



Adsorpsiyon Yöntemi ile Cam Kırığı Üretim Atık Suyunda KOİ Gideriminin İncelenmesi

Sevil Veli*, Ayla Arslan, Adile Zeynep Olgun

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 41380, Kocaeli

Özet

Bu çalışmada, cam endüstrisi atıksuyunun adsorpsiyon yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Karakterizasyonu belirlenen atıksuya 16 farklı adsorbent (16, 40, 50, 80, 100, 200, >200 mesh boyutlu zeolitler (Aqua-Multalite), zeolit 13X, zeolit 4A, aktif karbon, reçine Dowexs HCR S/S, reçine Dowexs Marathon-C, mikrokristalin selüloz, Çankırı bentoniti, pomza taşı, klinoptilolit) uygulanarak adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon yönteminin verimliliği KOİ parametresi üzerinden değerlendirilmiş ve çalışmaya adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan aktif karbonla devam edilmiştir. Aktif karbon miktarı ve sürenin KOİ giderim verimine etkisi incelenerek, optimum koşullar belirlenmiştir. Çalışmada atıksu için optimum koşullar; 3 gr aktif karbon ve 210 dak olarak seçilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cam endüstrisi atıksuyu, Adsorpsiyon yöntemi, KOİ, Aktif karbon

Investigation COD Removal from Cullet Production Wastewaters by Adsorption Method

Abstract

In this study, treatability of the glass industry wastewaters was investigated by using adsorption method. After wastewater characterization, adsorption capacities of 16 different adsorbents (16, 40, 50, 80, 100, 200, > 200 mesh-sized zeolites (Aqua-Multalite), zeolite 13X, zeolite 4A, activated carbon, resin Dowexs HCR-S/S, resin Dowexs Marathon-C, microcrystalline cellulose, Çankırı bentonite, pumice stone, klinoptilolit) were determined. The efficiency of adsorption method was evaluated considering COD parameter, and the work was continued by using activated carbon with high adsorption capacity. The optimum conditions were determined by investigating effects of activated carbon amount and agitation period on COD removal. The optimum conditions were found as 3 g of activated carbon and 210 minutes of reaction time for this study.

Keywords: Wastewater of glass industry, Adsorption, COD, Activated carbon

1. Giriş

Cam, insanlar tarafından çok eski tarihlerden beri kullanılan bir malzemedir. Tüm çağlar boyunca üretilen ve kullanılan cam, en büyük gelişmeyi 1900'lü yıllarda yapmıştır. Yeni üretim tekniklerinin geliştirilmesi ve yeni cam kompozisyonlarının bulunmasıyla bugün yaklaşık 700 farklı kompozisyon, optik elyaftan pencere camına kadar

pek çok farklı kullanım sahası için ticari olarak üretilmektedir. Günümüzde cam, şişe, kavanoz, pencere camı, bardak, elektrik ampülü gibi kullanım dışında cam yünü ve cam elyaf olarak ısı, ses ve su izolasyonunda, optik elyaf ile telekomünikasyonda, ayrıca elektronik sanayi ve pek çok farklı uygulamasıyla uzay sanayinde kullanılmaktadır (Özcan 2004). Cam endüstrisi ülkemizdeki en eski sanayi dallarından biridir. Cam, kum (kuartz), soda, kireç, feldispat ve iz elementler gibi hammaddelerin yüksek sıcaklıkta eritilmesiyle üretilir. Bu

*Sorumlu yazarın e-mail adresi: sevilv@kocaeli.edu.tr

hammadelerin çıkarılması doğal kaynakların tüketimine yol açmakta ve üretim esnasında önemli miktarda enerji ve su kullanılmaktadır.

Doğal kaynakların zamanla azalması, çevre kirliliğinin önemli boyutlara ulaşması günümüzde geri dönüşümün önemini arttırmıştır. Sürekli tekrarlanabilmesi ve doğal kaynaklardan yüksek miktarda tasarruf sağlanabildiği için camın geri dönüşümü önemlidir.

Çevre Koruma ve Ambalaj Atıkları değerlendirme Vakfı (ÇEVKO)'nın desteğiyle camın geri dönüşümü Şişe Cam A.Ş' ye bağlı bayiler tarafından yapılmaktadır. Cam geri dönüşümünde eski bir kavram olan cam kırığı kullanılarak geri dönüşüm uygulaması ile verim artırılmakta, hammadde kullanımı azalmaktadır.

