

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARIN ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ
İLE ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS

Çevre Müh. Fernap EREN KOLAT

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sevil VELİ

KOCAELİ, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARIN ÇÖKTÜRME
YÖNTEMİ İLE ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisi Fernap EREN KOLAT

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 26 Mayıs 2008

Tezin Savunulduğu Tarih: 17 Temmuz 2008

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Sevil VELİ

(.....)

Üye

Yrd. Doç. Dr. Ayla ARSLAN

(.....)

Üye

Yrd. Doç. Dr. Mahnaz GÜMRÜKÇÜOĞLU

(.....)

KOCAELİ, 2008

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doğal kaynak tüketiminin azaltılması ve mevcut kaynakların korunması ülkemizde özellikle son yıllarda önem kazanmakta, koruyucu ve iyileştirici önlemler hızlanmaktadır. Doğal kaynaklarımız arasında büyük öneme sahip olan su sıkıntısı son yıllarda ciddiyetini arttırarak göstermektedir. Gelişmenin başlıca basamaklarından biri olan sanayi sektöründe bir çok alanda suya ihtiyaç duyulmaktadır. Endüstri tesislerinde kullanılan su yükü farklılık göstermekle birlikte kirletici parametreler de değişmektedir. Yaşamın ana öğelerinden biri olan ve endüstride kullanılan suların doğaya ve canlılara zarar vermemesi, kullanımının azaltılması için gelişmiş ve gelişmekte olan yöntemler mevcuttur.

Su kirliliğinin kontrol edilmesi amacıyla geliştirilen ve yaygınlaşan kimyasal çöktürme yöntemi maliyet ve uygulama kolaylığı bakımından bir çok endüstri tesisinin arıtma yöntemi olarak yer edinmiştir. Birkaç ana koagülant maddelerin kullanımı ve uygun pH değerlerinin sağlanması ile gerçekleştirilen bu yöntem ile oldukça iyi giderim verimlerine ulaşılabilmektedir.

Su arıtımında birçok otorite tarafından kabul görmüş kimyasal çöktürme yönteminin incelenmesi ve birebir uygulanması hususunda bilgilerini, yardımlarını ve anlayışını esirgemeyen tez danışmanım, Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sn. Yrd. Doç. Dr. Sevil VELİ' ye, bilgi ve yardımları için Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sn. Dr. Tuba ÖZTÜRK' e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca her daim bana destek olup anlayış gösteren, konu ve zaman ayırt etmeksizin yardımda bulunan sevgili eşim Aladdin KOLAT' a sonsuz teşekkür ve minnet duygularımı sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iii
TABLolar DİZİNİ	iv
SİMGELER	v
ÖZET	vi
İNGİLİZCE ÖZET	vii
1. GİRİŞ	1
2. SU KİRLİLİĞİ, ATIKSU ÇEŞİTLERİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ.....	2
2.1. Su Kirliliğine Neden Olan Unsurlar.....	2
2.1.1. Evsel atıksular	2
2.1.2. Endüstriyel atıksular	3
2.1.2.1. Endüstriyel atıksuların arıtımı.....	3
2.1.2.1.1. Biyolojik arıtma uygulamaları	4
2.1.2.1.2. Kimyasal arıtma uygulamaları	4
2.1.2.2. Endüstriyel atıksuların arıtımı uygulamalarında önemli faktörler	5
3. AĞIR METALLER VE GİDERİMİNDE UYGULANAN YÖNTEMLER.....	7
3.1. Ağır Metaller	7
3.1.1. Çinko	7
3.1.2. Nikel	8
3.2. Ağır Metal Gideriminde Kullanılan Bazı Yöntemler	9
3.2.1. Flotasyon	10
3.2.2. Nötralizasyon	11
3.2.3. Koagülasyon, flokulasyon, çöktürme.....	11
3.3. Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Atıksu Arıtımına İlişkin Örnek Çalışmalar	15
BÖLÜM 4. BİR KİMYA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDA ÇİNKO VE NİKELİN ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ	18
4.1. Tesisin Tanımı	18
4.1.1. Tesiste kullanılan hammaddeler	18
4.1.2. Tesisin üretim şekli	18
4.1.3. Atıksu kaynakları ve karakterizasyonu	20
4.2. Materyal ve Metot.....	23
4.2.1 Numune alınması	23
4.2.2. Kullanılan kimyasal maddeler	23
4.2.3. Kullanılan cihazlar	24
4.2.4. Deneysel çalışma.....	25
4.2.4.1. FeSO ₄ ' ın etkisi	28
4.2.4.2. pH' ın etkisi.....	33
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1: Kolloid ve kolloidi çevreleyen yüklü tabakalar (Eroğlu, 1999).	13
Şekil 4.1: Tesisin Üretim Akış Şeması	19
Şekil 4.2: Terazî.....	24
Şekil 4.3: Karıştırıcı.....	24
Şekil 4.4: pH metre	24
Şekil 4.5: Termostat.....	25
Şekil 4.6: Spektrofotometre.....	25
Şekil 4.7: KOİ giderme verimine FeSO_4 ' ın etkisi ($\text{pH}=7$).....	30
Şekil 4.8: Zn giderme verimine FeSO_4 ' ın etkisi ($\text{pH}=7$).	31
Şekil 4.9: Ni giderme verimine FeSO_4 ' ın etkisi ($\text{pH}=7$).....	32
Şekil 4.10: KOİ giderme verimine pH' ın etkisi ($48 \text{ gL}^{-1} \text{ FeSO}_4$).....	35
Şekil 4.11: Zn giderme verimine pH' ın etkisi ($48 \text{ gL}^{-1} \text{ FeSO}_4$).	36
Şekil 4.12: Ni giderme verimine pH' ın etkisi ($48 \text{ gL}^{-1} \text{ FeSO}_4$).....	37
Şekil 4.13: KOİ giderme verimine pH' ın etkisi ($32 \text{ gL}^{-1} \text{ FeSO}_4$).....	40
Şekil 4.14: Zn giderme verimine pH' ın etkisi ($32 \text{ gL}^{-1} \text{ FeSO}_4$).	41
Şekil 4.15: Ni giderme verimine pH' ın etkisi ($32 \text{ gL}^{-1} \text{ FeSO}_4$).....	42

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan başlıca arıtma yöntemleri (Tünay,1996).	6
Tablo 3.1: Endüstriyel atıksulardaki ağır metal konsantrasyonları (Saraç, 1999).....	9
Tablo 3.1 (Devam): Endüstriyel atıksulardaki ağır metal konsantrasyonları (Saraç, 1999).	10
Tablo 4.1: Tesise ait endüstriyel atıksu karakterizasyonu	21
Tablo 4.2: SKKY Tablo 19 (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).....	22
Tablo 4.2 (Devam): SKKY Tablo 19 (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).	23
Tablo 4.3: Ham atıksu değerleri	26
Tablo 4.4: $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH} - \text{CaCO}_3 + \text{Anyonik PE}$ çözeltileri ile yapılan kimyasal arıtma sonuçları ($\text{pH}=7$).....	29
Tablo 4.5: $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH} - \text{CaCO}_3 + \text{Anyonik PE}$ çözeltileri ile yapılan kimyasal arıtma sonuçları ($48 \text{ gL}^{-1} \text{ FeSO}_4$).....	34
Tablo 4.6: $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH} - \text{CaCO}_3 + \text{Anyonik PE}$ çözeltileri ile yapılan kimyasal arıtma sonuçları ($32 \text{ gL}^{-1} \text{ FeSO}_4$).....	39
Tablo 4.7: $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH} - \text{CaCO}_3 + \text{Anyonik PE}$ çözeltileri ile yapılan kimyasal arıtma sonuçları.	43
Tablo 4.8: Endüstriyel atıksularda koagülant, koagülant konsantrasyonu ve pH a bağlı KOİ giderme verimleri.	44

SİMGELER

Kısaltmalar

AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
TOK	: Toplam Organik Karbon

AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARIN ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE ARITIMI

Fernap EREN KOLAT

Anahtar Kelimeler: Kimyasal çökeltim, kimya endüstrisi atıksuyu, kimyasal oksijen ihtiyacı, çinko, nikel.

Özet: Gelişen farklı endüstri dalları doğal kaynakların kirlenmesini beraberinde getirmektedir. Artan kaynak sıkıntısı ve çevre kirliliği bu konuda araştırmalara başlanmasını ve çözüm yöntemleri aranmasını teşvik etmiştir.

Bu çalışmada Kocaeli ilinde faaliyet gösteren bir kimya endüstrisi atıksuyunun kimyasal çöktürme yöntemi ile arıtımı incelenmiştir. Deneysel çalışmada atıksuyun karakterizasyonu yapılmış ve kimyasal oksijen ihtiyacı, çinko, nikel gibi parametrelerin arıtım verimlerine etkisi araştırılmıştır. Fabrikanın mevcut atıksu arıtma tesisi dengeleme havuzundan alınan numuneler, her biri ayrı hazırlanmış litrede 32, 48, 64 gramlık demir sülfat, 32 gramlık sodyum hidroksit – 16 gramlık kalsiyum karbonat çözeltileri karışımı ve 1 gramlık anyonik polielektrolit (PE) çözeltileri kullanılarak arıtıma tabi tutulmuştur. Kirliliğin çöktürme yöntemi ile giderilmesi için farklı konsantrasyonlarda koagülant çözeltileri kullanılarak, farklı pH değerlerinde (5, 7, 9, 10, 12) çalışılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları ile, ilgili kimya tesisi atıksularındaki kirletici parametrelerin en iyi giderim veriminin sağlandığı optimum şartlar litrede 32 gramlık demir sülfat çözeltisi ve pH 7 değeri ile tespit edilmiştir.

Elde edilen optimum şartlar ile incelenen kimya endüstrisine ait atıksuların arıtımında, arıtma tesisinin mevcut ekipman ve işletim şartları ile giderim verimleri iyileştirilmiştir. Ayrıca pH' ın alkali değerlerinde oluşan fazla çamur miktarı da pH 7 ile dengelenerek, atıksu deşarj standardını sağlamış ve çamur bertarafı için ek maliyete gerek duyulmamıştır.

WASTEWATER INCLUDING HEAVY METALS TREATMENT BY PRECIPITATION PROCESS

Fernap EREN KOLAT

Keywords: Chemical precipitation, chemistry wastewater, chemical oxygen demand, zinc, nickel.

Abstract: Developing different endustrial branches bring together with natural resources pollution. Increasing source troubles and environmental pollution has encouraged starting research and searching solution methods about this issue.

In this study, treatment of a chemistry industry wastewater, which is located in Kocaeli City were investigated, using chemical precipitation process. In experimental practice wastewater characterization was detached and effect to treatment efficiencies of as COD, Zn and Ni parameters were investigated. The wastewater taken from the equalization tank of the treatment plant of the industry, were applied to the treatment using each one separately prepared per liter 32, 48, 64 gram ferrous sulphate, 32 gram sodium hydroxide – 16 gram calcium carbonate solutions mixture and 1 gram anionic polyelectrolyte (PE) solutions. For removal pollution by precipitation process was studied using different concentrated coagulant solutions in different pH values (5, 7, 9, 10, 12). As a results of the analyse, the best removal efficiency for pollutive parameters of the chemistry industry wastewaters by per liter 32 gram ferrous sulphate solution and pH 7 value were determined as optimum conditions.

By the optimum conditions, for wastewater treatment of investigated chemistry industry, on existing equipment and operating conditions of treatment plant removal efficiency was improved. Also existed residual sludge quantity in alkali values of pH was balanced, so wastewater discharge standard was obtained and was not needed extra cost for sludge disposal.

1. GİRİŞ

Sanayinin gelişmesi ile birlikte, üretim ve kullanma kaynaklı atıksuların arıtılması ve deşarj edilmesi problemleri ortaya çıkmıştır. Evsel ve endüstriyel atıksular, deşarj edildikleri alıcı ortamlarda flora ve faunayı olumsuz yönde etkilemişlerdir.

Bugün dünyada su tüketiminde önemli bir bileşen endüstriyel atıksulardır. Deşarj edilen atıksuların fiziksel ve kimyasal özellikleri kirlenmenin boyutu hakkında bilgiler vermekte, bu amaçla atıksuların fabrika içerisindeki proseslerde kontrolü ve planlanması gerekmektedir.

Özellikle gelişen endüstri sonucu oluşan atıksu miktarının artması bu alandaki çalışmalara hız vermiştir. Kurulan arıtma sistemleri ile fabrika içerisinde arıtım uygulanarak su kalitesi deşarj standartlarına getirilmektedir. SKKY (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği)' nin yürürlüğe konması ile bu durum yasal olarak zorunlu hale getirilmiştir.

Bu çalışmada da bir kimya endüstrisinin kirlilik parametreleri yüksek olan atıksuları üzerine, giderme verimlerinin iyileştirilmesi amacı ile çalışılmıştır. Kirlilik değerleri yüksek olan ve giderme verimlerinin iyileştirilmesi gereken parametreler ele alınarak karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Kirlilik parametrelerinin kimyasal çöktürme yöntemi ile giderme verimleri belirlenerek elde edilen optimum şartlar, incelenen kimya endüstrisinin arıtma tesisinde uygulanabilirliği, yasal yükümlülükler ve oluşacak çamur miktarına bağlı bertaraf maliyeti dikkate alınarak tespit edilmiştir.

2. SU KİRLİLİĞİ, ATIKSU ÇEŞİTLERİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ

Su kirliliği, çevre kirliliğinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Su kirliliği genel anlamda yerkürede suyun doğal dolanımı olarak adlandırılan hidrolojik devrime insan müdahalesi sonucu ortaya çıkan bir olgudur.

Atıksu, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda gelen suları ifade eder (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).

2.1. Su Kirliliğine Neden Olan Unsurlar

Su kirliliğinin en önemli nedenleri arasında hızlı sanayileşme ile beraber gelen endüstriyel atıklar, hızlı nüfus artışı ile birlikte gelen evsel atıklar, plansız kentleşme ve bununla beraber yetersiz altyapı, zirai atıklar sayılabilir. Bu faktörler suları ayrı ayrı veya beraber kirlitebilmektedir. Su kaynaklarının belirtilen nedenler ile kirlenmesi sonucu bu kaynaklardan etkin bir şekilde faydalanılamamakta ve hatta bu kaynaklar kaybedilmektedir. Bu durumda canlılar açısından ciddi yaşamsal problemler meydana gelmektedir.

2.1.1. Evsel atıksular

Evsel atıksular, konutlardan ve okul, hastane, otel gibi küçük işletmelerden kaynaklanan, insanların günlük normal yaşam faaliyetlerindeki ihtiyaç ve kullanımları nedeniyle oluşan atıksulardır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).

