

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULARDAKİ SÜLFATLARIN
TRİKALSİYUM ALÜMİNAT ile
GİDERİLMESİ

34775

Kim.Müh. Aydan AKKILIÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Selahattin GÖKMEN

İSTANBUL, Ocak 1994

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİL LİSTESİ	III
TABLO LİSTESİ	V
TEŞEKKÜR	VII
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Atık Suları Sülfat İçeren Endüstri Dallar ve Sülfat Standartları	5
2.2. Atık Sulardaki Sülfatın Zararlı Etkileri	6
2.3. Sulardaki Sülfat İyonlarının Giderilme Yolları	7
2.3.1. Sülfat İçermeyen Maddelerin Kullanılması	7
2.3.2. Geri Kazanma İşlemi	8
2.3.3. Seyreltme İşlemi	8
2.3.4. İyon Değişirme Yöntemi	8
2.3.5. Çöktürme Yöntemleri	9
2.3.5.1. Baryum Klorürle Çöktürme Yöntemi	9
2.3.5.2. Kireçle Çöktürme Yöntemi	9
2.3.5.3. Alüminyum Bileşiği+Kireçle Çöktürme Yöntemi	11
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	12
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	12
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	12
3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Sülfatlı Su Numuneleri	12
3.4. Türbidimetrik Metotla Standart Sülfat Eğrisinin Çizilmesi	12
3.5. Sülfatlı Su Numunelerinden Sülfatların Giderilmesi ile İlgili Denemeler	15
3.5.1. Kireçle Çöktürme Yönteminin Sülfatlı Örneklerle Uygulanması	15

3.5.1.1.	Kireçle Çöktürme Yönteminde pH'nın Çöktürme Üzerindeki Etkisi	17
3.5.1.2.	En Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunması	19
3.5.2.	Sülfatlı Su Örneklerine Kireç+Alüminli Çimento ile Çöktürme Yönteminin Uygulanması	21
3.5.2.	En Uygun Kireç Miktarının Bulunması	21
3.5.2.2.	En Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunması	23
3.5.2.3.	En Uygun Alüminli Çimento Miktarının Bulunması	25
3.5.3.	Hidrate Edilmiş Alüminli Çimento +CaCl₂ ile Sülfatın Çöktürülmesi	27
3.5.3.1.	En Uygun CaCl₂ Miktarının Bulunması	27
3.5.3.2.	En Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunması	29
3.5.3.3.	CaCl₂'ün Reaksiyon Süresine Etkisinin İncelenmesi	31
3.5.3.4.	En Uygun Hidrate Edilmiş Alüminli Çimento Miktarının Tespit Edilmesi	33
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
5.	KAYNAKLAR	37

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Kükürt Döngüsü	2
Şekil 2.1	H₂S, HS⁻ ve S⁼'ün Sudaki Oranlarının pH'ya Göre Değişimi	6
Şekil 2.2	Kireçle Sülfat Giderme İçin Tasfiye Tesisi Şeması	10
Şekil 2.3	Atık Sülfat Miktarının pH'ya Göre Değişimi	11
Şekil 3.1	Standart Sülfat Eğrisi	14
Şekil 3.2	Kireçle Çöktürme Yönteminde, Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Katılan Kireç Miktarına Göre Değişimi	16
Şekil 3.3	Kireçle Çöktürmede, Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının pH'ya Göre Değişimi	18
Şekil 3.4	Kireçle Çöktürmede, Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Zamana Göre Değişimi	20
Şekil 3.5	Kireç+Alüminli Çimento ile Çöktürmede, Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Katılan Kireç Miktarına Göre Değişimi	22
Şekil 3.6	Kireç+Alüminli Çimento ile Çöktürmede,Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Zamana Göre Değişimi	24
Şekil 3.7	Kireç+Alüminli Çimento ile Çöktürmede,Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Alüminli Çimento Miktarına Göre Değişimi	26
Şekil 3.8	Hidrate Alüminli Çimento ile Çöktürme Yönteminde,Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Katılan CaCl₂ Miktarına Göre Değişimi	28

Şekil 3.9	Hidrate Alüminli Çimento+CaCl₂ ile Çöktürmede,Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Zamana Göre Değişimi	30
Şekil 3.10	Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Zamana Göre Değişimi (Hidrate Alüminli Çimento ve Hidrate Alüminli Çimento+0,5 gr CaCl₂ Kullanılarak Yapılan Çöktürme)	32
Şekil 3.11	CaSO₄'ın Hidrate Alüminli Çimento +0,5 gr CaCl₂ ile Çöktürülmesinde, Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Hidrate Alüminli Çimento Miktarına Göre Değişimi	34



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Endüstri Atık Sularındaki Sülfat Konsantrasyonu Miktarının Endüstri Dallarına Göre Değişimi	5
Tablo 3.1	Standart Sülfat Eğrisi İçin Hazırlanan Standart Sülfat Çözeltileri	13
Tablo 3.2	Hazırlanan Standart Sülfat Çözeltilerinin Absorbans Değerleri	14
Tablo 3.3	Kireçle Çöktürme Yönteminin Deneysel Verileri	15
Tablo 3.4	Sülfat İyonunun Kireçle Çöktürülmesinde pH'nın Etkisiyle İlgili Deneysel Veriler	17
Tablo 3.5	Sülfat İyonunun Kireçle Çöktürülmesinde En Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunmasıyla İlgili Deneysel Veriler	19
Tablo 3.6	Kireç+Alüminli Çimento ile Çöktürmede En Uygun Kireç Miktarının Bulunmasıyla İlgili Deneysel Veriler	21
Tablo 3.7	Kireç+Alüminli Çimento ile Sülfatın Çöktürülmesinde En Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunması ile İlgili Deneysel Veriler	23
Tablo 3.8	Kireç+Alüminli Çimentoyla Sülfat Giderilmesinde En Uygun Alüminli Çimento Miktarının Bulunmasıyla İlgili Deneysel Veriler	25
Tablo 3.9	Hidrate Alüminli Çimento+CaCl₂ ile Sülfatın Giderilmesinde En Uygun CaCl₂ Miktarının Bulunmasıyla İlgili Deneysel Veriler	27
Tablo 3.10	Hidrate Alüminli Çimento+CaCl₂ ile Sülfatın Giderilmesinde En Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunmasıyla İlgili Deneysel Veriler	29

Tablo 3.11	CaCl₂'ün Reaksiyon (Alüminli Çimento+CaSO₄ Reaksiyonu) Süresine Etkisinin İncelenmesiyle İlgili Deneysel Veriler	31
Tablo 3.12	Hidrate Alüminli Çimento+CaCl₂ ile Sülfat Giderilmesinde En Uygun Hidrate Alüminli Çimento Miktarının Bulunmasıyla İlgili Deneysel Veriler	33



TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, her konuda yardımlarını esirgemeyen tez yöneticim sayın Prof.Dr.Selahattin GÖKMEN'e ve maddi, manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürü borç bilirim.



ÖZET

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, sularda bulunan yüksek konsantrasyondaki sülfatların trikalsiyum alüminat kullanılarak, ilgili standart ve yönetmeliklerce belirlenmiş limit konsantrasyon değerlerinin altına (atık sular için $1000 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{lt}$, içme suyu için $400 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{lt}$) düşürülmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Sulardaki sülfatların giderilmesinde, alüminli çimentonun yapısında bulunan trikalsiyum alüminatın ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), CaSO_4 ile reaksiyona girerek ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) oluşturup çökmesinden yararlanılmıştır. Benzer şekilde, sülfatların ettringit halinde çöktürülüp uzaklaştırılması için hidrate alüminli çimentodan da yararlanılmıştır. Alüminli çimentonun su ile hidrate edildikten sonra sıcakta (60°C) bekletilmesiyle ortamdaki hidrate trikalsiyum alüminat (C_3AH_6 : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oranı artırılmıştır. Böylece, sülfatlı su numunelerine katılan hidrate alüminli çimentonun, hidrate edilmemiş alüminli çimento göre çöktürmede daha etkili olduğu bulunmuştur.

Yapılan deneysel çalışmalar sonunda, su numunelerindeki sülfat konsantrasyonu $2100 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{lt}$ değerinden kireç ile $1400 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{lt}$ 'ın altına, CaSO_4 'ın çözünürlüğünden dolayı düşürülemezken kireç+alüminli çimento ile $470 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{lt}$ değerine düşürülmüştür.

Hidrate alüminli çimento ile birlikte ortama CaCl_2 katıldığı zaman sülfat konsantrasyonu $1000 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{lt}$ 'tan $480 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{lt}$ 'a düşürülmüştür. Bu işlemde, katılan CaCl_2 hızlandırıcı bir etki yapmıştır. Böylece, atık sular için sülfat konsantrasyonu verilen limit değerinin oldukça altına düşürülmüştür.

Ayrıca, $500 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{lt}$ konsantrasyonundaki sülfatlı bir sudaki sülfat miktarı alüminli çimento (CaCl_2 'le hızlandırılabilir) ile uygun bekleme süresi sonunda $300 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{lt}$ 'a düşürülmüştür. Bu bize, içme ve kullanma suları için verilen $400 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{lt}$ limit değerinin bir miktar üzerindeki sülfatlı suların da bu tür uygulama ile, sülfat bakımından arıtılabileceğini göstermektedir.

SUMMARY

In this study, the process of reducing high concentrations of sulphates found in waters to the limits stated by regulations (1000 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{lt}$ for waste water, 400 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{lt}$ for drinking water) using tricalcium aluminate was studied.

In order to reduce the sulphate concentration in water, tricalcium aluminate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) found in high alumina cement was reacted with CaSO_4 to yield ettringite precipitate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot3\text{H}_2\text{O}$). Likewise, hydrated alumina cement was also used for precipitating sulphates as ettringite.

After the high alumina cement hydration with water, it was kept at 60°C and the amount of hydrated tricalcium aluminate ($\text{C}_3\text{AH}_6\cdot3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$) was increased. By this way, it was found out that hydrated high alumina cement is more effective at precipitating sulphates in water than non-hydrated high alumina cement.

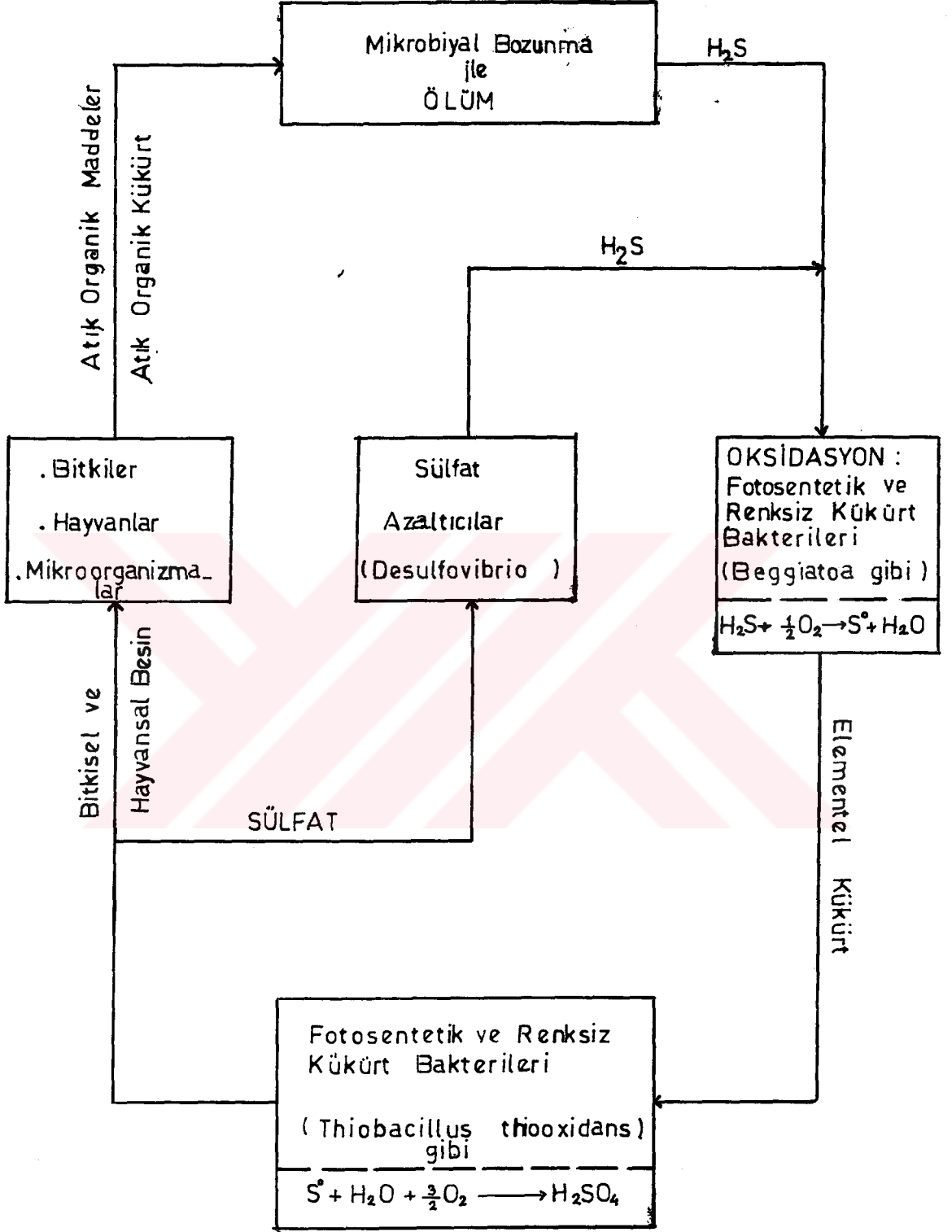
As a result of these experiments, it was found out that the sulphate concentration in water samples could not be reduced from 2100 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{lt}$ to under 1400 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{lt}$ using lime only due to the solubility of CaSO_4 ; but using lime+high alumina cement, the concentration was reduced to 470 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{lt}$. When CaCl_2 was added together with high alumina cement, the concentration was reduced from 1000 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{lt}$ to 480 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{lt}$. Thus the sulphate concentration in waste waters could be reduced to well under the limits.

In addition, 500 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{lt}$ sulphate concentration could be reduced to 300 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{lt}$ in a reasonable waiting time (the reaction can be accelerated with CaCl_2). That means the water with a sulphate concentration slightly over the limit (400 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{lt}$) can be desulphated to be used as drinking water.