Cam üretimi sırasında çeşitli nedenlerle ortaya çıkan hatalı ürünler veya cam ambalaj atıklarının kaynağında ayrı toplanmasıyla elde edilen atık camlar; uygun tane büyüklüğünde kırılır, manyetik seperasyondan geçirilerek metalik malzemelerden temizlenir ve harmanla karıştırılarak üretimde değerlendirilir (Çorumluoğlu 1998).

Cam kırığı atıksuları geri kazanılarak tekrar proseste kullanıldığı için klasik arıtma teknikleriyle giderilememektedir. Bu nedenle ileri arıtım teknikleri geliştirilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır. Ülkemizde ileri arıtım tekniklerinden en yaygın kullanım alanına sahip olan yöntem adsorpsiyon yöntemidir.

Adsorpsiyon bir yüzey ve ara kesit üzerinde madde birikimi ve derişiminin arttırılması veya gaz fazında çözülmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde kimyasal ve fiziksel kuvvetlerle

tutunmaları işlemidir (Ketizmen 2008). Adsorpsiyon yöntemine farklı adsorbentler uygulanmaktadır. Bunlardan kil (Veli ve Alyüz 2007), pomza taşı (Veliev vd. 2006), aktif karbon (Veli ve Öztürk 2005), reçineler (Veli ve Pekey 2004, Alyüz ve Veli 2009) yaygın olarak kullanılmaktadır.

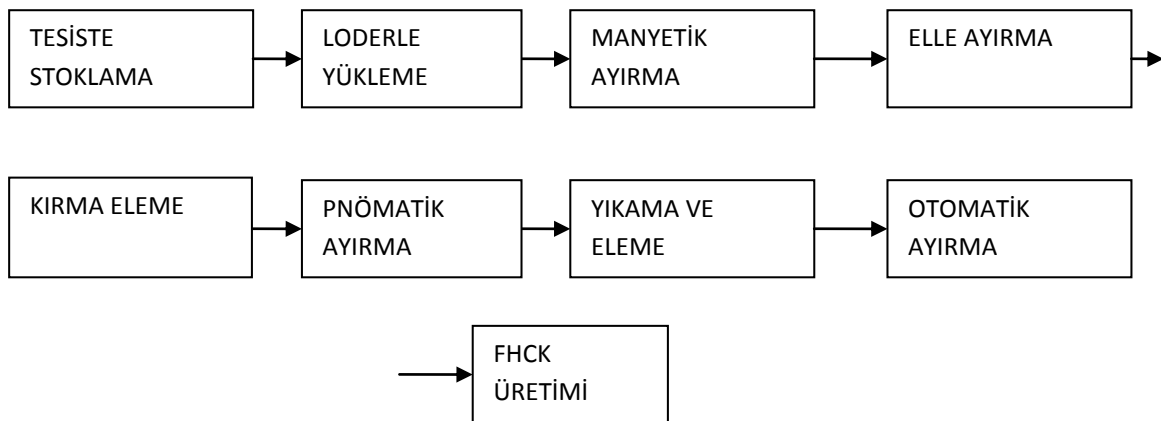
Halim vd. (2010)'a göre zeolit, aktif karbon ve kompozit malzemeler sızıntı suyunun adsorpsiyonla arıtımında yüksek giderim verimi sağlamıştır. Çalışma sonuçları göstermiştir ki; KOİ gideriminde zeolitin adsorpsiyon hızı, aktif karbon ve kompozit maddeden çok daha yüksektir. KOİ adsorpsiyonu ikinci derece reaksiyon kinetiği ile uyumludur. Organik bileşenlerin gideriminde kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon birlikte etkili olmuştur.

Bu çalışmada, cam kırığı üretim tesisi arıtma çıkış suyunun çeşitli adsorbentler kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. İlk olarak, çalışılan atıksuyun karakterizasyonu yapılmış, daha sonra adsorpsiyon prosesi ile KOİ giderimi incelenmiştir. Optimum koşullar belirlenerek ve atıksuya uygulanarak arıtımı çalışılmıştır.

