

ASİDİK VE BAZİK ATIKLARIN NÖTRALİZASYONU



Prof. Dr. Mustafa ÖZTÜRK
Müsteşar
Çevre ve Şehircilik Bakanlığı

ANKARA-2018

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	3
2. ASİDİK ATIKLARIN NÖTRALİZASYONU	9
3. ALKALİ ATIKLARIN NÖTRALİZASYONU	12
4. DEPOLAMA ALANI.....	15
5. KAYNAKLAR.....	17

1. GİRİŞ

Birçok endüstriyel proses, asidik ve bazik ortamlarda gerçekleşir. Bunun sonucunda asidik, bazik atıklar ve atıksular oluşur.

pH 2,2 den düşük atıklara asidik atıklar, pH10,5 dan yüksek atıklara bazik atıklar denir. Bu tür atıklar tehlikeli atıklar sınıfına girer ve bunlara tehlikeli atık denir. Asidik ve bazik atıklar son derecede tehlikelidir.

Çoğu temizleme prosesi atıksuyu asidik veya bazik olur. Maden sanayi atık suları genelde asidiktir. Metal işleme sanayi, metal kaplama sanayi, kömür gibi maden işleme sanayi, tekstil sanayi, deri sanayi, laboratuvar, soda sanayi, asit sanayi, akü sanayi, baz sanayi ve demir-çelik baca gazı arıtma üniteleri, çöp yakma tesisi bacaları gibi sanayi kolları atıklarının ve atık sularının yüksek derecede asidik ve bazik olma ihtimali kuvvetle muhtemeldir. Altın işleme sanayi atık suları asidiktir. İlaveten özellikle bu sanayi kollarında kullanılan kapların (reaktörlerin) kullanıldıktan sonra tehlikeli atık içermeye ihtimalleri kuvvetle muhtemeldir. Deri sanayi, mermer sanayi, şarap üretim sanayi atıksuları baziktir.

Maden işletme sanayinde fazla miktarda maden atık suyu oluşur. Maden işlerinde özellikle kömür ocakları atıkları ve kömür yıkama atıkları demir ve alüminyum sülfat içerdiğinden dolayı asidik olabilir. 600 ton kömür işlemeden günlük ortalama 52 m³/saat atık su oluşur. Bu atıksuyun pH değeri yaklaşık 3'dür. Bu atık suyun pH'ını yükseltmek gereklidir.

Asidik ve bazik atıklar ve atık sular nötrale edilmeden, normal nötr şartlara getirilmeden (pH=7), doğrudan alıcı ortamlara ve kanalizasyon sistemine verilmemelidir. Bu tür atık sular kanalizasyon sistemine ciddi zararlar verir, kanalizasyon sisteminin yaklaşık 30 yıllık ömrünü 10 yıla indirir yani kanalizasyon sisteminin ömrünü kısaltır. Kanalizasyon sisteminin oldukça maliyetli bir yatırım olduğu unutulmamalıdır.

Asidik ve bazik atıksular biyolojik arıtma tesislerine ve mikroorganizmalara ciddi zararlar verir. Atıksu pompa sistemlerine ve diğer ekipmanlara zarar verir.

Sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorür asidi, hidroflorür asidi, fosforik asit, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, amonyum hidroksit gibi asitleri ve bazıları içeren atıkların ve atıksuların deniz, göl, akarsular gibi doğal ortamlara doğrudan verilmesi çok tehlikelidir.

Asidik ve bazik atıklar göl, deniz ve akarsu gibi ortamlara verildiği zaman başta balıklar olmak üzere diğer canlı türlerini öldürür. pH düşük olduğu zaman su ortamında balıklar yaşayamaz.

Mikroorganizma aktiviteleri için optimum pH aralığı 6.5-7.5 arası olmalıdır. Kanalizasyon sistemine deşarj limiti 6 ila 9 arasında değişmektedir. Atık suyun <4,5 pH >9 olduğu zaman mikroorganizmaların biyolojik aktiviteleri ciddi ölçüde düşer ve mikroorganizmalar zarar görür. Buda biyolojik atık su arıtma sistemi verimliliğini düşürür.

Atık sular alıcı ortama verilmeden önce S.K.K.Y göre pH'nın 6-9 arasında olması istenir. Biyolojik arıtma tesislerinde optimum biyolojik aktivite pH 6.5-9 arasında sağlanır.

Kanalizasyon sisteminde kaçak atık su bağlantısını kontrol etmek için kanalizasyon sistemi üzerinde kirlenme riski olan yerlere sürekli pH ölçümleri on-line yapılarak sistemin tahrip olması ve evsel atıksu arıtma tesisine asidik ve bazik atıkların gelmesi önlenabilir.