1.GİRİŞ

Son iki yüzyılda gerçekleşen sanayileşmenin kükürt dengesine büyük etkisi olmuştur. Fosil yakıt kullanımı ve madencilik atmosferdeki sülfürik asit miktarını çok artırmıştır. Dolayısıyla kükürt, çevre kirliliğine neden olan başlıca maddelerden biri haline gelmiştir. Bazı şehirlerde insan sağlığını, bazı ülkelerde de asit yağmuru denilen bir olay sonucu göl ve kara ekosistemlerini etkilemeye başlamıştır.

Kükürt döngüsünde, kükürt trioksit, sülfatlar, bitkiler tarafından kullanılarak bitkisel protein ve organik kükürte çevrilmektedir. Bunların bir kısmı dönüşüm sonunda atık organik maddeler ve organik kükürt formunu almakta diğer bir kısmı ise hayvanlar tarafından yiyecek olarak kullanılmakta ve hayvansal protein ile organik kükürte dönüşmektedir. Bunlar da hayvanlar tarafından ya ürün ve SO_4^{2-} olarak atılmakta ya da ölüm ve atılan dışkılarla atık organik maddeler ve organik kükürte dönüşmektedir. Hayvanlar tarafından atılan ürün ve SO_4^{2-} , ya aerobik şartlarda tekrar başa dönerek kükürt trioksit, sülfatları oluşturmakta ya da atık organik maddeler ve organik kükürt gibi anaerobik bakterilerle ayrışarak hidrojen sülfid gazı, sülfür ve kükürt'e çevrilmektedir. Bu elde edilen son maddeler aerobik bakteriler yardımıyla önce kükürt dioksit, sülfidler, kükürt trioksite, sonra oksijen yardımıyla ilk ürün kabul edilen kükürt trioksit, sülfatlar ve SO_4^{2-} 'e dönüşmektedir. Kükürt döngüsü şekil 1.1'de gösterilmektedir(Muslu 1985). Kükürt döngüsünün bozulması asit yağmuru gibi uluslararası sorunlara neden olmaktadır. Ortamda çok miktarda kükürt dioksitin bulunduğu bölgelerde yağmur suyundaki asit oranı artmakta, yer yer keskin bir sirke kadar asitli yağmurlar yağmaktadır. Asit yağmurları ilk kez Kuzeybatı Avrupa'da görülmüştür. Yağmur suyunun ortalama pH değerinin 4'e indiği, yani normal suyun yüz katı kadar asitli olduğu ölçülmüştür. Hemen hemen tüm Avrupa, Japonya ve Kuzey Amerikanın Doğu Yarısı pH 4 ile 5 değerinde yağmurlar almaktadır. Türkiye ise pH 5,5 değerinde asit yağmuru alan kuşak içinde yer almaktadır. 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 bu bacalar, yerleşim merkezlerini SO_2 'den korumuş, ancak bu kez de atmosfere yayılan SO_2 geniş bölgeler üstüne asit olarak yağmaya başlamıştır(Berkes ve diğeri, 1993).



Şekil 1.1 Kükürt Döngüsü

Bir çok endüstri dalındaki proseslerde kullanılan maddelerden (asitler, tuzlar vb.) dolayı da endüstri atıklarında sülfat ve sülfür problemleri olmaktadır. Örneğin, patlayıcı madde üreten endüstrilerin atık suları asidik karakterde olup atık asit %55 H₂SO₄, %20 etil hidrojen sülfat ve %20 klorobenzen sülfürik asit içermektedir(Nelson, 1978). Yüksek konsantrasyondaki sülfatlı atık sular, hiç bir tasfiye işlemi uygulanmadan kanalizasyon şebekesine verildiğinde bazı problemler ortaya çıkmaktadır. Kanalizasyona verilen sülfatlı atık sular koku ve korozyona neden olmaktadır. Sülfatın, beton üzerine de olumsuz etkiler yaptığı bilinmektedir. Sülfatlı suyu emen beton genleşmekte ve çatlayarak hasar görmektedir(Applebaum, 1968).

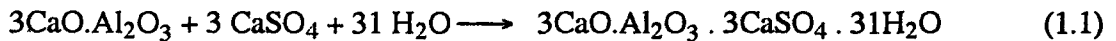
Sülfatın, atık sularda yüksek konsantrasyonlarda bulunması çeşitli problemler yarattığı için belirli konsantrasyon değerlerine düşürülmesi gerekmektedir. Bu nedenle, ilgili kuruluşlar tarafından içme, kullanma ve atık sulardaki sülfat miktarı için belirli standart değerler tesbit edilmiştir. Örneğin, Türkiye'de İSKİ tarafından içme ve kullanma suyu için verilen maksimum sülfat miktarı, 400 mg/lt olarak tesbit edilmiştir(Resmi Gazete, 1984). Endüstri atık suları için yine İSKİ tarafından belirlenen değer 1000 mgSO₄²⁻/lt dir(Resmi Gazete, 1984).

Sulardaki sülfat konsantrasyonunu bu standartlar içinde tutmak için çeşitli sülfat giderme yöntemleri uygulanmaktadır. Sülfat problemini ortadan kaldırmak için sülfatlı çözeltiler yerine sülfatsız çözeltiler kullanılabilir. Sülfatlı çözeltilerle çalışıldığında ise atık sudaki sülfat tekrar prosese verilmek isteniyorsa geri kazanma yöntemi uygulanarak hem sülfattan tasarruf edilmekte hem de proses atık suyundaki sülfat konsantrasyonu minimum değerlere düşürülmektedir(Lancy et al, 1981).

Sülfat gidermede kullanılan bir diğer yol çöktürme yöntemidir. Çöktürme maddesi olarak baryum klorür, kireç, kireç+alüminyum bileşikleri vb. kullanılmaktadır. Çöktürme işleminde, çöktürme maddesi ve pH değeri, sülfatın başlangıç konsantrasyonu, ortamdaki mevcut metallerin ve nötr tuzların varlığı ve reaksiyon süresi oldukça etkili faktörler olmaktadır(Götzelmann et al, 1980).

Kireçle çöktürme işlemi, ortamdaki SO₄²⁻ ve Ca²⁺ iyonlarının, kalsiyum sülfat oluşturarak çökmesi esasına dayanmaktadır. Kireç+alüminli bileşiklerle çöktürme yönteminde ise 3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.31H₂O yapısı oluşturularak çöktürme yapılmaktadır.

Alümlü çimentonun yapısında da değişen oranlarda CA(CaO.Al₂O₃), C₂A(2CaO.Al₂O₃) , C₃A(3CaO.Al₂O₃) bulunmaktadır(S.Chatterji et al, 1963). Sülfatlı suya alümlü çimento ilave edildiğinde aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi,



Ettringit

ettringit yapısı oluşarak çökmektedir(S.Chatterji, 1967).

Alümlü çimento hidrate edilecek olursa CAH_{10} , C_3AH_6 , C_2AH_8 , AH_3 gibi yapılar oluşmaktadır. Hidrate edilmiş alümlü çimentodaki asıl hidrat bileşeni CAH_{10} , sıcaklığa bağlı olarak C_3AH_6 bileşimine dönüşmektedir(R.F.Feldman et al, 1966). Böylece sülfatlarla reaksiyona girebilecek trikalsiyum alüminat miktarı bu dönüşümle artırılmış olmaktadır.

Bu tez çalışmasında, çimentodaki trikalsiyum alüminatın $CaSO_4$ ile ettringit hidrate ürününü oluşturmasından faydalanarak sulardaki sülfatların uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Uzaklaştırılan sülfat miktarları türbidimetrik metot ile tayin edilmiştir(S.Clesceri et al, 1989).



2.KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Atık Suları Sülfat İçeren Endüstri Dalları ve Sülfat Standartları

Çeşitli endüstri dallarındaki proseslerin atık sularında değişik miktarlarda sülfat anyonuna rastlanmaktadır. Örneğin, patlayıcı madde içeren endüstrilerin, yün tekstil endüstrilerinin, metal işleme endüstrilerinin, deri endüstrilerinin vb. endüstrilerin atık sularında yüksek konsantrasyonlarda sülfat anyonuna rastlanmaktadır. Endüstri atık sularındaki sülfat konsantrasyonunun endüstri dallarına göre değişimi tablo 2.1'de verilmiştir(Nelson, 1978).

Sülfat içeren atık suların kanalizasyon sistemine verilmesi durumunda, sülfat problemi ortaya çıkmaktadır. Atık suların kanalizasyona verilmeden önce sülfat konsantrasyonlarının belirli standartlara düşürülmesi gerekmektedir. Örneğin, Amerika Birleşik Devletlerindeki Los Angeles şehiri için 750 mg SO_4^{2-}/lt (Lawrence, 1968), İngiltere için 1000 mg SO_4^{2-}/lt 'dir(Curi,1980). Türkiye için belirlenen değer ise 1000 mg SO_4^{2-}/lt 'dir(Resmi Gazete, 1984). Dünya Sağlık Teşkilatı tarafından içilebilir özellikteki sular için kabul edilen maksimum miktar 200 mg SO_4^{2-}/lt 'dir(Cox, 1964). T.S.E'ne göre, içilebilir özellikteki sularda bu değer ise 400 mg SO_4^{2-}/lt 'dir(Resmi Gazete, 1984).

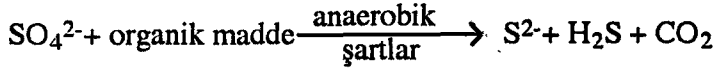
Tablo 2.1 Endüstri Atık Sularındaki Sülfat Konsantrasyonu Miktarının Endüstri Dallarına Göre Değişimi

Endüstri kolları	Atık sularının sülfat konsantrasyonu
Kağıt endüstrisi	8620 -- 31200 mg/lt
Yiyecek işleme endüstrisi	2000 -- 2500 mg/lt
Tekstil endüstrisi	900 -- 1850 mg/lt
Metal kaplama fabrikaları	417,5 -- 1710 mg/lt
Petrol endüstrisi	0 -- 1578 mg/lt
Patlayıcı endüstrisi	350 -- 3000 mg/lt

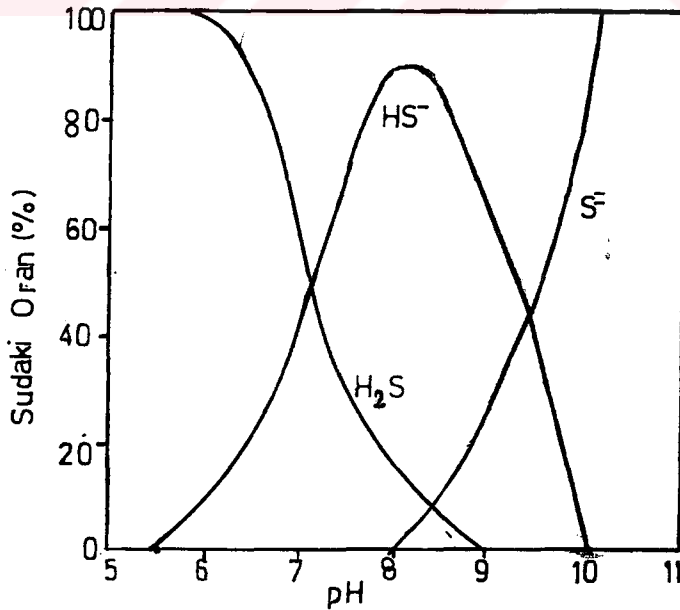
2.2. Atık Sulardaki Sülfatın Zararlı Etkileri

Kanalizasyondaki oksijen ihtiyacı değişimi ve 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 dönüştür(Denklem 2.1) ve bir kısmı atıktan atmosfere kaçar(Thistlethwayte, 1972).

Sülfat, anaerobik şartlarda H_2S 'e indirgendiğinden sonuç olarak koku ve korozyona neden olur.

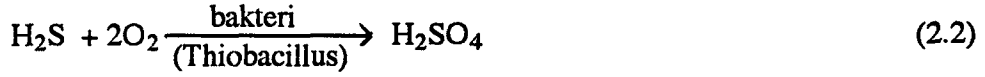


H_2S , HS^- ve S^{2-} 'ün sudaki oranları pH değerine göre değişmektedir. pH'ın 8 ve daha yukarı değerlerinde çözelti içinde HS^- ve S^{2-} iyonları çoğunlukta olup serbest H_2S miktarı çok azdır. Bu durumda koku problemi olmaz. pH değeri 8'in altında ise denge iyonize olmayan H_2S yönüne hızlıca değişir. Bununla beraber, sülfat indirgenmesiyle önemli miktarda sülfür iyonu meydana gelir. Koku problemi olur. H_2S , HS^- ve S^{2-} 'ün sudaki oranlarının pH'ya göre değişimi şekil 2.1'de verilmiştir(Thistlethwayte, 1972).



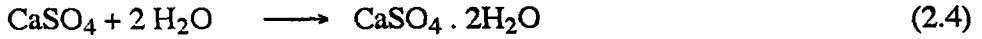
Şekil 2.1 H_2S , HS^- ve S^{2-} 'ün sudaki oranlarının pH'ya göre değişimi (32 mg/lit H_2S içeren suda).

Bakteri yardımıyla hidrojen sülfürün sülfürik aside oksidasyonu tabiatta ve özellikle kirli atıklarda her zaman mevcuttur. Kanalizasyondaki pisliklerin üzerinde, normal olarak aerobik şartlar hakim olmaktadır. Bu bakteriler hidrojen sülfürü, sülfürik aside oksitlemekte ve betona zarar vermektedir(Denklem 2.2).

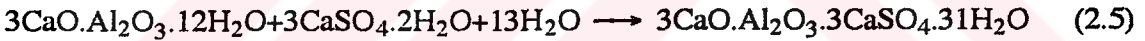


Böylece kanalizasyon sistemlerinde koku ve korozyon problemleri ortaya çıkmaktadır(Muslu, 1988).

Sülfat iyonlarının CaO ile CaSO₄ oluşturarak betonda sülfat şişmesine yol açtığı bilinmektedir(Denklem 2.3, 2.4).



