

Atf İçin: Yılmaz A E, Komesli O T, Komesli Ş, Çalık S, 2022. Çevresel Büyük Risk Maden Atıksularının Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Arıtım Örneği. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(2): 654-662.

To Cite: Yılmaz A E, Komesli O T, Komesli Ş, Çalık S, 2022. Major Environmental Risk: An Example of Treatment of Mining Wastewater by Chemical Precipitation Method. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(2): 654-662.

Çevresel Büyük Risk Maden Atıksularının Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Arıtım Örneği

Alper Erdem YILMAZ^{1*}, Okan Tarık KOMESLİ¹, Şenba KOMESLİ², Savaş ÇALIK³

ÖZET: Madencilik sektörü büyük hacimlerde su kullanmaktadır. Maden işleme aşamasında kullanılan suyun büyük bir kısmı atıksu haline gelmektedir. Maden atıksuları yüksek miktarda kirletici içermektedir. Maden atıksularının arıtılmadan alıcı ortamlara verilmesi sonucunda alıcı ortamda büyük kirlilik oluşmaktadır. Çevre kirliliğinin engellenmesi ve maden işleme tesislerinin sürdürülebilir olabilmesi için, maden atıksularının arıtılması çok önemlidir. Çalışmada Karadeniz Bölgesinde bulunan bir maden işleme tesisi atıksularından Al, Mn, Fe, Zn, Ba ve Sb gibi ağır metaller, Ca⁺² ve Mg⁺² kanyonları ile SO₄'ün kimyasal çöktürme (KÇ) yöntemi Ca(OH)₂ kullanılarak arıtımı incelenmiştir. Karıştırma hızı ve çöktürücü miktarının giderim verimine etkileri incelenmiştir. Hızlı karıştırma hızı ve yavaş karıştırma hızı incelenmiş ve sırasıyla 100 rpm ve 15 rpm değerlerinin uygun olduğu görülmüştür. Bu değerlerde ağır metal konsantrasyonun yüksek giderim verimlerinde ortamdaki uzaklaştırıldığı, Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının gideriminin düşük seviyede kaldığı belirlenmiştir. Ca(OH)₂ miktarındaki artış, yüksek giderim verimi olan ağır metaller için çok etki etmemekle birlikte, daha düşük giderim verimi olan ağır metallerde bir miktar artışa sebep olmuştur. Ca(OH)₂ miktarındaki artış Mg ve sülfat iyonlarının giderim verimini artırırken, Ca iyonunun giderim verimini azaltmıştır. Sonuçlar, maden atık suyundan ağır metal giderimi için yaklaşık olarak %99.9 oranında başarı ile KÇ yönteminin uygun olduğunu gösterirken, sertlik giderimi yaklaşık %40 ve sülfat giderimi yaklaşık %32 oranında gerçekleştiği için KÇ sonrasında uygun bir ileri arıtım prosesinin kullanılması gerektiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Maden atıksuyu, kimyasal çöktürme, ağır metal, sertlik, arıtım

Major Environmental Risk: An Example of Treatment of Mining Wastewater by Chemical Precipitation Method

ABSTRACT: The mining industry uses large volumes of water. A large part of the water used in the mining process becomes wastewater. Mine wastewater contains high amount of pollutants. Major pollution occurs in the receiving environment as a result of the mining wastewater being discharged to the receiving environment without being treated. It is very important to treat mine wastewater in order to prevent environmental pollution and to make mining processing facilities sustainable. In the study, the treatment of heavy metal as Al, Mn, Fe, Zn, Ba and Sb, Ca⁺² and Mg⁺² cations and SO₄ from the wastewater of a mining processing plant in the Black Sea region by chemical precipitation (CP) method used Ca(OH)₂ was investigated. The effects of mixing speed and precipitant amount on removal efficiency were investigated. It was seen that 100 rpm as fast mixing speed and 15 rpm as slow mixing speed were suitable. At these values, it was determined that the heavy metal concentration was removed from the environment with high removal efficiencies, and the removal of Ca and Mg ions remained at a low level. Although the increase in the amount of Ca(OH)₂ did not affect the heavy metals with high removal efficiency, it caused a slight increase in the heavy metals with lower removal efficiency. While the increase in Ca(OH)₂ amount increased the removal efficiency of Mg and sulfate ions, it decreased the removal efficiency of Ca ion. The results showed that while the CP method was suitable for heavy metal removal from mine wastewater with a success rate of approximately 99.9%, an appropriate advanced treatment process should be used after CP, since the hardness removal was approximately 40% and the sulfate removal was approximately 32%.

