

Doğal Taş İşleme Tesisi Atık Sularından Bulanıklığın Giderilmesine Farklı Yöntemlerin ve Farklı Koagülantların Etkisi

B. Ersoy, A.M. Alptekin, A. Sanışık & S. Gürcan
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TUAM), Afyon

Z.E. Erkan
Dokuz Eylül Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir

A. Yıldız
AS Güreller Mermer Nak. San. Tic. Ltd. Şti., Burdur

ÖZET: Bu çalışmada doğal taş (Traverten) işleme tesisi atıksuyundan bulanıklığın giderilmesinde koagülasyon (pH 6, 7.5 ve 9'da), flokülasyon (pH 9'da) ve koagülasyon+flokülasyon (pH 9'da) yöntemlerinin etkisi incelenmiştir. Flokülasyon için yüksek molekül ağırlıklı poliakrilamid esaslı anyonik polimer kullanılırken, koagülasyon ve koagülasyon+flokülasyon testleri için de FeCl₃, AlCl₃ ve Al₂(SO₄)₃.16H₂O kullanılmıştır. Yapılan testler sonucunda koagülasyon yönteminin traverten tesisi atıksuyunun arıtılması için kesinlikle uygun olmadığı buna karşın hem flokülasyon ve hem de koagülasyon+flokülasyon yönteminin iyi bir arıtma performansı gösterdiği tesbit edilmiştir. Hem koagülasyon ve hem de koagülasyon+flokülasyon için klorür esaslı koagülantların daha iyi sonuç verdiği ve ayrıca düşük süspansiyon pH'sının koagülasyonu olumlu yönde etkilediği tesbit edilmiştir.

ABSTRACT: In this work, the effectiveness of coagulation (at pH 6, 7.5 and 9), flocculation (at pH 9) and coagulation+flocculation (at pH 9) methods on turbidity removal from the wastewater of natural stone (travertine) processing plant was examined. FeCl₃, AlCl₃ and Alum (Al₂(SO₄)₃.16H₂O) as coagulant, and Polyacrylamide based anionic polymer of high molecular weight as flocculant were used. It has been pointed out that sole coagulation method certainly is not enough to purify the travertine wastewater while flocculation and coagulation+flocculation methods provide a good purification. Cl⁻ based coagulants (AlCl₃ and FeCl₃) rather than alum gives better results in both coagulation and "coagulation+flocculation" methods. In addition, low suspension pH enhances the purification performance of all the coagulants in coagulation.

1 GİRİŞ

Koagülasyon ve Flokülasyon terimleri kelime manası olarak aynı şeyi ifade etmekte olup herhangi bir sıvı içerisinde çökmeden askıda duran ve bu nedenle bulanıklığa sebep olan kolloidal boyutlu katı tanelerin bir araya getirilmesi (kümeleşmesi) demektir. Fakat koagülasyon'da bu kümeleşme işlemi ortama katılan çok değerlikli inorganik elektrolitler (koagülantlar) yardımı ile gerçekleşirken, Flokülasyon'da bu kümeleştirme işlemi ortama katılan yüksek molekül ağırlıklı organik elektrolitler diğer adıyla polimerler veya

flokülantlar ile gerçekleştirilmektedir. Sulardaki ve sanayi atıksularındaki bulanıklığın giderilmesinde koagülasyon veya flokülasyon veya bu iki yöntemin kombinasyonu olan koagülasyon+flokülasyon yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Gerek koagülasyon ve gerekse flokülasyon işlemi uygulanan bir katı-sıvı sisteminde (süspansiyonda) iki sonuç elde edilir: i) Süspansiyonda çökmeden askıda duran veya kendi kendilerine çökmesi çok çok yavaş olan kolloidal tanelerin çökmesini sağlamak ve ii) Suyun/atıksuyun bulanıklığını gidererek daha temiz ve berrak su/atıksu elde etmektir ki bu sonuç ilk maddenin tabii bir sonucu olarak ortaya çıkar, Fakat bu iki sonuç genelde birbiriyle uyumlu

olmamaktadır. Yani bir süspansiyonda çökeltme hızının en iyi olduğu şartlar (flokülant/koagülant tipi, ortam pH'sı vb.) bulanıklık için de en iyi sonucu (en az bulanıklık) vermemektedir ki bu durum koagülasyon ve/veya flokülasyon mekanizmasının zannedildiğinden daha kompleks olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Literatürdeki birçok çalışma bu hususu desteklemektedir (Werneke 1979, Gregory 1989, Ersoy 2005). Koagülasyon ve/veya flokülasyon uygulanan tesis için bulanıklık veya çökeltme hızından hangisi daha önemli ise o daha ön planda tutularak koagülasyon/flokülasyon şartları optimize edilmektedir.

Alümin (Al₂(SO₄)₃.16H₂O), Demir Klorür (FeCl₃.6H₂O) ve Alüminyum Klorür (AlCl₃) en yaygın kullanılan koagülantlar olup su ve atıksulardaki humik asit vb. tür organik kolloidlerden kaynaklanan bulanıklığın giderilmesinde (Franceschi & diğ. 2002, Gabelich & diğ. 2002, Gregory & diğ. 1997, Cheng 2002, Özbelge & diğ. 2002), tekstil atık suyundan (Kim & diğ. 2003) ve çeşitli kimyasal proses atık suyundaki (Al-Malack & diğ. 1999, Poon & Chu 1999) kolloidal boyutlu katılardan kaynaklanan bulanıklığın giderilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca bu tür koagülantlar farklı kil süspansiyonlarının (Ching & diğ. 1994, Pierre & Ma 1997, Pierre & Ma 1999) ve mineral süspansiyonlarının (Özkan & Yekeler 2004) koagülasyonunda da kullanılmaktadır.