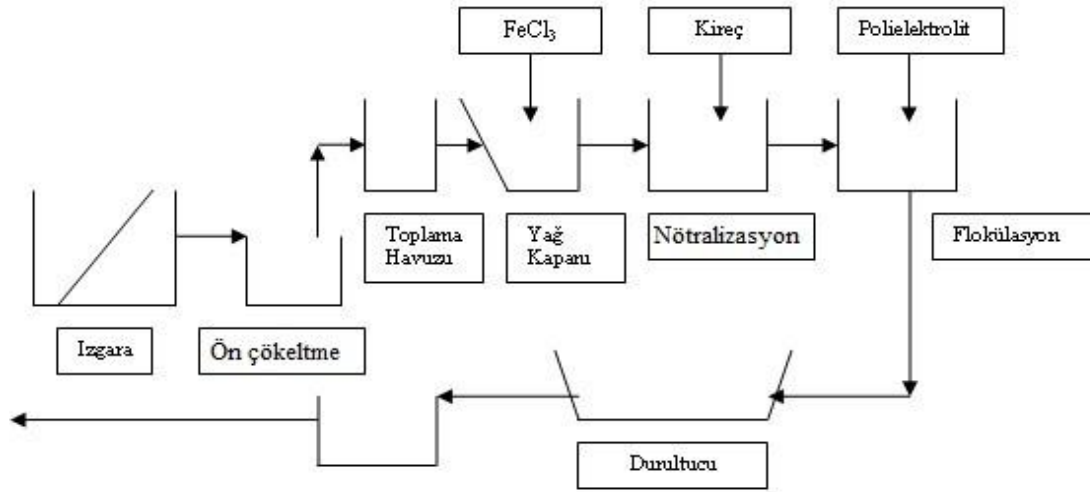
2. Materyal ve Yöntem

2.1 Cam Kırığı Üretim Prosesi

Eğer cam üretiminde tüketim sonrası cam ambalaj atığı kullanılacaksa bunlar; plastik, kağıt, metal ve seramik gibi malzeme katışıkları içermemeli, renklerine göre flint (renksiz cam), bal rengi ve yeşil olarak ayrılmalıdır. Cam kırığı hazırlama işlemlerinden sonra kırıklar ergitme işlemine hazırdır. Sektörde böylece elde edilen ikincil hammaddeye Fırına Hazır Cam Kırığı (FHCK) denir (Şekil 1).



Şekil 1. Fırına Hazır Cam Kırığı (FHCK) üretim aşaması (Anonim 2002).



Şekil 2. Prosesin şeması.

Cam atıklar kumbaralardan, çöp toplama sahalarından, tedarikçilerden geldiğinden yeterince temiz olmamaktadır. Burada yıkanarak temizlenmektedirler. Cam bu işlemlerden geçirildikten sonra FHCK halinde cam şişe ve kavanoz üretim tesislerine gönderilerek fırınlarda hammaddeye karıştırılır ve üretime girer. Proses atıksuyu yıkama eleme işlemleri sırasında oluşmakta ve saatte 5 m³/sa proses amaçlı su kullanılmaktadır.

2.2 Atıksu Arıtma Tesisi ve Atıksuyun Özellikleri

Tesiste prodesten kaynaklanan atıksular fiziksel ve kimyasal arıtmadan geçtikten sonra kapalı devre olarak tekrar prodeste kullanılmaktadır (Şekil 2).

Cam kırığı üretim sanayi arıtma tesisi çıkış suyundan yapılan üç ayrı örnekleme ortalaması olarak atıksu özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Atıksuyun karakterizasyonu (*ortalama değerler).

Parametre	Arıtma Tesisi Çıkış Konsantrasyonu* (mg/l)
KOİ	622
FLORÜR	0.86
NİKEL	0.46
GÜMÜŞ	<0.04
KURŞUN	<0.1
SÜLFAT	233
pH	6.66

2.3 Kullanılan Cihazlar

Adsorpsiyon deneyleri Nüve ST 402 Model Su banyolu sallayıcı, atıksuyun karakterizasyonu için gerekli parametrelerin analizleri Hach Lange DR 5000 Spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. KOİ analizi Close Reflux Colorimetrik (Method no: 5220-D) yöntemle Standart Metotlara uygun olarak yapılmıştır (Anonim 1995). pH ayarlamaları 0.1 N hidroklorik asit ve 0.1 N sodyum hidroksit kullanılarak, HANNA-211 Model pH-metre ile yapılmıştır.