Keywords: Mine wastewater, chemical precipitation, heavy metal, hardness, treatment

¹Alper Erdem YILMAZ ([Orcid ID: 0000-0002-0666-7653](https://orcid.org/0000-0002-0666-7653)), Okan Tarık KOMESLİ ([Orcid ID: 0000-0001-6090-7833](https://orcid.org/0000-0001-6090-7833)), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

²Şenba KOMESLİ ([Orcid ID: 0000-0001-6371-7234](https://orcid.org/0000-0001-6371-7234)) Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Erzurum, Türkiye

³Savaş ÇALIK ([Orcid ID: 0000-0002-4598-4598](https://orcid.org/0000-0002-4598-4598)), Halk Sağlığı Laboratuvarı, Erzurum, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Alper Erdem YILMAZ, e-mail: aerdemy@atauni.edu.tr

GİRİŞ

Temiz su kaynaklarına erişim, son yıllarda artan endüstriyel faaliyetlerin yanı sıra sağlık sorunlarına karşı artan hassasiyet nedeniyle belirgin hale gelen bir endişe kaynağı olmuştur. Dünya nüfusunun yaklaşık %40'ının su kıtlığı tehlikesiyle karşı karşıya olduğu gerçeği göz önüne alındığında temiz suyun önemi daha da netleşmektedir. Temiz su kaynakları sınırlıdır ve bu sulara kirleticilerin yayılması ve çeşitliliği artmaktadır (Calzadilla et al., 2015).

Günümüzde, özellikle gelişmekte olan ülkelerde, birçok endüstriyel prosesten açığa çıkan sıvı atıkların, yüzey sularına veya kanalizasyon sistemine deşarj edilmeden önce arıtılması gereken, nispeten yüksek (ve dolayısıyla çevre için kabul edilemez) ağır metal konsantrasyonları içerdiği bilinmektedir. Ağır metaller genellikle zehirli ve tehlikelidir; besin zinciri yoluyla canlı dokularda birikimleri ciddi bir sağlık tehlikesi oluşturur. Ağır metaller gibi bazı kirleticilerin insan sağlığı üzerinde uzun vadeli zararlı etkileri vardır, 'Örneğin kadmiyumun insan vücudundaki biyolojik yarı ömrü 10-35 yıldır' (Khaldi et al., 2015). Bu nedenle, bu metalleri atık sulardan uzaklaştırmak ve belirlenen limitlere ulaşmak için ortaya konulan yeni katı düzenlemeler, yenilikçi arıtma teknolojileri için baskı oluşturmaktadır. Ağır metaller, genellikle ya doğal emisyonlardan ya da insan faaliyetlerinden kaynaklanan salınımlardan çevreye yayılan bir kirlilik sorunu oluşturur; insan faaliyetlerinden kaynaklanan deşarjlar, kâğıt, pigmentler, metaller, gübrelerin endüstriyel işlenmesinden kaynaklanan atık suları ve madenlerden gelen atık suları içerir. Maden ve işleme tesisleri genellikle su toplama alanlarında (dağ yamaçları) bulunur ve bu nedenle asit drenajını sınırlamak ve kirliliği önlemek için çevresel eylem planları gereklidir (Nenov et al., 2008).

Ağır metallerin olumsuz etkilerinden dolayı sulu ortamlardan uzaklaştırılması için birçok yöntem ve proses önerilmiştir. En çok incelenen arıtım süreçlerinden bazıları şunları içerir: fizikokimyasal süreçler; (a) adsorpsiyon (Reshadi et al., 2020), kimyasal çöktürme (Park et al., 2014), iyon değişimi (Mahmud et al., 2016) ve membran filtrasyonu (Hosseini et al., 2016), elektrokimyasal prosesler; (b) elektrodializ (Nemati et al., 2017), elektrokimyasal indirgeme (Yang et al., 2018) ve elektrokoagülasyon (Zhao et al., 2018) ve (c) fotokataliz (Rodríguez et al., 2018) gibi ileri oksidasyon süreçleridir.

Kimyasal çöktürme etkili bir yöntemdir ve endüstride nispeten basit ve işletilmesi ucuz olduğundan dolayı en yaygın olarak kullanılan prosestir (Ku and Jung, 2001). Çöktürme proseslerinde kimyasallar ağır metal iyonlarıyla reaksiyona girerek çözünmeyen çöktürmeler oluşturur. Oluşan çöktürmeler, çöktürme veya filtrasyon yoluyla sudan ayrılabilir. Arıtılmış su daha sonra uygun şekilde deşarj edilir veya yeniden kullanılır. Geleneksel kimyasal çöktürme prosesleri, hidroksit çöktürmesini ve sülfür çöktürmesini içerir. En yaygın olarak kullanılan kimyasal çöktürme tekniği, düşük maliyeti ve pH kontrolünün kolaylığı nedeniyle hidroksit çöktürmesidir (Huisman et al., 2006). Çeşitli metal hidroksitlerin çözünürlükleri, 8.0-11.0 pH aralığında en aza indirilir. Metal hidroksitler flokülasyon ve çöktürme ile uzaklaştırılabilir. Düşük maliyet ve kullanım kolaylığı nedeniyle atık sudan metalleri çöktürmek için çeşitli hidroksitler kullanılmıştır ki endüstriyel atıksularda hidroksit çöktürmesinde baz olarak genellikle kireç tercih edilir.