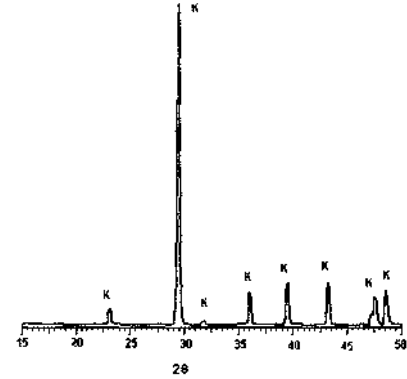
Türkiye'nin mermer şehri olarak bilinen Afyon ve bölgesindeki işletmelerde doğal taş (mermer, traverten vb.) blok ve plakalarının işlenmesi (kesilmesi ve parlatılması) sırasında ortaya çıkan süspansiyon halindeki atıksular % 2-10 arasında Doğal Taş (DT) tozu içermektedir. Süspansiyondaki bu tozların iri boyutlu olanları (0.1-2 mm) atık havuzuna giderken kanallarda yerçekimi kuvvetiyle kendiliğinden çökmektedir. Daha ince boyutlu DT tozları ise genelde çöktürme tankında flokülant ilavesiyle çöktürülebilmekte ve böylece katı tanelerden arındırılmış veya askıda katı miktarı en aza indirilmiş temiz su elde edilebilmektedir. Bu su ise yeniden doğal taş işlenmesinde kullanılmaktadır. İyi bir arıtma yapılamaması durumunda sistemde yeniden kullanılan bu su içerisinde kolloidal (<1/μm) boyutlu katı partiküller bulunabilir ve bu da özellikle cilalama işlemlerini olumsuz etkileyebilir ve bunun yanında borularda tıkanmalara sebep olabilir. DT süspansiyonlarından bulanıklığın giderilmesi

konusunda daha önce bir kaç çalışma yapılmış olup bu çalışmalar tamamen flokülasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. (Serenkaya & diğ. 2000, Ersoy 2005). DT süspansiyonlarından bulanıklığın giderilmesi üzerine uygulanan yöntem farklılığının ve koagülant tipinin etkisi konusunda bir çalışma yapılmamıştır. Dolayısıyla bu çalışmada DT süspansiyonlarından bulanıklığın giderilmesinde koagülasyon, flokülasyon ve koagülasyon+flokülasyon yöntemlerinin farkı ele alınacak ve ayrıca bulanıklığın giderilmesinde koagülant tipinin etkisi incelenecektir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Malzeme

Bu çalışmada Afyon'da faaliyet gösteren Tureks Traverten A.Ş. fabrikasından temin edilmiş olan Denizli Traverten tozu kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan numune fabrikanın atıksu havuzundan orijinal şekilde süspansiyon halinde alınmış ve laboratuara getirilmiştir. Numune serilerek oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra 0.1mm'lik elekten geçirilmiş ve böylece deneysel çalışmalarda kullanılan traverten tozu numunesi elde edilmiştir. Traverten tozunun mineralojik analizi Cu-Kα ışınması kullanılarak Shimadzu 6000 marka XRD cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD pikleri Şekil 1'de verilmiş olup şekilden de görüldüğü gibi numune hemen hemen tamamıyla kalsit (CaCO₃) mineralinden oluşmaktadır.



Şekil 1: Travertenin XRD pikleri (K:Kalsit)

Traverten tozunun kimyasal analizi için Spectro X-Lab 2000 marka XRF cihazı kullanılmış olup, kimyasal analiz sonuçları şöyledir: CaO % 54.35, MgO % 0.42, Fe₂O₃ % 0.20, SiO₂ % 0.17, Al₂O₃ % 0.85, Na₂O % 0.03, K₂O % 0.20, KK(Kızdırma Kaybı) % 43.75. Numunenin tane boyutu analizi lazer tekniği ile çalışan Fritsch Farticle Sizer Analysette 22 cihazı ile yapılmış olup, numunenin %90'ı 38 mikronun ve %10'u ise 1.5 mikronun altındadır. Kullanılan anyonik flokülant tozu Ciba Speciality Chemical üretici firmasının Türkiye distribütörü olan Süperkim Kimya A.Ş.'den temin edilmiştir. Flokülant olarak yüksek molekül ağırlıklı poliakrilamid esaslı anyonik tür Sodyum-Poliakrilat (Na-PA) kullanılmıştır. Flokülantın ticari kodu SPK 508 ve anyoniklik derecesi % 28'dir. Deneylerde koagülant olarak Merck marka Alüminyum Klorür (AlCl₃), Demir Klorür (FeCl₃.6H₂O) ve Fluka marka Alüm (Al₂O₃.16H₂O) kullanılmıştır. pH ayarlamalarında 1 M NaOH ve 1 M HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. İncö-Lab marka pH-Metre ile pH ölçümleri yapılmıştır. Koagülantların ve flokülantın stok çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan saf suyun pH'sı 6.2, iletkenliği 10 yumhos/cm'dir. Koagülasyon, flokülasyon ve koagülasyon+flokülasyon testlerinde kullanılan çeşme suyunun pH'sı 7.3-7.5, bulanıklığı 0.3 NTU, iletkenliği 1330-1450 //mhos/cm' dir.

2.2. Koagülasyon Testi

pH 6, 7.5 ve 9'da farklı koagülant dozajlarında koagülasyon testleri yapıldı. Her bir test için 500 mL'lik dereceli silindirik mezüre 500 mL çeşme suyu kondu ve üzerine katı oranı % 4 olacak şekilde 21 g traverten tozu ilave edildi. Mezür 2 kez alt üst edildi ve pH ayarlamasından sonra ise süspansiyon 4 kez alt üst edildi. Daha sonra 1 g/L Tik koagülant çözeltisinden otomatik pipetle gerekli miktarda çekilerek süspansiyona ilave edildi ve mezür tekrar 4 kez alt üst edildikten sonra düz bir zemine konarak 15 dk çökelmeye bırakıldı. 15 dk sonunda mezürün üzerinden 12 cm aşağısından pipetle 12 mL su çekilerek Velp-115 Turbidimeter marka turbidimetre . cihazında NTU (Nephelometric Turbidity Unit) cinsinden bulanıklık ölçümü yapıldı.

