Yardımıyla Selülozun Çöktürülmesi Sonrası Kireçle Çöktürülerek Giderilmesi

<b>Numune Miktarı (ml)</b>	100
<b>pH</b>	5-6
<b>0.037 M <math>\text{AlCl}_3</math> (ml)</b>	3
<b>Süzme İşlemi</b>	Süz
<b><math>\text{Ca(OH)}_2</math> (g)</b>	1
<b>Hızlı Karıştırma Hızı (dev/dk)</b>	120
<b>Hızlı Karıştırma Süresi (dk)</b>	5
<b>Yavaş Karıştırma Hızı (dev/dk)</b>	45
<b>Yavaş Karıştırma Süresi (dk)</b>	30
<b>pH</b>	8
<b>Çöktürme Süresi (h)</b>	2
<b>Başlangıçtaki Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	2250
<b>Çözeltide Kalan Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	2080
<b>Giderilen Sülfat Miktarı (mg/l)</b>	170
<b>Giderme Oranı (%)</b>	7.55

## 4. SONUÇLAR

### 4.1 Sentetik Numune ile Yapılan Çalışmalar

1. Numune içindeki selülozlu çözelti miktarının (dolayısıyla selüloz miktarı) artmasıyla kireçle yapılan sülfat gideriminden sonra çözeltide kalan sülfat miktarı artmaktadır. Netice olarak ortamdaki selüloz miktarının artması sülfatın kireçle  $\text{CaSO}_4$  halinde çöktürülmesini zorlaştırmaktadır. Yapılan literatür araştırmasında bu olumsuz etki ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2. Selülozlu - selülozsuz çözeltilerde karşılaştırmalı olarak yapılan çalışma sonucunda selülozlu ortamdaki sülfatın giderim oranı selülozsuz ortama göre artan selüloz konsantrasyonuna bağlı olarak azalmaktadır. Başka bir deyimle iki numune arasındaki giderim oranı arasındaki fark artmaktadır.

3. Selülozlu-selülozsuz çözeltilerle yapılan çalışmalarda HCl ile yapılan nötralizasyon sırasında her iki ortamda eşit miktarda NaCl oluşmaktadır. Oluşan bu NaCl'ün sülfatın tasfiyesine yaptığı olumsuz etki her iki numunede de aynıdır. Selülozlu-selülozsuz ortamlarda NaCl'den kaynaklanan olumsuz etki eşit olduğuna göre sülfat giderimi arasındaki fark selülozdan kaynaklanmaktadır.

### 4.2 Yüksek Oranda Sülfat İçeren Atıksu ile Yapılan Çalışmalar

1. Hiçbir arıtma işlemine tabi tutulmadan ortamın pH'sını 11-12'den 5-6'ya düşürüp süzme işlemi yaptığımızda başlangıçta

2250  $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$  olan değer 2214  $\text{mg}/\text{l}'ye$

5200  $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$  olan değer 5060  $\text{mg}/\text{l}'ye$

düşmüştür. pH'ın düşürülmesiyle çözünmüş olarak ortamda bulunan selülozun çöktüğü ve çökerken bir miktar sülfatı birlikte sürüklediği görülmüştür.

2. Kireçle çöktürme yöntemiyle atıksuya 1 g Ca(OH)<sub>2</sub> katılmasıyla sülfat miktarı

2250 mg/l'den → 2115 mg/l

5200 mg/l'den → 4804 mg/l

düşmüştür.

3. pH :11-12'den 5-6'ya indirilip süzme işlemi yapıldıktan sonra kireçle çöktürme yöntemi uygulandığında sülfat miktarı

2250 mg/l'den → 2096 mg/l

5200 mg/l'den → 4755 mg/l

düşmüştür. Bu değerden de anlaşıldığı üzere kireçle çöktürme işlemi öncesi yapılan pH ayarı ile ortamdaki selüloz çöktürülmüş, bu çöken selüloz bir miktar sülfatı sürüklemiş ve sonuçta sadece kireçle çöktürme işlemine göre daha iyi sonuç alınmıştır. Ortamdaki selüloz çöktürülerek uzaklaştırılmış ve selülozsuz ortamda kireçle çöktürme işlemi biraz daha iyi sonuç vermiştir.

