

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

128 557

DERİŞİK ENDÜSTRİYEL ATIKLARDA CaSO_4
ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE ORTAK OLMAYAN İYON
ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Kimya Müh. Hikmet YUNT

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

F.B.E Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. Neşet Kadırgan

üye

: Prof. Dr. Göksel AKGİN

Prof. Dr. Sabriye Piskin

İSTANBUL, 2001

128557

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlamı ve Önemi.....	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	2
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1 Sülfatın Çevre Açısından Önemi.....	3
2.2 Önemli Sülfat Kaynakları.....	9
2.3 Sülfatın Arıtma Yöntemleri.....	11
2.3.1 Sülfat İçermeyen Maddelerin Kullanılması.....	11
2.3.2 Geri Kazanma Yöntemi	12
2.3.3 İyon Değişirme Yöntemi.....	12
2.3.4 Membran Proseslerle Ayırma Yöntemi.....	13
2.3.4.1 Ters Osmoz Yöntemi.....	13
2.3.4.2 Elektrodializ Yöntemi.....	13
2.3.5 Biyolojik Yöntem.....	13
2.3.6 Kimyasal Çöktürme Yöntemi.....	14
2.3.6.1 Baryum Bileşikleri İle Çöktürme.....	14
2.3.6.2 Kalsiyum Bileşikleri İle Çöktürme.....	15
2.3.6.3 Alüminyum Bileşiği + Kireç İle Çöktürme.....	16
2.4 Termodinamik Açısından Önemli Bazı Parametreler.....	16
2.4.1 Katı Fazın Cinsi.....	16
2.4.2 İyonik Güç.....	19
2.4.3 Yabancı İyonların Etkisi.....	26
2.4.4 Sıcaklık.....	33
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
3.1 Deneysel Çalışmaların Amacı.....	35
3.2 Deneysel Çalışmaların Planlanması.....	35
3.3 Sentetik Numunelerdeki SO ₄ ⁻² 'ın Giderilmesi Çalışmaları.....	37
4. SONUÇLAR.....	41
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ.....	

SİMGE LİSTESİ

A	Debye – Hückel katsayısı
a	Aktivite
γ	Aktivite katsayısı
C	Molar konsantrasyonu
D	Dielektrik sabiti
ΔH°	Standart entalpi değişimi
I	İyonik güç
K_{sp}	Çözünürlük çarpımı
m	Molal konsantrasyon
z	İyon yükü
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Kükürt çevirimi.....	3
Şekil 2.2 H_2S , HS^- ve S^{2-} 'ün sudaki oranlarının pH'a göre değişimi.....	6
Şekil 2.3 Kanalizasyon sistemindeki H_2S , formu ve hidrojen sülfürün sülfürik aside oksidasyonu sonucu oluşan korozyon.....	7
Şekil 2.4 Çözünürlük - sıcaklık eğrileri.....	17
Şekil 2.5 Çözünürlük - sıcaklık eğrileri.....	18
Şekil 2.6 Farklı bağıntılar için γ_{Ca} -I değerleri.....	21
Şekil 2.7 Farklı bağıntılar için γ_{SO_4} -I değerleri.....	21
Şekil 2.8 $MgCl_2$ ve $NaCl$ çözeltilerinde $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlüğü.....	22
Şekil 2.9 $25^\circ C$ için $NaCl$ - $CaSO_4$ çözünürlük eğrileri.....	23
Şekil 2.10 Yüksek sıcaklıklar için $NaCl$ - $CaSO_4$ çözünürlük eğrileri.....	23
Şekil 2.11 $25^\circ C$ için $NaCl$ - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlük eğrileri.....	24
Şekil 2.12 Yüksek sıcaklıklar için $NaCl$ - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlük eğrileri.....	24
Şekil 2.13 $MgCl_2$ - Na_2SO_4 - H_2O sisteminde $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlükleri.....	27
Şekil 2.14 Farklı Na_2SO_4 ve $MgCl_2$ çözeltileri için γ_{CaSO_4} değerleri	28
Şekil 2.15 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlükleri.....	29
Şekil 2.16 Farklı çözeltilerdeki $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlükleri.....	30
Şekil 2.17 HNO_3 - H_3PO_4 - H_2O sisteminde $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlükleri.....	30
Şekil 2.18 Farklı çözeltilerdeki $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlükleri.....	31
Şekil 2.19 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi.....	34

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Su kaynakları sınıflarına göre sülfat kriterleri.....	4
Çizelge 2.2 İSKİ Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği'nden bazı parametreler.....	8
Çizelge 2.3 Endüstriyel kullanımlar için su kalitesi standartları.....	9
Çizelge 2.4 Endüstriyel atıksulardaki sülfat miktarının endüstri dallarına göre dağılımı.....	11
Çizelge 2.5 CaSO ₄ .2H ₂ O –NaCl –H ₂ O sistemi için farklı sıcaklıklarda hesaplanan aktivite katsayıları.....	34
Çizelge 3.1 Sentetik numunelerdeki SO ₄ ⁻² miktarları ve arıtım için kullanılan kalsiyum bileşiklerinin miktarı.....	38
Çizelge 3.2 Numunelerdeki arıtım sonrası SO ₄ ⁻² , HCO ₃ ⁻ , Ca ⁺² , Na ⁺ miktarları ve çözeltide kalan SO ₄ ⁻² yüzdeleri.....	40



ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında beni yönlendirerek her türlü yardım ve ilgiyi gösteren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Neşet KADIRGAN'a, çalışmalarım sırasında yardım ve katkılarını esirgemeyen Araştırma Görevlisi Y.Müh. Dilek DURANOĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca deneylerimi yaptığım Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya – Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve isimlerini buraya alamadığım Kimya Mühendisliği Bölümü'nün diğer tüm kıymetli elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.



ÖZET

Sülfat endüstriyel atık sularında arıtılması gereken bir kirlilik olarak karşımıza çıkmaktadır. Sülfat arıtım yöntemleri araştırılmış gerek uygulanabilirliği gerekse maliyeti açısından en uygun arıtım yönteminin kimyasal çöktürme olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, sülfat arıtımı için kalsiyum bileşikleriyle çöktürme yöntemi ekonomik olması sebebiyle tercih edilmiştir.

CaSO_4 'ün çözünürlük çarpımı çok küçük değildir. CaSO_4 'ün saf sudaki doygun çözeltisinde başka hiçbir iyonun bulunmadığı durumda bile aktivite katsayısı 1'den oldukça küçüktür. Saf suda çözüldüğü durumda bile aktivite katsayısı 1 alınmadığı gibi De-Bye Hückel bağıntısı ile bile hesaplanamaz. Endüstriyel atıksuların arıtımı işleminde ortamda aktivite katsayısını daha da düşürecek değişik iyonlar vardır. Gelişmiş De-Bye Hückel bağıntıları dahil literatürde bulunan hiçbir teorik bağıntı bu nispeten yüksek iyonik güce sahip konsantrasyonlarda geçerli değildir. Bu durumda ilk akla gelen arıtma işlerinde bir rehber olması için çözünürlüğün iyonik güçle nasıl değiştiğini gösteren çalışmalar yapmaktır. Ancak görülmüştür ki aynı iyonik güce sahip olunması durumunda bile çözünürlük ve dolayısıyla sülfatın hangi dereceye kadar arıtılabileceği iyonların türüne göre değişir. Bu sebeplerden dolayı farklı iyonların bulunduğu örnekler için çözünürlüğün deneysel olarak bulunması gereklidir.

Bu çalışmada; farklı iyonların varlığının CaSO_4 çözünürlüğüne etkilerini inceleyen bir literatür çalışması yapılmıştır. Sülfat içeren sanayi atıklarında çok sık rastlanan sodyum katyonunun varlığında deneysel olarak kalsiyum sülfatın çöktürülerek arıtılması incelenmeye çalışılmıştır. Olayın kinetik yanı ile ilgilenilmemiş, denge oluşana kadar beklenilmiştir. Çöktürme maddesi olarak kalsiyum karbonat kullanılmış, daha ileri arıtım için kireç ve kalsiyum nitrat tuzundan yararlanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sülfat giderme, ortak olmayan iyon etkisi, iyonik güç, kalsiyum sülfat, çözünürlük.

ABSTRACT

Sulfate is an important parameter that is necessary to removal in the wastewater. In this study is investigated sulfate removal methods. Due to cost and feasibility chemical precipitation is preferred. For the precipitation is used calcium compounds because is cheaper.

This study aims to investigate the experimental bases of sulfate removal by chemical precipitation using calcium. Chemical precipitation is based on the formation of sulfate salts of limited solubility. CaSO_4 has a relatively high solubility. When CaSO_4 is precipitated in pure water activity coefficient lower one. In this case we can not use known correlations because the source of sulfate in many of these industrial processes are highly concentrated batch or flows in terms of sulfate.

In case having the same ionic strength, degree of solubility is connected to be contained ions. In this case we have to find the solubility as experimental for each different wastewater samples.

In this study we tried to precipitate in water contained H_2SO_4 and Na_2SO_4 , used CaCO_3 , CaO and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Keywords: Sulfate removal, uncommon ion effect, ionic strength, calcium sulfate, solubility.



1.GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlamı ve Önemi

Endüstriyel gelişmelere paralel olarak artan ve canlıların yaşamı için büyük bir tehdit unsuru olan endüstriyel atıkların arıtımı, çevre bilincinin artması ve buna paralel olarak gelişen doğal çevreyi korumacı yaklaşımlar sebebiyle günümüzde giderek önem kazanmaktadır. Endüstriyel atık suların uzaklaştırılmasında, bu atık suların çevreye zarar vermeyecek düzeylerde arıtılabilmeleri için öncelikle uygulanabilir, ekonomik arıtım sistemlerinin tanımlanması gerekmektedir. Deşarj standartlarının ülkemizde de uygulanmaya başlaması ile yetersiz kalan arıtım teknolojilerinin geliştirilmesi zorunluluk haline gelmiştir.

Endüstriyel atıklardaki sülfat son yıllara kadar arıtılması gereken bir parametre olarak ele alınmamıştır. Yüksek konsantrasyonda sülfat içeren atık suların kanalizasyon sistemlerinde korozyona sebep olmaları sebebiyle deşarj standartlarında belirtilen değerlere kadar arıtıldıktan sonra tasfiye edilmesini gerektirir.

Yüksek konsantrasyonda sülfat içeren atık suların arıtımı için kimyasal çöktürme uygulanabilirliği ve ekonomikliği sebebiyle en uygun yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Sülfat içeren endüstriyel atıksuların kimyasal çöktürme ile arıtılmasında ortamda bulunan iyonların çözünürlük üstündeki etkileri ihmal edilemeyecek kadar yüksektir. CaSO_4 ın saf suda çözüldüğü durumda bile aktivite katsayısı 1'den oldukça küçüktür. Belli konsantrasyonlara kadar iyonik güce bağlı olarak aktivite katsayılarını hesaplamaya yarayan ampirik formüller vardır. Ancak atıksuların derişikliliği bu formüllerin geçerlilik sınırlarının da üzerindedir. Dolayısıyla aktivite katsayıları bilinen bağıntılarla hesaplanamaz. Aynı iyonik güce sahip olunması durumunda bile çözünürlük ve dolayısıyla sülfatın hangi dereceye kadar arıtılabileceği iyonların türüne göre değişir. Bu sebeplerden dolayı farklı iyonların bulunduğu örnekler için çözünürlüğün deneysel olarak bulunması gerekir. Bu çalışmada literatürde bulunan deneysel verilerin bir araya toplanmasına çalışılmıştır.

Çözünürlük dışında arıtma açısından önemli olan diğer bir nokta, kalsiyum sülfat çöktürülürken bu çökmenin hangi hızla olduğu yani kinetiğidir. Bu da yine ortamdaki diğer maddelere bağılıdır. Ancak biz bu tezde olayın kinetik yanını incelemedik. Bu çalışmada yalnızca değişik koşullarda (farklı iyonların varlığında) kalsiyum sülfat çözünürlüğü, diğer bir deyişle çökmenin denge, yani termodinamik olarak incelemesi yapılmıştır.

Bu çalışmada ayrıca, sodyum sülfat ve sülfürik asit ihtiva eden derişik sentetik numuneler ile deneysel olarak kalsiyum karbonat ve ileri arıtım için diğer bazı kalsiyum bileşikleri ile arıtımına çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda ;

Sülfat kaynaklarının incelemesi,

Sülfatın zararlarının belirlenmesi,

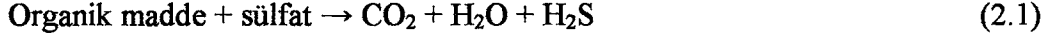
Sülfatın arıtım yöntemlerinin araştırılması, kalsiyum sülfat olarak çöktürmenin tercih edilmesi

Çökmenin termodinamiğinin incelenmesi ;

- çöken maddenin türü,
- çökme üzerinde ortak iyon, ortak olmayan iyon ve kompleks oluşumlarının etkisi,
- sıcaklığın etkisi.

Sadece H_2SO_4 ve Na_2SO_4 içeren, farklı konsantrasyonlardaki sentetik numunelerde deneysel olarak kalsiyum sülfat çözünürlüğünün incelenmesi,

bu çalışmanın kapsamını oluşturmaktadır.



reaksiyonu ile hidrojen sülfüre indirgenmektedir. H₂S de ya fotosentetik yeşil-mor sülfür bakterileri tarafından biyokimyasal ya da kısmi kimyasal oksidasyon ile elementel sülfüre dönüşmektedir. H₂S ortamda oksijen bulunması durumunda ise önce sülfite sonra da sülfata kadar yükseltgenmektedir. Oluşan bu sülfat bitki dolayısıyla hayvanlar tarafından besi maddesi olarak kullanılmaktadır. Hayvan ve bitkilerin ölümü ile de organik kükürte dönüşmekte ve organik kükürt de hidrojen sülfüre indirgenmektedir. Dolayısıyla hidrojen sülfürün anaerobik koşullarda oluşacağı dikkate alındığında, doğal sularda sadece sülfat anyonunun mevcudiyetinden söz edilebilmektedir. Türkiye'deki su kalite sınıflarına göre sülfat kriterleri ise Çizelge 2.1 de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Su kaynakları sınıflarına göre sülfat kriterleri (Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 1991, Duranoğlu, 2001)

Su Kalite Sınıfı	Kullanım Amacı	Sülfat [mg/l]
Yüksek Kaliteli Su (I. Sınıf)	Yalnız dezenfeksiyon ile içme suyu temini; rekreasyonel, alabalık üretimi, hayvan üretimi ve çiftlik ihtiyacı; diğer amaçlar	0-172
Az Kirlenmiş Su (II. Sınıf)	İleri ve uygun arıtma ile içme suyu temini; rekreasyonel; balık üretimi; sulama suyu ; I. Sınıf dışındaki tüm amaçlar	172-336
Kirlenmiş Su (III. Sınıf)	Gıda, tekstil gibi endüstriler dışında endüstriyel su kullanımı	336-575
Çok Kirlenmiş Su (IV. Sınıf Su)	I, II ve III. sınıf sulara göre daha düşük kaliteli sular	576-960
(V. Sınıf)	Kullanıma uygun olmayan sular	>960

Çizelge 2.1 incelendiğinde, Sülfat konsantrasyonu 960 mg/l nin üzerinde olan suların sulama suyu olarak kullanımı dahi uygun değildir. Bununla birlikte su ortamına olumsuz etkilerinin gözlemlendiği en düşük sülfat konsantrasyonu OECD (1982) tarafından 1000 m/l olarak verilmiştir. İnsan sağlığı üzerinde önem kazanmaya başladığı sülfat dozu ise 1000 mg/kg ağırlık dır (OECD 1982). Bu doz dikkate alındığında, içme sularında bulunduğu konsantrasyonlarda sülfatın sağlık açısından önemli bir probleme yol açmayacağı söylenebilmektedir.

Sülfatlı atık suları taşıyan beton kanal sistemlerine etkisi iki farklı şekilde kendini göstermektedir.

- İlk etki sülfatın çimento yapısındaki gözeneklere nüfuz edip; Etringit ($3.CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O$) kristalleri oluşturarak yapının bozulması ve beton cidarlarının parçalanması şeklindedir.
- Diğeri ise yavaş akımda oluşabilen anaerobik koşullarda sülfat önce H_2S ' e ve daha sonra H_2SO_4 ' e dönüşerek boru üst cidarlarında yüksek korozif etkilere yol açmasıdır.