2.3. Flokülasyon Testi

Flokülasyon ve koagülasyon+flokülasyon testlerine başlamadan SPK 508 flokülantının 0.1 gramı 100 mL

saf suya konuldu ve 1 saat manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılarak 1000 mg/L Tik stok çözelti hazırlandı. Sonra bu stok çözeltiden 100 mg/L Tik çözelti türetildi ve flokülasyon testlerinde bu 100 mg/L Tik flokülant çözeltisi kullanıldı, Traverten süspansiyonunun flokülasyon testleri için 500 mL'lik dereceli silindirik mezüre 500 mL çeşme suyu ilave edildi ve üzerine 21 g traverten tozu eklendi. Mezür 2 kez alt üst edildi ve pH 9'a ayarlanarak süspansiyon 4 kez alt üst edildi. Hemen sonra 100 mg/L Tik flokülant çözeltisinden gerekli miktarda otomatik pipetle çekilerek süspansiyona ilave edildi ve mezür 4 kez alt üst edildikten sonra düz bir zemin üzerine konarak 15 dk çökelmeye bırakıldı. 15 dk sonunda mezürün üzerinden 12 cm aşağısından pipetle 12 mL su çekilerek turbidimetre'de bulanıklığı ölçüldü.

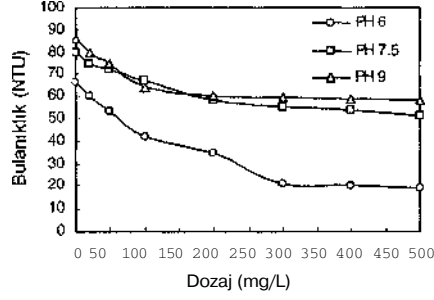
2.4. Koagülasyon + Flokülasyon Testi

Koagülasyon+flokülasyon testleri için içerisinde 500 mL çeşme suyu bulunan mezüre 21 g traverten tozu eklenerek mezür 2 kez alt üst edildi ve pH 9'a ayarlandıktan sonra tekrar 4 kez alt üst edildi, 100 mg/L Tik koagülant stok çözeltisinden gerekli miktarda otomatik pipetle çekilerek süspansiyona aktarıldı ve 4 kez alt üst edildi. Sonra flokülasyon çalışmasından saptanan ve optimum dozaj olarak belirlenen 1.3 mg/L Tik konsantrasyonu oluşturacak miktarda 100 mg/L Tik SPK 508 stok flokülant çözeltisinden otomatik pipetle çekilerek süspansiyona ilave edildi. Mezür son olarak 4 kez alt üst edildi ve düz bir zemine konarak 15 dk çökelmeye bırakıldı. 15 dk sonunda yukarıda ifade edildiği gibi suyun bulanıklığı ölçüldü.

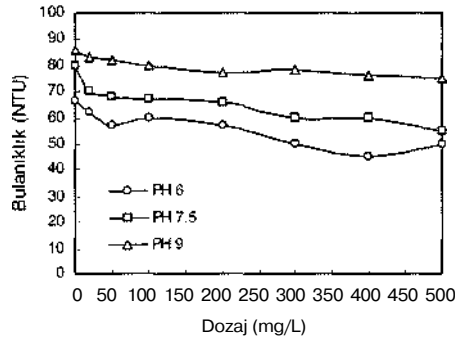
3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Koagülasyon

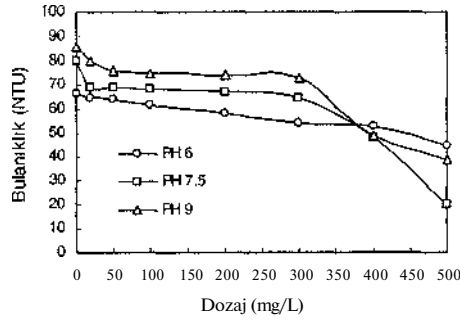
Traverten süspansiyonundan bulanıklığın giderilmesinde koagülasyon yönteminin etkisini görmek amacıyla +3 değerlikli metal katyonuna sahip farklı koagülantlar varlığında bir dizi çökelme testleri yapılmıştır. Bu testlerde AlCl₃ (Şekil 2), Alüm (hidrate alüminyum sülfat) (Şekil 3) ve FeCL (Şekil 4) gibi sıvı-atık su artımında en çok bilinen ve kullanılan koagülant türleri kullanılmıştır.



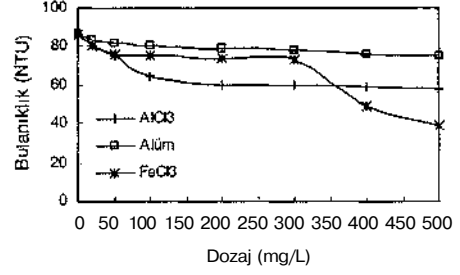
Şekil 2: Farklı pH'larda AlCl₃ ile koagülasyonun bulanıklığa etkisi.



Şekil 3: Farklı pH'larda Alüm ile koagülasyonun bulanıklığa etkisi.



Şekil 4: Farklı pH'larda FeCl₃ ile koagülasyonun bulanıklığa etkisi.



Şekil 5: Koagülasyon yönteminde, koagülant tipinin bulanıklığa etkisi (pH=9).

Üç farklı süspansiyon pH'sında (pH 6, 7.5 ve 9) her bir koagülant tipi için dozaja göre elde edilen bulanıklık değişimi Şekil 2, 3 ve 4'de görüldüğü gibi grafiğe geçirilmiştir. Şekil 5'de ise orijinal traverten süspansiyonunun pH'sına (pH 8.44) en yakın değer olan pH 9'da AlCl₃, Alüm, FeCl₃ ile yapılan koagülasyon testlerinin sonucu, kıyaslama yapmak amacıyla toplu olarak verilmiştir.

