

84310

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ – FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇELİKKORD ÜRETİMİ YAPAN METAL SANAYİ
ATIKSUYUNDA AĞIR METAL GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Hülya SARAÇ**

Ana Bilim Dalı: ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

HAZİRAN 1999

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ – FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇELİKKORD ÜRETİMİ YAPAN METAL SANAYİ
ATIKSUYUNDA AĞIR METAL GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Hülya SARAÇ**

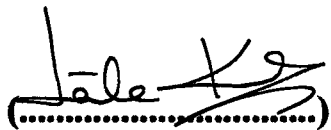
**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Haziran 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 23 Temmuz 1999**

**Tez Danışmanı
Prof.Dr.Savaş Ayberk**

**Üye
Yrd.Doç.Dr. Lale Kırılı**

**Üye
Yrd.Doç.Dr.Alper Mert ACAR**


(.....)


(.....)


(.....)

HAZİRAN 1999

ÇELİKKORD ÜRETİMİ YAPAN METAL SANAYİ ATIKSUYUNDA AĞIR METAL GİDERİMİ

Hülya SARAÇ

Anahtar Kelimeler: Kompleks Metal, Kimyasal Oksidasyon, Kimyasal Arıtma

Özet: Bu çalışmada çelikkord üretimi yapan metal sanayi atıksuyunda kompleks halde bulunan ağır metallerin hidroksit, sülfür çöktürmesi ve kimyasal oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Arıtılabilirlik çalışması neticesinde arıtma tesisi proses akış şeması çıkarılmıştır.



HEAVY METAL TREATMENT FOR THE METAL INDUSTRY PRODUCING STEELCORD

Hülya SARAÇ

Keywords: Complex metal, Chemical oxidaxion, Chemical treatment

Abstract: In this study treatability of complex metals in the industry producing steelcord is investigated using hydroxite precipitation, sulfide precipitation and chemical oxidation methods. Then; process flow chart of the treatment plant is prepeared.



ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Ağır metallerin çevre üzerindeki etkileri ve ağır metal arıtma teknolojileri son yıllarda Çevre Mühendisliği literatüründe yer alan başlıca araştırma konularından biridir. Metal içeren atıksuların arıtımı bu tür atıksu kaynaklarının çok çeşitli olması ve kirlenme açısından taşıdığı önem sebebi ile dikkatle incelenmesi gereken bir konudur. Su ve atıksularda özellikle kadmiyum, bakır, kurşun ve çinko kirlenme açısından önemli olan başlıca metallerdir. Metallerin çevrede zehirlilik, birikicilik gibi önemli özellikleri vardır. Bazı durumlarda metal iyonu içeren atıksuların arıtılmasında bazı problemlerle karşılaşmaktadır. Özellikle kompleks metal içeren atıksuların arıtımı serbest halde metal iyonu içeren atıksuların arıtım yöntemleri ile yeterli seviyede yapılamamaktadır.

Metal sanayinde proseste kullanılan banyolar asidik ve bazik nitelikli çözeltiler, kompleks yapıcı bileşikler, siyanür bileşikleri, organik katkı maddeleri, yağlar, yüzey aktif maddeler vb. içerir. Kompleks metal içeren atıksular aşındırma ve kimyasal işleme, elektriksiz kaplama ve temizleme işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Bu işlemlerden kaynaklanan atıksular genellikle kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinkodur.

Ağır metal arıtımında kimyasal çöktürme en yaygın uygulamadır. Kimyasal çöktürme çoğu ağır metalin ortak güç çözünen tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Genellikle ağır metallerin ortak güç çözünen tuzları hidroksit ve sülfürlerdir. Bu sebeple; kimyasal çöktürme ile metal arıtımında hidroksit ve sülfür çöktürmesi uygulanır. Kuvvetli komplekslerle bağlı metaller pH= 9-10 aralığında uygulanan hidroksit çöktürmesi ile giderilemez. Bu pH değerlerinde kompleksler bozulmaz ve metali çözeltide tutar. Kompleks haldeki metallerin çöktürülmesinde sülfür çöktürmesi ya da oksidasyon metodları kullanılır. Serbest hale geçen metal iyonları ortamdaki hidroksit iyonları ile birleşerek çöker.

Bu tez konusu çalışmada amonyak, etilendiamin ve sodyumpirofosfat vb. kompleks yapıcı bileşiklerle kompleks halde bulunan metallerin hidroksit ve sülfür çöktürmesi ile arıtılabilirliği araştırılmış, metal gideriminde yüksek verim elde edilmesine rağmen deşarj limitleri sağlanamamıştır. Dha sonra sodyum hipoklorit (NaOCl) ilekimyasal oksidasyona tabi tutulan atıksuda hidroksit çöktürmesi ile deşarj standartları sağlanmıştır. Yapılan çalışmalar dağrultusunda mevcut arıtma tesisinde bulunan eksiklikler de göz önünde bulundurularak proses için akım şeması çıkarılmıştır.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgeyen danışmanım Sayın Prof.Dr. Savaş AYBERK'e (KOÜ), Sayın Yrd.Doç.Dr. Mithat BAKOĞLU'na (KOÜ), bana kuruluşlarında çalışma imkanı veren Kalite ve Teknoloji Direktörü Sn. Ali ESEN'e (BEKSA), Çevre ve Kalite Kontrol Şefi Sn. Cevat BALCIGİL'e (BEKSA), Kimya Laboratuvar Şefi Sn. Veysi ÖKMEN'e (BEKSA) , Elektrik- Elektronik ve Yardımcı İşletmeler Şefi Sn. Hasan AKYÜZ'e (BEKSA) yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. ENDÜSTRİYEL KİRLENME.....	2
2.1. Endüstriyel Kirlenme ve Endüstriyel Sistem Tanımı.....	2
2.2. Endüstriyel Kirlenmenin Özellikleri.....	4
2.3. Endüstriyel Kirlenme Deşarj Standartları Kontrol ve Denetim Mekanizması.....	6
2.4. Endüstriyel Kirlenme Kontrolünde Yasal Düzenlemeler.....	8
2.5. Endüstriyel Atıksu Arıtımında Kullanılan Arıtma Yöntemleri.....	8
BÖLÜM 3. KİMYASAL ARITMA PROSESLERİ.....	12
3.1. Dengeleme.....	12
3.2. Hızlı Karıştırma (koagülasyon) ve Yavaş Karıştırma (flokülasyon) Mekanizmaları.. ..	12
3.2.1. Kolloid parçacıkların destabilizasyonu.....	13
3.2.2. Yaygın olarak kullanılan koagülant maddeler.....	15
3.2.3. Koagülasyon ve flokülasyon tankları tasarım esasları.....	16
3.3. Çökeltme.....	20
3.4. Kavanoz Testi (Jar Test).....	22

BÖLÜM 4. KİMYASAL OKSİDASYON ve KİMYASAL OKSİDASYONA DAYANAN PROSESLER.....	24
4.1 Kimyasal Oksitleyici Maddeler.....	26
4.1.1. Klor.....	26
4.1.2. Hidrojen peroksit.....	33
4.1.3. Oksijen.....	34
4.1.4. Potasyum permanganat.....	34
4.1.5. Ozon.....	34
4.2. Kimyasal Oksidasyona Dayanan Prosesler.....	36
4.2.1. Eser organik madde oksidasyonu.....	36
4.2.2. Tat ve koku kontrolü.....	36
4.2.3. Organik ve zehirli madde oksidasyonu.....	37
4.2.4. Renk giderimi.....	37
4.2.5. Sülfür oksidasyonu.....	38
4.2.6. Demir ve mangan oksidasyonu.....	38
4.2.7. Siyanür oksidasyonu.....	39
4.2.8. Krom indirgenmesi.....	39
4.2.9. Ağır metal giderimi.....	39
4.2.10 Kimyasal oksidasyon uygulamasına bir örnek.....	40
4.3. Oksidasyon Redüksiyon Potansiyali(ORP).....	42
BÖLÜM 5. KOMPLEKS YAPICI BİLEŞİKLER.....	44
5.1. Kompleks Yapıcı Bileşiklerin Özellikleri.....	44
5.2. Kompleks Stabilizesi ve Denge Hesaplamaları.....	47
5.3. Metal Sanayi Atıksularında Bulunan Kompleks Yapıcı Maddeler....	47
5.4. Kompleks Metal Atıksu Kaynakları Kontrolü.....	47
5.5. Ağır Metallerin Arıtma Yöntemleri.....	62
BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	67
6.1. Üretim Konusu ve Mevcut Arıtma Sistemi.....	67
6.2. Hidroksit Çöktürmesi ile Yapılan Arıtılabilirlik Çalışması.....	76
6.3. Sülfür Çöktürmesi ile Yapılan Arıtılabilirlik Çalışması.....	79

6.4. Kimyasal Oksidasyon ile Yapılan Artılabilirlik Çalışması.....	83
TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	92
KAYNAKLAR.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	96



SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

İSKİ : İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi

TOK : Toplam Organik Karbon

KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı

UAKM : Uçucu Askıda Katı Madde

TAM : Toplam Askıda Madde

ORP : Oksidasyon Redüksiyon Potansiyali

EDTA : Etilendiamintetraasetkasit

NTA : Nitriлотriasetikasit

K_{sp} : Çözünürlük Çarpımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Endüstriyel Sistemler ve Bunlardan Kaynaklanan Atıklar.....	3
Şekil 3.1.	Yaygın Olarak Kullanılan Hızlı Karıştırıcılar.....	17
Şekil 3.2.	Yatay ve Düşey Şaftlı Flokülasyon Tankları.....	19
Şekil 3.3.	Tipik Çökeltim Havuzları Kesitleri.....	21
Şekil 3.4.	Kimyasal Çöktürmede Kullanılan Deney Düzeneği.....	23
Şekil 4.1.(a)	Eklenen Klor Miktarına Karşı Oluşan Klor Bileşikleri.....	30
(b)	Klor Tüketim Eğrileri.....	30
Şekil 4.2.	Ortamdaki HOCl ve OCl ⁻ iyonlarının pH'a Bağlı Değişimi.....	32
Şekil 5.1.	Karbonat Sistemi ile Tamponlanmış Suda Bakır Türlerinin Dağılımı	46
Şekil 5.2.	Etilendiamin, Dietilendiamin ve Trietilendiamin ile Cu ⁺² Arasındaki Oluşan Kompleks Yapıları.....	49
Şekil 5.3.	Kompleks Metal İçeren Atıksuların Yüksek pH'da Arıtım Şeması..	63
Şekil 5.4.	Çeşitli Metallerin Hidroksit Çözünürlüklerinin pH ile Değişimi.....	66
Şekil 6.1.	Mevcut Arıtma Tesisi Akım Şeması.....	70
Şekil 6.2.	Hidroksit Çöktürmesinde Bakır Konsantrasyonunun pH'a Bağlı Değişimi.....	78
Şekil 6.3.	Sülfür Çöktürmesi ile Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmasında Bakır Konsantrasyonunun pH'a Bağlı Değişimi.....	82
Şekil 6.4.	Kimyasal Oksidasyon ile Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmasında Bakır Konsantrasyonunun pH'a Bağlı Değişimi.....	87
Şekil 6.5.	Eklenen Sodyum Hipoklorit Miktarı ve Bakiye Serbest Klor Arasındaki Bağlantı.....	88
Şekil 6.6.	Önerilen Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şeması.....	91

TABLolar DİZİNİ

3.1.	Yaygın Olarak Kullanılan Koagülanlar.....	15
3.2.	Flokülyasyon Tankı Tasarım Parametreleri.....	18
4.1.	Ozonla Oksitlenebilir Türler.....	35
4.2.	Omeprazole Atıksularının Kimyasal Oksidasyon Sonuçları.....	36
4.3.	Omeprazole Atıksuyu Biyolojik Olarak Arıtılabilirlik Deney Sonuçları.....	42
5.1.	Metal Endüstrisinde Yaygın Olarak Kullanılan Kompleks Yapıcı Maddeler.....	50
5.2.	Endüstriyel Atıksulardaki Ağır Metal Yükleri.....	52
5.3.	Metal Son İşlemleri Endüstrilerinde Uygulanan İşlemlere Göre Alt Kategoriler.....	54
5.4.	Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Kompleks Metal Altkategori Atıksularında Metal Konsantrasyonları.....	55
5.5.	Bazı Bileşiklerin Ksp Değerleri.....	58
5.6.	Metal Sülfürlerin Çözünürlüğü.....	63
5.7.	Hidroksit Çöktürmesinin Performansına Bağlı Olarak Verilen Deşarj Standartları	64
6.2.	Arıtma Tesisi Giriş/Çıkış Değerleri.....	72
6.3.	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 15.5. Metal Sanayi (Elektrolitik Kaplama).....	73
6.4.	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 15.9 Metal Sanayi (İletken Plaka İmalatı).....	74
6.5.	İzmit Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü 'Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği'	75
6.6.	Hidroksit Çöktürmesi Deney Sonuçları,Deneme (1-5).....	76
6.7.	Hidroksit Çöktürmesi Deney Sonuçları, Deneme (6-10).....	77
6.8.	Sülfür Çöktürmesi Deney Sonuçları, Deneme (1-5).....	80
6.9.	Sülfür Çöktürmesi Deney Sonuçları, Deneme (6-10).....	80
6.10.	Kimyasal Oksidasyon Deney Sonuçları, Deneme (1-12).....	85
6.11.	Kimyasal Oksidasyon Deney Sonuçları, Deneme (13-22).....	86

6.12. (18-22)No'lu Denemelerde Kimyasal Oksidasyon ile Yapılan Arıtılabilirlik Çalışması Analiz Sonuçlarının SKKY Tablo 15.5 ve 15.9.'da ve İSU AKŞDY Deşarj Limitleri ile Karşılaştırılması	89
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----



BÖLÜM 1. GİRİŞ

Metal sanayiinden kaynaklanan atıksular çok çeşitlilik göstermektedir ve kirlenme açısından taşıdığı önem nedeni ile çok iyi değerlendirilmesi gereken bir konudur. Metal içeren atıksuların arıtımında kimyasal çöktürme en yaygın uygulamadır. Kimyasal çöktürme dışında iyon değişimi, membran filtrasyonu, evaporasyon, ters ozmoz vb. yöntemler ileri arıtma yöntemleri olup, özel hallerde ve ileri arıtma gerektiğinde kullanılır. Ağır metallerin kimyasal çöktürme ile arıtımı metallerin ortak güç çözünen tuzlarının oluşturulması prensibine dayanır. Genellikle ağır metallerin güç çözünen tuzları hidroksit ve sülfürlerdir. Bu sebeple; kimyasal çöktürme ile metal arıtımında hidroksit ve sülfür çöktürmesi kullanılır. Metal sanayinde kompleks yapıcı maddeler içeren atıksuların arıtımı konvansiyonel yöntemlerle belli bir mertebeye kadar yapılabilmekte ve deşarj limitlerinin sağlanması bazı durumlarda imkansız olmaktadır. Kompleks metal içeren atıksular bünyelerinde organik ve inorganik yapıda kompleks yapıcıların bulunduğu atıksulardır. Bu tür atıksular için kimyasal oksidasyon vb. gibi çeşitli ön arıtma yöntemleri uygulanır ya da yüksek pH değerlerinde hidroksit çöktürmesi ve/veya sülfür çöktürmesi yapılır.

Bu tez konusu çalışmada çelikkord üretimi yapan metal sanayi atıksuyunun hidroksit, sülfür çöktürmesi ve kimyasal oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Üzerinde çalışılan atıksuyun içeriği tam olarak bilinmemekle birlikte ağır metaller ve çeşitli kompleks yapıcı organik bileşikler ihtiva ettiği ifade edilmiştir.

Atıksuda öncelikle hidroksit çöktürmesi uygulanmış daha sonra sülfür çöktürmesi yapılmıştır. Her iki yöntemin deşarj için gereken limitleri sağlamaması üzerine kimyasal oksidasyon yapılarak ön arıtma uygulanmış daha sonra hidroksit çöktürmesi yapılarak sistemin performansı test edilmiştir. Mevcut arıtma tesisindeki eksiklikler de gözönünde bulundurularak proses için akım şeması önerilmiştir.

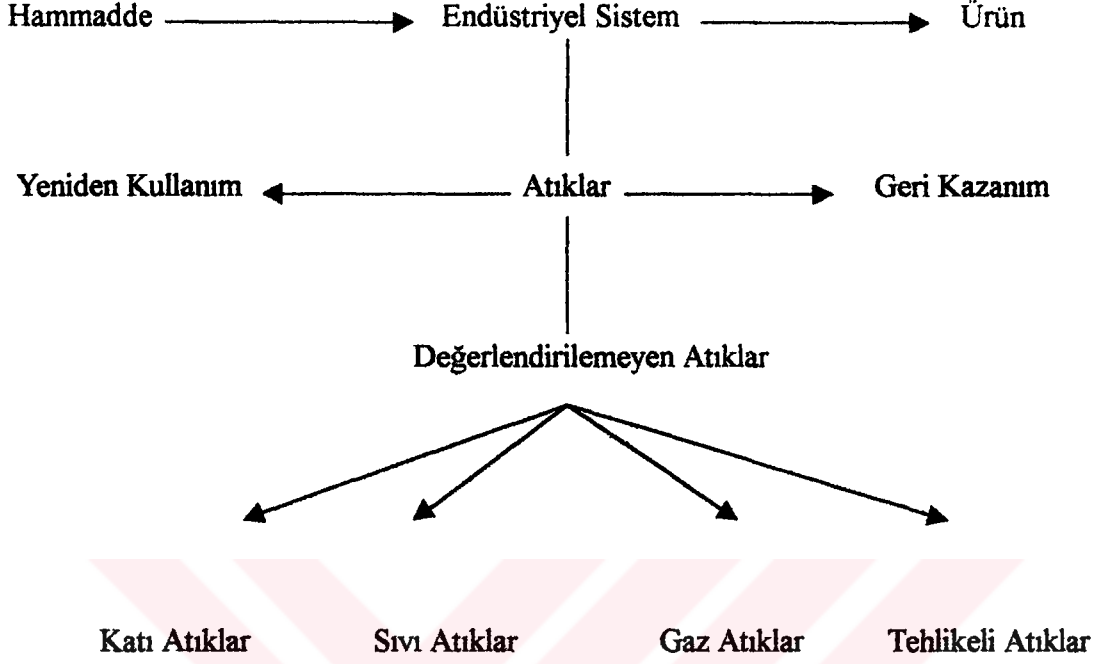
BÖLÜM 2. ENDÜSTRİYEL KİRLENME

Çevre kirliliği açısından en önemli kaynak endüstriyel kirleticilerdir .Endüstriyel kirleticiler diğer kirletici kaynaklarla kıyaslandığında çok çeşitlidir ve biyolojik arıtma metotları ile arıtılması güç olan kirleticilerdir. Bazı durumlarda çevreye verdikleri zararın telafisi mümkün olmamaktadır. Endüstriyel kirletici kaynakların çeşitliliği arıtma metotlarının da çeşitli olmasına sebep olmuştur. Endüstriyel kirlenme kontrolünde; endüstriyel kirleticilerin tanınması, proses profillerinin çıkartılması, endüstrilerin kirlenme bazında sınıflandırılması ve kirlenme profillerinin oluşturulması gereklidir. Endüstriyel prosesler devamlı değişen prosesler oldukları için kirlenme ve kirletici parametre tanımları da değişiklik göstermektedir. Bu sebeple; endüstriyel kirlenme kontrolünde yeni gelişmelere göre arıtma teknolojilerinin de geliştirilmesi kaçınılmazdır.

2.1. Endüstriyel Kirlenme ve Endüstriyel Sistem Tanımı

Endüstrilerden kaynaklanan atıkların çevrede oluşturduğu kirlenmeye 'Endüstriyel Kirlenme' denir. Katı ve tehlikeli atıklar ile hava ve su kirleticileri 'Endüstriyel kirleticiler' olarak isimlendirilir. Bir endüstriyel sistemde bütün kirleticiler birbirleri ile ilişkilidir. Bu sebeple; endüstriyel kirlenme su kirliliği açısından değerlendirilecekse diğer kirletici unsurlarında göz önünde bulundurulması gerekir.

Endüstriyel sistemler ve bu sistemlerden kaynaklanan atıkları aşağıda Şekil 2.1.'deki gibi açıklayabiliriz.



Şekil 2.1. Endüstriyel Sistemler ve Bunlardan Kaynaklanan Atıklar

Üretim endüstrilerinin temel amacıdır. Bir veya birkaç hammadde işlenerek ürün elde edilir. Üretim endüstrilerinin temel amacıdır. Ürün elde edilmesini sağlayan temel işlemlere proses denir. Endüstriyel sistem içerisinde yeniden kazanım ya da geri kazanım olarak değerlendirilemeyen çıktılar endüstriyel atıkları oluşturur. Endüstriyel prosesler; sürekli, kesikli ve yarı kesikli prosesler olarak üçe ayrılır. Sürekli prosesler üretim kesintiye uğramadan hammaddeyi işleyen proseslerdir. Kesikli proseslerde ise hammadde girdisi ile ürün oluşumu arasında zamansal olarak faz farkı vardır. Yarı kesikli proseslerde ise hammadde sürekli düzende beslenir fakat ürün oluşumu sürekli değildir.

2.2. Endüstriyel Kirlenmenin Özellikleri

Endüstriyel sistemler belirli üretimlerin gerçekleştirilmesi için gerekli olan proses, yardımcı tesis ve bunlar arasındaki ilişkiler bütünüdür. Bu sistem içerisinde ekonomik olarak yaralanılmayan çıktılar ise 'Endüstriyel Atık' olarak adlandırılır. Endüstriyel atıkların çevrede yarattığı kirlenme endüstriyel kirlenmedir. Endüstriyel atıksular diğer atıksulara göre tür ve sayı olarak çok büyük farklılık gösterir. Bu tür atıksularda kirletici parametre türleri ve miktarları kaynağa göre çeşitlidir. Bu sebeple; farklı kirleticilerin çevrede yarattığı etkiler de farklıdır.

Evsel nitelikli atıksulardan kaynaklanan en önemli kirletici maddeler sentetik ve ayrışması zor olan maddelerin deterjanlarda kullanılmasıdır. Endüstriyel kirlenme ekolojik dengenin bozulmasına sebep olur. Evsel nitelikli atıksulardan kaynaklanan kirlenmeye göre endüstriyel kirlenmenin önlenmesi çok daha karmaşık ve maliyeti yüksektir. Endüstriyel kirletici parametreler üç grupta toplanır. Bunlar; geleneksel (konvansiyonel) kirletici parametreler, geleneksel olmayan kirleticiler ve mikrokirleticilerdir. Geleneksel kirletici parametreler hakkında yeterli bilgi birikimi vardır ve çevrede olabilecek etkileri bilinir. Bu parametrelere örnek olarak BOİ, TAM ve ağır metaller verilebilir. Geleneksel olmayan kirletici parametrelerin gerek arıtma sistemleri, gerekse çevredeki etkileri hakkında bilgi birikimi yeni oluşmaktadır. KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) bu parametrelere örnek olarak verilebilir. Mikrokirleticiler düşük konsantrasyonlarda bulunur ve çok düşük konsantrasyonlarda bile çevrede zehirlilik ve birikicilik gibi özellikleri vardır. Mikrokirleticiler konusunda yeterli bilgi birikimi oluşmamıştır. Eser organik maddeler ve tehlikeli maddeler bu gruptaki kirleticilere örnek olarak verilebilir.

Endüstriyel atıksu kontrol ve yönetim uygulamaları devletin koyduğu yasa ve yönetmeliklere ve yerel yönetimlerin uyguladıkları yönetmelik ve tüzüklere uygun olmalıdır. Endüstriyel atıksu yönetiminde en uygun yaklaşım endüstriyel atıksuların ortak arıtma tesisinde arıtılmasıdır. Atıksularını kentsel atıksu arıtma tesislerine deşarj

eden endüstriler deşarj öncesi ön arıtma yaparak kentsel arıtma tesisi giriş kriterlerine ve/veya kanalizasyon şebekeleri için öngörülen deşarj standartlarına uymak zorundadır. Organize sanayi bölgeleri kendi içlerinde arıtma sistemlerini kurarak deşarj ettikleri ortam koşullarına uygun olarak arıtma yapabilirler. Endüstriyel atıksuların kanalizasyon şebekesine deşarj edilebilmesi için aşağıdaki koşulları sağlamaları gereklidir.

- Kanalizasyon sisteminin yapısına ve çalışmasına engel olmaması
- Kanalizasyon şebekesinde bakım onarım yapan kişilere ve çevre halkına zararlı etkileri olmaması
- Kanalizasyon sisteminin deşarj ettiği kentsel atıksu arıtma sisteminin çalışmasında sakınca yaratmaması
- Arıtma tesislerinde oluşan çamurların berterafında sorun yaratmaması

Şengül (1991)'e göre endüstriyel atıksu kaynaklarının ön arıtma aşamasında kontrol etmesi gereken parametreler şunlardır.

- pH
- Yağ ve gres
- AKM
- Ağır Metaller
- Toksik organik maddeler
- Parçalanabilir organik maddeler
- Sıcaklık
- Sülfür
- Siyanür

Bu parametrelerin kontrolü aşağıdaki ön arıtma metotları ile yapılır.