Bu nedenle sülfatın kanal içindeki konsantrasyonu çeşitli yönetmeliklerce kısıtlanmıştır. 1982'de yürürlüğe giren TS 3440 standardında sülfat;

200-600 mg/l arasında orta

600-3000 mg/l arasında yüksek

>3000 mg/l arasında çok yüksek

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

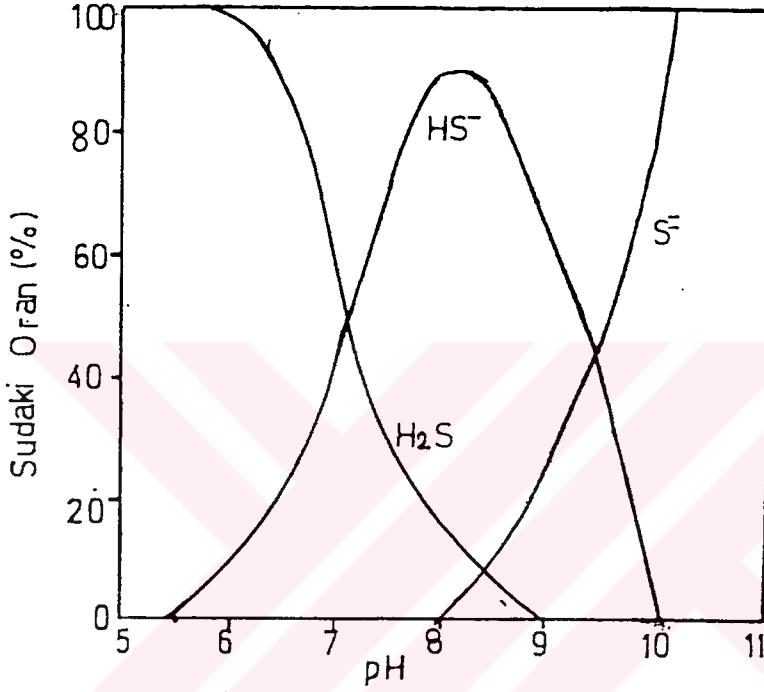
Sülfat kısıtlaması getiren diğeri bir yönetmelik ise İSKİ Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliğidir (İSKİ, 1995). Bu yönetmeliğe göre atık su örneğinde izin verilebilir maksimum sülfat miktarı 1700 mg/l ile sınırlandırılmıştır.

Kanalizasyon sıcaklığının yüksek olması, kanalizasyonda kalma süresinin uzun olması ve sülfat konsantrasyonunun yüksek olması kanalizasyon betonundaki korozyonu önemli bir seviyeye getirir. Sorunlar genellikle sülfatın hidrojen sülfüre indirgenmesi ile meydana gelir ve oluşan hidrojen sülfür korozyona sebep olur. Eğer kanalizasyondaki oksijen ihtiyacı değişimi ve hava doğal reaksiyonlar ile yeterli miktarda değilse, sülfat indirgenmesi olur ve sülfür iyonu meydana gelir. Kanalizasyon sularındaki uygun pH seviyelerinde sülfür iyonunun büyük bir kısmı hidrojen sülfüre dönüşür ve bir kısmı atık sudan atmosfere kaçar. Eğer kanalizasyon iyi havalanır, duvar ve üst kısımlar kurursa hasar meydana gelmez. Kanalizasyon havalandırma azlığıyla beraber duvarlarda ve üst kısımlarda nem toplanmaktadır.

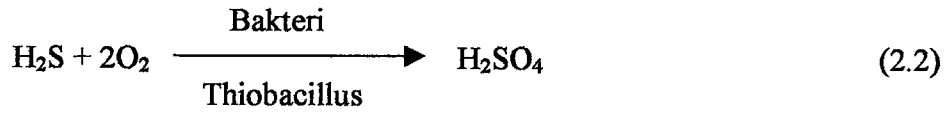
Şekil 2.2 de görüldüğü gibi pH'ın 8 ve daha yukarı olduğu değerlerde çözelti içinde HS^- ve S^{2-} iyonları çoğunluktadır ve serbest H_2S miktarı çok küçüktür ve koku problemi olmaz. pH 8'in altındaki seviyelerde denge iyonize olmayan H_2S yönüne hızlıca değişir. Bununla beraber sülfat indirgenmesi önemli miktarda sülfür iyonunu meydana getirir. Bu durumda koku

problemi de oluşur. Havalandırmanın az olduğu yerlerde H_2S toplanması yanmaya hatta patlamaya sebep olabilir.

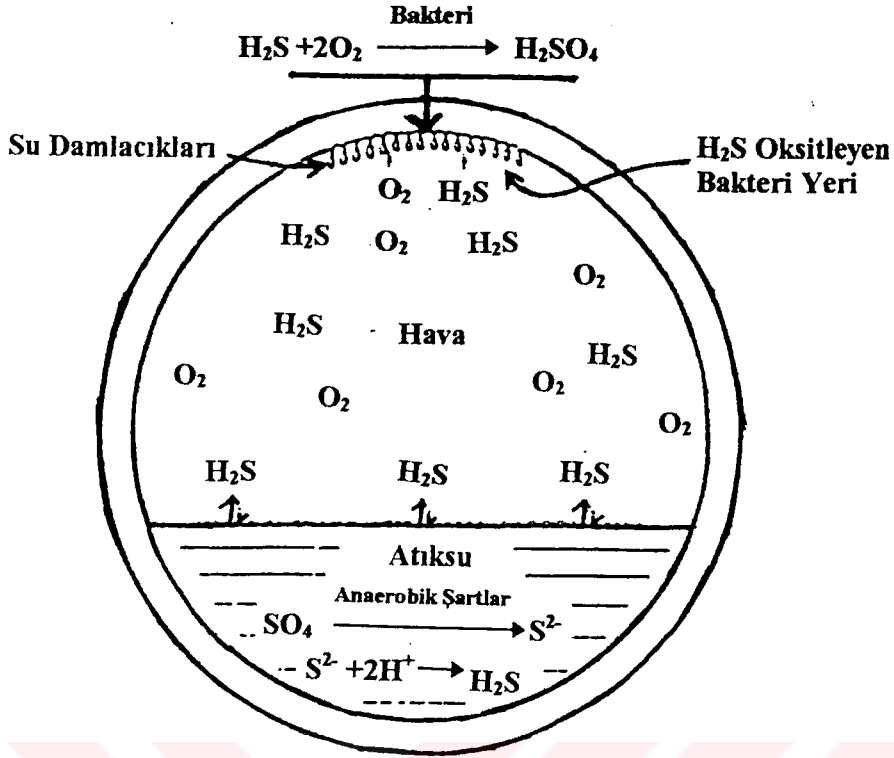
Bakteri yardımıyla hidrojen sülfürün sülfürik aside oksidasyonu tabiatta ve özellikle kirli atıklarda her zaman mevcuttur. Kanalizasyondaki kirli maddelerin üstünde normal olarak aerobik şartlar hakim olduğundan bu bakteriler hidrojen sülfürü, sülfürik aside oksitler.



Şekil 2.2 H_2S , HS^- ve S^{2-} 'ün sudaki oranlarının pH'a göre değişimi (32 mg/l H_2S içeren suda)
(Şekil 2.2 Sawyer ve Mc Carty, 1978, Sezer, S., 1997)

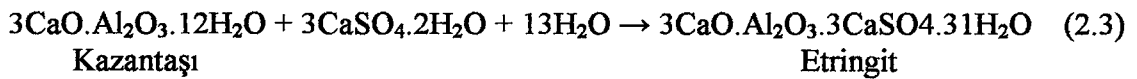


kuvvetli asit oluşumu ile beton zarar görür. Bir kanalizasyon borusu kesitiyle Şekil 2.3 de SO_4^{2-} dan H_2SO_4 oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Kanalizasyon sistemindeki H₂S formu ve hidrojen sülfürün sülfürik aside oksidasyonu sonucu oluşan korozyon (Sawyer ve Mc Carty, 1978, Sezer S., 1997)

Beton korozyonunun nedeni, normal portland çimentosundaki kirecin ilk önce sülfatla kalsiyum sülfat ve daha sonra da klinkerdeki kalsiyum alüminat ile hidrate haldeki etringit olarak bilinen minerali meydana getirmesidir. Geniş hacimli etringit yüksek iç gerilim meydana getirir. Bu da malzemenin çatlayarak hasar görmesine yol açar (Götzelmann ve Hartinger, 1980).



Portland çimentosuna karşı en çok tehlike arz eden sülfatlı tuzlar arasında amonyum sülfat, kalsiyum sülfat, magnezyum sülfat ve sodyum sülfat sayılabilir. Daha az tehlike arz edenler ise potasyum sülfat ve alüminyum sülfattır. Baryum sülfat ve kurşun sülfat suda çözünmediklerinden dolayı beton için bir tehlike oluşturmazlar.

Karbonat ve bikarbonat içeren sular geçici sertliğe sahiptirler ve bunların sebep olduğu sertlik kaynatma ile giderilebilir. Bu tür bir kazantaşı oluşumu hafif asidik bir yıkama ile yok

edilebilir. Endüstriyel proseslerde kullanılan suyun sülfatlı tuzların içermesi halinde oluşan kazan taşı özellikle buhar üreten kazanlarda, zamanla iç cidarlarda katı, sağlam ve sıkıca bağlanmış birikimler meydana gelmektedir. Bu birikimlerden biride kalıcı sertlik sağlayan ve ancak mekanik kazıma ile yok edilebilecek olan kalsiyum sülfattır. Kalsiyum sülfatın çözünürlüğü sıcaklıkla azalır. Ve belli bir konsantrasyona erişildiğinde özellikle kazanın çıplak alev yüzeyinde (en sıcak bölgede) CaSO_4 , diğer birikimlerle birlikte taş oluşumuna yardımcı olur. Bunun sonucu, termik iletkenliği düşer (izolasyon yaratır). Kazan patlamasına neden olur, yakıt tüketimi ve işletme masrafları artmış olur.

Sülfatlı sular, metal boruları, metal yüzeyinde koruyucu bir tabakanın oluşmadığı hallerde korozyona uğratar. Böylece suda çözülmüş halde metal sülfatları teşekkül eder.

Metal borularda korozyon, suyun içinde çözülmüş oksijen konsantrasyonundaki farklılıklardan ileri gelmektedir. Suyun içinde daha çok çözülmüş oksijen konsantrasyonu ile temas ettiği bölge, katot bölgesi olur. Daha az çözülmüş oksijen konsantrasyonu ile temas ettiği bölge ise anot bölgesi olur ve korozyon olayı başlar. Benzer şekilde hidrojen iyonunun konsantrasyonundaki farklılıklarda da olur.

Metal borusunun yüzeyi korozyona uğradığı zaman, mikroorganizmaların yetişmesi için bir yer sağlanmış olur. Bu mikroorganizmalar, özellikle sülfür bakterileri, metal borusunu korozyona uğratar.

Bu sebeplerden dolayı atık sularda sülfat miktarı Çizelge 2.2 de verilen limit değerlere kadar artılmak suretiyle deşarj edilmek zorundadır.

Çizelge 2.2 İSKİ Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği'nden bazı parametreler (İSKİ Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği, 1995)

Parametre	Atıksu örneğinde izin verilen maksimum değer
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	800 mg/l
Askıda Katı Madde	350 mg/l
Toplam Azot	40 mg/l
Sülfat	1.700 mg/l
Toplam Kükürt	2 mg/l
PH	6-10

Endüstride kullanılan su standartları, endüstri dallarına göre değişiklikler gösterir. Bu standart değerlerden sülfat konsantrasyonunun değişimi endüstri dallarına göre Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Endüstriyel kullanımlar için su kalitesi standartları (Nemerow,1978; Ahmed, 1997)

Kimyasal Maddeler	SO ₄ ⁻² (mg/l)
Organik	75
İnorganik	90
Plastik ve Reçine	0
Sentetik Kauçuk	0
Ecza kimyası	0
Sabun ve Deterjanlar	150
Boyalar	125
Gübre	150
Patlayıcı maddeler	150
Meyve ve sebze konservesi	250
Deri kömürleştirme	250
Çimento	250

2.2 Önemli Sülfat Kaynakları

Sülfat içeren atık sular evsel, endüstriyel ve yayılı kaynak olarak üç grupta ele alınabilmektedir. Evsel atık sularda sülfat 20-50 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Tchobanoglous ve Burton 1991, Kabdaşlı, 1995).

Bünyesinde sülfat bulunduran yayılı kaynakların başlıcaları asidik maden ocağı drenaj suları ve çöp sızıntı sularıdır. Asit yağmurları da bu gruba dahil edilebilir. Atmosfere yayılan SO_x gazları su buharlarının yoğun olduğu bulutlar içinde su ile birleşerek H₂SO₄'e dönüşmekte ve bu kirletici yağışlar ile yeryüzüne ulaşmaktadır. Özellikle İskandinavya ülkelerinde bir çok akarsu ve göl asit yağmurları tarafından tahrip olmuştur (İncecik ve diğ. 1994; Çakır 1988, Ahmed, 1997).

Diğer bir yayılı kaynak olarak çöp sızıntı sularında sülfat konsantrasyonu 99-1200 mg/l arasında değişmektedir (Straub, 1989).

Maden ocağı drenaj suları bünyesinde yüksek konsantrasyonlarda (1-20000 mg/l arasında) sülfat bulundurabilmektedir.

Marouf Ahmed'in bildirdiğine göre, atık sularında sülfat bulunan başlıca endüstriler şu şekilde sayılabilir:

- Akümülatör sanayinde plakaların negatif ve pozitif şarjlanmasında kullanılan sülfürik asitten dolayı ve daha sonra plakaların suyla yıkanmasından sonra ortaya çıkan atıksu sülfat içermektedir.
- Deri endüstrisinde, kireçleme bölümünde kullanılan sodyum sülfürden dolayı sülfür, piklaj bölümünde kullanılan sülfürik asitten dolayı sülfat atığı meydana gelmektedir.
- Kağıt endüstrisinde temel hammadde olan odunun içindeki lignin i çözmek için sülfite asidi kullanılır ve böylece lifli selüloz (pulp) lignin maddesinden ayrılır. Selüloz maddesinin yıkanmasıyla ortaya çıkan atıksularda sülfite ve sülfat bulunur. Ayrıca kağıt hamurunun ağartma işleminde kullanılan sodyum bisülfitten dolayı, atıksularda sülfite ve sülfat atığı meydana gelmektedir.
- Yün tekstil endüstrisinde, boyama ve kömürleştirme işleminde kullanılan sodyum sülfat ve sülfürik asitten dolayı atıksularda sülfat meydana gelmektedir.
- Metal işleme endüstrisinde, metal yüzeylerindeki birikinti oksit ve diğer safsızlıkların giderilmesi için kullanılan sülfürik asitli banyolar ve metal kaplama işleminde kullanılan metal sülfat banyolarından dolayı bunların atıksuları sülfat içermektedir.
- Petrol rafinerisi endüstrisinde kullanılan organik sülfür bileşiklerinden dolayı atıksularda sülfürler, sülfat asitleri ve diğer kükürtlü bileşikler oluşmaktadır.
- Patlayıcı madde endüstrisinde (TNT ve DNT) toluenin sülfürik ve nitrik asit karışımı ile çok kademeli bir nitratör içerisinde nitrolanması ile elde edilir. Nitrolama prosesinden sonra yıkama işlemiyle ortaya çıkan atıksular sülfat içermektedir.
- Tekstil endüstrisinde indigo boyanın indirgenmesinde kullanılan sodyum hidrosülfitten dolayı boyama işleminden sonra yapılan yıkama işlemiyle atıksuda sodyum sülfat ve sülfite meydana gelmektedir. Bu sırada havadaki oksijenin boya banyosundaki sodyum hidrosülfite etki etmesi sonucu sodyum sülfite ve sülfat meydana gelmektedir. Daha sonraki aşamada, indirgenmiş indigo açık havada oksitlenerek tekrar eski haline dönüşmektedir.

Bunların yanısıra yemeklik yağ, şeker, fermentasyon, gübre, inorganik ve organik üretimi olarak sıralanabilmektedir (Marouf Ahmed, 1997).