4. pH : 11-12'den 5-6'ya indirilirken ortama AlCl<sub>3</sub> koagulant olarak katılmış ve süzme işlemi sonunda yapılan ölçümde sülfat miktarının 2250-2100 mg/l değerine düştüğü görülmüştür. AlCl<sub>3</sub> kullanımı ile yapılan çalışma sadece pH'ın 5-6'ya indirilmesi çalışmasından daha iyi sonuç vermiştir. Daha sonra çözeltide kalan sülfat kireç katılmasıyla çöktürüldüğünde sülfatın giderilme oranı diğer çalışmalara göre daha yüksek bulunmuştur.

5. Atıksuyun HCl ile yapılan nötralizasyonu sırasında 0.2 eşdeğer g/l konsantrasyonunda NaCl oluşmaktadır. Bunun yanında atıksuyun içindeki özellikle alkali metallerin klorürleri de dikkate alınmalıdır. Zira kalsiyum sülfatın çöktürülmesinde bu sözü edilen nötr tuzlar iyonik güç etkisiyle, önemli oranda engelleme yapmaktadır. Başta bu etki olmak üzere selülozun da olumsuz etkisi eklendiğinde yaptığımız denemelerde görüldüğü gibi sülfat giderim oranı oldukça düşük olmaktadır.

**KAYNAKLAR**

- 1) Ahmed, Marouf, 1997. Endüstriyel Atıksulardaki Sülfatların Kimyasal Çöktürme Yöntemleriyle Giderilmesi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 2) APHA, AWWA, WPCF, 1989. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 17. Ed., Washington D.C.
- 3) ASTM, 1989. Standard Terminology of Cellulose and Cellulose Derivatives, D 1695-77, Philadelphia: 294-300.
- 4) ASTM, 1985. Standard Test Method for Solubility of Cellulose in Sodium Hydroxide, D 1696-90, Philadelphia:301-304.
- 5) Berkes, Fikret ve Kışlahoğlu Mine, 1993. Ekoloji ve Çevre Bilimleri, İstanbul: 141-147.
- 6) Christoe, J.R., 1976. Removal of Sulfate from Industrial Wastewaters, Journal WPCF, Vol. 48, No. 12: 2804-2808.
- 7) Curi, Kriton, 1980. Treatment and Disposal of Liquid and Solid Industrial Wastes, Great Britain: 12-58.
- 8) Gölhan, M., ve Aksoğan, S., 1970. Suların Arıtılması, Cilt 2, İstanbul: 184-188.
- 9) Götzelmann, W., Hartinger, L., 1980. Das Sülfat Problem der Indirekt Einleiter, Galvonotechnik, 71, Nr.7; 699-704.
- 10) Gruenwald, A., 1978. Removal of Sulfates from Water by Precipitation, Czech, CS 198, 774, Appl. 7813, 358; C.A. 97: 162.3j (1982).
- 11) İSKİ Genel Müdürlüğü, 1995. Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmenliği, İstanbul.
- 12) King, H.P., Norris, L.R., and Randall, C.W., 1975. Sulfuric Acid Neutralization and Concurrent Sulfate Removal by Precipitation With Barium, Proceedings of the 30 th. Industrial Waste Conference, May 6, 7 and 8, Purdue University: 390-399.
- 13) Nemerow, N.L., 1978. Industrial Water Pollution: Origins, Characteristics and Treatment, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts: 469-473.

- 14) Özkan, S.B., 1992. Türkiye Doğal Puzolanları ile Üretilen Çimentoların Sülfata ve Nitrata Dayanıklığı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 15) Sawyer and Mc Carty, 1978. Chemistry for Environmental Engineering, Third Edition, McGraw-Hill Book Co., Singapore: 476-481.
- 16) Schaezler, D.J., 1978. Precipitation of Calciumaluminates and Sulfaaluminates from Water, Journal WPCF., Vol. 50, No.7: 1821-1826.
- 17) Straub, P.C., 1989. Practical Handbook of Environmental Control, First Edition, CRC Press.
- 18) Tchobanoglons, G., and Burton, F.L., 1991. Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse, 3. Ed., McGraw-Hill Book Co., Inc., Singapore: 750-759.



**ÖZGEÇMİŞ****SEVİL SEZER****ŞAHSİ BİLGİLER**

*Doğum Tarihi:* 20. 04. 1971

*Medeni Hali:* Bekar

**ÖĞRENİM**

(1985-1988) Pertevniyal Lisesi, İstanbul.

(1990-1994) YTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi

Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

(1994- ) YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programı, İstanbul.

**YABANCI DİL**

İngilizce