Şekil 2'de AlCl₃ ile yapılan çalışmada pH 9'da koagülantsız ortamda elde edilen bulanıklık değeri yaklaşık 85 NTU iken dozaj arttıkça bulanıklık azalmakta ve 100 mg/L'de 65 NTU'ya ulaşmakta bundan sonraki dozajlarda ise bu değerde hemen hemen sabit kalmaktadır. pH 7.5'deki deneyde de yine benzer bir davranış gözlenerek koagülantsız halde 80 NTU olan bulanıklık değeri 100 mg/L dozajda yaklaşık 60 NTU olmakta ve bundan sonraki dozajlarda çok cüzi bir azalış göstererek 500 mg/L'de 50 NTU civarına inmektedir. pH 6'da ise dozaj artışına bağlı bulanıklıktaki azalma oranı pH 7.5 ve 9'dakine göre nisbeten daha fazla olmakta sıfır dozajda 67 NTU olan bulanıklık değeri 300 mg/L'de 20 NTU ya inmekte ve bu oranda sabit kalmaktadır. Şekil 2'deki bu grafiklere göre pH'ın azalmasıyla bulanıklığın da azaldığı ve bulanıklık için en iyi sonucun pH 6'da elde edildiği görülmektedir. Bu durumun pH 6'da elde edilen koagülasyonda hem yük nötralizasyonun, ki bu pH 6'da pozitif yüke sahip bulk çözeltide oluşan Al(OH)₃ çökeleğinin (Kusaka & diğ. 1997) veya olası artı yüklü kompleks Al-Hidroksil bileşiklerinin aynı pH'da negatif yüke sahip traverten (Ersoy 2005) üzerine adsorblanmasıyla (veya depolanmasıyla) oluştuğu düşünülmektedir, ve hem de Al(OH)₃ çökeleğinin oluşması şüasında meydana gelen süpürme yönteminin bir arada etkin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. pH 7.5

ve 9'daki koagülasyonlarda ise süpürme yönteminin çok daha egemen olduğu ve yük nötralizasyonunun etkinliğinin azaldığı ve özellikle pH 9'da bunun tamamen kaybolduğu söylenebilir. Çünkü $Al(OH)_3$ 'in sıfır yük noktası pH 9.3 (Kragten 1978, Kusaka & diğ.1997) olup $Al(OH)_3$ 'in yüzey yükü (veya zeta potansiyeli) pH 9'da sıfıra çok yakın olduğundan eksi yüzey yüklü traverten ile elektrostatik etkileşim zayıflayacak ve dolayısıyla kümeleşme ihtimali azalacaktır. Ayrıca pH 9'da ortamda kısmen de olsa bulunabilecek $Al(OH)_4^-$ kompleksi nedeniyle traverten süspansiyonundaki dispersiyonun artmasına yani koagülasyon şartlarının bozulmasına neden olabilir. Diğer yandan bu çalışmadaki gibi yüksek katı konsantrasyonlu süspansiyonların genelde ortokinetik tür koagülasyon kinetiğine sahip olduğu ve bunun geçerli olduğu sistemlerde de süpürme koagülasyonundan ziyade yük nötralizasyonu ile koagülasyonun çok daha önemli olduğu ifade edilmekte olup (Gregory 1989) bu bizim çalışmanın sonuçlarını desteklemektedir. FeCb ve Alüm kullanılarak kaolin süspansiyonunun koagülasyonu çalışmasında da yine bu çalışmadaki sonuçlara benzer olarak pH'nın azalmasıyla bulanıklığın azaldığı belirlenmiştir (Rossini & diğ.1999). Bu çalışmanın aksine yüksek pH'da (pH >8.5) $AlCl_3$ ile yapılan selestik koagülasyon testlerinde mineral yüzeyinde $Al(OH)_3$ çökeleklerinin oluşması sebebiyle mineral taneleri arasındaki etkileşimin $Al(OH)_3$ 'in bu pH'larda düşük olan yüzey elektrik yüküne bağlı hareket etmesi nedeniyle koagülasyonun arttığı ifade edilmektedir (Özkan & Yekeler 2004). Şekil 2'de $AlCl_3$ dozajına bağlı olarak bulanıklıktaki azalma ise bulk çözeltide meydana gelen $Al(OH)_3$ çökelek sayısının (miktarının) $AlCl_3$ giriş konsantrasyonuna bağlı olarak artmasına ve buna bağlı olarak da katı konsantrasyonu artarak tane-tane etkileşimin artmasından kaynaklandığı söylenebilir. Literatürden de iyi bilinmektedir ki metal katyonlarının ne oranda ve ne tipte metal hidroksil kompleksleri oluşturduğu tamamen ortam pH'sına ve metal iyon konsantrasyonuna bağlı olup 10^{-4} M (yaklaşık 15 mg/L $AlCl_3$ demektir) Al^{3+} konsantrasyonunda $Al(OH)_3$ çökeleğinin oluşmaya başladığı pH 4.4'tür (Kragten 1978). pH 4.4-10.4 arasındaki tüm pH'larda Al^{3+} konsantrasyonundaki artışlar $Al(OH)_3$ oluşumunu daha da artırmaktadır.