Bir endüstriyel tesiste hem asidik atıklar hem de bazik atıklar oluşabilir. Bu tür endüstriyel tesis atıksuları ve atıkları üzerinde ön inceleme yapmadan karar verilmemelidir. Hem asit hem de bazik atıksuları olan tesislerde atık sular ayrı ayrı depolanır ve daha sonra karıştırılarak nötralize edilebilir. Konsantre atıklar nötralize edilirse ciddi oranda ısı ortaya çıkar ve

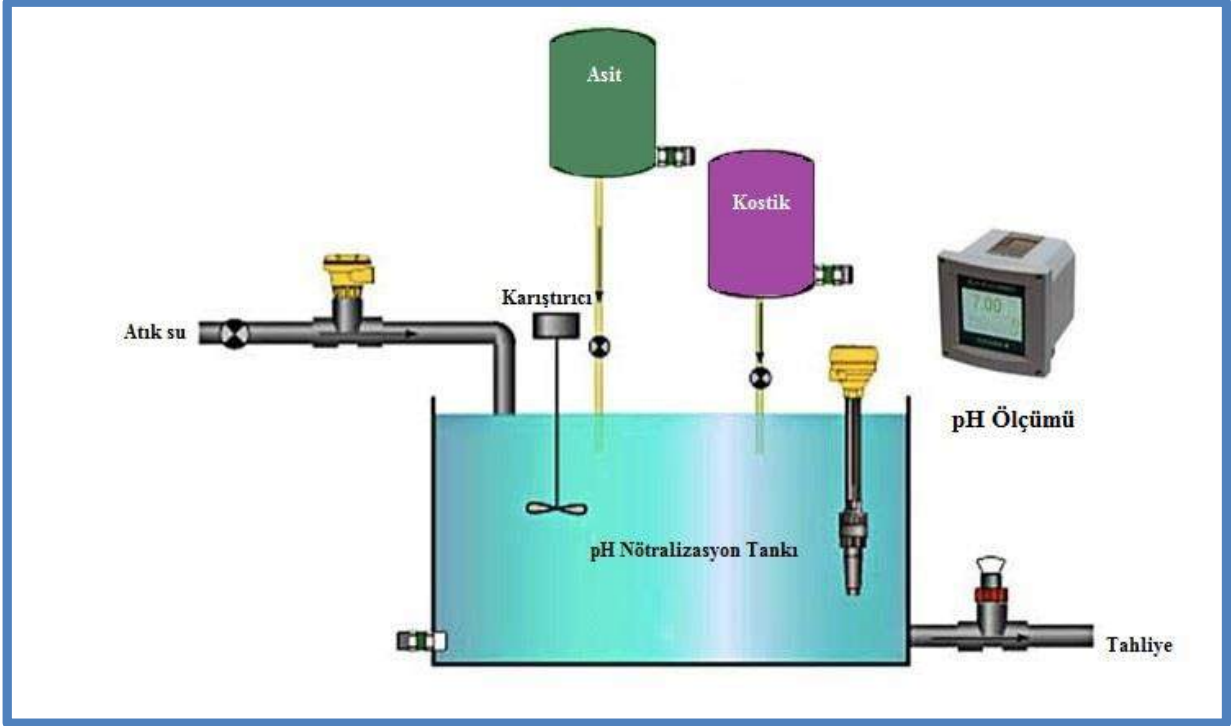
tehlikelidir. Çünkü bu tür reaksiyonlar ekzotermiktir. Bunun için konsantre atıklar önce su ile seyreltilir sonra nötralize işlemine tabi tutulur. Nötralize edilmiş atık kolayca bertaraf edilir. Böylece asidik ve bazik atıklar ekonomik olarak giderilmiş olur.

Tehlikeli asit ve baz türleri ve kodları Tablo da verilmiştir. Bu tür atıklar ya oluştuğu yerde ya da lisanslı bertaraf tesisinde nötralize edilmelidir.