Bu çalışmanın amacı, bakır madeni atık sularında bulunan Fe, Mn, Zn, Al, Ba ve Sb gibi ağır metaller ile Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi sertliğe sebep olan iyonlar ve sülfatın kimyasal çöktürme prosesi ile giderimine etki eden parametrelerin belirlenmesidir. Ağır metal, sertlik ve sülfat giderimine etki eden karıştırma hızı ve reaksiyon pH değerini etkileyen kimyasal madde miktarı değerleri farklı aralıklarda incelenmiştir.

MATERYAL ve METOT**Atık Su Kaynağı ve Özellikleri**

Çalışmada kullanılan atık su Karadeniz Bölgesinde bulunan bir bakır madeni tesisinden temin edilmiştir. Atık su, maden işleme tesisinde oluşturulan atık su havuzundan temin edilmiştir. Laboratuvar ortamına getirilen atık suyun fizikokimyasal özelliklerinde değişim olmaması için +4 °C’de muhafaza edilmiştir. Atık suyun özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Maden atık suyunun özellikleri

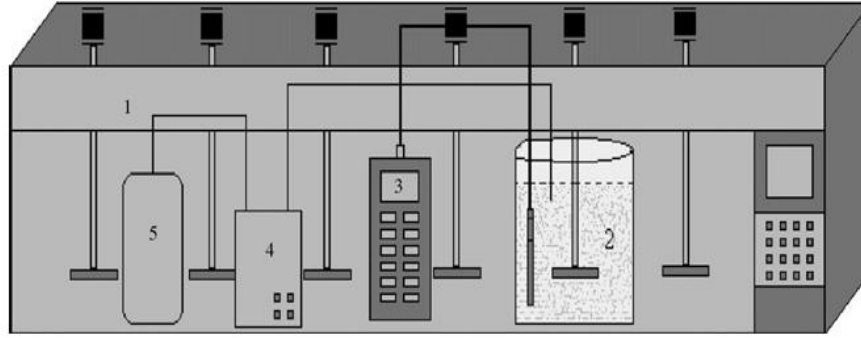
| | Birim | Konsantrasyon |
|------------------|--------------------|---------------|
| pH | | 3 |
| AKM | mg L ⁻¹ | 75 |
| Mn | mg L ⁻¹ | 10840 |
| Fe | mg L ⁻¹ | 406 |
| Zn | mg L ⁻¹ | 106 |
| Al | mg L ⁻¹ | 35 |
| Cr | mg L ⁻¹ | 22 |
| Cd | mg L ⁻¹ | <2 |
| B | mg L ⁻¹ | <0.6 |
| Ba | mg L ⁻¹ | 140 |
| Be | mg L ⁻¹ | <2.0 |
| F ⁻ | mg L ⁻¹ | 4 |
| Cl ⁻ | mg L ⁻¹ | 48 |
| NO ₂ | mg L ⁻¹ | <0.09 |
| NO ₃ | mg L ⁻¹ | 25 |
| SO ₄ | mg L ⁻¹ | 2140 |
| PO ₄ | mg L ⁻¹ | <1.25 |
| Br | µg L ⁻¹ | <0.625 |
| Li | mg L ⁻¹ | <0.01 |
| Na | mg L ⁻¹ | 209 |
| Mg ⁺² | mg L ⁻¹ | 118 |
| Ca ⁺² | mg L ⁻¹ | 741 |