Normal Portland çimentosundaki kireç, ilk önce sülfatla kalsiyum sülfat ve daha sonra çimento klinkerinin bileşimindeki trikalsiyum alüminat ve 31 mol su ile birlikte ettringiti meydana getirmektedir. Oluşan ettringit miktarına göre betonda hacimsel genişleme ve yüksek iç gerilim oluşmaktadır. Bu da malzemenin çatlayarak hasar görmesine yol açmaktadır(Denklem 2.5), (Götzelmann et al, 1980).



Ettringit

2.3. Sulardaki Sülfat İyonlarının Giderilme Yolları

Sülfatlı suların sülfat konsantrasyonunun, daha önce belirtilen limitler içinde kalması istendiği için değişik tasfiye işlemleri uygulanarak sülfat konsantrasyonunun azaltılması yoluna gidilmiştir.

2.3.1. Sülfat İçermeyen Maddelerin Kullanılması

Buradaki amaç sülfatsız çözeltilerin sülfatlı çözeltilerin yerine kullanılmasıdır. Böylece proseslerde kullanılan maddelerden gelen sürekli mevcut sülfatın yanısıra durulama suyu ile gelen sülfat yükü de ortadan kalkmaktadır. Örneğin; sülfürik asit dağlayıcının yerine hidroklorik asit dağlayıcı veya sülfürik asitli dekopaj banyosu yerine hidroklorik asitli banyo ya da hidrofluorik asit kullanılabilir(Curi, 1980). Bununla beraber

HCl asidin sülfürik aside göre ekonomik açıdan ve korozyon tesiri yönünden bazı dezavantajları bulunmaktadır.

2.3.2. Geri Kazanma İşlemi

Bu işlem, sülfatlı olan veya tasfiyede sülfatlı kimyasal maddeler bulunduran çözeltilerin yeniden elde edilmesi işlemidir. Örneğin; çelik endüstrisinde kullanılan sülfürik asidin yeniden geri kazanılması bu yöntemle girmektedir(Lancy et al, 1981).

Bir takım işlemlerle, atık sülfat konsantrasyonunun önemli ölçüde azaltılmasının yanı sıra sülfürik asidin de geri kazanılması yönünden oldukça etkili bir yöntem olmaktadır. Fakat bu yöntem sülfürik asidin ucuz olması ve geri kazanma işlemi için kurulacak olan tesisin yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle ekonomik olmamaktadır.

2.3.3. Seyreltme İşlemi

Bu işlem, sülfat içeren atık sulara, sülfat içermeyen suların ilave edilmesiyle sülfat konsantrasyonunun düşürülmesi esasına dayanmaktadır. Fakat sulardaki atık sülfat miktarının büyük değerlerde olması durumunda sülfat konsantrasyonunun istenilen değerlere düşürülmesi için ilave edilmesi gereken sülfatsız su miktarı da artmaktadır. Bu sebepten dolayı, bu yöntem, kullanım ve maliyet açısından avantaj sağlarken sülfatsız su sarfiyatı açısından dezavantaj oluşturmaktadır(Hopkins et al, 1966).

2.3.4. İyon Değiştirme Yöntemi

Sülfat iyonunun giderilmesinde iki anyon değiştirici kullanılmaktadır. Bunlar, klorürlü anyon değiştirici ve hidroksilli anyon değiştiricidir(Gölhan ve diğeri, 1970).

Sulardaki sülfat anyonları, klorür esaslı anyon değiştiricide iyonların yer değiştirmesiyle tutulmaktadır(Denklem 2.6).



Hidroksilli anyon değiştiricilerdeki hidroksil kısmı ile sülfat iyonları yer değiştirmektedir. Böylece sülfat iyonları anyon değiştiricide tutulmaktadır(Denklem 2.7), (Lawrence, 1968).



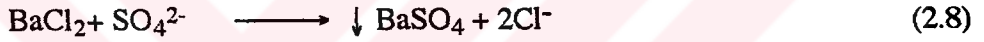
Anyon değiştiricilerin birim fiyatının (TL/lt) yüksek olması nedeniyle bu yöntem maliyet yönünden dezavantaj oluşturmaktadır.

2.3.5. Çöktürme Yöntemleri

Çöktürme yönteminde amaç, çöktürme etkisi olan maddelerin katılmasıyla çözünürlüğü az olan bileşikler oluşturarak istenilmeyen maddeyi uzaklaştırmaktır. Sülfatın, çöktürme yöntemiyle giderilmesinde, değişik çöktürme maddeleri kullanılmaktadır. Bu maddeleri kısaca inceleyelim.

2.3.5.1. Baryum Klorürle Çöktürme Yöntemi

Sülfatların çöktürülmesinde baryum klorür kullanılmaktadır. Reaksiyon denklem (2.8)'de görüldüğü gibidir(Ulusoy ve diğeri, 1985).



Baryum klorürün kullanılmasının en önemli nedeni, reaksiyon sonunda meydana gelen baryum sülfatın çözünürlük çarpımının çok düşük olmasından ($K_{çp}$: $1,98 \cdot 10^{-10}$) kaynaklanmaktadır. Baryum klorürün 20°C de, 1lt suda çözünürlüğünün 357 gr olması, baryum klorürün yaklaşık olarak tamamının reaksiyon sonucunda baryum sülfata dönüşerek çökmesinde ve suda bulunan sülfatın giderilmesinde etkili olmaktadır(Curi, 1980).

Baryum klorür sülfat konsantrasyonunu çok az değerlere kadar düşürmektedir. Fakat baryum klorür hem pahalı hem de toksit etkisi olan bir madde olduğundan bu yöntem, diğer yöntemlere göre her zaman avantajlı olmamaktadır.

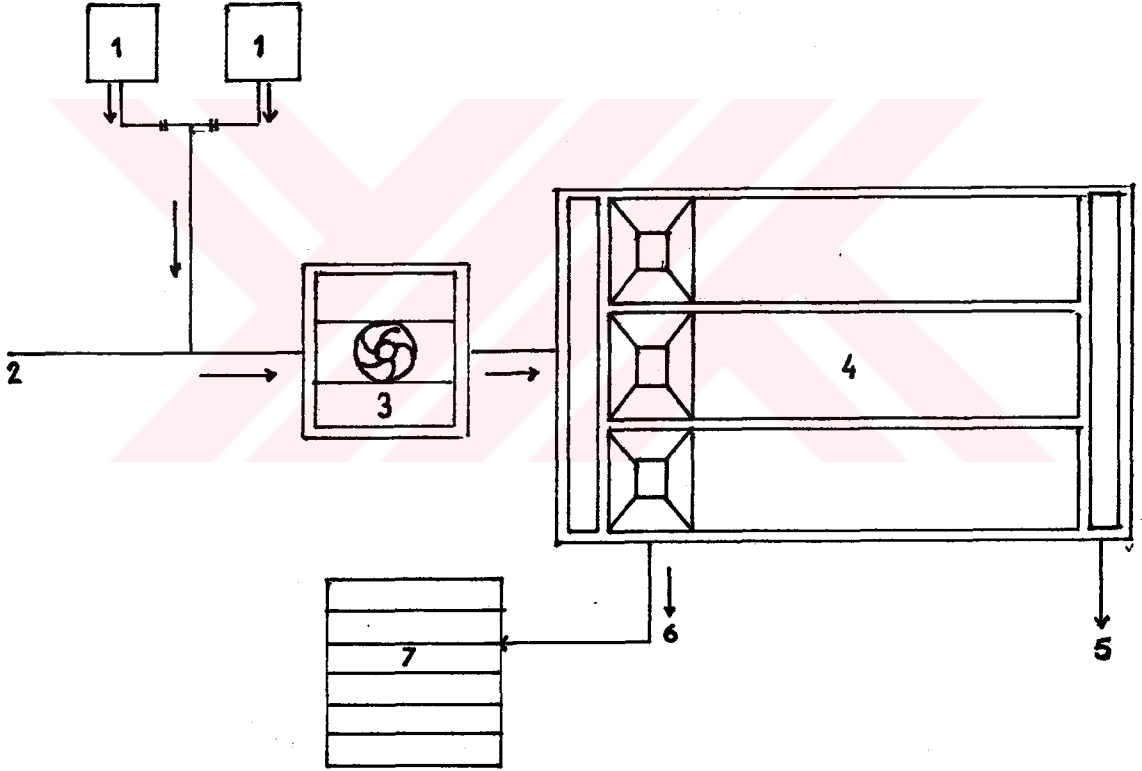
2.3.5.2. Kireçle Çöktürme Yöntemi

Çöktürme işlemi için genellikle kireç ve kalsiyum klorür kullanılır.



Yukardaki denklemde de görüldüğü gibi ortamdaki sülfat iyonları, kalsiyum iyonları ile reaksiyona girerek kalsiyum sülfat halinde çökmekte ve mevcut sülfatın bir kısmı giderilmektedir(Götzelmann et al, 1980).

Kireçle sülfat giderme işlemi için tasfiye tesisi şeması şekil 2.2'de gösterilmiştir. Bu tesisin kireç çözeltilisi tankında, kalker kireci eritilerek karıştırılmaktadır. Bu karışma mekanik olarak devamlı yapılmaktadır. Burada hazırlanan kireç çözeltilisi, ham su girişine verilmektedir. Daha sonra çözeltili hızlı karıştırıcıda 1 dakika süreyle karıştırılarak çöktürme havuzlarına alınmaktadır. Çöktürme havuzlarında yaklaşık olarak 30 dakika bekletildikten sonra savaklara alınan tasfiye edilmiş su uygun proseslerde kullanılmakta veya kanalizasyona verilmektedir. Çöktürme havuzlarındaki çamur, borular vasıtasıyla alınıp kurutma yataklarına gönderildikten 2-10 gün sonra suyu alınarak kanalizasyona verilmektedir.

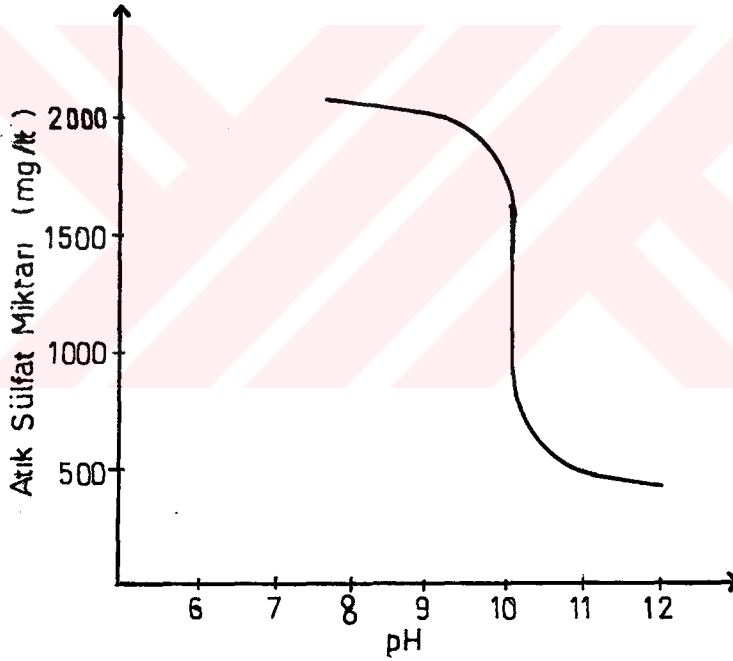


Şekil 2.2 Kireçle Sülfat Giderme İçin Tasfiye Tesisi Şeması
 1-Kireç Çözeltilisi Tankı, 2-Ham Su Girişi, 3-Hızlı Karıştırıcı
 4-Çöktürme Havuzu, 5-Tasfiye Edilmiş Su Çıkışı
 6-Çamur Çıkışı, 7-Çamur Kurutma Yatakları

2.3.5.3. Alüminyum Bileşiği + Kireçle Çöktürme Yöntemi

Sülfat gidermede genellikle alüminyum bileşikleri olarak alüminyum klorür ve alüminyum nitrat kullanılmaktadır. Kalsiyum, alüminyum ve sülfat iyonları ile kalsiyum hidroksit belirli şartlar altında karışarak $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O$ formunu alabilmektedir. Bu tip yapı ile atık su içindeki sülfat iyonlarını bertaraf etmek mümkün olmaktadır(S.Chatterji et al, 1967).

CHRISTOE J.R. Tekstil atık sularındaki sülfat konsantrasyonunu(2000 mg SO_4^{2-}/lt) alüminyum+kireç kullanarak 500 mg/lt değerinin biraz altına düşürmüştür. Bu yöntemde pH değerinin etkisinin oldukça fazla olduğu ve pH 9'un altındaki değerlerde sülfat giderilmesinin çok az miktarlarda olduğunu gözlemiştir(Şekil 2.3). Çünkü oluşan yapının pH 9'un altında çözüldüğünü bulmuştur(Christoe, 1976).



Şekil 2.3 Atık Sülfat Miktarının pH'ya göre Değişimi (Christoe, 1976).

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

-**Spektrofotometre:** Double-Beam Spectrophometer, UV-150-02, Shimadzu spektrofotometresi kullanıldı.

-**Magnetik karıştırıcı:** Sabit hızda karıştırma yapabilen, bir magnetik karıştırıcı kullanıldı.

-**Analitik terazi:** 0,1 mg'a duyarlı Mettler AE 200 hassas terazi kullanıldı.

-**Etüv:** 110°C ± 5°C hassasiyetindeki FN 500 Nüve etüvüyle çalışıldı.

3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Kalsiyum sülfat (CaSO₄.2H₂O, Merck).
- Sodyum sülfat (Na₂SO₄, Merck).
- Alüminli çimento (Secar 70 ticari isimli çimento).
- Kalsiyum oksit (CaO, Merck).
- Kalsiyum klorür (CaCl₂.2H₂O, Merck).
- Hidroklorik asit (HCl, Merck).
- Baryum klorür (BaCl₂.2H₂O, Merck).
- Gliserol (C₃H₈O₃, Teknik).
- Sodyum klorür (NaCl, Merck).

3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Sülfatlı Su Numuneleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan sülfatlı su numuneleri, istenilen konsantrasyon değerlerini (2100-400 mg SO₄²⁻/lt) sağlayacak miktarlarda, CaSO₄.2H₂O veya Na₂SO₄'ın damıtık suda çözündürülmesiyle hazırlandı. Hazırlanan numunelerdeki sülfat konsantrasyonları türbidimetrik metot ile tayin edilmiştir (İSKİ, 1987).