2.1.2. Endüstriyel atıksular

Endüstriyel faaliyetler sonucu meydana gelen atıksulardır. Endüstriyel atıksu, endüstri kuruluşlarından, imalathanelerden, atölyelerden, tamirhanelerden, küçük sanayi sitelerinden ve organize sanayi bölgelerinden kaynaklanan her türlü işlem ve yıkama artığı suları, proses suları ile karıştırılmadan ayrı olarak işlem görüp uzaklaştırılan kazan ve soğutma sularıdır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).

Tanımda da görüldüğü gibi endüstriyel atıksular çok çeşitli kaynaklardan oluşabilmektedir. Bunlar esas olarak;

- Proses işlemlerinden kaynaklanan atıksular
- Soğutma suları
- Bina ve benzeri temizlik, yıkama suları
- Yardımcı işlemlerden kaynaklanan başlıca, buhar santralleri blöf suları, kazan kondensat suları, su yumuşatma tesisleri yıkama ve rejenerasyon suları
- Duş, tuvalet, kafeterya kullanımı gibi faaliyetler sonucu oluşan evsel nitelikli atıksular
- Yağmur suları, saha drenajlarıdır (Tünay, 1996).

2.1.2.1. Endüstriyel atıksuların arıtımı

Endüstri tesisleri, birbiriyle aynı alt kategorilerde olsa bile, endüstriyel atıksu arıtımında standart arıtma sistemlerinin tanımlanamayacağı şeklinde açıklanan en önemli prensibi oluşturur. Her endüstri için ayrı ve özel çözüm ihtiyaçlarının bir nedeni, endüstrilerin bulundukları yere bağlı olarak deşarj standartlarının farklı olması, dolayısıyla arıtma ihtiyacının farklı olmasıdır. Bu çerçevede endüstriyel atıksu arıtılmasında mümkün olduğunca daha önce belirtilen sistematığe uymak ve literatürden yararlanmak gerekir. Ayrıca endüstri tesislerinin bir özelliğinin de zaman içinde üretim ve kapasite değişimi yaptıkları ve arıtma sistemi dizaynında bu noktanın da dikkate alınması gerektiği unutulmamalıdır (Atlı ve Belenli, 1998).

2.1.2.1.1. Biyolojik arıtma uygulamaları

Endüstriyel atıksuların biyolojik yöntemlerle arıtılmasında her şeyden önce sistemlerin klasik aktif çamur ve biyofilm ünitelerine ilave olarak, derin şaft aerobik askıda kültür sistemleri, akışkan yataklı sistemler ile bunların karbon giderimi yanında nitrifikasyon ve denitrifikasyon için geliştirilmiş sistemler gibi çok sayıda alternatif olduğu göz önüne alınmalıdır. Atıksu bileşiminde bulunan inhibitörlere ve bu çerçevede ön arıtma ihtiyacı veya sistem dizaynında inhibisyona karşı önlemlerin alınması esastır.

2.1.2.1.2. Kimyasal arıtma uygulamaları

Kimyasal arıtmanın kimyasal çöktürme olarak endüstriyel arıtmada çok yaygın bir kullanımı vardır. Bu kullanım, istenmeyen madde ve iyonların çözünürlüğünü değiştirip ortamdan ayırma, absorpsiyon/adsorpsiyon ile organik madde giderme, çözülmüş madde ve renk giderme, zehirlilik giderme, yağ giderme gibi çok farklı amaçlarla gerçekleştirilmektedir.

Kimyasal arıtmada kimyasal madde tür ve dozajının, polielektrolit gibi yardımcı maddelerin seçimi büyük önem taşır. Bu seçimlerde deneysel çalışmalardan yararlanılır.

Birtakım arıtma uygulamalarında evsel ve endüstriyel atıksular birlikte arıtılmaktadır. Ancak bazı durumlarda evsel ve endüstriyel atıksuların birlikte arıtılmaları sakıncalıdır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Süreç biyolojisine zararlı olanlar
- Mekanik aksama zararlı olanlar
- Potansiyel emniyet tehlikesi taşıyanlar
- Uygulanan süreç ile arıtılmayacak maddeler içerenler

Bu atıksular; ağır metalleri, kimyasal atıkları, çok düşük veya çok yüksek pH değerlerine sahip çok renkli atıkları ve yüksek miktarda yağ ve gres içeren atıkları içerirler (Toprak, 1994).

2.1.2.2. Endüstriyel atıksuların arıtımı uygulamalarında önemli faktörler

Endüstriyel atıksu arıtılmasında genel sistematik literatür bilgilerinden yararlanılması ve en uygun arıtma teknolojisi kavramlarının kullanılmasıdır. Ayrıca uygulamada aşağıda belirtilen noktaların da dikkate alınmasında yarar vardır:

- Endüstriyel arıtmanın bir optimizasyon işlemine dayanan seçimler olduğu, bu çerçevede ilk yatırımla birlikte işletme masrafları ve çamur oluşumunun da dikkate alınması gereği
- Her temel işlem uygulamasının, uygulandığı atıksu özelliğine bağlı olarak farklı dizayna dayandırılması ve bunun için arıtılabilirlik ve/veya model/pilot ölçekte deneylerden yararlanılması
- Sistemlerin dizaynında endüstriyel atıksu özelliklerine bağlı olarak gerekli belirleme ve seçimlerin yapılması (Tünay, 1996).

Bu hususlarda özellikle 3. maddede belirtilen seçimlerin yapılması önem taşır. Bununla ilgili olarak biyolojik arıtma ve kimyasal arıtma için başlıca hususlar Tablo 2.1' de belirtilmiştir.

Tablo 2.1: Endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan başlıca arıtma yöntemleri (Tünay, 1996).

KONVANSİYOLEN YÖNTEMLER		
FİZİKSEL	KİMYASAL	BİYOLOJİK
Debi ölçümleri Izgaralar Öğütücüler Dengeleme Karıştırma Yumaklaştırma Çökeltme Yüzdürme Mikroelekler Gaz transferi Uçurma ile gaz sıyırma	Kimyasal çöktürme Adsorbsiyon Dezenfeksiyon Klor ile dezenfeksiyon Klor giderme Klordioksitle dezenfeksiyon Brom klorür ile dezenfeksiyon Ozon ile dezenfeksiyon	AEROBİK PROSESLER - Askıda büyüyen prosesler - Yüzeyde büyüyen prosesler - Askıda ve yüzeyde büyüyen prosesler ANOKSİK PROSESLER - Askıda büyüyen prosesler - Yüzeyde büyüyen prosesler ANAEROBİK PROSESLER - Askıda büyüyen prosesler - Yüzeyde büyüyen prosesler BİRLEŞİK AEROBİK-ANOKSİK VE ANAEROBİK PROSESLER - Askıda büyüyen prosesler - Birleşik askıda ve yüzeyde büyüyen prosesler STABİLİZASYON HAVUZLARI
İLERİ YÖNTEMLER		
Mikroelekler Gaz transferi Uçurma ile gaz sıyırma Filtrasyon Hava ile sıyırma Ultrafiltrasyon Ters ozmoz Elektrodiyaliz İyon değiştirme Karbon adsorbsiyonu	Kimyasal oksidasyon UV ile kimyasal oksidasyon Kırılma noktası klorlaması Metal tuzları ile kimyasal çöktürme Kireç ile kimyasal çöktürme	Biyolojik nitrifikasyon Biyolojik nitrifikasyon, denitrifikasyon ve fosfor giderme Biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon Biyolojik fosfor giderme Aktif çamur-toz aktif karbon

3. AĞIR METALLER VE GİDERİMİNDE UYGULANAN YÖNTEMLER

3.1. Ağır Metaller

Çeşitli alanlarda gerçekleştirilen faaliyetlerin beraberinde getirdiği çevre sorunlarından biri de ağır metallerdir. Endüstriyel kirlenme sonucu oluşan ağır metallerin, canlı sağlığını tehdit etmeye başlamasıyla bu konuda çözüm yolları aranmaya başlanmıştır (Altın, 2002).

Yoğunluğu 5 gm^{-3} üzerinde olan metallere ağır metaller denir. İnsanlar metal filizlerinin yer kabuğundan çıkarılması, depo edilmesi, taşınması, eritilmesi, rafine edilmesi, kullanılacak şekle getirilmesi, kullanılması, eskimesi ve çevreye atılması esnasında metallere maruz kalmaktadır.

Metal kirlenmelerinin çoğu sularda toplanır. Bu aktivite sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Ancak bir metal bileşiği bir başka bileşiğe dönüşür. Dönüşme ne olursa olsun, metal iyonu kaybolmaz.

Zehir etkisi gösteren maddeler, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zarar verebilmekte, hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se ve Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Söz konusu elementlerin çoğunluğu ağır metal grubuna girmektedir.

3.1.1. Çinko

Atom numarası 30 ve oda sıcaklığında parlak açık gri renkli bir metal olan çinko d blok elementidir.

Çinko metali saf olarak çinko oksidin karbon ile indirgenmesi ile elde edilir. Sıcaklık çinkonun erime noktasının üzerinde tutulup, buharlaşan çinko soğutularak sıvı halde toplanır.



Aynı şekilde karbon monoksit indirgemesi ile de saf çinko elde edilir.



Çinkonun kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Korozyondan korunma amacıyla, çelik gibi diğer metallerin galvanize edilmesi,
- Pirinç, nikelli gümüş, değişik lehimler, alman gümüşü gibi alaşımların yapımı,
- Genellikle otomotiv endüstrisinde döküm kalıpları,
- Pillerin gövdelerinde ve madeni para yapımı (Güney ve diğ., 2001).

Yağan kar, buz, güneş ve rüzgar çinko içeren kayaları aşındırarak doğal süreç içerisinde taşınmasını sağlar. Rüzgar ve su çinkoyu küçük miktarlarda tortu olarak toplandığı alanlardan göllere, nehirlere ve denizlere taşır. Volkanik püskürmeler gibi doğal olgular, toz fırtınaları ve deniz, doğa boyunca çinkonun devamlı olarak taşınmasına katkıda bulunur.

3.1.2. Nikel

Atom numarası 28 ve oda sıcaklığında gümüşümsü parlak metalik renkli bir metal olan nikel d blok elementidir.

Ham nikelin karbon monoksit ile 50°C reaksiyonu sonucunda nikel tetra karbonil oluşur. Oluşan bu bileşiğin 250°C bozunması ile saf nikel elde edilir.





Nikelin kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Madeni para ve mücevherat yapımında,
- Yüksek ısı ve korozyona dayanımlı alaşım üretimi
- Paslanmaz çelik ve pil sanayi,
- Kimya endüstrisi (Cutler, 1998).

Nikel doğal olarak toprakta, suda, yiyeceklerde bulunur ve yanardağlar sayesinde yayılır. Nikelin büyük bir kaynağı da deniz yataklarıdır. Nikelin büyük bir miktarı, toprak ve sedimentlerde bulunur. Toprakta bulunan nikel yeraltısularına karışabilir.

3.2. Ağır Metal Gideriminde Kullanılan Bazı Yöntemler

Endüstriyel atıksularda bulunan ağır metaller aerobik, anaerobik arıtmada ve deşarj edildikleri alıcı ortamlarda olumsuz etkilere neden olabilmektedirler. Bu nedenle ağır metal içeren atıksuların mevcut yasal standartlar ile öngörülen sınır değerlerde deşarjları için çeşitli arıtım yöntemlerinden bir ya da birkaçıyla ön arıtım zorunlulukları söz konusu olmaktadır (Beyazıt ve Peker 1998).

Tablo 3.1’ de çeşitli endüstrilere ait bazı ağır metal konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 3.1: Endüstriyel atıksulardaki ağır metal konsantrasyonları (Saraç, 1999).

Endüstri	Kadmiyum (kggün ⁻¹)	Nikel (kggün ⁻¹)	Bakır (kggün ⁻¹)	Kurşun (kggün ⁻¹)	Çinko (kggün ⁻¹)
Demir-çelik üretimi	1,26	26	20	36	30
İnorganik kimyasal üretimi	1,38	140	1000	27	83
Elektronik parça üretimi	0,0037	0,056	0,46	0,071	0,16

Tablo 3.1 (Devam): Endüstriyel atıksulardaki ağır metal konsantrasyonları (Saraç, 1999).

Metal son işlemleri	0,74	21	11	1,0	8,8
Demir dışı metal üretimi	43	730	600	7400	1400
Boya hazırlama	0,00023	0,0021	0,032	0,35	0,18
Deri endüstrisi	-	0,078	0,27	1,0	0,81
Patlayıcı üretimi	-	0,001	0,0028	0,0005	0,011
İlaç üretimi	0,010	0,1	1,1	0,13	0,38
Kauçuk üretimi	0,14	1,3	0,43	0,87	8

Endüstrilerde çeşitli arıtım yöntemleri arasında en sık kullanım alanı bulan yöntem koagülasyon ve çöktürme metodudur. Bunun yanında diğer tüm arıtım yöntemlerinin de ağır metal giderimindeki etkinliği oldukça fazladır. Arıtılması istenen su içerisindeki ağır metalin cinsi ve miktarının yanında, işletmenin mevcut şartlarına göre, atıksu arıtımında bir veya birkaç işlem etkin olarak kullanılabilir.

Günümüz şartlarında proses seçimini etkileyen en önemli değişken prosesin maliyetidir. Bu açıdan bakıldığında kurulum maliyetinin çok düşük olması nedeniyle koagülasyon ve çöktürme işleminin pek çok işletme tarafından tercih edilmesi çok doğaldır. Ancak bu işlemin de diğer arıtma metotlarına göre fazla çamur oluşumu ve bu çamurun bertarafı gibi dezavantajları mevcuttur. Bunun yanı sıra, değerli metallerini çöken çamurla birlikte kaybetmek istemeyen pek çok işletme, çöktürmedense başka ileri geri kazanım yöntemlerini tercih etmektedirler.

3.2.1. Flotasyon

Flotasyon bir sıvı fazdan katı veya sıvı tanecikleri ayırmak üzere kullanılan bir prosestir. Ayırma işlemi, sıvı fazın içine verilen gaz kabarcıklarının katı veya sıvı

taneciklere bağlanması ile gerçekleşir. Flotasyon işlemi, yoğunluğu sudan düşük olan ancak suya karışmış yağ-gres gibi yüzücü maddelerin ayrılması amacıyla kullanılır. Alg ve benzeri maddeler de flotasyon ile sudan ayrılabilir.

3.2.2. Nötralizasyon

Asiditesi ve alkalitesi yüksek olan endüstriyel atıksuların, alıcı ortama veya biyolojik ortamlara verilmeden önce nötralleştirilmesi gerekmektedir. Asitli atıksuların nötralizasyonunda genellikle kireç kullanılırken, bazik nitelikli atıksuların nötralleştirilmesi amacıyla sülfürik asit gibi güçlü asitler kullanılmaktadır.

3.2.3. Koagülasyon, flokulasyon, çöktürme

Atıksulardaki ağır metallerin birçoğu için giderimde standart metod, çözünürlüklerinin az olduğu alkali pH değerlerinde, hidroksitleri ve bazen de sülfitleri şeklinde çöktürmedir (Patterson, 1975).