*AKM: Askıda Katı Madde

Deneysel Yöntem

Çalışmada 6 adet pedalı bulunan hız ve zaman kontrolü yapılabilen Phipps & Bird PB-900 marka jar testi cihazı kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ağır metal, sertlik ve sülfat giderimine etki eden parametrelerden başlangıç pH değeri atık suyun ham pH değeri olan 3 olarak belirlenmiş ve pH değeri atık suya ilave edilen Ca(OH)₂ miktarına göre değişiklik göstermiştir. Kimyasal çöktürücü olarak atık suya ilave edilen Ca(OH)₂ miktarı 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 ve 1.0 g L⁻¹ aralığında kullanılmıştır. İlave edilen Ca(OH)₂’in atık su içerisinde homojen ve hızlı bir şekilde karışmasının sağlanması için 100, 150 ve 200 rpm karıştırma hızları seçilmiştir. Homojen olarak karışan çöktürücünün ortamdaki kirleticiler ile temas etmesi için 10, 20 ve 30 rpm yavaş karıştırma hızları belirlenmiştir. Hem hızlı karıştırmanın hem de yavaş karıştırmanın zamana bağlı olarak etkilerinin tespit edilebilmesi için hızlı karıştırma aşamasında 2.5, 5 ve 7.5 dakikalık, yavaş karıştırma aşamasında ise 10, 15, 20 ve 30 dakikalık reaksiyon süreleri kullanılmıştır. Denemeler 500 mL atık su hacminde gerçekleştirilmiştir. Atık suyun pH ve sıcaklık değerlerinin ölçülmesi için WTW marka multi parametre ölçer kullanılmıştır. Ağır metal analizleri Shimadzu 6800 marka atomik absorsiyon spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Kalsiyum, magnezyum ve toplam sertlik analizleri titrimetrik yöntem ile yapılmıştır. Sülfat analizi Thermo Scientific Dionex ICS 2100 İyon Kromatografi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Tüm analiz yöntemleri Standart Metotlar yöntemlerine uygunluk göstermektedir (APHA, 2017). Denemeler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler hızlı ve yavaş karıştırma

işlemden sonra 30 dakikalık çöktürme işlemi neticesinde alınmıştır. Denemelerde kullanılan deney sistemi Şekil 1’de gösterilmiştir.

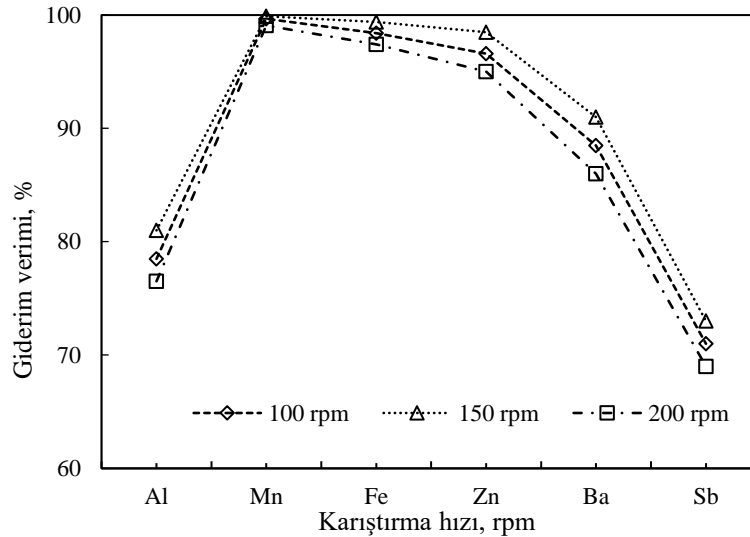


Şekil 1. Kimyasal çöktürme prosesinin deneysel sisteminin şematik görünümü (1: jar testi cihazı, 2: kimyasal çöktürme hücresi, 3: pH metre, 4: pompa, 5: çöktürücü rezervuarı)

BULGULAR ve TARTIŞMA

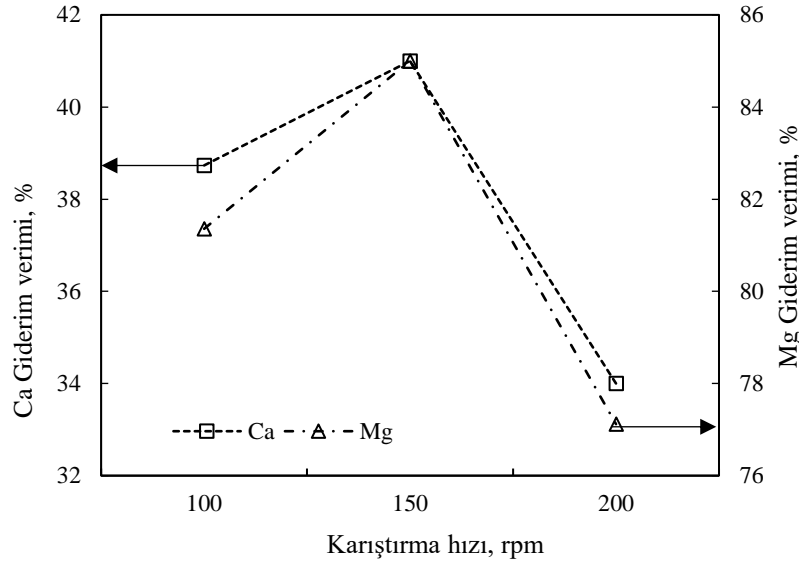
Karıştırma Hızının Giderim Verimine Etkisi