- Debi/kirlilik yükü dengelenmesi
- Nötralizasyon

- Fiziksel Arıtım: Askıda Katı Madde çöktürme ya da flotasyon yöntemi ile arıtım
- Yağ ve Gres: Emülsiyon kırma, sıyırma
- Sıcaklık Kontrolü
- Sıcaklık Kontrolü
- Sülfür Oksidasyonu
- Siyanür Oksidasyonu
- Ağır Metal Giderimi (Kimyasal Çöktürme)
- Koagülasyon-Flokülasyon
- Biyolojik Ön Arıtma

Kirlilik yüküne göre uygulanacak ön arıtma işlemleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

<u>Kirlilik Yükü</u>	<u>Arıtma İşlemi</u>
Askıda Katı Maddeler	Çökeltme, Flotasyon, Kimyasal Arıtma
Yağ ve Gres	Yağ Tutucu, Flotasyon
Ağır Metaller	Kimyasal Çöktürme, İyon Değişimi
Alkalinite	Nötralizasyon
Asidite	Nötralizasyon
Sülfürler	Kimyasal Oksidasyon, Hava ile Sıyırma , Kimyasal Çöktürme
İri Katılar	Izgara
BOİ	Dengeleme, Biyolojik Arıtma
KOİ	Kimyasal Arıtma

2.3. Endüstriyel Kirlenme Deşarj Standartları, Kontrol ve Denetim Mekanizması

Ayberk (1999) tarafından bildirildiğine göre su kirliliğine ilişkin sorunların çözümü iki ana başlık altında ele alınmaktadır. Bunlardan ilki teknik diğeri yasal düzenlemeler

gerektirmektedir. Herhangi bir bölgede ortaya çıkan su kirliliği o yörede yaşayan insanların rahatsızlıklarına sebep olmakta ve bu rahatsızlık bir süre sonra çeşitli biçimlerde tepkiye dönüşmektedir. Ortaya çıkan tepkiler konu yönetimi ve yerel yönetimlerin yetkili organlarınca dikkate alınmakta ve kirliliğin önlenmesine ilişkin yasal düzenlemelere gidilmektedir. Halkın sağlığını koruyabilmek için yapılan yasal düzenlemelerin öngördüğü kirlilik standartlarını koruyabilmek için gerekli teknik düzenlemeler mühendisler tarafından yapılır. Çevre kirliliğinin önlenmesinde önemli görevlerden biri de araştırma enstitüleri ile üniversitelere düşmektedir. Kirlilik seviyesinin saptanması, arıtma için gerekli tesislerin yapılması ve kirlilik standartlarının belirlenmesi için gerekli bilgiler araştırmalar sonucu elde edilir.

Standartları nokta kaynak olarak isimlendirilen evsel ve endüstriyel nitelikli atıksuların alıcı ortamlara (göl, deniz vb.) ve kanalizasyon şebekesine deşarj edebilmesi için hangi özelliklerde olması gerektiğini belirler. Deşarj standartları kirletici parametrelerin konsantrasyon ve yük sınırlamalarıdır. Standartlar oluşturulurken alıcı ortamın belirlenen amaçlara uygun olarak korunmasını ve alıcı ortam kalitesinin geliştirilmesini sağlamalıdır. Bu koşullar sağlanırken gereğinden fazla kısıtlama getirilmemesi gereklidir. Başka bir deyişle standartlar ekonomik ve teknolojik olarak uygulanabilir olmalıdır. Standartlar çok dar tutulduğunda arıtma maliyetlerinin artacağı bunun da fiyatlara yansıtacağı unutulmamalıdır.

Endüstriyel kirlenme kontrol ve denetimi su kalite yönetimi olarak ele alınır. Endüstrilerden işletme ile ilgili sağlıklı verilerin alınması gereklidir. İkinci aşamada kirlenme kontrolü ile ilgili uygulamalar ve arıtma yöntemleri incelenir. Bilgi alma ve yerinde denetim yolu ile müessese hakkında gerekli veriler tespit edilir. Üçüncü aşamada atıksuların deşarj standartları ile uyumu kontrol edilir. Burada asıl olan müessesenin arıtma tesisi çıkış kalitesini kendi izlemesi ve denetlemesidir. Denetleyici kuruluşun görevi ise tesisin denetiminin kontrol edilmesidir. Müessesenin yaptığı ölçümler ile bunların istatistiğinin kontrol edilmesidir. Denetleyici kuruluş tarafından yapılan periyodik denetlemelerle istatistik bilgileri kontrol edilir.

2.4. Endüstriyel Kirlenme Kontrolünde Yasal Düzenlemeler

Türkiye’de ilk defa 1974 yılında 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu ile endüstriler için deşarj standartları getirilmiştir. Bu standartlar her yıl yenilenen sirküler halinde halen yürürlüktedir. 1983 yılında Çevre Kanunu ile endüstriyel kirlenme kontrolü genel kirlenme kontrolü çerçevesinde ele alınmıştır. Uygulama ile ilgili esaslar ise çeşitli yönetmeliklerde tanımlanmıştır. Bu yönetmeliklerden ‘Hava Kalitesinin Kontrolü Yönetmeliği’ 1986 yılında çıkarılmıştır. ‘Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ ise 1989 yılında yürürlüğe girmiştir. Bu düzenlemeler dışında Belediyelerin kendi deşarj yönetmeliklerinde belirtilen standartlar bulunmaktadır. İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) tarafından uygulanan ‘Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği’ Büyükşehir Belediyeleri tarafından uygulanan ilk yönetmeliktir. Ankara, İzmit, Adana ve Bursa’ da uygulanan yönetmelikler bu yönetmeliği takip etmiştir. Her Belediye içinde bulunduğu havzanın durumunu göz önünde bulundurarak deşarj standartlarına kısıtlamalar getirebilir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde endüstriler üretim bazında sınıflandırılmış ve her sınıf için ayrı ve teknoloji bazlı standartlar getirilmiştir.

2.5. Endüstriyel Atıksuların Arıtımında Kullanılan Arıtma Yöntemleri

Çevre Mühendisliğinde endüstriyel atıksu arıtımında fiziksel, biyolojik ve kimyasal işlem ve prosesler uygulanır. Endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurlarının da ilgili yönetmeliklerde belirtilen şekilde susuzlaştırılıp bertaraf edilmesi gereklidir.

Aşağıda endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan başlıca arıtma yöntemleri verilmektedir.

1-) Konvansiyonel Yöntemler

a) Fiziksel Yöntemler

- Debi Ölçümü
- Izgara
- Öğütücü
- Dengeleme
- Karıştırma
- Yumaklaştırma
- Çökeltme
- Yüzdürme
- Mikroelekler
- Gaz Transferi
- Uçurma ve gaz ile sıyırma

b) Kimyasal Yöntemler

- Kimyasal Çöktürme
- Adsorbsiyon
- Dezenfeksiyon
- Klor ile dezenfeksiyon
- Klor giderme
- Klordioksitle dezenfeksiyon
- Bromklorür ile dezenfeksiyon
- Ozon ile dezenfeksiyon

c) Biyolojik Yöntemler

- Aerobik Prosesler(Askıda büyüyen prosesler,yüzeyde büyüyen prosesler,askıda ve yüzeyde büyüyen prosesler)
- Anoksik Prosesler (Askıda büyüyen prosesler,yüzeyde büyüyen prosesler)
- Anaerobik prosesler(Askıda büyüyen prosesler,yüzeyde büyüyen prosesler)
- Birleşik Aerobik-Anoksik-Anoksik ve Anaerobik Prosesler(Askıda büyüyen prosesler,birleşik askıda ve yüzeyde büyüyen prosesler.
- Stabilizasyon Havuzları

2-) İleri Arıtma Yöntemleri

a)Fiziksel Yöntemler

- Mikroelekler
- Gaz transferi
- Uçurma ve gaz ile sıyırma
- Filtrasyon
- Hava ile sıyırma
- Ultrafiltrasyon
- Ters ozmoz
- Elektrodializ
- İyon değiştirme
- Karbon adsorbsiyonu

b)Kimyasal Yöntemler

- Kimyasal Oksidasyon
- UV ile kimyasal oksidasyon
- Kırılma noktası klorlaması

- Metal tuzları ile kimyasal çöktürme
- Kireç ile kimyasal çöktürme

c)Biyolojik Yöntemler

- Biyolojik nitrifikasyon
- Biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon ve fosfor giderme
- Biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon
- Biyolojik denitrifikasyon
- Biyolojik fosfor giderme
- Aktif karbon-toz aktif karbon



BÖLÜM 3. KİMYASAL ARITMA PROSESLERİ

3.1 Dengeleme

Dengeleme işleminin amacı daha sonraki arıtma işlemleri için optimum koşulları sağlamak üzere atıksu karakteristiğindeki salınımları kontrol etmek ve minimuma indirmektir. Dengeleme havuz hacmi atıksu debi ve yüklerindeki salınımları kontrol edebilecek kapasitede olmalıdır. Dengeleme tankları tesise girebilecek şok yüklemeleri engeller, nötralizasyon öncesi gerekli kimyasal madde miktarını minimuma indirir. Kimyasal arıtma sistemlerine giren kirlilik yüklerindeki salınımları en aza indirerek tesiste belirli kimyasal madde besleme hızı sağlar. Müessesenin çalışmadığı zamanlarda biyolojik arıtma sistemlerine sürekli debi sağlar. Deşarjların kontrollü yapılmasını yapılmasını temin eder ve biyolojik arıtma sistemlerine gelebilecek yüksek konsantrasyondaki toksik maddelerin etkisini azaltır. Dengeleme tanklarında karıştırma yapılarak atıksuda bulunan indirgenmiş maddelerin oksidasyonu sağlanır ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı azaltılır.

3.2. Hızlı Karıştırma (koagülasyon) ve Yavaş Karıştırma (flokülasyon) Mekanizmaları

Su / atıksu ortamındaki kolloid (çok küçük, yerçekimi ile çökmeyen) parçacıklar taşıdıkları elektriksel yüklerden dolayı durağan halde bulunurlar. Koagülasyon işleminin amacı bu kolloid parçacıkların durağan hallerinin bozularak birbirlerine yapışmalarını dolayısı ile daha kolay çökelebilen yumaklar haline getirilmeleridir.

Kısacası koagülasyon organik ve/veya kimyasallar(koagülant) ekleyerek kolloid parçacıkların durağan hallerinin bozulmasını sağlamak ve sonuçta tek başına çökelemeyen bu parçacıkları bir araya getirerek kolay çökelebilen kümeler oluşturulmasıdır. Koagülasyon işleminin son aşamasında kolloidlerin daha büyük kümelere dönüştürülmesine flokülasyon denir.

Su ve atıksu ortamında bulunan kolloid parçacıkların boyutları birkaç nanometreden (örneğin virüsler) birkaç yüz nanometreye (zooplankton) kadar değişebilir. Koagülasyon işlemi üç aşamada gerçekleşir. Birinci aşama koagülant eklenmesi, ikinci aşama parçacıkların durağanlığının bozulması, üçüncü aşama ise durağan halden çıkan parçacıkların birbirleriyle çarpışmaları sonucu daha büyük parçacıklar haline getirilmesidir. Bu üç aşama birbirine seri halde bağlanmış iki karıştırma tankında gerçekleştirilir.

Hızlı karıştırma prosesi homojen karışımın sağlanması ve tanecik teması için gereklidir. Uzun süreli hızlı karıştırma oluşan yumakların bozulmasına sebep olabilir. Karıştırma için kullanılan pedalların karıştırma hızı önemlidir. Çok hızlı dönen pedallar flokları mekanik olarak parçalar. Hızlı karıştırma ardından su/atıksu yavaş karıştırma tankına alınır. Yavaş karıştırma tanklarında pedal yapısı ve dönme hızı yumak oluşumunu hızlandıracak şekilde olmalıdır. Yumaklaştırma prosesinde kolloid parçacıkların koagülant ile maksimum teması sağlanır ve parçacıklar birleşir. Parçacıkların birleşmesine yardımcı olmak için polielektrolit eklenmesi verimi artırır. Yumaklaştırma işleminin ardından çökeltme işlemine geçilir. Çökeltme işlemi sonucunda yumaklaştırılan tanecikler çökeltilerek sıvıdan ayrılır.

3.2.1. Kolloid parçacıkların destabilizasyonu

Koagülasyon-flokülasyon işlemine tabii tutulan askıda katı maddeler 1-2 mikron büyüklüğündedir. Bu parçacıklar birbirleriyle birleşip çökelmeye karşı koyacak doğal

stabilizasyon kuvvetlerine sahiptir. Kolloid parçacıkların etrafındaki polar yükler birbirlerini iter. Pıhtılaşmayı gerçekleştirmek için tanecikleri disperse etmek ve destabilizasyonu sağlamak gerekir. Kolloid parçacıkların durağan halden çıkarılması için dört farklı yöntem uygulanır. Bu yöntemler;

Yaygın Tabaka Sıkıştırılması: Yaygın tabakada kolloidlerin yüzeydeki elektriksel yükü nötr hale getirecek konsantrasyonda zıt iyon bulunur. Ortama eklenen koagülantların iyonlaşması ile yaygın tabakadaki zıt iyon sayısı artar ve yaygın tabaka incelerek kolloid yüzeyindeki elektriksel yük nötrleşir. Bu tabakanın incilmesi ile birlikte parçacıklar Van der Waals kuvvetleri ile birbirlerine yaklaşır ve kümeleşirler.

Adsorbsiyon İle Yükün Nötrleşmesi: Koagülant olarak eklenen kimyasal maddeler kolloid parçacıkların yüzeyine yapışır. Parçacığın üzerine yapışan kimyasal parçacığın elektriksel yüküne zıt yük taşıyor ise parçacığın yükü nötrleşerek durağan halden çıkar. Hidrolize olmuş Al(III) ve Fe(III) bileşikleri adsorbsiyon yöntemiyle koagülasyonda kullanılır.

Kolloid Parçacıkların Tortu İçerisinde Tutulması: Bir metal tuzu örneğin $Al_2(SO_4)_3$ suya eklendiğinde metal hidroksit formunda hızlı bir tortu oluşumu gözlenir. Kolloid parçacıklar bu tortuların çekirdeğini oluşturarak ya da tortu yığınları içerisinde kalarak durağan halden çıkarlar ve çöktürme ile sudan uzaklaştırılırlar. Bu tür koagülasyona süpürme ile koagülasyon (sweep coagulation) denir. Bu yöntemle kolloid parçacıkların durağanlığının bozulması için elektriksel yüklerinin nötrleşmesine gerek yoktur.

Adsorbsiyon Yolu İle Kolloid Parçacıkların Arasında Köprü Kurma. Büyük boyutlu moleküllerden oluşan sentetik polimerler gibi işlevsel koagülantlar hem (-) hem de (+) yük taşıyan karbon grupları içerirler. Bu tür bileşiklerin moleküller olarak dallanmış yapıları vardır ve dalları yolu ile bir ya da birkaç uçlarından kolloid parçacığa yapışır. Bu yapışma zıt yüklerin birbirini çekmesinden dolayı ortaya çıkar. Bileşiğin boşta kalan ucu veya uçları su ortamında başka bir parçacığa yapışarak parçacıkların kümeleşmesini sağlar.

Atıksuya eklenen koagülantlar ile kolloid parçacıkların birbirleriyle temas ederek çökebilir kümeler haline gelmesi yavaş karıştırma işlemi ile olur. Parçacıkların kümeleşmesi için hareket halinde olmaları gerekir.

3.2.2. Yaygın olarak kullanılan koagülant maddeler

Alüminyum (III) ve demir (III) tuzları su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan koagülantlardır. Bir Alüminyum (III) ya da demir (III) tuzu suya eklendiğinde Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonları oluşacaktır. Bu iyonlar su ile reaksiyona girince $Al(H_2O)_6^{+3}$ ve $Fe(H_2O)_6^{+3}$ bileşikleri oluşur. Bu bileşikler suda H_2O ve OH^- iyonları yer değiştirir. Böylece suda çözünür olan $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^{+2}$ vb. bileşikler oluşur. Bu (+) yüklü iyonlar kolloidlerin (-) yüklerini nötr hale getirir. Aşağıda Tablo 3.1'de su ve atıksu ortamında yaygın olarak kullanılan koagülant maddeler verilmektedir.

Tablo 3.1. Yaygın Olarak Kullanılan Koagülantlar

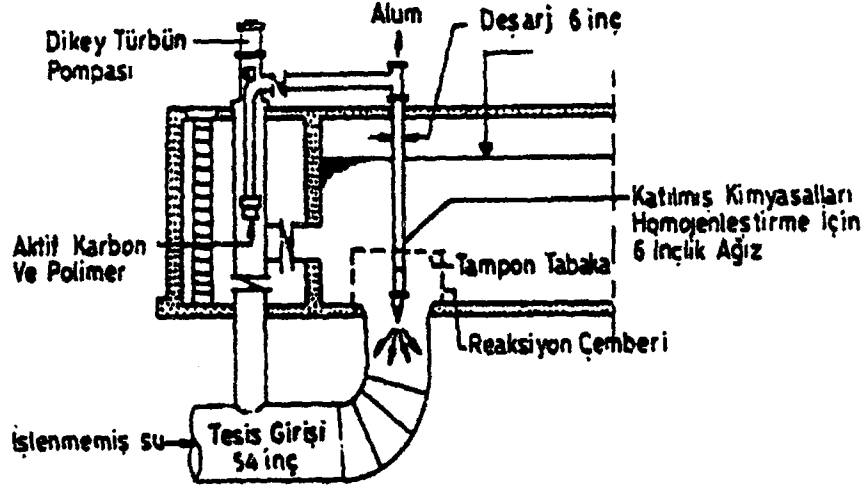
Koagülant	Kimyasal Formül
Alüminyum Sülfat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
Demir-3-Klorür	$FeCl_3$
Demir-3-Sülfat	$Fe_2(SO_4)_3$
Demir-2-Sülfat	$Fe_2(SO_4) \cdot 7H_2O$

Polimerler son yıllarda arıtma sistemlerinde çok sık kullanılmaktadır. Polimerler monomerlere göre daha uzun zincirli moleküllerdir. İyonlara ayrışabilen monomer içeren polimerlere polielektrolit denir. Katyonik polimerler iyonlara ayrılarak (+) yük kazanırlar ve kolloid parçacıkların durağan halden çıkartılmasında yaygın olarak kullanılırlar.

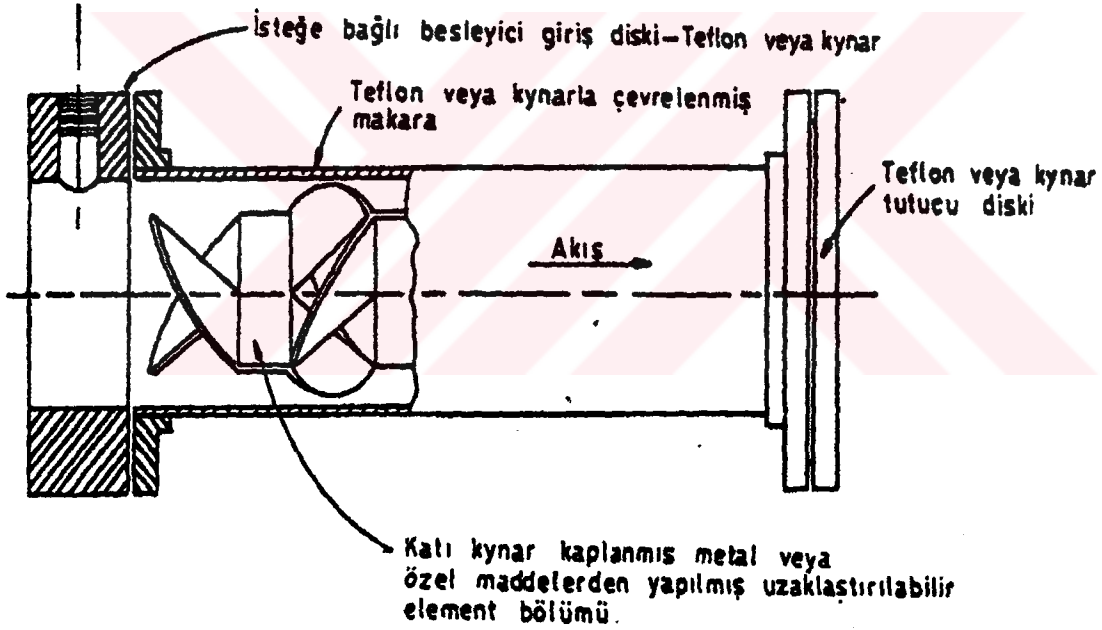
Bulanıklığın az olması kolloid parçacıkların konsantrasyonunun düşük olduğunu gösterir. Böyle durumlarda oluşan kümeler hafif ve dağılmaya eğilimli kümelerdir. Böyle durumda koagülasyon katkı maddeleri kullanılarak koagülasyonun daha etkili bir şekilde yapılması sağlanır. Bentonit, aktif silis ve polimerler en yaygın kullanılan katkı maddeleridir.

3.2.3. Koagülasyon ve flokülasyon tankları tasarım esasları

Kolloid parçacıkların durağan halden çıkarılması koagülant eklenmesi ile birlikte koagülasyon ve flokülasyon için seri bağlı iki karıştırma tankından ilkinde ve kısa sürede gerçekleşir. Bir sonraki flokülasyon tankında kümeleşme sağlanır. Hızlı karıştırma, boyut olarak küçük tanklarda güçlü karıştırıcılarla gerçekleşir. Karıştırma; mekanik karıştırıcı, boru hattı karıştırıcıları, difüzörler, enjektörler ve statik karıştırıcılar vasıtası ile yapılır. Aşağıda Şekil 3.1’de yaygın olarak kullanılan hızlı karıştırıcılar verilmektedir. (Duran ve Demirer,1997)



(a) Enjektör karıştırıcı



(b) Statik karıştırıcı

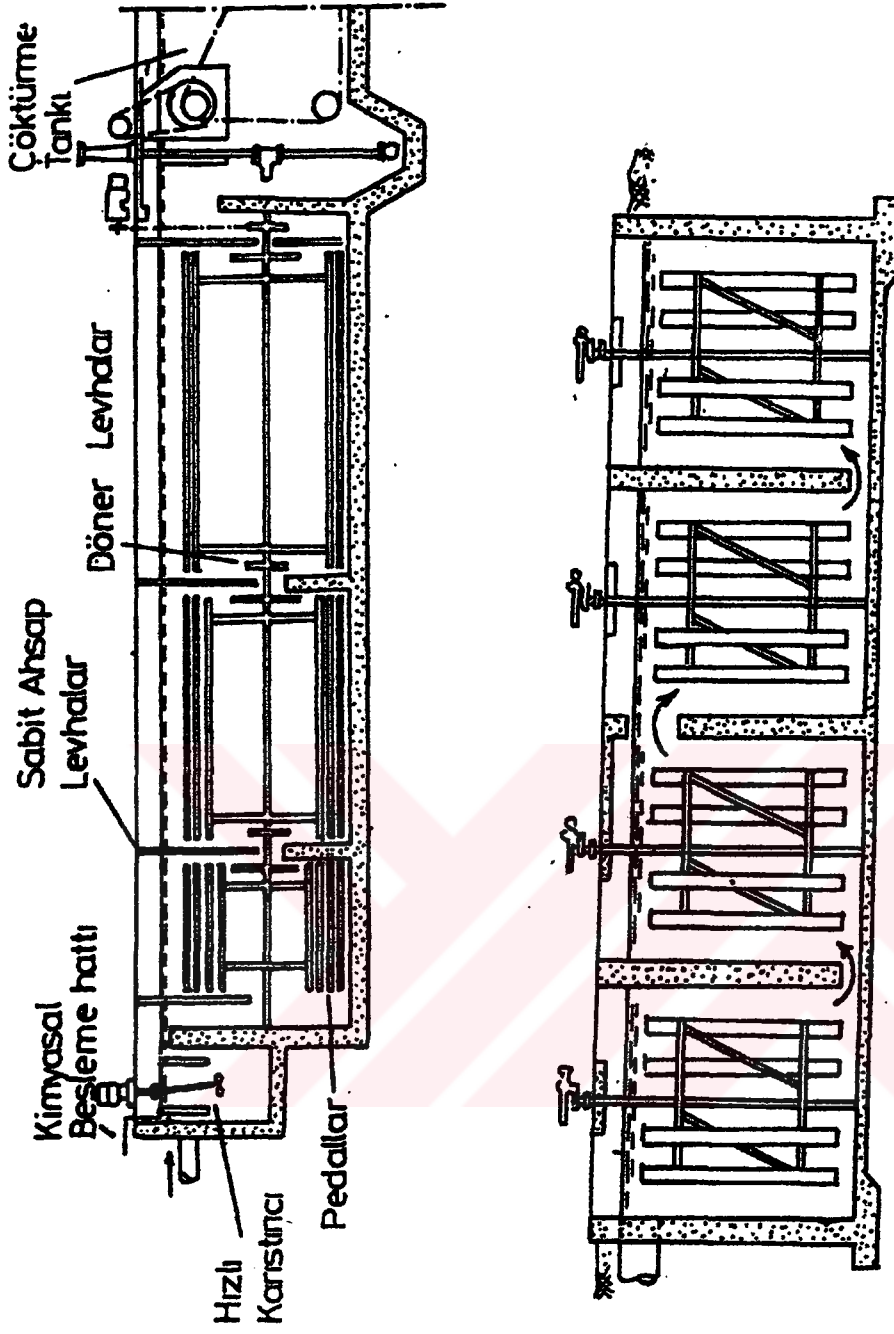
Şekil 3.1. Yaygın olarak kullanılan hızlı karıştırıcılar

Flokülasyon işlemi sırasında dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta oluşan kolloidlerin dağılmamasıdır. Bu nedenle; flokülasyon ünitelerinde çok hızlı ve uzun süreli karıştırmadan kaçınılmalıdır. Flokülasyon tankları tasarım parametreleri aşağıda Tablo 3.2.' de verilmektedir.