Çizelge 2.4 Endüstriyel atıksulardaki sülfat miktarının endüstri dallarına göre dağılımı,
(Kabdaşlı, 1995; Ahmed, 1997)

Endüstri Dalı	SO ₄ ⁻² [mg/l]	Referans
Akümülatör endüstrisi	2727	Aral, 1987
Metal endüstrileri	19000	Eroğlu ve Ertürk, 1992
Yemeklik yağı üretimi	10000-20000	Eroğlu, 1988
Kağıt endüstrisi	8620-31200	Nemerow, 1978
Rayon endüstrisi	9250	Koziorowski ve Kucharski, 1972
Maya üretimi	2000-2500	Nemerow, 1978
Pestisid endüstrisi	3000	Nemerow, 1978
Petrol rafinerisi	0-1578	Nemerow, 1978
Patlayıcı madde endüstrisi	604-2923	Nemerow, 1978
Yün tekstil endüstrisi	1850	Christoe, 1976
Kömür endüstrisi	2000	Koziorowski ve Kucharski, 1972

2.3 Sülfatın Arıtma Yöntemleri

2.3.1 Sülfat İçermeyen Maddelerin Kullanılması

Arıtma teknikleri kullanılarak kirlilik tamamen yok edilemez bu nedenle Türkiye’de ve dünyada arıtmadan önce daha az atık üretme mantığıyla atık minimizasyonu çalışmaları yaygınlaşmaktadır. Sülfat içermeyen maddelerin kullanılmasının atık minimizasyonu açısından önemi vardır. Bu yöntem, sülfatsız çözeltilerin sülfatlı çözeltilerin yerine kullanılması esasına dayanmaktadır. Böylece proseslerde kullanılan maddelerden gelen sürekli mevcut sülfatın yanısıra durulama suyu ile gelen sülfat yükü de ortadan kalkar. Örneğin, sülfürik asit dağılayıcının yerine hidroklorik asit dağılayıcı veya sülfürik asitli dekopaj banyosu yerine hidroklorik asitli banyo kullanılabilir. Ancak bu kez de atık olarak klorürler oluşur ve klorürler sülfatlardan daha az kirletici değildirler, suyun KOİ’ni yükseltirler.

2.3.2 Geri Kazanma Yöntemi

Bu yöntem sülfatlı olan veya tasfiyede sülfatlı kimyasal maddeler bulunduran çözeltilerin yeniden elde edilmesi esasına dayanır. Atık sulardaki sülfat miktarını azaltılmasının yanında sülfürik asidin geri kazanılması bakımından oldukça etkili bir yöntem olmaktadır. Bu yöntem kullanılmadan önce sülfürik asidin fiyatı ve geri kazanma işlemi için kurulacak olan tesisin yatırım ve işletme maliyeti arasında bir mukayese yapılmalıdır. Geri kazanma yöntemi, atık minimizasyonu açısından önem teşkil eder.

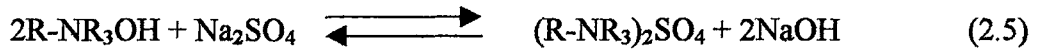
2.3.3 İyon Değiştirme Yöntemi

Sülfat iyonunun giderilmesinde iki tür anyon değiştirici kullanılır. Bunlar, klorürlü anyon değiştirici ve hidrosilli anyon değiştiricidir (Gölhan ve Akdoğan, 1970, Ahmed M., 1997). Sudaki sülfat anyonları klorür esaslı anyon değiştiricide iyonların yer değiştirilmesiyle tutulur.



Rejenerasyon işlemi NaCl veya HCl çözeltileri ile yapılır.

Hidrosilli anyon değiştiricilerdeki hidrosil kısmı ile sülfat iyonları yer değiştirilir ve sülfat iyonları anyon değiştiricide tutulmuş olur.



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

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

2.3.4 Membran Proseslerle Ayırma Yöntemi

Bu yöntem, yarı geçirgen membranlar aracılığıyla, yürütücü kuvvet uygulanarak sülfat içeren atık sulardan sülfatın ayrılmasına dayanmaktadır.

Bu yöntemle giderilen sülfatın miktarı, kullanılan membranın tipi, uygulanan yürütücü kuvvetlerin yöntemleri, suyun akış hızına ve suyun karakteristik özelliğine bağlıdır (Kemmer, 1979,).

Sülfatlı suların membranla ayırma prosesleri en çok kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir.

2.3.4.1 Ters Osmoz Yöntemi

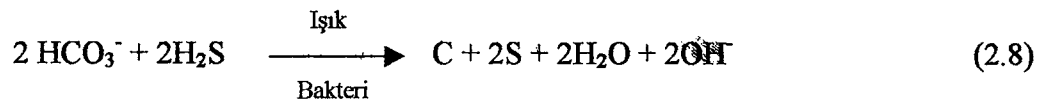
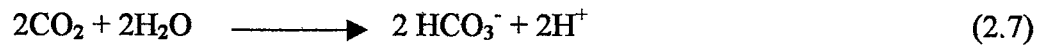
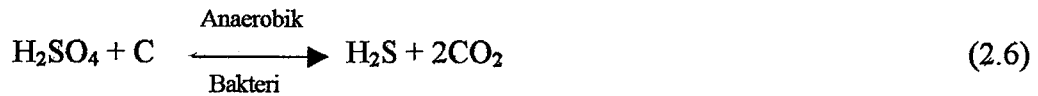
Bu yöntemde, çok yoğun ortamdaki, daha az yoğun ortama basınç kuvveti uygulanarak su akışı sağlanmaktadır. Uygulanan basınç farkı, giderilecek sülfatlı suların konsantrasyonuna bağlı olarak 21 Kg/cm²' den daha büyüktür.

2.3.4.2 Elektrodializ Yöntemi

Bu yöntemde, sülfatlı suların iyonik bileşenleri, yarı geçirgen iyon seçici membranlar kullanarak sülfatın ayrılmasına dayanmaktadır. Membranların her iki tarafında bulunan elektrotlara akım uygulanırsa, anyonlar anoda ve katyonlar katoda doğru hareket ederler (Kemmer, 1979).

2.3.5 Biyolojik Yöntem

Atık sulardaki sülfat, çözülmüş oksijen ve nitratlar bulunmadığı zaman biyokimyasal reaksiyonlarda elektron alıcısı olarak işlev görmektedir. Ortamda yeterli miktarda karbon bulunduğunda Desulfobrio Desulfuricans bakterileri tarafından



hidrojen sülfüre indirgenmektedir. H₂S ise fotosentetik yeşil mor sülfür bakterileri tarafından biyokimyasal ya da kısmi kimyasal oksidasyon ile elementel sülfüre dönüşmektedir (Maree ve Strydom, 1985).

2.3.6 Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Kimyasal çöktürme işlemi bir anyon veya kationun güç çözünen tuzunun oluşturulması esasına dayanmaktadır. Bu şekilde sülfat giderme yöntemi az çözünen sülfat tuzlarının oluşturulması esasına dayanmaktadır. Az çözünen metal sülfat tuzlarının kullanılabilir olanları ise sınırlı sayıda olup; bunlar azalan çözünürlük sırasıyla kalsiyum, stronsiyum, kurşun ve baryum sülfattır.

Kimyasal çöktürme konusu aşağıda ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Sülfat arıtımı konusunda sıkıntı yaşayan bazı işletmeler sülfat içeren atıksularına sülfat içermeyen suları ilave ederek sülfat konsantrasyonunu düşürme yöntemine başvurabilmektedirler. Ancak İSKİ Genel Müdürlüğü tarafından yayınlanan Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği'nin 15. maddesinde "deşarj standartlarının sağlanması amacıyla atıksuların yağmur suları, soğutma suları gibi kirli olmayan proses dışı atıksularla seyreltilmesi kesinlikle yasaktır" hükmü yer almaktadır (İSKİ, 1995).

2.3.6.1. Baryum Bileşikleri İle Çöktürme

Sülfatın baryumla çöktürülmesi işleminde BaCl₂ ve BaCO₃ kullanılmaktadır.

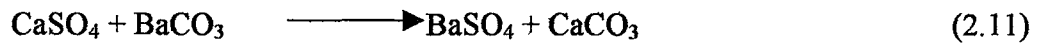
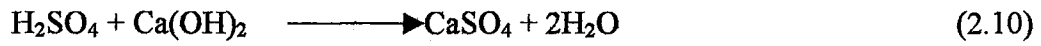
Baryum klorürün kullanılması halinde meydana gelen reaksiyon aşağıdaki şekildedir.



Baryum klorürün kullanılmasının en önemli nedeni reaksiyon sonunda meydana gelen BaSO₄'ün çözünürlük çarpımının çok düşük olmasından ($K_{sp} = 1,98 \cdot 10^{-10}$) kaynaklanmaktadır. BaSO₄ çözünürlüğü 25°C'de 2,5 mg/l'dir (King ve Norris, 1975, Kabdaşlı I.,1995). BaCl₂'ün çözünürlüğü ise 20°C'de 357 g/l'dir. Katılan BaCl₂ ile ortamdaki sülfat iyonları reaksiyon sonucunda BaSO₄ şeklinde çökelmeye uğrayarak suda bulunan sülfatın hemen hemen tamamı giderilmektedir. Bu çok etkin bir yöntem olmasına rağmen oldukça pahalı ve ancak BaSO₄ geri kazanılması durumunda dikkate alınabilecek bir arıtım yöntemidir. Kalsiyum kullanımına

karşın dezavantajı da baryumun molekül ağırlığının yüksekliği sebebiyle aynı miktar sülfatı çöktüren artımda oluşan BaSO_4 ın ağırlığı kalsiyum sülfattan oldukça fazladır.

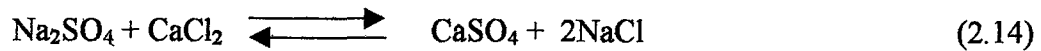
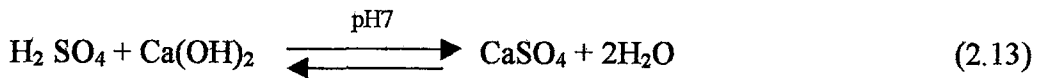
Kabdaşlı'nın bildirdiğine göre sülfat iyonlarının BaCO_3 ile çöktürülmesi konusunda King ve Norris (1975) bir çalışma yapmış ve sülfürik asitli atık sularındaki sülfatların giderilmesinde, atık suyun kireçle nötralizasyonu ve arkasından baryum karbonat ilavesiyle, sülfatların 8800 mg/l den 50 mg/l 'nin altına düştüğünü göstermiştir. Aynı işlem direkt baryum karbonat ile yapıldığında, gerekli stokiyometrik miktarının yaklaşık iki katı (35 g/l) kadar BaCO_3 'a ihtiyaç bulunmaktadır.



2.3.6.2 Kalsiyum Bileşikleriyle Çöktürme

Kalsiyum bileşikleriyle çöktürme işlemi için genellikle kireç ve kalsiyum klorür kullanılır. Kalsiyum elementinin kireç olarak çok ucuz olması, bol miktarda bulunabilmesi ve ayrıca toksik yönden bir zararı bulunmaması sebebiyle avantajlıdır. Bu sebeple, deneysel çalışmada sülfat artımını için, içinde kirecin de bulunduğu kalsiyum bileşikleriyle çöktürme çalışması yapılmıştır.

Kalsiyum sülfat çöktürmesinin reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Kabdaşlı, 60000 mg/l sülfat içeren tekstil boya banyosu numunesindeki sülfata stokiyometrik miktarda CaCl_2 kullanarak (pH=7,45) sülfat miktarını %92 verimle 4880 mg/l'ye düşürmüştür. Ayrıca, 10000 mg/l sülfat içeren boya banyosuna eşdeğer sentetik numuneler üzerinde pH=7,45'de sülfata stokiyometrik oranda CaCl_2 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak yapılan çöktürme işleminde sülfat miktarları sırasıyla 3065 mg/l ve 3175 mg/l olarak ölçülmüştür (Kabdaşlı,1995).

2.3.6.3 Alüminyum Bileşiği + Kireç ile Çöktürme

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

Alüminyum iyonları ve kalsiyum iyonları ilavesiyle sülfat iyonları karıştırıldığında $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (Etringit) çökeltisi oluşur. Böyle bir reaksiyondan yararlanarak atık sulardan sülfat iyonlarının çok daha düşük konsantrasyonlara kadar düşürülmesi mümkündür.

2.4 Termodinamik Açından Önemli Bazı Parametreler

Sülfat içeren atıksular çok farklı karakterlerde olup, kimyasal çöktürme incelemesi kapsamında bu işleme etkili olabilecek termodinamik açıdan önem taşıyan konular çökelen katı fazın cinsi, iyonik güç, yabancı iyonların mevcudiyeti ve sıcaklık gibi başlıklar altında ele alınmıştır.

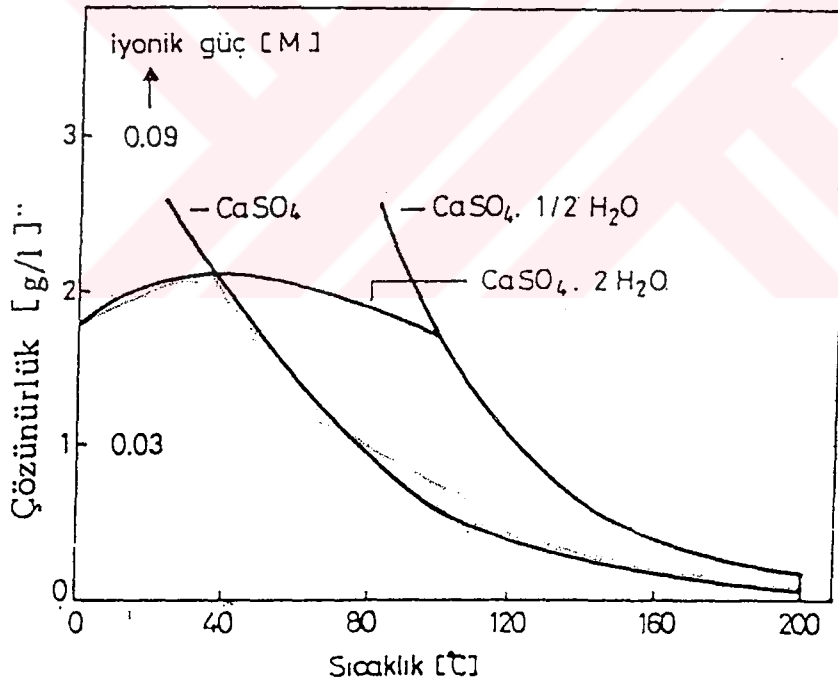
2.4.1 Katı Fazın Cinsi

Bu çalışmada sülfatın kalsiyum tuzları olarak çöktürülmesi üzerinde durulduğundan çöken katı faz olarak kalsiyum sülfat tuzları incelenecektir.

Kalsiyum sülfat tuzlarının çözünürlüklerinin birbirlerinden farklı olması sebebiyle ortamda bulunacak olan türün saptanması önem kazanmaktadır. Artan çözünürlük sırasıyla; kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, alçı taşı), kalsiyum sülfat hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, alçı), kalsiyum sülfat anhidrit (CaSO_4) fazlarında bulunabileceği sonucuna varılmıştır (Klepetsanis ve Koutsoukos, 1989).

Klepetsanis ve Koutsoukos yaptıkları çalışmada, kalsiyum sülfatın hangi türde bulunabileceğinin aşırı doygun çözeltinin sıcaklık, pH, aşırı doygunluk derecesi, kirliliklerin bulunuşu gibi parametrelere bağlı olduğunu belirtmişlerdir (1989). 1991 yılında yaptıkları bir çalışmada ise önceki çalışmalarından farklı olarak kalsiyum sülfat formunun ortamın pH'ından bağımsız olduğu; ancak 'yabancı iyonların mevcudiyetinin', 'ortamın iyonik gücünün', 'basıncın' ve 'sıcaklığın' bir fonksiyonu olduğu söylenmektedir (Klepetsanis ve Koutsoukos, 1991).