Tablo 1. Asit ve Baz Tehlikeli Atıklar ve Kodları

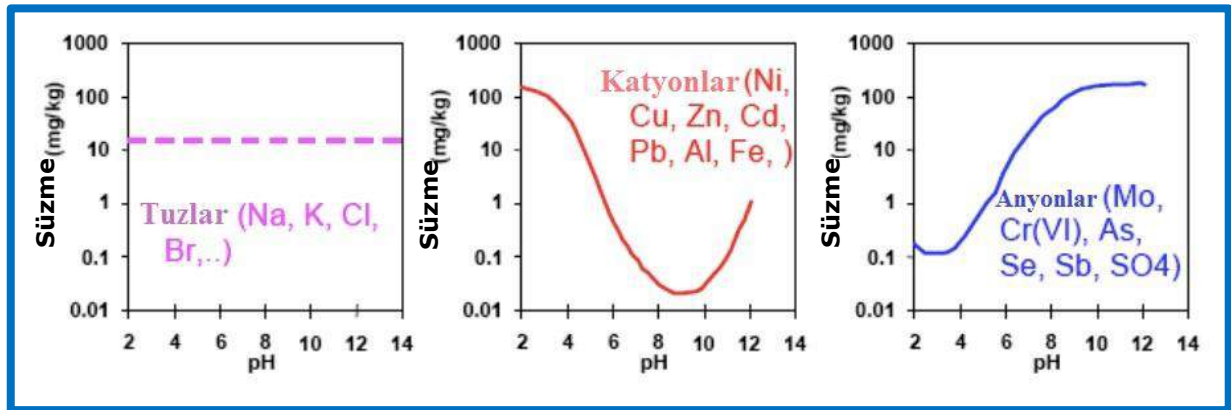
06 01 01*	Sülfürik asit ve sülfür asidi
06 01 02*	Hidroklorik asit
06 01 03*	Hidroflüorik asit
06 01 04*	Fosforik ve fosfor asidi
06 01 05*	Nitrik asit ve nitroz asit
06 01 06*	Diğer asitler
06 01 99	Başka bir şekilde tanımlanmamış atıklar
06 02 01*	Kalsiyum hidroksit
06 02 03*	Amonyum hidroksit
06 02 04*	Sodyum ve potasyum hidroksit
06 02 05*	Diğer bazlar
06 02 99	Başka bir şekilde tanımlanmamış atıklar

Asidik veya bazik atık suların çevreye vereceği olumsuz etkileri minimize etmek için nötralize etmek gereklidir. Önce atıksu reaktöre (tanka) konur, sonra pH ölçülür ve 30-60 saniye içinde asit ve baz çözültisi ilave edilir. Daha sonra 15-45 dakika süre ile karıştırma yapılarak nötralizasyon işlemi tamamlanır.



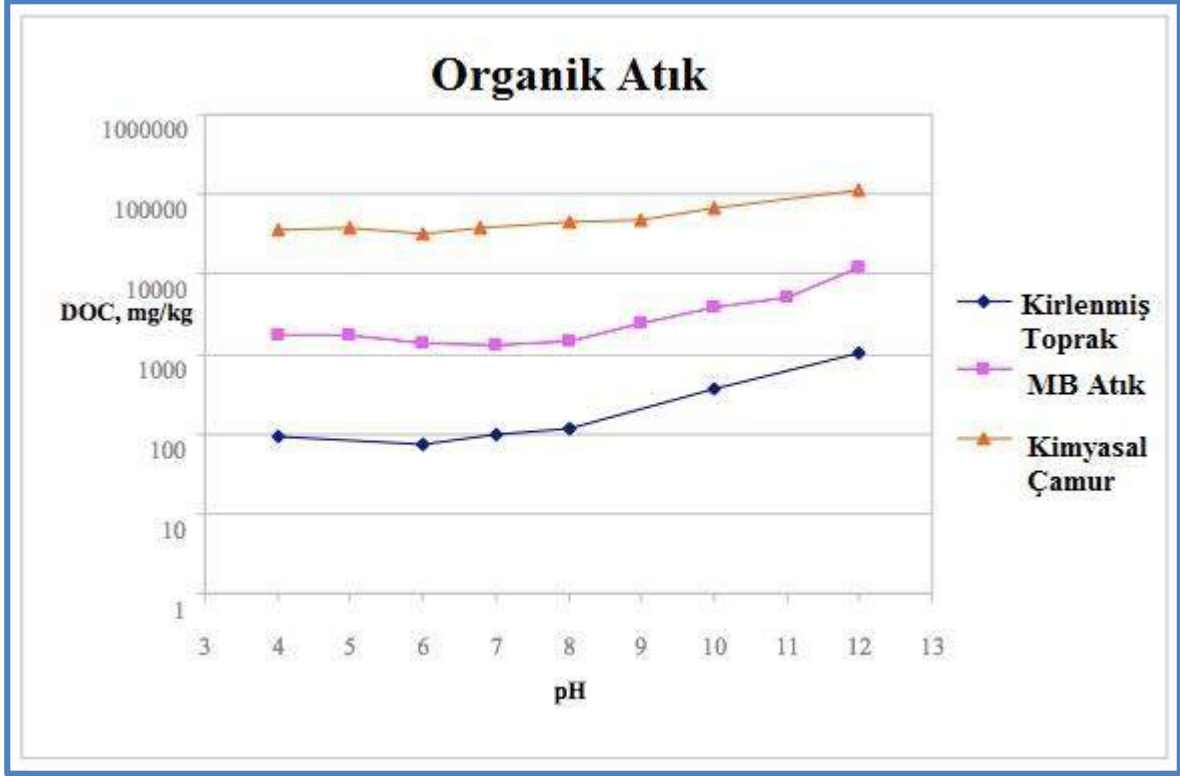
Şekil 1. Alkali Atıksu ve Asidik Atıksu Nötralizasyonu