Tablo 3.2. Flokülasyon Tankı Tasarım Parametreleri

Parametre	Değer
Bekletme süresi (t)	30-60 dakika
Tank derinliği	3-4 m
Hız gradyanı (G)	25-65 1/s
Palet hızı	0.6 –1.2 m/s
Palet alanı	Palet dönüş alanının %15-20'si

Flokülasyon için gerekli yavaş karıştırma mekanik ve hidrolik yollardan yapılır. Mekanik olarak paletli karıştırıcılar kullanılır. Eksenel akım itmeli (axial flow propeller) veya türbinli tip mekanik karıştırıcılar da kullanılır. Paletli karıştırıcılar en optimal flokülasyon koşullarını sağlar. Paletli karıştırıcılar kullanıldığında paletleri taşıyan şaftlar flokülasyon tanklarına yatay veya düşey olarak monte edilir. Aşağıda Şekil 3.2.' de yatay ve düşey şaftlı flokülasyon tankı çizimleri verilmektedir. (Duran ve Demirel,1997)

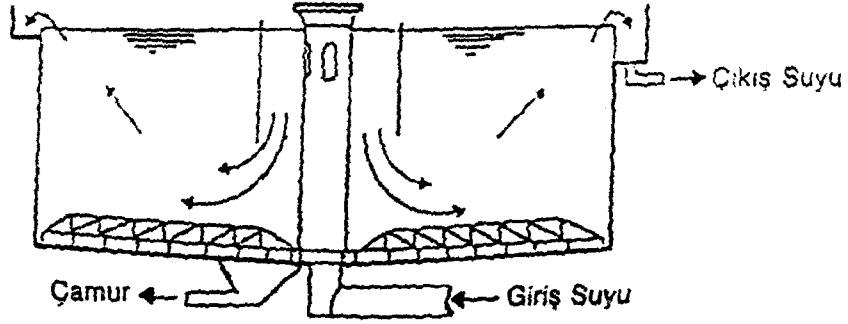


Şekil 3.2. Yatay ve düşey şaftlı flokülasyon tankları

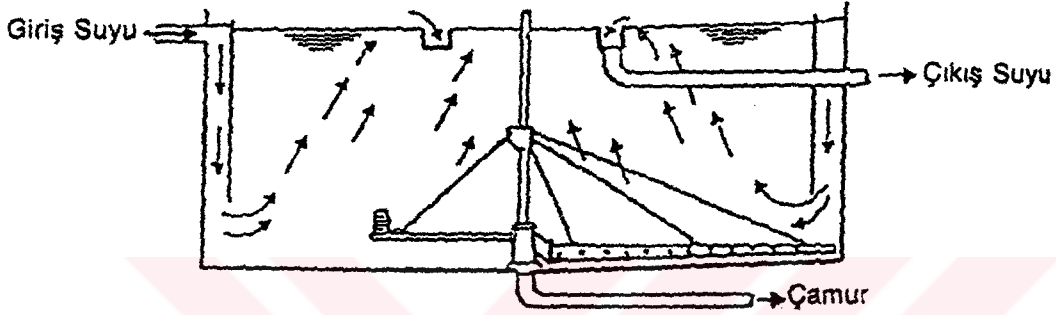
3.3. Çökeltme

Çökeltme tankları akım karakterine bağı olarak yatay ve dikey akışlı tanklar olarak ikiye ayrılır. Dikdörtgen ve dairesel kesitli havuzlar kullanılır. Dikdörtgen kesitli havuzlarda yatay akışla bir taraftan su girişi vardır. Akım perdeyi iter ve yerçekimi etkisi ile zıt uca doğru iterek çıkış savaklarına doğru ilerler. Yüzey sıyrıcılar yağ ve yüzen maddeleri diğer uca taşır. Çöken çamur sıyrıcı ile çamur haznesine taşınır. Yatay akışlı dairesel çökeltme havuzları üç şekilde yapılır. Bunlar; merkezi girişli radyal akışlı çökeltme tankları, radyal girişli merkezi çıkışlı çökeltme tankları, radyal giriş ve çıkışlı çökeltme tanklarıdır. Çökeltme tankları tasarımında bekletme süresi, savak taşma hızı, yüzey yükleme hızı, katı madde yükleme hızı dikkate alınır. Tipik çökeltim tankı havuzu kesitleri Şekil 3.3.'de verilmiştir.

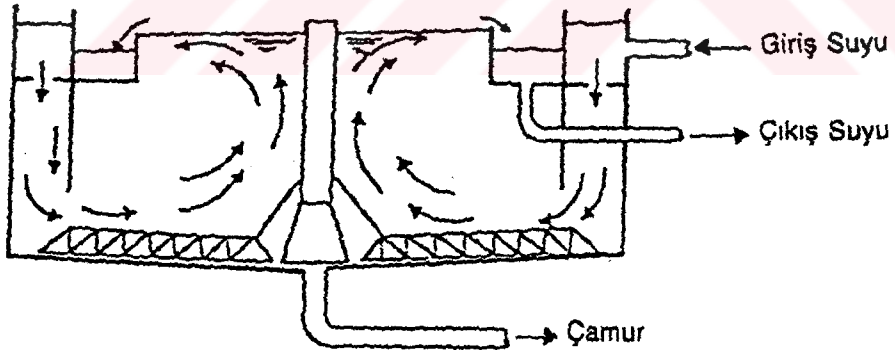




a) Dairesel Merkezi beslemeli sıyrıcılı çamur uzaklaştırma sistemi içeren çöktürme havuzu



b) Yandan beslemeli, merkezi çıkışlı, hidrolik emme ile çamur uzaklaştırma sistemi içeren dairesele çöktürme havuzu



c) Yandan girişli ve yandan çıkışlı dairesele çöktürme havuzu

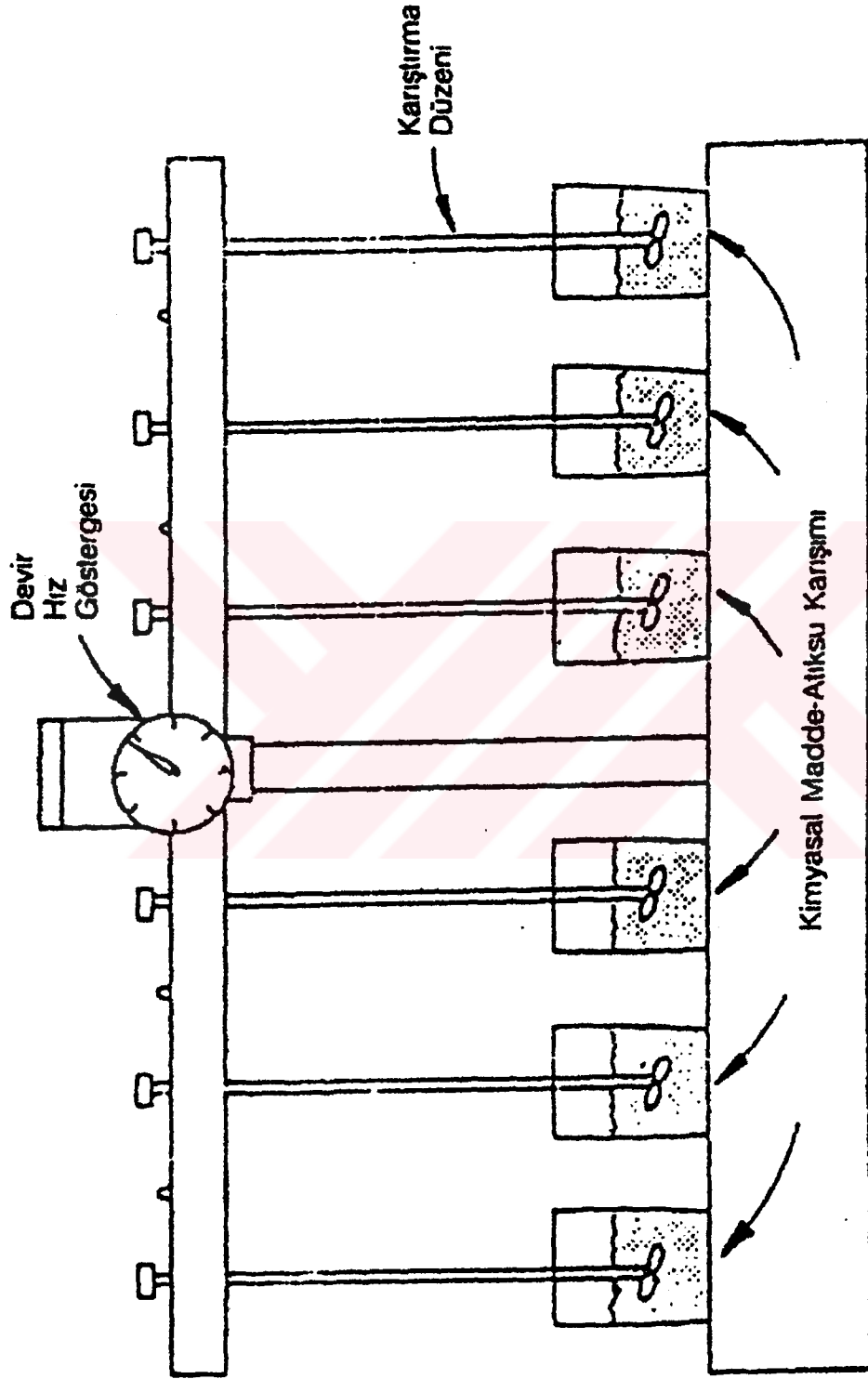
Şekil 3.3. Tipik çöktürme havuzları kesimleri

3.4. Kavanoz Testi (Jar Test)

Kavanoz testi hızlı karıştırma, yavaş karıştırma, ve çökeltme işlemlerinin laboratuvar ortamında gerçekleşmesidir. Bu deney sayesinde en uygun koagülant seçimi, optimum koagülant dozunun belirlenmesi, optimum pH tespiti, pH kontrolü için gerekli kimyasalların hangi aşamada eklenmesi gerektiği ve optimum karıştırma hızının belirlenmesi sağlanır. Kavanoz testi laboratuvarda aynı anda 6 kavanozla yapılır. Deney aşağıdaki şekilde yapılır.

- Aynı miktar su/atıksu numunesinin bulunduğu 6 kavanoz aynı karışım hızında farklı dozlarda koagülant her bir kavanoza eklenir.
- 100 rpm (devir sayısı/dakika) hızda 10-20 dakika karıştırılır.
- Karıştırma hızı 25-35 rpm' ye düşürülerek 30-45 dakika yavaş karıştırma yapılır.
- Bu süre sonunda karıştırma sona erdirilir ve çökeltme başlatılır.
- Çökeltme işlemi sonucunda kavanozların üzerinden alınan numunelerde gerekli analizler yapılır.

Kavanoz testi (jar test) aparatı aşağıda Şekil 3.4.'de verilmektedir.



Şekil 3.4. Kimyasal Çöktürmede Kullanılan Deneysel Düzen

BÖLÜM 4. KİMYASAL OKSİDASYON ve KİMYASAL OKSİDASYONA DAYANAN PROSESLER

Kimyasal prosesler çevre mühendisliğinde çok yaygın bir kullanıma sahiptir. Çevre mühendisliğindeki gelişmelerle birlikte kimyasal proses uygulamaları da yaygınlaşmıştır. Mikrokirlleticiler ve tehlikeli atık kavramının gelişimi ve bu atıkların kontrolünde kimyasal proseslerin çok önemli olması çevre mühendisliğinde kimyasal proses uygulamalarını daha da arttırmıştır. Bazı temel prosesler bütün alanlarda ortak kullanıma sahipken bazı uygulamalarda spesifik kimyasal prosesler kullanılmaktadır.

Su kirlenmesi kontrolünde kimyasal prosesler fiziksel ve biyolojik temel işlemlere göre hem uygulama bazları hem de uygulama alan ve yöntemleri bakımından daha fazla çeşitlilik göstermektedir. Kimyasal oksidasyon ile tad ve koku kontrolü, krom indirgenme, siyanür oksidasyonu, demir giderimi vb. konularda uygulanır.

Kimyasal oksidasyon serbest ya da bileşik yapıdaki bir elementin oksidasyon düzeyinin (değerliliğin) yükseltilmesi sağlanır. Bir element ya da bileşiğin oksidasyonu biyolojik süreçler içinde oluşuyorsa 'biyolojik oksidasyon' terimi kullanılır. Kimyasal oksidasyonun tersi kimyasal indirgenmedir. Kimyasal indirgenmede oksidasyon düzeyi indirilir. Yükseltgenme (oksidasyon) ve indirgenme (redüksiyon) reaksiyonları Redoks Reaksiyonları olarak tanımlanır. Redoks reaksiyonlarında organik veya inorganik maddeler olabilir. İnorganik maddelerin indirgenme – yükseltgenme reaksiyonlarında elektron alışverişi ile indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında elektron alışverişi ile indirgenen ve yükseltgenen elementler kolayca belirlenir ve reaksiyon denklemleri oluşturulur. Redoks reaksiyonları iki reaksiyondan oluşur. Bunlar; oksidasyon yarı reaksiyonu ile redüksiyon yarı reaksiyonu olup iki reaksiyon birlikte oluşur. Yarı

reaksiyonda elektron alan element indirgenir (oksitleyici), elektron veren oksitlenir (indirgeyici).

Elektro-kimyasal pil redoks reaksiyonları elektrot potansiyali oluşturur. Bir pilde iki adet elektrot, bir dış devre ve iç devreyi oluşturan elektrolit olmak üzere dört temel eleman vardır. Yarı reaksiyonlar elektrotlarda oluşur ve bu reaksiyonların oluşturduğu elektron değişimi dış devrede elektron akımı (elektrik akımı) olarak görülür. Akım potansiyali;

$E_{pil} = E_{oks} + E_{red}$ olarak ölçülür.

E_{oks} = Oksidasyon yarı reaksiyonu

E_{red} = Redüksiyon yarı reaksiyonu

Oksidasyon-redüksiyon reaksiyon hızına etki eden faktörler; sıcaklık, pH, sistemin bileşenleri, yabancı maddeler ve katalizörlerdir. Reaksiyon hızları sistemleri değişken olmasından dolayı deneysel olarak saptanabilir. Katalizörler reaksiyon hızını arttırlar.

Su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon istenmeyen bileşiklerin zararsız hale getirilmesi ve daha sonraki arıtma işlemleri için uygun hale getirilmesi amacıyla kullanılır. Kimyasal oksidasyon uygulamalarında bazı durumlarda oksidasyonun tam olarak gerçekleşmesi gerekli olmayabilir. Örneğin fenol kuvvetli bir oksidan madde ile karbondioksit ve suya kadar oksitlenebilir. Fenolden daha az zararlı oksidasyon bileşiklerinin oluşması düzeyindeki oksidasyon bazı amaçlar için yeterli olabilir. Örneğin; siyanür oksidasyonunda ara oksidasyon kademeleri yeterlidir. Ara oksidasyon kademelerindeki oksidasyon reaksiyon hızlarının düşük olması durumunda kaçınılmazdır. Çevre mühendisliğindeki bazı oksidasyon uygulamaları aşağıdadır.

Demir ve mangan giderimi

Dezenfeksiyon

Organik bileşiklerin giderilmesi

Tad ve koku kontrolü

Renk giderimi
Amonyak giderimi
Sülfür giderimi
Siyanür giderimi
Krom giderimi

Kimyasal oksidasyon uygulamalarında dikkat edilmesi gereken önemli hususlardan biri de oksitleyicinin reaksiyon sonrası zararlı atık bırakmamasıdır. Göz önünde bulundurulması gereken bir diğer husus da oksitleyicinin arıtma veriminin yüksek olması, diğer arıtma işlemleri için zararlı olmaması, kolay uygulanabilir ve ekonomik olmasıdır. Bu koşulları sağlayan oksitleyici sayısı oldukça azdır. Bu sebepten dolayı çevre mühendisliğinde kimyasal oksidasyon uygulamaları sınırlı olmuştur.

Son yıllarda önem kazanmaya başlayan eser organik madde giderimi, biyolojik ayrışmaya dirençli organik madde giderimi, tehlikeli atık arıtımı, kompleks metal giderimi vb. konular sebebi ile kimyasal oksidasyon uygulamaları yeniden gündeme gelmiş ve kimyasal oksidasyon mekanizmaları daha iyi tanımlanmaya başlamıştır. İki oksidan maddenin birlikte kullanılması (H_2O_2 / O_3 gibi) ve oksidanların UV ile birlikte kullanılması yeni gelişen oksidasyon uygulamalarıdır.

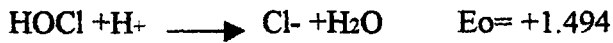
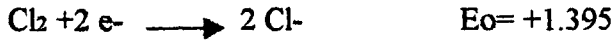
4.1. Kimyasal Oksitleyici Maddeler

4.1.1.Klor

En yaygın olarak kullanılan oksidan maddedir.Oksidasyon sonucunda tehlikeli ve zararlı bileşikler oluşabileceği için oksidasyon dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Bu dezavantajının yanı sıra ekonomik olması, uygulamanın kolay olması ve oksidasyon

gücü sebebi ile diğer oksidan maddelerden daha fazla kullanılır. Klorun en yaygın olan kullanım şekli klor gazı ve hipokloritler şeklindedir.

Gaz halindeki klor suya verildiğinde çok hızlı bir şekilde hipokloröz asiti (HOCl) oluşur. Hipokloröz asiti de hızla ayrışarak hipoklorit iyonu (OCl-) oluşturur. HOCl ve OCl- klor reaksiyonlarını oluşturan iki temel türdür. Aşağıda klor türleri ile elektrot potansiyalleri verilmektedir.

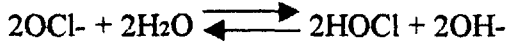


Sudaki inorganik maddelerin (Fe^{+2} , Mn^{+2} , CN^- , Cu^{+2} , vb.) oksidasyonunda klor en yaygın olarak kullanılan maddedir. Bu tez konusu çalışmada klor ile oksidasyon yapılarak EDTA ve diğer organik bileşiklerle kompleks halde bulunan ağır metallerin yükseltgenmesi sağlanarak diğer arıtma kademeleri (hızlı karıştırma, yavaş karıştırma, çöktürme) için uygun hale getirilmesi sağlanmıştır. Oksidan madde olarak sodyum hipoklorit (NaOCl) kullanılmıştır.

Suya eklenen klor türleri suyun bazı kimyasal özelliklerini etkiler. Örneğin klor gazı suya eklendiğinde kuvvetli asit ve HOCl oluşumu sebebi ile alkalinite düşer. Klor, sodyum hipoklorit (NaOCl) olarak eklenirse aşağıdaki eşitliğe göre alkalinite artar.



Kalsiyum hipoklorit kullanılırsa suyun sertliği ve alkalinitesi aşağıdaki eşitliklere göre artar.

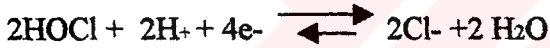


Suya bilinen bir miktarda klor eklenirse kontak süresi sonunda klor miktarı tayin edilirse eklenenden daha az klor tespit edilir (Bakiye klor).Suya eklenmesi gereken klor miktarı aşağıdaki eşitliğe göre bulunur.

Eklenmesi gerekli klor miktarı = Eklenen klor miktarı –Bakiye klor

Klor ihtiyacı klorun suyun içindeki maddeler tarafından tüketilmesi ve klorun ayrışması için gerekli miktara göre belirlenir. Klor suda güneş ışığı, inorganik bileşikler, amonyak ve organik bileşikler tarafından tüketilir.

Sulu klor bileşikleri gün ışığına maruz kaldığında aşağıdaki reaksiyonlara göre parçalanır.



Açık yüzme havuzlarında klor tüketiminin büyük bir kısmı bu reaksiyona göre olur.

Klor ile indirgenmiş inorganik bileşikler örneğin; Mn (II), Fe (II), NO₂- arasındaki reaksiyonlar genellikle çok hızlıdır. Fe⁺²'nin Fe⁺³'e oksitlenmesi aşağıdaki reaksiyonlara göre olur.

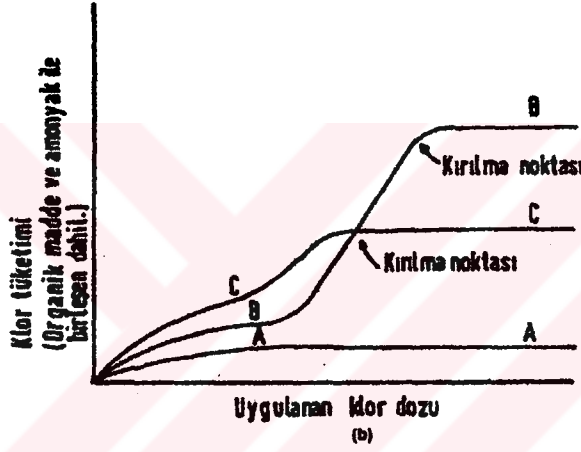
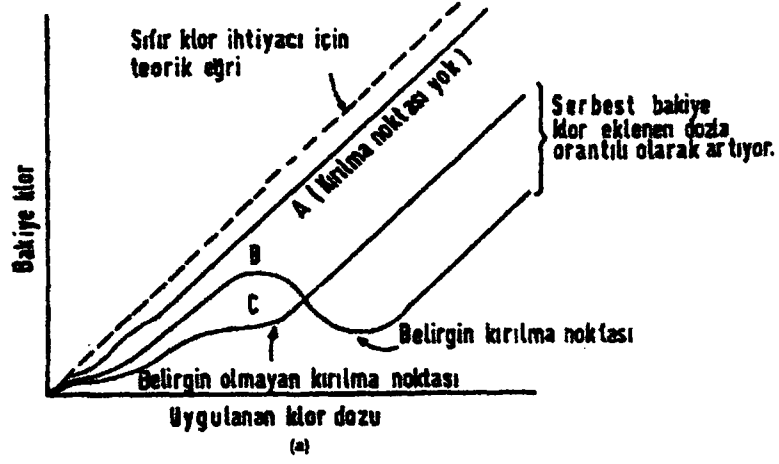


Klor ile amonyak ve organik nitrojen arasındaki reaksiyonlar klorun diğer organik ve inorganik bileşiklerle yaptığı reaksiyonlardan oldukça farklıdır. Klor amonyak ile reaksiyona girerek kloramin denilen amonyak bileşiklerini oluşturur. Klor ile reaksiyona giren amonyak bileşikleri; monokloramin (NH_2Cl), Dikloramin (NHCl_2) ve Trikloramin (NCl_3)'dir. Sonuç olarak amonyak nitrojen gazı (N_2)'na ya da klor içermeyen nitrojen bileşiklerine dönüşür.

Klorun amonyakla reaksiyonu sonucu oluşan birleşik kullanılabilir klor ya da kloraminler serbest klor bileşikleri kadar güçlü değildir. Ancak; kloraminler su dağıtım sistemlerinde serbest klor bileşiklerine göre daha uzun süre kalıcıdır. Bu sebeple; amonyak klorlama işlemine bilinçli olarak eklenerek kloramin oluşumu sağlar. Bu uygulama ile uzun süre etkisini sürdüren bakiye kloraminlerin etkisi ile su dağıtım sistemlerinde bakteriyolojik büyüme oluşumu engellenir. Serbest klor bileşikleri kullanıldığında klorlama sonrası su dağıtım şebekelerinde bakteriyolojik büyüme, tat ve koku problemi gözlenebilir. Bu tür problemlerle karşılaşmamak için klorlama sistemine eklenmesi gereken amonyak klor oranı 1:3 ile 1:4 arasındadır.

Su doğal olarak amonyak içeriyorsa klor eklendiğinde ortamdaki klorun amonyak bileşiklerine oranı 5:1'e ulaşana dek kloramin bileşikleri oluşur. Bu noktadan sonra klor eklemeye devam edilirse oksidasyon sonucu ortamdaki kloramin bileşikleri azalır. Bu reaksiyon tamamlandığında ya da klor-amonyak oranı 10:1'e yükseldiğinde klor eklenmeye devam edilirse serbest klor bileşikleri artar. Serbest klor bileşiklerinin oluşmaya başladığı bu noktaya 'Kırılma Noktası' denir.

Eklenen klor ve oluşan serbest klor bileşikleri arasındaki ilişki ve klor tüketim eğrileri aşağıda Şekil 4.1.'de verilmektedir.



Şekil 4.1. (a) Eklenen Klor Miktarına Karşı Oluşan Serbest Klor Bileşikleri

(b) Klor Tüketim Eğrileri (Bu Eğriler Ortamın Sıcaklık ve PH Değerleri ile Temas Süresine Göre Değişebilir.)

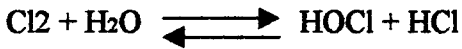
Ortamda amonyak yoksa kırılma noktası da oluşmayacaktır ve eklenen klorun tamamı serbest kullanılabilir olarak ortaya çıkar. Kırılma noktası klorlama işleminin en önemli avantajı dezenfektan olarak kloraminlerden daha etkin olan serbest klor bileşiklerinin ortaya çıkmasını sağlamasıdır. Bu işlem çok iyi kontrol edilerek klor dozunun kırılma noktası düzeyinin altına düşmesi sağlanmalıdır. Aksi durumda koku ve tat problemi ortaya çıkar.