3.4. Türbidimetrik Metotla Standart Sülfat Eğrisinin Çizilmesi

Ayarlı sülfat çözeltisi (0,100 mgSO₄²⁻/ml) hazırlamak için etüvde, 110°C'de, 2 saat tutularak kurutulmuş susuz sodyum sülfatın 147,9 mg'ı litrelik ölçülü bir balonda damıtık su ile çözülüp iyice karıştırıldı (Stok standart çözelti).

9 adet 50 ml'lik ölçülü balonlara tablo 3.1'de gösterilen hacimlerde standart sülfat çözeltisi konulduktan sonra bu örnekler damıtık su ile 50 ml'ye tamamlandı.

Tablo 3.1 Standart Sülfat Eğrisi İçin Hazırlanan Standart Sülfat Çözeltileri.

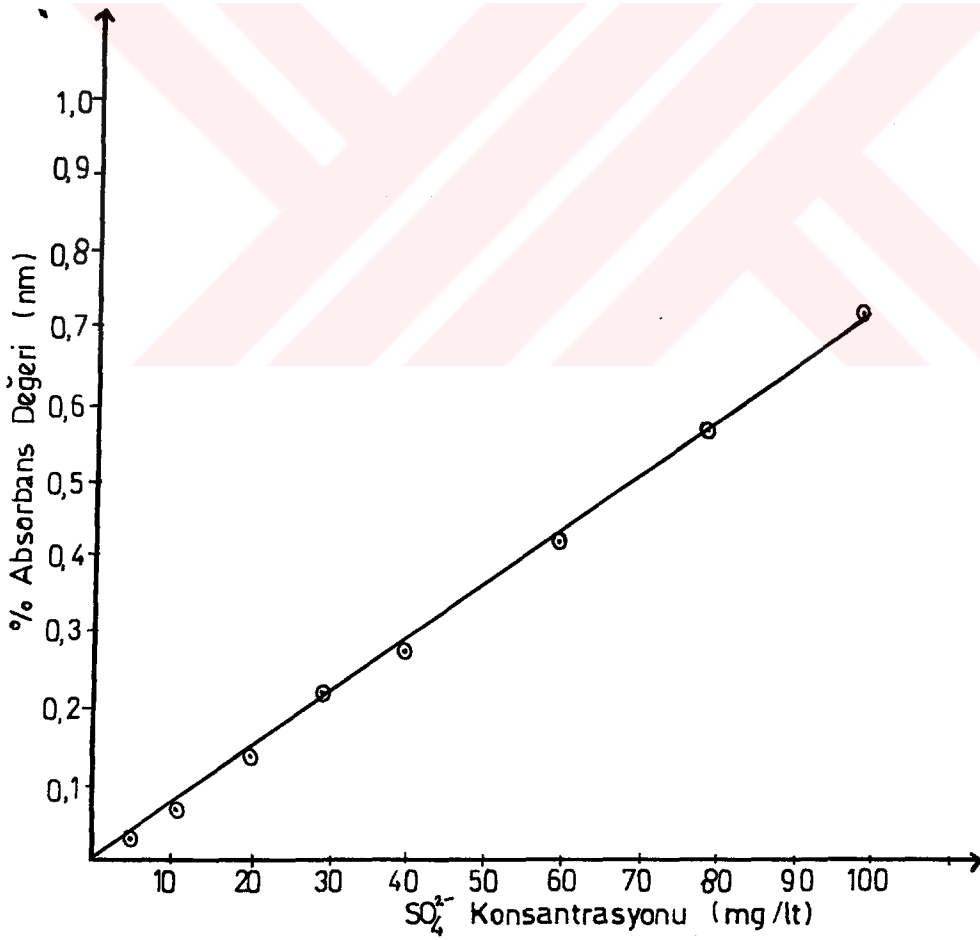
Alınan Stok Çözelti Hacmi (ml)	SO ₄ ²⁻ Konsantrasyonu (mg/lt)
0,001	0,002
2	4
5	10
10	20
15	30
20	40
30	60
40	80
50	100,0

Bu çözeltiler 200 ml'lik 9 erlene boşaltılarak her birine 10 ml gliserol çözeltisi (1 hacim gliserol + 1 hacim su) ve 5 ml sodyum klorür çözeltisi (240 gr/lt) ilave edildi. Magnetik karıştırıcıda iyice karıştırılan bu çözeltilerden herhangi biriyle spektrofotometrede (390 nm dalga boyunda) sıfır optik dansite ayarı yapıldı.

9 erlendeki her bir çözeltiliye 0,3 gr baryum klorür kristali ilave ederek magnetik karıştırıcıda 1 dakika karıştırılıp 3 dakika bekletildikten sonra spektrofotometrede, çözeltilerin absorbans değerleri okundu. Bu okunan absorbans değerleri ile tablo 3.2'de gösterilen ait oldukları sülfat miktarları arasında, şekil 3.1'de gösterilen standart sülfat eğrisi çizildi.

Tablo 3.2 Hazırlanan Standart Sülfat Çözeltilerinin Absorbans Değerleri.

Sülfat Miktarı (mg/lt)	Absorbans Değeri (nm)
0,002	0,001
4	0,032
10	0,061
20	0,132
30	0,224
40	0,271
60	0,422
80	0,564
100,0	0,710



Şekil 3.1 Standart Sülfat Eğrisi

3.5. Sülfatlı Su Numunelerinden Sülfatların Giderilmesi İle İlgili Denemeler

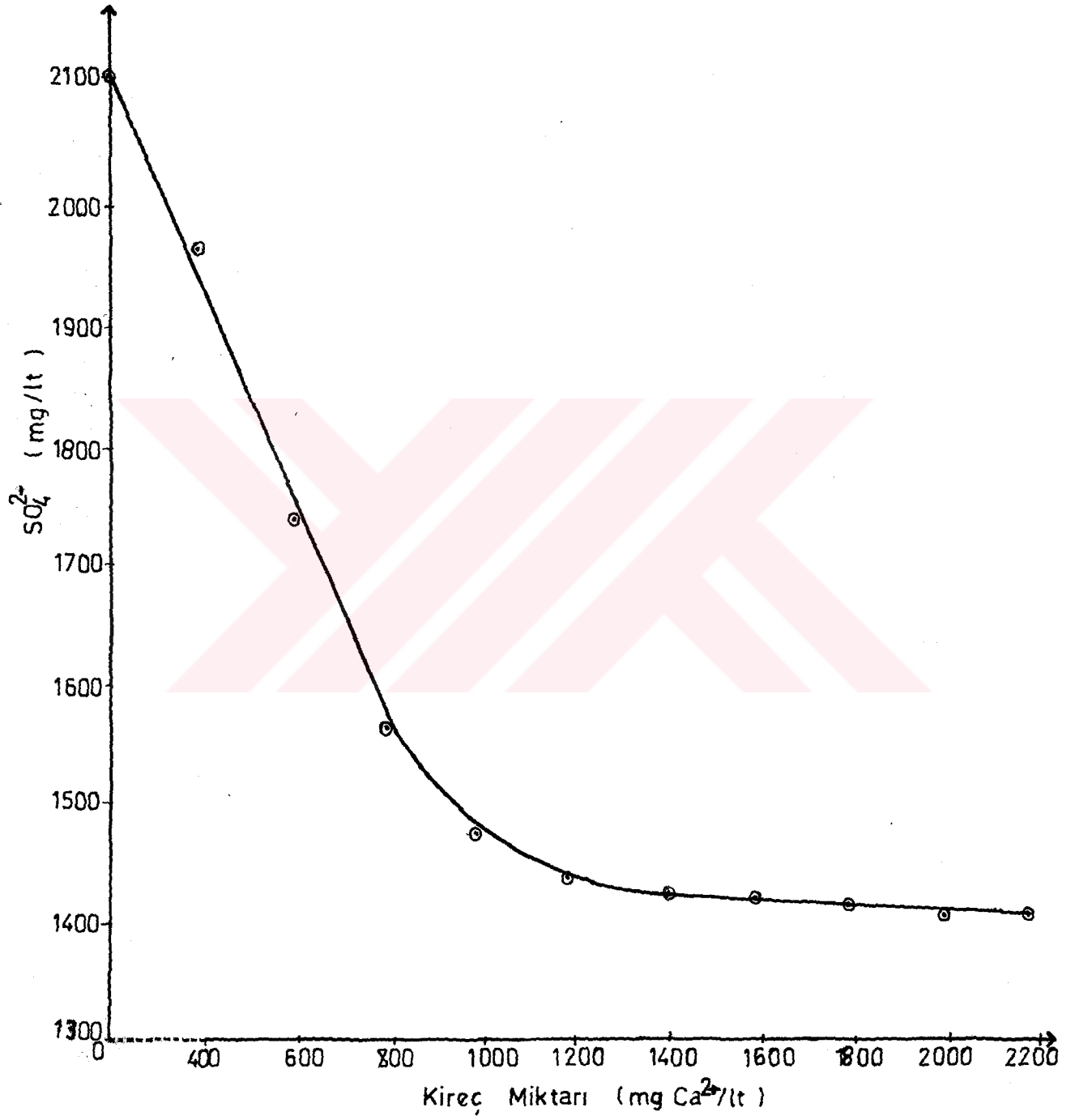
2100 mg/lt'den 500 mg/lt'ye kadar değişik miktarlarda sülfat içerecek şekilde Na_2SO_4 veya CaSO_4 ile hazırlanan çözeltilerdeki sülfatın giderilmesine çalışıldı. Sülfatın giderilmesinde metot olarak, kireç ile çöktürme, kireç+alüminli çimento ile çöktürme, hidrate edilmiş alüminli çimento + CaCl_2 ile çöktürme yöntemleri uygulandı.

3.5.1. Kireçle Çöktürme Yönteminin Sülfatlı Örneklerle Uygulanması

Litrede 2100 mg sülfat ihtiva edecek şekilde Na_2SO_4 ile hazırlanmış su numunesine, çeşitli konsantrasyonlardaki (2200-400 mg Ca^{2+} /lt) kireç çözeltilerinden ilave edilerek optimum bekleme süresinde çöktürme yapıldı. Çözeltide kalan sülfat miktarı, turbidimetrik metot ile tayin edildi. Deneysel veriler tablo 3.3'de verilmiştir. Çözeltide kalan sülfat miktarının ortama katılan kireç miktarına göre değişim grafiği şekil 3.2'de görülmektedir. Tablo ve grafikten kireç ile çöktürme için en uygun kireç konsantrasyonunun 2200 mg Ca^{2+} /lt olduğu görülmektedir.

Tablo 3.3 Kireçle Çöktürme Yönteminin Deneysel Verileri

	ÖRNEK NUMARASI									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kireç (mg Ca^{2+} /lt)	2200	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	400
Karıştırma Hızı (dev/dk)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Karıştırma Süresi (dk)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Bekletme Süresi (dk)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
pH değeri	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Başlangıç Sülfat (mg/lt)	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100
Çözeltide Kalan Sülfat (mg/lt)	1400	1405	1410	1415	1420	1430	1460	1550	1720	1940
Giderilen Sülfat (mg)	700	695	690	685	680	670	640	550	380	160



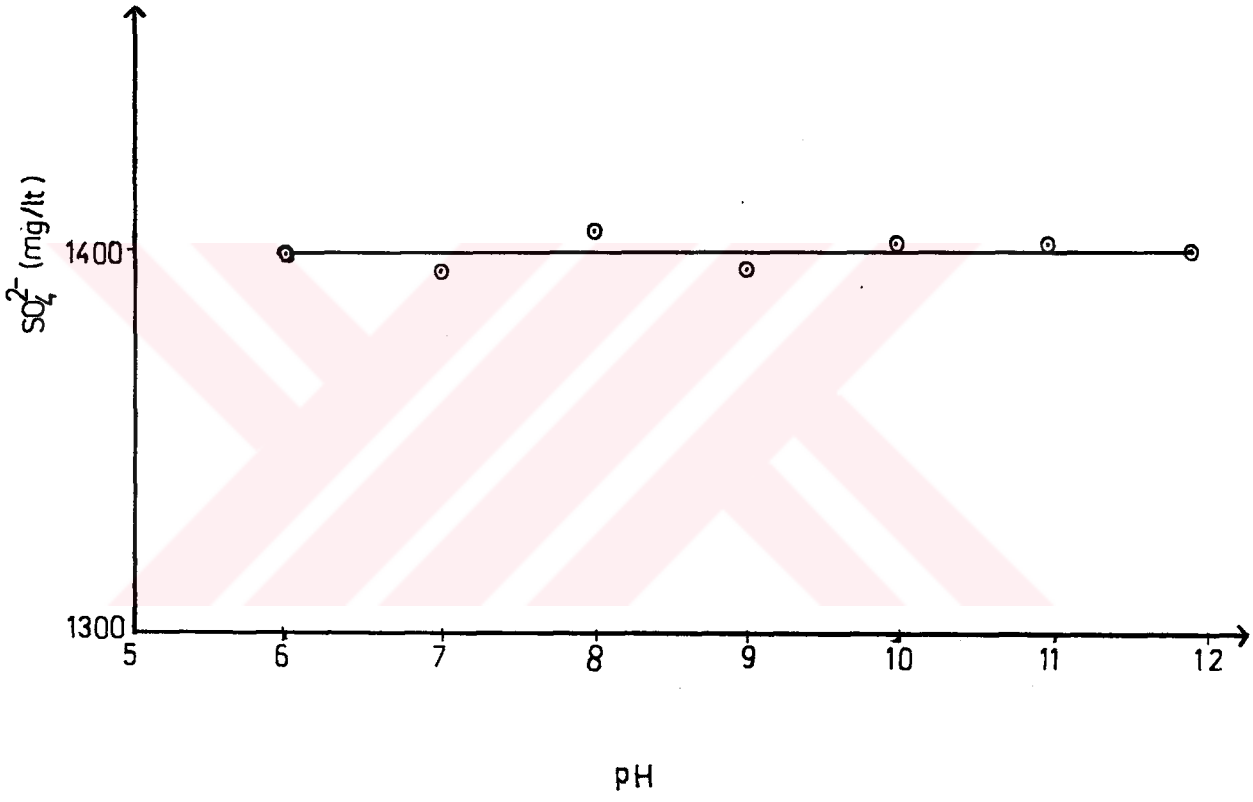
Şekil 3.2 Kireçle Çöktürme Yönteminde, Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Katılan Kireç Miktarına Göre Değişimi

3.5.1.1. Kireçle Çöktürme Yönteminde pH'nın Çökme Üzerindeki Etkisi

Hazırlanan su numunesine (2100 mgSO₄²⁻/lt), kireç (2200 mgCa²⁺/lt) ilave edilerek, HCl ile ayarlanmış çeşitli pH seviyelerinde çöktürme deneyleri yapıldı. Yapılan deneylerde tespit edilen sülfat konsantrasyonları arasında bir fark görülmemesi üzerine, pH'nın çöktürmeye etkisi olmadığı bulunmuştur. Deney sonuçları tablo 3.4'de verilmiştir. Çözeltide kalan sülfat miktarının pH'ya göre değişim grafiği şekil 3.3'de gösterilmiştir.