Asidik ve bazik karakterdeki atıksuların nötralizasyon işlemi ile uygun pH değerine ayarlanmasının ardından çöktürme işlemi için sırasıyla aşağıdaki uygulamalar gerçekleştirilir:

- Koagülasyon; Koagülantların atıksuya ilave edilmesini takiben hızlı bir şekilde atıksuya karıştırılmaları ve atıksuyun bünyesindeki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelmesi işlemi,
- Flokulasyon; Atıksuyun yavaş ve uygun şekilde bir süre karıştırılarak küçük tane ve pıhtıların büyümesi, birbirleriyle birleşmesi, yumaklaşması ve böylece kolayca çökebilecek flokların meydana gelmesi işlemidir (Şengil, 2000).

Kimyasal çöktürme ile arıtım, birden fazla metalin ortak güç çözünen tuzlarının oluşturulmasına dayanır. Alkali pH değerlerinde metal sülfürler metal hidroksitlerden daha az çözünür olmaları nedeniyle sülfür çöktürmesinde hidroksit çöktürmesine göre daha iyi verim elde edilir. Ancak hidroksit çöktürmesinde oluşan çamurun

uzaklaştırılmasının daha kolay olması ve hidrojen sülfür buharı çıkacağı için pH değerinin 8-9,5 arasında kontrol edilmesi gerekliliği gibi nedenlerden dolayı hidroksit çöktürmesi tercih edilmektedir (Saraç, 1999).

Kimyasal çöktürme yönteminde kullanılan başlıca koagülantlar $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ olarak sıralanabilir.

Kolloidal maddeler elektriksel özelliğe sahiptirler ve bu özellikleri davranışlarını etkilemektedir. Yüzeylerindeki elektriksel yük, itici güç oluşturarak biraraya toplanmayı ve çökmeyi engellemektedir.

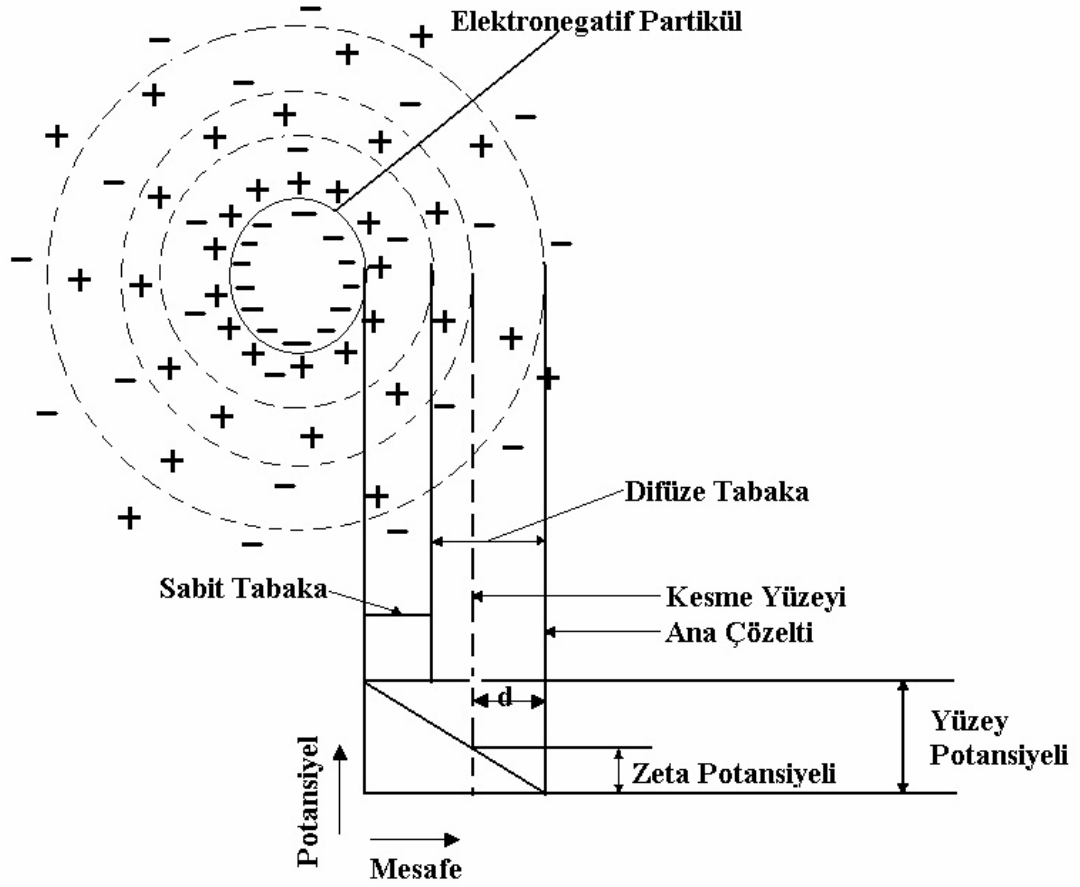
Kolloidal maddelerin yüzeyindeki elektriksel yükler, birincil yük olarak adlandırılırlar ve iki nedene bağlı olarak meydana gelirler. Birinci neden, kolloidin yapısında uç kısımlarda bulunan reaktif grupların ayrılması, ikinci neden ise su içerisinde bulunan iyonların, absorpsiyon ile kolloidin yüzeyinde toplanmasıdır.

Sıvı ortamda bulunan katı kolloidal tanecikler, bir elektriksel alanda hareket ederler. Genellikle su ve atıksulardaki kolloidlerin birincil yükleri negatiftir. Birincil yükün işareti ve büyüklüğü, ortamın pH ve iyon miktarı ile yakından ilgilidir. Kolloidlerin birincil yükleri ile sıvı fazdaki yük ters işaretlidir. Böylelikle kolloid ile su arasındaki ara yüzeyde bir elektriksel çift tabaka oluşur.

Kolloidal partikül üzerindeki birincil yük, çözeltideki ters yüklü iyonları çeker. Eğer birincil yük yeterince büyük ise partikülü çevreleyen yüklü iyonların bir karşıt yüklü tabaka oluşturması ile kısmen denge şartları sağlanmaktadır. Bu kararlı tabaka, sabit veya stern tabakası olarak tanımlanır. Bu tabakayı çevreleyen tabaka ise difüze tabaka adını alır. Her iki tabaka da artı, eksi yüklü iyonları içerir ve elektriksel potansiyele sahiptir (Walter ve Weber, 1972; Şengül ve Küçükgül, 1995).

Partikül yüzeyinde zıt yüklü iyonların derişimi maksimum seviyededir. Yüzeyden uzaklaştıkça zıt yüklü iyonların derişimi azalır. Tanecik yüzeyi ile sıvı çözelti arasında da bir elektriksel potansiyel oluşur. Bu potansiyel, zeta potansiyeli olarak adlandırılır.

Kolloid ve kolloidi çevreleyen yüklü tabakalar Şekil 3.1’de verilmektedir.



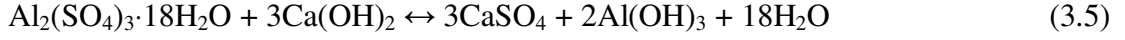
Şekil 3.1: Kolloid ve kolloidi çevreleyen yüklü tabakalar (Eroğlu, 1999).

Zeta potansiyeli; elektrostatik yükün büyüklüğü, dolayısıyla stabilizasyonun derecesi ile ilgilidir. Kolloidal bir çözeltide, stabilizasyonun bozulması ve çökmenin sağlanması için zeta potansiyelinin düşürülmesi gerekir. Optimum koagülasyon, zeta potansiyeli sıfır olduğunda ortaya çıkar. Bu izoelektrik noktası olarak adlandırılır.

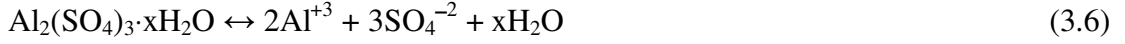
Sistemin zeta potansiyeli pH değerinin, izoelektrik noktaya kaydırılması ile gerçekleştirilebilir. Zeta potansiyelini azaltmanın bir diğer yolu, sisteme ters yönde iyon veya kolloid eklemektir. Eklenen iyonun değeri arttıkça etki artar.

Su ve atıksu arıtımında kolloidlerin destabilizasyonu, koagülant türlerinin adsorpsiyonu ile veya hidroksit ve karbonat çökelekleri içine alınma ile gerçekleşir.

Atıksu arıtımında en çok kullanılan koagülant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Alkalinite bulunan bir ortamda suya alüm ilave edildiğinde aşağıdaki reaksiyon oluşur.



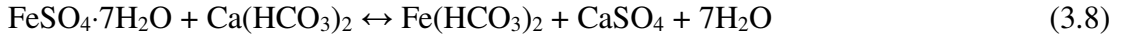
Alüminyum sülfatın hidroliz reaksiyonları;



Alüminyum iyonlarının hidroksil iyonları ile reaksiyonu;



Alkalinite bulunan bir ortamda suya ferro sülfat ilave edildiğinde aşağıdaki reaksiyon oluşur.



Demir III hidroksitin hidroliz reaksiyonları;



İzoelektrik noktasının altındaki pH değerlerinde metal hidroksitler, demir hidroksit ve alüminyum hidroksit oluşacaktır.

Polielektrolitler ise yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir ve yardımcı koagülant olarak kullanılırlar. Polielektrolitler içeriklerindeki adsorplanabilen gruplardan dolayı, partiküller veya yüklü floklar arasında köprü oluştururlar.

Polielektrolitler, pH'dan etkilenmeksizin kolloidin etkin yükünü azaltarak koagülasyonu sağlarlar. Üç tip polielektrolit mevcuttur:

- Katyonik polielektrolitler; Negatif kolloid veya flokları adsorblar,
- Anyonik polielektrolitler; Kolloid parçacıklarda anyonik gruplarla yer değiştirerek kolloid ve polimer arasında hidrojen bağına izin verirler,

- İyonik olmayan (naniyonik) polimerler; Katı yüzeyleri ile polimerdeki polar gruplar arasında hidrojen bağı ile parçacıkları adsorbilayarak flokleşmalarını sağlarlar (Şengül ve Küçüköl, 1995).

Metallerin giderimi için çöktürme yöntemi uygulanırken, atıksuda çeşitli metallerin varolduğı ve her metalin minimum çözünürlüğünün aynı olmadığı unutulmamalıdır. Bu nedenle bu arıtım yöntemi uygulanırken pH' ın ortalama bir değeri olan 9' a ayarlanması verimi artıracaktır (Ayres ve diğ., 1994).

3.3. Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Atıksu Arıtımına İlişkin Örnek Çalışmalar

Tabakhane atıksularında bulunan kirletici konsantrasyonlarının giderilmesi için yapılan bir çalışmada koagölant olarak $Al_2(SO_4)_3$ ve $FeCl_3$ kullanılmış, uygun pH ve koagölant dozajları araştırılmıştır. KOİ ve ilk konsantrasyonu 12 mgL^{-1} olan kromun %74-99 oranında giderimi 800 mgL^{-1} koagölant dozajı ile pH 7,5 değeriinde başarılmıştır. $FeCl_3$ kullanımı, $Al_2(SO_4)_3$ koagölantına nazaran daha iyi sonuçlar vermiştir. Çökelmenin yüksek mertebelerinde %85-86' yı aşan oranlarda renk giderimi hedefine ulaşılmıştır (Edyvean ve diğ., 2004).

Çamaşırhane atıksularının arıtılması amacıyla yapılan bir çalışma $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ile koagölasyon, flokülasyon, çöktürme prosesleri ve granöl aktif karbon ile adsorbsiyon prosesine dayandırılmıştır. Analizler göstermiştir ki, yalnızca koagölasyon ile iyonik olmayan yüzey aktif maddeler giderilememiştir. KOİ giderimi %36, BOİ giderimi ise yalnızca %51 ile sınırlı kalmıştır. Alınan sonuçlara bağılı olarak arıtım için, koagölasyonun ardından granöl aktif karbon adsorbsiyonuna gerek duyulmuş ve KOİ gideriminin %93, BOİ ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin gideriminin %95 oranında gerçekleştiğı görölmüştür (Petrinic ve diğ. 2005).

$Al_2(SO_4)_3$ ve $FeCl_3$ kullanılarak atıksu numuneleri üzerindeki arıtım veriminin belirlenmesi için sırasıyla 2400 ve 5400 NTU ile 7000 ve 13500 mgL^{-1} yüksek bulanıklık ve KOİ değeriindeki, iki farklı emülsifiye olmuş polimerik atıksu örneğı üzerinde yapılan jar testleri göstermiştir ki, ilk numuneye pH 9' da 200 mgL^{-1} $FeCl_3$ dozlandığında en iyi arıtma verimine ulaşılmıştır. En uygun şartlarda bulanıklık ve

KOİ sırasıyla %99,6 ve %99,3 oranında azaltılmıştır. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ diğer atıksu numunesinde pH 9' da 250 mgL^{-1} dozlandığında en iyi sonucu vermiştir. En uygun şartlarda bulanıklık ve KOİ sırasıyla %96,3 ve %95,9 oranında azalmıştır (Abuzaid ve diğ., 1998).

Taşan kanalizasyon sularının koagülasyonunun FeCl_3 ve AlCl_3 çözeltileri ile arıtımı için yapılan testler göstermiştir ki, verimli bulanıklık giderimi alüminyum bazlı koagülant sayesinde sağlanmıştır. Alüminyum temelli koagülant konsantrasyonuna molar olarak az gereksinim duyulmasına rağmen, her iki koagülant madde etkili durulma sağlamıştır (El Samrani ve diğ., 2007).

Meşrubat endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtılması üzerine yapılan başka bir çalışmada, koagülasyon sürecinin farklı pH değerleri, koagülantların farklı dozları ve polielektrolitler değerlendirilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, 3 ile 8 aralığındaki pH değerleri kirleticilerin giderim verimlerini arttırmaktadır. KOİ, AKM ve $\text{PO}_4\text{-P}$ için sırasıyla %78, 74, 75 oranında giderim, 500 mgL^{-1} $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ilavesi ile başarılmıştır. KOİ, AKM ve $\text{PO}_4\text{-P}$ için sırasıyla %93, 94 ve 96 oranında giderme, koagülasyon sürecinde 25 mgL^{-1} polielektrolit ilavesi ile gerçekleşmiştir (Amoo ve diğ., 2007).

Alüminyum sülfat ile tuzlu çözeltilerin koagülasyonunun sınındığı bir çalışmada laboratuvar deneyleri, 4' ten 10' a kadar değişen pH aralıkları ve 3 ile 10 mgL^{-1} arasında değişen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dozajı ile geniş bir yelpazede gerçekleştirilmiştir. pH 6' da çözünürlük en alt seviyede kalırken pH 9 ve 10' da alüminyumun çözünürlüğü azalmıştır. Bunun sonucunda, kalsiyum ve magnezyum tuzlarının pH ile çözünmezliği artırmasına neden olduğu kanısına varılmıştır (Duan ve diğ., 2002).