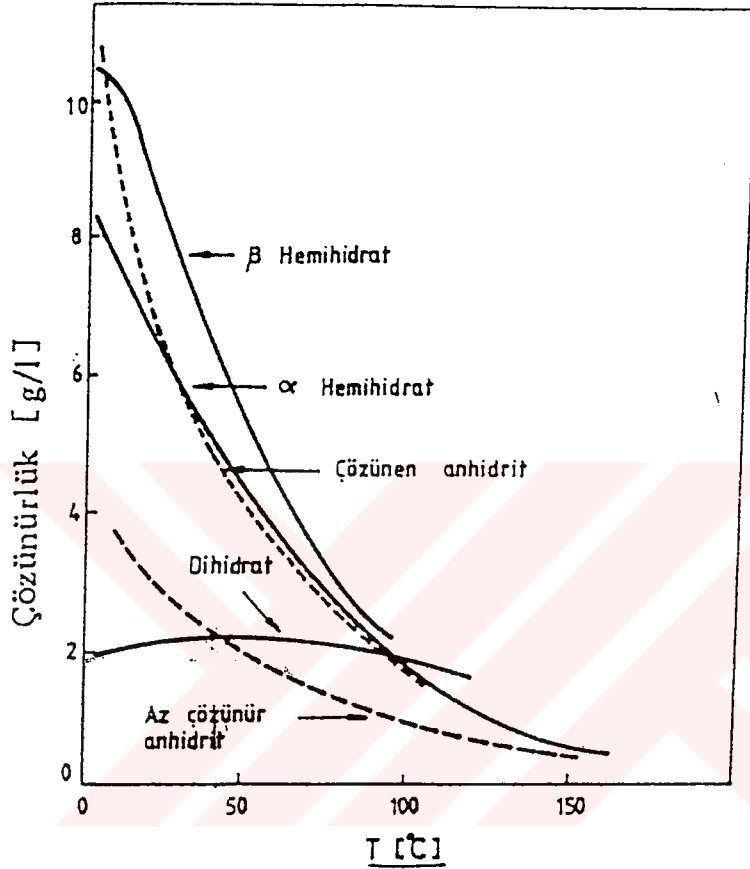
Sıcaklık ve ortam koşullarına bağlı olarak literatürde, dihidrat, α ve β hemihidrat, α ve β çözünen anhidrit ve az çözünen anhidrit olmak üzere altı kalsiyum sülfat tuzunun mevcudiyetinden söz edilmektedir. Bunlardan α hemihidrat doymuş buhar fazında veya 97°C nin üstündeki sıcaklıklarda, β hemihidrat ise doymuş buhar olmadığında, 100°C de vakumda dihidratın dehidrasyonu sonucu oluşmaktadır. α ve β çözünen anhidrit ise α ve β hemihidratın dehidrasyonu sonucu meydana gelmektedir. α veya β çözünen anhidrit de uzun süreli ısıtma ve yüksek sıcaklıklarda çözünmeyen anhidrite dönüşmektedir (Meijer ve Rosmalen, 1984; Amathieu ve Boistelle 1988). Yukarıdaki bilgiler ışığında ve α ve β çözünen anhidritin suyla temas ettiğinde hemen hemihidrata dönüşeceği de dikkate alındığında, suda sadece kalsiyum sülfat dihidrat, α hemihidrat ve az çözünen anhidrit türlerinin bulunabileceği sonucuna varılmıştır (Meijer ve Rosmalen, 1984). Şekil 2.4 de Meijer ve Rosmalen tarafından saf su için elde edilen kalsiyum sülfat türleri çözünürlük sıcaklık eğrileri, Şekil 2.5 de ise Amathieu ve Boistelle tarafından verilen eğriler görülmektedir.



Şekil 2.4 Çözünürlük – sıcaklık eğrileri (Meijer ve Rosmalen, 1984)

Eğriler incelendiğinde 40°C nin altındaki sıcaklıklarda kalsiyum sülfat dihidratın, yüksek sıcaklıklarda ise anhidratın kararlı, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ın ve diğer türlerin ise tüm sıcaklıklarda metastabil tür olduğu görülmektedir. Sülfatın kalsiyum tuzları kullanılarak çöktürülmesi sonucu sıcaklığa bağlı olarak oluşacak kararlı tür kalsiyum sülfat dihidrat veya

anhidritten biri olacaktır. Burada kalsiyum sülfat dihidratın anhidrite dönüşüm sıcaklığının belirlenmesi önem kazanmaktadır. Kalsiyum sülfat dihidratın anhidrite dönüşüm sıcaklığı için literatürde 38-97°C aralığında değişen oldukça geniş bir sıcaklık aralığı verilmektedir. Ancak sıklıkla 40-42°C arasını gösteren çalışmaların çokluğu dikkat çekmektedir.



Şekil 2.5 Çözünürlük – sıcaklık eğrileri (Amathieu ve Boistelle, 1988)

Aynı şekilde saf su yerine deniz suyu ile yapılan denemelerde artan NaCl konsantrasyonu ile kalsiyum sülfat dihidratın anhidrite dönüşüm sıcaklığının azaldığına dair bilgiler bulunmaktadır (Meijer ve Rosmalen 1984; Raju ve Atkinson 1990).

Literatürde içinde yabancı iyon bulunduran ve yüksek iyonik güce sahip çözeltilerde çöken kalsiyum sülfat türleri hakkında çalışmalara rastlanmamıştır. Normal koşullarda hakim türün $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olacağı sonucuna varılmış olsa da yüksek derişiklikteki çözeltilerde ortamdaki suyun aktivitesinin düşebileceği, belki de ortamda bağlanabilecek yeterli sayıda su molekülünün kalmayabileceği düşünüldüğünde, çöken türün belirlenebilmesi için ortam koşullarında deneysel olarak incelenmesi gerekmektedir (Duranoğlu, 2001).

2.4.2 İyonik Güç

Çözünen maddelerin ve çözücülerin birbiri üzerinde etkisinin olmadığı ideal çözeltilerde, diğer bir ifadeyle sonsuz seyreltik çözeltilerde, bileşenlerin aktivitelerinin pratik olarak konsantrasyonlarına eşit olduğu kabul edilmektedir. Bileşenler arasındaki etkileşimin arttığı derişik çözeltilerde ise ölçülen ve analitik konsantrasyonlardan daha küçük aktivite değerleri elde edilmektedir. Atıksuların derişik çözeltiler olması sebebiyle çözünürlük kavramından bahsederken ideal çözeltiler için kullandığımız kabulleri yapamayız. Bunun başlıca sebepleri:

- Gerçek çözeltilerde bileşenler arasındaki etkileşimin fazla olması sebebiyle aktivite değerleri ölçülen konsantrasyon değerlerinden daha küçük olması,
- İyonlaşmamış asitler ve kompleks oluşumu gibi kısmen kovalent bağların meydana gelmesi,
- İyon oluşumu yüzünden çözücünün dielektrik sabitindeki değişimi,
- Çözünen maddelerin hidratasyonu dolayısıyla serbest çözücü moleküllerinin önemli ölçüde azalması ve çözücü moleküllerinin birbiri arasındaki etkileşiminin bozulması olarak sayılabilir.

Gerçek çözeltiler için kalsiyum sülfatın çözünürlük çarpımı;

$$K_{sp} = \gamma_{Ca^{2-}} \cdot m_{Ca^{2-}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \cdot m_{SO_4^{2-}} \quad (2.15)$$

şeklindedir. Ölçülen konsantrasyonları aktivitelere dönüştürmek üzere bir aktivite katsayısı tanımlanmaktadır. Bu durumda bir i bileşeninin aktivitesi;

$$a_i = \gamma_i \cdot m \quad (2.16)$$

olarak ifade edilmekte ve bu eşitlikte,

a_i : i bileşeninin aktivitesini,

γ_i : aktivite katsayısını,

m : molal konsantrasyonunu

göstermektedir.

Çözünen maddenin iyonlaşarak çözeltilere v^+ katyon ve v^- anyonlarını veren bir elektrolit olması durumunda ortalama aktivite katsayısının deneysel olarak birbirinden bağımsız şekilde belirlenemediği için ortalama aktivite katsayısı;

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v^+} \cdot \gamma_-^{v^-})^{1/(v^++v^-)} \quad (2.17)$$

şeklinde tanımlanır. Literatürde bir iyonun aktivite katsayısını hesaplamak üzere, iyonun yükünün, sıcaklığın, iyonik gücün ve çözücünün dielektrik sabitinin fonksiyonu olan birçok

bağıntı verilmektedir. Bu bağıntıların elde edilmesine baz teşkil eden DeBye – Hückel kanununda bir elektrolitin aktivite katsayısı;

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_1z_2\sqrt{I} \quad (2.18)$$

şeklinde verilmektedir. A sabiti DeBye – Hückel katsayısı olarak adlandırılmakta ve

$$A = 1,825 \cdot 10^{-6} / (DT)^{3/2} \quad (2.19)$$

olarak ifade edilmektedir. D çözücünün dielektrik sabitini ve T ise mutlak sıcaklığı göstermektedir. (2.18)'de z_1 ve z_2 katyon anyonun yükü ve I da çözeltinin iyonik gücüdür. Bir çözeltideki iyonik gücün hesabı için;

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot z_i^2) \quad (2.20)$$

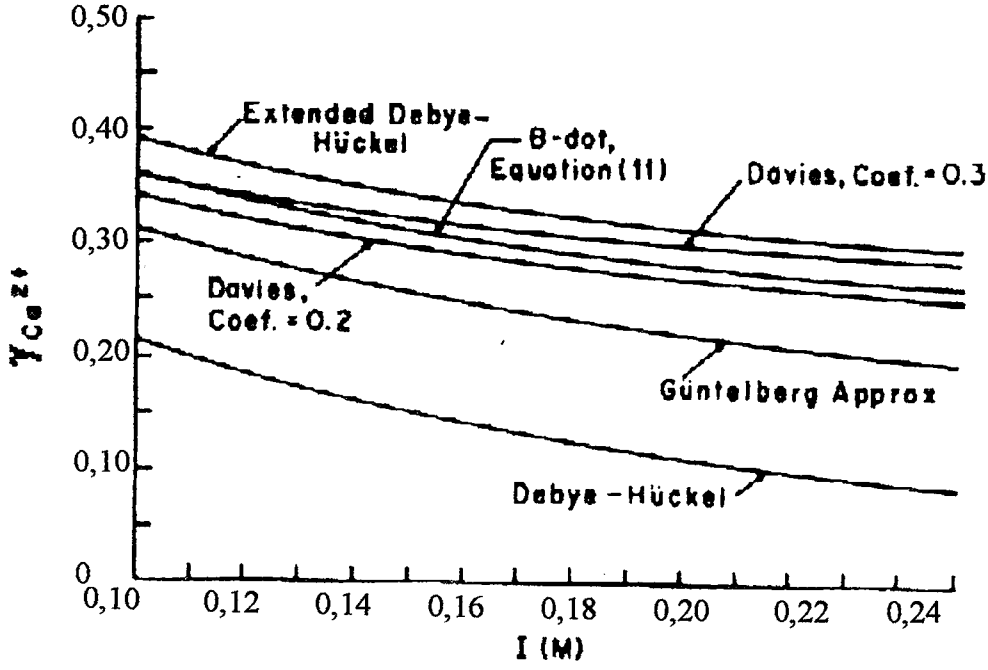
bağıntısı kullanılmaktadır.

DeBye – Hückel kanunu ideallikten sapma sebeplerinden sadece elektrostatik etkilerin dikkate alınmasıyla elde edilmiş bir bağıntı olduğundan ancak çok seyreltik çözeltilerin ($I < 10^{-2,3}$) aktivite katsayılarının hesabında kullanılabilir. Literatürde daha yüksek iyonik güce sahip çözeltiler için geliştirilmiş bağıntılar mevcuttur. Ayrıca literatürde ideallikten sapmanın arttığı, iyon assosiyasyonu, kompleks oluşumu gibi oluşumların etkilerinin arttığı konsantre çözeltiler için, kuvvetli elektrolit çözeltiler için, çökelmiş katı faz içeren bir elektrolit için, çok bileşenli çözeltiler için, çözeltinin birden fazla elektrolit içermesi durumunda tek bir elektrolit için ve birçok farklı durum için geliştirilmiş ampirik bağıntılar ve modeller bulunmaktadır.

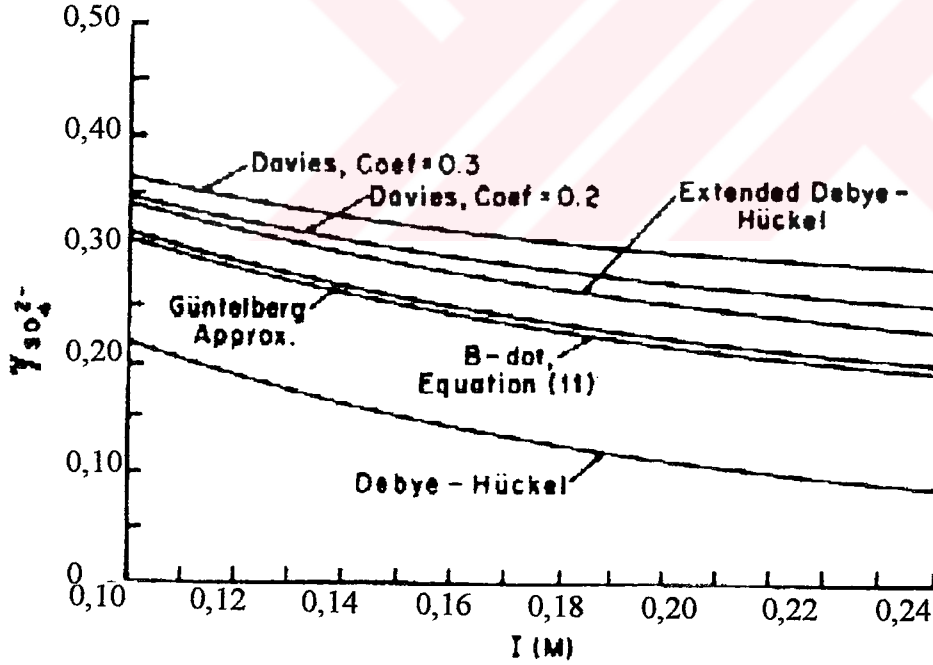
Banz ve Luthy (1985) yaptıkları çalışmada 0,1 – 0,25 M iyonik güç aralığında DeBye – Hückel ve bunun genişletilmiş şekilleri kullanarak Ca^{+2} ve SO_4^{-2} nin aktivite katsayılarını hesaplamışlardır. Şekil 2.6 ve Şekil 2.7 de sırasıyla 40°C için elde edilen $\gamma_{Ca^{+2}} - I$ ve $\gamma_{SO_4^{-2}} - I$ grafikleri verilmiştir.

Grafikler incelendiğinde tüm bağıntılar için iyonik güçteki artışın aktivite katsayısında azalmaya sebep olduğu görülmektedir. İyonik gücün 0,1 M'dan 0,25 M'a çıkması aktivite katsayısının %20 ile %40 arasında azalmasına neden olmuştur. Sabit sıcaklıkta çözünürlük çarpımının değişmeyecektir. İyonik güçteki bu artış aktivite katsayısının azalmasına ve dolayısıyla kalsiyum sülfatın çözünürlüğünün artmasına neden olur.

Aynı iyonik kuvveti veren değişik çözeltilerde aktivite sadece iyonik değere değil, iyonlara da bağlıdır.



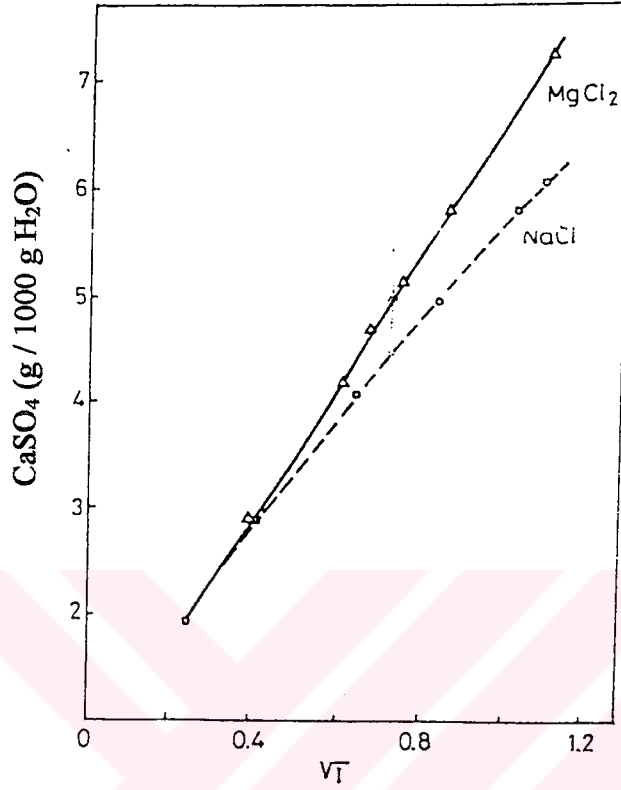
Şekil 2.6 Farklı bağıntılar için $\gamma_{Ca^{2+}}$ - I değerleri (Banz ve Luthy, 1985)



Şekil 2.7 Farklı bağıntılar için $\gamma_{SO_4^{2-}}$ - I değerleri (Banz ve Luthy, 1985)

Ostroff ve Metler (1966) NaCl ve MgCl₂ çözeltilerinde 70°C sıcaklıkta iyonik gücün kalsiyum sülfat dihidratın çözünürlüğü üzerine etkilerini incelemiştir. Bu çalışmada ortalama aktivite katsayısı genişletilmiş Debye - Hückel bağıntısıyla hesaplanmış ancak bu bağıntının $\sqrt{I} < 0,8$ olan NaCl çözeltilerinde kullanılabileceği belirtilmektedir. Bu nedenle çalışmada

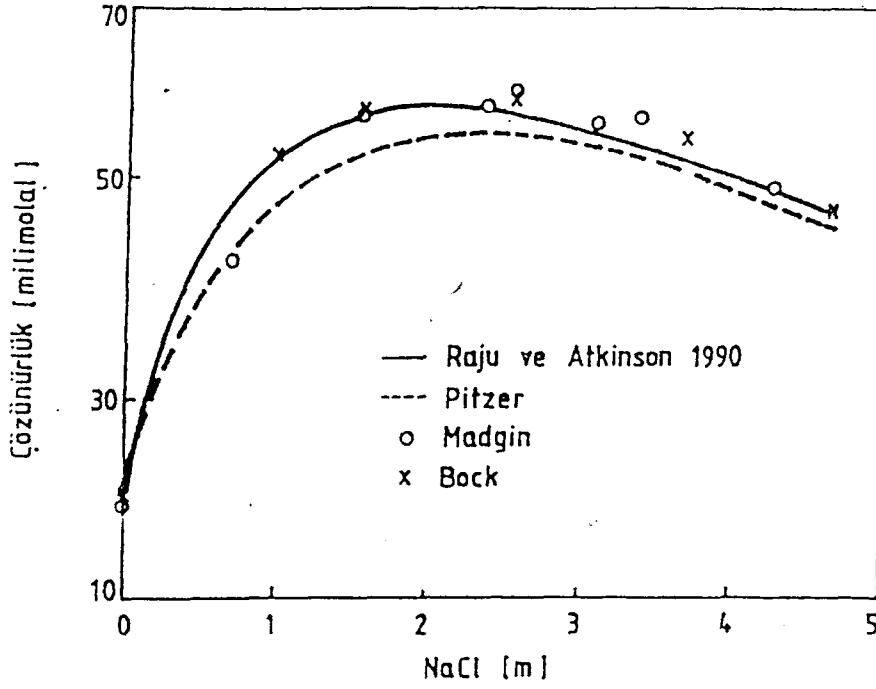
$\sqrt{I} < 0,8$ olan NaCl ve $MgCl_2$ çözeltileri için iyonik güç – çözünürlük değerleri elde edilmiş olup bu değerler Şekil 2.8 de verilmiştir.