Tablo 3.4 Sülfat İyonunun Kireçle Çöktürülmesinde pH'nın Etkisiyle İlgili Deneysel Veriler

	ÖRNEK NUMARASI						
	1	2	3	4	5	6	7
Kireç (mgCa ²⁺ /lt)	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200
Karıştırma Hızı (dev/dk)	120	120	120	120	120	120	120
Karıştırma Süresi (dk)	1	1	1	1	1	1	1
Bekletme Süresi (dk)	30	30	30	30	30	30	30
pH değeri	6	7	8	9	10	11	12
Başlangıç Sülfat (mg/lt)	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100
Çözeltide Kalan Sülfat (mg/lt)	1400	1395	1405	1395	1400	1400	1400
Giderilen Sülfat (mg)	700	705	695	705	700	700	700



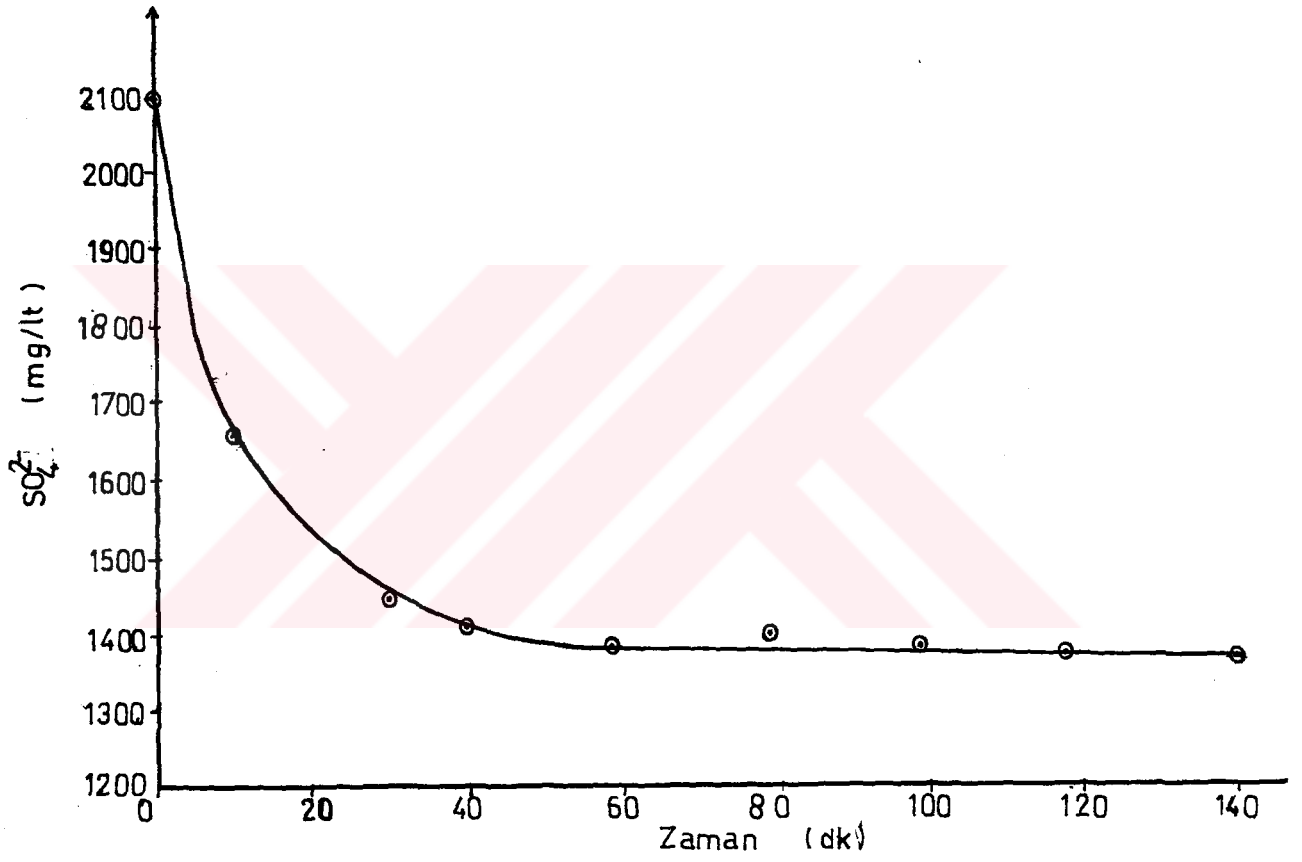
Şekil 3.3 Kireçle Çöktürmede,Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının pH'ya Göre Değişimi.

3.5.1.2. En Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunması

Hazırlanan su numunesinden eşit hacimlerde 5 örnek çözelti olarak, her bir çözeltiye aynı miktarda (2200 mgCa²⁺/lt) kireç ilave edildi. 10 dakika ile 24 saat arasında değişen sürelerde çözeltilerde kalan sülfat miktarları tespit edildi. Deney sonuçları tablo 3.5'de verilmiştir. Çözeltide kalan sülfat miktarının zamana göre değişim grafiği şekil 3.4'te çizilmiştir. Grafikten en uygun reaksiyon süresinin 30 dk. olabileceği söylenebilir.

Tablo 3.5 Sülfat İyonunun Kireçle Çöktürülmesinde En Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunmasıyla İlgili Deneysel Veriler

	ÖRNEK NUMARASI						
	1	2	3	4	5	6	7
Kireç (mgCa ²⁺ /lt)	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200
Karıştırma Hızı (dev/dk)	120	120	120	120	120	120	120
Karıştırma Süresi (dk)	1	1	1	1	1	1	1
Bekletme Süresi (dk)	10	30	40	60	120	140	1440
pH değeri	12	12	12	12	12	12	12
Başlangıç Sülfat (mg/lt)	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100
Çözeltide Kalan Sülfat (mg/lt)	1650	1415	1405	1390	1405	1390	1400
Giderilen Sülfat (mg)	450	685	695	710	695	710	700



Şekil 3.4 Kireçle Çöktürmede, Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Zamana Göre Değişimi.

3.5.2. Sülfatlı Su Örneklerine Kireç+Alüminli Çimento İle Çöktürme Yönteminin Uygulanması

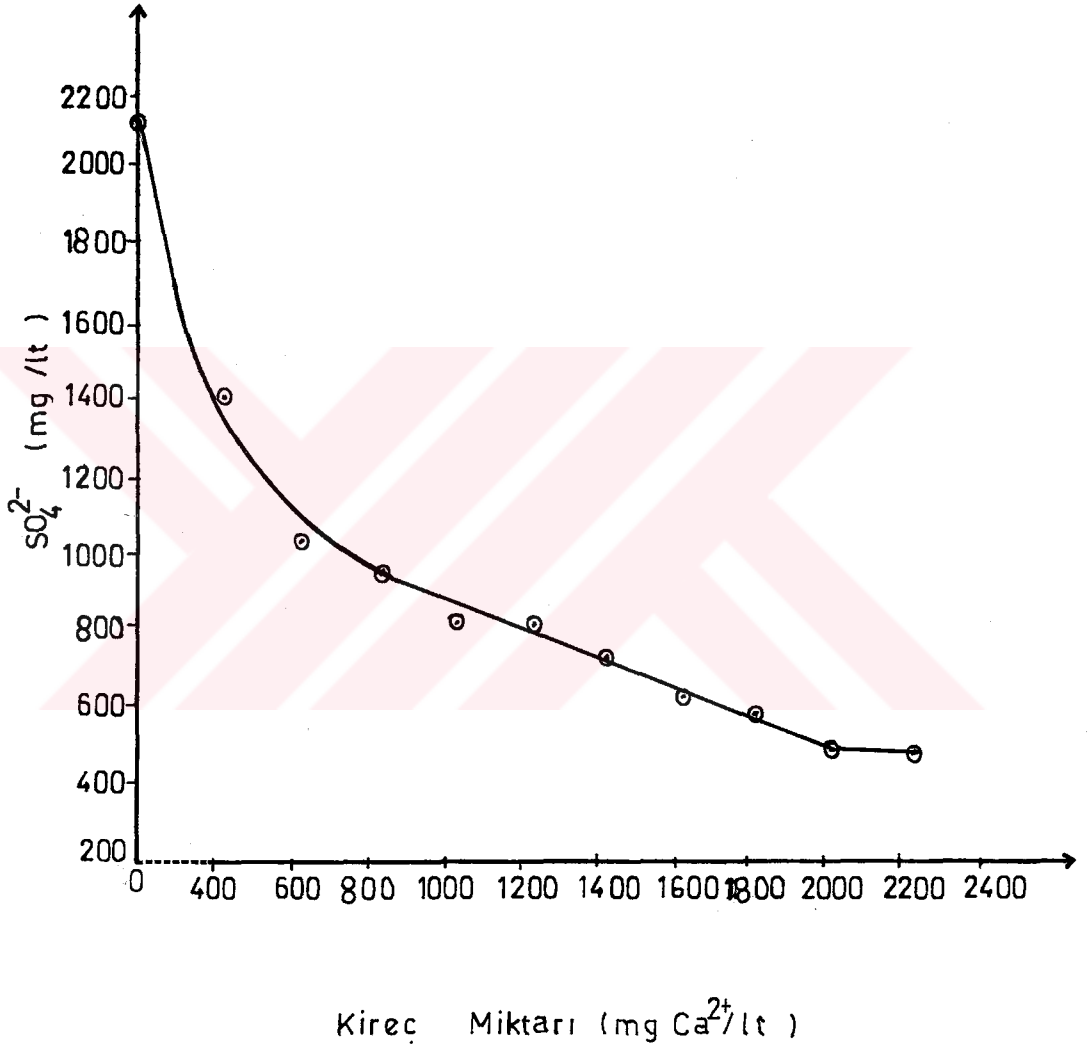
Na_2SO_4 ile hazırlanmış, litrede 2100 mg sülfat içeren su numunesine deneysel olarak bulunan optimum miktarlarda CaO (2200 mgCa²⁺/lt) + alüminli çimento (15 gr) ilave edilip optimum karıştırma ve bekletme süresinde (120 dk.) çöktürme yapıldı. Çözeltide kalan sülfat miktarları türbidimetrik metot ile tayin edildi.

3.5.2.1. En Uygun Kireç Miktarının Bulunması

Sülfatlı su numunesinden eşit hacimlerde örnek çözeltiler alınıp her bir çözeltiye eşit miktarlarda alüminli çimento ve 2200 mg Ca²⁺/lt ile 400 mg Ca²⁺/lt değerleri arasında değişen miktarlarda kireç ilave edildi. Çöktürme süresi sonunda çözeltide kalan sülfat konsantrasyonu türbidimetrik metot ile tayin edildi. Deney sonuçları tablo 3.6'da gösterilmiştir. Çözeltide kalan sülfat konsantrasyonunun katılan kireç miktarına göre değişim grafiği şekil 3.5'te çizilmiştir. Deney sonuçlarına göre en uygun kireç konsantrasyonu 2000 mg Ca²⁺/lt olarak bulunmuştur.

Tablo 3.6 Kireç+Alüminli Çimento İle Çöktürmede En Uygun Kireç Miktarının Bulunmasıyla İlgili Deneysel Veriler

	ÖRNEK NUMARASI									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kireç (mgCa ²⁺ /lt)	2200	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	400
Alüminli Çimento (gr)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Karıştırma Hızı (dev/dk)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Karıştırma Süresi (dk)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Bekletme Süresi (dk)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
pH değeri	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Başlangıç Sülfat (mg/lt)	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100
Çözeltide Kalan Sülfat (mg/lt)	470	480	560	640	730	800	850	940	1080	1400
Giderilen Sülfat (mg)	1630	1620	1540	1460	1370	1300	1250	1160	1020	700