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının hava flotasyonu ile koagülant kullanılarak arıtılması amacıyla yapılan bir çalışmada katyonik PE ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sırasıyla 15 ve 25 mgL^{-1} dozlarında kullanılmış ve pH 6 değerinde en düşük bulanıklık seviyesi elde edilmiştir. Hava flotasyonu ile 100 mgL^{-1} konsantrasyonda doğal katyonik PE ile pH 6 değeri en uygun şartlar olarak belirlenmiştir ve %95 oranında KOİ giderimi sağlanmıştır (Meyssami ve Kasaeian, 2005).

Bir afyon üretim tesisine ait atıksuyun fizikokimyasal olarak arıtılması amacıyla laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen çalışmada farklı pH değerlerinde koagülasyon ve çöktürme yöntemi uygulanmıştır. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , FeSO_4 koagülantları ile çalışılmış ve en iyi giderme verimi %11 oranında TOC gideriminin sağlandığı $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile gerçekleşmiştir (Timur ve Altınbaş, 1997).

BÖLÜM 4. BİR KİMYA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDA ÇİNKO VE NİKELİN ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ

4.1. Tesisin Tanımı

Tesis, metal yüzeylerin boyaya hazırlanması, korozyona karşı korunması, şekillendirilmesi ve aşınma direncinin artırılması alanlarında kullanılan yüzey işlem kimyasallarının üretimi üzerine faaliyet göstermektedir.

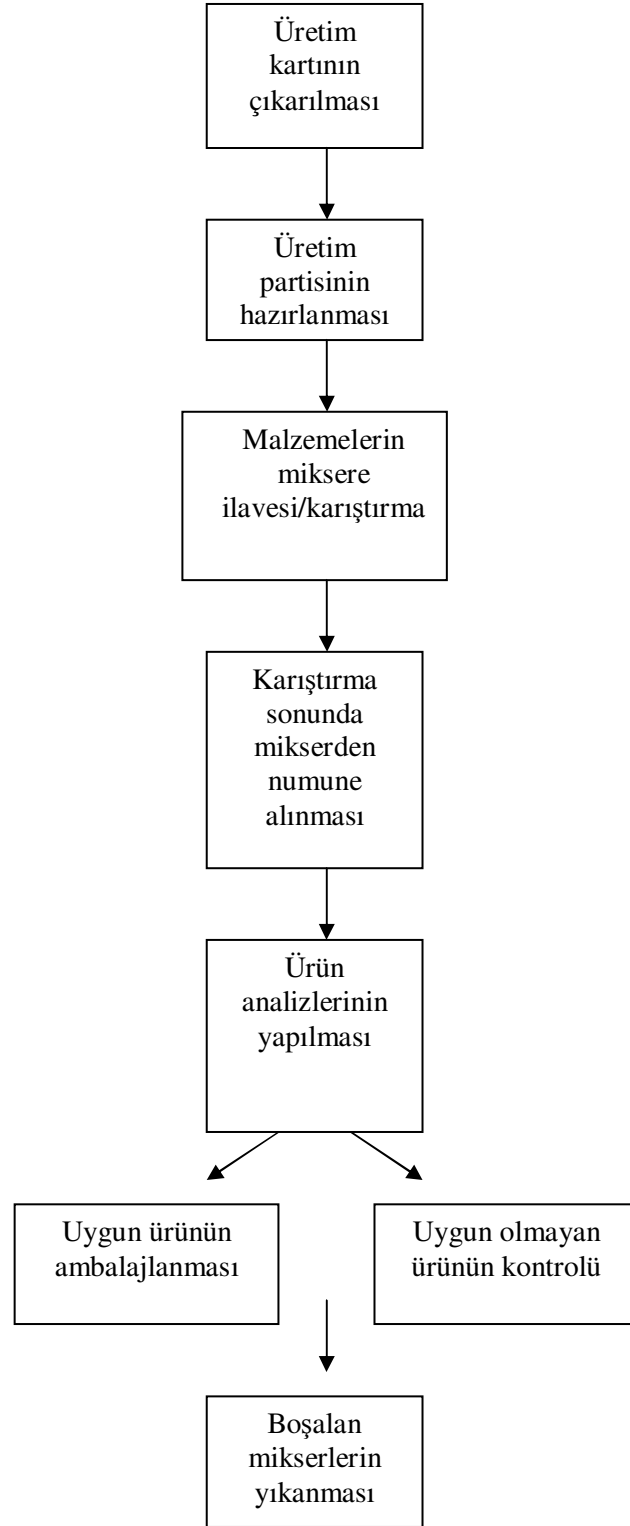
Tesis Kocaeli ili sınırları içerisinde, 1108 m² kapalı ve 3192 m² açık olmak üzere toplam 4300 m²’ lik bir alan üzerine kurulmuştur.

4.1.1. Tesiste kullanılan hammaddeler

Tesiste birçok kimyasal kullanılmakla beraber, başlıca fosforik asit, sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit, sodyum nitrat, sodyum nitrit, kostik, çinko oksit, nikel nitrat ile üretim gerçekleştirilmektedir. Bu hammaddeler kullanılarak ortalama 5500 tonyıl⁻¹ üretim yapılmaktadır.

4.1.2. Tesisin üretim şekli

Tesise ait üretim aşamaları Şekil 4.1.’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1: Tesisin Üretim Akış Şeması

4.1.3. Atıksu kaynakları ve karakterizasyonu

Tesiste kimyasal üretimlerinin gerçekleştiği mikserlerin yıkanması sonucu $2 \text{ m}^3\text{gün}^{-1}$ debili endüstriyel, insani tüketim amaçlı kullanım sonucu da $1,5 \text{ m}^3\text{gün}^{-1}$ debili evsel atıksu oluşmaktadır.

Tesise ait endüstriyel atıksuda, Ekim 2006 ve Ekim 2007 tarihleri arasında konsantrasyonları fazla olan ve arıtım verimlerinin iyileştirilmesi gereken KOİ, Zn ve Ni parametreleri ile verime etki eden pH izlenerek karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Çalışmanın sonuçları Tablo 4.1’de verilmektedir.

Tablo 4.1: Tesise ait endüstriyel atıksu karakterizasyonu

Parametre/Ay	Ekim 2006	Kasım 2006	Aralık 2006	Ocak 2007	Şubat 2007	Mart 2007	Nisan 2007	Mayıs 2007	Haziran 2007	Temmuz 2007	Ağustos 2007	Eylül 2007	Ekim 2007
pH	10,5	7,0	5,8	8,3	8,5	8,5	7,5	6,2	3,0	7,2	6,8	4,2	6,9
KOİ (mgL ⁻¹)	2950,0	4875,0	5308,6	4649,3	3774,3	2893,8	3500,0	6303,4	792,0	6819,0	7085,2	2746,0	4320,0
Zn (mgL ⁻¹)	99,5	301,2	697,1	505,2	496,2	159,7	263,4	700,7	535,0	1661,9	97,0	772,0	435,1
Ni (mgL ⁻¹)	100,7	97,0	77,2	101,1	80,3	82,6	91,1	101,5	35,2	184,7	62,7	97,4	129,5

Bu çalışmada ağır metal içeren endüstriyel atıksuların çöktürme yöntemi ile arıtımı inceleneceğinden dolayı evsel atıksu karakterizasyonu ile ilgili bilgi verilmeyecektir.

Tablo 4.1’ den görülebileceği gibi bazı aylarda kirletici parametrelerde artış olmuştur. Bunun nedeni üretilen malzemelerin standart olmayıp, müşterilerden gelen talepler doğrultusunda değişiklik göstermesi sonucu, suda kirliliğin artmasına neden olan bazı hammaddelerin kullanımlarının artmasıdır.

Tablo 4.1’ de karakterize edilen endüstriyel atıksular kimyasal çöktürme yöntemi ile arıtıma tabi tutulduktan sonra farklı arıtma proseslerinden de geçirilmekte ve nihai deşarj SKKY Tablo 19 parametre değerleri sağlanarak gerçekleştirilmektedir.

Tesisin atıksuyunda KOİ, Zn ve Ni parametreleri haricinde, SKKY Tablo 19’ da yer alan diğer parametrelerin bir kısmı bulunmamakta, bir kısmı da deşarj standartlarını sağlamakta veya mevcut arıtım yöntemi ile, ilgili standartlara kolayca indirgenebilmekte olduklarından çalışmaya dahil edilmemiştir.

Tablo 4.2’ de SKKY Tablo 19 parametre değerleri gösterilmektedir.

Tablo 4.2: SKKY Tablo 19 (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mgL ⁻¹)	400	300
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mgL ⁻¹)	200	100
YAĞ VE GRES	(mgL ⁻¹)	20	10
TOPLAM FOSFOR	(mgL ⁻¹)	2	1
TOPLAM KROM	(mgL ⁻¹)	2	1
KROM (Cr ⁺⁶)	(mgL ⁻¹)	0.5	0.5
KURŞUN (Pb)	(mgL ⁻¹)	2	1
TOPLAM SİYANÜR (CN ⁻)	(mgL ⁻¹)	1	0.5
KADMİYUM (Cd)	(mgL ⁻¹)	0.1	-
DEMİR (Fe)	(mgL ⁻¹)	10	-

Tablo 4.2 (Devam): SKKY Tablo 19 (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).

FLORÜR (F ⁻)	(mgL ⁻¹)	15	-
BAKIR (Cu)	(mgL ⁻¹)	3	-
ÇİNKÖ (Zn)	(mgL ⁻¹)	5	-
CİVA (Hg)	(mgL ⁻¹)	-	0.05
SÜLFAT (SO ₄)	(mgL ⁻¹)	1500	1500
TOPLAM KJELDAHL-AZOTU	(mgL ⁻¹)	20	15
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	10	10
pH	-	6-9	6-9

4.2. Materyal ve Metot

Tesise ait endüstriyel atıksu karakterizasyonu değerlendirilmiştir. Ancak atıksuda zaman zaman kirlilik değerlerinin pik yapması nedeniyle deneysel çalışmada, karakterizasyonu yansıtan ortalama kirlilik değerlerinin biraz üzerinde kirlilik yükü bulunan ham atıksu tercih edilmiştir. Yapılacak deneyler sonucu izlenecek parametreler, analiz kitleri ve kullanılacak cihazlar belirlenerek çalışma başlamıştır.

4.2.1 Numune alınması

Fabrikanın mevcut arıtma tesisinin dengeleme havuzundan, önce bir litre, daha sonra her biri birer litre olmak üzere dokuz ayrı numune kabına ham atıksu numuneleri alınmıştır.

4.2.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Yapılan deneysel çalışmalarda;

- 32 gL⁻¹, lik NaOH çözeltisi
- 16 gL⁻¹, lik CaCO₃ çözeltisi
- 32 gL⁻¹, lik FeSO₄ çözeltisi
- 48 gL⁻¹, lik FeSO₄ çözeltisi
- 64 gL⁻¹, lik FeSO₄ çözeltisi
- 1 gL⁻¹, lik anyonik PE çözeltisi
- Hach Lange KOİ test kiti

- Hach Lange Zn test kiti
 - Hach Lange Ni test kiti
- kullanılmıştır.

4.2.3. Kullanılan cihazlar

Yapılan deneysel çalışmalarda, Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6' da görülen cihazlar kullanılmıştır:

- Mettler marka terazi,



Şekil 4.2: Terazi

- Ikamag marka karıştırıcı,



Şekil 4.3: Karıştırıcı

- Schott marka pH metre,



Şekil 4.4: pH metre

- Dr. Lange marka termostat,



Şekil 4.5: Termostat

- Hach Lange marka spektrofotometre,



Şekil 4.6: Spektrofotometre

4.2.4. Deneysel çalışma

2007 yılının Kasım Ayı' nda fabrikanın mevcut arıtma tesisinin dengeleme havuzuna deşarj edilen ham atıksudan, bir litre numune alınarak kirlilik parametre değerlerinin tespiti için KOİ, Zn ve Ni test kitleri ile analiz gerçekleştirilmiş, pH metrede pH değeri ölçülerek Tablo 4.3' de görülen ham atıksuyun adı sayılan parametrelere ait değerleri tespit edilmiştir.

Değerler incelenmiş ve suyun yapılacak olan çalışmada kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla bir litrelik numunenin alındığı dengeleme havuzundan, her biri birer litre olmak üzere dokuz ayrı numune kabına ham atıksu numuneleri alınmıştır.

En uygun şartlarda en iyi giderme veriminin belirlenebilmesi için, alınan ham atıksu numuneleri labaratuvarında her biri birer litre olmak üzere üç ayrı behere, deneyleri gerçekleştirmek üzere boşaltılmıştır. Kalan altı litrelik numuneler de deneylerin devamı ve şahit numune olması amacıyla ayrılmıştır.

Tablo 4.3: Ham atıksu değerleri

Parametre	Değer
pH	4,76
KOI (mgL ⁻¹)	6614
Zn (mgL ⁻¹)	835
Ni (mgL ⁻¹)	133,75

32 gL⁻¹ lik NaOH, 16 gL⁻¹ lik CaCO₃ ve 1 gL⁻¹ lik anyonik PE çözeltilere sırasıyla 32 gL⁻¹ lik FeSO₄, 48 gL⁻¹ lik FeSO₄, 64 gL⁻¹ lik FeSO₄ ilave edilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan 32 gL⁻¹ lik NaOH ve 16 gL⁻¹ lik CaCO₃ çözeltileri temiz bir beherde karıştırıcı üzerinde 200 rpm hızda homojen karışımın elde edilebilmesi amacıyla karıştırılmıştır.

Behirlere boşaltılan numuneler sırayla karıştırıcı üzerinde, farklı konsantrasyonda 15 ml FeSO₄ ve 32 gL⁻¹ lik NaOH-16 gL⁻¹ lik CaCO₃ çözeltileri karışımı ilaveleri ile önceden belirlenmiş pH 7 değerine ayarlanarak beş dakika 150 rpm hızda karıştırılmıştır. Beş dakika sonunda karıştırma hızı 50 rpm olmak üzere, numuneye 15 ml 1 gL⁻¹ lik anyonik PE çözeltisi ilave edilmiş ve on dakika karıştırılarak çökmenin gerçekleşmesi için karıştırıcı üzerinden alınmış, dinlenmeye bırakılmıştır. Üç ayrı numune için bu işlemler sırayla gerçekleştirilmiştir.