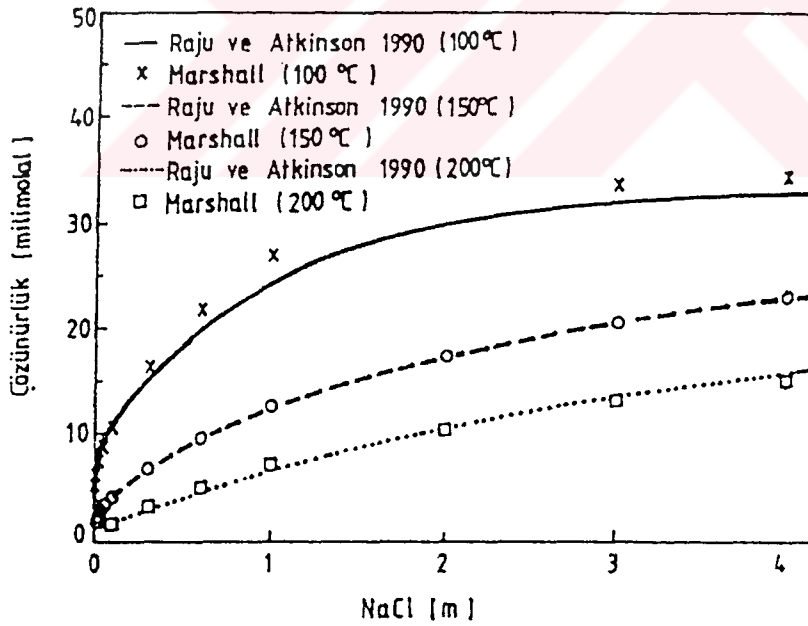
Şekil 2.8 $MgCl_2$ ve $NaCl$ çözeltilerinde \sqrt{I} – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlüğü (Kabdaşlı, 1995)

Eşit iyonik güçlü $MgCl_2$ ve $NaCl$ çözeltileri ele alındığında $MgCl_2$ ün $NaCl$ den daha fazla çözünürlüğü artırıcı rol oynadığı Şekil 2.8 den anlaşılmaktadır. Bu şekilden çıkarılan diğer bir sonuç ise gerek $MgCl_2$ ün gerekse $NaCl$ ün neden olduğu iyonik güçteki artışla kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünde belirgin bir artışın meydana geldiğidir.

Raju ve Atkinson (1990) ortalama aktivite katsayılarını belirlemek üzere yaptıkları çalışmada 5 molala kadar $NaCl$ çözeltilerinde kalsiyum anhidrit ve dihidratın çözünürlüklerini incelemiş, hesaplanan kalsiyum sülfat anhidrit çözünürlük eğrileri literatürde yer alan deneysel çalışmalar ile birlikte $25^\circ C$ için Şekil 2.9 ve yüksek sıcaklıklar için Şekil 2.10 da görülmektedir.

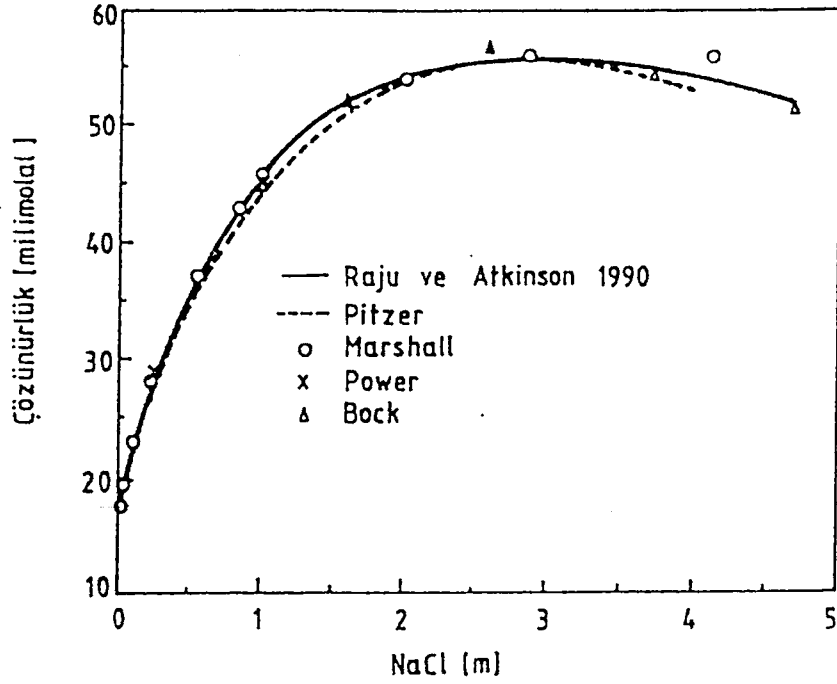


Şekil 2.9 25°C için NaCl – CaSO₄ çözünürlük eğrileri (Raju ve Atkinson, 1990)

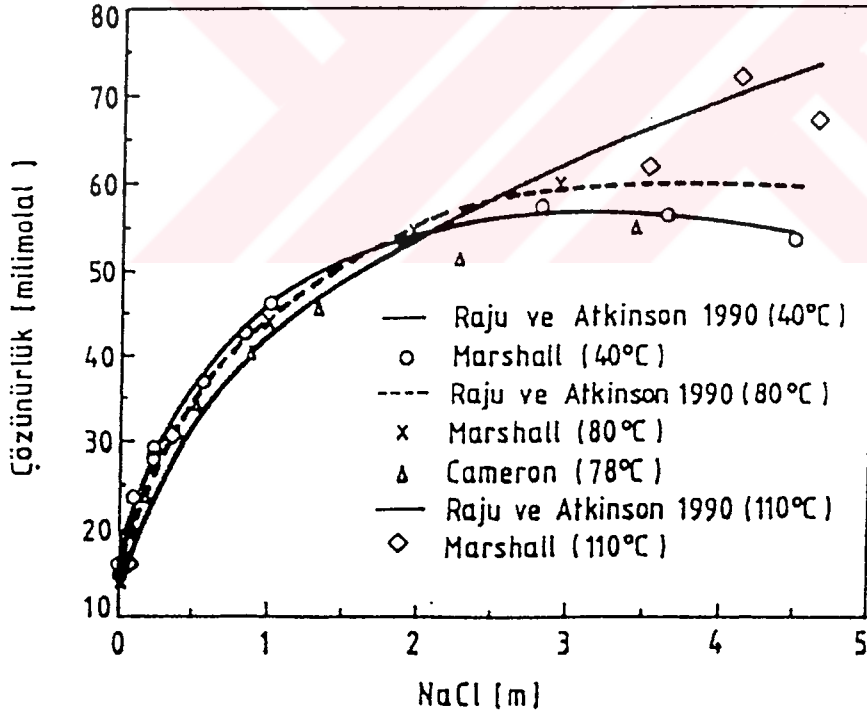


Şekil 2.10 Yüksek sıcaklıklar için NaCl – CaSO₄ çözünürlük eğrileri (Raju ve Atkinson 1990)

Kalsiyum sülfat dihidrat için Raju ve Atkinson (1990) tarafından elde edilen NaCl çözünürlük eğrileri literatürdeki deneysel çalışmalar ile birlikte 25°C için Şekil 2.11 ve yüksek sıcaklıklar için Şekil 2.12 de verilmiştir.



Şekil 2.11 25°C için NaCl – CaSO₄.2H₂O çözünürlük eğrileri (Raju ve Atkinson, 1990)



Şekil 2.12 Yüksek sıcaklıklar için NaCl– CaSO₄.2H₂O çözünürlük eğrileri (Raju ve Atkinson, 1990)

Şekil 2.9 incelendiğinde yaklaşık 2 molala kadar artan NaCl konsantrasyonu ile çözünürlüğün arttığı, 2 molal NaCl konsantrasyonunda çözünürlüğün bir maksimuma ulaştığı, daha sonra da artan NaCl konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir. Şekil 2.10 ve Şekil 2.12

artan NaCl konsantrasyonuyla azaldığı görülmektedir. Şekil 2.10 ve Şekil 2.12 karşılaştırıldığında ise kalsiyum sülfat anhidritin çözünürlüğünün artan sıcaklıkla azaldığı, dihidratın ki ise yaklaşık 2,5 molal NaCl konsantrasyonuna kadar sıcaklıkla bir değişimin söz konusu olmadığı görülmektedir. Bu şekillerden çıkarılabilecek diğer bir sonuç ise yüksek sıcaklıklarda artan NaCl konsantrasyonuyla her iki tuzun çözünürlüklerinin arttığıdır.

İyonik gücün kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğü üzerine etkisi incelendiğinde sabit bir sıcaklıkta 2,5 molala kadar artan NaCl konsantrasyonu ile çözünürlükte belirgin bir artışın meydana geldiği, bu konsantrasyonda maksimum kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğüne ulaşıldığı, sonra da 4 molala kadar artan NaCl konsantrasyonuyla çözünürlüğün azaldığı görülmektedir. Bu maksimum kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğü 25°C sıcaklıkta Raju ve Atkinson (1990) tarafından 0,055 m, 28°C de ise Ostroff ve Metler tarafından 0,056 m olarak belirlenmiştir. Her iki çalışmada da 4 m NaCl konsantrasyonu için ölçülen kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğü ise 0,052 molaldır. Maksimum çözünürlükten sonra 1,5 molal NaCl artışıyla çözünürlükte meydana gelen azalma ise 0,003 molaldır. Bu değişimin oldukça küçük olduğu düşünüldüğünde de 2,5 molal NaCl konsantrasyonundan sonra artan iyonik güçle çözünürlükteki azalmanın ihmal edilebilecek mertebede olduğu söylenebilmektedir. 40-110°C sıcaklık aralığında, iyonik gücün çözünürlüğe etkisi incelendiğinde ise 2 molala kadar artan NaCl konsantrasyonlarında sıcaklıktaki bir artışın çözünürlük üzerinde önemli bir değişime neden olmadığı belirlenmektedir (Şekil 2.12). Bu değerden sonra ise artan NaCl konsantrasyonunda sıcaklıkla çözünürlükte kararlı bir değişim gözlenmemektedir.

İyonik gücün kalsiyum sülfat anhidrit çözünürlüğü üzerine etkisi incelendiğinde ise, 25°C sıcaklıkta, 2 molala kadar artan NaCl konsantrasyonu ile çözünürlüğün arttığı, bu değerde maksimum çözünürlüğe ulaşıldığı daha sonra ise artan NaCl molalitesi ile çözünürlüğün azaldığı görülmektedir (Şekil 2.9). Kalsiyum sülfat anhidrit durumunda 25°C de 2 molal NaCl konsantrasyonunda elde edilen maksimum çözünürlük 0,06 m olup; 4 m da ise bu değer 0,052 m' a düşmektedir. Bu durumda da ulaşılan maksimum çözünürlükten sonraki 2 m NaCl artışıyla meydana gelen azalmanın 0,008 m olduğu dikkate alındığında, bu maksimum çözünürlük değerinden sonra artan NaCl ile azalmanın ihmal edilebilecek seviyede olduğu söylenebilmektedir. 100- 200°C sıcaklık aralığında artan NaCl konsantrasyonu ile çözünürlükte artışın meydana geldiği ve sıcaklıktaki bir azalma ile NaCl -çözünürlük eğrilerinin yapı olarak kalsiyum sülfat dihidratın eğrilerine benzemeye başladığı görülmektedir (Şekil 2.10).

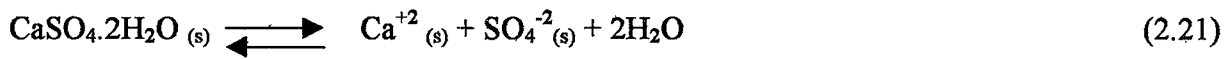
Yapılan değerlendirme çerçevesinde yaklaşık 2,5 molala kadar artan iyonik güçle kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünde belirgin bir artışın meydana geldiği, bu iyonik güçte bir maksimum çözünürlüğün elde edildiği, bu değerden sonra da artan iyonik güçle çözünürlükteki değişimlerin ihmal edilebilecek mertebede olduğu sonucuna varılmaktadır. NaCl ve MgCl₂ -NaCl çözeltileri içindeki maksimum çözünürlüklerin iyonik gücün değişimine karşın MgCl₂ konsantrasyonundan bağımsız olarak hep 2,5 molal NaCl konsantrasyonunda meydana geldiği de belirlenmiştir. Elde edilen diğer bir sonuç ise yaklaşık 2,5 m a kadar artan NaCl konsantrasyonlarında iyonik gücün çözünürlük üzerindeki etkisinin sıcaklıktan bağımsız olduğudur.

2.4.3 Yabancı İyonların Etkisi

Yabancı iyonların etkisi kompleks oluşumu dışında esas olarak çöktürme kinetiği ile de ilgilidir. Yapılan değerlendirmelere göre, yabancı iyonların ya iyonik güçte bir artış meydana getirerek ya da kalsiyum veya sülfat ile kompleks bileşikler oluşturarak çözünürlüğü arttırıcı yönde etki ettikleri görülmektedir. Bu bölüme öncelikle ortak iyonu bulunan maddelerin çözünürlük üzerindeki etkisinden kısaca söz edilerek başlanılmıştır.

Ortak İyon Etkisi: Bir tuzun doymuş çözeltisine ortak iyonu bulunan başka bir tuz ilave edilirse tuzun çözünürlüğü azalır. Suyu çözüldüğünde A⁺ ve B⁻ iyonlarını veren bir tuz çözeltisine anyonu ya da katyonu ortak diğer bir tuzdan ilave edildiğinde, sabit sıcaklıkta çözünürlük çarpımında bir değişiklik olmayacağından ortak iyon varlığı çözünürlük üzerinde azaltma etkisi yapar. Bu etki **ortak iyon etkisi** olarak ifade edilir.