Bazı inorganik maddelerin pH'a bağlı olarak çözünürlük değişimi Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. pH Bağlı olarak Sızıntıya Geçme Hareketi

Kimyasal çamur, MB-atık ve kirlenmiş toprak üzerinde yapılan çalışmalarda çözünmüş organik karbonların çözünürlüğü, ortamın pH değeri yükseldiğinde arttığı tespit edilmiştir.

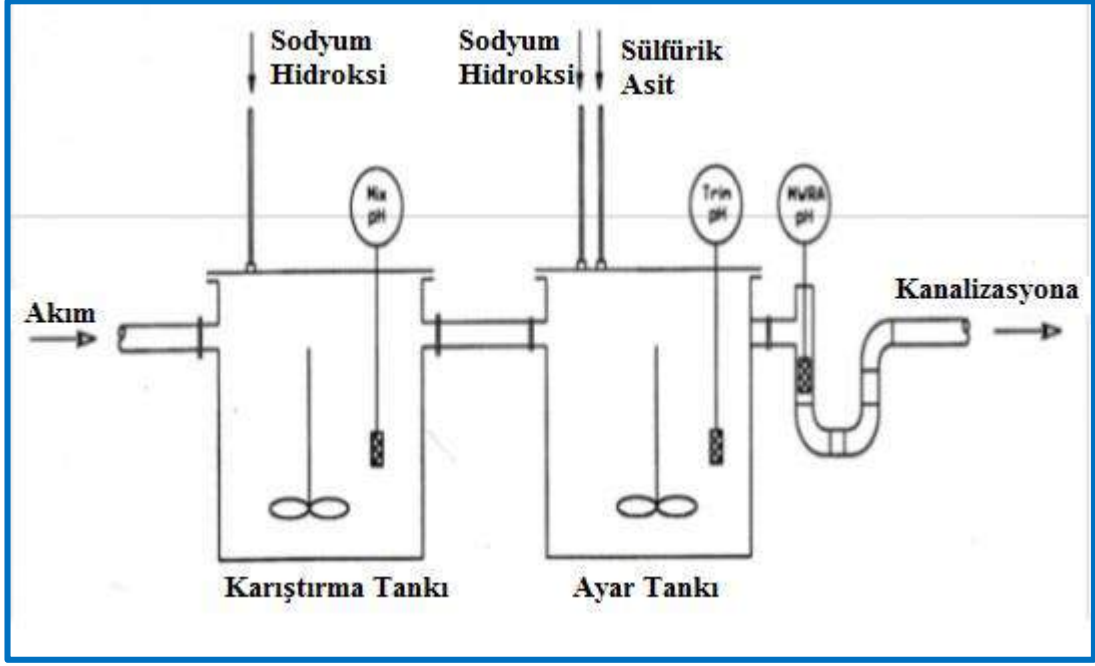


Şekil 3. Kimyasal Çamurların pH bağılı Olarak Çözünürlüğü

Asidik ve bazik atıkları zararsız hale dönüştürmek için deşarj etmeden önce nötralize etmek gereklidir. Bunun içinde asidik atıklarda hidrojen iyonları, bazik atıklarda ise hidrosil iyonu azaltılarak bu işlemler yapılır.

Asidik atıkları nötralize etmek için kireç, dolomit, kostik soda, amonyum hidroksit gibi kuvvetli bazik kimyasallar veya zayıf bazlar kullanılır. Asidik atık kireç yatağı içinden geçirilerek nötralize edilir veya asidik atık kireç veya dolomit kireç çamuru ile karıştırılarak nötralize edilir ya da asidik atık uygun bazik atıkla karıştırılarak nötralizasyon sağlanır.

Asidik veya bazik atık/atıksu alıcı ortama dökülmeden/deşarj edilmeden nötralize edilmelidir. Nötralizasyon için ortalama bekleme süresinin 10-30 dakika olması tavsiye edilir. Bekleme süresi, nötralize edilecek tankın hacminin tank içindeki atıksu debisine bölünmesi tespit edilir.