Şekil 3'de, $AlCl_3$ ile aynı metal katyonuna sahip Alüm ($Al(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$) tipi koagülantla yapılan çalışmada ise yine $AlCl_3$ 'e benzer şekilde pH'nın

azalmasıyla bulanıklığında azaldığı ve bunun bütün dozajlarda geçerli olduğu görülmektedir. Minimum bulanıklık açısından optimum dozaj pH 6'da 400 mg/L, pH 7.5'da 300 mg/L ve pH 9'da 200 mg/L olduğu görülmektedir. Esas itibarıyla bir önceki paragrafta $AlCl_3$ için gerçekleştirilen tartışma ve yorumlar Alüm içinde geçerlidir çünkü aynı metal katyonuna sahiptir. Ancak buradaki önemli fark Al^{3+} katyonuna eşlik eden anyonik yapının farklı olmasına dayalı olarak oluşacak $Al(OH)_3$ 'in kısmen de olsa farklılık gösterebileceği tesbit edilmiştir. Tekstil atık suyunun elektrokimyasal koagülasyonunda klor (Cl^-) esaslı koagülantların Sülfat (SO_4^{2-}) esaslı koagülantlara göre daha iyi sonuç verdiği ifade edilmektedir (Kim & diğ. 2003). Hek & diğ.(1978) $Al(OH)_3$ çökelek oluşumunun SO_4^{2-} iyonları varlığında önemli oranda arttığını belirlemişlerdir. Bütün bunlar bu çalışmada bulanıklık açısından Alüme kıyasla $AlCl_3$ ile elde edilen nispeten daha iyi sonuçları ve buna bağlı yorumları da desteklemektedir (Şekil 2, 3 ve 5).

Şekil 4'de Demir Klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) ile gerçekleştirilen koagülasyonda da yine gerek $AlCl_3$ ve gerekse Alüm için elde edilen grafiklerle benzer davranış sergilediği görülmektedir. Yani koagülasyon verimi (bulanıklığın giderilmesi) bakımından 0-300 mg/L dozaj aralığında en iyi sonucun yine pH 6'da alındığı görülmektedir. Ancak 300 mg/L dozajdan sonra ise en iyi koagülasyonun sırasıyla pH 7.5, 9 ve 6'da elde edildiği görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi özellikle pH 7.5 ve 9'da 50 mg/L dozaja kadar bulanıklıkta bir düşüş görülürken bu dozajdan sonra 300 mg/L'ye kadar sabit bir seyir izlemekte ve bu dozajdan sonra hızlı bir düşüş meydana gelmektedir. pH 6'da ise 0-500 mg/L dozaj aralığında bulanıklıkta çok cüzi şekilde lineer bir azalış görülmektedir. Literatürde FeCb varlığında özellikle kil (kaolinit)-su koloidal süspansiyonlarının koagülasyonu ve Fe adsorpsiyonu konusunda detaylı çalışmalar yapılmıştır. Farklı pH'larda yapılan bu çalışmalarda birbirinden çok farklı koagülant dozajları kullanılmıştır, mesela 1-3 mg/L (Ching & diğ. 1994) ve 100-3000 mg/L (Pierre & Ma 1997) gibi. Yine kimyasal tesis atık sulandan bulanıklığın giderilmesinde 0-100 mg/L FeCb dozajlarında çalışmalar yapılmıştır (Poon & Chu 1999). Ching & diğ. (1994)'nin elde ettiği sonuçlar bizim 0-300 mg/L aralığında elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Bu dozajlarda pH 6'da elde edilen en iyi koagülasyon veriminin nedeni bu pH'da negatif yüke sahip traverten üzerine depolanan

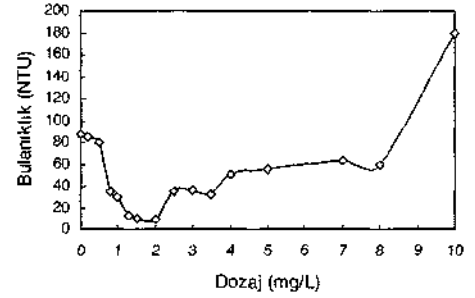
(çökelen) artı yüklü $Fe(OH)_3$ bileşiklerinin sağladığı yük nötralizasyonu mekanizmasının koagülasyonda da etkili olmasıdır. $Fe(OH)_3$ çökeleğinin sıfır yük noktasının pH 7.2-7.8 arasında olduğu tesbit edilmiş olup, pH 6 civarında pozitif yüze yüküne ve pH 9'da negatif yüze yüküne sahiptir (Dzombak & Morel 1990, Parks 1965). pH 6'da dozajın artmasıyla ortamdaki serbest $Fe(OH)_3$ çökelek sayısı da artacağından tane (negatif traverten)-tane (pozitif $Fe(OH)_3$ çökeleği) etkileşimi artacak ve bu da koagülasyonu artıracaktır. pH 7.5 ve 9'da 50-300 mg/L aralığında bulanıklığın sabit kalmasındaki esas sebep pH 7.5'da oluşan $Fe(OH)_3$ 'in hemen hemen sıfır yüze yüküne sahip olması ve pH 9'da oluşan $Fe(OH)_3$ 'in ise negatif yüze yüküne sahip olması ve bu sayede koagülasyon için gerekli tane-tane etkileşiminin yeterli olmaması veya tam tersi bu etkileşiminin koagülasyona ters yönde etki etmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Dozajın daha da artırılarak 500 mg/L'ye kadar çıkartılması özellikle pH 9 ve 7.5'deki koagülasyonun çok daha iyi gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu ise bu ortam şartlarında süpürme koagülasyon mekanizmasının etkinliğinin çok büyük oranda arttığını göstermekte ve bu sebeple pH 6'ya göre bu iki pH'da daha iyi bir koagülasyon sağlanmaktadır. Bu sonuçlara benzer olarak Pierre & Ma (1997)*nin yaşlanmış $FeCl_3$ ile yaptığı çalışmada koagülant dozajının artmasıyla pH 9-11 gibi bazik pH'larda koagülasyonun arttığı belirlenmiştir. Kimyasal fabrika atıksuyundan $FeCh$ ile bulanıklığın giderilmesinde (atıksuyun kendi tabii pH'sında) atık suyun içerdiği askıda katı madde (AKM) miktarının önemli bir etki gösterdiği ve 0-20 mg/L $FeCl_3$ dozajına kadar düşük oranda AKM içeren atıksudan daha iyi sonuç alınırken 20-100 mg/L konsantrasyonda ise yüksek oranda AKM içeren atıksudan daha iyi sonuç alınmıştır (Poon & Chu, 1999). Geniş bir dozaj aralığında yüksek AKM'li atık sudan elde edilen bu sonuç, ortamdaki katı tane konsantrasyonunun yüksek olması ve tane-tane etkileşiminin artmasından kaynaklandığı ifade edilmektedir.