Maden atık suyundan ağır metal ve sertlik giderimine karıştırma hızının etkisini belirlemek için hem ilave edilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in homojen bir şekilde karışmasının sağlandığı hızlı karıştırma aşaması hem de homojen olarak dağılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in kirletici ile temasının sağlandığı yavaş karıştırma aşaması incelenmiştir. Hızlı karıştırma hızının etkisinin incelendiği denemelerde 0.7 g L^{-1} $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı, oda sıcaklığı, atık suyun başlangıç pH değeri ve 20 rpm yavaş karıştırma hızı sabit tutulmuştur. Denemeler 5 dakika hızlı karıştırma ve 20 dakika yavaş karıştırma sürelerinde uygulanmıştır. Ağır metal giderimi için elde edilen sonuçlar Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Hızlı karıştırma hızının ağır metal giderimine etkisi

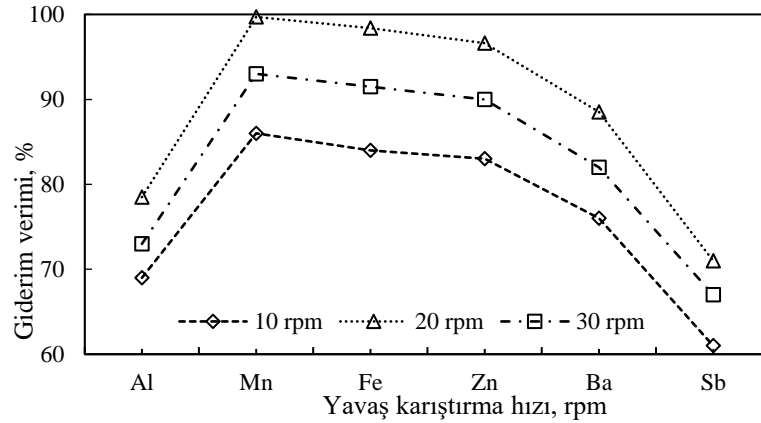
Şekil 2’den görüldüğü gibi incelenen hızlı karıştırma hızlarının ağır metal giderimine baskın bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Mn her bir karıştırma hızında %99’un üzerinde bir giderim verimine ulaşırken Fe %97.4-%94.4, Zn %95-%98.5, Ba %86-%91, Al %76.5-%81 ve en düşük giderim veriminin elde edildiği Sb için %70.5-%74 aralığında giderim verimleri tespit edilmiştir. Verilen bu giderim verimleri sırasıyla 200 rpm ve 150 rpm denemelerinden elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 100 rpm hızlı karıştırma hızında yapılan denemede elde edilen giderim verimleri 200 rpm değerlerinden büyük, 150 rpm değerlerinden küçüktür. Şekil 3’te ise aynı şartlarda Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının giderim verimlerindeki değişim görülmektedir.



Şekil 3. Hızlı karıştırma hızının Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının giderimine etkisi

Bu parametre için ağır metal gideriminde ortaya çıkan eğilim, sertlik kaynağı olan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları için de Şekil 3’de görüldüğü gibi benzerlik göstermektedir. Bununla birlikte ağır metal ve sertlik kaynağı Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının giderimi için elde edilen karıştırma hızları arasında büyük farklar olmadığından dolayı daha düşük işletme maliyetlerinin oluşması için diğer parametrelerin incelenmesinde hızlı karıştırma hızı olarak 100 rpm hızlı karıştırma hızı olarak kullanılmıştır.

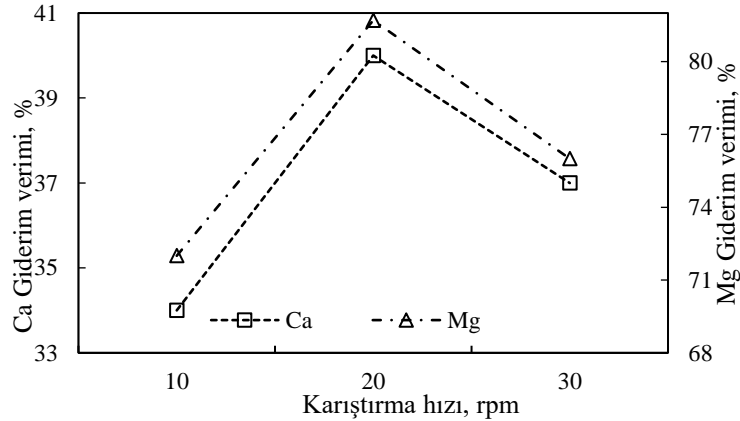
Hızlı karıştırma denemelerinden elde edilen sonuçlar yardımıyla yavaş karıştırma hızının giderim verimi üzerindeki etkilerini incelemek için oda sıcaklığında, ağır metal ve Ca^{+2} ve Mg^{+2} için $0.7 \text{ g L}^{-1} Ca(OH)_2$ ve $2 \text{ g L}^{-1} Na_2CO_3$ miktarında ve 100 rpm hızlı karıştırma hızında, 5 dakikalık reaksiyon süresinde denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4’de gösterilmiştir.