Organik bileşiklerle klor arasındaki reaksiyonlar üç gruba ayrılır. Bunlardan birincisi organik azot ile klor arasındaki reaksiyonlardır. Klor amonyak ile olduğu gibi bir çok organik nitrojen bileşiği ile reaksiyona girer. Organik aminlerle örneğin metilamin (CH_3NH_2) klor reaksiyonu bu gruba girer.

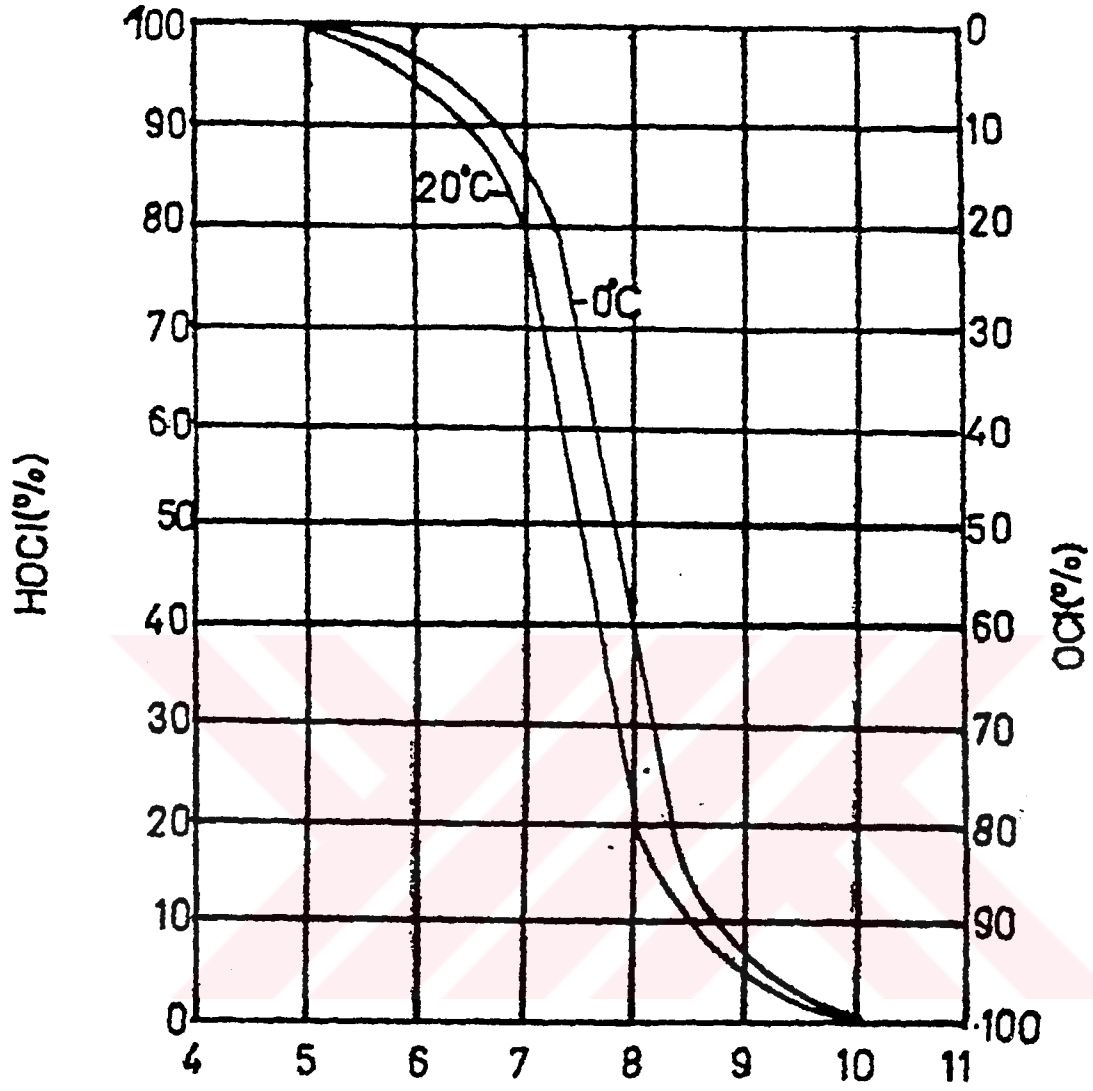


Fenollerle klor arasındaki reaksiyonlar ikinci grup olarak değerlendirilir. Trihalometan formasyonu ise üçüncü grup reaksiyonlardır.

Suya eklenen klor gazı zayıf bir asit olan HOCl 'e ayrılır.



Bu ayrışmanın düzeyi ortamın pH'ına bağlıdır. Ortamdaki hipoklorik asit (HOCl) ve hipoklorit iyonu (OCl^-) toplamı 'serbest kullanılabilir klor' olarak adlandırılır. Aşağıda Şekil 4.2.'de HOCl ve OCl^- iyonlarının pH'a bağlı değişimi verilmektedir.



ŞEKİL 4.2. Ortamdaki HOCl ve OCl⁻ iyonlarının pH'ya bağlı değişimi

Klorlama verimini etkileyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

Bulanıklık ve organik madde düzeyi: Bazı durumlarda klorlama işlemi tek aşama yerine birkaç aşamada uygulanır. Aşamalı klorlamada koagülasyon ve filtrasyon işlemleri öncesi yapılan klorlamaya ön klorlama denir. Bulanıklık, organik madde ve amonyak klorlama işlemini etkiler. Klorun dezenfeksiyon işlemi sırasında askıda katı madde biçiminde bulunan bakterilere nüfuz edip istenilen dezenfeksiyonu sağlaması güçtür. Bu sebeple ön klorlama olsun ya da olmasın suyun şebekeye verilmesinden önce klorlanması gereklidir.

Klorun metalik bileşiklerce soğurulması (absorbsiyonu): Su ve atıksuya eklenen klorun büyük bir kısmı ortamda bulunan demir, magnezyum vb.'nin daha yüksek bileşiklere dönüştürülmesi için kullanılır. Su arıtımında etkin bir klorlama için bu tür maddelerin uzaklaştırılması gerekir.

Klorun amonyak içeren bileşiklerce soğurulması (absorbsiyonu): Suda çeşitli organik bileşiklerde ya da tek başına bulunan amonyak serbest kullanılabilir klor bileşikleri kadar etkin olmayan birleşik kullanılabilir klor türlerinin oluşmasına sebep olur.

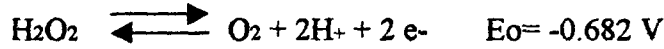
Sıcaklık: Düşük sıcaklıklarda klorun etki hızı önemli ölçüde azalır.

Temas süresi: Klorlama verimi temas süresi ile doğrudan bağlantılıdır. Temas süresi arttıkça verim artar belli bir noktadan sonra çok fazla değişmez.

pH : Daha etkin olan klor bileşikleri (hipoklorik asit ve dikloramin) düşük pH'larda ortamda daha baskın olduğundan klorlama işlemi daha verimlidir.

4.1.2. Hidrojen peroksit

Oksidasyon gücü oldukça yüksektir. Asidik ortamda aşağıdaki reaksiyonu verir.



Hidrojen peroksit demir oksidasyonunda, klor gideriminde , metal iyonları katalizi eşliğinde organik madde oksidasyonunda kullanılır. UV/H₂O₂ oksidasyonu son yıllarda biyolojik ayrışmaya dirençli madde giderimi, tehlikeli atık arıtımı vb. konularda kullanılmaya başlamıştır.

4.1.3. Oksijen

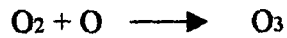
En yaygın olarak kullanılan oksidan maddedir. Oksijenle yapılan oksidasyon havalandırma ile olur. Havalandırma ile oksidasyon demir ve sülfür oksidasyonu, tat ve koku kontrolü vb. konularda uygulanır.

4.1.4. Potasyum permanganat

Kullanımı kolay ve suda maksimum % 5 oranında çözülebilen bir maddedir. Demir ve mangan oksidasyonu,tat, koku ve renk kontrolünde kullanılır. Etkili bir oksidan madde değildir. Siyanür oksidasyonunda da kullanılabilir.

4.1.5. Ozon

Ozon kararsız bir maddedir. Bu sebeple taşınması ve depolanması mümkün değildir. Kullanıldığı yerde üretilmelidir. Ozon yüksek voltajlı elektrik alanda elde edilir.



Oksijen kaynağı olarak hava veya oksijen gazı kullanılabilir. Hava kullanıldığında % 2, oksijen gazı kullanıldığında % 6'ya varan konsantrasyonda ozon elde edilir. Oksidasyon gücü oldukça yüksektir. Oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Organik maddelerin karbon bağları ozon ile kolayca parçalanır, aromatik

halkalar kırılır. Bununla beraber bazı organik maddeler kısmen parçalanır ve çoğu oksidasyon ürünü başlangıç maddelerine göre biyolojik olarak daha kolay ayrışabilecek niteliğe gelir. Ozon ile büyük ölçüde ayrışabilecek türler aşağıda Tablo 4.1.'de verilmektedir.

Tablo 4.1. Ozonla Oksitlenebilir Türler (Tünay,1996).

<u>Deterjanlar</u>
Alkil benzen sülfonat
Anyonik deterjanlar
Non-iyonik deterjanlar
<u>Fenoller</u>
Fenol
O,m ve p-krezonlar
Katekol
Ksilenoller
<u>Klorlu Hidrokarbonlar</u>
Klorobenzenler
<u>Pestisitler</u>
DDT
A,BHC
Dieldrin
Malatoin
Metil paration
Aldrin
<u>Aromatik Hidrokarbonlar</u>
3,4 Benzopiren
Piren
1,2 Benzantrasen
3,4 Benzofloranten
11,12 Benzofloranten
Bifenil

4.2. Kimyasal Oksidasyona Dayanan Prosesler

4.2.1. Eser organik madde oksidasyonu

Su kaynaklarında doğal proseslerle oluşan humik asitler, linyin, polinükleer aromatik hidrokarbonlar, pestisit ve herbisitler, deterjanlar, petrokimyasal ürünler, halojenli hidrokarbonlar gibi çeşitli organik maddeler bulunur. Bu organik maddelerin en önemli etkileri renk ve koku oluşumu, zehirlilik, birikicilik gibi etkileri çok düşük konsantrasyonlarda bile ortaya çıkar. Düşük konsantrasyonlardaki etkilerinden dolayı 'eser organik madde' olarak adlandırılmıştır. Eser organik maddelerden su arıtımında klorlama sonucu ortaya çıkan maddeler oldukça tehlikelidir.

4.2.2. Tat ve koku kontrolü

Suda tat ve kokuya sebep olan biyolojik kaynakların başında aktinomisetler ve algler gelir. Merkaptan ve sülfür bileşikleri de biyolojik orijinli koku veren maddeler arasındadır. İnorganik maddelerde suda tat ve kokuya sebep olabilir. Organik maddelerle birlikte su klorlanması ile oluşan maddeler de tat ve kokuya sebep olabilir. Bunlar arasında klorofenoller en önemli koku veren maddeler olarak sayılabilir. İnorganik maddeler ise suya metal tadı verirler. Suda tat bakımından önemli olan bileşikler CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_4 ve NaCl 'dir.

Tat ve koku veren madde gideriminde kimyasal oksidasyon, aktif karbon, vb. yöntemler kullanılır. Kimyasal oksidasyonda klor, KMnO_4 , ClO_2 ve ozon kullanılır.

4.2.3. Organik ve zehirli madde oksidasyonu

Fenol,pestisit, yüzey aktif madde, kalıcı KOİ giderimi için kimyasal oksidasyon metodları kullanılır. Biyolojik arıtma tesisi çıkışında biyolojik ayrışmaya dirençli organik madde türlerinin (kalıcı KOİ) gideriminde aktif karbon adsorbsiyonu ve kimyasal oksidasyon kullanılır. Tekstil, kağıt, metal endüstrileri atıksularında kimyasal oksidasyon ile arıtma yöntemleri son yıllarda uygulanmaya başlanmıştır.

4.2.4. Renk giderimi

Su ve atıksularda renge neden olan maddelerin çoğu humik asitler vb. maddelerdir. Humik maddelerin içinde kompleks halde bulunan metaller de bulunabilir. Oksidan maddeler su ve atıksuya eklendiğinde genellikle renk veren maddeleri tamamen oksitleyemez fakat görünür ışığı absorblayan grupları parçalar. Karbon-karbon çift bağları oksidan madde ilavesi ile parçalanır, metaller oksitlenir, şelat grupları parçalanır. Oksidan madde olarak klor, ozon ve klordioksit en yaygın olarak kullanılan türlerdir. Oksidasyon sonrasında yapılacak hızlı karıştırma (pıhtılaştırma), yavaş karıştırma (yumaklaştırma) ve filtrasyon işlemleri sonucunda atıksudaki renk, KOİ, tat ve koku, ağır metaller giderilir.

Kimyasal oksidasyon atıksularda rengin gideriminde en yaygın kullanılan metottur. Ozon kuvvetli oksidan maddedir aynı zamanda zehirli bileşik oluşturma olasılığı azdır. Dezavantajı maliyetinin fazla olmasıdır. Klor özellikle asidik pH değerlerinde etkilidir. pH arttırıldıkça temas süresi artar. Klor ile yapılan oksidasyon için gereken miktar fazladır ve zehirli bileşik oluşturma potansiyeli vardır. Hidrojen peroksit ise daha az etkili bir renk gidericidir ve maliyeti yüksektir.

4.2.5. Sülfür oksidasyonu

Sıcak yer altı suları, petrokimya, deri, kağıt ve tekstil endüstrileri sülfür bileşikleri içerirler. Sülfürün çevre açısından yarattığı problemler; tat, koku, toksisite ve korozyona sebep olmasındır.

Sülfür giderimi en yaygın şekilde hava ile oksidasyon yapılarak uygulanır. Ayrıca biyolojik oksidasyon, iyon değişimi ve ağır metallerle çöktürme uygulanabilir. Hava oksijeni ile sülfür oksidasyonu reaksiyonlarında çok sayıda stabil olmayan ara ürünler oluşur. pH değerine göre oluşan türler de farklılaşır ve reaksiyon hızları da değişir. Katalizör kullanılmazsa sülfürün hava ile oksidasyonu yavaş olur. Mangan, nikel ve kobalt tuzları katalizör olarak kullanılabilir.

4.2.6. Demir ve mangan oksidasyonu

Demir yer altı suları ile yüzey suları ve atıksularda özellikle Fe⁺² iyonu şeklinde ve organik-inorganik komplekslerle bağlı olarak bulunur. Demir gideriminde en yaygın olarak kullanılan yöntem kimyasal absorpsiyondur. Fe⁺² oksidasyon sonucu Fe⁺³'e yükseltgenir ve hızlı karıştırma, yavaş karıştırma, ve çöktürme işlemleri sonucunda Fe(OH)₃ olarak çöktürülür. Demir oksidasyonunda havalandırma çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Oksidasyon aşağıdaki şekilde yürür.



Bu reaksiyon pH>5.5 olduğunda daha hızlıdır. Yüksek alkalinite içeren sularda FeCO₃ (k) oluşumu demirin oksidasyonunu engelleyebilir. Oksidasyon için ozon, klordioksit, klor, potasyum permanganat, hidrojen peroksit kullanılarak oksitlenebilir.

Mangan da sularda Mn^{+2} olarak bulunur. Mangan zeolit ile iyon değişimi küçük ölçekli uygulamalarda kullanılabilir. Büyük ölçekli uygulamalarda ise Mn^{+2} kimyasal oksidasyon ile MnO_2 'ye oksitlenir ve hızlı karıştırma ,yavaş karıştırma, çökeltme ve filtrasyon işlemleri ile giderilir.

4.2.7. Siyanür oksidasyonu

Siyanür su ve atıksularda basit ve kompleks halde bulunur. Siyanür demir tuzları ile kimyasal çöktürme metodu kullanılarak arıtılabilir fakat bu işlem sonucunda siyanür tamamen ortadan kalkmaz. Bu sebepten dolayı siyanür arıtımında temel yöntem kimyasal oksidasyondur. Siyanür oksidasyonu ozon, H_2O_2 , potasyum permanganat kullanılarak yapılır.

4.2.8. Krom indirgenmesi

Krom gideriminde öncelikle Cr^{+6} 'nın Cr^{+3} 'e indirgenmesi gerekir. İndirgenme işlemi sonucunda Cr^{+3} , $Cr(OH)_3$ olarak çöktürülüp yüksek verimle atıksudan uzaklaştırılır. Krom indirgenmesi $pH < 3$ 'de kuvvetli bir indirgeyici ile yapılır. İndirgeme amacı ile kükürtdioksit, demir (II) sülfat, sodyum bisülfid ve sodyum metabisülfid kullanılır.

4.2.9. Ağır metal giderimi

Yüksek değerliklerinde daha etkili çöktürülebilen metallerin oksidasyonu için kimyasal oksidasyon uygulanır. Ayrıca kolloidal maddelerin destabilizasyonunu kolaylaştırarak diğer arıtma yöntemleri için yardımcı olur. Organik bileşikler polar yapılara dönüşür.

Humik asitlerin oksidasyonu ile daha kolay koagüle olan şelat yapıcı gruplar oluşur. Metal iyonları ise oksidasyon sonucu yükseltgenerek daha iyi çökebilir bileşikler haline gelir. Ayrıca aktif çamur sistemlerinde filament yapıdaki mikroorganizmaları kontrol ederek çamur kabarma problemi ortadan kaldırılır. Kanalizasyon ve arıtma sistemlerinde kokuya sebep olan organik maddeler klor ile oksitlenerek koku problemi ortadan kaldırılır.

4.2.10. Kimyasal oksidasyon uygulamasına bir örnek

Kimyasal oksidasyon uygulamasına örnek olarak kimyasal sentez ile üretim yapan bir ilaç endüstrisi atıksuyu üzerinde Gürel, Kabdaşlı ve Tünay (1998) tarafından yapılan çalışma aşağıda özetlenmiştir.

Bu çalışmada paracetomole, omeprazole ve mephenoxolone olmak üzere üç farklı üretimin yapıldığı bir tesiste oluşan atıksular oldukça değişken karakterdedir. Bunlardan paracetamole atıksuyu üzerinde yürütülen biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında 0.25-0.77 g KOİ / g UAKM arasındaki yüklemelerde % 95'in üzerinde KOİ giderimi sağlanmış ve atıksuyun biyolojik olarak ayrışabildiği tespit edilmiştir. Omeprozole üretiminden kaynaklanan atıksuların biyolojik ayrışmaya direnç gösterdiği ancak kimyasal oksidasyon sonucu biyolojik olarak ayrışabilir forma dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu atıksuda NaOCl ve H₂O₂ kullanılarak yürütülen kimyasal oksidasyon deneylerinde % 25 TOK giderimi sağlanmıştır. Kimyasal oksidasyona tabi tutulan bu atıksuyun biyolojik olarak arıtılabilirliği araştırılmış ve % 80 KOİ giderimi elde edilmiştir. Mephenoxolone atıksuları ise kimyasal oksidasyon sonrası bile biyolojik ayrışmaya direnç göstermiş tir. Dolayısıyla inert yapıda olan bu atıksular tehlikeli atık olarak değerlendirilmiştir.

Atıksulardaki organik maddelerin biyolojik olarak ayrıştırılabilir formda olmaması durumunda biyolojik arıtma öncesi bir ön işlem ihtiyacı ortaya çıkarır. Bu bağlamda

kimyasal oksidasyon uygulanabilir tek yöntemdir. Kimyasal oksidasyon ile atıksuda bulunan organik maddenin kolay ayrışabilir forma dönüştürülmesinin yanı sıra biyolojik arıtmaya verilecek organik madde yükünü de azaltır. Organik madde yükünün azalması ile birlikte biyolojik arıtmada seyrelme ihtiyacı da ortadan kalkacaktır.

Kimyasal oksidasyon deneylerinde oksidan madde olarak NaOCl ve H₂O₂ kullanılmıştır. pH değeri 3-4 arasında tutulmuştur. Katalizör olarak FeSO₄, FeCl₃, ZnCl₂ denenmiştir. Oksidan dozları ise kimyasal oksijen ihtiyacı eşdeğeri ve bazı durumlarda kimyasal oksijen ihtiyacı ihtiyacının 3 katına kadar denenmiştir. Deneysel çalışmada NaOCl kaynağı olarak ticari çamaşır suyu kullanılmış ve klor oranı % 53 olarak ölçülmüştür. H₂O₂ konsantrasyonu ise %35'dir. Kimyasal oksidasyon işleminde numuneye belirlenen dozda oksidan madde ilave edilerek oksidasyon reaksiyonunun yürüyüşü ORP ve pH ile kontrol edilmiştir. Kimyasal oksidasyon sonucu numunede katalizör olarak FeSO₄, FeCl₃ ve ZnCl₂ kullanılarak çalışma tekrarlanmıştır. NaOCl ile oksidasyon sonucu reaksiyona girmeden kalan fazla klor difüzörle havalandırma yapılarak giderilmiştir. Fazla klorun hava ile giderilemediği durumlarda Na₂SO₃ kullanılmıştır. H₂O₂ ile yürütülen oksidasyon çıkış numuneleri de H₂O₂ stabilizasyonu için havalandırmaya tabi tutulmuştur.

Kimyasal oksidasyon ile arıtılabilirlik çalışması yapılmış omeprazole numunesinin çeşitli seyreltileri üzerinde yapılan çalışmalar aşağıda Tablo 4.2. ve 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Omeprazole Atıksularının Kimyasal Oksidasyon Sonuçları

Oksidan	Dozu	Katalizör	Dozu	PH oks.	TOK Giriş	TOK Çıkış	Verim %
KOİ+NO ₂ /H ₂ O ₂	1+1/1	-	-	3.16	14050	9925	29
KOİ/H ₂ O ₂	1/3	-	-	3.18	14050	10275	27
KOİ/H ₂ O ₂	1/3	FeSO ₄	1500	3.04	14050	11580	18
KOİ/NaOCl	1/3	-	-	3.38	14050	11990	15

Tablo 4.3. Omeprazole Atıksuyunun Biyolojik Arıtılabilirlik Deney Sonuçları

Seyrelme Oranı	KOI giriş (mg/l)	KOI çıkış (mg/l)	Verim	Biyokütle mg UAKM/l	Besleme Süresi (s)	F/M
1/25	875	175	80	1000	72	0.23
1/25	935	760	19	1200	19	0.18
1/25	935	435	53	1200	22	0.45
1/25	935	315	66	1200	65	0.19
1/25	935	250	73	1200	137	0.10
1/25	970	880	9	700	14	0.22
1/25	970	595	39	700	38	0.34
1/25	970	225	77	700	62	0.41
1/10	2460	1100	55	1000	45	0.73
1/10	2460	650	74	1000	93	0.47
1/5	4995	3990	20	800	20	1.51
1/5	4995	2090	58	800	47	1.85
1/5	4995	1430	71	1000	93	0.92

Tablodan da görülebileceği gibi çalışılan bütün seyrelti oranlarında 5 gün ve üzeri civarındaki bekleme sürelerinde % 75 KOİ giderimi sağlanmıştır.

Sonuç olarak kimyasal oksidasyon biyolojik olarak ayrıştırılması mümkün olmayan omeprazole atıksuyunun biyolojik olarak ayrışabilir hale gelmesini sağlamıştır.

