

ENDÜSTRİYEL ATIKSUDA SİYANÜR VE KROM (6) GİDERİMİ



Prof. Dr. Mustafa ÖZTÜRK
Müsteşar
Çevre ve Şehircilik Bakanlığı

2018-ANKARA

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	3
2. SİYANÜRLÜ BİLEŞİKLERİN KULLANIM ALANLARI	5
3. ENDÜSTRİYEL ATIKSUDAKİ SİYANÜRÜ GİDERME METOTLARI	7
3.1 Alkali Ortamda Klorlama	8
3.2 FerroSiyanat	13
4. KROM (6) GİDERİMİ	14
5. ARITMA ÇAMURU	17
6. SONUÇ	19
7. KAYNAKLAR	21

1. GİRİŞ

Ülkemizde siyanür denince herkesin aklına altın üretimi gelmektedir. Ancak siyanür bileşikleri sadece altın üretiminde değil diğer sanayi dallarında da yoğun olarak kullanılmaktadır.

Siyanür bileşikleri çok toksik ve tehlikeli bir maddedir. Hızla zehirlenmeye neden olur. Siyanür sinir sistemini ve tiroit bezini ciddi şekilde tahrip eder. Sudaki canlı yaşamı için son derece tehlikelidir. Bazı meyvelerin çekirdekleri (kayısı çekirdeği, şeftali çekirdeği gibi) siyanür bileşikleri içermektedir.

Siyanürün piyasadaki genel bileşeni hidrojen siyanür, sodyum siyanür ve potasyum siyanürdür. En basit siyanür bileşikleri, NaCN, KCN, Ca(CN)₂, Hg(CN)₂, Zn(CN)₂, Cd(CN)₂, Ni(CN)₂ ve AgCN'dir. Bunlardan özellikle gaz formundaki hidrojen siyanür en kısa süre içinde en ölümcül etki gösterir. Siyanür içeren atık su deri ile temas ettiği zaman tahrişe ve intihaplara neden olur. Siyanür zehirlenmesi, solunum, yutma, cilt yoluyla veya göz teması ile oluşabilir. % 2'lik bir çözelti (bir çay kaşığı) bir kişiyi öldürebilir.

Siyanürlü atık sular, metal temizleme, kaplama, elektro kaplama, metal işleme, otomobil parçaları üretimi, çelik sertleştirme, madencilik, altın ve gümüş madenciliği, fotoğrafçılık, tarım ilaçları, kömür koklaştırma, cevher liçi, plastikler gibi çeşitli sanayi tesislerinde oluşur.

Türkiye'de yaklaşık 300.000 ton/yıl siyanür bileşiği, yukarıda sıralanan sanayide kullanılmakta olup bunun %1,5'lik kısmı altın madenciliğinde kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu tür sanayi dalların oluşan atık sular ciddi şekilde izlenmeli ve kontrol altında tutulmalıdır. Bu tür sanayilerde siyanür içeren atık sular, arıtılmadan kanalizasyon sistemine verildiği zaman siyanür evsel atık su içinde siyanogen klorür gazına dönüşebilir. Suda oldukça yüksek oranda çözünen siyanogen klorür gazı çok zehirlidir. Bu gaz kanalizasyon sistemi içinde çok zehirli bir ortam oluşturur. Ayrıca siyanogen klorür gazı içeren kanalizasyon atık suyu arıtılmadan deniz, göl ve akarsu gibi yüzeysel su kaynaklarına verildiği zaman balıkların toplu ölümlerine neden olur. Zaman zaman göl, akarsu gibi yüzeysel sularda toplu balık ölümlerinin ana nedenlerinden biri bu olabilir.

Metal işleme sanayinde oluşan çamurlar, reçineler ve aktif karbonlar tehlikeli madde içermeleri kuvvetle muhtemeldir. Aynı şekilde metal işleme sanayinde kullanılan kimyasalların kaplarında gerekli ön işlem yapılmadığı zaman bu kaplar tehlikeli atık sınıfına girer. Diğer taraftan kaplama sanayinde oluşan çamurlar susuzlaştırıldıktan sonra diğer işlemlere

başlamadan önce kromatın ve siyanürün giderilmesinde yarar vardır. Kaplama sanayinde oluşan ağır metalleri geri kazanan teknolojilerinin ülkemizde de kurulması oldukça önemlidir.

İl Çevre ve Şehircilik İl Müdürlükleri, Belediyelere bağlı ruhsat ve su idareleri ve sanayi odaları ile bölgelerindeki metal temizleme, kaplama, elektro kaplama, metal işleme, otomobil parçaları üretimi, çelik sertleştirme, madencilik, altın ve gümüş madenciliği, fotoğrafçılık, tarım ilaçları, kömür koklaştırma, cevher liçi, plastikler gibi siyanür kullanan tesisler, belediyelerin verdiği ruhsat belgesi ile sanayi odası üyesi olduğuna dair kayıt belgesi üzerinden karşılaştırma yapılarak tespiti yapılmalı, bu tesislerin çevre izni alması sağlanmalı ve her birinin;

- Üretim kapasiteleri,
- Kullandıkları siyanür miktarları,
- Atıksuyun fiziksel ve kimyasal özelliği siyanürün arıtılıp arıtılmadığı, arıtılmıyorsa atıksuyun nereye verildiği,
- Atıksudaki ağır metallerin giderilip giderilmediği, giderilmiyorsa atıksuyun nereye verildiği,
- Arıtma çamurlarının nasıl susuzlaştırıldığı ve kurutulduğu, susuzlaştırılmıyorsa hangi lisanslı tesise verdiği,
- Arıtma çamurlarını hangi lisanslı tesise verdiği,

kayıt altına alınmalıdır.

2. SİYANÜRLÜ BİLEŞİKLERİN KULLANIM ALANLARI

Elektro kaplama ve metal perdelama tesislerinde oluşan atık sular, 10.000 ila 30.000 mg/Lt toplam siyanür içerebilir. Bazı elektro kaplama atıksuları 100.000 mg/Lt toplam siyanür içerdiği tespit edilmiştir. Bu değerler siyanür bakımından kirli olmayan atık sulara (0.001-0.05 mg/Lt) göre mukayese edildiğinde oldukça yüksektir.

Su kaynağı kalitesini korumak için çeşitli endüstriyel kaynaklardan salınan atık sulardaki siyanür ile ilgili sınırlamalar getirilmelidir.