Şekil 4. Yavaş karıştırma hızının ağır metal giderimine etkisi

Atık su içerisindeki kirletici ile çöktürücünün uygun şartlarda teması oluşacak olan kimyasal maddenin miktarını önemli ölçüde etkilemektedir. Reaktör içerisinde yeterli karıştırma hızları oluşturulamaz ise çökelmeler meydana gelir ve kimyasal reaksiyon için yeterli temas alanı oluşturulmadığından dolayı kirletici giderimi istenilen seviyede gerçekleşmez. Zeytin karasuyunun kireçle çöktürülmesi için yapılan bir çalışmada karıştırma hızı incelenmiş ve 5 dk 120 rpm hızlı karıştırma, 55 dakika 50 rpm yavaş karıştırma hızları kullanılmıştır (Kayıkcıoğlu ve Balcı, 2021). Benzer şekilde, kirletici ile temas edecek olan çöktürücünün bulunduğu ortam hızlı bir şekilde karıştırılırsa kimyasal bağlanmanın gerçekleşmesine engel olacak merkez-kaç kuvveti gibi ilave engeller oluşur. Şekil 4 ve Şekil 5 dikkatli bir şekilde incelendiğinde, hem ağır metallerin hem de

sertliğe sebep olan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının giderilmesi için gerçekleştirilen denemelerde de ifade edilen şartların oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5. Yavaş karıştırma hızının Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının giderimine etkisi

100 rpm 5 dakikalık hızlı karıştırma aşamasından sonra 10 rpm 15 dakikalık yavaş karıştırma aşamasında kimyasal bağlanma için gerekli temas yüzeyinin yeterince oluşmamasından dolayı incelenen kirletici türleri için giderim verimi azalma eğilimindedir. Bu durum karıştırma hızının çok düşük olması sonucunda çökelpmenin gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Çökelpmenin gerçekleşmesi sonucu en düşük giderim verimleri oluşmuştur. Karıştırma hızının artması ile çökelpmenin engellenmesi sağlanmış olmakla birlikte kirleticinin çöktürücü ile teması farklı kuvvetler ile engellenmiş ve dolayısıyla yüksek hızlarda da ağır metal ve sertlik sebebi Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının giderim verimleri azalmıştır.

Karıştırma hızlarından elde edilen optimum sonuçlar ile karıştırma süreleri belirtilen aralıklarda incelenmiştir. Hem hızlı karıştırma sürelerindeki değişim hem de yavaş karıştırma sürelerindeki değişim giderim verimlerinde önemli sonuçlar oluşturmamıştır. Bu yüzden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarının giderim verimlerine etkileri incelenirken 5 dakikalık hızlı karıştırma süresi ve 15 dakikalık yavaş karıştırma süreleri kullanılmıştır.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Miktarının Giderim Verimine Etkisi

Maden atık suyundan kirletici giderimine çöktürücü miktarının etkisinin incelenmesi için 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 ve 1.0 g L^{-1} $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarları kullanılmıştır. Denemeler karıştırma hızının optimum olduğu koşullarda, oda sıcaklığında ve atık su başlangıç pH değerinin 3 olduğu şartlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. pH değerine bağlı olarak kirletici konsantrasyonundaki (mg L^{-1}) değişim

| | 0.6 g L^{-1} | 0.7 g L^{-1} | 0.8 g L^{-1} | 0.9 g L^{-1} | 1.0 g L^{-1} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| pH | 10,73 | 10,85 | 11,33 | 11,49 | 11,72 |
| Al | 77,5 | 78,5 | 79,5 | 80,5 | 82 |
| Mn | 99,6 | 99,7 | 99,78 | 99,85 | 99,88 |
| Fe | 98,5 | 98,8 | 99,2 | 99,4 | 99,6 |
| Zn | 97,6 | 98,0 | 98,3 | 98,6 | 98,9 |
| Ba | 88 | 88,5 | 89,3 | 89,9 | 90,2 |
| Sb | 70,5 | 71,3 | 72,5 | 73,8 | 74,8 |
| Mg | 78,3 | 81,4 | 83 | 85,4 | 88,6 |
| Ca | 41 | 38,7 | 36,2 | 32,5 | 29,4 |
| SO4 | 25 | 27,2 | 29,1 | 30,3 | 32 |