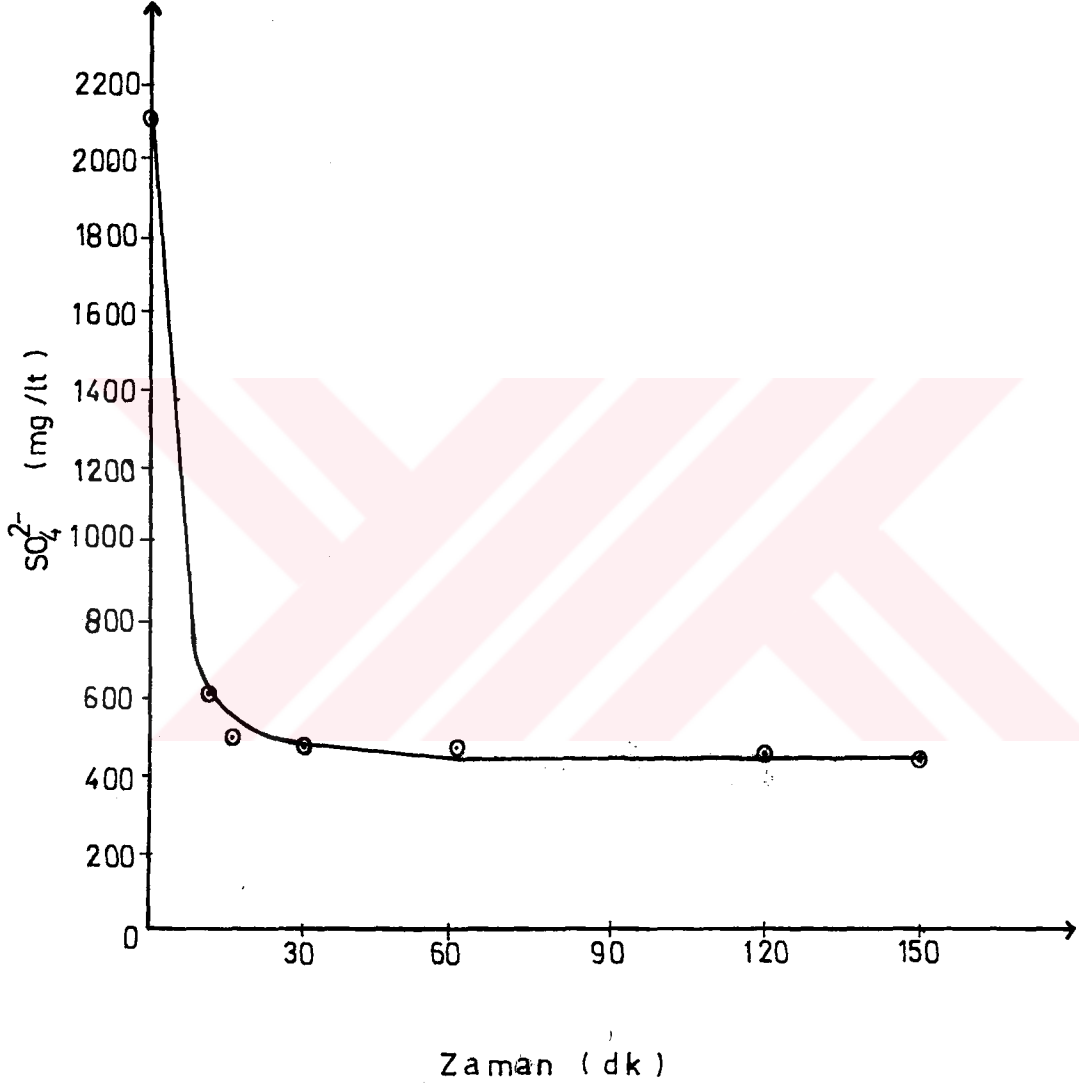
Şekil 3.5 Kireç+Alüminli Çimento İle Çöktürmede, Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Katılan Kireç Miktarına Göre Değişimi

3.5.2.2. En Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunması

Sülfatlı su numunesinden eşit hacimlerde örnek çözeltiler alıp her bir çözeltiliye aynı miktarlarda kireç+alüminli çimento ilave edildikten sonra 30 dakika ile 3 gün arasındaki değişik bekleme sürelerinde çözeltide kalan sülfat miktarları türbidimetrik metot ile tayin edildi. Deneysel sonuçlar tablo 3.7'de görülmektedir. Çözeltide kalan sülfat miktarının zamana göre değişim grafiği şekil 3.6'da çizilmiştir. En uygun reaksiyon süresinin 120 dk.-180 dk. arasında olduğu söylenebilir.

Tablo 3.7 Kireç+Alüminli Çimento ile Sülfatın Çöktürülmesinde En Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunması İle İlgili Deneysel Veriler

	ÖRNEK NUMARASI							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Kireç (mg Ca ²⁺ /lt)	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200
Alüminli Çimento (gr)	15	15	15	15	15	15	15	15
Karıştırma Hızı (dev/dk)	120	120	120	120	120	120	120	120
Karıştırma Süresi (dk)	1	1	1	1	1	1	1	1
Bekletme Süresi (dk)	15	30	60	120	300	1440	2880	4320
pH değeri	12	12	12	12	12	12	12	12
Başlangıç Sülfat (mg/lt)	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100
Çözeltide Kalan Sülfat (mg/lt)	640	500	490	470	465	465	460	460
Giderilen Sülfat (mg)	1460	1600	1610	1630	1635	1635	1640	1640



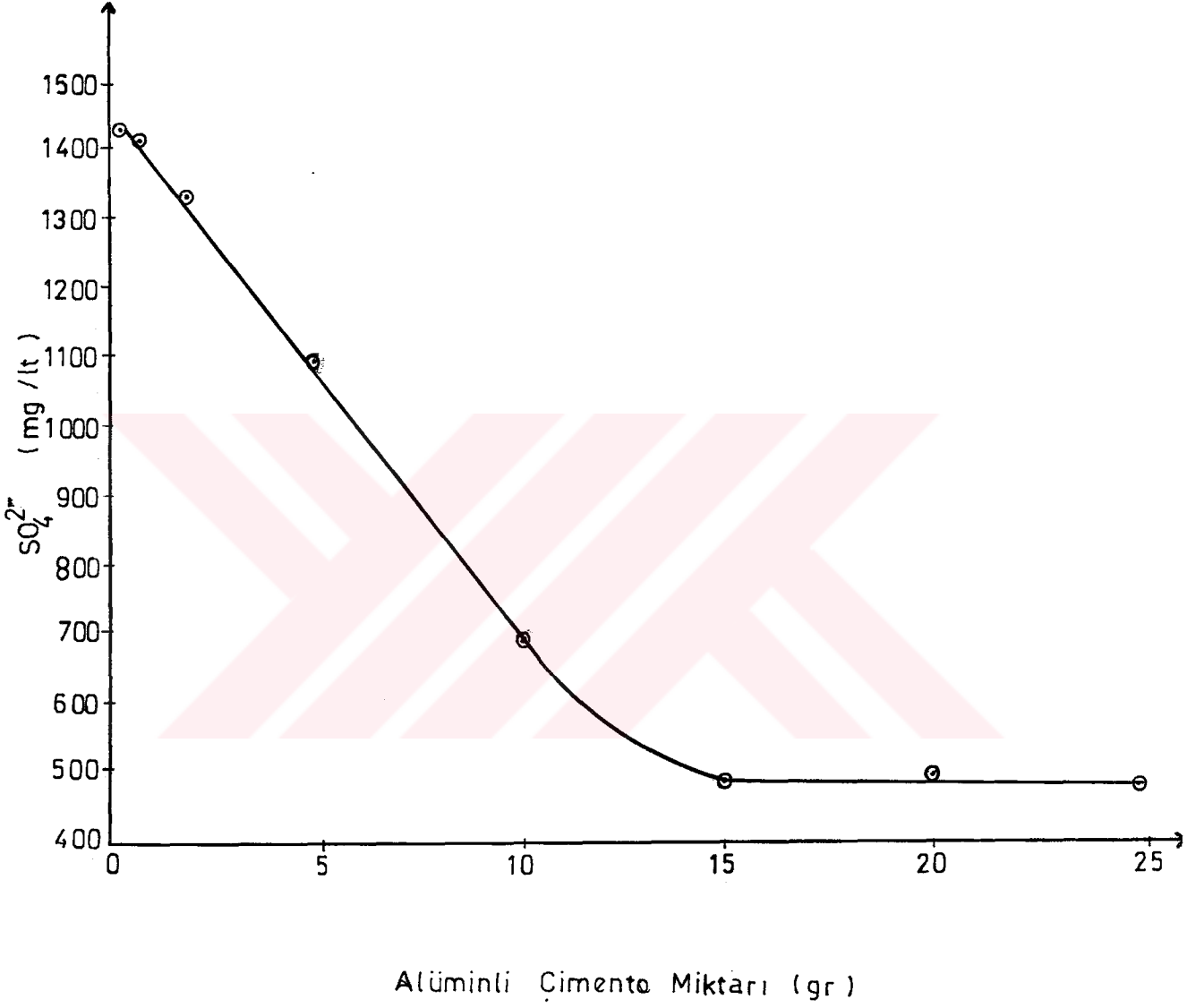
Şekil 3.6 Kireç-Alüminli Çimento İle Çöktürmede Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Zamana Göre Değişimi.

3.5.2.3. En Uygun Alüminli Çimento Miktarının Bulunması

Sülfatlı su numunesinden eşit hacimlerde örnek çözeltiler alınıp her bir çözeltiye aynı miktarlarda kireç ve 0,5 gr ile 25 gr arasında değişen miktarlarda alüminli çimento ilave edildi. Optimum bekleme süresinde (120 dk.) çöktürme yapıldıktan sonra çözeltide kalan sülfat miktarları türbidimetrik metot ile tayin edildi. Deneysel sonuçlar tablo 3.8'de verilmiştir. Sülfat miktarının alüminli çimento miktarına göre değişim grafiği şekil 3.7'de görülmektedir. Deney koşullarımıza göre en uygun alüminli çimento miktarı, 200 ml numune için 15 gr olarak tespit edildi.

Tablo 3.8 Kireç+Alüminli Çimento İle Sülfatın Giderilmesinde En Uygun Alüminli Çimento Miktarının Bulunmasıyla İlgili Deneysel Veriler

	ÖRNEK NUMARASI							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Kireç (mg Ca ²⁺ /lt)	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200
Alüminli Çimento (gr)	0,5	1	2	5	10	15	20	25
Karıştırma Hızı (dev/dk)	120	120	120	120	120	120	120	120
Karıştırma Süresi (dk)	1	1	1	1	1	1	1	1
Bekletme Süresi (dk)	120	120	120	120	120	120	120	120
pH değeri	12	12	12	12	12	12	12	12
Başlangıç Sülfat (mg/lt)	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100
Çözeltide Kalan Sülfat (mg/lt)	1440	1420	1350	1100	690	470	475	470
Giderilen Sülfat (mg)	660	680	750	1000	1410	1630	1625	1630



Şekil 3.7 Kireç+Alüminli Çimento İle Çöktürmede,Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Alüminli Çimento Miktarına Göre Değişimi.

3.5.3. Hidrate Edilmiş Alüminli Çimento+CaCl₂ İle Sülfatın Çöktürülmesi

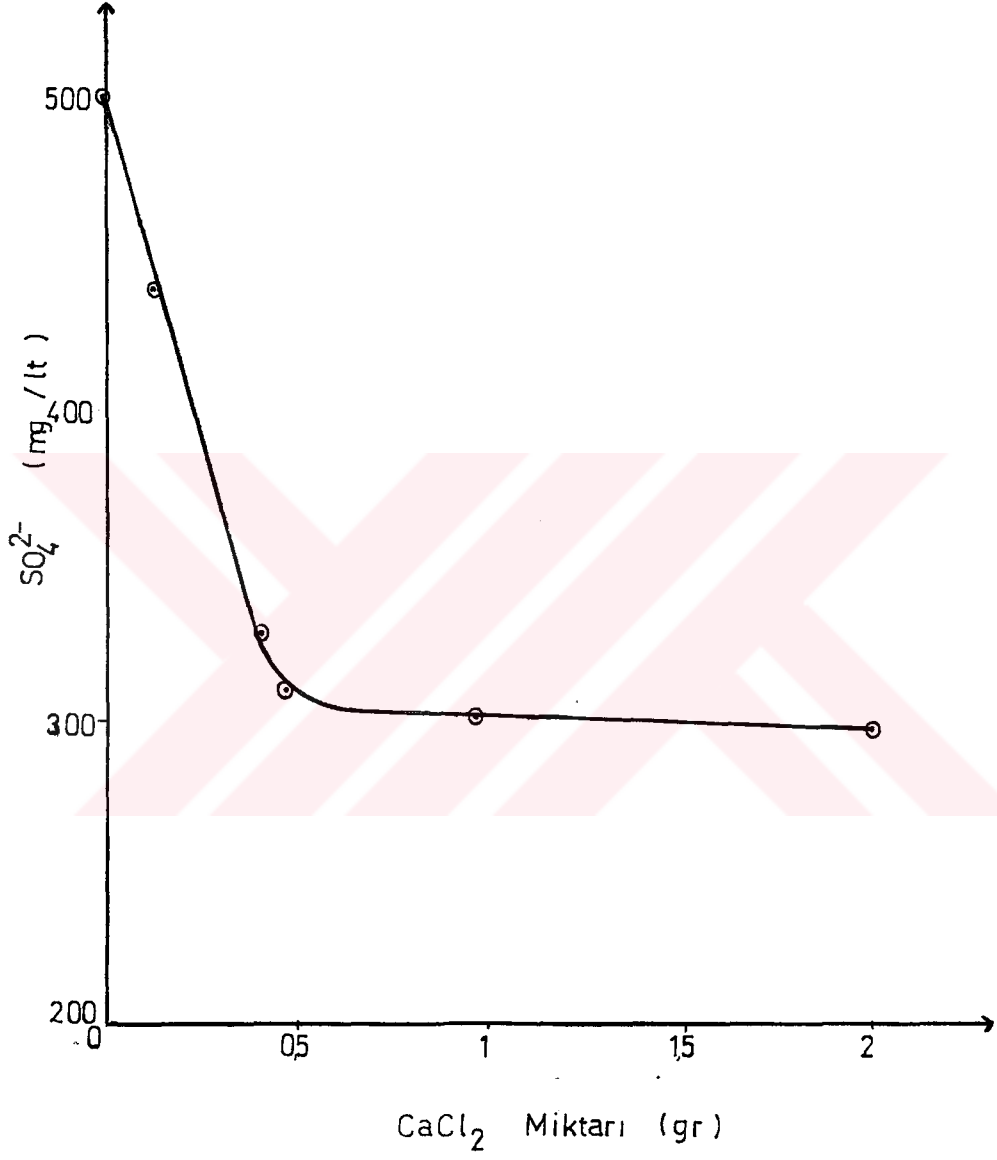
Litrede 1000 mg sülfat ihtiva edecek şekilde CaSO₄ ile hazırlanmış su numunesine optimum miktarda CaCl₂ (0,5 gr) ve hidrate edilmiş alüminli çimento (15 gr) ilave edilip optimum bekleme süresine (120 dk.) çöktürme yapıldı. Çözeltide kalan sülfat miktarı türbidimetrik metot ile tayin edildi.

3.5.3.1. En Uygun CaCl₂ Miktarının Bulunması

Sülfatlı su numunesinden eşit hacimlerde örnek çözeltiler alınıp her bir çözeltiye sabit miktarda hidrate edilmiş alüminli çimento ve 0,1 gr ile 2 gr arasında değişen miktarlarda CaCl₂ ilave edildi. Eşit bekleme süreleri sonunda çözeltilerdeki sülfat konsantrasyonları türbidimetrik metot ile tayin edildi. Deneysel sonuçlar tablo 3.9'da gösterilmiştir. Çözeltide kalan sülfat miktarının CaCl₂ miktarına göre değişim grafiği şekil 3.8'de çizilmiştir. Deneylerden 200 ml numune için en uygun CaCl₂ miktarının 0,5 gr olduğu bulunmuştur.