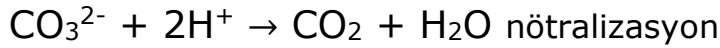
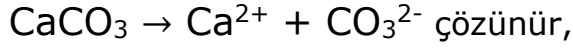


Şekil 4. Nötralizasyon İşlemi

2. ASİDİK ATIKLARIN NÖTRALİZASYONU

Asidik atıklar çöp depolama veya tehlikeli atık depolama alanına dökülmeden önce mutlaka nötralize edilmelidir. Aksi durumda asidik atıklar, atık içinde bulunan ağır metalleri ve bazı organik maddeleri çözünür forma dönüştürerek sızıntı suyunda ağır metal ve organik madde konsantrasyonunun artmasına neden olur.

Asidik atıkların karbonatlı (kireç ve dolomit) nötralizasyon işlemi aşağıdaki gibidir.



Kalsiyum karbonat çözeltiye ilave edildiği zaman nötralizasyon işleminde kullanılacak karbonat iyonu suda serbest hale geçer. Hidrojen ile karbonat reaksiyona girerek zayıf asit olan karbon dioksit oluşur. Hidrojen iyonunun giderilmesiyle atık suyun pH'ı yükselir. Reaksiyonun en önemli kademe karıştırma işlemidir.

Asidik atıkların kostik-soda ile nötralizasyonu mümkündür. Ancak kostik soda pahalıdır. Kireç ve dolomite göre kostik soda reaksiyonları daha güçlü ve aktiftir. Küçük hacimli atıksular için bu metot oldukça elverişlidir. Asidik atıkların kostik soda ile ilgili nötralizasyon reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

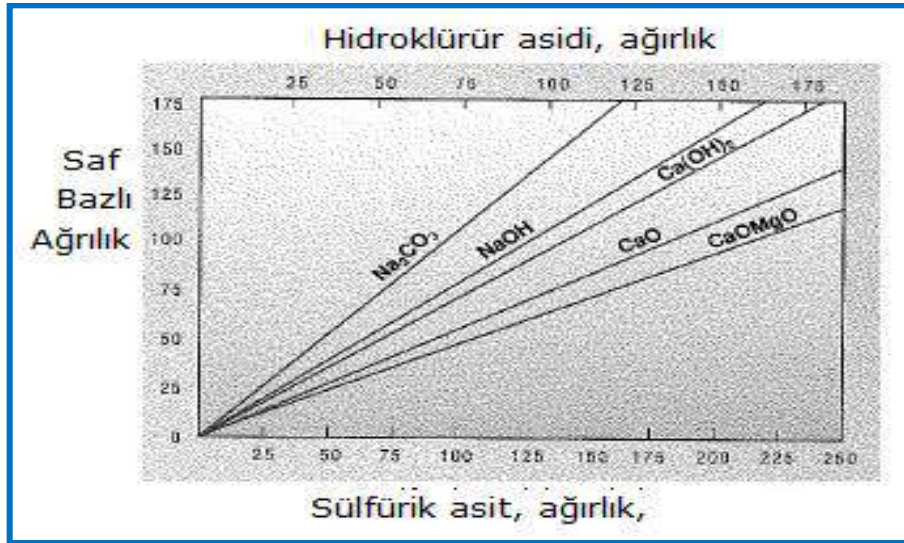


Kireçtaşı Yatağında Asidik Atıksu Nötralizasyonu: Bu, aşağı veya yukarı akışlı sistem olabilir. Aşağı akışlı sistemde hidrolik bekleme süresini sağlamak için gerekli maksimum hidrolik yüzey yükü $4.07 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{dk.m}^2$ 'dir. Asit konsantrasyonu, H_2SO_4 'ün kabuklanmayı önlemek için kullanılması durumunda en fazla %0,6 olmalıdır. Çok sulandırma veya

dolomit kireç taşının kullanılması durumunda etkin nötralizasyon için uzun süreli kalma gerekir. Yukarı akışlı yataklarda, reaksiyon sonucu oluşan ürünün ortamda çökmeden uzaklaştırılması için hidrolik besleme hızı arttırılır.

Asidik Atıksuyun Kireç ile Karıştırılması: Bu nötralizasyonda kullanılacak kireç cinsine göre değişir. Kirecin yapısındaki magnezyum kuvvetli asit çözeltisinde çok reaktif olup pH 4,2'nin altında etkindir. Kireç söndürmede reaksiyon ısı ve karıştırma ile hızlandırılır. Nötralizasyon reaksiyonu karıştırma yapılarak 10 dakikada tamamlanır. Bu çözelti, nötralizasyon amacıyla kullanılmadan önce birkaç saat bekletilmelidir. NaOH, Na₂CO₃ veya NH₄OH da atıksu nötralizasyonu için kullanılabilir.