*Aynı metalin türlerinin farklı oksidasyon durumları bir arada bulunabileceğinden, metal iyonlarının oksidasyon durumları belirtilmemiştir

Çizelge 2'den görüldüğü gibi, Mn, Fe ve Zn iyonları ilave edilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarındaki artışa bağlı olarak pH değerinin yükselmesi ile yüksek oranda giderilmektedir. Al, Ba ve Sb iyonlarında

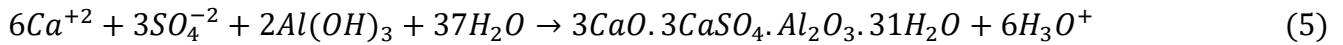
Ca(OH)₂ artışına bağlı olarak artış görülmekle birlikte, tam olarak arıtma verimi sağlanamamıştır. Bu durum ağır metalin çökmesi için uygun pH değerlerinin sağlanmasına rağmen, atık su içerisindeki farklı iyonların varlığının kimyasal reaksiyon üzerine olumsuz etkiler yaptığı sonucunu düşündürmektedir. Ağır metallerin pH değerine bağlı olarak metal hidroksitlerine dönüşmesi için gerçekleşen reaksiyonları;



Eşitlik 1-3 reaksiyonlarına göre arıtımı incelenen ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılması açıklanabilir. Bunun yanı sıra, maden atık suyunda yaklaşık olarak 2140 mg L⁻¹ konsantrasyonda bulunan SO₄⁻² anyonunun çöktürücü miktarına bağlı olarak giderim verimleri incelenmiştir. Tablo 2'de gösterildiği gibi, Ca(OH)₂ miktarı arttıkça SO₄⁻² konsantrasyonu azalmıştır.



Eşitlik 4'te verilen reaksiyon gereği oluşan doymuş kalsiyum sülfatın, kristalizasyon çekirdekleri ve pH değerine bağlı olarak oluşan metal hidroksitlerle çökmesi mümkündür (Almasri et al., 2015). Baryumun, literatürde de belirtildiği gibi baryum sülfat olarak çökeldiği düşünülmektedir (Kartic et al., 2018). Fosfattaki azalma, düşük çözünürlüklü kalsiyum fosfat çökeltilerinin oluşumuna bağlanabilir. Artan Ca(OH)₂ miktarına bağlı olarak Ca⁺² iyonlarının konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. İlave edilen çöktürücünün çözünmesi ile sulu ortama giren Ca⁺² iyon miktarının artması istenilen Ca⁺² iyon gideriminin gerçekleşmesine engel olmaktadır. pH değerindeki artışa bağlı olarak SO₄⁻² konsantrasyonundaki azalma CaSO₄ oluşumunun yanı sıra su ortamında belirli molar oranlarda Ca⁺², SO₄⁻² ve Al⁺³ iyonlarının varlığına bağlı olarak gerçekleşebilen ve stokiyometrisi Eşitlik 5'de verilen ve etrenjit olarak bilinen tuzun çökmesi ile sonuçlanmış olabilir (Fang et al., 2018).



Demir hidroksitin yüksek çözünürlüğü nedeniyle demir tamamen çökeltilemez. Demir ve manganezin atmosferik oksijen ile oksidasyonu, hidroksit iyonları tarafından katalize edilir ve bu nedenle kireç gibi bir pH değiştiricinin eklenmesiyle oksidasyon hızlandırılabilir.

SONUÇ

Gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır. Kimyasal çöktürme yöntemi ile ağır metallerin giderilebilmesi için atık su pH değerinin bazik şartlar taşıması gerekmektedir. Bunun yanı sıra, ortam pH değerinin uygun olması tek başına ağır metal giderimi için yeterli değildir. İncelenen ağır metallerden Mn, Fe ve Zn iyonlarının giderim verimlerinin tam giderim verimine çok yakın olmasına rağmen, Al, Ba ve Sb iyonlarının giderim verimlerinin tam arıtım veriminden uzak olması bu durumu desteklemektedir. Atık su matrisinin incelenen iyonlardan başka kirleticileri de içermesi ağır metal çöktürülmesi için uygun pH değerinin tek başına yeterli olmadığını ve giderim verimine etki eden diğer iyonların belirlenerek uygun arıtım proseslerinin kullanılmasını gerektirmektedir. Mg⁺² iyonlarının giderim verimi oldukça yüksektir. İlave edilen Ca(OH)₂ miktarı atık su pH değerini 11 ve üzerine yükselttiğinden dolayı Mg(OH)₂ oluşumu için uygun şartları sağlamıştır. Atık suda bulunan toplam sertliğin büyük kısmı karbonat olmayan sertlikten kaynaklandığından dolayı pH değerinin yükselmesi Ca⁺² iyonlarının tam arıtımının sağlanması için yeterli olmamıştır. Atık suda bulunan sülfatın giderimi için ise kireç ilave edilmesi CaSO₄ oluşumunu