2.4 Adsorbentler

Deneyisel çalışmada 16 farklı adsorbent (16, 40, 50, 80, 100, 200, >200 mesh boyutlu zeolitler (Aqua-Multalite), zeolit 13X, zeolit 4A, klinoptilolit, Çankırı bentoniti, aktif karbon, reçine DOWEX HCR S/S, reçine DOWEX Marathon-C, mikrokristalin selüloz, pomza taşı) kullanılmıştır. Kullanılan adsorbentler Çizelge 2’de numaralandırılmıştır. Abacı Kimya Lim. Şir.’ten temin edilen Aqua-Multalite zeoliti toz halindedir ve boyutları 16 mesh= 1.18 µm, 40 mesh=425 µm, 50 mesh=300 µm, 80 mesh= 180 µm, 100 mesh= 150 µm, 200 mesh= 75 µm ve >200 mesh= < 75 µm’tur. Kullanılan zeolitin (Aqua-Multalite) özellikleri Çizelge 3’te gösterilmiştir.

Zeolit 13X’in kimyasal yapısı

$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}].xH_2O$, molekül boyutu < 2

µm, Zeolit 4A’nın kimyasal yapısı

$Na_{15}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}].xH_2O$, molekül boyutu ise ve < 5 µm’dir.

Çizelge 2. Çalışmada kullanılan adsorbentler.

Adsorbentler	Adsorbent Numarası	Adsorbentler	Adsorbent Numarası
Zeolit 16 Mesh	[1]	Zeolit 4A	[9]
Zeolit 40 Mesh	[2]	Klinoptilolit	[10]
Zeolit 50 Mesh	[3]	Çankırı bentoniti	[11]
Zeolit 80 Mesh	[4]	Aktif karbon	[12]
Zeolit 100 Mesh	[5]	DOWEX HCR S/S	[13]
Zeolit 200 Mesh	[6]	DOWEX MARATHON-C	[14]
Zeolit > 200 Mesh	[7]	Mikroktistalin selüloz	[15]
Zeolit 13X	[8]	Pomza taşı	[16]

Klinoptilolit, Manisa-Gördes yöresinden alınmıştır ve kimyasal bileşimi Çizelge 4'te verilmiştir.

Çankırı bentonitinin yapısı ($\text{Si}_{7.156} \text{Al}_{0.844} \text{O}_{20}$ ($\text{Al}_{1.356} \text{Fe}_{0.460} \text{Mg}_{0.4265} \text{Ti}_{0.0609}$)[$\text{Ca}_{0.4806} \text{K}_{0.2975} \text{Na}_{0.379}$](OH) $_2$ ' tür ve kimyasal kompozisyonu Çizelge 5'te gösterildiği gibidir.

Çizelge 3. Zeolitin (Aqua-Multalite) kimyasal bileşimi.

Bileşenler	Ağırlık, %
SiO ₂	66
Al ₂ O ₃	11-13
Fe ₂ O ₃	0.5-1.1
MgO	0.35-0.60
CaO	1.3-1.6
Na ₂ O	3.3-4.3
K ₂ O	1.8-2.3
H ₂ O	13-14

Çizelge 4. Klinoptilolitin kimyasal bileşimi.

Bileşenler	Ağırlık,%
SiO ₂	71.4
Al ₂ O ₃	-
Fe ₂ O ₃	1.1
MgO	0.5
CaO	1.7
Na ₂ O	0.8
K ₂ O	4.2
H ₂ O	-
P ₂ O ₃	0.02

Kasyon değiştirici reçine olarak Dowex HCR S/S ve Dowex Marathon-C kullanılmış, karakteristik özellikleri ise Çizelge 6 ve 7'de verilmiştir.

Çizelge 5. Çankırı bentonitinin kimyasal bileşimi.

Bileşenler	Miktar, %
SiO ₂	63.55
Al ₂ O ₃	16.55
Fe ₂ O ₃	5.45
CaO	1.74
MgO	2.53
Na ₂ O	2.00
K ₂ O	0.89
TiO ₂	0.72

Çizelge 6. DOWEX HCR S/S kation değiştirici reçinenin özellikleri.

Karakteristik özellikleri	Dowex HCR S/S
Tür	Kuvvetli asit kation
Matriks	Stiren-DVB, jel
Fonksiyonel grup	Sulfonik asit
Fiziksel form	Uniform partikül boyutu, küresel taneler
Yüzme ağırlığı	800 g /l
Toplam değişim kapasitesi	Minimum 1.9 eq/l
Partikül boyutu	0.3-1.2 mm: % 90 minimum, <0.3 mm: %1 maksimum
Partikül yoğunluğu	1.30 g/ml
Toplam tane	%90 minimum
İyonik form	Na ⁺

Çizelge 7. DOWEX MARATHON-C katyon değiştirici reçinenin özellikleri.