Ülkemizde siyanür denince herkesin aklına altın üretimi gelmektedir. Ancak siyanür bileşikleri sadece altın üretiminde değil diğer sanayi dallarında da yoğun olarak kullanılmaktadır.

Siyanür bileşikleri çok toksik ve tehlikeli bir maddedir. Hızla zehirlenmeye neden olur. Siyanür sinir sistemini ve tiroit bezini ciddi şekilde tahrip eder. Sudaki canlı yaşamı için son derece tehlikelidir. Bazı meyvelerin çekirdekleri (kayısı çekirdeği, şeftali çekirdeği gibi) siyanür bileşikleri içermektedir.

Siyanürün piyasadaki genel bileşeni hidrojen siyanür, sodyum siyanür ve potasyum siyanürdür. Bunlardan özellikle gaz formundaki hidrojen siyanür en kısa süre içinde en ölümcül etkiyi gösterendir. Siyanür içeren atık su deri ile temas ettiği zaman tahrişe ve iltihaplara neden olur.

Siyanürlü atık sular, metal temizleme, kaplama, elektro kaplama, metal işleme, otomobil parçaları üretimi, çelik sertleştirme, madencilik, altın ve gümüş madenciliği, fotoğrafçılık, tarım ilaçları, kömür koklaştırma, cevher liçi, plastikler gibi çeşitli sanayi tesislerinde oluşur. 2005 yılı verilerine ülkemizdeki bu tür sanayi kollarında kullanılmak üzere her yıl 177 bin 600 ton çeşitli siyanür bileşikleri ithal edilmekte ve ilaveten PETKİM Aliğa tesislerinde de yılda 90 bin ton siyanür bileşiği üretilmektedir. Ülkemizde her yıl toplam 267 bin 600 ton siyanür bileşiği yukarıda sıralanan sanayi kollarında kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu tür sanayi dallarında oluşan atık sular ciddi şekilde izlenmeli ve kontrol altında tutulmalıdır. Bu tür sanayilerde siyanür içeren atık sular, arıtılmadan kanalizasyon sistemine verildiği zaman siyanür evsel atık su içinde siyanogen klorür gazına dönüşebilir. Suda oldukça yüksek oranda çözünen siyanogen klorür gazı çok zehirlidir. Bu gaz kanalizasyon sistemi içinde çok zehirli bir ortam oluşturur. Ayrıca siyanogen klorür gazı içeren kanalizasyon atık suyu arıtılmadan deniz, göl ve akarsu gibi yüzeysel su kaynaklarına verildiği zaman balıkların toplu ölümlerine neden olur. Zaman zaman göl, akarsu gibi yüzeysel sularda toplu balık ölümlerinin ana

nedenlerinden birisi bu olabilir.

Metal işleme sanayinde oluşan çamurların, reçinelerin ve aktif karbonun tehlikeli madde içermesi kuvvetle muhtemeldir. Aynı şekilde metal işleme sanayinde kullanılan kimyasalların kaplarında gerekli ön işlem yapılmadığı zaman bu kaplar tehlikeli atık sınıfına girer. Diğer taraftan kaplama sanayinde oluşan çamurlar susuzlaştırıldıktan sonra diğer işlemlere başlamadan önce kromatın ve siyanürün giderilmesinde yarar vardır. Bu tür geri kazanım teknolojilerinin ülkemizde de kurulması oldukça önemlidir.

Elektro kaplama ve metal perdelama tesislerinde oluşan atık sular, 10.000 ila 30.000 mg/Lt toplam siyanür içerebilir. Bazı elektro kaplama atıksuları 100.000 mg/Lt toplam siyanür içerdiği tespit edilmiştir. Bu değerler siyanür bakımından kirli olmayan atık sulara (0.001-0.05 mg/Lt) göre mukayese edildiğinde oldukça yüksektir.

Su kaynağı kalitesini korumak için çeşitli endüstriyel kaynaklardan salınan atık sulardaki siyanür ile ilgili sınırlamalar getirilmiştir. US EPA, içme suyundaki siyanür sınır değerini 0,2 ppm olarak belirlemiştir. Almanya ve İsveç'te yüzeysel sularda siyanür için sınır değer maksimum 0.01 mg/Lt ve kanalizasyon için sınır değer maksimum 0,5 mg/Lt'dir. Meksika'da sınır değer, 0.2 mg/Lt'dir. İSKİ yönetmeliğine göre kanalizasyon sistemine deşarj edilen endüstriyel atık sularda toplam siyanür, 10 mg/Lt sınır değerini aşamaz. İSKİ'nin toplam siyanür sınır değeri Almanya'nın sınır değerinden 50 kat daha yüksektir. Kanalizasyon sistemi ortamında, bu kadar yüksek konsantrasyondaki siyanürün siyanojen klorür gazına dönüşmesi kuvvetle muhtemeldir. Ülkemizde içme suyunda toplam siyanür 0,05 mg/Lt geçemez.

3. ENDÜSTRİYEL ATIKSUDAKİ SİYANÜRÜ GİDERME METOTLARI

Siyanürü gidermek için farklı yöntemler vardır. Avrupa'da kullanılan ama ABD'de olmayan ilk asit hidrolizidir. Bu işlemde, çözeltinin pH'ı sülfürik asit ile indirgenir ve sonuçta gaz fazına geçen hidrojen siyanür yakalanır ve geri kazanılır. Bu süreç siyanür gazı üretimi nedeniyle son derece tehlikelidir ve bir çok ülkede kullanılmamaktadır.

İkinci yöntem, siyanürün, ozonla siyanüre oksitlenmesidir. Bu yöntemin laboratuvarında çalıştığı gösterilmiştir ancak sahada başarılı olmamıştır. Bunun nedeni ozonun kısa yarı ömürlü olmasıdır.

Aşağıda sıralanan işlemlerde temel hedef birinci kademede siyanürün giderilmesidir. Siyanür giderildikten sonra atıksuda çözünür fazda olan ağır metaller çözünür olmayan faza dönüştürülür.

Siyanürün arıtımında kullanılan kimyasal yöntemler şunlardır:

- Alkali ortamda klorlama,
- Ozonlama,
- Nemli-hava oksidasyonu,
- Kükürt temelli teknolojiler,
- Caro's asit (H_2SO_5) uygulaması,
- H_2O_2 uygulaması,
- Fe-CN presipitasyonu,
- Aktif karbon uygulaması,
- Anodikoksidasyon,
- Elektrodializ,
- Ters osmoz,
- Hidroliz ve distilasyon,
- AVR (asidifikasyon/buharlaştırma/yeniden nötralize etme),
- Yüzdürme,

- Reçine uygulaması,
- Katalitik oksidasyon,
- Fotoliz

Dünyada atık sudaki siyanür gideriminde en yaygın kullanılan metot ise alkali ortamda klorlamadır.