İki saatlik bekleme süresinin ardından çamurdan ayrılan duru fazlar sırayla KOİ, Zn ve Ni test kitleri ile analiz edilmiş ve gidermenin en verimli olduğu FeSO₄ çözeltisi konsantrasyonu tespit edilmiştir. En iyi giderme veriminin sağlandığı 32 gL⁻¹ lik FeSO₄ çözeltisi ile verimde ikinci sırayı alan 48 gL⁻¹ lik FeSO₄ çözeltisi kullanılarak farklı pH değerlerinde daha iyi bir sonuç elde edilebilmesi ihtimali üzerinde durulmuştur. Bu konsantrasyonlar ile farklı pH değerlerinde yeni bir deneysel çalışmanın yapılmasına karar verilmiştir

Öncelikle 48 gL⁻¹ lik FeSO₄ çözeltisi kullanılarak çalışılmaya başlanmıştır. Yeni deneysel çalışma için iki ham atıksu numunesi her biri birer litre olmak üzere iki ayrı behere boşaltılmıştır. Kalan dört litrelik numuneler de deneylerin devamı ve şahit numune olması amacıyla ayrılmıştır.

Beherlere boşaltılan numuneler sırayla karıştırıcı üzerinde, 48 gL⁻¹ lik 15 ml FeSO₄ ve 32 gL⁻¹ lik NaOH-16 gL⁻¹ lik CaCO₃ çözeltileri karışımı ilaveleri ile önceden belirlenmiş farklı pH değerine ayarlanarak beşer dakika 150 rpm hızda karıştırılmıştır. Beş dakika sonunda karıştırma hızı 50 rpm olmak üzere, numuneye 15 ml 1 gL⁻¹ lik anyonik PE çözeltisi ilave edilmiş ve on dakika karıştırılarak çökmenin gerçekleşmesi için karıştırıcı üzerinden alınmış, dinlenmeye bırakılmıştır. İki ayrı numune için bu işlemler sırayla gerçekleştirilmiştir.

İki saatlik bekleme süresinin ardından çamurdan ayrılan duru fazlar sırayla KOİ, Zn ve Ni test kitleri ile analiz edilerek, bir önceki çalışma sonuçları ile karşılaştırılmış ve görülmüştür ki bu çalışmada daha iyi bir giderme verimi sağlanamamıştır.

Farklı konsantrasyonlarda ve pH 7 değerinde çalışılan üç ham atıksu numunesi üzerinde yapılmış olan ilk deneysel çalışmadan yola çıkılarak daha iyi giderme veriminin yakalanması için en iyi giderme veriminin sağlandığı 32 gL⁻¹ lik FeSO₄ konsantrasyonu baz alınmış ve bu konsantrasyon ile deneylerde çalışılan en düşük pH değerinden başlanılarak en yüksek pH değerinin üzerine çıkılmasıyla gerçekleştirilecek yeni bir deneysel çalışmanın yapılması gerektiği kanısına varılmıştır.

Yeni deneysel çalışma için önceden ayrılmış birer litrelik üç ham atıksu numunesi kullanılmıştır. Geriye kalan bir litrelik numune şahit olması amacıyla ayrılmıştır. Laboratuvarıda her biri birer litre olmak üzere beherlere boşaltılan ham atıksu numuneleri sırayla karıştırıcı üzerine alınmış, 32 gL⁻¹ lik 15 ml FeSO₄ ve 32 gL⁻¹ lik NaOH-16 gL⁻¹ lik CaCO₃ çözeltileri karışımı ilaveleri ile önceden belirlenmiş farklı pH değerine ayarlanarak beşer dakika 150 rpm hızda karıştırılmıştır. Beş dakika sonunda karıştırıcı hızı 50 rpm olmak üzere, 15 ml 1 gL⁻¹ lik anyonik PE çözeltisi ilave edilmiş ve on dakika karıştırılarak çökmenin gerçekleşmesi için iki saatlik dinlenmeye bırakılmıştır. Üç ayrı numune için bu işlemler sırayla gerçekleştirilmiştir.

İki saat sonunda çamurdan ayrılan duru fazlar sırayla KOİ, Zn ve Ni test kitleri ile analiz edilmiştir.

Yapılan tüm çalışmalar sonucunda, ilk deneysel çalışmada tespit edilmiş en iyi giderme veriminin sağlandığı 32 gL⁻¹ lik FeSO₄ konsantrasyonu ile bu konsantrasyonda verimin arttığı en uygun pH değerleri 7 ve 12 olarak tespit edilmiştir.

4.2.4.1. FeSO₄' ın etkisi

Bu çalışmada, her biri birer litre olmak üzere, üç ayrı numune kabında bulunan ham atıksu numuneleri kullanılmıştır. Kalan altı litrelik numuneler ise deneylerin devamı ve şahit numune olması amacıyla ayrılmıştır.

Laboratuvarında bir litrelik birinci atıksu numunesi behere boşaltılmış ve karıştırıcı cihaz üzerine yerleştirilmiştir. Karıştırma hızı 150 rpm olarak ayarlanan karıştırıcı çalıştırılmış ve 15 ml 32 gL⁻¹ lik FeSO₄ çözeltisi ile pH değeri 7 olacak şekilde 32 gL⁻¹ lik NaOH-16 gL⁻¹ lik CaCO₃ çözeltileri karışımı ilave edilmiştir. Numune beş dakika karıştırıldıktan sonra karıştırma hızı 50 rpm olmak üzere numuneye 15 ml 1 gL⁻¹ lik anyonik PE çözeltisi ilave edilmiş ve on dakika karıştırılarak çökmenin gerçekleşmesi için iki saatlik dinlenmeye bırakılmıştır.

İki saat sonunda çamurdan ayrılan duru faz sırayla KOİ, Zn ve Ni test kitleri ile analiz edilmiş, analiz sonucunda Tablo 4.4' de görülen giderme verimleri elde edilmiştir.

Bu çalışma tamamlandıktan sonra ikinci bir litrelik ham atıksu numunesi behere boşaltılmış ve karıştırıcı cihaz üzerine yerleştirilmiştir. Karıştırma hızı 150 rpm olarak ayarlanan karıştırıcı çalıştırılmış ve 15 ml 48 gL⁻¹ lik FeSO₄ çözeltisi ile pH değeri 7 olacak şekilde 32 gL⁻¹ lik NaOH-16 gL⁻¹ lik CaCO₃ çözeltileri karışımı ilave edilmiştir. Numune beş dakika karıştırıldıktan sonra karıştırma hızı 50 rpm olmak üzere, numuneye 15 ml 1 gL⁻¹ lik anyonik PE çözeltisi ilave edilmiş ve on dakika karıştırılarak çökmenin gerçekleşmesi için iki saatlik dinlenmeye bırakılmıştır.

İki saat sonunda çamurdan ayrılan duru faz sırayla KOİ, Zn ve Ni test kitleri ile analiz edilmiş, analiz sonucunda Tablo 4.4' de görülen giderme verimleri elde edilmiştir.

Bu çalışmanın son aşamasında üçüncü bir litrelik ham atıksu numunesi behere boşaltılmış ve karıştırıcı cihaz üzerine yerleştirilmiştir. Karıştırma hızı 150 rpm olarak ayarlanan karıştırıcı çalıştırılmış ve 15 ml 64 gL⁻¹ lik FeSO₄ çözeltisi ile pH değeri 7 olacak şekilde 32 gL⁻¹ lik NaOH-16 gL⁻¹ lik CaCO₃ çözeltileri karışımı ilave edilmiştir. Numune beş dakika karıştırıldıktan sonra karıştırma hızı 50 rpm olmak üzere, numuneye 15 ml 1 gL⁻¹ lik anyonik PE çözeltisi ilave edilmiş ve on dakika karıştırılarak çökmenin gerçekleşmesi için iki saatlik dinlenmeye bırakılmıştır.

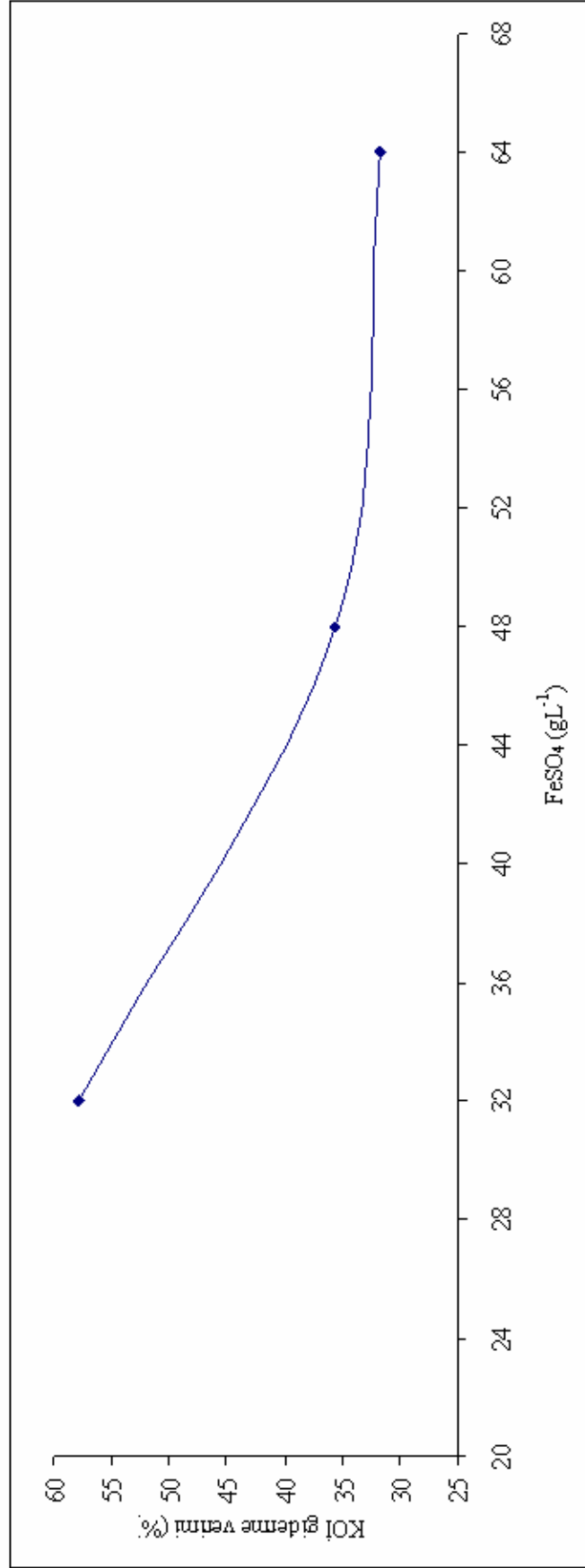
İki saat sonunda çamurdan ayrılan duru faz sırayla KOİ, Zn ve Ni test kitleri ile analiz edilmiş, analiz sonucunda Tablo 4.4’ de görülen giderme verimleri elde edilmiştir.

Tablo 4.4: FeSO₄+NaOH-CaCO₃+Anyonik PE çözeltileri ile yapılan kimyasal arıtma sonuçları (pH=7).

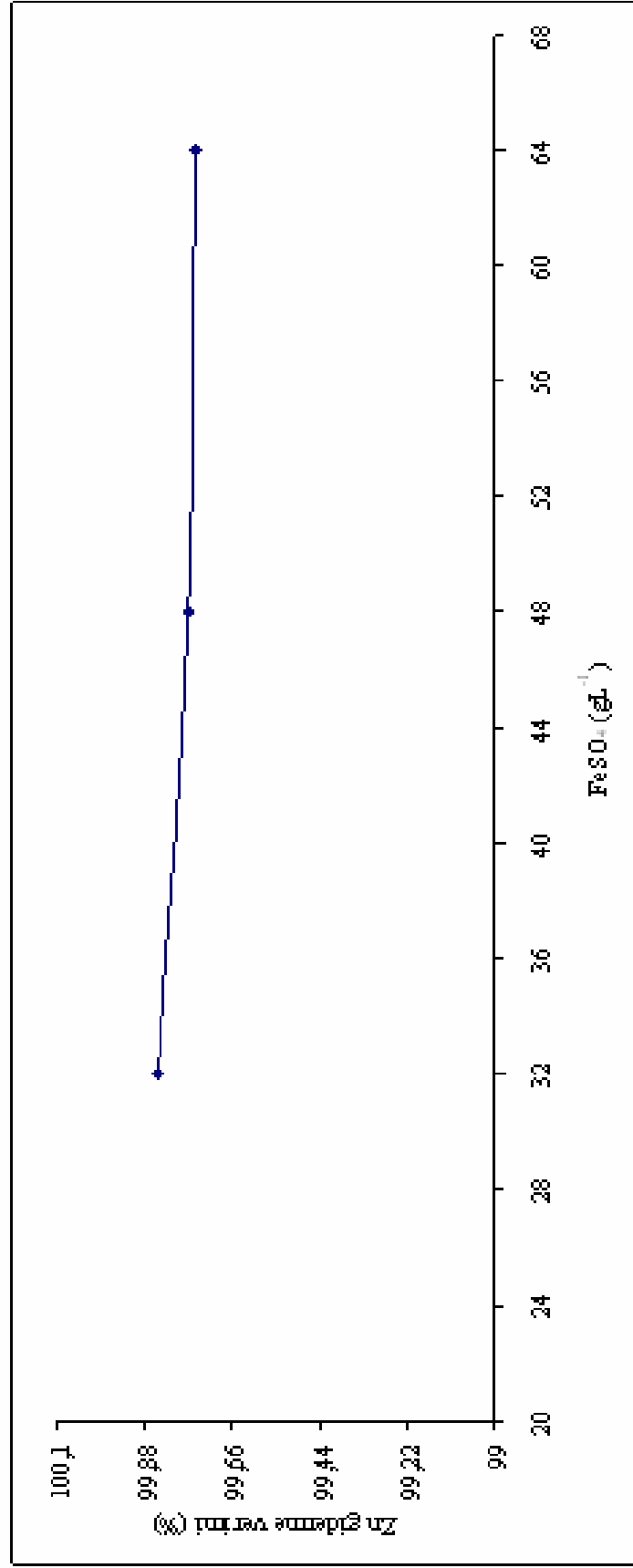
FeSO ₄ + Anyonik PE dozajları	KOİ giderme verimi (%)	Zn giderme verimi (%)	Ni giderme verimi (%)
32 gL ⁻¹ FeSO ₄ + 1 gL ⁻¹ Anyonik PE	57,89	99,85	95,07
48 gL ⁻¹ FeSO ₄ + 1 gL ⁻¹ Anyonik PE	35,59	99,77	92,99
64 gL ⁻¹ FeSO ₄ + 1 gL ⁻¹ Anyonik PE	31,74	99,75	94,79

Tablo 4.4’ de görüldüğü gibi en iyi giderme verimi 32 gL⁻¹ lik FeSO₄ çözeltisi ile sağlanmıştır.