Şekil 5'deki her 3 tip koagülantın pH 9'daki dozaja göre bulanıklık eğrileri bir arada verilmiştir. pH 9 traverten atık suyunun orijinal pH'sı olan 8.44'e en yakın değer olduğu için tercih edilmiştir. 0-350 mg/L gibi geniş bir dozaj aralığında en yüksek koagülasyon veriminin $AlCl_3$ ile elde edildiği açıkça görülmektedir. Ancak yaklaşık 350-500 mg/L dozajda $FeCh$ 'ün koagülasyon verimi hem $AlCl_3$ ve hem de $AlCl_3$ 'den daha iyi olduğu görülmektedir. Literatürde bulanıklık, pH, AKM vb.

özellikleri farklı 2 tür kimyasal atık suyundan bulanıklığın giderilmesinde pH 9'da dozaja göre yapılan koagülasyon testinde $AlCl_3$, $FeCl_3$ ve $Fe_2(SO_4)_3$ koagülantları içerisinde en iyi verimin pH'sı, bulanıklığı, AKM oranı diğerine göre düşük olan atıksu için $FeCl_3$ ile elde edilirken, diğer tür atıksu için en yüksek koagülasyon verimi $AlCl_3$ ile elde edilmiştir (Al-Malack & diğ. 1999). Bu detaylı çalışma da göz önüne alındığında şu husus bir kez daha önem kazanmaktadır. O da koagülasyonu için uğraşılacak süspansiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri koagülasyon üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Şekil 5'deki grafiklere göre pH 9'da yapılan koagülasyon için CF esaslı koagülantların SO_4^{2-} esaslı olanlara göre daha iyi sonuç vermektedir. Sebebi daha önce izah edildiği gibi farklı süspansiyon veya atıksularla yapılan bir çok çalışmada bu sonucu desteklemektedir (Hek & diğ. 1978, Kim & diğ. 2003)

3.2. Flokülasyon

Traverten süspansiyonunun flokülasyonuna (çökeltme hızına ve bulanıklığına) polimer yük yoğunluğunun ve pH'nın etkisi konusunda Ersoy (2005) tarafından detaylı bir çalışma yapılmış olup sonuçta spk 508 kodlu % 28 anyonik polimerin her uç pH'da (pH 6, 7.5 ve 11) en iyi flokülasyon performansı gösterdiği belirlenmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada pH 9'da yürütülen flokülasyon testlerinde spk 508 kodlu çok yüksek molekül ağırlığına sahip poliakrilamid esaslı anyonik polimer (Na-Poliakrilat) kullanılmıştır. Şekil 6'da polimer dozajına göre traverten süspansiyonunun bulanıklık değişimi görülmektedir.



Şekil 6: Anyonik polimerle flokülasyonun bulanıklığa etkisi (pH = 9).

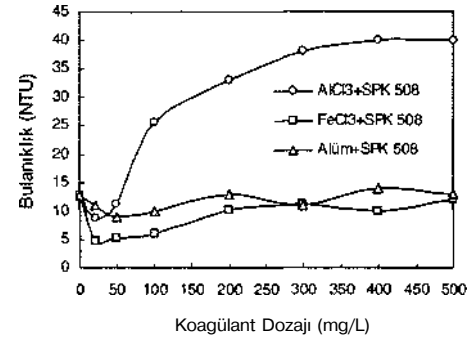
Şekle göre sıfır dozajında 85 NTU olan bulanıklık 0.5 mg/L'ye kadar küçü bir azalışla 78 NTU'ye inerken bu dozajdan sonra çok hızlı bir düşüşle 1

mg/L'de 25 NTU'ye ve 1.3 mg/L'de 11 NTU'ye düşmekte 2 mg/L'ye kadar bu değerde seyredip bundan sonra yeniden bulanıklık artmaya başlamaktadır. Bu grafiğe göre minimum bulanıklık için optimum flokülant dozajının 1.3 mg/L olduğu görülmektedir. Çok yüksek mol ağırlıklı anyonik polimerle yine negatif yüzey yüküne sahip travertenin flokülasyonunda çoğu koloidal sistemlerde (Özer & diğ. 2002, Taylor & diğ. 2002) veya su/atıksularda (Werneke 1979, Divakaran & Pillai 2002) olduğu gibi polimer köprü teşekkülü mekanizması etkindir. Polimer köprü teşekkülü mekanizmasının en tipik özelliği polimer ve koloidal tanelerin aynı yüzey yüküne sahip olsa dahi flokülasyonun oluşması ve oluşan büyük boyutlu flokların yüksek çökeltme hızına sahip olmasıdır ki traverten süspansiyonu için bu yüksek çökeltme hızı da gözlemlenmiş ve kaydedilmiş ancak bu sonuçlar burada verilmemiştir. Polimer köprü teşekkülünün bu temel özelliği birçok referans makalede de ifade edilmektedir (Hogg 2000, Gregory 1989). Bu mekanizmada polimer molekülü sahip olduğu uzun hidrokarbon zinciri sayesinde birden çok tane üzerine adsorplanarak onları bir araya getirerek floklar olarak adlandırılan kümeleşmiş tane gruplarını oluşturur ve bunların çökmesiyle de süspansiyonun bulanıklığı azalır. Şekil 2'de 2 mg/L'den sonra bulanıklığın yeniden artması literatürden de çok iyi bilindiği gibi aşın dozajda taneler arasında sterik engel sebebiyle oluşan redispersiyon hadisesinin bir sonucudur ve literatürde sık rastlanır (Gregory 1989, Divakaran & Pillai 2002, Somasındaran & Das 1998).