Asidik atıksuların nötralizasyonu için gerekli kimyasal madde miktarı Şekil 5'de verilmiştir. Kimyasalların fiyatlarına göre hangisinin kullanılacağına karar verilebilir.

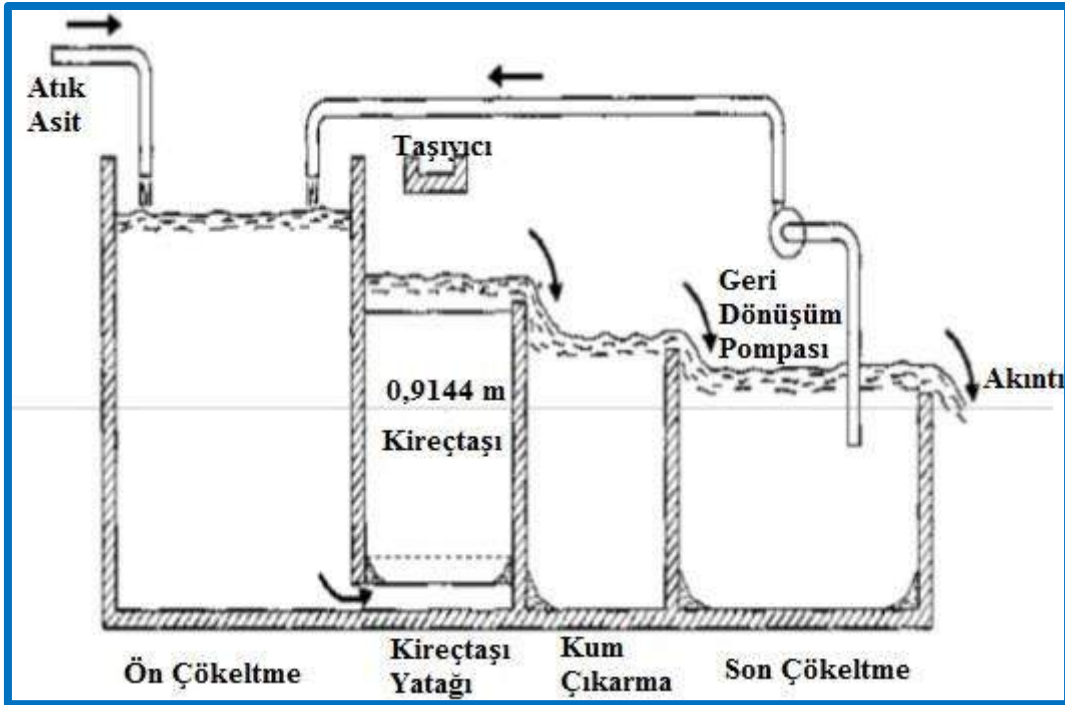


Şekil 5. Asidik Atıksuların Nötralizasyonu İçin Gerekli Kimyasal Miktarı

Asidik ve bazik atıklar içinde çevre için zararlı ve zehirli ağır metaller atık suda çözülmüş halde bulunur. pH düzenlemesi ile bu tür tehlikeli ağır metaller çözümlü formdan çözümlü olmayan forma dönüştürülür.

Her bir tesis, asidik atık/atıksu oluşum saatlerini takip etmeli ve bu atıkları ayrı depolamalıdır. Bu atıkları nötralize etmek için tesis içinde çözümler üretmelidir. Özellikle bazı tesisler asidik atık üretmenin yanında bazik atıklarda üretebilir. Bu iki atığı belli oranlarda karıştırarak ekonomik ve çevreyle uyumlu nötralizasyon işlemini gerçekleştirebilir. Özellikle laboratuvar atıksularında pratik olarak bu işlemi uygulamak mümkündür.

Asidik atıksuyu basit olarak kireçle nötralize etme prosesi Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Kireç ile Asidik Atıksuyun Basitleştirilmiş Nötralizasyonu

Hidrojen florür asidinin nötralizasyonu için tehlikeli atık kabini gereklidir.