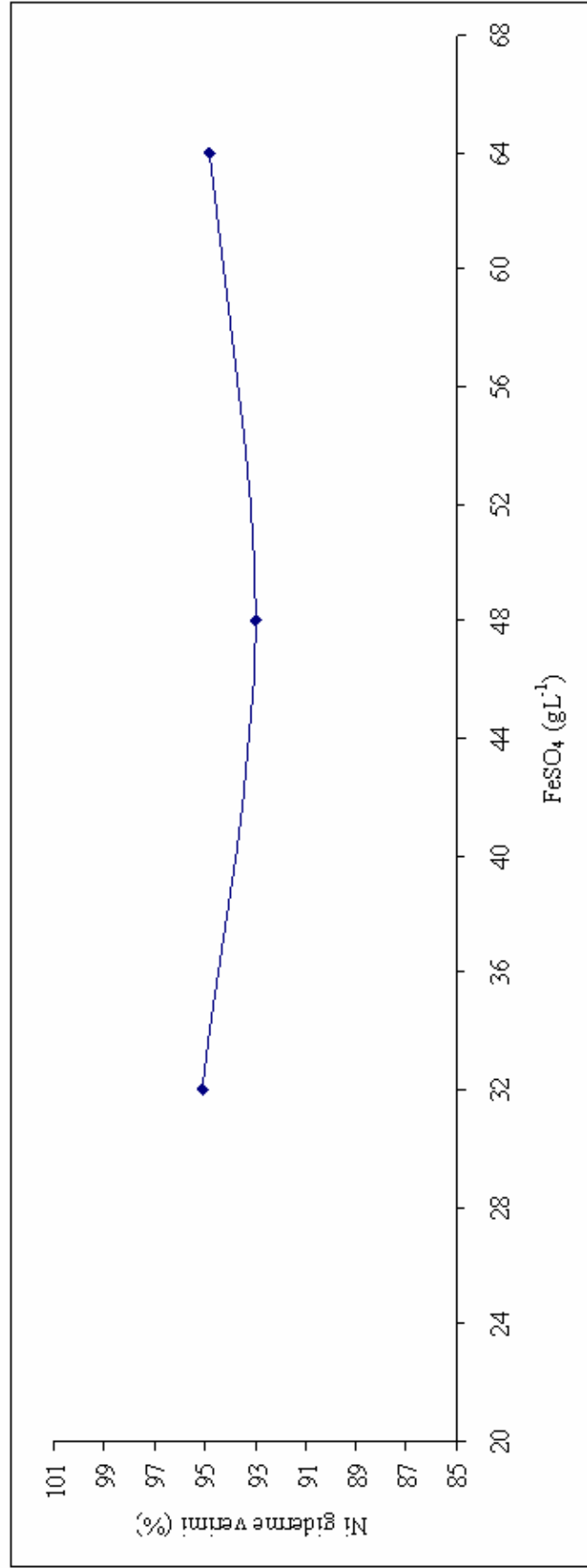
Kimyasal arıtma sonucunda elde edilen ve Tablo 4.4’ de görülen KOİ, Zn ve Ni giderme verimlerinden hareketle Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9’ da görülen FeSO₄’ ın giderme verimine etki grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4. 7: KOİ giderme verimine FeSO_4 'ın etkisi ($\text{pH}=7$).



Şekil 4.8: Zn giderme verimine FeSO_4 'ın etkisi (pH=7).
 a)



Şekil 4. 9: Ni giderme verimine FeSO_4 ' in etkisi (pH=7).

4.2.4.2. pH' ın etkisi

Bu çalışmada daha iyi bir sonuç elde etmek amacıyla, en iyi giderme veriminin sağlandığı 32 gL⁻¹ lik FeSO₄ çözeltisi ile verimde ikinci sırayı alan 48 gL⁻¹ lik FeSO₄ çözeltisi kullanılarak farklı pH değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle 48 gL⁻¹ lik FeSO₄ çözeltisi kullanılarak, pH 5 ve 9 değerleri için çalışılmak üzere, laboratuvarında her biri birer litre olmak üzere iki ham atıksu numunesi iki ayrı behere boşaltılmıştır. Kalan dört litrelik numuneler de deneylerin devamı ve şahit numune olması amacıyla ayrılmıştır.

Behere boşaltılan bir litrelik birinci atıksu numunesi karıştırıcı cihaz üzerine yerleştirilmiştir. Karıştırma hızı 150 rpm olarak ayarlanan karıştırıcı çalıştırılmış ve 15 ml 48 gL⁻¹ lik FeSO₄ çözeltisi ile pH değeri 5 olacak şekilde 32 gL⁻¹ lik NaOH-16 gL⁻¹ lik CaCO₃ çözeltileri karışımı ilave edilmiştir. Numune beş dakika karıştırıldıktan sonra karıştırma hızı 50 rpm olmak üzere, numuneye 15 ml 1 gL⁻¹ lik anyonik PE çözeltisi ilave edilmiş ve on dakika karıştırılarak çökmenin gerçekleşmesi için iki saatlik dinlenmeye bırakılmıştır.

İki saat sonunda çamurdan ayrılan duru faz sırayla KOİ, Zn ve Ni test kitleri ile analiz edilmiş, analiz sonucunda Tablo 4.5' de görülen giderme verimleri elde edilmiştir.

Bu çalışma tamamlandıktan sonra, behere boşaltılan ikinci bir litrelik ham atıksu numunesi karıştırıcı cihaz üzerine yerleştirilmiştir. Karıştırma hızı 150 rpm olarak ayarlanan karıştırıcı çalıştırılmış ve 15 ml 48 gL⁻¹ lik FeSO₄ çözeltisi ile pH değeri 9 olacak şekilde 32 gL⁻¹ lik NaOH-16 gL⁻¹ lik CaCO₃ çözeltileri karışımı ilave edilmiştir. Numune beş dakika karıştırıldıktan sonra karıştırma hızı 50 rpm olmak üzere, numuneye 15 ml 1 gL⁻¹ lik anyonik PE çözeltisi ilave edilmiş ve on dakika karıştırılarak çökmenin gerçekleşmesi için iki saatlik dinlenmeye bırakılmıştır.

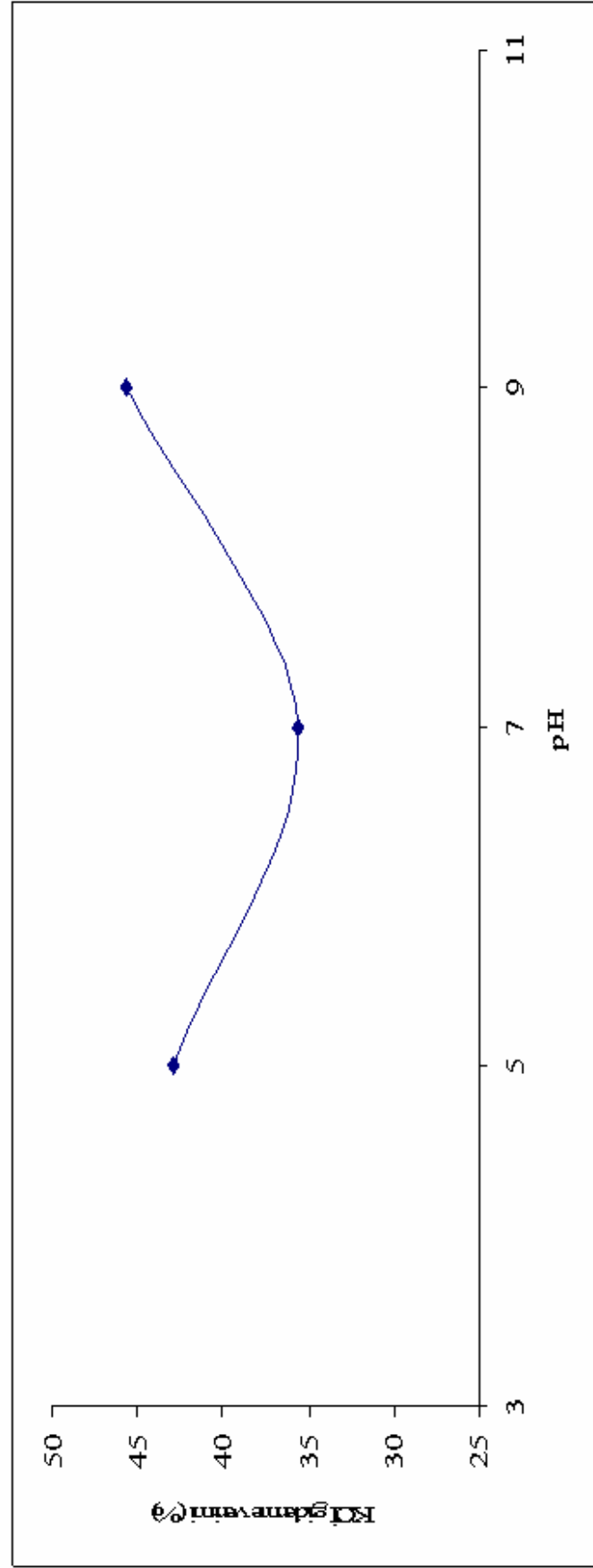
İki saat sonunda çamurdan ayrılan duru faz sırayla KOİ, Zn ve Ni test kitleri ile analiz edilmiş, analiz sonucunda elde edilen giderme verimleri, daha önce aynı konsantrasyonda FeSO₄ çözeltisi kullanılarak pH 7 değerinde çalışılmasıyla elde

edilen giderme verimleri ile Tablo 4.5’ de görüldüğü gibi kıyaslanmıştır ve görülmüştür ki bu üç farklı pH değerinde en iyi giderme verimi pH 9 ile sağlanmıştır.

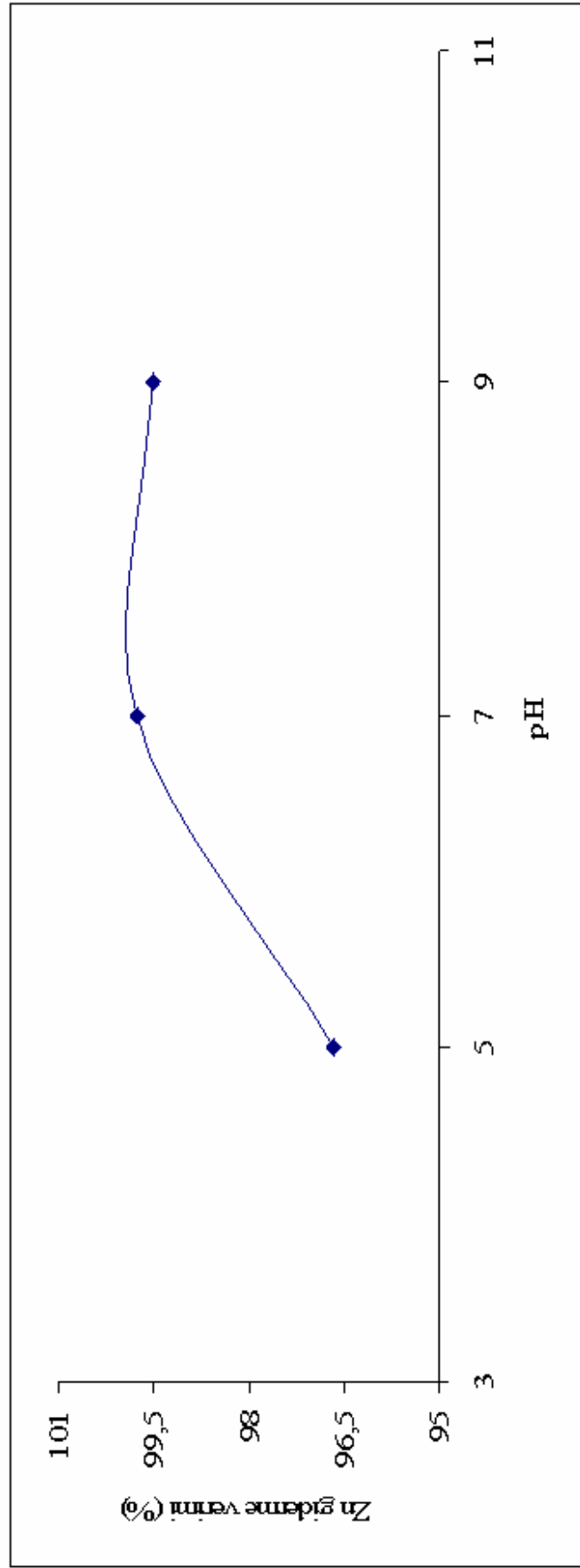
Tablo 4.5: FeSO₄+NaOH-CaCO₃+ Anyonik PE çözeltileri ile yapılan kimyasal arıtma sonuçları (48 gL⁻¹ FeSO₄).

NaOH-CaCO ₃ + Anyonik PE dozajları	KOİ giderme verimi (%)	Zn giderme verimi (%)	Ni giderme verimi (%)
pH=5 + 1 gL ⁻¹ Anyonik PE	42,92	96,69	26,36
pH=7 + 1 gL ⁻¹ Anyonik PE	35,59	99,77	92,99
pH=9 + 1 gL ⁻¹ Anyonik PE	45,65	99,51	94,86

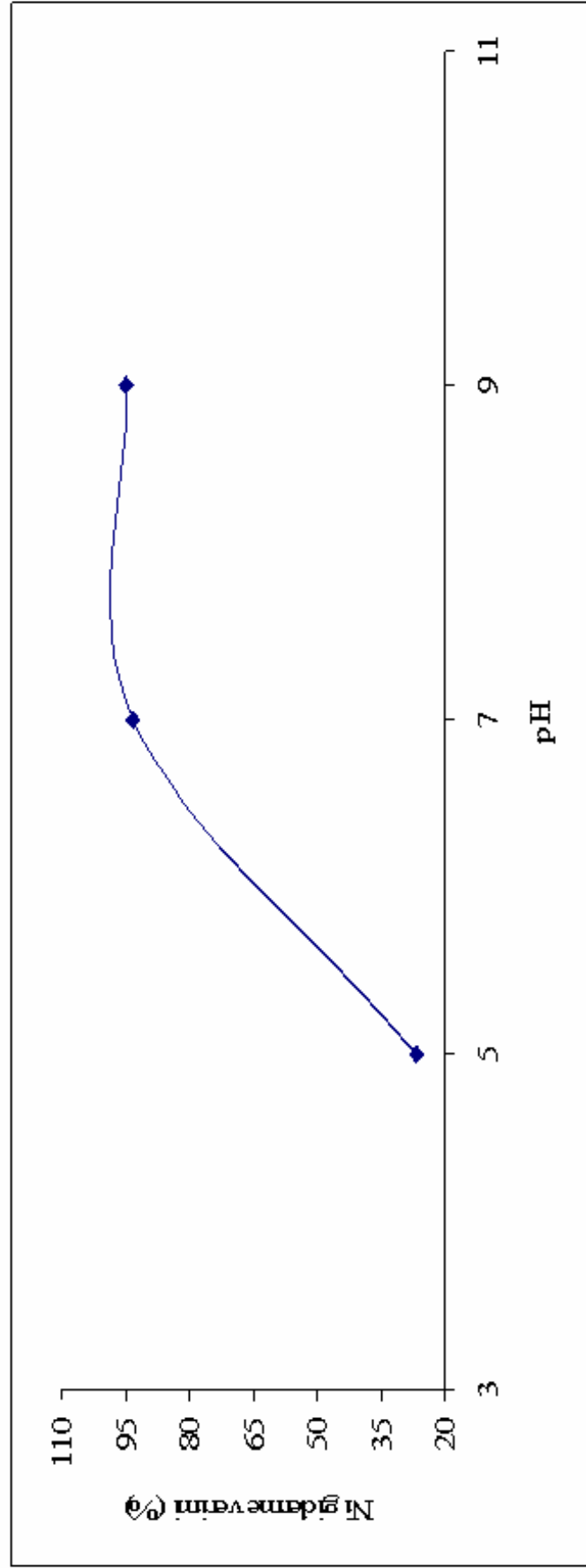
Kimyasal arıtma sonucunda elde edilen ve Tablo 4.5’ de görülen KOİ, Zn ve Ni giderme verimlerinden hareketle Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’ de görülen pH’ ın giderme verimine etki grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4.10: KOİ giderme verimine pH' ın etkisi ($48 \text{ gL}^{-1} \text{ FeSO}_4$).