Tablo 3.9 Hidrate Alüminli Çimento+CaCl₂ İle Sülfat İyonlarının Çöktürülmesinde En Uygun CaCl₂ Miktarının Bulunmasıyla İlgili Deneysel Veriler

	ÖRNEK NUMARASI			
	1	2	3	4
CaCl ₂ (gr)	0,1	0,5	1	2
Hidrate Alüminli Çimento (gr)	15	15	15	15
Karıştırma Hızı (dev/dk)	120	120	120	120
Karıştırma Süresi (dk)	1	1	1	1
Bekletme Süresi (dk)	120	120	120	120
pH değeri	12	12	12	12
Başlangıç Sülfat (mg/lt)	500	500	500	500
Çözeltide Kalan Sülfat (mg/lt)	440	310	300	305
Giderilen Sülfat (mg)	60	190	200	195



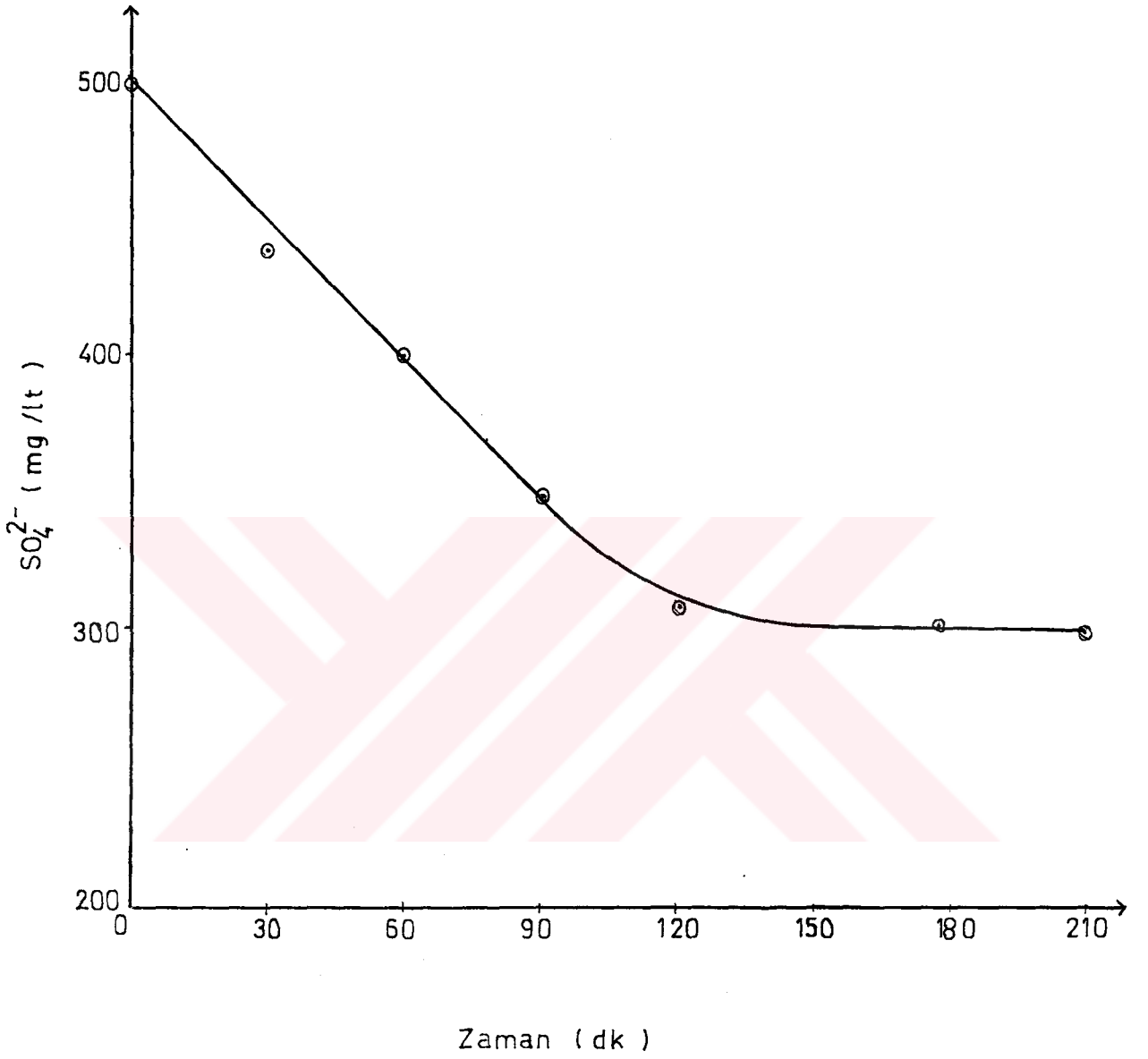
Şekil 3.8 Hidrate Alüminli Çimento İle Çöktürme Yönteminde, Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Katılan $CaCl_2$ Miktarına Göre Değişimi.

3.5.3.2. En Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunması

Sülfatlı su numunesinden eşit hacimlerde örnek çözeltiler alınıp her bir çözeltiye sabit miktarda CaCl_2 +hidrate edilmiş alüminli çimento ilave edildikten sonra 30 dakika ile 24 saat arasında değişen bekletme sürelerinden sonra çözeltilerde kalan sülfat miktarları tespit edilmiştir. Deneysel sonuçlar tablo 3.10'da verilmiştir. Çözeltide kalan sülfat miktarının zamana göre değişim grafiği şekil 3.9'da görülmektedir. Çalışma kurallarına göre en uygun reaksiyon süresi 120 dk. olarak kabul edilebilir.

Tablo 3.10 Hidrate Alüminli Çimento+ CaCl_2 ile Sülfatın Giderilmesinde En Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunmasıyla İlgili Deneysel Veriler.

	ÖRNEK NUMARASI						
	1	2	3	4	5	6	7
CaCl_2 (gr)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Hidrate Alüminli Çimento (gr)	15	15	15	15	15	15	15
Karıştırma Hızı (dev/dk)	120	120	120	120	120	120	120
Karıştırma Süresi (dk)	1	1	1	1	1	1	1
Bekletme Süresi (dk)	30	60	90	120	180	210	1440
pH değeri	12	12	12	12	12	12	12
Başlangıç Sülfat (mg/lt)	500	500	500	500	500	500	500
Çözeltide Kalan Sülfat (mg/lt)	440	400	350	310	310	300	290
Giderilen Sülfat (mg)	60	100	150	190	190	200	210



Şekil 3.9 Hidrate Alüminli Çimento+CaCl₂ İle Çöktürmede,Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Zamana Göre Değişimi.

3.5.3.3. CaCl₂'ün Reaksiyon Süresine Etkisinin İncelenmesi

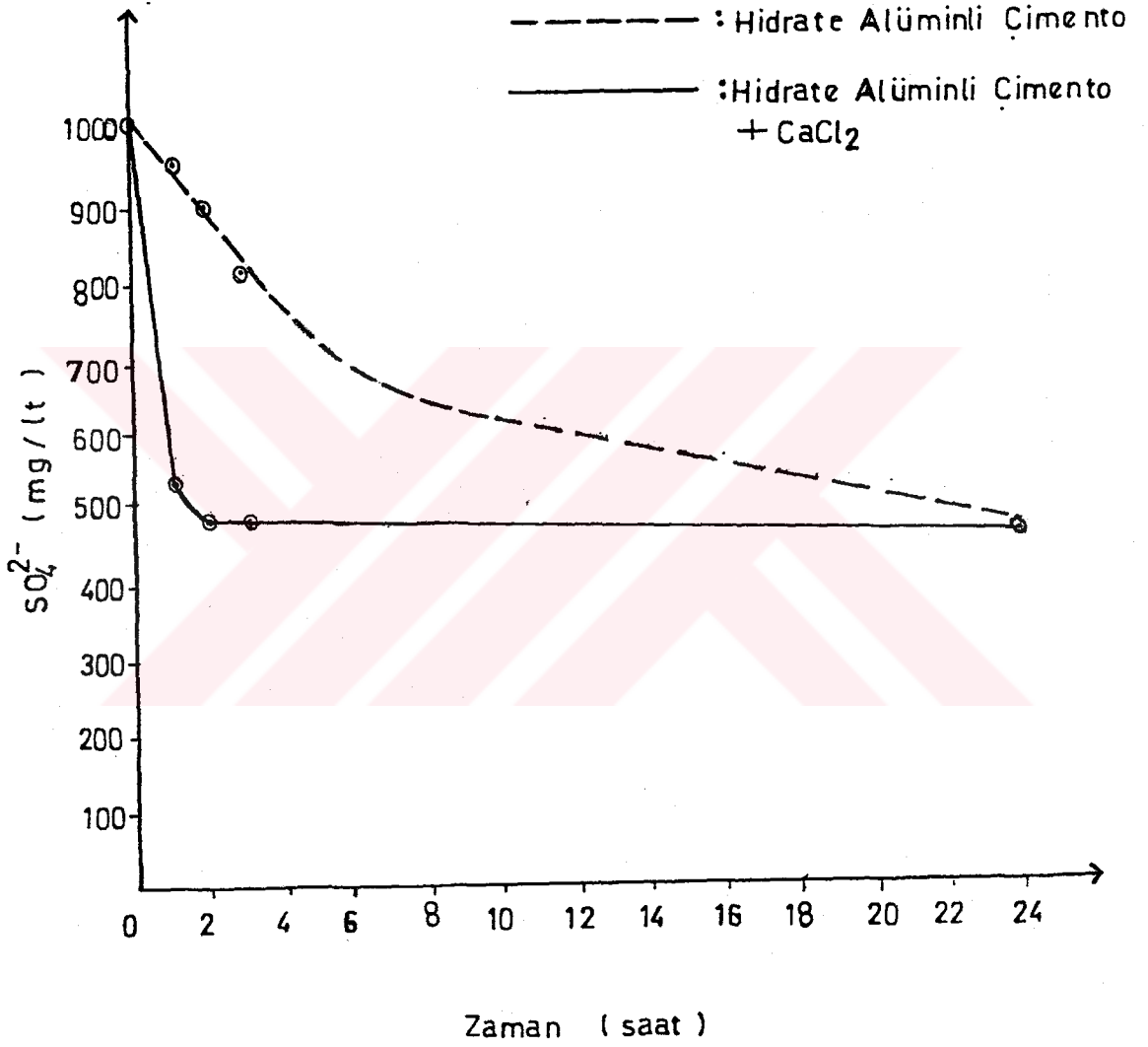
CaCl₂'ün reaksiyon süresine etkisi, deneylerle 2 grupta incelendi. Birinci grup deneylerde, litrede 1000 mg sülfat içeren su numunesinden eşit hacimlerde alınan örnek çözeltilere, sabit miktarlarda hidrate edilmiş alüminli çimento konularak, 1 saat ile 24 saat arasındaki değişik sürelerde yapılan çöktürme sonunda çözeltide kalan sülfat miktarları bulundu.

İkinci grup deneylerde ise litrede 1000 mg sülfat içeren su numunesinden eşit hacimlerde alınan örnek çözeltilere, sabit miktarda hidrate edilmiş alüminli çimento ve CaCl₂ konularak 1 saat ile 24 saat arasında değişik sürelerde yapılan çöktürme sonunda, çözeltide kalan sülfat miktarları tespit edildi.

Her iki grubun deney verilerinden, CaCl₂'ün reaksiyon süresini hızlandırdığı anlaşılmıştır. Deneysel sonuçlar tablo 3.11'de verilmiştir. Bu tablo ile ilgili grafik, şekil 3.10'da görülmektedir.

Tablo 3.11 CaCl₂'ün Reaksiyon (Alüminli Çimento+CaSO₄ Reaksiyonu) Süresine Etkisinin İncelenmesiyle İlgili Deneysel Veriler

	1.Grup Deneyler				2.Grup Deneyler			
	ÖRNEK NUMARASI				ÖRNEK NUMARASI			
	1	2	3	4	1	2	3	4
CaCl ₂ (gr)	--	--	--	--	0,5	0,5	0,5	0,5
Hidrate Edilmiş Alüminli Çimento (gr)	15	15	15	15	15	15	15	15
Karıştırma Hızı (dev/dk)	120	120	120	120	120	120	120	120
Karıştırma Süresi (dk)	1	1	1	1	1	1	1	1
Bekletme Süresi (sa)	1	2	3	24	1	2	3	24
pH değeri	12	12	12	12	12	12	12	12
Başlangıç Sülfat (mg/lt)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Çözeltide Kalan Sülfat (mg/lt)	950	900	810	480	530	480	480	475
Giderilen Sülfat (mg)	50	100	190	520	470	520	520	525