3.1 Alkali Ortamda Klorlama

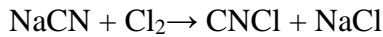
Türkiye’de siyanür giderimi alkali ortamda klorlama ile yapıldığı için endüstriyel atık su içindeki siyanürün alkali ortamda klorlama ile bertarafı anlatılacaktır. Klorlama ile oksidasyonda klor gazı (Cl₂) veya sodyum hipoklorit (NaOCl) kullanılır. Bu çalışmada siyanürün, NaOCl ile oksidasyonu anlatılacaktır.

Siyanür konsantrasyonu 5.000 mg/lit düşük olan endüstriyel atık suların klorlama ile oksidasyonu uygundur.

Klorlama ile siyanür giderme sürecince ortamın sıcaklığı 35 °C den düşük olmalıdır.

Siyanürü, sodyum hipoklorit ile okside etmek için atıksuyunpH>10 dan büyük tutmak gerekir. Bunun içinde atık suya sodyum hidroksit (NaOH) veya kalsiyum hidroksit (Ca (OH)₂) çözeltisi ilave edilerek ortamın pH’ı 10 üzerine ayarlanır. pH’ı 10 üzerine ayarlanması pH metre ile kontrol edilir. Kalsiyum hidroksitle pH ayarlaması yapıldığı zaman aşırı çamur oluşacağı unutulmamalıdır. Sodyum hidroksit kullanıldığı zaman minimum çamur oluşur.

Siyanürün siyanata, siyanatın ise N₂ ve NaCl dönüşümü denklem olarak aşağıda verilmiştir.



Klorlama ile siyanür giderme sürecinde çok zehirli siyanojen klorür (CNCl) gazı oluşumunu önlemek için ortamın pH’ı daima 10’un üzerinde olmalıdır. Siyanojen klorürün çok zehirli bir gaz olduğu unutulmamalıdır. Düşük pH aralığından siyanojen klorür gazı oluşumu aşağıda verilmiştir.

Siyanojen klorür gazı, suda yüksek oranda çözünür. Yani bir litre su içinde 25 litre siyanojen klorür gazı çözünür. Bu yüzden siyanojen klorür gazının su ortamından uzaklaşma oldukça zordur.

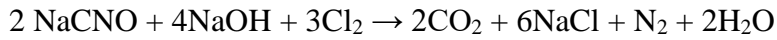
Klorlama ile siyanür gidermede genel olarak sodyum hipoklorit, NaOCl, kullanılır. Birincil kademe reaksiyonda atıksu içindeki siyanür, siyanata dönüşüncüye kadar sodyum hipoklorit ilave edilir. Sodyum siyanat, siyanüre göre 1000 kat daha az toksikdir. Birincil kademe reaksiyon aşağıda verilmiştir.

Sodyum hipoklorit ilavesi ile ortamın Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli (ORP) ani olarak (+) 250 mV'e yükselir. Siyanürün oksidasyonu tamamlanıncaya kadar sodyum hipoklorit ilave edilmeye devam edilir. Atıksu ortamında siyanür, siyanata dönüştüğü zaman, ortamın ORP'sinin ani olarak +50 mV arttığı gözlenir.

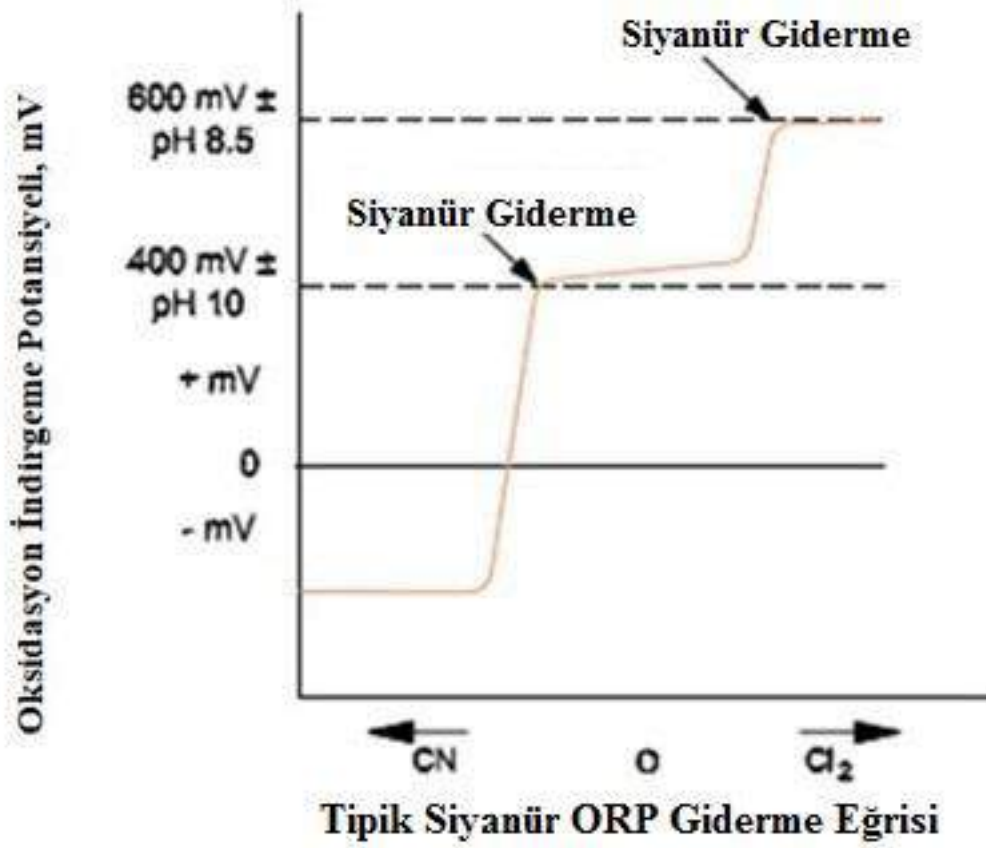
Bu oksidasyon reaksiyonu yaklaşık 30 dakika gibi kısa süre içinde tamamlanır.