4.3. Oksidasyon Redüksiyon Potansiyali (ORP)

Oksidasyon redüksiyon potansiyali (ORP) ölçümü yüzey sularının, atıksuların ve arıtma sistemlerinin durumunu kontrol etmek için kullanılır. Örneğin sistemin aerobik ya da anaerobik olup olmadığı ORP ölçümü ile belirlenir. Bunun dışında su ve atıksu klorlamasında klorlama kontrolü amacı ile kullanılır. ORP galvanik yapıdaki düzeneklerle tespit edilir. Bu düzenekte bir adet referans elektrot (kalomel) ve

indikatör elektrot (platin ya da altın) bulunur. Kalomel elektrot katot, platin ya da altın elektrot ise anottur. Oksidasyon redüksiyon potansiyalini tespit etmek oldukça zordur. ORP düzeneğinde tespit edilebilecek türler elektrot yüzeyinde reaksiyona giren türlerdir. Reaksiyona giren türlere elektroaktif türler denir. ORP düzeneğinde okunan voltaj değeri birçok elektrot potansiyalinin karışımıdır. Bu değeri tek bir reaksiyonun potansiyal değeri olarak tespit etmek zordur. ORP düzeneği ölçüm yapılacak su/atıksu numunesine konulduğunda okunan voltaj değeri zamanla değişiklik gösterir. Genellikle belli bir süre sonunda okunan değer ilk okuma değerinden daha düşüktür. (Snoeyink, Jenkins 1980)



BÖLÜM 5. KOMPLEKS YAPICI BİLEŞİKLER

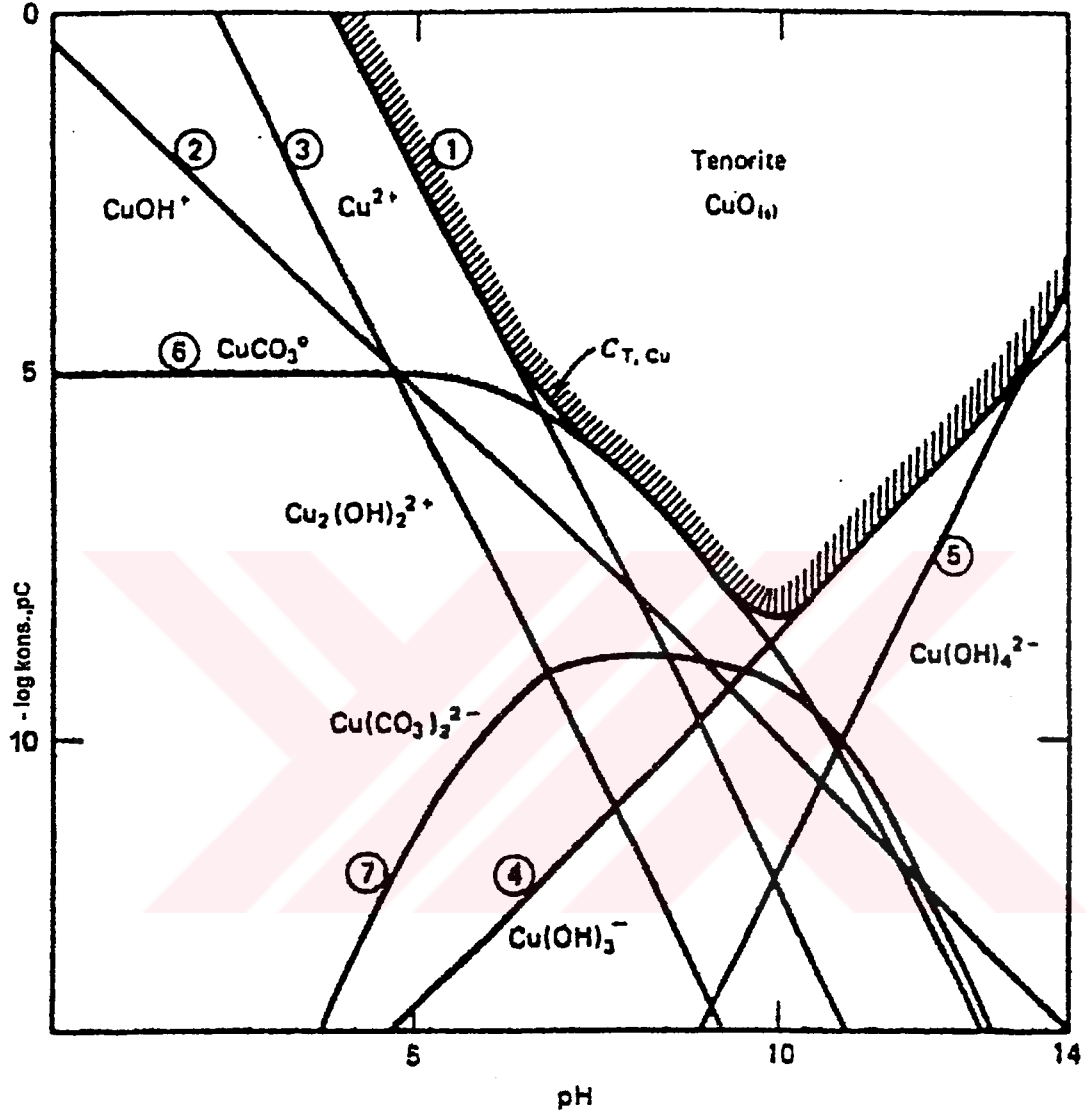
5.1. Kompleks Yapıcı Bileşiklerin Özellikleri

Kompleks bileşikler doğal sularda ve arıtma işlemlerinde arıtmayı zorlaştıran etkilerinden dolayı önemli rol oynar. Kompleks yapıcı maddeler metallerin çözünürlüğünü arttırarak çöktürülemeyecek duruma getirirler. Kompleks yapıcı bileşikler bir veya daha fazla merkezi atoma ligand denilen iyon veya moleküllerin atomu kuşatarak bağlanması ile oluşur. Merkezi atomun ligandlarla yaptığı bağ sayısı koordinasyon sayısı olarak tanımlanır. Merkezi atomlar elektron alıcısı, ligandlar elektron vericisi olarak hareket eder. Serbest elektron çifti verebilen moleküller ligand olarak kompleks yapmaya eğilimlidir. Metaller ise elektron almaya eğilimlidir. Metal iyonlarının koordinasyon sayıları yaptığı komplekslere göre değişir. Doğal sularda bulunan maddelerin metaller ile yaptıkları kompleksler çok çeşitli olup bunların çoğunun yapısı bilinmemektedir. Doğal sularda bulunan kompleks yapıcı bileşiklerin kaynağı evsel ve endüstriyel atıksulardır. Örneğin EDTA (Etilendiamintetraasetikasit) ve NTA (Nitrilotriasetikasit) endüstriyel atıksulardan kaynaklanan çok sık rastlanan kompleks yapıcı bileşiklerdir. Ayrıca sularda doğal olarak ligand yapısında maddeler bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak Hümik Asitler verilebilir. Ligandlar organik ve inorganik yapıda olabilir. Organik ligandların yaptığı kompleksler su kimyasında iki hususta önemlidir. Bunlardan birincisi sudaki bileşenlerin tespitinde organik bileşikler kompleks yapıcı olarak kullanılır. Örneğin EDTA suyun sertliğinin belirlenmesinde kullanılır. EDTA, Ca^{+2} ve Mg^{+2} ile kompleks yapar. 1,10-fenantrolin ise KOİ testinde indikatör olarak kullanılır.

Metal iyonlarının su ve atıksularda yaptıkları komplekslerin tümü bilinmemektedir. Serbest haldeki metal iyonlarını kompleks metal iyonlarından ayırmak için çeşitli analitik metotlar vardır. Bunlar; spesifik iyon elektrotları, polarografik, amperometrik, voltametrik metotlar ve spektrofotometre'dir . Spesifik iyon elektrotları sadece seçici oldukları serbest haldeki metal iyonunu saptayabilir. Kompleks ve serbest haldeki metal iyonlarının toplam konsantrasyonu 'Wet Chemical' yöntemleri ile bulunur. Kompleks metal konsantrasyonu iki ölçüm arasındaki farkın bulunması ile saptanır. Burada dikkat edilmesi gereken husus ölçümü etkileyebilecek girişim yapıcı maddelerin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Voltametri, polarografi, spektrofotometri yöntemleri serbest ve kompleks haldeki iyonları birbirinden ayıramaz.

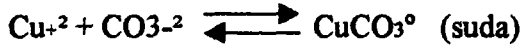
Doğal su kaynaklarında kompleks ve serbest halde bulunan metal iyonları ekosistemler üzerinde farklı etkiler gösterirler. Ağır metallerin balıklar üzerindeki toksik etkileri incelendiğinde suyun sertliğinin toksisite üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Ağır metaller sert sulara yumuşak sulara göre daha az toksik etki gösterirler. Bu durum ağır metal iyonları ile alkalinite iyonları (HCO_3^- , CO_3^{2-}) arasındaki kompleks oluşumu ile açıklanabilir. Su sertliği arttıkça alkalinite de artar.

Aşağıda Şekil 5.1.'da karbonat sistemi ile tamponlanmış suda bakır türlerinin dağılımı görülmektedir.



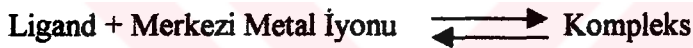
Şekil 5.1. Karbonat Sistemi ile Tamponlanmış Suda Bakır Türlerinin Dağılımı

Şekilden de görülebileceği gibi pH değeri 5.5'den küçük ise Cu^{+2} baskın olan türdür. pH arttırıldıkça CuCO_3^0 , $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ türleri oluşur. Yüzeysel suların pH değeri 6.5-9.5 arasındadır. Bu değerler arasında CuCO_3^0 baskındır. Kompleks oluşumu reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

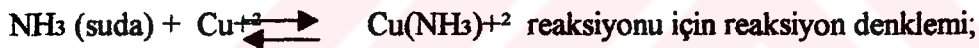


5.2. Kompleks Stabilizesi ve Denge Hesaplamaları

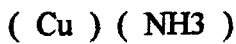
Kompleksler için denge sabitleri genellikle kompleks oluşumu yönünde yazılır.



Örneğin;



$$= 10^4 = K_s = \text{Stabilite Sabiti}$$



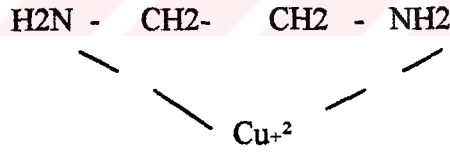
Bu denklemde denge sabiti stabilite sabitidir. Stabilite sabitinin değeri ne kadar büyük ise kompleks o kadar karardır. Ortamda bir metal iyonu ve metal iyonu ile kompleks yapan birkaç ligand varsa metal iyonu stabilite sabiti büyük olan kompleksi oluşturur. Stabilitesi en büyük kompleks bileşikler 5-6 halka oluşturan şelatlardır. Kompleks stabilitesini genel kurallar şeklinde ifade etmek oldukça güçtür. Bununla beraber bazı genellemeler yapılabilir. A-metal katyonlar örneğin; Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Si^{+4} oksijen ihtiva eden ligandlarla (karbonat, hidroksit, oksijen vb.) birleşir. Diğer metal iyonları B-metaller örneğin; Ag^+ , Zn^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Sn^{+2} , vb ise S, P ve N içeren

ligandlarla (amonyak, sülfat vb.) birleşme eğilimi gösterirler. Bu gruptaki metal iyonları için kompleks stabilitesi metal iyonunun yükü ile orantılıdır. Alkali metaller en düşük stabilitesi olan kompleksleri oluşturur. Cr^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+2} , Ni^{+2} 'nin ise birçok ligandla kompleks yapma eğilimi vardır.

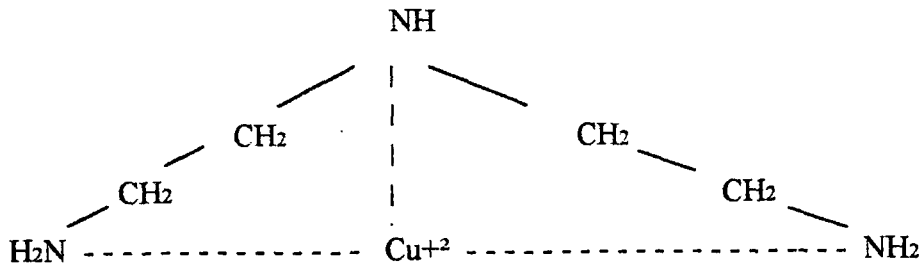
Şelat yapıcı maddelerin stabilitesi için de bazı genel tanımlamalar yapılabilir. 5 ve 6 tane halka içeren koordinasyon bileşikler en çok stabil olan bileşiklerdir. Örneğin; EDTA-4 ve 1,10 fenantrolin kompleksi 5 halka içerir ve 4 halka içeren bazı karbonat ve sülfat bileşiklerinden daha karardır. Şelatların stabilitesi merkezi metal iyonunu ve şelat yapıcı maddenin bağlantı sayısı ile orantılıdır. Genellikle bağlantı sayısı arttıkça şelatın stabilitesi artar.

Bu tez konusu çalışmada Cu^{+2} ve EDTA arasında oluşan kompleksler önemlidir. Aşağıda Şekil 5.1.'de etilendiamin, dietilendiamin ve trietilendiamin ile Cu^{+2} arasında oluşan komplekslerin yapısı verilmektedir.

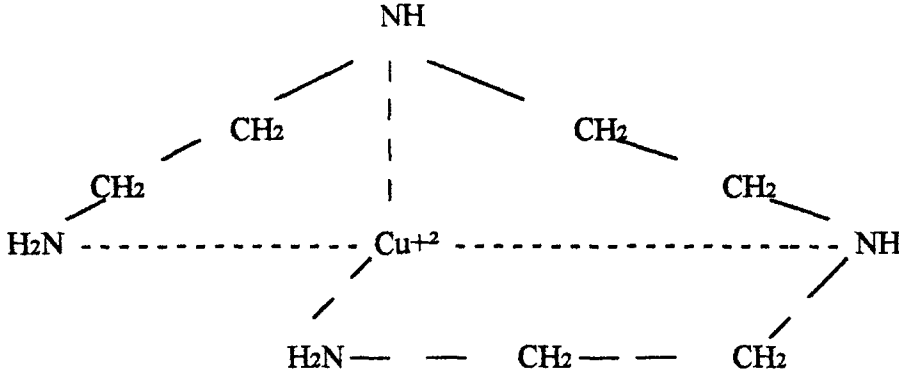
Etilendiamin



Dietilendiamin



Trietilendiamin



Şekil 5.2. Etilendiamin, Dietilendiamin ve Trietilendiamin ile Cu^{+2} Arasında Oluşan Kompleks Yapıları.

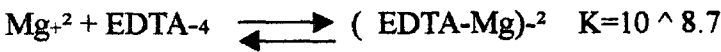
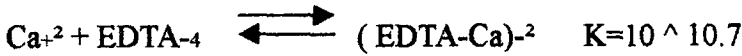
Yukarıdaki kompleksler için Stabilite sabitleri;

Etilendiamin $K_s = 10^{11}$

Dietilendiamin $K_s = 10^{16}$

Trietilendiamin $K_s = 10^{20}$

Bağlantı sayısının artışı ile kompleks stabilizesinin artışına 'Şelat Etkisi' denir. Metal iyonları ile kompleks oluşturan bir ligand eşit konsantrasyonda iki metal iyonu içeren solüsyona katılırsa ligand stabilite sabiti büyük olan kompleksi oluşturma yönünde eğilim gösterir. Örneğin; şelat yapıcı madde EDTA^{-4} titrasyonu ile Ca^{+2} ve Mg^{+2} içeren solüsyona eklenirse aşağıdaki kompleks oluşturan reaksiyonlar oluşur.



($\text{EDTA} - \text{Ca}$)⁻² kompleksinin stabilite sabiti ($\text{EDTA}-\text{Mg}$)⁻² kompleksinin stabilite sabitinden büyük olduğu için öncelikle EDTA^{-4} ve Ca^{+2} arasındaki reaksiyon

tamamlanır yani bütün Ca^{+2} iyonları kompleks hale geçer daha sonra EDTA-4 ile Mg^{+2} arasındaki reaksiyon başlar.

5.2. Metal Sanayi Atıksularında Bulunan Kompleks Yapıcı Maddeler

Metal sektöründe kompleks yapıcı maddeler başlıca elektriksiz kaplama, daldırma kaplaması, kimyasal aşındırma ve elektrik devresi basım ünitelerinden kaynaklanır. Üretim esnasında baz metal çözünerek kompleks kompleks metal içeren çözeltilere geçer ve böylelikle bu tür işlemlerden kaynaklanan önemli miktarda kompleks metal içerirler. Metal sanayinde çok sık rastlanan kompleks yapıcı maddeler aşağıda Tablo 5.2.'de verilmektedir.

Tablo 5.1. Metal Endüstrisinde Yaygın Olarak Kullanılan Kompleks Yapıcı Maddeler (Kabdaşlı, 1992)

Amonyak	Ftalosiyanın
Amonyum klorür	Potasyumetilksantat
Amonyum hidroksit	Fosforik asit
Amonyum biflorür	Polietilenimin (PEI)
Asetilasetan	Polimetakriloaseton
DTPA	Poli (P-vinilbenzilminodiasetik asit)
Dipridil	Rochelle tuzu
Disulfopirokatekol (PDS)	Sodyum glukonat
Disalisilaldehit 1,2- propilendiamin	Sodyum pirofosfat
Dimerkaptopropanol (BAL)	Süksinik asit
Ditizon	Sodyum amino asetat
Dietil Ditiyofosforik asit	Sodyum tripolifosfat
Etilendiamintetraasetikasit (EDTA)	Sitrik asit
Etilenbis (EHPG)	Siyanür
Etilendiamin	Sulfosalisilik asit (SSA)
Etilendiamintetra (EDTPO)	Salisilaldoksim

Tablo 5.1.(Devam)

Gliserik asit	Sodyum hidroksi asetat
Glikolik asit	Sodyum Sitrat
Glukonik asit	Sodyum florür
Hidroksietetilendiaminriasetikasit (HEDTA)	Sodyum malat
Hidroksietilidendifosforikasit (HEDP)	Tartarik asit
HEDDA	Tiyöüre
Laktik asit	Trisodyum fosfat (TSP)
Malik asit	Triflorasetilaseton
Monosodyum fosfat	Tenoiltrifloraaseton
Nitriлотriasetik asit (NTA)	Trietilentetramin
N-Dihidroksietilglisin	Triaminotrietenamin
Nitriлотilen fosforik asit (NTPO,ATMP)	Trietanolamin (TEA)
N-Hidroksietilendiamin	Tetrafenilporfin
O-Fenantrolin	Toluen dital
Oksin,8-Hidrokinolin (Q)	Tiyoglikolik asit
Oksinsulfonik asit	

5.4. Kompleks Metal Atıksu Kaynakları ve Kontrolü

Alıcı ortamlarda kirlenme açısından önemli olan başlıca metal iyonları; kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinkodur. Bu metallerin ekosistemler üzerinde zehirlilik ve birikicilik özellikleri vardır. Ağır metal iyonları endüstriyel faaliyetler sonucu oluşur. Ağır metal iyonları demir çelik üretimi, inorganik kimyasal madde üretimi, akü üretimi, dökümhaneler, demir dışı metal üretimi ve metal son işlemleri endüstrilerinden kaynaklanır. Ağır metal iyonu içeren endüstriyel atıksu kaynakları kategori olarak Tablo 5.2.'de verilmektedir.

Tablo 5.2. Endüstriyel Atıksulardaki Ağır Metal Yükleri (Kabdaşlı,1992)

Endüstri	Kadmiyum (kg/gün)	Nikel (kg/gün)	Bakır (kg/gün)	Kurşun (kg/gün)	Çinko (kg/gün)
Demir-çelik üretimi	1.26	26	20	36	30
İnorganik kimyasal üretimi	1.38	140	1000	27	83
Akü üretimi	0.4	0.54	0.028	0.17	9.6
Elektronik parça üretimi	0.0037	0.056	0.46	0.071	0.16
Dökümhane	2.3	0.58	21	54	170
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
Deterjan üretimi		0.014	0.041	0.0024	
Kauçuk üretimi	0.14	1.3	0.43	0.87	8.0
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

Tablodan da görüleceği gibi ağır metal yükleri açısından önemli olan endüstriler demir ve çelik üretimi, inorganik kimyasal madde üretimi, akü üretimi, dökümhaneler, demir dışı metal üretimi ve metal son işlemleri endüstrisidir. Bu endüstri kolları içerisinde metal son işlemleri endüstrisi arıtma teknolojilerinde model olarak ele alınabilir. Metal son işlemleri endüstrisinde kullanılan hammaddeler oldukça çeşitlidir. Metal olarak bakır, demir, nikel vb. metaller ile altın ve platin gibi değerli metaller de kullanılır. Metal son işlemlerindeki banyolar asitler, bazlar, kompleks yapıcılar, siyanür bileşikleri, organik katkı maddeleri, yağlar ve yüzey aktif maddeler içerirler. Metal son işlemleri endüstrilerinden kaynaklanan atıksular yedi gruba ayrılır. Bunlar;

Siyanür içeren atıksular

Cr+6 içeren atıksular

Yağlı atıksular

Çözücüler

Kompleks metal içeren atıksular

Değerli metaller içeren atıksular

Adi metaller içeren atıksular

Metal son işlemleri endüstrisinde uygulanan işlemlere göre alt kategoriler ve bu kategorilerde bulunan atıksu grupları Tablo 1.6.' da verilmektedir. Tablodan kompleks metal içeren atıksuların aşındırma ve kimyasal işleme, elektriksiz kaplama ve temizleme işlemlerinden kaynaklandığı görülmektedir. Bu tür işlemlerden kaynaklanan atıksularda bulunabilecek ağır metal türleri genellikle kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinkodur. Bu metallerin kompleks metal içeren atıksularda bulunan konsantrasyonları ise Tablo 5.3.'de verilmektedir.

Tablo 5.3. Metal Son İşlemleri Endüstrilerinde Uygulanan İşlemlere Göre Alt Kategoriler (Kabdaşlı, 1997)

İşlemler	Adi metaller	Değerli metaller	Kompleks metaller	Cr+6 içeren atıksular	Siyanür	Yağlar	Çözücüler
Elektrokaplama	*	*		*	*		
Elektriksiz kaplama	*	*	*		*		
Eloksalleme	*			*			
Kimyasal dön.kap.	*	*		*	*		
Aşındırma ve kim.işl.	*	*	*	*			
Talaş kaldırma	*			*			
Temizleme	*	*	*		*	*	*
Talaş kaldırma	*					*	
Parlatma	*	*				*	
Makine ile parlatma	*			*		*	
Perdahlama	*	*				*	
Darbe ile şekillenme	*					*	
Basınçla şekillenme	*					*	
Kesme	*					*	
Isıl işlem	*					*	*
Isıl kesme	*					*	
Kaynaklama	*						
Sarı kaynak	*						
Lehimleme	*						
Alevle kaplama	*						
Kumlama	*						
Püskürtmeile kesme	*					*	
Elekt.deşarjlı kesme	*					*	
Elektrokimy. işleme	*				*	*	*
Elektron ışını ile işleme	*						
Lazer ile işleme	*						
Plazma ark ile işleme	*						
Ultrasonik işleme	*						
Sinterleme	*						
Laminelleme	*						
Daldırma ile kaplama	*						
Saçma	*						
Buhar kaplaması	*						
Isı ile kaplama	*						
Tuz banyosu tufal gid.	*					*	
Çözücü ile yağ giderme	*					*	*
Boya sıyırma	*					*	*
Boyama	*					*	*
Elektrostatik boyama	*			*		*	*
Elektroboyama	*						*
Vakumlu metal boya	*						
Montaj	*					*	*
Kalibrasyon	*					*	

Tablo 5.4. Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Kompleks Metal Altkategori Atıksularında Metal Konsantrasyonları (Kabdaşlı, 1992)

Metal	Min.Kons. (mg/l)	Maks. Kons. (mg/l)	Ort. Kons. (mg/l)	Medyan (mg/l)
Kadmiyum	0.0	3.65	0.247	0.0
Bakır	0.0	62.6	10.0	5.9
Kurşun	0.0	3.61	0.372	0.0
Nikel	0.0	294.0	22.5	0.55
Çinko	0.02	17.6	3.05	0.21

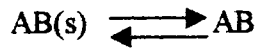
Yukarıdaki tablodan da görülebileceği gibi metal son işlemleri endüstrilerinde bulunan başlıca kirleticiler kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinkodur. Yönetmeliklerde bu parametreler için sağlanması gereken deşarj standartları oldukça düşüktür. Bu metallerin kompleks yapma eğilimleri de fazladır. Ayrıca yukarıda sıralanan metaller ekosistemler üzerinde zehirli etki yapan elementler olup zehirlilik dereceleri sıcaklık, pH, organik madde ve diğer metallerin de ortamda bulunmasına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Bir başka deyişle metallerin etki dereceleri kompleks yapma eğilimine bağlı olarak değişir.

Metallerin çözünürlüğü suda bulunan organik madde ve diğer metallere bağlı olarak değişkenlik gösterir. pH zehirlilik üzerinde oldukça etkilidir. Ortamda organik madde ve başka bir metal bulunmasa bile serbest halde bulunan metal iyonları konsantrasyonun yüksek olduğu yüksek pH değerlerinde bu metallerin hidrosokompleks konsantrasyonlarının ihmal edilmeyecek mertebede olduğu bilinmektedir.

Hidrosokompleksler metalin OH- ligandıyla kompleks yapması ile oluşur. Bu türler monomerik ve polimerik olarak ikiye ayrılırlar. Polimerik türler daha çok geçiş türü olarak ele alınmakta ve oluşum kinetikleri ve stabilite sabitleri hakkında literatürde

yeterli veri bulunmamaktadır. Hidroksokomplekslerin monomerik türlerinin oluşumu ise pH'ya bağlıdır ve özellikle alkali pH değerlerinde bu türlerin konsantrasyonları artar.

Her kimyasal bileşik çözücü ortamda belirli bir oranda çözünür ve doymuş çözelti oluşturabilir. Suda çözünen bir bileşik ise iyonlarına ayrışır. Bu reaksiyonları aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.



Bu iki reaksiyon birleştirilirse;



Burada (s) AB bileşiğinin katı (solid) formunda olduğunu gösterir. Bu reaksiyon için kimyasal denge, oluşan iyonların kimyasal aktivitelerinin çarpımıdır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$K_{eq} = (A^-) (B^-)$$

Kimyasal aktivite yerine molar konsantrasyon kullanılır ve çözünürlük dengesini kimyasal dengeden ayırmak için K_{eq} yerine çözünürlük sabiti K_{sp} (solubility product) kullanılırsa yukarıdaki eşitlik;

$$K_{sp} = [A^+] [B^-] \quad \text{şeklinde ifade edilir.}$$

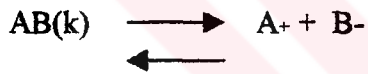
Reaksiyon 2 ya da daha fazla değerlikli iyon için yazılırsa;

yeterli veri bulunmamaktadır. Hidroksokomplekslerin monomerik türlerinin oluşumu ise pH'ya bağlıdır ve özellikle alkali pH değerlerinde bu türlerin konsantrasyonları artar.