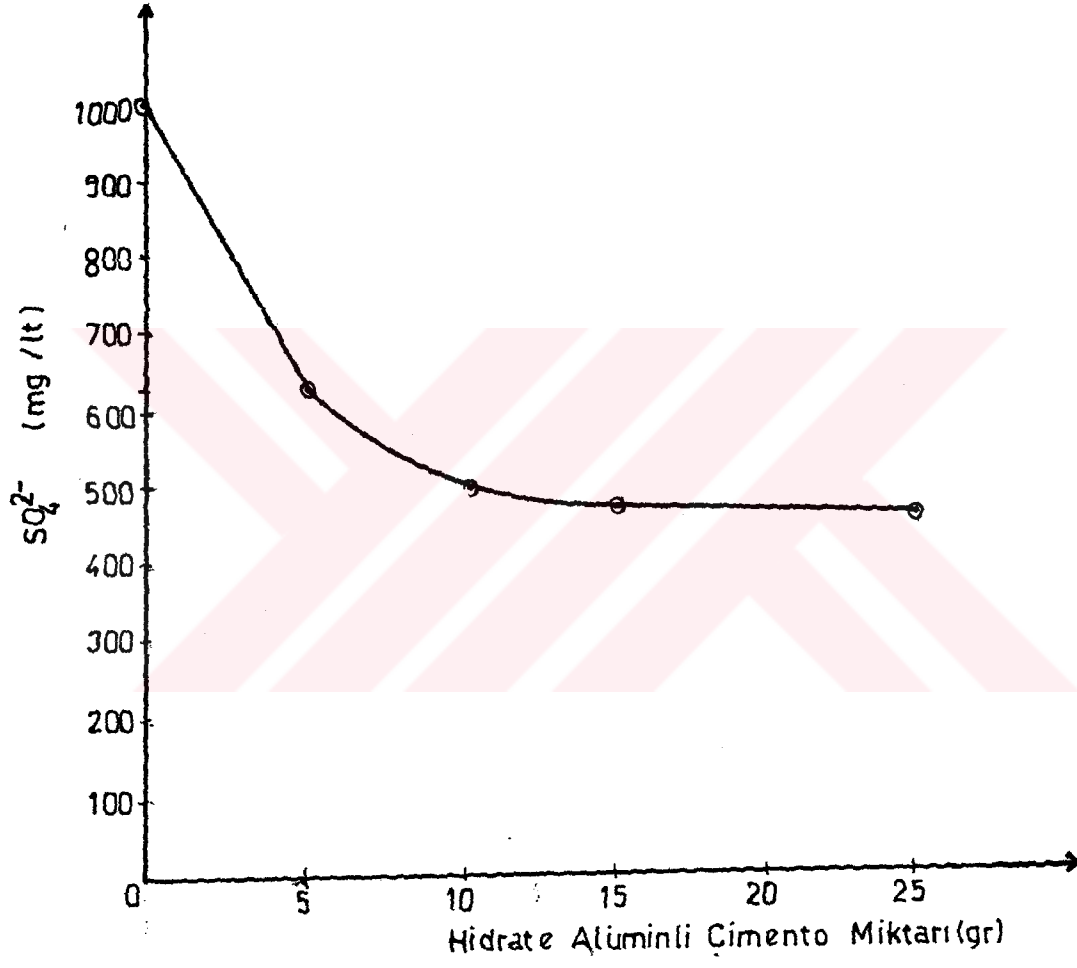
Şekil 3.10 Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Zamana Göre Değişimi
(Hidrate Alüminli Çimento ve Hidrate Alüminli Çimento+0,5 gr
CaCl₂ Kullanılarak Yapılan Çöktürme)

3.5.3.4. En Uygun Hidrate Edilmiş Alüminli Çimento Miktarının Tespit Edilmesi

1000 mg SO_4^{2-}/lt ve 500 mg SO_4^{2-}/lt içeren su numunelerinden eşit hacimlerde örnek çözeltiler alınıp bu çözeltilere 5 gr ile 25 gr arasında değişik miktarlarda hidrate edilmiş alüminli çimento ve sabit miktarda $CaCl_2$ ilave edildi. İki saat sonra, çözeltide kalan sülfat miktarları türbidimetrik metot ile tayin edildi. Deneysel veriler tablo 3.12'de verilmiştir. Çözeltide kalan sülfat miktarının hidrate edilmiş alüminli çimento miktarına göre değişim grafiği şekil 3.11'de gösterilmiştir. Buradan en uygun hidrate alüminli çimento miktarının 200 ml numune için 15 gr olabileceği kabul edilmiştir.

Tablo 3.12 Hidrate Alüminli Çimento+ $CaCl_2$ İle Sülfat Giderilmesinde En Uygun Hidrate Alüminli Çimento Miktarının Bulunmasıyla İlgili Deneysel Veriler

	ÖRNEK NUMARASI					
	1	2	3	1	2	3
$CaCl_2$ (mg Ca^{2+}/lt)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Hidrate Alüminli Çimento (gr)	5	15	25	5	15	25
Karıştırma Hızı (dev/dk)	120	120	120	120	120	120
Karıştırma Süresi (dk)	1	1	1	1	1	1
Bekletme Süresi (dk)	120	120	120	120	120	120
pH değeri	12	12	12	12	12	12
Başlangıç Sülfat (mg/lt)	1000	1000	1000	500	500	500
Çözeltide Kalan Sülfat (mg/lt)	620	480	470	390	310	300
Giderilen Sülfat (mg)	380	520	530	110	190	200



Şekil 3.11 $CaSO_4$ 'ın Hidrate Alüminli Çimento+0,5 gr $CaCl_2$ ile Çöktürülmesinde, Çözeltide Kalan Sülfat Miktarının Hidrate Alüminli Çimento Miktarına Göre Değişimi

4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, sulardaki sülfatlar (endüstriyel atık sularında ya da yüksek sülfatlı diğer sulardaki), alüminli çimentonun bileşiminde bulunan veya $\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ile üretilen trikalsiyum alüminat ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) yardımıyla giderilmeye çalışılmıştır. Sülfat giderme işlemi, ortamda bulunan veya oluşturulan CaSO_4 'ın trikalsiyum alüminatla tepkimeye girerek ettringit($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.31\text{H}_2\text{O}$) halinde çökmesine dayanmaktadır.

Atık sulardaki sülfat limit konsantrasyonu verilen standartlara ve yönetmeliklere göre $1000 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{lt}$ olmalıdır (Resmi Gazete, 1984). Ayrıca içme ve kullanma suları için ise bu limit değer $400 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{lt}$ olarak kabul edilmiştir (Resmi Gazete, 1984).

Sülfat giderme denemelerinde çöktürme maddeleri olarak kireç, alüminli çimento ve hidrate edilmiş alüminli çimento kullanıldı. Literatürde, bu tez çalışmasında incelenmiş olan, alüminli çimentoda bulunan trikalsiyum alüminatla sulardaki sülfatın giderilmesiyle ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Kireçle çöktürme deneyinde, $2100 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{lt}$ 'lik su örneğindeki sülfat konsantrasyonu, $2200 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{lt}$ 'lik kireç ilavesiyle $1400 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{lt}$ 'ye düşürülmüştür. İlave edilen kireç miktarının artırılmasıyla giderilen sülfat konsantrasyonunda pek fazla değişiklik olmadığı, kireç miktarı azaldığında ise çözeltilde kalan sülfat miktarının da arttığı deneysel olarak bulunmuştur (Şekil 3.2). Kireçle çöktürme deneylerine değişik pH seviyelerinde devam edilerek, literatürde olduğu gibi pH'ın çöktürme üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür(Şekil 3.3). Bu nedenle çöktürme deneyleri, çözeltilerin kendi pH değerlerinde (pH=12) yapılmıştır.

Götzelmann ve Hertinger, kireç ile yaptıkları çalışmalarda sülfat konsantrasyonunu, sülfat başlangıç konsantrasyonunun yüksek olması veya üç değerlikli demir iyonlarının bulunması durumunda $1400 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{lt}$ 'ye indirebilmişlerdir (Götzelmann et al, 1980).

Bu tez çalışmasında, sulardaki sülfatın $1400 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{lt}$ 'den daha aşağı değerlere düşürülmesi amacıyla kireç+alüminli çimento ile sülfatın çöktürülerek giderilme yolu denenmiştir. $2100 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{lt}$ 'lik sudaki sülfat konsantrasyonu, kireç+alüminli çimento kullanılarak $470 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{lt}$ 'ye düşürülmüştür. Bu değere ulaşmak için kullanılması gereken en uygun kireç miktarının $2200 \text{ mgCa}^{2+}/\text{lt}$ ve alüminli çimento miktarının 15 gr civarında olduğu saptanmıştır. Bu denemede, ettringit yapısı oluşturularak sülfat çökmesini sağlamak için gereken en uygun reaksiyon süresinin 2 ile 3 saat arasında olduğu ancak 3 saatten sonra reaksiyonun çok yavaş yürüdüğü gözlenmiştir.

Benzer şekilde sülfatların ettringit halinde daha etkili bir şekilde uzaklaştırılması amacıyla, hidrate alüminli çimento 60°C'ta bekletilerek hidrate bileşenleri, hidrate trikalsiyum alüminata ($C_3AH_6, 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) dönüştürülerek oluşan ürün, sülfatlı sulara katıldı. 60°C'ta, kimyasal dönüşüm reaksiyonuyla ($3CAH_{10} \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3 + 18H$) C_3A oranı artırılan hidrate alüminli çimentodan, 200 ml'lik örnek için 15 gr alınmıştır. Bu 15 gr'lık çimento 1000 mgSO₄²⁻/lt'lik su örneğindeki sülfat konsantrasyonunu, 2 saatte 900 mgSO₄²⁻/lt'ye 24 saatte de 480 mgSO₄²⁻/lt'ye düşürmüştür. Ettringit oluşumunun reaksiyon süresini azaltmak amacıyla, hidrate alüminli çimento (60°C'ta kür edilmiş), kalsiyum klorür (0,5 gr) ile birlikte sülfatlı suya katılarak aynı deneme tekrarlandığında 1000 mgSO₄²⁻/lt'lik sudaki sülfat konsantrasyonunun 2 saatte 480 mgSO₄²⁻/lt'ye düşürüldüğü ve CaCl₂'ün ettringit oluşumuna hızlandırıcı bir etki yaptığı açıkça görülmüştür.

Sülfatlı su numunelerine katılan hidrate ve 60°C'ta kür edilmiş alüminli çimento, hidrate edilmeyen (anhidrit) alüminli çimentoya göre çöktürmede daha etkili olmuştur.

Yüksek konsantrasyonlardaki sülfatın, hidrate edilmiş ve 60°C'ta bekletilmiş alüminli çimento ile giderilme oranı, daha düşük konsantrasyonlardaki sülfata göre daha yüksek bulunmuştur (tablo 3.12 ve şekil 3.11).

5.KAYNAKLAR

1. Applebaum, Samuel B., 1968. Demineralization by Ion Exchange, New York: 11-157
2. Berkes, Fikret ve Kışlalıoğlu Mine, 1993. Ekoloji ve Çevre Bilimleri, İstanbul: 141-147.
3. Christoe, J.R., 1976. Remowel of sulfate from industrial waste waters, Water Pollution Control Federation Journal 48: 2804-2808.
4. Cox, Charles R., 1964. Operation and control of water treatment processes, Switzerland: 55-126.
5. Curi, Kriton, 1980. Treatment and Disposal of liquid and solid industrial wastes, Great Britain: 12-58.
6. Gölhan M., Aksoğan Sıtkı, 1970. Suların Arıtılması, İstanbul, cilt 2: 184-188.
7. Götzelmann W. und Hartingen L., 1980. Das Sulfat Problem der Indirekteinleiter, Galvanotechnik, 71: 699-705.
8. Hopkins, Edward Scott, Bean, Elwood L., 1966. Water Purification Control, Baltimore, Maryland: 42-164.
9. İSKİ Genel Müdürlüğü, 1987. Suyun analiz metotları, TS 5095: 4-7.
10. Lancy, E.L. und Fischer G., 1981. Verringerung des Sulfatgehaltes in Abwassern der Metallindustrie, Galvanotechnik, 72: 1302-1307.
11. Lawrance, K.Cecil, 1968. Chemical Engineering Progress Symposium Series, American Institute of Chemical Engineering, 64: 126-385.
12. Muslu, Yılmaz, 1965. Su Temini ve Çevre Sağlığı, İstanbul, cilt 2: 612-615.
13. Muslu, Yılmaz, 1988. Kullanılmış Suların Tasfiyesi, İstanbul, cilt 1: 78-90.
14. Nelson, L. Nemerow, 1978. Industrial Water Pollution-Origins, Characteristics and Treatment, Addison-Wesley Co.Reading, Mass.U.S.A.: 469-473.
15. Resmi Gazete, 1984. İçme ve Kullanma Suyu Temin Edilen Kaynaklardaki Hamsu Parametreleri ve İSKİ Genel Müdürlüğü'nün Atık Suların Kanalizasyon Şebekelerine Deşarj Yönetmeliği, 18340: 3-17.
16. R.F. Feldman and V.S. Ramachandran, 1966. Character of hydration of $3CaO.Al_2O_3$, Journal of the American Ceramic Society, Ottawa, 49: 269-272.
17. S. Chatterji, D. Phil. and J.W. Jeffery, B.A., F.Inst.P., 1963. A new hypothesis of sulphate expansion, Reprinted from magazine of concrete research, London, 15: 83-86.

18. S. Chatterji and J.W. Jeffery, 1967. Further evidence relating to the new hypothesis of sulphate expansion, Reprinted from magazine of concrete research, London, 19: 185-188.
19. S.Clesceri, Lenore, E.Greenberg, Arnold, Trussell, R. Rhodes, 1989. Standard Methods for the examination of water and wastewater U.S.A.: 4207-4208.
20. Thistlethwayte, D.K.B., 1972. Control of sulphides in sewerage systems, Michigan: 1-10.
21. Ulusoy Emin, Bařer İnci, 1985. Sistematik Analitik Kimya, İstanbul: 76-80.



Tez Konusu İle İlgili Yapılabilecek Araştırma Önerileri

- Saf C_3A 'nın (hidrate ya da anhidrit) değişik sülfat tuzlarıyla olan reaksiyon kinetiğinin incelenmesi.
- C_3A ile sülfatlar arasında gerçekleşen ettringit oluşumuna, değişik tuzların reaksiyon hızına etkisinin incelenmesi.
- C_3A ile sülfatlar arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan ettringit çökmesinin, koagülasyona yardımcı olup olmadığının incelenmesi.
- C_3A ile sülfat tuzlarının reaksiyona girme hızı ve ettringit oluşumu üzerine sıcaklığın ve pH etkisinin incelenmesi.
- Metal yüzeylerin temizlenmesinde kullanıldıktan sonra atılan sülfatlı sulara, kağıt fabrikası ve tekstil fabrikaları atık sularına C_3A ile sülfat giderilmesi işleminin tatbik edilmesi.
- Değişik uygulama şekillerinin (havuzlarda, kolonlarda sülfat giderme v.b.) araştırılması.

ÖZGEÇMİŞ

ADI : AYDAN
SOYADI : AKKILIÇ
DOĞUM TARİHİ : 02/01/1968
DOĞUM YERİ : İSTANBUL

ADRES : SİMİTAŞ 15.BLOK NO: 24
MERTER İSTANBUL

EĞİTİM :
ORTA ÖĞRETİM : ÖZEL ÇAVUŞOĞLU LİSESİ
YÜKSEK ÖĞRETİM : İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KİMYA-METALURJİ FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