Siyanür oksidasyonu işlemi esnasında kalsiyum ve sodyum bileşiklerinin çökmesini önlemek için sürekli karıştırma yapılmalıdır.

Sodyum hipoklorit ilave edildikçe birincil kademedede oluşan siyanat, karbon dioksit ve azot gazına okside olur. Bu reaksiyon 10 ila 15 dakika süre içinde gerçekleşir. Siyanatın karbon dioksit ve azot oksit gazına oksidasyonla ilgili reaksiyon aşağıda verilmiştir. Pratikte bu reaksiyon tam olarak gerçekleşmez.



Bu oksidasyon reaksiyonu nispeten daha düşük pH aralığında (pH 8.5- 9) gerçekleşir. Bunun nedeni ise birincil kademe oksidasyon reaksiyonunda atık su ortamındaki bazik maddenin tükenmesi sonucu ortamın pH'ı düşer. Ortamın pH'ı asla 8'in altına düşmemelidir. Aksi durumda su ortamındaki siyanojen klorür gazı serbest hale geçebilir. Ortamın ORP'i, (+) 600 mV'den (+) 800 mV çıkıncaya kadar oksidant ilave edilir. Unutmayalım ki bu değer, işlemin tamamlanmasına bağlı olarak değişir. Siyanürün klorlama ile oksidasyon redüksiyon potansiyeli Şekil 1'de verilmiştir.

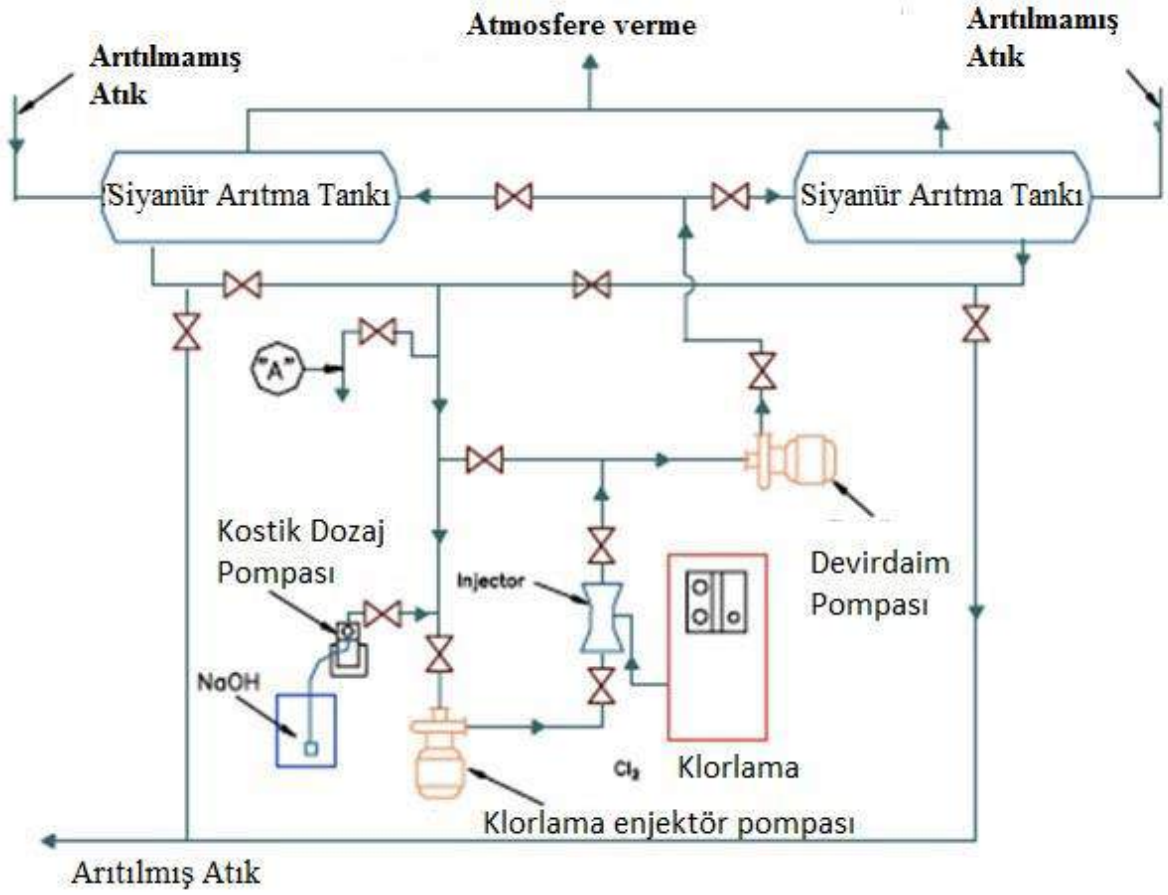


Şekil 1. Siyanürün Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli

Siyanürün azot ve karbon dioksit gazına oksidasyonu tamamlandıktan sonra ortamın pH'sını düşürmek için herhangi bir asit ilave etmeye gerek yoktur.