3. ALKALİ ATIKLARIN NÖTRALİZASYONU

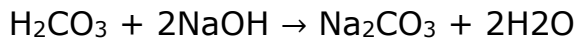
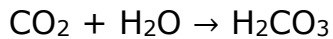
Alkali atıkların nötralizasyonu ise;

- Yeterli miktarda kuvvetli asit veya zayıf asit atık içine ilave edilerek,
- Basıncılı CO₂ gazı bazik atık içine ilave edilerek,
- Atık içinden asidik olan baca gazı geçirilerek,
- Uygun asidik atık ile alkali atık karıştırılarak

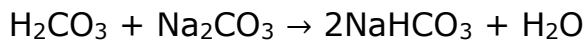
sağlanır. Bu metotlardan hangisinin uygulanacağına kimyasalların fiyatlarına bakarak karar verilir.

Fosil yakıt yakma sistemi ile çalışan baca gazlarında genelde CO₂ bulunduğu için asidiktir. Özellikle hidroklorür asidi, HCl ve kükürt dioksit gazı, SO₂ gibi kimyasalların olmasından dolayı çöp ve tehlikeli atık yakma tesisi baca gazları daha asidik olabilir. CO₂ zayıf bir asittir. Yakma sisteminde baca gazları yaklaşık %14 oranında CO₂ gazı içerir. Bazik atıkları nötralize etmek için baca gazları kullanılabilir. Böylece bu tür baca gazları da arıtılabilir.

CO₂, bazik atıksu içinden kabarcıklar oluşturularak geçerken, karbonik aside dönüşür ve reaksiyona girer. Reaksiyon hızı yavaştır ancak ortamın pH değeri 7-8'in altına düşürülmeyecekse CO₂ kullanımı uygundur. Gazın diğer bir kullanım şekli de dolgu kulelerde atıksu akışının tersi yönünde geçirmektir.



Soda ile bu reaksiyon;



Bazik (Alkali) Atıklar: Herhangi bir kuvvetli asit, bazik atıksuyu nötr yapmada kullanılabilir. Ancak sülfürik asit veya hidroklorik asit olması durumunda fiyatın yüksekliği kullanımı kısıtlayabilir. Reaksiyon çok hızlıdır.

Asidik ve bazik atık su ile ilgili nötralizasyon işlemi önce laboratuvar bazında yapılarak en uygun kimyasal madde, dozaj ve nötralizasyon süreci belirlenir. Buna göre gerekli projelendirme çalışması yapılır.

Asidik/bazik atık suyun nötralizasyon kontrolünde pH önemli parametrelerden biridir. Nötralizasyon işleminin başarılı olması için pH, pH metre ile kontrol edilir ve izlenir. Nötralizasyonun giriş ve çıkışında mutlaka pH kontrolü ve ölçümü yapılır. Böylece kanalizasyon sistemi ve arıtma tesislerine korrozif asidik ve bazik atıkların verilmesi önlenir.

Nötralizasyon genelde ön arıtma kademesi veya nihai arıtma kademesinde uygulanır.

Asidik ve bazik atık içeren bulaşmış kaplar tehlikeli atık sınıfına girer. Bu tür tehlikeli atıkları ön arıtma işlemine tabi tutarak (atık kapları) nötr hale getirmek mümkündür. Böylece bu tür atıkların çevreye verebileceği tehlike minimize edilebilir.

Asidik ve bazik atık kaplar temizlenmeden önce konsantre asidik ve bazik atıklar seyretme işlemine tabi tutulur daha sonra nötralizasyon işlemine tabi tutulur.

Asidik, bazik atıklar ve atık sular, entegre bir şekilde yönetilirse ekonomik ve önemli birer hammaddedirler. Sanayide atıklar ve atıksularla ilgili iyi yönetim sistemleri oluşturulmalı ve arıtma maliyetleri minimize edilmelidir. Bu atık suların her birini ayrı ayrı her bir tesiste arıtmak fevkalade yanlıştır. Bunlar için bölgesel bazda ortak arıtım modelleri geliştirmekte yarar vardır.

Her bir tesis, bazik atık/atıksu oluşum saatlerini takip etmeli, bu atıkları ayrı depolamalıdır. Bu atıkları nötralize etmek için tesis içinde çözümler üretmelidir. Özellikle bazı tesisler bazik atık üretmenin yanında asidik atıklarda üretebilir. Bu iki atığı belli oranlarda karıştırarak ekonomik ve çevreyle uyumlu nötralizasyon işlemini gerçekleştirebilir. Özellikle laboratuvar atıksularında pratik olarak bu işlemi uygulamak mümkündür.