kısmi olarak gerçekleştirirse bile ortamdaki sülfatın yüksek oranlarda giderilebilmesi için uygun bir çöktürücü değildir. Sonuç olarak maden atık suyundan kimyasal çöktürme yöntemi ile ağır metal giderimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Buna ilave olarak ortamdaki Ca^{+2} ve SO_4^{-2} iyonlarının gideriminin sağlanabilmesi için kimyasal çöktürme yöntemi sonrasında bu kirletici türleri için uygun ileri arıtım yöntemleri kullanılarak atık su deşarj limitleri sağlanmalıdır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Almasri D, Mahmoud K A, Abdel-Wahab A, 2015. Two-stage sulfate removal from reject brine in inland desalination with zero-liquid discharge. *Desalination* 362: 52–58.
- APHA, 2017. *Standards Methods of Examination of Water and Wastewater*. 23rd. Edition, 5-21.
- Calzadilla A, Rehdanza K, Richard S, 2015. Water scarcity and the impact of improved irrigation management: a computable general equilibrium analysis. *Agricultural Economics*, 42: 305–323.
- Fang P, Tang Z, Chen X, Huang J, Tang Z, Cen C, 2018. Removal of high-concentration sulfate ions from the sodium alkali FGD wastewater using ettringite precipitation method: Factor assessment, feasibility, and prospect. *Journal of Chemistry*, doi.org/10.1155/2018/1265168.
- Hosseini SS, Bringas E, Tan NR, Ortiz I, Ghahramani M, Shahmirzadi MA, 2016. Recent progress in development of high performance polymeric membranes and materials for metal plating wastewater treatment: a review. *Journal of Water Process Engineering*, 9: 78-110.
- Huisman JL, Schouten G, Schultz C, 2006. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 83. 106-113.
- Kartic DN, Narayana HA, and Arivazhagan M, 2018. Removal of high concentration of sulfate from pigment industry effluent by chemical precipitation using barium chloride: RSM and ANN modeling approach. *Journal of Environmental Management*, 206: 69–76.
- Kaykıoğlu G ve Balcı CN, 2021. Zeytin karasuyunun ön arıtımında asitle parçalama ve kireçle çöktürme uygulamalarının karşılaştırılması. *European J. Eng. App. Sci.* 4(2), 45-49.
- Khalidi A, Abusharkh B, Khaled M, Atieh MA, Nasser MS, 2015. Adsorptive removal of cadmium (II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, 204: 255-263.
- Ku Y, and Jung IL, 2001. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 35: 135-142.
- Mahmud HN, Huq AK, and Yahya R, 2016. The removal of heavy metal ions from wastewater/aqueous solution using polypyrrole-based adsorbents: a review. *RSC Advances*, 6: 14778-14791.
- Nemati M, Hosseini SM, Shabaniyan, M, 2017. Novel electrodialysis cation exchange membrane prepared by 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; heavy metal ions removal. *Journal of Hazardous Materials*, 337: 90-104.
- Nenov V, Lazaridis NK, Blöcher C, Bonev B, Matis KA, 2008. Metal recovery from a copper mine effluent by a hybrid process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47 (4): 596-602.

- Park JH, Choi GJ, Kim SH, 2014. Effects of pH and slow mixing conditions on heavy metal hydroxide precipitation. *Journal of Korean Organic Resources and Recycling Association* 22: 50–56.
- Reshadi MAM, Bazargan A, and McKay, G, 2020. A review of the application of adsorbents for landfill leachate treatment: focus on magnetic adsorption. *Science of the Total Environment*, 138863.
- Rodríguez R, Espada JJ, Gallardo M, Molina R, Lopez-Munoz MJ, 2018. Life cycle assessment and techno-economic evaluation of alternatives for the treatment of wastewater in a chrome-plating industry. *Journal of Cleaner Production*, 172: 2351-2362.
- Yang X, Liu L, Tan W, Qiu G, Liu F, 2018. High-performance Cu²⁺ adsorption of birnessite using electrochemically controlled redox reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 354: 107–115.
- Zhao Y, Kang D, Chen Z, Zhan J, Wu X, 2018. Removal of chromium using electrochemical approaches. *International Journal of Electrochemical Science*, 13: 1250–1259.