Kalsiyum sülfat dihidratın çözünme reaksiyonu bir denge reaksiyonu olduğuna göre;

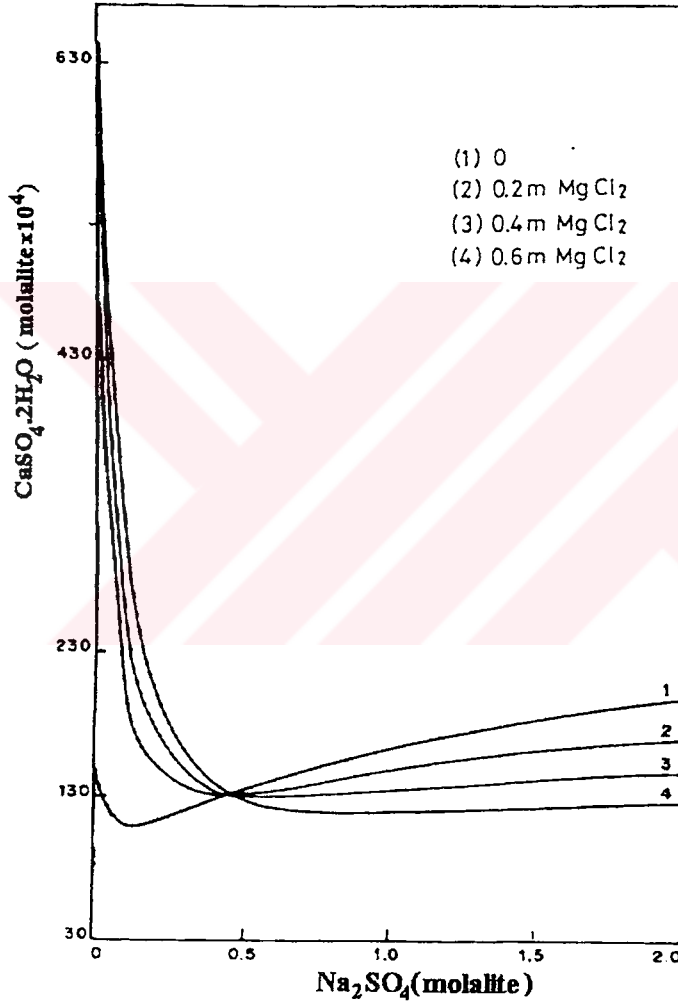


sabit sıcaklıkta, ortama SO₄⁻² ya da Ca⁺² iyonlarından birinin ilavesi ile denge ilave edilen bileşenin etkisini azaltacak yönde yani sağdan sola doğru olacaktır. Dolayısıyla kalsiyum sülfat dihidratın çözünürlüğü azalacaktır.

Ortak Olmayan İyon Etkisi: Az çözünen tuzların doymuş çözeltilerine onunla ortak iyonu bulunmayan ve tuzun iyonları ile kompleks yapmayan ya da disosye ürün vermeyen bir nötral tuzun ilavesi çözünürlüğü arttırır. Bu olay daha önce sözü edilen iyonik gücün aktivite katsayısını azaltıp çözünürlüğü arttırmasının tam bir kanıtıdır. Bazı hallerde nötral tuzun

ilavesi sonradan çözünürlüğün azalmasına sebep olur (Berkem, 1994, Duranoğlu, 2001). Ortak iyonuna sahip ya da kompleks veren maddeler de bu etkilerinin yanında iyonik güçte artışa sebep olarak aktivite katsayısını ve dolayısıyla çözünürlüğü etkilerler.

Barba ve diğerleri (1984) yaptıkları çalışmada 40°C sıcaklıkta Na_2SO_4 - MgCl_2 - H_2O sisteminde kalsiyum sülfat dihidratın çözünürlüğünü incelemişlerdir. 0-0,6 molal konsantrasyon aralığında MgCl_2 içeren Na_2SO_4 çözeltilerindeki kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünün ölçülmesi için yürütülen deneysel çalışma sonuçları Şekil 2.13 de verilmiştir.

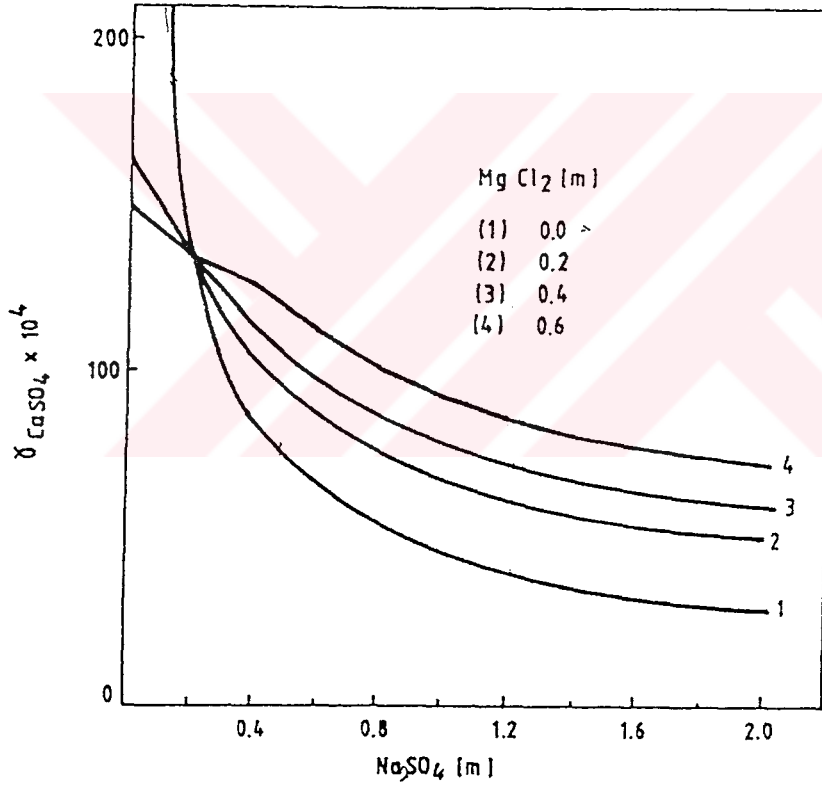


Şekil 2.13 MgCl_2 - Na_2SO_4 - H_2O sisteminde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözünürlükleri (Barba, 1984)

Şekil 2.13 incelendiğinde 0 – 0,5 molal gibi dar bir konsantrasyon aralığında, çalışılan tüm MgCl_2 molalitesinde artan Na_2SO_4 molalitesiyle kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünde belirgin bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu azalma yaklaşık 0,5 m Na_2SO_4 konsantrasyonuna kadar devam etmekte, bu değerde tüm MgCl_2 molalitesinde eşit olan bir minimum kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğü elde edilmektedir. Bu minimumdan sonra da

çözünürlükte artış gözlenmektedir. $MgCl_2$ içermeyen Na_2SO_4 çözeltilerindeki kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünde ise benzer değişimler gözlenmekle birlikte minimum çözünürlüğün 0,07 m gibi çok daha düşük Na_2SO_4 konsantrasyonunda elde edildiği görülmektedir.

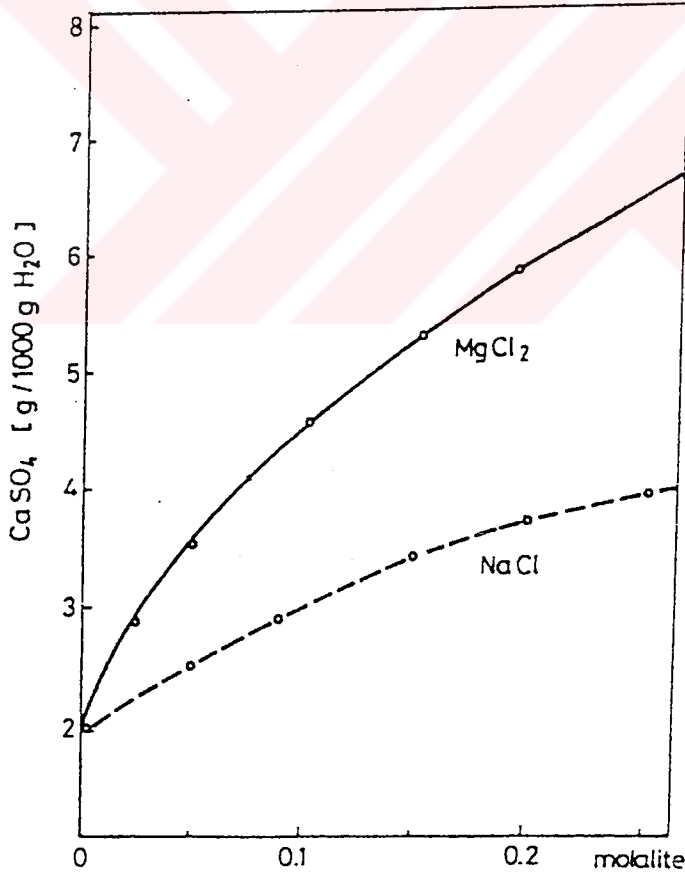
Bu çalışmadan çıkarılabilecek diğer bir sonuç; sabit bir Na_2SO_4 konsantrasyonunda artan $MgCl_2$ molalitesi ile kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünün azaldığı, çözeltinin Na_2SO_4 içermemesi durumunda ise artan $MgCl_2$ molalitesi ile çözünürlüğün arttığı şeklindedir. Barba ve diğerlerinin yaptığı literatür araştırmasında, çözeltide bulunan anyonların yapısı ve özelliklerinin çözünürlüğü belirleyici yönde rol oynadığı sonucuna varılmıştır (Şekil 2.14). Diğer bir ifade ile SO_4^{2-} in Cl^- dan daha büyük polarizebilitesi nedeniyle daha yüksek çözünürlüğe sahip olduğu sonucu elde edilmiştir (Barba ve diğerleri, 1984).



Şekil 2.14 Farklı Na_2SO_4 ve $MgCl_2$ çözeltileri için γ_{CaSO_4} değerleri (Barba vd., 1984)

Ostroff ve Metler (1966) tarafından yapılan çalışmada her bir elektrolitin çözünürlük üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla $NaCl-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ve $MgCl_2-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ sistemlerinde $70^\circ C$ de yürütülen deneysel çalışma sonuçları Şekil 2.15 (Kabdaşlı, 1995) de verilmiştir.

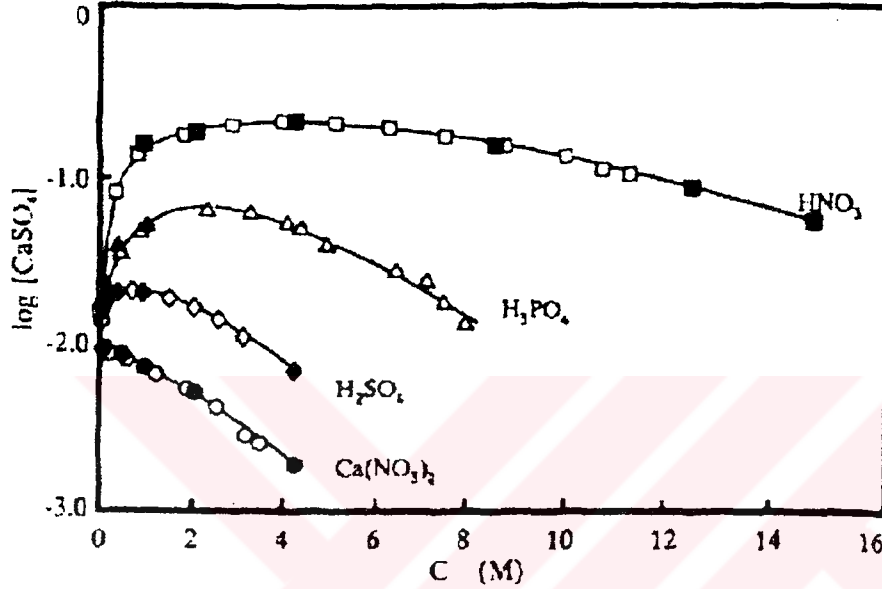
Şekil 2.15 incelendiğinde, eşit molaliteli NaCl ve MgCl₂ çözeltilerinden MgCl₂ ün kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünde daha fazla artışa neden olduğu kolayca görülebilmektedir. Ayrıca bu şekilden MgCl₂ ve NaCl çözeltilerindeki çözünürlükler arasındaki fark artan molalitelere ile daha da büyüdüğü görülebilir. Bu iki çözünürlük arasındaki farka açıklama getirmek üzere eşit molalitelere yerine her iki çözeltinin iyonik gücünün eşit olması durumundaki kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüklerinin karşılaştırılması yararlı olacaktır. İyonik gücün 0,2 m olması durumu diğer ifadeyle 0,2 m NaCl ve 0,067 m MgCl₂ içeren çözeltiler ele alındığında, bu çözeltiler içindeki kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlükleri sırasıyla 4,63 ve 4,87 m olarak okunabilmektedir. Bu durumda MgCl₂ ve NaCl çözeltileri arasındaki farkı 0,24 m olacaktır. Bu husus dikkate alındığında, yapılan bu deneysel çalışmada eşit molaliteli çözeltilerden daha yüksek iyonik güce sahip olan MgCl₂ çözeltisinde daha büyük kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünün elde edilmiş olması, iyonik güçteki artışın çözünürlüğü artırıcı yönde rol oynadığı sonucunu doğrulamaktadır (Kabdaşlı, 1995).



Şekil 2.15 CaSO₄.2H₂O çözünürlükleri (Kabdaşlı, 1995)

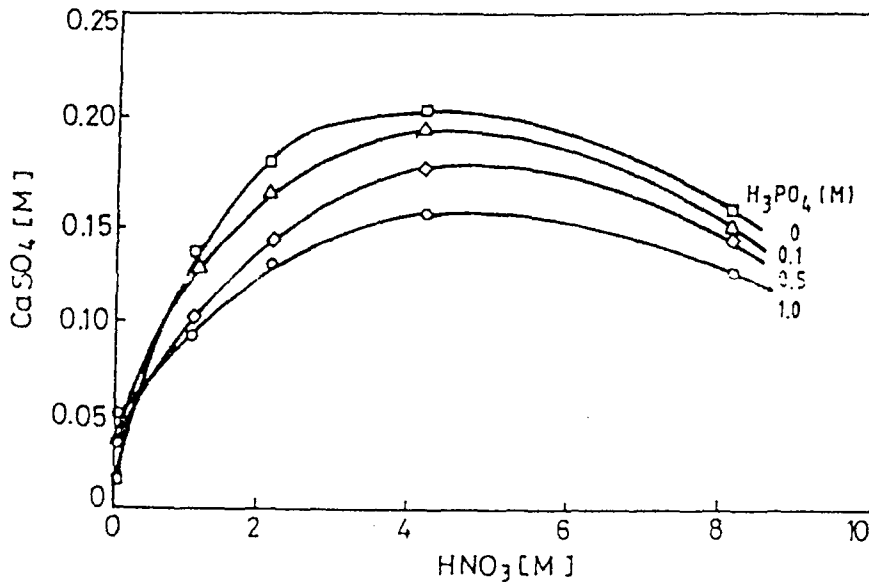
Bu çözünürlük farkını çözünürlüğü artırıcı yönde rol oynadığı bilinen $MgSO_4^{\circ}$ iyon çiftinin oluşumundan meydana gelebileceği sonucuna varılmaktadır.

Zhang ve Muhammed (1989) çalışmalarında $25^{\circ}C$ sıcaklıkta HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 ve $Ca(NO_3)_2$ dan biri veya bunların çeşitli kombinasyonlarını içeren çözeltilerde kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlükleri belirlenmiştir. Farklı konsantrasyonlarında elde edilen kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlükleri (dolu noktalar) ve literatür çalışmaları da Şekil 2.16 da görülmektedir.



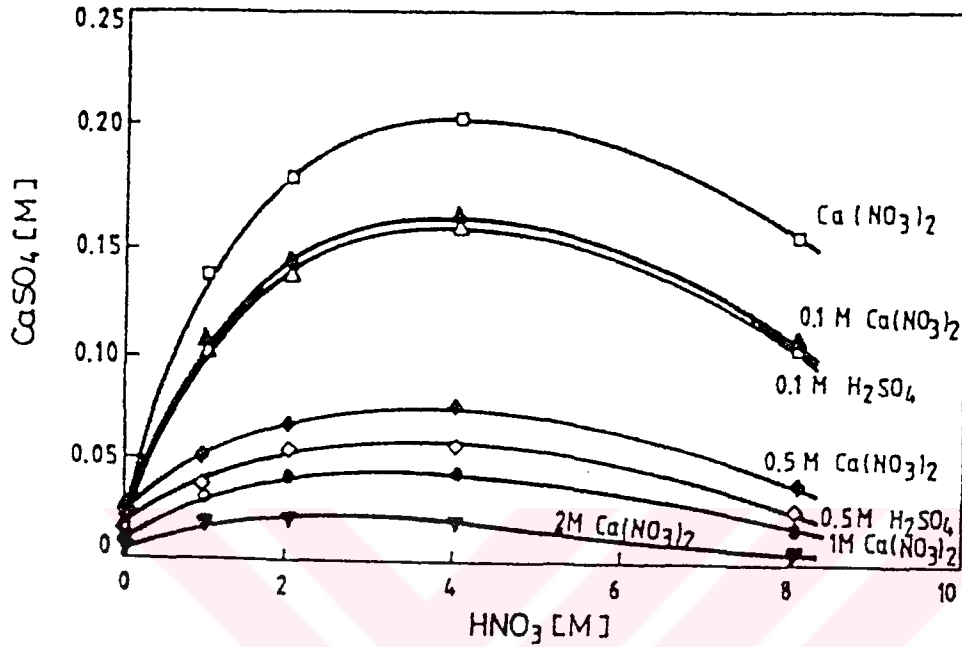
Şekil 2.16 Farklı çözeltilerdeki $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlükleri (Zhang ve Muhammed, 1989)

HNO_3 - H_3PO_4 - H_2O sisteminde $25^{\circ}C$ de elde edilen kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlükleri ise yine literatür değerleriyle birlikte Şekil 2.17 (Zhang ve Muhammed, 1989) de verilmiştir.