4. DEPOLAMA ALANI

Depolama alanında depolanacak atıkların kompozisyonu ve ortamın nötr veya hafifçe bazik olması ağır metallerin (Cd, Pb, Zn gibi) ve bazı organik maddelerin çözünür forma geçmesini önlemesi açısından önemlidir. Ağır metal hidroksitlerin pH değerine bağlı olarak çözünürlük aralığı Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Ağır Metal Hidroksitlerin pH Değerine Bağlı Olarak Çözünürlük Aralığı

Metal	Suda en düşük metal hidroksit çözünürlüğüne sahip olan pH değeri
Antimony, Sb ²⁺	4.2
Feric iron, Fe ³⁺	3.5
Aluminium, Al ³⁺	4.5
Lead, Pb ²⁺	6.5
Copper, Cu ²⁺	7.0
Ferrous iron, Fe ²⁺	8.0
Zinc, Zn ²⁺	8.5
Nickel, Ni ²⁺	9.3
Cadmium, Cd ²⁺	10.0
Manganese, Mn ²⁺	10.6

Depolanacak atıkların ağır metal içeriklerine ve pH’ına bakılarak hangi şartlarda depolanmasının uygun olacağına karar verilir.

Atıkların tampon kapasitesi, asit nötralizasyon kapasitesi (ANC) olarak ifade edilebilir. Depolanacak bir atığın ANC değeri ölçülür. Bu durum çöp depolama alanının pH stabilizasyonu açısından önemlidir.

Atık malzemenin uzun vadeli davranışları hakkında bilgi vermek için atıkların asit nötralizasyon kapasitesi (ANC) dahil edilmiştir, aynı zamanda bir depolama sahasındaki çevre üzerindeki etkilerinin anlaşılması önemlidir (örneğin diğer malzemelerle veya çöp sızıntısı ile etkileşim nedeniyle). Bir depolama sahasındaki toplam atık kütlesi, çöp atıkları gövdesinde veya çevrede uzun vadeli olumsuz etkilerden kaçınmak için, kabaca nötr (pH 7-8) olmak zorundadır. Bir başka çalışmada tehlikeli atıkların depolandığı alanlarda pH’ın 9 civarında olması tavsiye edilmektedir. Metallerin ve organik maddelerin sızdırmazlığında artış gibi yan etkiler, hem düşük hem

de yüksek pH değerlerine neden olabilir. ANC özelliğinin önemi ve güvenli bertarafı ile ilgili bağlantıları hakkında bilgi vermektedir.

Çoğu atık için ANC farkı <2 mol/kg olmalıdır. Doğal ve nötr pH değerinde 3 mol/kg'dan büyük ANC farkına sahip atıklar, belirli bir hücre içindeki toplam atık hacminin %10'undan daha azını içermelidir. Bu tedbirin nedeni, diğer atıkların sızıntı yapılabilmesini öngören sızıntı suyu kalitesi üzerinde potansiyel olarak önemli bir etki oluşturmasından kaçınmaktır.

Depolama alanında günlük örtü veya depolama amaçlı kullanılan çöp yakma taban külü veya termik santral tabak külünde bulunan bakır ile atık içindeki çözünmüş organik karbon arasında güçlü bağ oluşur. Depolama alanında çözünmüş organik karbon ile bakır reaksiyona girerek çözüner organik bakır bileşiği oluşur ve sızıntı suyuna karışır. Benzer şekilde taban külünde bulunan antimonun çözünmüş organik karbonla çözüner forma geçtiği tespit edilmiştir.

Depolama alanlarında organik maddenin kimyasal bozulması, hem alkali hem de asit koşullarda gerçekleşir. Bu nedenle biyolojik bozulmayı yansıtan çözünmüş organik karbon (DOC) salımı atık malzemenin potansiyeli, tercihen nötr pH'ta kontrol edilir.

5. KAYNAKLAR

1. W. C., Blackman "Basic Hazardous Waste Management", CRC Press, 2001.
2. Lawrence K W., Nazih KS., Yung-Tse H., " Advances in Hazardous Industrial Waste Treatment", CRC Press, 2009.
3. "Acid neutralization capacity of waste – specification of requirement stated in landfill regulations", <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:702816/FULLTEXT01.pdf>, 2009.
4. "Determination of the acid neutralization capacity (ANC)", [http://wiki.gtk.fi/web/mine-closure/wiki/-/wiki/Wiki/Determination+of+the+acid+neutralization+capacity+\(ANC\)/pop_up;jsessionid=ddc761c6fbc8b56c7d06d095cc2f?_36_version=1.6](http://wiki.gtk.fi/web/mine-closure/wiki/-/wiki/Wiki/Determination+of+the+acid+neutralization+capacity+(ANC)/pop_up;jsessionid=ddc761c6fbc8b56c7d06d095cc2f?_36_version=1.6), 2015.