Şekil 4.11: Zn giderme verimine pH' ın etkisi (48 gL⁻¹ FeSO₄).



Şekil 4.12: Ni giderme verimine pH'ın etkisi (48 gL⁻¹ FeSO₄).

İkinci aşamada 32 gL^{-1} lik FeSO_4 çözeltisi kullanılarak, bu konsantrasyon ile ilk çalışmada en iyi giderme verimi sağlandığı için pH aralıklarının daha geniş tutulması, 5, 10 ve 12 değerlerinde çalışılması kararı alınmıştır. Laboratuvarda her biri birer litre olmak üzere, üç ham atıksu numunesi üç ayrı behere boşaltılmıştır. Kalan bir litrelik numune ise şahit numune olması amacıyla ayrılmıştır.

Behere boşaltılan ilk bir litrelik ham atıksu numunesi karıştırıcı cihaz üzerine yerleştirilmiştir. Karıştırma hızı 150 rpm olarak ayarlanan karıştırıcı çalıştırılmış ve 15 ml 32 gL^{-1} lik FeSO_4 çözeltisi ile pH değeri 5 olacak şekilde 32 gL^{-1} lik NaOH-16 gL^{-1} lik CaCO_3 çözeltileri karışımı ilave edilmiştir. Numune beş dakika karıştırıldıktan sonra karıştırma hızı 50 rpm olmak üzere, numuneye 15 ml 1 gL^{-1} lik anyonik PE çözeltisi ilave edilmiş ve on dakika karıştırılarak çökmenin gerçekleşmesi için iki saatlik dinlenmeye bırakılmıştır.

İki saat sonunda çamurdan ayrılan duru faz sırayla KOİ, Zn ve Ni test kitleri ile analiz edilmiş, analiz sonucunda Tablo 4.6' da görülen giderme verimleri elde edilmiştir.

Bu işlem tamamlandıktan sonra behere boşaltılan ikinci bir litrelik ham atıksu numunesi karıştırıcı cihaz üzerine yerleştirilmiştir. Karıştırma hızı 150 rpm olarak ayarlanan karıştırıcı çalıştırılmış ve 15 ml 32 gL^{-1} lik FeSO_4 çözeltisi ile pH değeri 10 olacak şekilde 32 gL^{-1} lik NaOH-16 gL^{-1} lik CaCO_3 çözeltileri karışımı ilave edilmiştir. Numune beş dakika karıştırıldıktan sonra karıştırma hızı 50 rpm olmak üzere, numuneye 15 ml 1 gL^{-1} lik anyonik PE çözeltisi ilave edilmiş ve on dakika karıştırılarak çökmenin gerçekleşmesi için iki saatlik dinlenmeye bırakılmıştır.

İki saat sonunda çamurdan ayrılan duru faz sırayla KOİ, Zn ve Ni test kitleri ile analiz edilmiş, analiz sonucunda Tablo 4.6' da görülen giderme verimleri elde edilmiştir.

Analiz tamamlandıktan sonra behere boşaltılan üçüncü ve son bir litrelik ham atıksu numunesi karıştırıcı cihaz üzerine yerleştirilmiştir. Karıştırma hızı 150 rpm olarak ayarlanan karıştırıcı çalıştırılmış ve 15 ml 32 gL^{-1} lik FeSO_4 çözeltisi ile pH değeri 12 olacak şekilde 32 gL^{-1} lik NaOH-16 gL^{-1} lik CaCO_3 çözeltileri karışımı ilave edilmiştir.

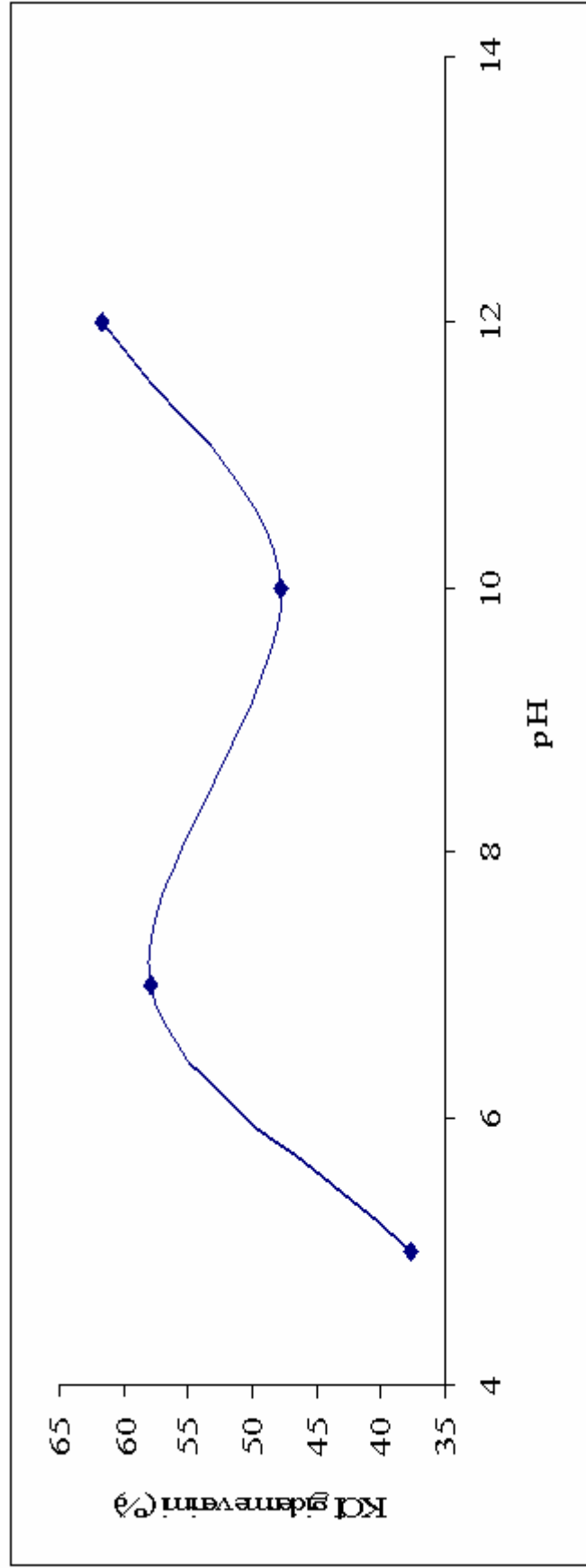
Numune beş dakika karıştırıldıktan sonra karıştırma hızı 50 rpm olmak üzere, numuneye 15 ml 1 gL⁻¹ lik anyonik PE çözeltisi ilave edilmiş ve on dakika karıştırılarak çökmenin gerçekleşmesi için iki saatlik dinlenmeye bırakılmıştır.

İki saat sonunda çamurdan ayrılan duru faz sırayla KOİ, Zn ve Ni test kitleri ile analiz edilmiş, analiz sonucunda elde edilen giderme verimleri, daha önce aynı konsantrasyonda FeSO₄ çözeltisi kullanılarak pH 7 değerinde çalışılmasıyla elde edilen giderme verimleri ile Tablo 4.6’ da görüldüğü gibi kıyaslanmıştır ve görülmüştür ki bu dört farklı pH değerinde en iyi giderme verimleri pH 7 ve 12’ de sağlanmıştır.

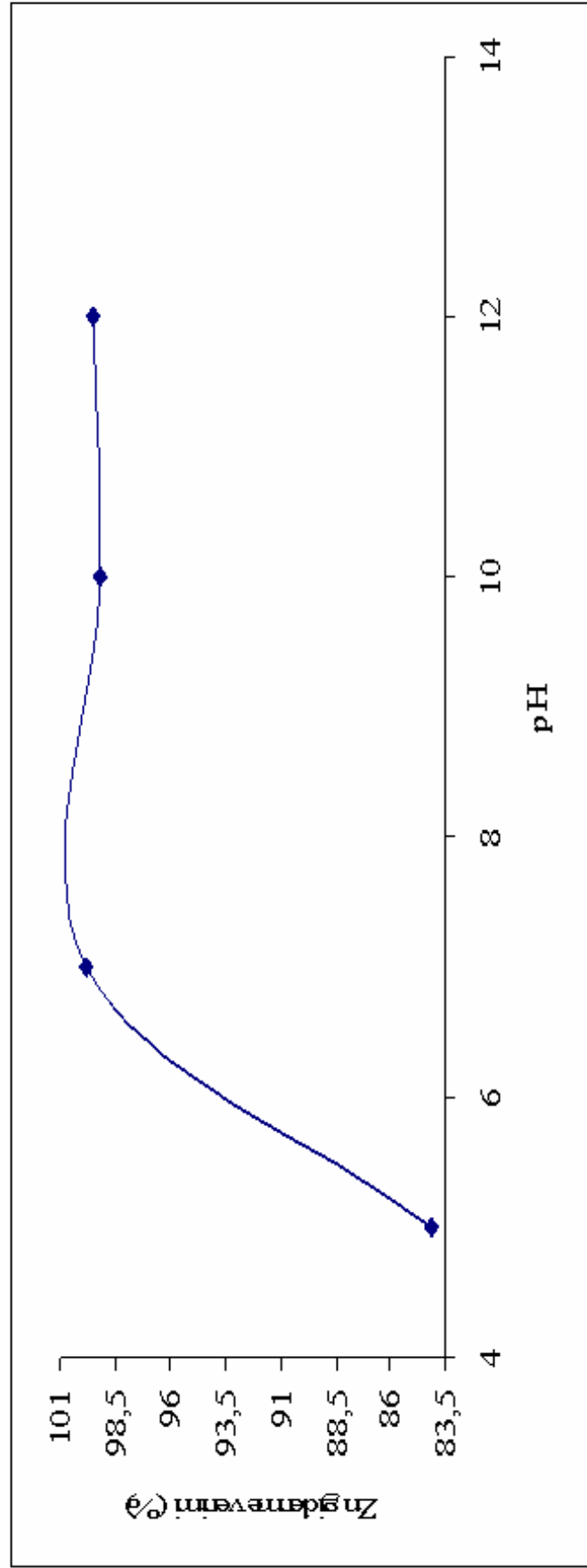
Tablo 4.6: FeSO₄+NaOH-CaCO₃+ Anyonik PE çözeltileri ile yapılan kimyasal arıtma sonuçları (32 gL⁻¹ FeSO₄).

NaOH-CaCO ₃ + Anyonik PE dozajları	KOİ giderme verimi (%)	Zn giderme verimi (%)	Ni giderme verimi (%)
pH=5 + 1 gL ⁻¹ Anyonik PE	37,74	84,11	14,77
pH=7 + 1 gL ⁻¹ Anyonik PE	57,89	99,85	95,07
pH=10 + 1 gL ⁻¹ Anyonik PE	47,84	99,25	95,89
pH=12 + 1 gL ⁻¹ Anyonik PE	61,72	99,48	97,53

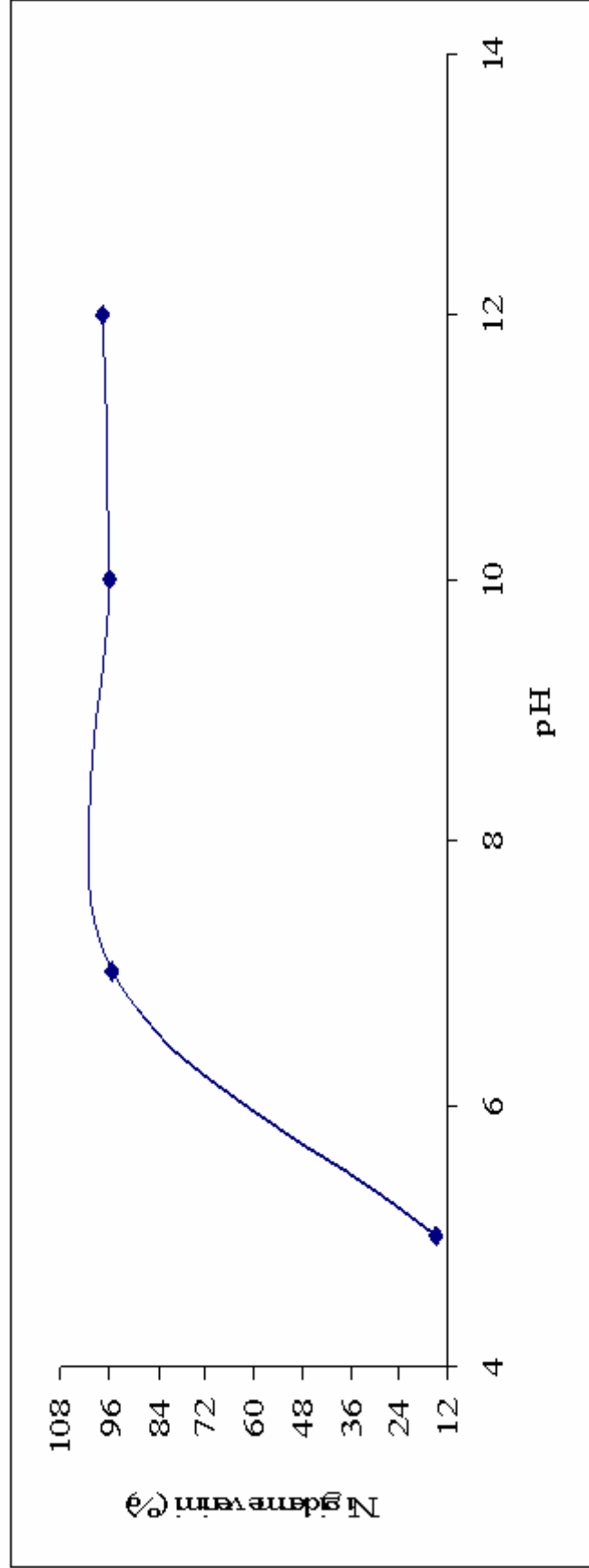
Kimyasal arıtma sonucunda elde edilen ve Tablo 4.6’ da görülen KOİ, Zn ve Ni giderme verimlerinden hareketle Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15’ de görülen pH’ ın giderme verimine etki grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4.13: KOİ giderme verimine pH'ın etkisi (32 g L⁻¹ FeSO₄).