Her kimyasal bileşik çözücü ortamda belirli bir oranda çözünür ve doymuş çözelti oluşturabilir. Suda çözünen bir bileşik ise iyonlarına ayrışır. Bu reaksiyonları aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.



Bu iki reaksiyon birleştirilirse;



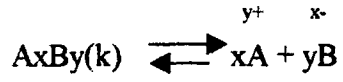
Burada (s) AB bileşiğinin katı (solid) formunda olduğunu gösterir. Bu reaksiyon için kimyasal denge, oluşan iyonların kimyasal aktivitelerinin çarpımıdır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$K_{eq} = (A^-) (B^-)$$

Kimyasal aktivite yerine molar konsantrasyon kullanılır ve çözünürlük dengesini kimyasal dengeden ayırmak için K_{eq} yerine çözünürlük sabiti K_{sp} (solubility product) kullanılırsa yukarıdaki eşitlik;

$$K_{sp} = [A^+] [B^-] \text{ şeklinde ifade edilir.}$$

Reaksiyon 2 ya da daha fazla değerlikli iyon için yazılırsa;



Bu reaksiyon için çözünürlük dengesi şu şekilde verilebilir.

$$K_{sp} = [A]^x [B]^y$$

K_{sp} bir bileşiğin su ortamındaki çözünürlüğünün göstergesidir. Düşük K_{sp} değeri bileşiğin suda düşük oranda çözündüğünü gösterir. Bazı bileşiklerin K_{sp} değerleri Tablo 5.5.'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Bazı Bileşiklerin Ksp Değerleri (Duran ve Demirel, 1997)

Madde	Formül	Ksp*
Alüminyum hidroksit	Al(OH) ₃	2.0 * 10 ⁻³²
Baryum asetat	Ba ₃ (AsO ₄) ₂	7.7 * 10 ⁻⁵¹
Baryum karbonat	BaCO ₃	8.1 * 10 ⁻⁹
Baryum kromat	BaCrO ₄	2.4 * 10 ⁻¹⁰
Baryum florür	BaF ₂	1.7 * 10 ⁻⁶
Baryum iyodür	Ba(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O	1.5 * 10 ⁻⁹
Baryum oksalat	BaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	2.3 * 10 ⁻⁸
Baryum sülfat	BaSO ₄	1.08 * 10 ⁻¹⁰
Berilyum hidroksit	Be(OH) ₂	7.0 * 10 ⁻²²
Bizmut iyodit	BiI ₃	8.1 * 10 ⁻¹⁹
Bizmut fosfat	BiPO ₄	1.3 * 10 ⁻²³
Bizmut sülfür	Bi ₂ S ₃	1.0 * 10 ⁻⁹⁷
Kadmiyum arsenat	Cd ₃ (AsO ₄) ₂	2.2 * 10 ⁻³³
Kadmiyum hidroksit	Cd(OH) ₂	5.9 * 10 ⁻¹⁵
Kadmiyum oksalat	CdC ₂ O ₄ ·3H ₂ O	1.5 * 10 ⁻⁸
Kadmiyum sülfid	CdS	7.8 * 10 ⁻²⁷
Kalsiyum arsenat	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	6.8 * 10 ⁻¹⁹
Kalsiyum karbonat	CaCO ₃	8.7 * 10 ⁻¹⁹
Kalsiyum florür	CaF ₂	4.0 * 10 ⁻¹¹
Kalsiyum hidroksit	Ca(OH) ₂	5.5 * 10 ⁻⁶
Kalsiyum iyodat	Ca(IO ₃) ₂ ·6H ₂ O	2.6 * 10 ⁻⁷
Kalsiyum oksalat	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	2.6 * 10 ⁻⁹
Kalsiyum fosfat	Ca ₃ (PO ₄) ₂	2.0 * 10 ⁻²⁹
Kalsiyum sülfat	CaSO ₄	1.9 * 10 ⁻⁴
Seryum(III) hidroksit	Ce(OH) ₃	2.0 * 10 ⁻²⁰
Seryum(III) iyodat	Ce(IO ₃) ₃	3.1 * 10 ⁻¹⁰
Seryum(III) oksalat	Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·9H ₂ O	3.0 * 10 ⁻²⁹

Tablo 5.5. (Devam)

Krom(III) hidroksit	Cr(OH) ₃	6.0 * ⁻³¹
Kobalt(II) hidroksit	Co(OH) ₂	1.0 * ⁻⁴³
Bakır(II) arsenat	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	7.6 * ⁻⁷⁶
Bakır(I) brom	CuBr	5.2 * ⁻⁹
Bakır(I) klorür	CuCl	1.2 * ⁻⁶
Bakır(I) iyodür	CuI	5.1 * ⁻¹²
Bakır(II) iyodat	Cu(IO ₃) ₂	7.4 * ⁻⁸
Bakır(I) sülfid	Cu ₂ S	2.0 * ⁻⁴⁷
Bakır(II) sülfat	CuS	9.0 * ⁻³⁶
Bakır(I) tiyosiyonat	CuSCN	4.8 * ⁻¹⁵
Demir(III) arsenat	FeAsO ₄	5.7 * ⁻²¹
Demir(II) karbonat	FeCO ₃	3.5 * ⁻¹¹
Demir(II) hidroksit	Fe(OH) ₂	8.0 * ⁻¹⁶
Demir(III)hidroksit	Fe(III) ₃	4.0 * ⁻³⁸
Kurşun arsenat	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4.1 * ⁻³⁶
Kurşun bromür	PbBr ₂	3.9* ⁻⁵
Kurşun karbonat	PbCO ₃	3.3* ⁻¹⁴
Kurşun klorür	PbCl ₂	1.6* ⁻⁵
Kurşun kromat	PbCrO ₄	1.8* ^{- 14}
Kurşun florür	PbF ₂	3.7* ⁻⁸
Kurşun iyodür	Pb(IO ₃) ₂	2.6* ⁻¹³
Kurşun iyodit	PbI ₂	7.1* ⁻⁹
Kurşun oksalat	PbC ₂ O ₄	4.8* ⁻¹⁰
Kurşun sülfat	PbSO ₄	1.6* ^{- 8}
Kurşun sülfür	PbS	8.0* ^{- 28}
Mag.amonyum fosfat	MgNH ₄ PO ₄	2.5* ^{- 13}
Magnezyum arsenat	Mg ₃ (AsO ₄) ₂	2.1 * ⁻²⁰
Magnezyum karbonat	MgCO ₃ ·3H ₂ O	1.0* ⁻⁵

Tablo 5.5. (Devam)

Magnezyum oksalat	MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	1.0* ⁻⁸
Manganez(II) hidroksit	Mn(OH) ₂	1.2* ¹¹
Cıva(I) bromür	Hg ₂ Br ₂	5.8* ⁻²³
Cıva(I) klorür	Hg ₂ Cl ₂	1.3* ⁻¹⁸
Cıva(I) iyodür	Hg ₂ I ₂	4.5* ⁻²⁹
Cıva(I) sülfat	Hg ₂ SO ₄	7.4* ⁻⁷
Cıva(II) sülfür	HgS	4.0* ⁻⁵³
Cıva(I) tiyosiyonat	Hg ₂ (SCN) ₂	3.0* ⁻²⁰
Nikel arsenat	Ni ₃ (AsO ₄) ₂	3.1* ⁻²⁶
Nikel karbonat	NiCO ₃	6.6* ⁻⁹
Nikel hidroksit	Ni(OH) ₂	6.5* ⁻¹⁸
Nikel sülfür	NiS	3.0* ⁻¹⁹
Gümüş arsenat	Ag ₃ AsO ₄	1.0* ⁻²²
Gümüş bromat	AgBrO ₃	5.77* ⁻⁵
Gümüş brom	AgBr	5.25* ⁻¹³
Gümüş karbonat	Ag ₂ CO ₃	8.1* ⁻¹²
Gümüş klorür	AgCl	1.78* ⁻¹⁰
Gümüş kromat	Ag ₂ CrO ₄	2.45* ⁻¹²
Gümüş siyanür	Ag(Ag(CN) ₂)	5.0 * ⁻¹²
Gümüş iyodat	AgIO ₃	3.02* ⁻⁸
Gümüş iyodür	AgI	8.31* ⁻¹⁷
Gümüş oksalat	Ag ₂ C ₂ O ₄	3.5* ⁻¹¹
Gümüş oksit	Ag ₂ O	2.6* ⁻⁸
Gümüş fosfat	Ag ₃ PO ₄	1.3* ⁻²⁰
Gümüş sülfat	Ag ₂ SO ₄	1.6* ⁻⁵
Gümüş sülfür	Ag ₂ S	2.0* ⁻⁴⁹
Gümüş tiyosiyonat	AgSCN	1.0* ⁻¹²
Stronyum karbonat	SrCO ₃	1.1* ⁻¹⁰
Stronyum kromat	SrCrO ₄	3.6* ⁻⁵

Tablo 5.5. (Devam)

Stronyum florür	SrF ₂	2.8* ^ -9
Stronyum iyodat	Sr(IO ₃) ₂	3.3* ^ -7
Stronyum oksalat	SrC ₂ O ₄ H ₂ O	1.6* ^ -7
Stronyum sülfat	SrSO ₄	3.8* ^ -7
Talyum(I) bromat	TlBrO ₃	8.5* ^ -5
Talyum(I) bromür	TlBr	3.4* ^ -6
Talyum(I) klorür	TlCl	1.7* ^ -4
Talyum(I) kromat	Tl ₂ CrO ₄	9.8* ^ -13
Talyum(I) iyodat	TlIO ₃	3.1* ^ -6
Talyum(I) sülfür	SnS	1.0* ^ -25
Kalay(II)sülfür	SnS	1.0* ^ -25

* Bir çok metalin çözünürlüğü karbonat kompleksi ile değişir. Kompleks oluşumu dikkate alınmadan yapılan çözünürlük tahminleri yüksek oranda hata içerir.

Suda istenilmeyen iyonlar çözünürlüğü daha düşük bir bileşiğe dönüştürülerek giderilebilirler. Ortamda bileşiği oluşturan diğer iyonun konsantrasyonu artırılarak yapılır. Diğer iyon konsantrasyonu iki iyonun molar konsantrasyonu çarpımı Ksp değerini aşacak şekilde artırıldığında istenmeyen bileşik formunda çökecektir. Bu olaya ortak iyon etkisi (common ion effect) denir. Aynı şekilde üç iyonlu iki bileşiğin iyonlarından bir tanesi ortak ise çözeltide bu iyonun konsantrasyonu artırılarak her iki bileşik de çöktürülebilir. Bunun için iki bileşiğin Ksp değerleri birbirine yakın olmalıdır. Ortak iyon etkisi LeChatelier Prensibi'ne dayanır. Bu prensibe göre denge halindeki sisteme dışarıdan bir etki yapılırsa sistem bu etkiye tepki verecek şekilde dengeye ulaşacaktır. Oluşan bu yeni denge hali önceki denge durumundan farklı olacaktır.

5.5. Ağır Metallerin Arıtma Yöntemleri

Ağır metallerin arıtılmasında en yaygın olarak kullanılan yöntem kimyasal çöktürmedir. Bunun dışında ters ozmoz, evaporasyon, membran filtrasyonu, çözünmeyen nişasta ksantat, iyon değişimi, oksidasyon, ultrafiltrasyon gibi arıtma yöntemleri kullanılır.

Kimyasal çöktürme ağır metallerin ortak güç çözünen tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Hemen hemen bütün ağır metallerin ortak güç çözünen tuzları hidroksit ve sülfürlerdir. Bu nedenle ağır metal gideriminde genellikle uygulanan yöntem hidroksit ve sülfür çöktürmesidir.

Sülfür çöktürmesinde ağır metal iyonları sodyum sülfür, hidrojen sülfür ve demir sülfür ile güç çözünen metal sülfürler şeklinde çöktürülürler. Özellikle alkali pH değerlerinde metal sülfürler metal hidroksitlerden daha az çözünür olmaları nedeniyle sülfür çöktürmesinde hidroksit çöktürmesine göre sülfür çöktürmesinde hidroksit çöktürmesine göre daha iyi bir verim elde edilir. Sülfür çöktürmesi uygulamaları sırasında kimyasal madde asidik atıksu ile temas ettiğinde hidrojen sülfür buharı çıkacağı için pH'ın 8-9.5 arasında tutulacak şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Buna ilaveten hidroksit çöktürmesinde oluşan çamurun uzaklaştırılması hidroksit çöktürmesinde oluşan çamura göre daha zordur. Bu sebeplerden dolayı özellikle kompleks metal çöktürülmesinde hidroksit çöktürmesine göre daha etkili olmasına rağmen sülfür çöktürmesi daha az tercih edilir.

Metal sülfürlerin çözünürlüğü metal hidroksitlerden azdır. Suya sülfür iyonları ilave edildiğinde metal sülfürler çöker. Metal sülfürlerin çözünürlüğü artan pH ile azalır ve hidroksitlerin tersine optimum pH oluşumu görülmez. Sülfürle çöktürme suda kuvvetli kompleks yapıcılar bulunduğu da uygulanabilir. Sülfür çoğu kompleksten metal iyonlarını ayırarak çöktürür. Bazı metal sülfürlerin çözünürlüğü aşağıda Tablo 5.5.'de verilmektedir.

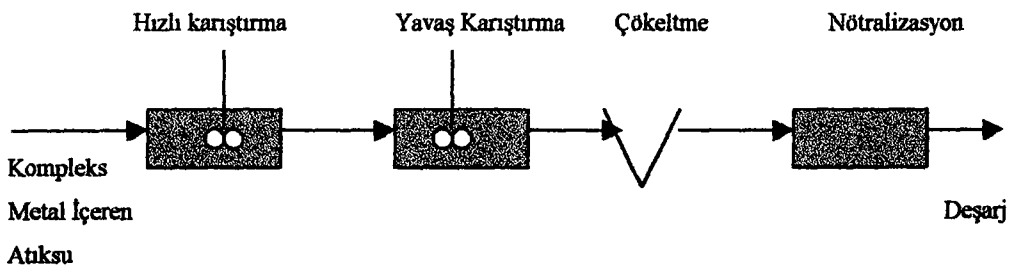
Tablo 5.6. Metal Sülfürlerin Çözünürlüğü

Metal sülfür	25°C'de pKç
CuS	35.0
PbS	27.0
ZnS	21.5
CdS	26.1
NiS	18.5

Ağır metal iyonları arasında Cr⁺⁶ hidroksit olarak çöktürülemez. Hidroksit çöktürülmesinin uygulanabilmesi için metallerin serbest halde veya zayıf komplekslerle bağlı olmaları gerekir. Kuvvetli olan metal iyonları yüksek pH'da hidroksit çöktürmesi ile ya da iyon değişimi, membran filtrasyonu, kimyasal indirgenme-çöktürme yöntemleri ile arıtılabilirler.

Metal son i°lemleri endüstrisinde kompleks metal içeren atıksular bir alt kategori olu°tururlar. Kompleks metal içeren atıksular diğer atıksulardan ayrı olarak arıtılabilirler. Bu tür atıksuların arıtılması için standart bir teknoloji geliştirilmemiş olup pratikte yüksek pH değerlerinde kompleks metallerin serbest hale getirilmesinden sonra hidroksit çöktürmesi uygulanır. Diğer arıtma adımları adi metaller için uygulanan hidroksit çöktürmesi ile aynıdır. Kompleks metal içeren atıksuların yüksek pH'da çöktürülmesi için akım şeması aşağıdaki gibidir.

Şekil 5.2. Kompleks Metal İçeren Atıksuların Yüksek pH'da Arıtım Şeması



Kompleks metal gideriminde kullanılan başka bir yöntem ise kimyasal indirgenme-çöktürme yöntemidir. Metal kompleksleri öncelikle pH düşürülerek kırılır ve bir indirgeyici ilavesi ile metaller hidroksit olarak çökebilecek serbest iyonlara dönüşür. Çözeltinin pH'ı artırılarak serbest hale geçen metaller çöktürülür. İyon değişimi, membran filtrasyonu ve demir sülfat ile çöktürme yöntemleri maliyetlerinin fazla olması sebebi ile daha az tercih edilen yöntemlerdir.

Kompleks metal içeren atıksuların arıtılması için ayrı bir altkategori tanımlanmamıştır. Bu gibi durumlarda hidroksit çöktürmesi ile kompleks metallerin arıtılma performansı baz alınmalıdır. Ancak yapılan deneysel çalışmalarda bu değerlerin elde edilmesinin oldukça güç olduğu ortaya çıkmıştır. Bu durumda kompleks metallerin giderimi için öncelikle bir ön arıtma yapılarak kompleksler parçalanır daha sonra hidroksit çöktürmesi uygulanır ve hidroksit çöktürmesi standart değerleri esas alınır. Aşağıda Tablo 5.6.'da hidroksit çöktürmesi performansına bağlı olarak verilen deşarj standartları verilmektedir.

Tablo 5.7. Hidroksit Çöktürmesinin Performansına Bağlı Olarak Verilen Deşarj Standartları (Kabdaşlı, 1992)

Metal	Günlük Maksimum Kons. (mg / l)	30 Günlük Ort. Kons. (mg/l)
Kadmiyum	1.29	0.27
Bakır	3.72	1.09
Kurşun	0.67	0.23
Nikel	3.51	1.26
Çinko	2.64	0.80

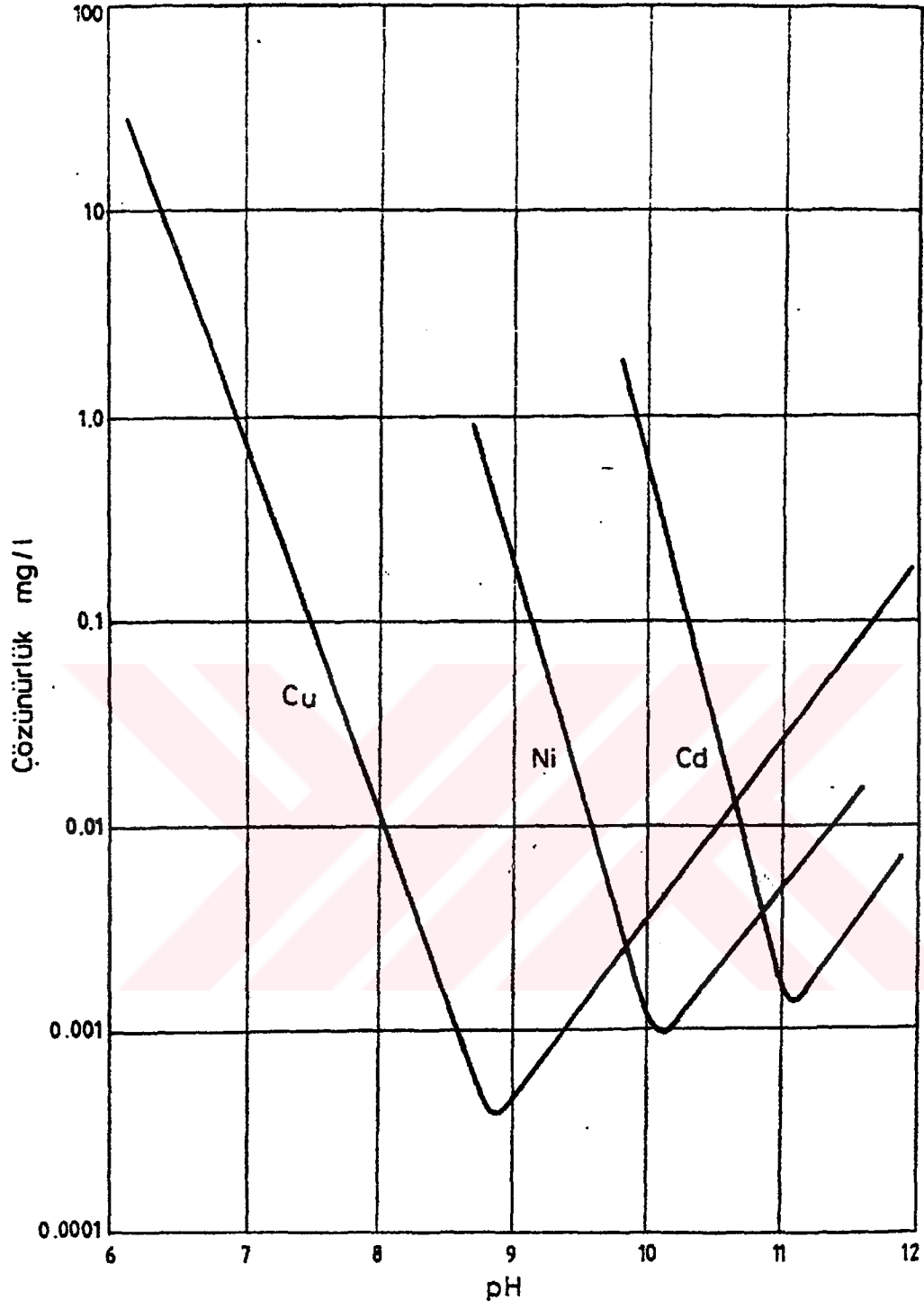
Görüldüğü üzere kompleks metal arıtımında hidroksit çöktürmesi önemli yer tutmaktadır. Hidroksit çöktürmesi çökeltme ve kompleks oluşumu kavramları ile

ilişkilidir. Çözünürlüğü etkileyen en önemli faktör ortamda organik ve inorganik kökenli kompleks yapıcı maddelerin (ligandların) bulunmasıdır. Hidroksit çöktürmesi performansı araştırılırken ortamda kompleks yapıcı madde bulunmasa dahi hidroksokomplekslerin oluşması belirlenmelidir. Karbonat gibi kısıtlayıcı türler çözünürlük üzerinde etkilidir.

Ortamda alkalinite bulunması ya da suyun açık sisteme maruz kalması durumunda hidroksitlerin yanında karbonatların da çözünmesi dikkate alınmalıdır. Kompleks oluşumunun hidroksit çöktürmesine etki etmesi gibi karbonat da kompleks oluşumunu etkilemektedir.

Karbonat türleri su ortamında karbonik asit(H_2CO_3), Bikarbonat iyonu (HCO_3^-), karbonat iyonu (CO_3^{2-}) ve karbon dioksit (CO_2)'dir. Doğal su ortamlarında bu türler arasındaki denge pH ile orantılıdır.

Şekil 5.3.'de çeşitli metallerin hidroksit çözünürlüklerinin pH ile değişimi verilmektedir.



Şekil 5.4 Çeşitli metallerin hidroksit çözünürlüklerinin pH ile değişimi

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMA

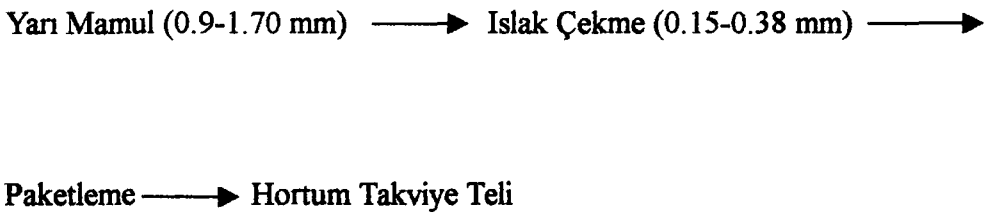
6.1. Üretim Konusu ve Mevcut Arıtma Sistemi

Çelikkord üretim tesisinde filmaşın hammaddesi kullanılarak çelikkord üretimi yapılmaktadır. Üretim akış şeması aşağıdaki gibidir.

Ağır Vasıta Çelik Kordu Üretimi



Hortum Takviye Teli



Binek Oto Lastiđi Celik Kordu

Yarı mamul (0.9-1.70 mm) → Islak Çekme (0.15-0.38 mm) →

Paketleme → Binek Oto Lastiđi Çelik Kordu

Topuk Teli

Çelik Tel (5.5/6.5 mm) → Kuru Çekme → Isıl İşlem →

Kuru Çekme → Isıl İşlem + Kaplama → Topuk Teli

Çelikkord üretim tesisi Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde Metal Sanayi, Elektrolitik Kaplama ve İletken Plaka İmalatı kategorisine girmektedir. Yılda yaklaşık olarak 9600 ton filmaşın hammaddesi kullanılarak Çelikkord üretimi yapılmaktadır. Tesiste çalışan personel sayısı 204'dür. Üretim prosesi kesikli olup üretimde mevsimsel değişiklikler olmamaktadır. Günlük su kullanım dağılımı aşığıdaki gibidir.

Proses Suyu: 136 m³/gün

Kazan Suyu: 12 m³/gün

Soğutma Suyu: 36 m³/gün

Evsel Kullanım: 9 m³/gün

Tesiste oluşan atıksu dağılımı aşığıdaki gibidir.