Burada anyonik polimerin CaCO₃ esaslı traverten taneleri üzerine adsorbsiyonunda muhtemel tane-polimer etkileşimleri şunlar olabilir: (i) polimerdeki anyonik yük merkezleri (-COO-) ile kalsit yüzeyinde bulunabilecek Ca⁺² iyonları arasındaki kovalent bağı (kimyasal bağ veya diğer adıyla katyonik köprü), (ii) polimerdeki negatif yük merkezleri ile traverten yüzeyindeki olası pozitif yük merkezleri arasındaki lokal elektrostatik (fiziksel) bağ, (iii) polimer zincirindeki noniyonik (-NH₂ veya -C=O) grupları ile traverten tane yüzeyindeki olası CaO veya CaOH grupları arasındaki hidrojen bağıdır.

3.3. Koagülasyon+Flokülasyon

Optimum flokülant dozajında (1.3 mg/L) ve pH 9'da her bir farklı koagülant dozajına göre traverten süspansiyonunun bulanıklığındaki değişim Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7: Koagülasyon + Flokülasyon yönteminin bulanıklığa etkisi (PH= 9, Polimer "spk 508" Kons.= 1.3 mg/L).

Şekilden de görüldüğü gibi sadece flokülantlı (koagülant katkısız) çöktürme deneyinde 12 NTU olan bulanıklık değeri 20 mg/L FeCl₃ ve sonra polimer katkısı ile oluşan "koagülasyon+flokülasyon" işlemiyle yaklaşık 4 NTU civarına inmekte ancak bu koagülant dozajından sonra bulanıklık değeri tedrici olarak yeniden yükselmekte ve 200 mg/L'de 9 NTU'ye çıkmakta ve bu civarda seyretmektedir. Benzer bir davranış AlCl₃ ilavesinde de geçerlidir. Yine AlCl₃ katkılı koagülasyon+flokülasyon işleminde ise en az bulanıklık "20 mg/L AlCl₃+ 1.3 mg/L polimer" ile elde edilmiştir (~8 NTU). Bu AlCl₃ dozajından sonra ise bulanıklık çok hızla yükselmekte ve 400mg/L'de ~40 NTU civarında sabitlenmektedir, Alüm'de ise minimum bulanıklığa (~9 NTU) 50 mg/L dozajda ulaşılmakta ve bu dozajdan sonra tedrici artışla 200 mg/L dozajda 12 NTU civarında sabit kalmaktadır. Her Uç koagülantın düşük dozajlarda ilavesi ile oluşturulan koagülasyon+flokülasyon sonucu elde edilen düşük bulanıklığın sebebi şu olabilir. Bilindiği gibi traverten tozunun zeta potansiyeli pH 9'da -16 mV civarındadır (Ersoy 2005) ortama katılan koagülant ile bir çok traverten tanesinin yüzeyinde Me(OH)₃ (Me: Fe⁺³ veya Al⁺³) yüzey çökeleği oluşarak taneler tamamen Me(OH)₃ ile kaplanır. Me(OH)₃ çökeleğinin sıfır yük noktası pH 9.3 olup pH 9'daki yüzey potansiyeli hemen hemen sıfıra yakındır, dolayısı ile traverten tanesi de sıfıra yakın bir yüzey potansiyeline sahip olacak ve bu sebeple süspansiyonda taneler arası itme kuvveti zayıflayacağından Van der Waals kuvvetleri yardımıyla lokal kümeleşmeler meydana gelecektir. Hemen ardında ortama katılan polimerle de bu küçük kümeler birleştirilerek daha büyük bloklar

haline getirilip ortamdan çöktürülürler. Bu sayede bulanıklık azalır. Koagülant dozajının daha fazla artmasına karşın bulanıklığın sabit kalması ki buna benzer sonuç FeCh+Anyonik Polimer ile kimyasal atıksuyun arıtılmasında da elde edilmiştir (Poon & Chu 1999), veya artması ise doğal taş atıksulunun arıtımında koagülasyon+flokülasyon yöntemi tercih edildiğinde düşük koagülant dozajının uygun kullanılmasını gerektiğini göstermektedir.

4 SONUÇ

1- Orjinal atıksu pH'sında (pH=9) Traverten atıksuyundan bulanıklığın giderilmesinde en etkili yöntem "koagülasyon+flokülasyon" yöntemidir ancak yüksek molekül ağırlıklı anyonik polimerin kullanıldığı flokülasyon yöntemiyle elde edilen bulanıklık değeri de ~12 NTU olup kabul edilebilir sınırlar (<15 NTU) içerisinde. Koagülasyon+flokülasyon yöntemindeki en iyi sonuca "20 mg/L FeCk₂O₈ + 1.3 mg/L polimer (spk 508)" ile ulaşılmış olup bunun sonucunda elde edilen bulanıklık değeri ~4 NTU' dur.

2- pH 9'daki koagülasyon testlerinde en iyi sonuç klorür esaslı koagülantlar (AlCl₃ ve FeCh.6H₂O) ile elde edilmiştir. Ancak koagülasyon yöntemiyle elde edilen en az bulanıklık değerleri (40-60 NTU) dahi koagülasyon ve flokülasyon yöntemine göre çok daha yüksek olup kabul edilebilir sınırların dışındadır.

3- Süspansiyon pH'sı koagülasyonu doğrudan etkilemekte ve pH değeri azaldıkça her üç (AlCl₃, FeCh ve Alüm) koagülantın arıtma performansı artmakta yani bulanıklığı nisbeten az su elde edilmektedir. Ancak pH 6'da elde edilen bu bulanıklık değerleri de yine diğer iki yöntemden elde edilen bulanıklığa göre daha yüksektir.