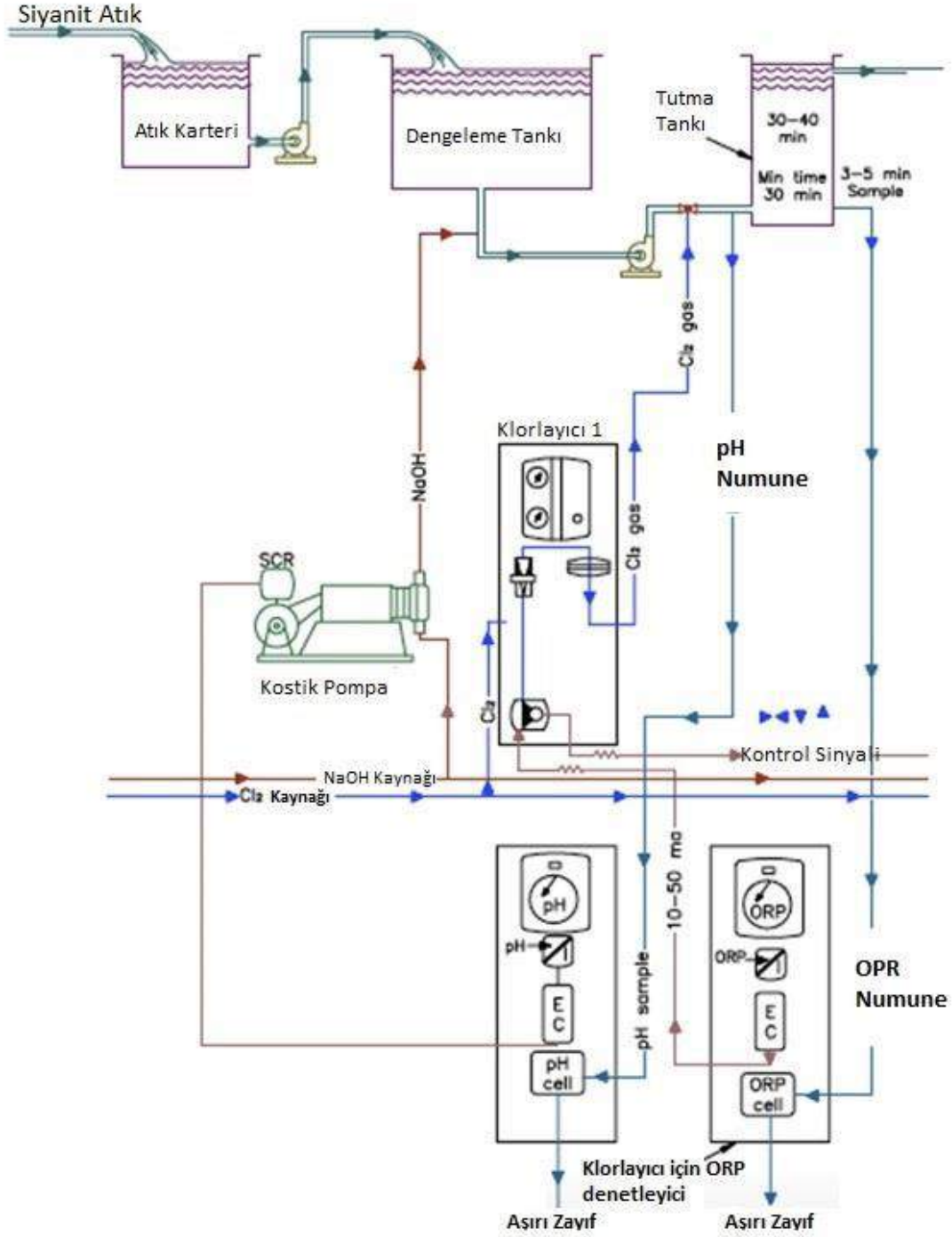
Atıksudaki siyanürün giderilmesi için toplam süre yaklaşık 45 dakikadır.

Bazı endüstriyel atık sularındaki siyanürün klorlama ile oksidasyon işlemi kısaca Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Endüstriyel Atıksularda Klorlama ile Siyanür Bertarafı

Tam otomatik siyanür giderme Şekil 3’de verilmiştir.



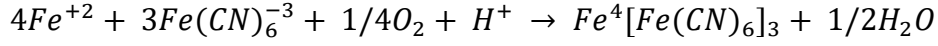
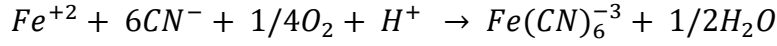
Şekil 3. Tam Otomatik Siyanür Giderme

Alkali ortamda siyanür giderme denklemlerine göre $\text{OH}^-/\text{CN}^-/\text{Cl}_2$ mol oranı =2/1/1'dir. Keza Cl_2/OCl^- mol oranı da =1'dir. Buna göre Cl_2/CN^- mol oranı da bire eşittir. Kütle balansına göre $\text{Cl}_2/\text{CN}^- = 1 \cdot 70,9 / 26 = 2,73 \text{ kg/kg}$.dır. Buna göre günlük olarak gerekli Cl_2 gazı miktarı, $85 \text{ kg/gün} \cdot 2,73 \text{ kg/kg} = 232,1 \text{ kg/gündür}$.

Siyanür giderildikten sonra arıtılmış atıksu içindeki ağır metaller giderilmeden alıcı ortama verilemez.

3.2 FerroSiyanat

Alkali ortamda klorlama ile oksidasyon işlemi esnasında demir ferrosiyanatferrisiyanata okside olur. Demir ferrisiyanat ve nikel siyanat kompleksleri sodyum hipokloritle okside edilemez.



Oksidasyon işlemi esnasında hipoklorit, organik maddeler reaksiyona girer ve klorlu organik maddeler ve kloraminler oluşur. Bu ise klorlama işleminin en büyük dezavantajıdır. Arıtılmış suda kalan klorlu organik maddeler ve kloraminler balıklar için çok toksiktir.

Hipoklorit ile siyanürün oksidasyonu sonucu atık sudaki siyanür konsantrasyonu 0,1 mg/lt altına kadar indirilebilir.

Bu çalışmayı bir örnekle somutlaştıralım. Bir endüstriyel atık suyun 85 kg/gün CN⁻ içerdiği tespit edilmiştir. Bu kadar siyanürü okside etmek için günlük olarak gerekli stokiyometrik klor (Cl₂) ve NaOH miktarı nedir?

Siyanatın azot ve karbon dioksit gazına oksidasyonu için;

Birincil reaksiyonda gerekli klor gazı (Cl₂) miktarı 232,1 kg/gündü. İkincil reaksiyonda Cl₂/CNO⁻ mol oranı = 3/2 = 1,5 dur. Kütle balansına göre 1,5*70,9 / 26 = 4,09 kg/kg'dır. Günlük olarak gerekli Cl₂ miktarı 85 kg/gün*4,09 kg/kg = 347,7 kg/gündür.

Siyanürün azot ve karbon dioksite oksidasyonu için toplam gerekli stokiyometrik Cl₂ gazı miktarı 232,1 + 347,7 = 579,8 kg/gündür.

NaOH/CNO⁻ mol oranı = 4/2 = 2, Buna göre CNO⁻/HCN⁻ mol oranı = 1'dir. Buna göre NaOH/CN⁻ mol oranı = 2'dir. Kütle balansına göre NaOH/CN⁻ = 2*40/26 = 3,08 kg/kg

Günlük olarak gerekli NaOH miktarı, 85 kg/gün*3,08 kg/kg = 261,8 kg/gün'dür. Buna göre günlük olarak gerekli stokiyometrikNaOH miktarı 261,8 kg/gündür.

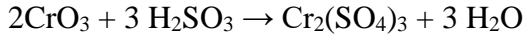
Yukarıda tespit edilen verileri stokiyometrik değerlerdir. Bu verileri uygulanabilir pratik değerlere dönüştürmek gereklidir.