Şekil 2.17 HNO_3 - H_3PO_4 - H_2O sisteminde $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlükleri

$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sistemlerinde 25°C 'de elde edilen kalsiyum sülfat çözünürlükleri Şekil 2.18 (Zhang ve Muhammed, 1989) de görülmektedir.



Şekil 2.18 Farklı çözeltilerde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözünürlükleri (Zhang ve Muhammed, 1989)

Şekil 2.16 incelendiğinde ortak iyonuna sahip $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in belirgin bir biçimde kalsiyum sülfat dihidratın çözünürlüğünü azalttığı, yine ortak iyonu bulunan H_2SO_4 in ise çözünürlüğü düşük konsantrasyonlarda bir miktar arttırdığı daha sonra ise hızla düşürdüğü görülmektedir. HNO_3 in ise çözünürlüğü düşük konsantrasyonlarda hızla arttırdığı ancak belirli bir konsantrasyon sonrasında düşürmeye başladığı söylenebilir. Yine aynı şekilde H_3PO_4 , nitrat asidine göre daha az etkili olarak önce çözünürlüğü arttırmış, daha sonra bir azalma eğilimi göstermiştir. Nitrik asit ve fosforik asidin her ikisinde de görülen konsantrasyonun belirli bir değerin üstüne çıktıktan sonra çözünürlüğün düşmesi net olarak açıklanamasa da yüksek konsantrasyonlarda ortamdaki çözücü moleküllerinin aktivitesinin azalmış olması düşüncesi yaklaşım olarak incelenebilir. $\text{HNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$ sistemi incelendiğinde (Şekil 2.17) sabit bir HNO_3 konsantrasyonunda artan H_3PO_4 molaritesiyle kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünün azaldığı görülmektedir. Sabit H_3PO_4 konsantrasyonunda ise artan HNO_3 molaritesiyle yaklaşık 4 M a kadar çözünürlükte bir artış meydana gelmekte bu konsantrasyondan sonra da çözünürlük artan molariteyle azalmaktadır.

Şekil 2.18 incelendiğinde ise kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünün artan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve H_2SO_4 konsantrasyonlarıyla azaldığı en büyük çözünürlüğün ise bu maddeleri içermeyen çözeltilerde elde edildiği görülmektedir. Bu açıklamalar dikkate alındığında, HNO_3 gibi kuvvetli bir asidin H_3PO_4 gibi zayıf bir asitten daha fazla kalsiyum sülfat dihidrat çözeceği diğer taraftan HSO_4^- ve H^+ nın çözeltideki dağılımı nedeniyle H_2SO_4 gibi güçlü bir asidin H_3PO_4 den daha az çözünürlük oluşturacağı sonucu elde edilmektedir. Çözeltideki $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bulunduğunda her durum için düşük kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüklerinin elde edilmesi ortak iyon etkisi ile açıklanabilir. Ayrıca kalsiyum nitrat ve sülfat asidinin etkileri kıyaslandığında artan ortak iyon konsantrasyonu ile sülfat asidinin çözünürlüğü düşürmedeki etkisi kalsiyum nitrate göre giderek artmaktadır. Yani sülfat iyonunun ortak iyon etkisi kalsiyuma göre daha fazla gibi görünmektedir.

Diğer bir çalışmada kalsiyum sülfat dihidratın çözünürlüğü üzerinde CaSO_4^0 ve NaSO_4^- komplekslerinin oluşumu kadar organik maddelerin kalsiyum ile kompleks yaparak çözünürlüğü arttırıcı yönde rol oynadığı, granüler aktif karbondan geçirilerek organik madde giderimi yapılmış ve yapılmamış kömür proses dönüşüm suları kullanılarak yürütülen deneysel çalışma sonuçlarıyla da doğrulanmıştır (Banz ve Luthy, 1985).

Yapılan değerlendirmede;

- Yaklaşık $I < 0,001$ $\gamma = 1$ dir. Aktivite, ölçülen konsantrasyona eşit ve çözünürlük çarpımı, konsantrasyonların çarpımıdır.
- Yaklaşık $0,001 < I < 0,01$ ise γ düşer, Debye – Hückel bağıntısı ile γ hesaplanır, çözünürlük sabiti bilinirse ve aktivite katsayısı bilinirse çözünürlük hesaplanabilir.
- Yaklaşık olarak $0,01 < I < 0,1$ ise literatürde γ hesaplamaya yarayan bir takım geliştirilmiş Debye – Hückel bağıntıları kullanılabilir.
- $0,1 < I < 0,3 - 0,4$ için literatürde CaSO_4 çözünürlüğü için kompleks oluşumunu da dikkate alan hesaplamalar vardır.
- $I > 0,3$ için literatürde uygulanabilir ampirik formül ya da hesaplama yöntemi görmedik. Bu durumda çözünürlüğü I' e bağlı olarak deneysel olarak bulmak gerekir. Ancak bu da yeterli olsaydı değişik sıcaklıklar için kalsiyum sülfat çözünürlüğünün nasıl değiştiğini gösteren grafikler hazırlanır, bu eğriler tüm arıtma işlemlerinde kullanılırdı. Ancak bu da yetersiz kalıyor.
- $I > 1 - 2$ olması durumunda çözünürlük iyonik güçle artmaz oluyor.
- $I > 2 - 3$ den sonra, teorik verilere aykırı bir biçimde iyonik güç artışı çözünürlüğü düşürüyor. Literatürde net bir açıklama olmamasına karşın ortamda yeterli serbest su

molekölü azaldığından $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oluşumu için yeterli su bulanamadığı bir yaklaşım olarak söylenebilir.

- $I > 0,5$ durumunda aynı iyonik güç için bile çözünürlük değişik iyonlarla değişik sonuçlar verdiği görülüyor.
- Genel olarak yabancı iyonların iyonik gücü arttırarak ya da kalsiyum veya sülfat ile kompleks bileşikler oluşturarak çözünürlüğü arttırıcı yönde etki ettikleri görülmektedir. Organik maddelerde benzer şekilde kalsiyumla kompleks oluşturarak çözünürlüğü arttırabilirler.
- Ortamda organik ligand bulunması durumunda ise kalsiyum bu ligandlarla kompleks oluşturmakta dolayısıyla kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğünde bu ligandın konsantrasyonuna bağlı olarak artış meydana gelmektedir.
- Kalsiyum sülfat ile ortak bir iyonu bulunan bir başka maddenin ilavesi, ortak iyon etkisi ile kalsiyum sülfat çözünürlüğünü azaltır, ancak eklenen maddenin yaratacağı iyonik gücünde çözünürlüğü arttırmada etkisi olabilir.
- Çözelti içindeki tüm iyonlar çözünürlük üzerine etkilidir; aynı iyonik güçte bile iki farklı iyon iki farklı etki gösterebilir. Bu durum bir iyonun diğerine göre daha fazla polarize olması ile açıklanabilir.

2.4.4 Sıcaklık

İyon veya yüksüz molekül gibi çözünen moleküller için sıcaklıktaki artış çözünenin kimyasal potansiyelinde ve standart kimyasal potansiyelinde büyük bir artışa, aktivitesinde ise küçük bir değişikliğe sebep olmaktadır. İdeal olmayan çözeltilerde, sıcaklık değişiminin aktivite katsayıları dolayısıyla çözünürlük üzerinde önemli bir değişime neden olmaktadır.

Sıcaklığın çözünürlük üzerine etkisi sadece katı fazın çözünürlük çarpımının değişimi şeklinde olsaydı, kalsiyum sülfat çözünürlüğünün artan sıcaklıkla azaldığı sonucuna varmak pek zor olmayacaktır. Ancak sıcaklık; katı fazın ortalama aktivite katsayısı, kompleks türlerin aktivite katsayıları ve kararlılıkları olmak üzere üç farklı parametre üzerinde de etkilidir ve çözünürlük sıcaklık ilişkisi bu etkilerle beraber değerlendirilmelidir (Duranoğlu, 2001).

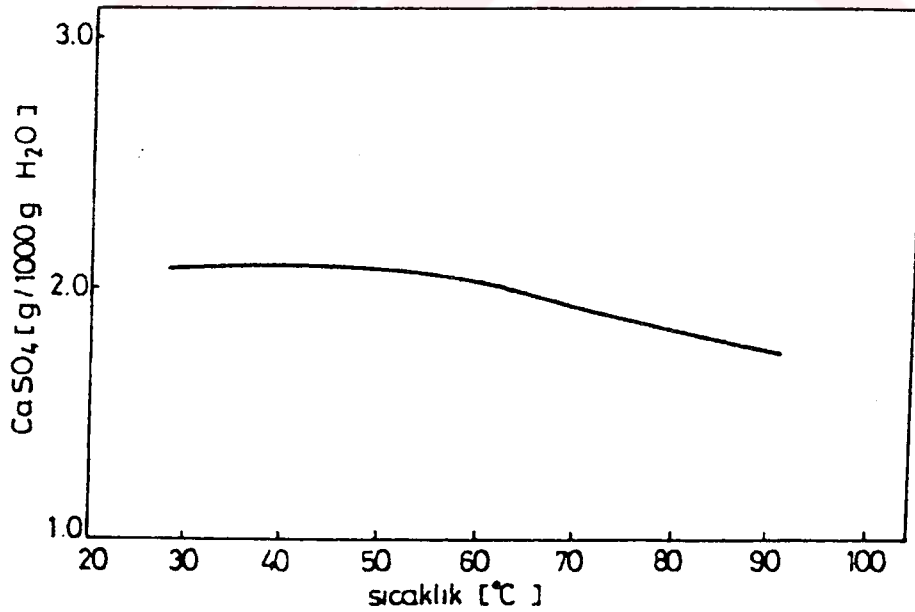
Kabdaşlı'nın (1995) yaptığı çalışmada $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ sistemi için $I = 0,5$ m da 25°C , 38°C ve 50°C için hesaplanan aktivite katsayıları değerlerine bakıldığında artan sıcaklıkla aktivite katsayılarının azaldığı Çizelge 2.5 görülmektedir (Duranoğlu, 2001).

Çizelge 2.5 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ sistemi için farklı sıcaklıklarda hesaplanan aktivite katsayıları (Kabdaşlı, 1995)

	25°C	38°C	50°C
γ, Ca^{+2}	0,219	0,212	0,204
γ, SO_4^{-2}	0,139	0,134	0,127
$\gamma_{\pm}, \text{CaSO}_4$	0,171	0,168	0,161
γ, CaSO_4^0	0,743	0,738	0,731

Artan sıcaklıkla kalsiyum sülfatın çözünürlük çarpımının artmasına karşın, sıcaklıkla kompleks türlerin stabilite sabitleri artmakta, yine artan sıcaklıkla aktivite katsayıları azalmaktadır. Çözünürlüğü etkileyen tüm bu parametreler birbirlerinin etkilerini gidermekte ve sıcaklığın kalsiyum sülfat çözünürlüğüne etkisini ihmal edilebilecek düzeylere getirmektedirler.

Kabdaşlı'nın bildirdiğine göre (Duranoğlu, 2001) Ostroff ve Metler yaptıkları deneysel çalışmalarda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini incelemişler 55°C'ye kadar çözünürlüğün değişmediği, daha yüksek sıcaklıklarda ise bir miktar azaldığı görülmektedir.



Şekil 2.19 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi (Kabdaşlı, 1995)

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneysel Çalışmaların Amacı

Literatür çalışmasından da görüldüğü gibi, sülfat arıtımı yaptığımız konsantrasyonlarda CaSO_4 'ün çözünürlüğü üzerine etkili olan parametreler, formüllerle saptanamadığı gibi çözünürlük yalnız iyonik güce değil, sabit iyonik güçte bile, bu iyonik gücü veren iyonların türüne de bağlıdır. Bu nedenle $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ içeren karışımların arıtılması sırasında ulaşılabilecek CaSO_4 çözünürlüğü ile ilgili deneysel çalışmalar yapılmıştır.

3.2 Deneysel Çalışmaların Planlanması

Bu çalışmada, çeşitli oranlarda Na_2SO_4 ve H_2SO_4 içeren sentetik numuneler de sülfatın CaSO_4 olarak çöktürülmesi ve ortak olmayan iyon etkisinin çöktürme üzerindeki etkisinin incelenmesi sağlanmıştır.

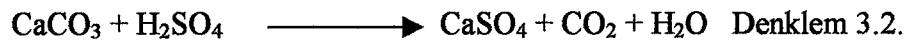
Genel olarak baktığımızda, arıtımda kullanılacak arıtma ajanı, ucuz olmalıdır, kolay reaksiyona girmelidir ve ortama başka kirlilik verecek iyonlar içermemelidir. Hele ortam asidik ise tüm bu koşullara uygunluğu açısından kireç en çok kullanılan arıtma reaktifidir. Biz ise bu çalışmada kireç yerine tümüyle ya da kısmen kalker kullanmayı denedik.

Kalker kullanarak arıtma: Arıtımda kalkerin tercih edilmesinin sebepleri;

Filler olarak kireçten bile 7 – 8 kat ucuz olması,

CaSO_4 'ü beraberinde sürükleyerek ortamdan uzaklaştırması,

Aşağıdaki reaksiyon denklemlerinde de görüldüğü gibi ortama başka iyon katmaz,



Teorik olarak H_2SO_4 in her bir sülfatı için ortamda 2Ca^{+2} oluşturarak çökmeyi hızlandırabilir. Sakıncası ise suda çözünmemesi, asidik ortamda çözünmesi ve CaCO_3 tanelerinin kireç kadar ufak olmaması olarak söylenebilir.

Deneysel çalışmada nötralizasyon için gerekli olan kalker miktarı ortamda asit şeklinde bulunan sülfata göre, diğer bir deyişle ortamdaki sülfat asidine göre alınmıştır. Kullanılan kalker miktarı Denklem 3.1'e göre stokiyometrik oranda, Denklem 3.2'e göre ise

stokiyometrik oranın 2 katıdır. Ancak Maree J.P.'nin (1992) bildirdiğine göre tam nötralizasyon ancak 3.2 Denklemi ne göre stokiyometrik oranın 10 katı kalker ile sağlanmaktadır. Bu koşulları yerine getirebilmek için de bir seri denemede (Deneme no: 1-2-3-4-5-6) Denklem 3.2'e göre stokiyometrik oranın 15 katı CaCO_3 kullanarak olabilecek en uç koşullarda (kalkerin aşırısı) çökmeyi görmek istedik. Bu koşullarda yapılan çöktürmede, % 76,58 – 89,40 arasında değişen bir aralıkta arıtma sağladık.

Diğer tüm numunelerde Denkem 3.1 e göre stokiyometrik oranda olmak üzere CaCO_3 kullanıldı. Numune no: 9-12-15-18 ve 21 olan denemelerde ise arıtma için yalnız CaCO_3 kullanılmıştır. Bu numunelerin sonuçları incelendiğinde H_2SO_4 oranına da bağlı olarak kalsiyum karbonat ile yapılan çöktürme işleminde toplam sülfat miktarında %78,5-93,0 arasında bir arıtım sağlanmıştır.

Kalker + Kireç kullanarak arıtma: Belli bir pH seviyesi aşıldığında CaCO_3 çözeltiyeye Ca^{+2} iyonu verememektedir. Bu durumda pH 8,5 – 9,0 olana kadar kireç ekleyerek ortamdaki Ca^{+2} miktarını arttırmaya çalıştık, CaO en önemli çöktürme ajanlarından biridir. Numune no: 7-10- 13- 16- 19- 22 olan denemeler incelendiğinde kalker + kireç kullanarak yapılan arıtımda, arıtım oranının % 84,0 ile % 94,5 olarak sağlandığı görülmektedir. Bu durum sadece kalker kullanarak yapılan işleme göre arıtımda, % 1- 8 oranında artış sağlamaktadır.