4- Koagülasyonda düşük pH'da (pH 6) daha iyi performans (daha teviz su) elde edilmesi koagülasyonda etkin olan mekanizmanın yük nötralizasyonu olduğunu göstermektedir, ancak pH 7.5 ve 9'da "süpürme koagülasyonu" yöntemi daha etkili olmaktadır. Flokülasyon yönteminde ise polimer köprü teşekkülü mekanizmasının söz konusu olduğu ve optimum flokülant dozajının 1.3 mg/L olduğu tesbit edilmiştir.

5- Hem flokülasyonda ve hem de koagülasyonda dozaj parametresi çok önemlidir.

5 KAYNAKLAR

- Al-Malack, Muhammad H. & Abuzaid, Nabil S. & El-Mubarak, Aarif H. 1999. Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory. *Wat. Res.* 33,2:521-529.
- Cheng, Wen Po 2002. Comparison of hydrolysis/coagulation behavior of polymeric and monomelic iron coagulants in humic acid solution. *Chemosphere.* 47: 963-969
- Ching, Hsiao-Wei & Tanaka, Theodore S. & Elimelech, Menachem 1994. Dynamics of coagulation of kaolin particles with ferric chloride. *Wat. Res.* 3: 559-569
- Divakaran, Ravi & Sivasankara Pillai, V. N. 2002. Flocculation of river silt using chitosan. *Water Research.* 36: 2414-2418
- Ersoy, Bahri 2005. Effect of pH and polymer charge density on settling rate and turbidity of natural stone suspensions. *Int J. Mineral Processing.* 15: 207-216.
- Franceschi, M., Girou, A., Carro-Diaz, A. M., Maurette, M. T. & Puech-Costes, E. 2002. Optimisation of the coagulation-flocculation process of raw water by optimal dosing method. *Water Research.* 36: 3561-3572.
- Gabelich, Christopher J. & Yun, Tae I. & Coffey, Bradley M. & Suffet, I. H. 2002. Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance. *Desalination.* 150: 15-30.
- Gregor, J. E. & Nokes, C. J. & Fenton, E. 1997. Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Wat. Res.* 31,12: 2949-2958.
- Gregory, John 1989. Fundamental of flocculation. *Critical Reviews In Environmental Controls.* 19,3: 185-230.
- Hek, H., Stol, R.J. & Bruyn, P.L. 1978. Hydrolysis-precipitation studies of aluminum (JU) solutions.111. The role of sulfate ion. *J. Colloid Interface Sci.*, 64:72.
- Hogg, R. 2000. Flocculation and dewatering. *Int J. Mineral Processing.* 58: 223-236.
- Kim, Tak-JHyun & Park, Chulhwan & Shin, Eung-Bai & Kim, Sangyong 2003. Effects of Cl-based chemical coagulants on electrochemical oxidation of textile wastewater. *Desalination.* 155: 59-65.
- Kragten, J. 1978. Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution, Ellis Horwood, *Chichester.*
- Özbelge, Tiilay A. & Özbelge, Önder H. & Başkaya, Songül Z. 2002. Removal of phenolic compounds from rubber-textile wastewaters by physico-chemical methods. *Chemical Engineering and Processing.* 41:719-730.
- Özer, M. & Bentli, Y.E. & Önal, G. & Dinçer, H. 2002. Settling of coal slimes by flocculation. *JXth International Mineral Processing Symposium,* 18-20 September, Capodocia-Turkey.
- Özkan, A. & Yekeler, M. 2004. Coagulation and flocculation characteristics of celestite with different inorganic salts and polymers. *Chemical Engineering and Processing* 43: 873-879.
- Parks, G. A. & De Bruyn, P. L. 1962. The Zero Point Of Charge Of Oxides. *J. Phys.Chem.*66: 967-972.
- Parks, George A. 1965. The Isoelectric Points Of Solid Oxides, Solid Hydroxides And Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chemical Reviews.*65:177-195.

- Pierre, A. C. & Ma, K. 1997. Sedimentation behaviour of kaolinite and montmorillonite mixed with iron additives, as a function of their zeta potential. *Journal Of Materials Science*. 32: 2937-2947.
- Pierre, A.C. & Ma, K. 1998. DLVO Theory and Clay Aggregate Architectures Formed with $AlCl_3$. *Journal of the European Ceramic Society*. 19: 1615-1622.
- Poon, C. S. & Chu, C. W. 1999. The use of ferric chloride and anionic polymer in the chemically assisted primary sedimentation process. *Chemosphere*. 39,10: 1573-1582.
- Rossini, M. & Garrido, J.Garcia & Galluzzo, M. 1999. Optimization of the coagulation-flocculation treatment influence of rapid mix parameters. *Wat. Res.* 33,8: 1817-1826.
- Kusaka, E. & Amano, N. & Nakahiro, Y. 1997. Effect of hydrolysed aluminum(III) and chromium(III) cations on the wettability of talc. *international J. Mineral Processing*. 50:243-253
- Sercnkaya, A. & Mayaloğlu, U. & Akar, A. 2000. Flocculation conditions of marble from industrial wastewater and environmental consideration. In: Özbayoğlu, G. (Ed.), *Mineral Processing on the Verge of the 21st Century*. Balkema, Rotterdam, pp. 645-652.
- Somasundaran, P. & Das, K. K. 1998. Flocculation and selective flocculation-An overview, *innovations in Mineral and Coal Processing*, S. Atak, G. Önal and M. S. Çelik (eds), A.A. Balkema/Rotterdam/Brookfield.
- Taylor, M.L. & Morris, G. E. & Seif, P.C. & Smart, R. St. C. 2002. Kinetics of adsorption of high molecular weight anionic Polyacrylamide onto kaolinite: The Flocculation Process. *J. Colloids interface Sci.* 250: 28-36.
- Werneke, M.C. 1979. Application of Synthetic Polymers in Coal Preparation. *Society of Mining Eng.Id.* 106: 1-11.