4. KROM (6) GİDERİMİ

Siyanürü giderilmiş yüksek pH aralığında olan atıksuda krom (6) gibi bileşikler çözünür fazda bulunur. Krom (6), kanserojenik ve mutajenik, toprağa ve sucul ortama hızlıca yayılır, güçlü bir oksitleyici bir ajandır. Yüksek seviyelerde krom (6) solumaya zarar verebilir ve burun, akciğer, mide ve bağırsağa zarar verebilmektedir. Cr (6) Uluslararası Kansere Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından kanserojen maddelerin 1. gruba alınmıştır

Kaplama gibi sanayi dallarında atıksu içinde krom (6) ve diğer ağır metalleri giderilmeden alıcı ortama verilemez.

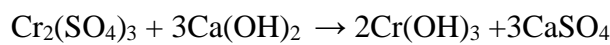
Bu tür ağır metallerin yüksek pH aralığında indirgenmesi oldukça uzun zaman alır ve bu da aşırı büyük reaktör gerektirir. Krom (6) gibi ağır metalleri hızlı indirmek için önce pH'ı düşürmek (pH=3-3.5) gerekir. pH düşürmek için genelde sülfürik asit kullanılır. Böylece pH düşürülmüş atıksudaki krom (6)'nın krom (3)'e indirmek için demir (2) sülfat (FeSO₄) ve sodyum metabisülfid (Na₂S₂O₅) gibi indirgeyiciler kullanılarak indirme işlemi birkaç dakika içinde sağlanır.



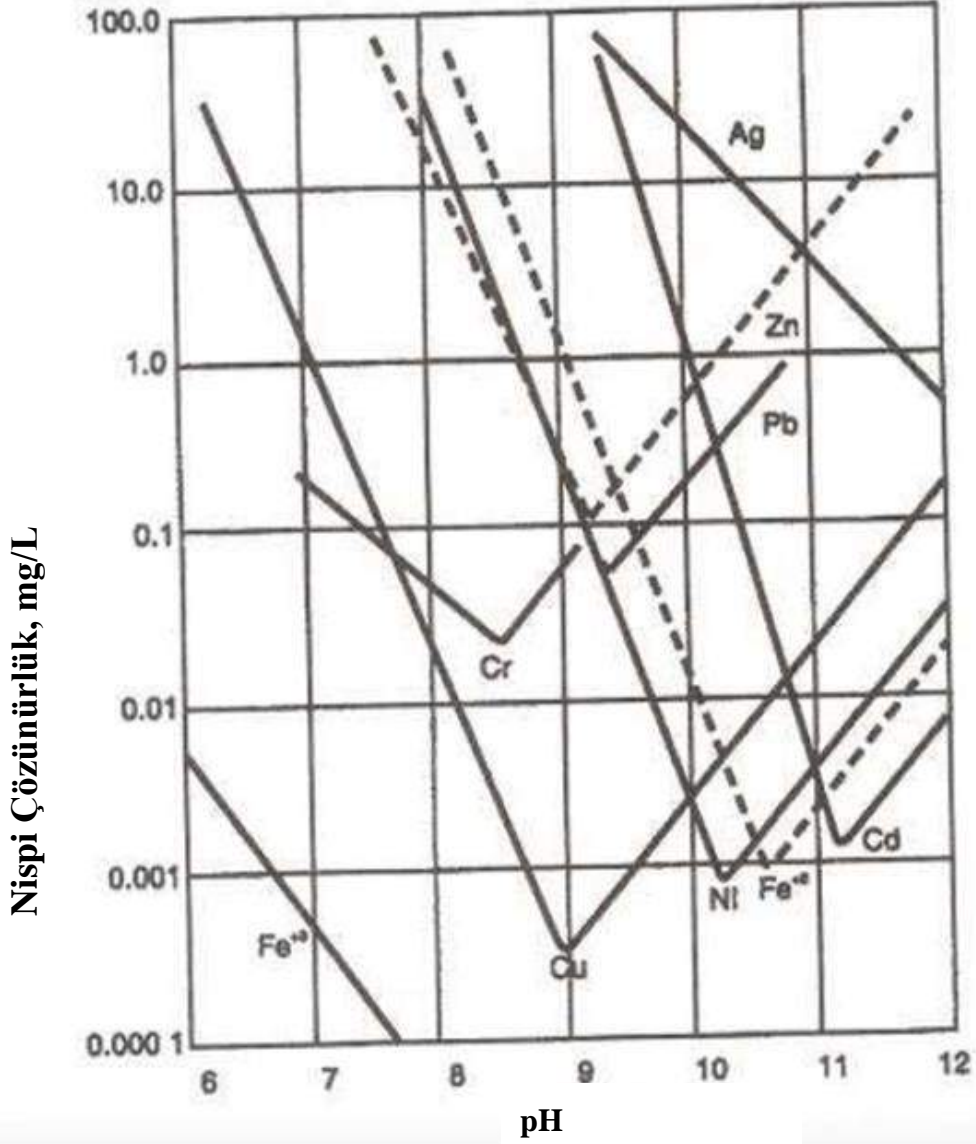
Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (ORP) metre takip edilebilir. Reaksiyonun tamamlandığında ORP değeri ~+250 mV'dir. Ayrıca krom (6) indirgenmesinde sarıdan yeşile doğru bir renk değişimi oluşur.

İndirgemedem demir (2) sülfat kullanıldığında daha fazla çamur oluşur. Bu yüzden indirme işleminde sodyum metabisülfid kullanılması tavsiye edilir. Sodyum metabisülfid kuru ortamda depolanmalıdır.

İndirgenen krom (3)'ü çözünür olmayan forma dönüştürmek için pH tekrar yükseltilir (pH=10-11). pH yükseltmek için sodyum hidroksit, kireç veya magnezyum hidroksit kullanılır. Yüksek pH aralığında krom (3) başta olmak üzere ağır metaller minimum çözünür forma dönüşür (Şekil 4). Kireçle kimyasal çöktürme yapılırsa çamur miktarı fazla olur. Tüm bu işlemlerde kullanılan kimyasallar stokiyometrik değerin %10 fazlasının kullanılması tavsiye edilir. Kireçle hem pH'ın yükseltilmesi hem de krom (3)'ün çöktürülmesi aşağıdaki denklemde verilmiştir.