Şekil 4.14: Zn giderme verimliliğine pH'ın etkisi (32 gL⁻¹ FeSO₄).



Şekil 4.15: Ni giderme verimine pH' ın etkisi (32 gL⁻¹ FeSO₄).

Sekiz ham atıksu numunesi üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçlarına ait giderme verimleri Tablo 4.7’ de toplu olarak görülmektedir.

Tablo 4.7: $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH} - \text{CaCO}_3 +$ Anyonik PE çözeltileri ile yapılan kimyasal arıtma sonuçları.

$\text{FeSO}_4(\text{gL}^{-1})/\text{Parametre}$	pH	KOİ giderme verimi (%)	Zn giderme verimi (%)	Ni giderme verimi (%)
48	5	42,92	96,69	26,36
48	9	45,65	99,51	94,86
48	7	35,59	99,77	92,99
64	7	31,74	99,75	94,79
32	7	57,89	99,85	95,07
32	5	37,74	84,11	14,77
32	10	47,84	99,25	95,89
32	12	61,72	99,48	97,53

Tablo 4.7’ de görüldüğü gibi 32gL^{-1} lik FeSO_4 çözeltisinin kullanıldığı, pH değerinin 7 ve 12 olduğu deneysel çalışmalarda en iyi giderme verimleri elde edilmiştir. Bu iki deneysel çalışma sonucunda elde edilen giderme verimleri kıyaslandığında, pH değerinin 7 olduğu şartlarda ufak bir farkla Zn için daha iyi giderme verimi sağlanırken, pH değerinin 12 olduğu şartlarda KOİ ve Ni için daha iyi giderme verimleri sağlanmıştır. SKKY Tablo 19’ da pH parametresi için verilen değer 6-9 aralığında olması ve tesiste pH’ ın 7 değerlerinde az çamur oluştuğunun görülmesi dikkat çekmektedir. Yapılan literatür çalışmalarından da görülmektedir ki, ağır metaller pH’ ın yüksek değerlerinde alkali ortamda metal hidroksitlerini oluştururlar ki, bu hidroksitler de çökerek ortamda çamur oluştururlar (Veli ve Pekey, 2004; Veli ve Alyüz, 2007).

Bu nedenle sekiz ham atıksu numunesi üzerinde gerçekleştirilen bu deneysel çalışmalar, 32gL^{-1} lik FeSO_4 çözeltisinin kullanıldığı ve pH değerinin 7 olduğu şartlarda en iyi giderme veriminin sağlandığını göstermiştir.

pH 7 değerinin optimum şart olarak belirlendiğini yapılan diğer çalışmalara ait yayınlarda da görmek mümkündür. Örneğin; KOİ ve ilk konsantrasyonu 12 mgL⁻¹ olan kromun %74-99 oranında giderimi 800 mgL⁻¹ koagülant dozajı ile pH 7,5 değerinde başarılmıştır (Edyvean ve diğ., 2004).

Farklı endüstri dallarından kaynaklanan atıksular üzerinde yapılan benzer çalışmaları ve elde edilen sonuçları, çalışılan yöntemin ve belirlenen optimum şartların tesis için uygunluğunun tespiti açısından incelemek faydalı olacaktır.

Tablo 4.8’ de kimya endüstrisi olarak ifade edilen ve yukarıda açıklanan deneysel çalışmalar neticesinde, 32 gL⁻¹’ lik FeSO₄ çözeltisinin kullanıldığı ve pH değerin 7 olduğu optimum şartlarda sağlanan KOİ giderme verimi, tabakhane, meşrubat ve zeytinyağı endüstrilerinde benzer çalışmalarla sağlanan KOİ giderme verimleri ile birlikte görülmektedir.

Tablo 4.8: Endüstriyel atıksularda koagülant, koagülant konsantrasyonu ve pH’ a bağlı KOİ giderme verimleri.

Endüstri dalı	Koagülant	Koagülant konsantrasyonu (gL ⁻¹)	pH	KOİ giderme verimi (%)
Kimya endüstrisi	FeSO ₄	32	7	57,89
Tabakhane endüstrisi (Edyvean ve diğ., 2004).	Al ₂ (SO ₄) ₃ FeCl ₃	0,8	7,5	74
Meşrubat endüstrisi (Amoo ve diğ., 2007).	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .3H ₂ O	0,5	3-8	78
Zeytinyağı endüstrisi (Meyssami ve Kasaeian, 2005).	Katyonik PE	0,1	6	95

Yukarıdaki tabloda görülen değerler karşılaştırıldığında, en iyi KOİ giderme verimi pH 6 değerinde %95 oranında zeytinyağı endüstrisi atıksularında sağlanmıştır. Ancak incelenen bu çalışmada çöktürme yönteminin hava flotasyonu ile desteklendiği belirtilmektedir.

Meşrubat endüstrisi atıksularında elde edilen %78 oranında KOİ giderme verimi, pH değerinin oldukça düşük olduğu asidik şartlarda sağlanabilmiştir.

Tabakhane endüstrisi atıksularında elde edilen %74 oranında KOİ giderme veriminin ise $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeCl_3 koagülantlarının kullanımı ile sağlandığı görülmektedir.

Kimya endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtılmasında kullanılan koagülant konsantrasyonu, tabloda görülen diğer üç farklı endüstri tesisinden kaynaklanan atıksuların arıtılmasında kullanılan koagülant konsantrasyonlarından oldukça yüksektir. Ancak ilgili tesiste kimyasal üretildiği, üretimde ağır metal içeren hammaddelerin kullanıldığı, dolayısıyla kirlilik parametre değerlerinin oldukça yüksek olduğu, bu durumun da kimyasal çöktürme yöntemi ile atıksu arıtımında diğer üç endüstriye nazaran daha yüksek konsantrasyonlarda koagülant kullanılmasını gerektirdiği unutulmamalıdır.

Kimya endüstrisi atıksuları üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, endüstriye ait arıtma tesisinin mevcut proses ve işletim şartları dikkate alınmıştır. Şu an ilgili arıtma tesisinde hava flotasyonu prosesi mevcut değildir. Yapılmış olan deneysel çalışmalarda koagülant olarak FeSO_4 kullanılmış ve pH değerinin asidik olduğu şartlarda giderme verimleri düşük kalmıştır. Atıksuların arıtılmasında birkaç farklı koagülantın kullanılması ise tesis işletim maliyetini artıracaktır.

Yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı, atıksuları üzerinde çalışılan kimya endüstrisinin mevcut arıtma tesisinin proses ve işletim şartları dikkate alınarak yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen %57,89 oranında KOİ giderme verimi, tabloda yer alan diğer üç farklı endüstrinin atıksularında sağlanan giderme verimlerinden düşük kalmaktadır. Ancak tesisin yenilenmesi planlandığı taktirde, yeni proseslerin eklenmesi ile işletim maliyetinin artırılarak farklı koagülantların birlikte kullanılmasının, giderme verimlerini etkileyerek daha da iyileştirilebileceği düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, bir kimya endüstrisi atıksuları üzerine kimyasal çöktürme prosesi uygulanarak atıksulardan KOİ, Zn ve Ni parametrelerinin giderilmesi amaçlanmıştır.

Kimyasal çöktürme prosesinde 32 gL^{-1} lik FeSO_4 ile 1 gL^{-1} lik anyonik PE çözeltileri kullanıldığında ve 32 gL^{-1} lik NaOH- 16 gL^{-1} lik CaCO_3 çözeltileri karışımı ile pH değeri 12' ye ayarlandığında KOİ, Zn ve Ni için sırasıyla %61,72, %99,48 ve %97,53 oranlarında en iyi giderme verimleri sağlanmıştır.

Ancak bu sonucun ilgili fabrikanın mevcut arıtma tesisi üzerinde uygulanabilirliği mümkün görülmemektedir. Çünkü mevcut arıtma tesisinde çöktürme işleminden sonra suyun yüksek olan pH değerini ayarlayacak herhangi bir düzenek bulunmamaktadır. Ayrıca pH' ın yüksek değerlerinde ağır metaller hidroksitlerini oluştururlar ki, bu hidroksitler de ortamda çökelti oluşturarak tesiste çamur birikimini artırır. Günümüzde tehlikeli atıkların bertaraf maliyetlerinin oldukça yüksek olduğu dikkate alındığında, oluşacak çamur miktarının artması bertaraf maliyetini arttıracak, sanayi sahibini olumsuz etkileyecek ve istenmeyen bir durum ortaya çıkacaktır. Bununla birlikte, atıksuyu üzerinde çalışılan tesisin çöktürme işlemi akabinde birkaç farklı arıtım prosesi mevcuttur ve pH 12 gibi alkalitesi oldukça yüksek olan su, bu proseslerde olumsuz etki yaratacaktır.

Bu değerlendirmeden sonra, suyu üzerinde çalışılan fabrikaya ait arıtma tesisinde giderme verimlerinin artırılması için, en iyi giderme veriminde ikinci sırayı alan 32 gL^{-1} lik FeSO_4 , 1 gL^{-1} lik anyonik PE çözeltileri kullanılarak ve 32 gL^{-1} lik NaOH- 16 gL^{-1} lik CaCO_3 çözeltileri karışımı ile pH değerinin 7' ye ayarlanarak arıtım yapılmasının uygun olacağı kanısına varılmıştır.

Yukarıda bahsedilen şartlarda arıtım yapıldığında Zn ve Ni parametre değerlerinde sırasıyla %99,85 ve 95,07 giderme verimi sağlanmakta fakat KOİ için bu verim

%57,89' da kalmaktadır. Ancak daha önce de belirtildiği üzere, bu çalışmada sadece çöktürme işlemi üzerinde çalışılmış olup, atıksuyu üzerinde çalışılan mevcut arıtma tesisinin çöktürme işlemi akabinde birkaç farklı arıtım prosesi daha mevcuttur. Bu proseslerden sonra giderim verimleri artmakta ve ilgili standartlar sağlanarak suyun nihai deşarjı gerçekleşmektedir.

KAYNAKLAR

Abuzaid, N.S., Al-Malack, M.H., El-Mubarak, A.H., “Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory”, *Pergamon*, PII: S0043-1354(98)00219-X, 521-529, (1998).

Altın, V., 2002, Bazı metallere neden ağır metal deniyor? Atom ağırlıklarının yüksek oluşu mu diyeceğim, ama atom ağırlığı yüksek olan başka metaller de var. Bir de, ağır metallerin hepsi zehirli midir?, Ankara, http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/yazici_dostu.php?kategori_id=6&soru_id=2989, (**Ziyaret Tarihi: 14 Ocak 2008**).

Amoo, I.A., Amuda, O.S., “Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial waste water treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 778-783, (2007).

Atlı, V., Belenli, İ., “Endüstriyel Atıksular ve Uygulanabilecek Kontrol Yöntemleri”, *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu*, Erciyes Üniversitesi, 96-100, 22-24 Haziran (1998).

Ayres, D.M., Davis, A.P., Gietka, P.M., 1994, Removing heavy metals from wastewater, USA, <http://www.mtech.umd.edu/MTES/docs/PMG%20metal%20precip%20man-1.pdf>, (**Ziyaret Tarihi: 2 Eylül 2007**).

Beyazıt, N., Peker, İ., “Atıksularda Ağır Metal Kirliliği ve Giderim Yöntemleri”, *Atıksu Sempozyumu*, Erciyes Üniversitesi, 209-215, Haziran (1998).

Cutler, P., 1998, Nickel, Nickel Everywhere, 14048, Belgium, http://www.nickelinstitute.org/index.cfm?ci_id=140&la_id=1, (**Ziyaret Tarihi: 3 Aralık 2007**).

Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Ankara, <http://www.cevreorman.gov.tr/yasa/y/25687.doc>, (**Ziyaret Tarihi: 4 Şubat 2008**).

Duan, J., Graham, N., Wang, J., Wilson, F., “Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions”, *Desalination*, 150, 1-14, (2002).

Edyvean, R.G.J., Song, Z., Williams, C.J., “Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation”, *Desalination*, 164, 249-259, (2004).

El Samrani, A.G., Lartiges, B.S., Villieras, F., “Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization”, *Water Research*, 10.1016/j.watres.2007.09.009, 2-10, (2007).

Eroğlu, V., “Su Tasfiyesi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi, ISBN:975-561-136-3, No:1609*, 80-81, (1999).

Güney, A., Sirkeci, A.A., Subaşı, T., Yüce, A.E., “Kurşun-çinko-kadmiyum Çalışma Grubu raporu”, *DPT, ISBN 975-19-2858-3, Ankara*, 85-125, (2001).

Meyssami, B., Kasaeian, A.B., “Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation”, *Bioresource Technology*, 96, 303-307, (2005).

Patterson, J.W., “Wastewater Treatment Technology”, First Edition, *Illinois*, 69-253, (1975).

Petricic, I., Simonic, M., Sostar-Turk, S., “Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration”, *Resources Conservation & Recycling*, 44, 185-196, (2005).

Saraç, H., “Çelikkord üretimi yapan metal sanayi atıksuyunda ağır metal giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmit, 8-66, (1999).

Şengil, İ.A., “Kimyasal Arıtma Fizikokimyasal Prosesler”, *Sakarya*, 9-14, (2000).

Şengül, F., Küçükgül, E.Y., “Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler”, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, No:153, 7.1-7.23, (1995).

Timur, H., Altınbaş, U., “Treatability studies and determination of kinetic parameters for a high-strength opium production wastewater”, *Environmental Technology*, Vol: 18, 339-344, (1997).

Toprak, H., “Atıksu Arıtma Sistemlerinin Tasarımı Esasları”, Cilt I, *Dokuz Eylül Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü*, 10-11, (1994).

Tünay, O., “Endüstriyel Kirlenme Kontrolü”, *İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi*, 9-118, (1996).

Veli, S., Alyüz, B., “Adsorption of Copper and Zinc from Aqueous Solutions by Using Natural Clay”, *Journal Hazardous of Materials*, 149, 226-233, (2007).

Veli, S., Pekey, B., “Removal of Copper from Aqueous Solution by Ion Exchange Resins”, *Fresenius Environmental Bulletin*, 13, no.3b, 244-250, (2004).

Walter, J., Weber, J.R., “Physicochemical Processes for Water Quality Control”, *Wiley-Interscience, ISBN:0-471-92435-0*, 61-103, (1972).

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Edirne’ de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’ de tamamladı. 2001 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’ nden 2005 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’ nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Evli olup, Kocaeli’ de özel bir şirkette iki senedir Çevre Yönetim Sistem Uzmanı ünvanı ile görev yapmaktadır.