Karakteristik özellikleri	Dowex Marathon-C
Tür	Kuvvetli asit katyon
Matriks	Stiren-DVB, jel
Fonksiyonel grup	Sulfonik asit
Fiziksel form	Uniform partikül boyutu, küresel taneler
Yüzme ağırlığı	820 g/l
Toplam değişim kapasitesi	Minimum 2.0 eq/l
Partikül boyutu	585 ± 50 µm
Partikül yoğunluğu	1.28g/ml
Toplam tane	%95-100 minimum
İyonik form	Na ⁺

Karbonhidrat kimyasal yapısına sahip mikrokristalin selülozun yapısı (C₆H₁₀O₅)_n'dir.

Pomza taşının yoğunluğu 0,75 gr/cm³tür.

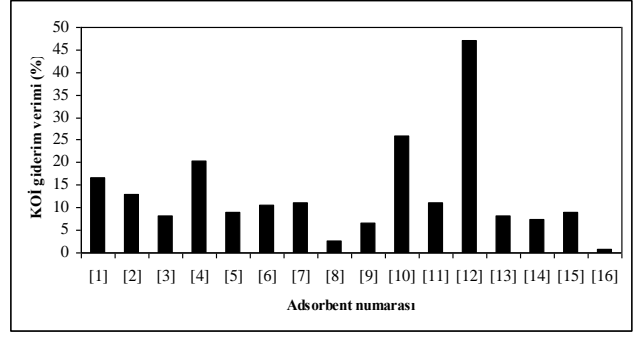
2.5 Deneysel Prosedür

Cam kırığı üretim sanayi arıtma tesisi çıkış suyunun adsorpsiyonu kesikli reaktörde çalışılmıştır. Atıksudan 100'er ml alınarak 250 ml'lik erlenmayerlere konulmuştur. Bu numunelere yukarıda sayılan her bir adsorbentten 1 gr eklenerek, 23 °C sıcaklıkta, 240 dakika ve 150 rpm karıştırma hızında su banyolu sallayıcıda çalkalanmıştır. Çalkalanma sonunda alınan numuneler, filtreden geçirilerek adsorbentlerden ayrılmış ve KOİ konsantrasyonları spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Çalışmada en iyi adsorbent belirlenerek, adsorbent miktarı ve reaksiyon süresi gibi faktörlerin KOİ giderim verimlerine olan etkileri araştırılmıştır.

3. Sonuçlar

Karakterizasyonu belirlenen arıtma tesisi çıkış suyuna adsorpsiyon yöntemi ile 16 farklı adsorbentler uygulanarak adsorbent maddeler içinde en yüksek verimin sağlandığı adsorbent belirlenmeye çalışılmıştır.

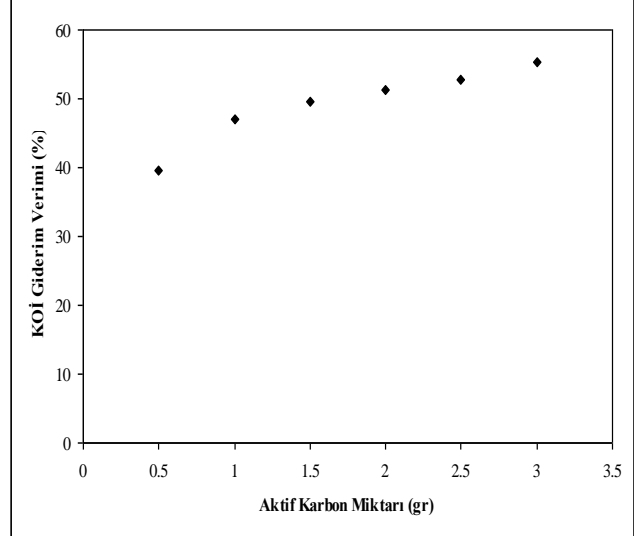
Yapılan çalışmada kullanılan adsorbent ve KOİ giderim verimleri Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. KOİ gideriminde adsorbentlerin etkisi (Atıksu miktarı 100 ml, adsorbent miktarı 1 gr/100 ml, sıcaklık 23°C, reaksiyon süresi 240 dk., karıştırma hızı 150 rpm).

Şekil 3'ten görüldüğü gibi diğer adsorbentlere kıyasla aktif karbonla en yüksek verim sağlanmıştır. Bu nedenle çalışmaya adsorbent olarak aktif karbonla devam edilmiş ve aktif karbon miktarı belirlenmeye çalışılmıştır.