Şekil 4’de görüldüğü gibi ağır metaller yüksek pH aralığında çözünürlüğü en düşük metal hidroksitler haline dönüştüğü görülmektedir. Elde edilen çözünürlüğü en düşük pH aralığında ağır metaller pıhtılaştırıcı ilave edilerek hızlı şekilde çökmesi sağlanır.



Şekil 4.pH Bağımlı Olarak Ağır Metallerin Çözünür Olmayan Faz Dönüşmesi

Elde edilen çamur, ağır metal hidroksit içerir. Susuzlaştırıldıktan sonra geri kazanılması/bertarafı yapılır veya tehlikeli atık depolama tesisine taşınır ve depolanır.

Bu şekilde elde edilen çamur, pH bakımından uygundur, çamur stabilize edildikten sonra solidifiye işlemine tabi tutulabilir ve elde edilen ürün değişik alanlarda solidifiye malzeme olarak kullanılabilir.

Krom gibi ağır metallerin çöktürülmesi sonucu oluşan duru faz ve çamur çamur susuzlaştırıldıktan sonra oluşan atıksu nötralizasyon tesisine verilir ve pH=7 getirildikten sonra alıcı ortama verilir. pH'ı 7 civarına getirmek için Demir (3) klorür bileşigi kullanılabilir.

5. ARITMA ÇAMURU

- Alkali ortamda klorlama,
- Ozonlama,
- Nemli-hava oksidasyonu,
- Kükürt temelli teknolojiler,
- Caro's asit (H_2SO_5) uygulaması,
- H_2O_2 uygulaması,
- Fe-CN presipitasyonu,
- Aktif karbon uygulaması,
- Anodikoksidasyon,
- Elektrodializ,
- Ters osmoz,
- Hidroliz ve distilasyon,
- AVR (asidifikasyon/buharlaştırma/yeniden nötralize etme),
- Yüzdürme,
- Reçine uygulaması,
- Katalitik oksidasyon,
- Fotoliz

Siyanür gidermede yukarıda sıralanan yöntemler içinde en fazla uygulanan yöntem alkali ortamda klorlamadır.

Siyanür ve ağır metaller giderildikten sonra oluşan arıtma çamuru ve bakiyeler tehlikeli madde içerir. Bu metotlara göre siyanür giderilse dahi bir miktar siyanür ve siyanür bileşikleri bakiye atıklarda (reçine, aktif karbon gibi) veya arıtma çamuru içinde kalabilir. Ayrıca, bu tür siyanür giderme tesislerinde oluşan bakiye atık ve arıtma çamurunda ağır metallerin (Çinko, Krom, Bakır, Kurşun, Arsenik, Nikel, Gümüş ve Kadmiyum gibi ağır metaller) ve siyanürün analizi mutlaka yapılmalıdır. Bu tür ağır metaller, metal hidroksit, metal karbonat veya metal sülfür halinde çamurda bulunur.

Diğer yandan, çözünür olmayan metalik siyanür bileşikleri çamur veya bakiye içinde kalmış olabilir.

Alkali metot klorlama ile siyanür giderme ve ağır metallerin giderilmesi sonucu oluşan arıtma çamur yaklaşık %98 su içerir. Bu tür arıtma çamurları sınır değerlerinin üzerinde ağır metal ve siyanür içerir, bu tür sulu arıtma çamurları taşıyacak lisanslı arazöz gibi araçlar ve bertarafın/geri kazanılmasını yapabilecek tesisler olmalıdır. Sulu çamur bertaraf tesisi yoksa, çamur bertaraf tesisi veya depolama tesisi uzaksa çamur susuzlaştırma tesisinde (filtre pres veya dekantör ünitesinde) katı madde miktarı %25-30 oranına çıkarılır. Sızdırmaz ve kilitli konteynir ünitesinde geçici olarak depolanır. %25-30 kuruluğa getirilen arıtma çamurları lisanslı tehlikeli atık bertaraf tesisine lisanslı taşıma araçları ile taşınması daha ekonomik olur.

Her şehirde tehlikeli sıvı ve yarı sıvı taşıyan arazöz ve vidanjör gibi araçlar kontrol altına alınmalıdır. Bu konuda ilgili il çevre müdürlükleri, belediyeler, emniyet ve jandarma birlikte çalışma yaparak bunların lisanslandırılması sağlanmalı ve entegre takip sistemi oluşturulmalıdır. Bu tür lisanslı araçlar için güzergâhlar oluşturulmalıdır. Lisanssız arazözlerin çalışmasına kesinlikle izin verilmemelidir.