Evsel Nitelikli Kullanım: 9 m³/gün

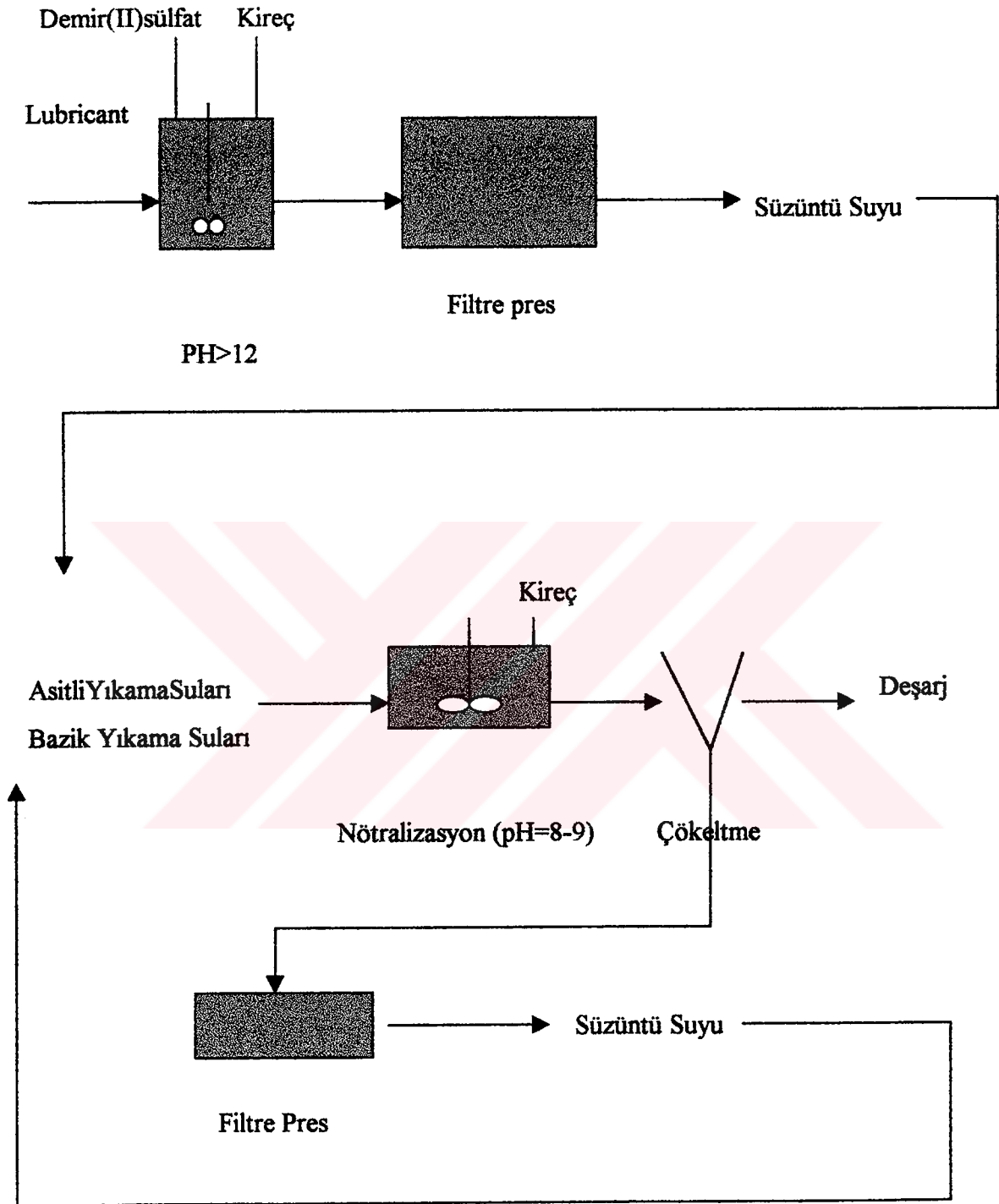
Kazan Deşarjı: 1.2 m³/gün

Soğutma Suyu (Temassız): 36 m³/gün

Diğer: 58 m³/gün

Çelikkord üretim tesisi atıksu arıtma sistemi asitli yıkama suları arıtımı üzerinde kurulmuştur. Zamanla proseste meydana gelen değişiklikler sonucunda bazik nitelikli banyolar kullanılış ve bu banyolardan kaynaklanan atıksular mevcut arıtma sistemine verilerek arıtmaya çalışılmıştır. Bunun yanı sıra kaydırıcı ve koruyucu nitelikte olan bazik nitelikteki sıvının (lubricant) kullanılmaya başlanması arıtma tesisini olumsuz etkilemiştir. Lubricant ayrı bir reaktörde demir sülfat ve kireç ile yüksek pH'da (pH>12) muamele edilerek filtre prese verilmektedir. Filtre pres süzöntü suyu diğer bazik nitelikli atıksular ile birlikte asitli yıkama suları arıtma sistemine verilmektedir. Lubricant arıtma tesisi ile asitli ve bazik yıkama suları arıtma sistemi akış şeması aşağıdaki gibidir. (Şekil 6.1.)





Şekil 6.1. Mevcut Arıtma Tesisi Akım Şeması

Çelikkord üretim tesisinde kullanılan hammaddeler, miktarları ve kompozisyonları bilinmemektedir. Atıksu karakterizasyonunun yapılabilmesi için üretim hatlarından asidik ve bazik nitelikli atıksular debileri ile orantılı kompozit numuneler alınmıştır. Asidik ve bazik nitelikli atıksuların kirletici madde konsantrasyonları aşağıdaki gibidir.

Asitli Yıkama Suları

KOİ= 1390 mg/l

AKM= 161 mg/l

Fe= 5 mg/l

Cu= 1.55 mg/l

Zn= 85 mg/l

Al= 0.02 mg/l

Ag= 0.01 mg/l

Pb= 0.00 mg/l

Yağ ve Gres = 5 mg/l

PH = 0.85

Bazik Nitelikli Atıksular

KOİ= 519 mg/l

AKM= 468 mg/l

Fe= 2940 mg/l

Cu= 500 mg/l

Zn= 3 mg/l

Al= 0.03 mg/l

Ag= 0.00 mg/l

Pb= 0.00 mg/l

Yağ ve Gres= 0.02 mg/l

PH= 6.55

Lubricant (Kaydırma Sıvısı)

KOİ= 15000-20000 mg/l

Cu= 500-700 mg/l

Bu sıvı ayrıca yağ asitleri, metal kompleksleri ve deterjan ihtiva etmektedir.

Asitli ve bazik yıkama suları ile lubricant atığının günlük debileri aşağıdaki gibidir.

Bazik Yıkama Suları = 25 m³/gün

Asitli Yıkama Suları = 60 m³/gün

Lubricant = 3 m³/gün

Mevcut durumda arıtma tesisi 3 günlük giriş-çıkış değerleri aşağıda Tablo 1.13'deki gibidir.

Tablo 6.2 Arıtma Tesisi Giriş/Çıkış Değerleri

Parametre	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
PH	1.32	8.77	1.65	8.55	1.42	8.49
Fe (mg/l)	390	1.25	1100	1.21	920	1.23
Cu(mg/l)	148	17.6	170	5.6	140	11
Zn(mg/l)	5	0.38	10	0.44	12	0.42
KOİ (mg/l)	1675	915	1407	546	1503	738
AKM (mg/l)	250	11	367	10	178	10

Yukarıdaki tablodan görülebileceği gibi arıtma tesisi KOİ ve Bakır parametrelerinde deşarj standartlarını sağlamamaktadır.

Aşağıda Tablo 6.3’de Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Metal Sanayi, Elektrolitik Kaplama (Tablo 15.5) , Tablo 1.15’de İletken Plaka İmalatı (Tablo 15.9) ve Tablo 1.16’da İzmit Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSU) ‘Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği’ ne göre tesisin uyması gereken deşarj standartları aşağıdaki gibidir.

Tablo 6.3. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 15.5 Metal Sanayi (Elektrolitik Kaplama)

Parametre	2 Saatlik Kompozit Numune
KOI (mg/l)	100
AKM (mg/l)	125
Yağ ve Gres (mg/l)	20
Nitrit Azotu (NO ₂ -N) (mg/l)	5
Aktif Klor (mg/l)	0.1
T.Krom (mg/l)	1
Cr+6 (mg/l)	0.5
Al (mg/l)	3
F- (mg/l)	50
Zn	3
ZSF	2
pH	6-9

Tablo 6.4. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 15.9. Metal Sanayi (İletken Plaka İmalatı)

Parametre	2 Saatlik Kompozit Numune
KOİ (mg/l)	2500
AKM (mg/l)	125
Yağ ve Gres (mg/l)	20
Amonyak Azotu (mg/l)	100
S ⁻² (mg/l)	2
T.Krom (mg/l)	1
Cr+6 (mg/l)	0.5
Pb (mg/l)	1
T.CN- (mg/l)	0.2
Fe (mg/l)	3
F- (mg/l)	50
Cu (mg/l)	2
Ni (mg/l)	3
Ag (mg/l)	0.1
ZSF	10
pH	6-9

Tablo 6.5. İzmit Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü
'Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği'

Parametre	2 Saatlik Komp. Numune
KOI (mg/l)	800
AKM (mg/l)	350
T.Azot (mg/l)	60
T.Fosfor (mg/l)	10
Yağ ve Gres (mg/l)	50
Anyonik Yüzey Aktif Madde (mg/l)	5
Arsenik (As) (mg/l)	3
Antimon (Sb) (mg/l)	3
Kalay (Sn) (mg/l)	5
Bor (B) (mg/l)	3
Kadmiyum (Cd) (mg/l)	2
T.Krom (mg/l)	5
Bakır (mg/l)	2
Kurşun (Pb) (mg/l)	3
Nikel (Ni) (mg/l)	5
Çinko (Zn) (mg/l)	5
Civa (Hg) (mg/l)	0.2
Gümüş (Ag) (mg/l)	5
T.Siyanür (mg/l)	10
Fenol (mg/l)	10
T.Sülfür (mg/l)	2
S.Klor (mg/l)	5
Balık Biyodeneyi (ZSF)	8
Sülfat (SO ₄) (mg/l)	1700
Sıcaklık (ş C)	40
pH	6-10

6.2. Hidroksit Çöktürmesi ile Yapılan Arıtlabilirlik Çalışması

Hidroksit çöktürmesi uygulamasında 500 ml atıksu numunesine %10 ve % 20 konsantrasyonlarda alüminyum sülfat eklenip ve kireç ile pH ayarlaması yapıldı. Çalışma; hızlı karıştırma, yavaş karıştırma ve çökeltme olarak üç aşamada gerçekleştirildi. Hızlı karıştırma 100 devir/dakika hızda 10-20 dakika süre ile yapıldı. Hızlı karıştırma sırasında ilave edilen kireç ile pH ayarlaması yapıldı. Hızlı karıştırma sonunda karıştırma hızı 25 devir/dakikaya düşürülerek yumaklaştırma başlatılmış ve o/oo 3 konsantrasyonda non- iyonik polielektrolit eklendi. Yavaş karıştırma işlemi 45 dakika yapıldı. Bu süre sonunda çökeltme başlatılarak çökeltme süresi 1 saat alındı. Çökeltme sonunda beherlerin üzerinden alınan numunelerde KOİ ve ağır metal ölçümleri yapıldı.

Üzerinde çalışılan atıksu numunesi demir sülfat ve kireç ile ön arıtmaya tabi tutulan Lubricant süzüntü suyu ile asitli ve bazik atıksu karışımıdır. Numune mevcut arıtma tesisi girişinden alınmıştır. Giriş numunesinin analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

KOİ= 2340 mg/l

Cu= 387 mg/l

Fe= 1100 mg/l

Zn=18 mg/l

pH=1.55

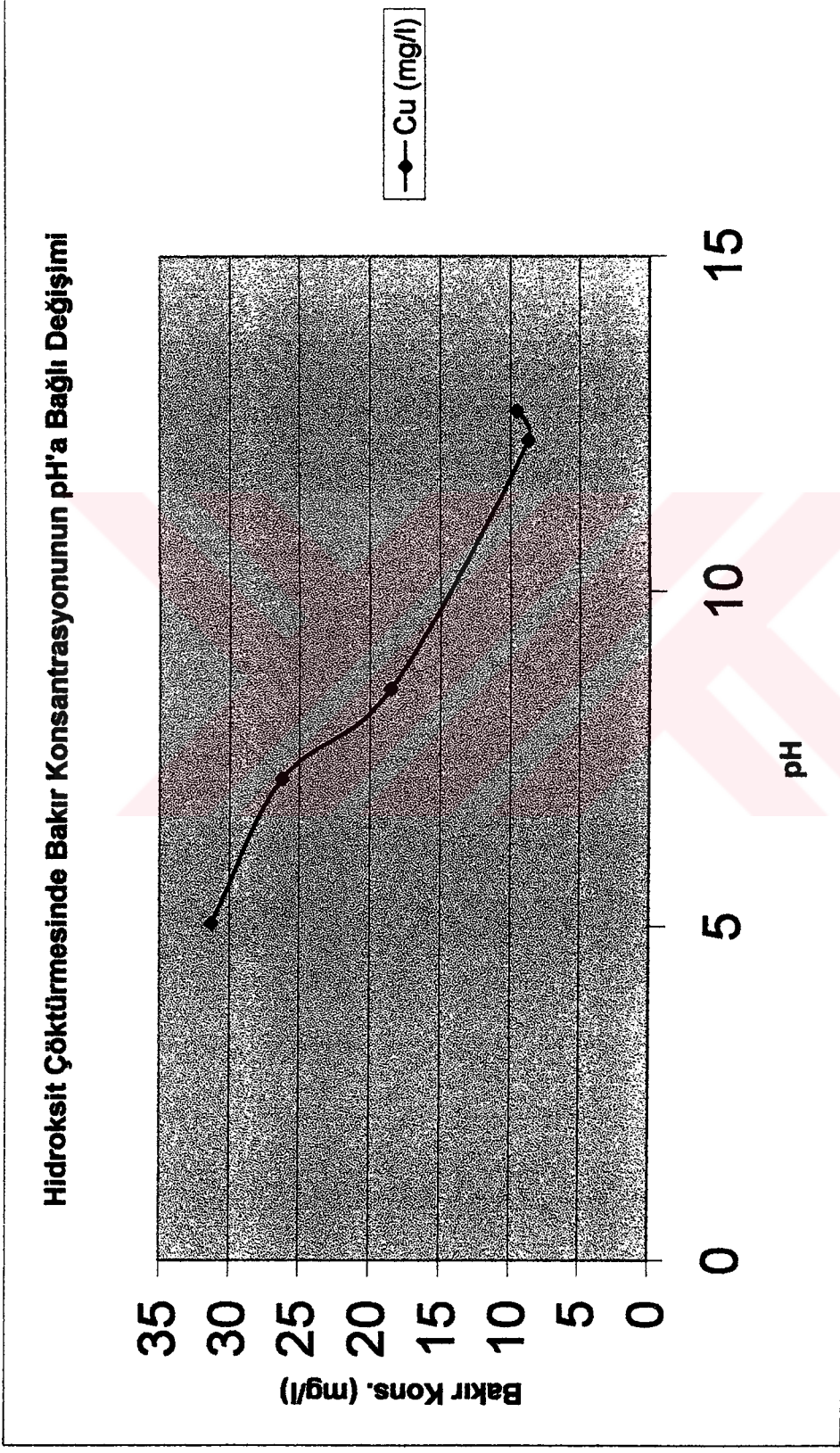
Tablo 6.6. Hidroksit Çöktürmesi Deney Sonuçları, Deneme (1-5)

Alum(%10) (ml)	Ayarlanan pH Değeri	Cu (mg/l)	Fe(mg/l)	Zn(mg/l)	KOİ (mg/l)
25	4.30	30.15	12.10	5.35	1335
25	6.23	28.20	8.23	5.25	780
25	7.66	20.55	3.30	2.00	650
25	9.05	8.90	1.20	0.20	475
25	12.55	7.30	0.35	0.80	455

Tablo 6.7. Hidroksit Çöktürmesi Deney Sonuçları, Deneme (6-10)

Alum(%20) (ml)	Ayarlanan pH değeri	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Zn(mg/l)	KOİ (mg/l)
25	5.05	31.30	13.25	7.10	1605
25	7.20	26.25	5.80	2.80	730
25	8.55	18.50	2.70	2.30	505
25	12.27	8.70	0.20	0.30	530
25	12.70	9.55	0.25	0.10	585

Hidroksit çöktürmesi ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında Kompleks halde bulunan bakır konsantrasyonunun pH'a bağlı değişimi aşağıdaki grafikte verilmektedir. Hidroksit çöktürmesi ile bakır gideriminde % 97'nin üzerinde verim alınmasına rağmen deşarj limiti sağlanamamıştır.



Şekil 6.2 Hidroksit Çöktürmesi ile Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmasında Bakır Konsantrasyonu pH'a Bağlı Değişim

(1-10) Denemelerde ağır metal gideriminde %95'in üzerinde verim sağlanmasına rağmen özellikle bakır için deşarj limiti sağlanamamıştır. Çöktürme sonrası üst tarafta kalan sıvı (supernatant) violet renktedir. Bu durum bakırın hidroksit çöktürmesi ile giderilemediğini göstermektedir. Çökeltme sonrası üst tarafta kalan sıvı zamanla daha koyu violet renk almaktadır. Buradan çökelen metalin bir süre sonra tekrar çözeltiye geçtiği sonucuna varılabilir. Bu sonuçlar hidroksit çöktürmesinin yüksek pH değerlerinde daha iyi sonuç vermesine rağmen ağır metal gideriminde deşarj limitlerinin sağlanması için yeterli olmadığını göstermektedir.

Hidroksit çöktürmesinin uygulanabilmesi için metallerin serbest halde ya da zayıf komplekslerle bağlı olmaları gerekir. Bu atıksudaki gibi kuvvetli komplekslerle bağlı olan metallerin ön arıtma yapılsa dahi hidroksit çöktürülmesi ile giderimi mümkün değildir. Tesiste uygulanmakta olan arıtma işleminde de hidroksit çöktürmesi ile deşarj limitlerinin sağlanması mümkün olmamaktadır.

Kuvvetli komplekslerle bağlı olan metallerin gideriminde sülfür çöktürmesi yapılması daha uygundur. Hidroksit çöktürmesi ile istenilen sonuç alınamadığı için ikinci alternatif olarak sülfür çöktürmesi yapılmıştır.

6.3. Sülfür Çöktürmesi ile Yapılan Arıtılabilirlik Çalışması

Sülfür çöktürmesi ile ağır metal iyonları hidrojen sülfür, sodyum sülfür ve demir sülfür gibi kimyasal maddeler yardımı ile güç çözünen metal sülfürler olarak çöktürülür. Metal sülfürlerin alkali pH değerlerinde metal hidroksitlerden daha az çözünürlüğe sahip olmaları nedeni ile özellikle kompleks metal içeren atıksu arıtımında oldukça yüksek verim sağlanır. Bu avantajının yanı sıra bu yöntemde kullanılan kimyasal madde asidik nitelikteki su ile temas ettiğinde hidrojen sülfür buharı çıkacağı için pH değeri 8-9.5 arasında tutulmalıdır.

Sülfür çöktürmesi ile yapılan arıtılabilirlik çalışması hidroksit çöktürmesindeki çalışma ile aynı düzende yürütülmüş, Alüminyum sülfat ve kireç ilave edildikten sonra pH değeri 8-9.5 arasında %20 konsantrasyonda sodyum sülfür dozlaması yapılmıştır. Deney sonuçları aşağıdaki gibidir.

Tablo 6.8. Sülfür Çöktürmesi Deney Sonuçları, Deneme (1-5)

Alum (%10)	Sodyum Sülfür(%20)	pH	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Zn (mg/l)	KOİ (mg/l)
10	25	8.23	15.60	0.55	0.35	455
10	25	8.70	16.25	1.10	0.65	450
10	25	8.55	6.54	0.85	0.90	387
10	25	9.15	6.66	0.50	0.22	440
10	25	9.35	5.30	0.55	0.22	410

Tablo 6.9. Sülfür Çöktürmesi Deney Sonuçları, Deneme (6-10)

Alum(%20)	Sodyum Sülfür(%25)	pH	Cu(mg/l)	Fe (mg/l)	Zn(mg/l)	KOİ (mg/l)
10	25	8.35	17.60	0.80	0.20	487
10	25	8.20	15.50	0.80	0.20	457
10	25	9.00	8.45	0.55	0.50	503
10	25	9.10	7.00	0.64	0.55	465
10	25	9.40	5.25	0.30	0.55	445

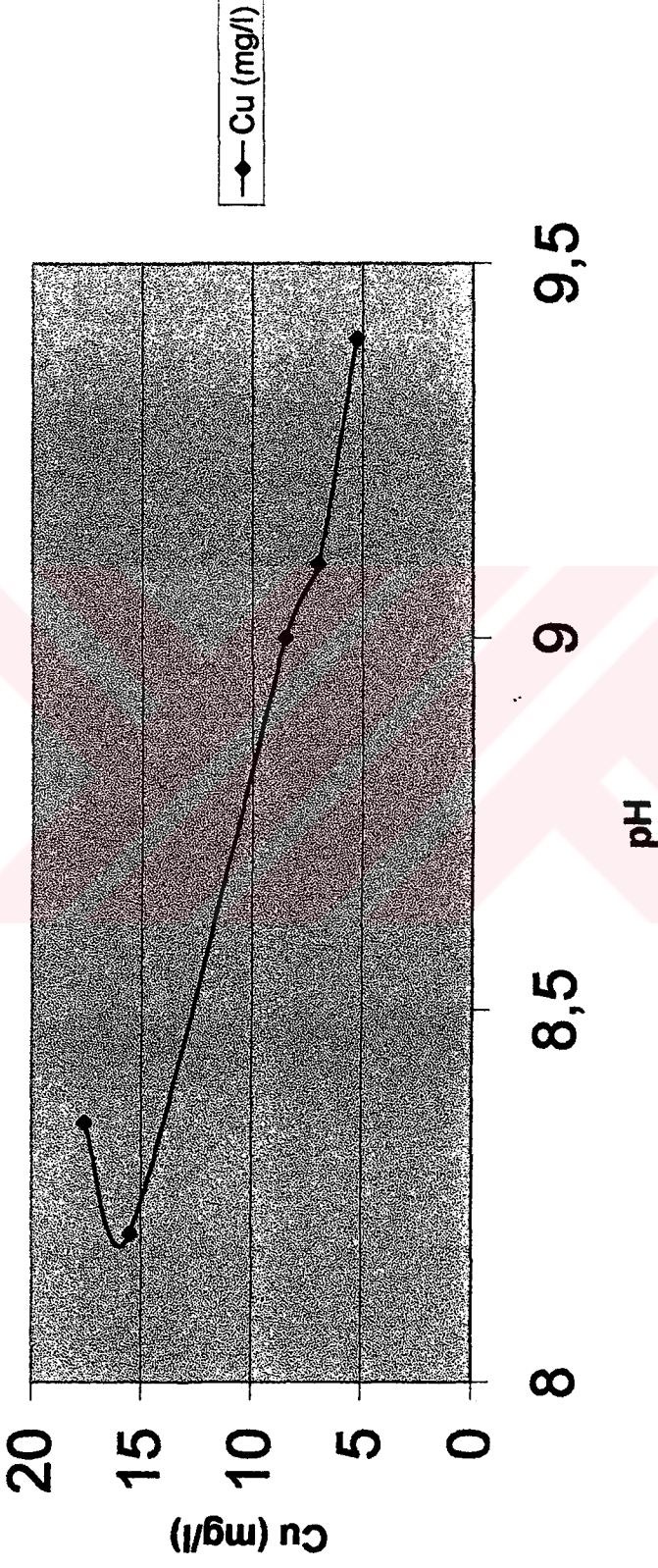
Sodyum sülfür kullanılarak yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında % 90'nın üzerinde ağır metal giderimi sağlanmış, sodyum sülfür kompleks halde bulunan metallerin

gideriminde hidrokfit çöktürmesine göre daha etkili olmasına rağmen deşarj limitleri sağlanamamıştır.

Şekil 6.2'de Sülfür öktürmesi ile yapılan arıtılabilirlik çalışmasında bakır konsantrasyonunun Ph'a bağlı değişimi verilmiştir.



Sülfür Çöktürmesinde Bakır Konsantrasyonunun pH'a Bağlı Değişimi



Şekil 6.3. Sülfür Çöktürmesi ile Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmasında Bakır Konsantrasyonunun pH'a Bağlı Değişimi

3.4. Kimyasal Oksidasyon ile Yapılan Arıtılabilirlik Çalışması

Hidroksit ve sülfür çöktürmeleri ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında kompleks metal içeren lubricant süzüntü suyu ve diğer asitli ve bazik nitelikli atıksuların deşarj standartlarında arıtılamayacağı görülmüştür. Tesiste uygulanan hidroksit çöktürmesi ile de benzer sonuçlar alınmış olup deşarj limitleri özellikle bakır için sağlanamamaktadır. Bu durumda atıksuyun öncelikle kimyasal oksidasyona tabi tutularak diğer arıtma işlemleri için uygun hale getirilmesinin daha uygun bir yaklaşım olacağı ortaya çıkmıştır. Kimyasal oksidasyon serbest ya da birleşik yapıdaki bir elementin oksidasyon düzeyinin bir başka deyişle değerliliğinin yükseltilmesini sağlar. Su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon istenmeyen bileşiklerin zararsız hale getirilmesi, eser organik madde giderimi, biyolojik arıtmaya dirençli organik madde giderimi, tehlikeli atık arıtımı, renk ve kompleks metal giderimi amacı ile kullanılır. Kimyasal oksidasyon ile yüksek değerliklerinde daha iyi çökebilen metallerin oksidasyonu sağlanır.

Kimyasal oksidasyon uygulamasında oksitleyici seçimi yapılırken oksitleyicinin arıtma veriminin yüksek olması, diğer arıtma işlemleri için zararlı olmaması, kolay uygulanabilir ve ekonomik olması koşulları göz önünde bulundurularak sodyum hipoklorit (NaOCl) oksidan madde olarak seçilmiştir. NaOCl kaynağı olarak ticari çamaşır suyu kullanılmış olup klor oranı %53'dür.