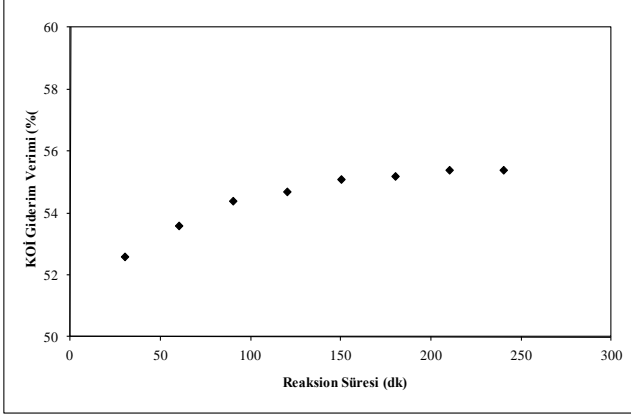
Atık suya 0.5-3 gr aralığında değişen miktarlarda aktif karbon ilave edilerek KOİ giderim verimleri belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlar Şekil 4'te görülmektedir.



Şekil 4. Aktif karbon miktarının KOİ giderim verimine etkisi (Atıksu miktarı 100 ml, sıcaklık 23°C, reaksiyon süresi 240 dk., karıştırma hızı 150 rpm).

Şekil 4'ten görüldüğü gibi 3gr aktif karbon kullanıldığında, KOİ giderim verimi %55 olarak belirlenmiştir.

Çalışmaya 3 gr aktif karbonla devam edilerek 150 rpm hızda sürenin adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. 30-240 dakika arasında değişen zaman aralıklarında numuneler alınarak KOİ giderim verimleri tayin edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.'te gösterilmektedir.



Şekil 5. Reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine etkisi (Atıksu miktarı 100 ml, adsorbent miktarı 3 gr/100 ml, sıcaklık 23°C, karıştırma hızı 150 rpm).

Şekil 5'ten görüldüğü gibi reaksiyon süresi arttıkça aktif karbonun KOİ giderim verimine etkisi artmakta ve optimum reaksiyon süresi 210 dk. olarak seçilmiştir.

4. Tartışma

Bu çalışmada, cam kırığı üretim sanayi arıtma tesisi çıkış suyunun adsorpsiyon yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Karakterizasyonu belirlenen atıksuya 16 farklı adsorbent uygulanarak adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu adsorbentler içerisinde en iyi giderim verimi aktif karbonla sağlanmıştır. Çalışmada aktif karbon kullanılarak optimum koşullar belirlenmeye çalışılmış ve optimum koşullar 3 gr aktif karbon, 210 dk olarak seçilmiştir.

Cam kırığı üretim sanayinde kullanılan kimyasal arıtma öncesi, aktif karbonla adsorpsiyon işlemi uygulanarak KOİ giderimi iyileştirilebilir.

5. Kaynaklar

Alyüz, B., Veli, S. 2009. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *J. Hazard. Mater.*, 167: 482-488.

Anonim, 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed., APHA, AWWA, WPCF, Washington, DC.

Anonim, 2002. Cam geri dönüşüm faaliyeti ve sivil toplum tipi kurumsallaşma. *Şişecam Sektör Dökümanları*.

Çorumluoğlu, O. 1998. Cam Hammaddeleri. *Şişecam Tek. Bül.*, 1, s. 3-21.

Halim, AA., Aziz, AH., Johari, MAM., Arifin, KS. 2010. Comparison study of ammonia nad COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. *Desalination*, 262: 31-35.

Ketizmen, S. 2008. Islak hava oksidasyonu ve adsorpsiyon yöntemleri ile selüloz ağartma atıksuyunun arıtılabilirliğinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli Kocaeli Üniversitesi, 62 s.

Özcan, M. 2004. Sıcaklık algılayıcılarının incelenmesi, kalibrasyonu ve cam sanayiden uygulanması. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Marmara Üniversitesi, 225 s.

Veli, S., Pekey, B. 2004. Removal of copper from aqueous solution by ion exchange resins. *Fresen. Environ. Bull.*, 13: 244-250.

Veli, S., Öztürk, T. 2005. Kinetic modeling of adsorption of reactive azo dye on powdered activated carbon and pumice. *Fresen. Environ. Bull.*, 14: 212-218.

Veli, S., Alyüz, B. 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *J. Hazard. Mater.*, 149: 226-233.

Veliev, EV., Öztürk, T., Veli, S., Fatullayev, AG. 2006. Application of diffusion model for adsorption of azo reactive dye on pumice. *Pol. J. Environ. Stud.*, 15: 347-353.