Kalker + Kireç + Kalsiyum Nitrat kullanılarak arıtma: Kireç ortama baziklik verdiği (pH'ı yükselttiği) için ortama çok fazla Ca^{+2} verilememektedir. Numuneler incelendiğinde asit oranı düşük denemelerde arıtım oranı düşük kalmaktadır. Sülfat asidinden gelmeyen SO_4^{-2} ın daha çok çöktürülebilmesi için nötr bir kalsiyum tuzu aranmış, bu Ca^{+2} tuzu hem çok pahalı olmaması hem de anyonunun kirletici olmaması nedeniyle $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ olarak seçilmiştir. Çöktürmeye önce kalker başlanmış, CaO ile devam edilmiş ve en sonunda $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ile tamamlanmıştır (numune no: 8- 11- 14- 17- 20).

Kullanılan Kimyasallar

- Sodyum Sülfat (Na_2SO_4 , Merck)
- Teknik CaO
- Sülfürik Asit (H_2SO_4 , Merck)
- Kalsiyum Karbonat (CaCO_3 , Merck)
- Kalsiyum Nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Merck)

3.3 Sentetik Numunelerdeki Sülfatın Giderilmesi Çalışmaları

Tüm denemeler için toplam 0,2 mol/l sülfat ihtiva edecek şekilde hazırlanan numunelerin oranları aşağıdaki Çizelge 3.1 de görüldüğü gibidir. Bunun için 0,25 M'lık Na_2SO_4 ve 0,25 M'lık H_2SO_4 çözeltilerinden 100 ml.'lik karışım hazırlanmış ve 25 ml saf su ilavesi ile çözelti 0,2 M'a ayarlanmıştır. Denklem 3.1'i olabildiğince çok oluşturabilmek için asidin konsantrasyonu olarak CaCO_3 ile temas etmesinden kaçınılmaya çalışılmış bu nedenle CaCO_3 önce su ile karıştırılıp sonra artılacak numune bunun üzerine yavaş yavaş eklenmiştir. Burada amaç Denklem 3.1'i öne çıkarabilmek için $\text{CaCO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ oranını en azından işlemin başında olabildiğince yüksek tutmaktır. Ancak yine de ilk karıştırma esnasında da CO_2 çıkışı gözlemlenmiştir, bu Denklem 3.2'nin oluşumunu göstermektedir.

125 ml hacminde numuneler hazırlandıktan 12 saat sonra pH'lar kontrol edilmiş ve pH 6,3 ile 7,0 arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

İstenen tepkime Denklem 3.1. de gösterilen reaksiyon olduğundan CaCO_3 üzerine numune azar azar eklenerek CO_2 oluşturan Denklem 3.2. yerine Denklem 3.1.'in meydana getirilmesine çalışılmıştır. Eklenen CaCO_3 miktarları sadece kalsiyum karbonat eklenerek yapılan çöktürme için stokiyometrik oranın (Denklem 3.1.'e göre) 7,5 katı ve stokiyometrik oranda olmak üzere hesaplanmıştır.

Kalsiyum karbonat eklendikten sonra numuneler 18 saat çöktürmeye bırakılmış. 18 saat sonundaki pH değerlerinin 7,77 ile 8,17 arasında olduğu görülmüştür.

Kireç ile devam edilen numuneler için pH 8,5 –9,0 olana kadar çok düşük miktarlarda CaO ilavesi yapılmış ve çöktürme işlemi için 24 saat bekletilmiştir.

Çöktürme işlemine devam ederken gerek nitrat anyonunun önemli bir zararının olmaması gerekse maliyetinin yüksek olmaması sebebiyle kalsiyum tuzu olarak kalsiyum nitrat seçilmiştir. Eklenen kalsiyum nitrat miktarı numunelerdeki Na_2SO_4 miktarının %20 fazlasıdır. Çöktürme için bekleme süresi yine 18 saattir.

Numunelere bir ısıtma uygulanmamış oda sıcaklığında (22°C) çalışılmıştır. Süzme işlemi mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak yapılmıştır süzme işlemi 4 saat sürmüştür. Süzüntüler ayrıldıktan sonra çökelti etüvde 6 saat tutularak kurutulmuş ve çökeltinin ıslak ve kuru tartımları not edilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentetik numunelerdeki SO_4^{-2} miktarı ve arıtım için kullanılan kalsiyumlu bileşiklerin miktarları

	Koyulan toplam SO_4^{-2} (mol)	Koyulan H_2SO_4 miktarı (mol)	Eklenen CaCO_3 miktarı (mol)	Eklenen CaO miktarı (mol)	Eklenen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ miktarı (mol)
1-	0,025	-	-	-	-
2-	0,025	0,005	0,075	-	-
3-	0,025	0,010	0,150	-	-
4-	0,025	0,015	0,225	-	-
5-	0,025	0,020	0,300	-	-
6-	0,025	0,025	0,375	-	-
7-	0,025	-	-	0,00039	-
8-	0,025	-	-	0,00003	0,03
9-	0,025	0,005	0,010	-	-
10-	0,025	0,005	0,010	0,00250	-
11-	0,025	0,005	0,010	0,00276	0,024
12-	0,025	0,010	0,020	-	-
13-	0,025	0,010	0,020	0,00362	-
14-	0,025	0,010	0,020	0,00560	0,018
15-	0,025	0,015	0,030	-	-
16-	0,025	0,015	0,030	0,00437	-
17-	0,025	0,015	0,030	0,00414	0,012
18-	0,025	0,020	0,040	-	-
19-	0,025	0,020	0,040	0,00539	-
20-	0,025	0,020	0,040	0,00759	0,006
21-	0,025	0,025	0,050	-	-
22-	0,025	0,025	0,050	0,00276	-

Süzüntüler üzerinde HCO_3^- , Ca^{+2} ve SO_4^{-2} analizleri yapılmıştır. Sülfat analizi için gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Analizler sonucunda süzüntüdeki miktarları aşağıdaki Çizelge 3.2 de verilmiştir. Sodyum miktarı ise giriş miktarının süzüntüye geçtiği düşünülerek hesaplanan değerlerdir.

Sülfat Tayini: Sülfat tayini için gravimetrik yöntem kullanıldı. 0,5 N HCl ilavesi ile pH = 5 civarına ayarlandı. Sülfat hafif asitli ortamda 0,1 N Baryum klorür çözeltisiyle çöktürölüp, baryum sülfat halinde tayin edildi. Çökeleği süzmek için mavi bant süzgeç kağıdı kullanıldı. Çökelek fırında başlangıçta çok hafif alevde kurutuldu, daha sonra sıcaklık biraz yükseltilerek kömürleşmiş kağıdın yanması sağlandı ve en sonunda sıcaklık 800°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 2 saat bırakıldı.

Kalsiyum Tayini: Tayinin yapılacağı numuneye 25 ml. Tampon çözeltisi (54 g/l Amonyum klorid / 350 ml %25'lik Amonyak), 0,2 g. indikatör (Eriochrom Black T ve tuz karışımı 1:200) ilave edildi. Numunenin rengi kırmızımsı olarak görüldüğünde EDTA çözeltisi ile renk maviye dönene kadar titre edildi. EDTA sarfiyatından numunedeki Ca^{+2} miktarı saptandı.

Bikarbonat Analizi: Numuneye 0,1 N H_2SO_4 çözeltisi pH = 3,5 – 4,0 olana kadar eklenmiştir. Sülfürik asit sarfiyatları not edilmiş ve HCO_3^- miktarına hesaplama ile ulaşılmıştır.

Çizelge 3.2 Numunelerdeki arıtım sonrası SO_4^{-2} , HCO_3^- , Ca^{+2} ve Na^+ miktarları ve çözültide kalan SO_4^{-2} yüzdeleri

	HCO_3^- (mol/l)	Ca^{+2} (mol/l)	SO_4^{-2} (mol/l)	Na^+ (mol/l)	Çöz. Toplam SO_4^{-2} (mg)	Çöz. Toplam Ca^{+2} (mg)	Başlangıç durumuna göre kalan % SO_4^{-2}
1	-	-	0,2			-	100,0
2	0,01500	0,00468	0,04684				23,42
3	0,02100	0,00550	0,05256				26,28
4	0,01633	0,00792	0,04630				23,15
5	0,00730	0,01132	0,04690				23,45
6	0,00533	0,02273	0,02120	-			10,6
7	0,00400	0,00283	0,18900	0,4087	2199,6	13,8	94,5
8	0,00062	0,03647	0,0339	0,400	373,3	168,8	17
9	0,02170	0,00408	0,0340	0,3266	390,6	19,4	17
10	0,00253	0,01327	0,0321	0,3339	361,0	62,5	16
11	0,00486	0,05670	0,0220	0,3346	228,6	245,3	11
12	0,02833	0,00603	0,0322	0,2436	352,2	27,4	16
13	0,00333	0,01173	0,0300	0,2762	289,7	47,3	14
14	0,00167	0,04667	0,0220	0,2518	222,5	198,3	11
15	0,02300	0,00467	0,0430	0,1671	452,0	20,3	21,5
16	0,00107	0,01313	0,0352	0,1662	279,9	56,8	13,5
17	0,00120	0,04447	0,0211	0,1652	209,9	182,7	10,5
18	0,01333	0,00520	0,0382	0,0822	382,4	21,7	19,0
19	0,00070	0,01281	0,0234	0,0843	230,7	53,7	11,5
20	0,00103	0,03300	0,0190	0,0837	182,0	132,3	9,5
21	0,00667	0,01600	0,0141	-	126,9	58,7	7
22	0,00090	0,01860	0,0110	-	104,5	73,8	5,5

4. SONUÇLAR

Literatür çalışmasından elde edilen verilere göre SO_4^{-2} 'in, $CaSO_4$ olarak arıtılması konusunda yapılacak çalışmalarda olayın çöktürme kinetiğinin yanı sıra $CaSO_4$ 'ın o ortamdaki çözünürlüğünün bulunması için deneysel çalışma yapılmalıdır.

Çözünürlük ortamdaki diğer maddelerin konsantrasyonu yani iyonik güç arttıkça artar.

$CaSO_4$ çözünürlüğü arttıkça Ca^{+2} tuzları ile arıtma zorlaşacaktır.

Ancak belli bir iyonik güçten sonra (çok derişik ortam) çözünürlük yeniden düşer.

Dolayısıyla, arıtma sülfat atığının kaynağında sülfat başka maddelerle seyrelmeden yapılmalıdır.

$CaSO_4$ çözünürlüğü bizi ilgilendiren konsantrasyonlarda hesaplanamadığından ve ayrıca aynı iyonik güç için bile ortamdaki iyonlara göre değişik değerler aldığından atığa eşlik eden kation türleri için, diğer bir deyişle her atık türü için çözünürlüğün deneysel olarak bulunması zorunluluğu vardır.

Sülfatın alıcı ortama deşarj edilebilmesi için konsantrasyonunun 1700 mg/l'e ya da 0,018 mol/l'e indirilmesi gerekmektedir. Sadece sülfat asidinden geldiği durumda yalnızca kalker ekleyerek yönetmeliğın istediği sınırların altına inmeyi başardık buna karşın diğerlerinde önemli bir sülfat arıtımı sağlanmış olmakla birlikte yönetmeliğın istediği değerlere ulaşılamamıştır.

- Genel olarak ilk karışımın sülfatın sülfat asidinden gelen bölümü ne kadar fazla ise kalsiyum karbonat ile arıtma da o kadar iyi olmaktadır. Ama sonuçlarda görülen dalgalanmalar ortamın iyonik güç farklılıklarından ya da kalsiyum karbonatın asitle girdiği iki reaksiyondan (Denklem 3.1 ve Denklem 3.2) birinin ya da öbürünün daha fazla olmasından kaynaklanabilir.
- İstenen değerlere ulaşılamamakla birlikte sadece kalsiyum karbonat kullanarak çözeltideki sülfat konsantrasyonu % 74-93 dolayında arıtılmış olmaktadır.
- Arıtmayı sağlamak için reaksiyona pH = 8,5 olana kadar kireç eklenmiş ve bununda sülfat çökmesinin beklendiği gibi azalttığı görülmüştür. Yine de bir çok karışım için bu kireç eklemesi yeterli olmamıştır. Bundan sonrası için pH 10,0-10,5 olana kadar kireç eklemesi düşünölmelidir.

- Ortamdaki kalsiyum miktarını arttırmak için mümkün olduğunca Denklem 3.1 reaksiyonunun gerçekleşmesini istedik bunun için de asidi olabildiğince yavaş katılmıştır. Çözeltideki bikarbonat reaksiyonu sentetik atık numunesinin asitliği arttıkça genel olarak azalmaktadır. Yine genel olarak kalan çözeltideki kalsiyum /sülfat oranı aynı sıra ile artmaktadır. Ama yine de hiçbir koşulda çok uç bir durum dışında (sülfatın sadece sülfat asidinden gelmesi durumunda) çözeltide reaktif olarak sadece kalsiyum karbonat kullanarak çözeltideki kalsiyum konsantrasyonunun sülfat konsantrasyonuna erişmesi sağlanamamıştır.
- Kireç eklenmesi çözeltideki kalsiyum/sülfat oranını arttırmakla birlikte bu oran sülfatın yalnız sülfat asidinden geldiği durumda da yine 1'e ulaşamamıştır. Sülfatın yanında kalsiyum oranının arttırılması nötr bir kalsiyum tuzu (kalsiyum nitrat) eklenerek başarılmıştır. Bu durumda bile kalsiyum/sülfat oranları 1'i geçmekle birlikte sülfat çöktürülmesinin yeterince ilerleyemediği görülür. Bunu eklenen kalsiyum nitrat ile ortamın iyonik gücünün çok artıp aktivite katsayısının düşmesiyle dolayısıyla çözünürlüğün artmasıyla açıklayabiliyoruz.

KAYNAKLAR

- Ahmed, M., (1997), "Endüstriyel Atıksulardaki Sülfatların Kimyasal Çöktürme Yöntemleriyle Giderilmesi ", Doktora Tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Amathieu, L., Boistelle, R., (1988), "Crystallization Kinetics of Gypsum From Dense Suspension of Hemihydrate in Water" J. of Crystal Growth 88, pp.183-192.
- Barba, D.,Brandani, V., Di Giacomo, G., (1984), "Solubility of Calcium Sulfate Dihydrate in the System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ", J. Chem. Eng. Data, Vol.29, No.1, pp. 42-45.
- Banz, I., Luthy, R. G. (1985), "Calcium Sulfate Solubility in Organic-Laden Wastewater", Journal of Environmental Engineering (ASCE), Vol.3 No.3 pp. 317 – 335.
- Duranoğlu, D. (2001), "Sülfat Atığının Azaltılması ve Bir Kaynak Teli Üretim Tesisinde Örneklendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- İSKİ Genel Müdürlüğü, (1995) "Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği", İstanbul.
- Kabdaşlı, I., (1995), "Kimyasal Çöktürme ile Sülfat Giderilmesinde Yaklaşımlar ve Uygulama Esasları", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kemmer, F.N., (1979), "The NALCO Water Handbook, NALCO Chemical Company, Mc Graw-Hill Book Co., U.S.A.
- Klepetsanis, P.G., Koutsoukos, P.G., (1989), "Precipitation of Calcium Sulfate Dihydrate at Constant Calcium Activity", J. of Crystal Growth 98, pp. 480-486.
- Klepetsanis, P.G., Koutsoukos, P.G., (1991), "Spontaneous Precipitation of Calcium Sulfate at Conditions of Sustained Supersaturation", J. of Colloid and Interface Sc., Vol.143 No.299-308
- Maree, J.P., Strydom, W.F., (1985), "Biological Sulphate Removal In A Upflow Packed Bed Reactor", Wat. Res., Vol.19,pp.1101-1106.
- Maree, J.P., du Plessis, P., der Walt, C.J., (1992), "Treatment of Acidic Effluents With Limestone Instead of Lime", Wat. Sci. Tech., Vol. 26, No.1-2, pp.345-355.
- Raju, K., Atkinson, G., (1990), "Thermodynamics of 'Scale' Mineral Solubilities. 3. Calcium Sulphate in Aqueous NaCl, Jour. Of Chem. and Eng. Data, Vol.35, No.3, pp.361-367
- Sezer, S., (1997) "Atıksulardaki Sülfat İyonlarının Selülozlu Ortamda Çöktürülmesi", Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Straub, P.C., (1989), "Pactical Handbook of Environmental Control, First Edition, CRC Press.
- Tchobanoglous, C.C., Rodgers, J.C., (1967), "Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse, 3rd ed., Mc Graw-Hill.
- Zhang, Y. Muhammed, M.,(1989), "Solubility of Calcium Sulfate Dihydrate in Nitric Acid Solutions Containing Calcium Nitrate and Phosphoric Acid", J. Of Chemical and Engineering Data, 34, pp. 121-124.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	23.04.1973	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1987-1990	Ataköy Lisesi
Lisans	1992-1997	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1998-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum

2000-Devam ediyor Kemiteks Kimya San. Ve Tic. A.Ş.