Kimyasal oksidasyon ile yapılan arıtılabilirlik çalışmasında kullanılan atıksu numunesi demir sülfat ve kireç ile ön arıtmadan geçirilmemiş Lubricant, filtre pres süzüntü suyu ve asitli yıkama suları karışımıdır. Bazik yıkama suları oldukça fazla miktarda demir(II) içerdiği için kimyasal oksidasyon sonrasında sisteme eklenmiştir. Bazik yıkama sularının diğer atıksularla birlikte oksidasyona tabi tutulması durumunda hipokloritin büyük bir bölümü Fe(II)'nin Fe (III)'e yükseltgenmesi için kullanılacağından gereğinden fazla hipoklorit kullanılmasına sebep olacaktır.

Asitli Yıkama Suları: 60 m³/gün

Bazik yıkama Suları: 25 m³/gün

Lubricant: 3 m³/gün

Jar test için yukarıdaki oranlarda hazırlanan 500 ml numune içine değişik miktarlarda sodyum hipoklorit eklenerek bir saat reaksiyon süresi sonunda farklı dozlarda Alüminyum Sülfat ilave edilerek kireç ile pH ayarlaması yapılmıştır.

Deneme(1-12)

Bu deneylerde kullanılan atıksu numunesi analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

KOİ= 4200 mg/l

Cu= 408 mg/l

Fe= 854 mg/l

Zn= 35 mg/l

PH= 2.10

Tablo 6.10. Kimyasal Oksidasyon Deney Sonuçları ,Deneme (1-12)

NaOCl (ml)	Alum (%20) (ml)	pH	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Zn (mg/l)	Serbest Bakiye Klor (mg/l)	KOİ (mg/l)
5	5	7.55	13.21	0.25	0.10	0.20	393
5	5	8.50	10.00	0.20	0.38	0.10	348
5	5	8.00	12.20	0.10	0.27	0.36	315
7.5	5	8.42	7.50	0.33	0.05	0.65	235
7.5	5	8.35	8.15	0.52	0.15	0.65	287
7.5	5	9.20	8.70	0.25	0.10	0.80	299
10	5	8.10	2.30	0.38	0.03	1.56	240
10	5	8.33	2.45	0.25	0.10	4.00	355
10	5	8.47	2.05	0.33	0.15	2.33	295
15	5	9.05	0.20	0.02	0.00	3.75	130
15	5	8.80	0.33	0.00	0.00	3.30	180
15	5	8.70	0.16	0.05	0.00	4.33	155

Deneme(13-22)

Bu denemelerde kullanılan atıksu numunesi analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

KOİ= 3540 mg/l

Cu= 333 mg/l

Fe= 830 mg/l

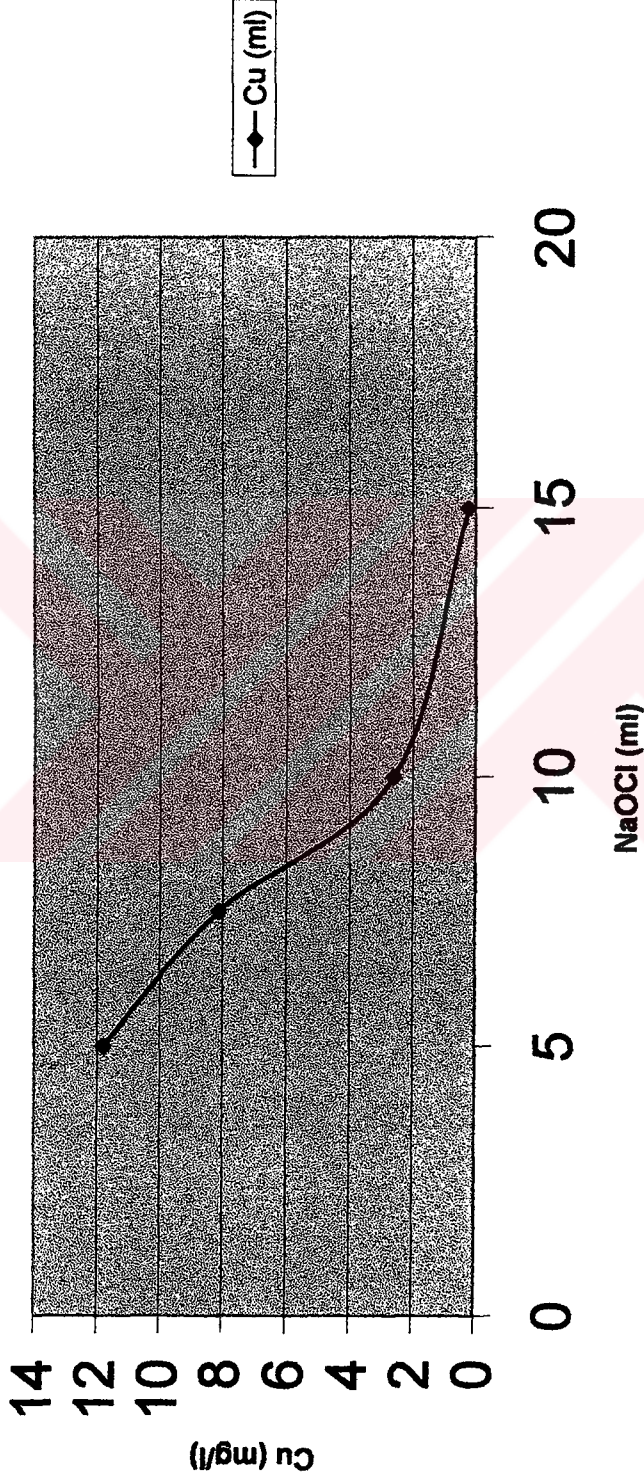
Zn= 44 mg/l

PH= 1.95

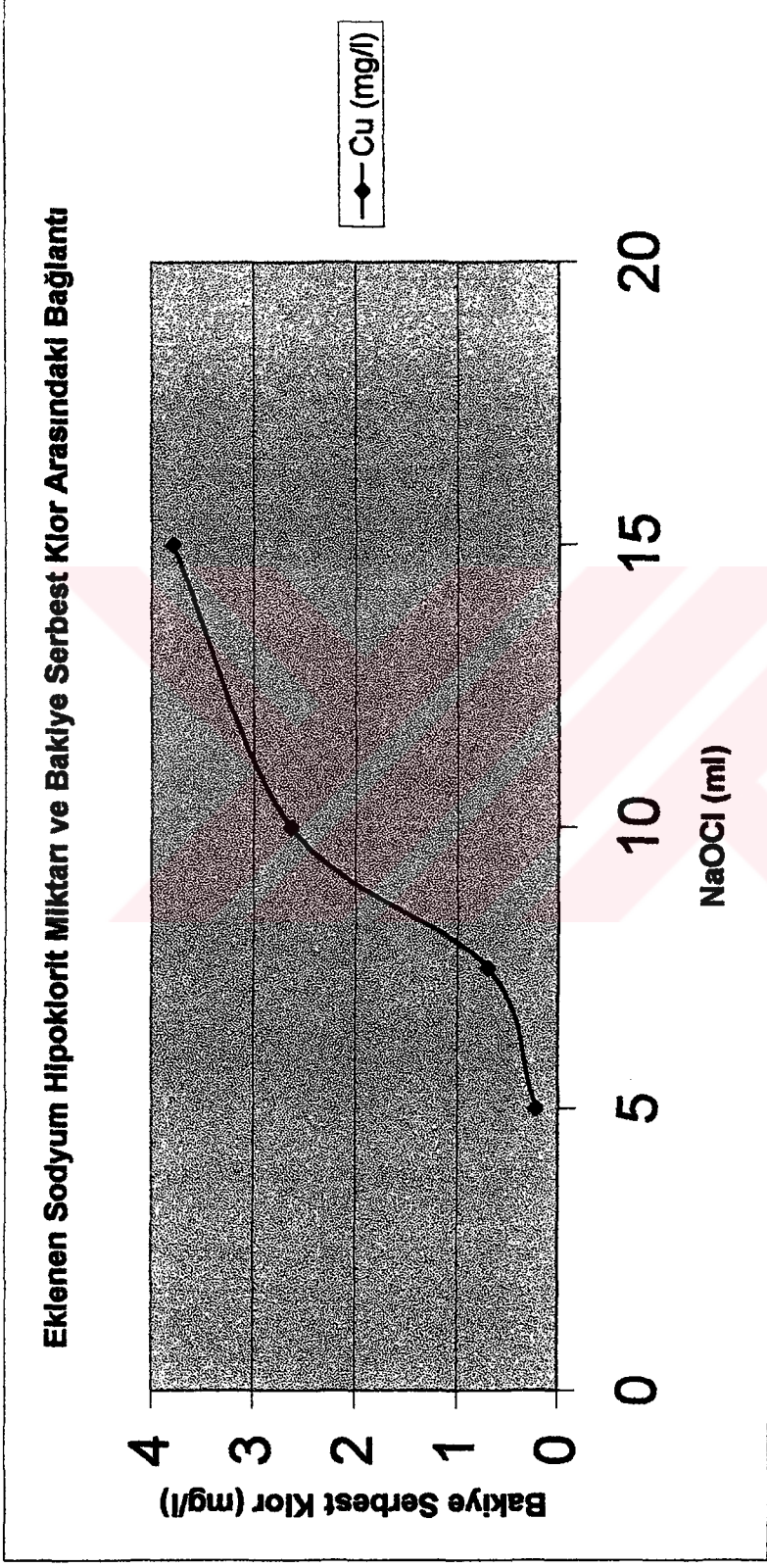
Tablo 6.11. Kimyasal Oksidasyon Deney Sonuçları, Deneme (13-22)

	Alum (%20) (ml)	pH	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Zn (mg/l)	Serbest Bakiye Klor (mg/l)	KOİ (mg/l)
10	5	7.95	2.10	0.20	0.03	2.45	205
10	5	8.30	2.40	0.10	0.00	2.80	215
10	5	8.45	2.33	0.10	0.00	2.70	246
10	5	9.05	2.05	0.00	0.00	3.20	220
10	5	8.70	2.88	0.00	0.00	2.00	195
15	5	9.20	0.05	0.05	0.00	3.75	110
15	5	8.10	0.05	0.08	0.00	3.90	135
15	5	8.65	0.08	0.00	0.00	4.25	105
15	5	8.90	0.00	0.15	0.00	3.00	127
15	5	8.11	0.30	0.10	0.00	2.80	115

Kimyasal Oksidasyon ile Yapılan Artılabirlik Çalışmasında Bakır Konsantrasyonunun NaOCl miktarına Bağlı Değişimi



Şekil 6.4. Kimyasal Oksidasyon ile Yapılan Artılabirlik Çalışmasında Bakır Konsantrasyonunun pH'a Bağlı Değişimi



Şekil 6.5 Eklenen Sodyum Hipoklorit Miktarı ve Bakıye Serbest Klor Arasındaki Bağlantı

Kimyasal oksidasyon deneylerinde 500 ml atıksu numunesine 10-15 ml arasında NaOCl eklendiğinde ağır metaller ve KOİ parametrelerinde deşarj standartlarının sağlandığı tespit edilmiştir.(18-22) nolu denemelerde arıtılmış su yönetmeliklerdeki diğer parametreler için de analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarının ortalama değerleri Yönetmeliklerdeki deşarj limitleri ile karşılaştırılmalı olarak Tablo 1.24'de verilmektedir.

Tablo 6.12. (18-22)No'lu Denemelerde Kimyasal Oksidasyon ile Yapılan Arıtılabilirlik Çalışması Analiz Sonuçlarının SKKY Tablo 15.5 ve 15.9'da ve İSU Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği Deşarj Limitleri ile Karşılaştırılması

Parametre	Arıtılmış su	İSU AKŞDY*	SKKY** Tablo15.5 ve Tablo 15.9
KOİ (mg/l)	118	800	100
AKM (mg/l)	17	350	125
Yağ ve Gres (mg/l)	0.5	50	20
NH4-N (mg/l)	17.0	-	100
NO2-N (mg/l)	<0.05	-	5
S.Klor (mg/l)	3.54	5	0.5
Sülfür (mg/l)	<0.1	2	2
T.Krom (mg/l)	<0.05	5	1
Kurşun (mg/l)	<0.1	3	1
T.Siyanür (mg/l)	<0.01	10	0.2
Kadmiyum (mg/l)	<0.01	2	0.5
Alüminyum (mg/l)	<0.02	-	3
Demir (mg/l)	0.08	-	3
Florür (mg/l)	0.35	-	50
Bakır (mg/l)	0.10	2	2
Çinko (mg/l)	0.00	5	3
pH	8-9.5	6-10	6-9

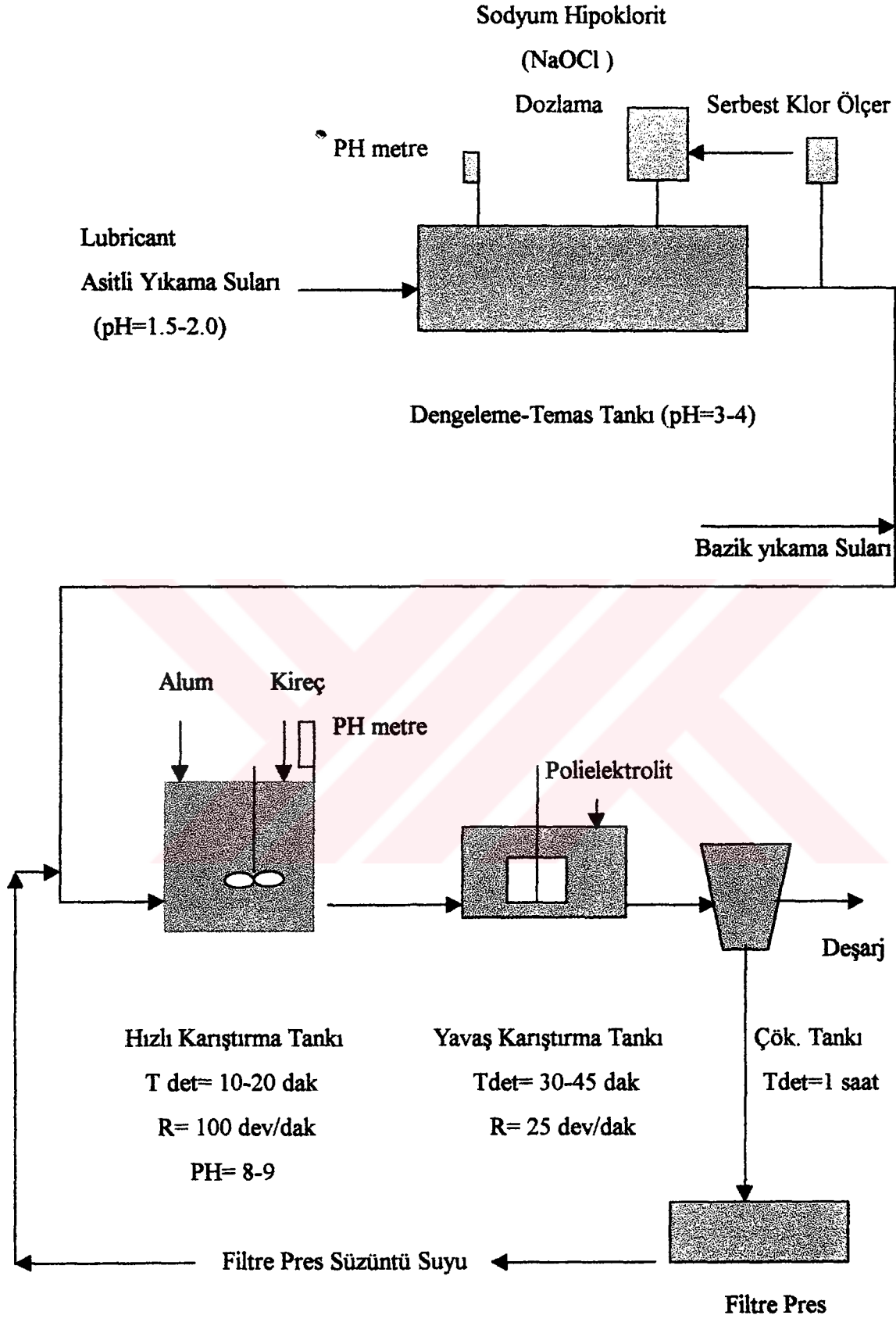
* Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği

** Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği

Arıtma tesisi kanalizasyon şebekesine bağlıdır. Çıkış suyu analiz sonuçları deşarj standartları ile uyum göstermektedir. Dengeleme-temas tankı çıkışına konulacak serbest klor ölçüm cihazı ile sürekli serbest bakiye klor ölçümü yapılarak sodyum hipoklorit dozlaması kontrol edilecektir. Fazla bakiye klor kalması durumunda

hipoklorit dozlaması kontrol edilecektir. Fazla bakiye klor kalması durumunda oksidasyon sonrası sisteme verilecek olan bazik yıkama sularında bulunan demir(II) fazla klorun giderilmesini sağlayacaktır. Bu çalışmalar doğrultusunda önerilen arıtma tesisi için önerilen akım şeması aşağıdaki gibidir.





Şekil 6.4. Önerilen Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şeması

TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Çelikkord üretim tesisi mevcut atıksu arıtma sistemi asitli yıkama suları arıtımı üzerine kurulmuştur. Asitli yıkama suları mevcut durumda kireç ile nötralize edildikten sonra çökeltmeye tabi tutulmaktadır. Proseste zamanla değişiklik yapılmış ve bazik nitelikli atıksular oluşmuştur. Bu tür atıksular; amonyak, etilendiamin, sodyum pirofosfat vb. kompleks yapıcılar, ağır metaller, organik maddeler ve çözülmüş formda kirleticiler içermektedir. Bu bileşikler asitli yıkama suları arıtım tesisinde arıtılamamakta ve kompleks yapıcı bileşikler ile kompleks halde bulunan ağır metallerin (özellikle bakır) giderimi yapılamamaktadır.

Metal içeren atıksuların arıtımında kimyasal çöktürme en yaygın uygulamadır. Bu tür atıksuların arıtımında ileri arıtma yöntemleri olan ters ozmoz, membran filtrasyonu, evaporasyon vb. özel hallerde ve ileri arıtma gerektiğinde uygulanabilir. Bu tez konusu çalışmada kimyasal çöktürme yöntemi uygulanmıştır. Ağır metallerin kimyasal çöktürme ile arıtımı metallerin ortak güç çözünen tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Ağır metallerin güç çözünen tuzları hidroksit ve sülfürlerdir. Yapılan arıtılabilirlik çalışmasında öncelikle hidroksit ve sülfür çöktürmesi uygulanmış ve bu yöntemlerle deşarj standartları sağlanamamıştır. Daha sonra kimyasal oksidasyon yapılarak ön arıtma uygulanmış ve hidroksit çöktürmesinin performansı test edilmiştir. Mevcut arıtma tesisindeki eksiklikler de göz önünde bulundurularak proses için akım şeması önerilmiştir. Dengeleme- kimyasal oksidasyon, hızlı karıştırma (koagülasyon), yavaş karıştırma (flokülasyon) , çökeltme ve filtrasyon işlemlerine tabi tutulan atıksu Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği ve Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği deşarj limitlerine uygundur.

Mevcut atıksu arıtma tesisinde dengeleme tankı bulunmamaktadır. Giriş suyu karakteri değişken olduğu için arıtma verimini etkilemektedir. Bu sebeple öncelikle bir dengeleme tankına ihtiyaç vardır. Dengeleme tankı aynı zamanda kimyasal oksidasyon

uygulamasında temas tankı olarak kullanılabilir. Dengeleme tankında sodyum hipoklorit karışımı mekanik karıştırıcı kullanılarak yapılacaktır.

Mevcut tesiste nötralizasyon tankında kireç hava ile atıksuya karıştırılmaktadır. Hava ile karıştırma efektif bir uygulama değildir. Bu tankın içinde karıştırma mikser kullanılarak yapılmalıdır. Mevcut sistemde hızlı karıştırma ve yavaş karıştırma tankları bulunmamaktadır. Nötralizasyon tankı hızlı karıştırma tankına dönüştürülmeli ve yavaş karıştırma tankı ilave edilmelidir.

Çökeltme tankı boyutları etkili bir çökeltmenin sağlanabilmesi için yeterlidir. Çökeltme tankı giriş yapısı oluşan flokların dağılmasına sebep olmaktadır. Çökeltme tankı girişine türbülansı önleyerek flokların dağılmasını engelleyecek giriş yapısı yapılmalıdır.

Tesiste arıtmadan çıkan çamurlar filtre presten geçirilerek susuzlaştırılmaktadır. Filtre pres kapasitesi yeterlidir. Filtre pres bezleri polipropilen malzemedendir yapıldığı için sodyum hipokloritin bezler üzerinde aşındırıcı etkisi olmayacaktır. Arıtma çamurları filtre presten geçirildikten sonra İzmit Büyükşehir Belediyesi düzenli depolama sahasına gönderilecektir.

Önerilen atıksu arıtma sisteminde Lubricant (kaydırma sıvısı) ve asitli yıkama suları karışımı öncelikle kimyasal oksidasyona tabi tutulacaktır. Bu iki atıksu karışımının pH değeri 1.5-2.0 arasındadır. İlk olarak dengeleme-temas tankında sodyum hipoklorit dozlanacaktır. Sodyum hipoklorit için maksimum reaksiyon verimi pH 3.0-4.0 arasında olmaktadır. Hipoklorit eklenmesi ile 1.5-2.0 arasında olan pH değeri 3.0-4.0'e çıkmakta böylelikle ilave pH ayarlaması gerekmeden optimum oksidasyon verimi elde edilmektedir. 1 saatlik temas süresi sonunda kimyasal oksidasyon uygulanmış atıksuda metal kompleksleri parçalanarak diğer arıtma işlemleri için uygun hale gelirler. Bazik yıkama suları oksidasyon sonrasında sisteme ilave edilecektir. Bu atıksular kompleks yapıcı madde içermediği için oksidasyona tabi tutulmayacaktır. Bazik yıkama sularının oksidasyon sonrası sisteme katılması ile atıksuda oksidasyon sonrası kalabilecek

bakiye serbest klor Fe(II)'nin Fe(III)'e yükseltgenmesini sağlayarak klor giderimi sağlayacak aynı zamanda Fe(III) hızlı karıştırma işleminde koagülan madde olarak kullanılacaktır.

Oksidasyon sonrası hızlı karıştırma (koagülasyon) ve yavaş karıştırma (flokülasyon) ve çökeltme sistemi önerilmiştir. Hızlı karıştırmada koagülan madde olarak alüminyum sülfat ilave edilerek kireç ile pH ayarlaması yapılacaktır. Yavaş karıştırma tankında eklenen non-iyonik polielektrolit ile yumaklaştırma işlemi gerçekleştirilecektir. Çökeltme sonrası çamur filtre presten geçirilecektir. Filtre pres süzüntü suyu tekrar tesisin başına verilecektir.

Kimyasal oksidasyon ile kirlilik yükü diğer atıksulara göre fazla olan ve kompleks yapıcı maddeler ile yüksek konsantrasyonda ağır metal ve deterjan ihtiva eden Lubricant (kaydırma sıvısı) için ön arıtma gerekmemektedir. Lubricant asitli yıkama suları ile karıştırılarak oksidasyona tabi tutularak diğer arıtma işlemleri (hızlı karıştırma, yavaş karıştırma, çökeltme) uygun hale gelecektir.

Klorlu bileşikler su ve atıksu arıtımında oldukça yaygın olarak kullanılmasına rağmen organik maddelerin oksidasyonu sonucu yan ürün olarak klorlu hidrokarbonların (AOX,EOX) oluşması sebebi ile dezavantajları olabilir. Türkiye'de geçerli olan deşarj standartlarında bu bileşikler için standartlar tanımlanmamıştır. Ayrıca düşük pH değerlerinde NaHOCl reaksiyonu sonucunda toksik bir gaz olan klor gazı oluşacaktır. Bu sebeple kimyasal oksidasyon sırasında klor gazı çıkışı kontrol edilmeli ve gerekli güvenlik tedbirleri alınmalıdır.

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Sakarya'da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1985 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde başladığı lisans öğrenimini 1990 yılında tamamlayarak Çevre Mühendisi olarak mezun oldu.

Halen İzmit Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğünde Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.



KAYNAKLAR

- 1- AYBERK, S., 1999. Çevre Kirliliği ve Kontrol Yöntemleri (Ders Notu), K.Ü., Müh. Fak., Çev. Müh. Böl. , İzmit.
- 2- ŞENGÜL, F., 1991. Ön Arıtmanın Teknik Özellikleri. Endüstriyel Atıksuların Ön Arıtılması, İstanbul.
- 3- DURAN, M ve DEMİRER, G., 1997. Su Arıtımında Temel İşlemler, Ankara
- 4- TÜNAY, O., 1996. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, İstanbul.
- 5- GÜREL, M., KABDAŞLI, I., TÜNAY, O., 1998, Kimyasal Sentez ile Üretim Yapan Bir İlaç Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliği, 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul.
- 6- SNOEYINK, V., JENKINS, D., 1980, Water Chemistry, California.
- 7- KABDAŞLI, I., 1992, Kompleks Olarak Bağlı Metallerin Çöktürülmesinde Atıksu Bileşiminin Etkileri, İ.T.Ü, Fen. Bil. Ens. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**