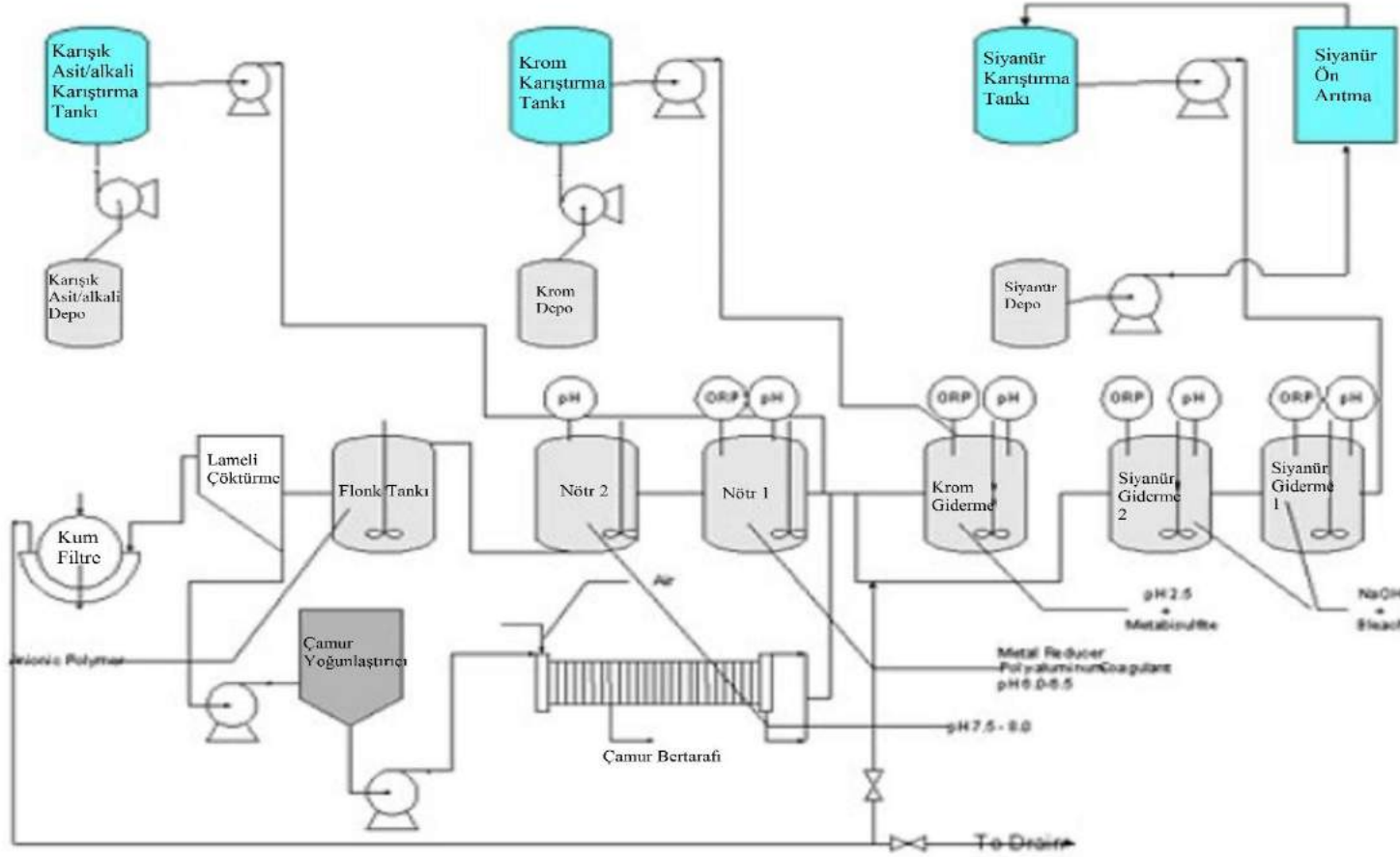
Krom (3) içeren çamurların depolama alanında depolanabilmesi için ortamın pH'ı 9'un üzerinde olmalıdır. Düşük pH'larda krom çözünür forma dönüşür ve krom gibi ağır metaller çevrede ciddi kirliliğe neden olur.

Diğer yandan yurt dışı uygulamaları incelendiği zaman %50 kuruluğa getirilen çamurun, çimento tesislerinde de bertaraf edildiği görülmektedir. Ayrıca, arıtma çamuru susuzlaştırıldıktan sonra lisanslı tehlikeli atık depolama tesisinde depolanabilir.

Ayrıca, yurt dışı iyi uygulamaları incelendiği zaman bu tür susuzlaştırılan çamurlar stabilizasyon ve stabilizasyon işlemine tabi tutularak ağır metaller bağlanmakta ve doğada bozulmayacak forma dönüştürülmektedir. Elde edilen solidifiye malzeme değişik inşaat sektöründe kullanılmaktadır.

6. SONUÇ

Kaplama sanayinde siyanür, krom (6), ağır metal giderme, çamur susuzlaştırma ve çamur bertarafı akım şeması Şekil 5’de verilmiştir.



Şekil 5. Siyanür, **Krom (6)**, Ağır Metal Giderme, Çamur Susuzlaştırma ve Bertarafı

Metal temizleme, kaplama, elektro kaplama, metal işleme, otomobil parçaları üretimi, çelik sertleştirme, madencilik, altın ve gümüş madenciliği, fotoğrafçılık, tarım ilaçları, kömür koklaştırma, cevher liçi, plastikler gibi çeşitli sanayi tesislerinin atıksu kapasiteleri düşük olanların atıksu arıtma tesisi yoksa Belediyelerin su idareleri, bu tür tehlikeli atıksuları toplamalı, taşınmalı, siyanür ve krom (6) giderimi yaptıktan sonra alıcı ortama vermelidir. Bu işlemlerin bedelini atıksu üreticileri tarafından belediye su idaresine ödenmelidir. Yukarıda sıralanan işletme kaynaklı atıksular arıtılmadan kanalizasyona deşarj edilmemelidir.

Siyanür ve krom (6) içeren atıksuları, çamurları taşıyan tüm araçlar lisanslı olmalı ve taşıt izleme ağı kurulmalıdır.

Kalorisi yüksek ve ağır metal içeren reçine ve aktif karbon atık gibi tehlikeli atıklar, lisanslı taşıma araçları ile tehlikeli atık bertaraf tesislerinde, (çimento tesisleri gibi), bertaraf edilmelidir. Ancak krom (3) içeren çamurların çimento tesislerinde yakılması oldukça sakıncalıdır. Çimento döner fırınlarında yüksek sıcaklıkta krom (3), krom (6)'a yükseltgenir ve gaz fazına geçer. Gaz fazına geçen Krom (6), bacadan salınarak çevrede ciddi zararlar verebilir. Bu yüzden bu tür atıkları yakan tesislerde krom (6) ölçümü mutlaka yapılmalıdır.

Ayrıca, AB'nin 2003/53/EC direktifine göre 17 Ocak 2005 den itibaren üye ülkelerin tamamında kullanılan ve satılan çimentolardaki Cr (6) içeriğinin 2 ppm' den fazla olmaması istenmektedir.

Diğer yandan gelişmiş ülkelerde bu tür özel tehlikeli arıtma çamurları içinde ağır metalleri kazanan teknikler gelişmiştir. Bu tür ağır metaller geri kazanılarak arıtma çamurları tehlikesiz hale getirilebilmektedir.

7. KAYNAKLAR

- 1) Metal Kaplama Galvanizasyon, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, <http://bnsatik.com/rehber-dokumanlar/metalgalvaniz.pdf>, 2012.
- 2) EBRU BUDAK ÖZLÜ, Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının İleri Arıtım Yöntemleriyle Arıtılmasının İncelenmesi, YTÜ, Yüksek Lisans Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programı, 2016.
- 3) GaryParham, 'IndustrialWastewaterTreatment'
http://www.cipca.org/presentations/2013/parham_ww-treatment.pdf.
- 4) Turgay TUNÇ, 'ÇİMENTOLARDA ÇÖZÜNEBİLEN Cr(VI) GİDERİM' Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, 2007.
- 5) Cyanide and Heavy Metal Removal,
http://www.actglobal.net/products_wastewater_heavy_metals.htm , 1994.