



Review Paper / Derleme Makalesi
**SULFATE REMOVAL FROM WASTEWATER BY CHEMICAL
PRECIPITATION METHOD**

Dilek DURANOĞLU*

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Esenler-İSTANBUL

Received/Geliş: 14.01.2011 Revised/Düzeltilme: 18.05.2011 Accepted/Kabul: 23.05.2011

ABSTRACT

In the study, removal of sulfate, which is one of the polluting parameters in wastewaters by chemical precipitation method was investigated. Chemical precipitation is based on formation of scarcely soluble salt by combining an anion and a cation. Metal sulfate salts are CaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 and BaSO_4 , with respect to reducing solubility. Although metal salts except calcium sulfate are scarcely soluble they are expensive and harmful for the environment. Due to the low cost and non polluting characteristic, calcium compounds are widespread used for sulfate removal. However, calcium sulfate has relatively high solubility in comparison with the others. Many thermodynamic and kinetic factors affect chemical precipitation like species of solid precipitate, ionic strength, presence of other ions (salting in-out effects), temperature and precipitation rate. In this study, these factors have been investigated comprehensively.

Keywords: Sulfate, calcium sulfate, chemical precipitation, solubility, wastewater.

ATIKSULARDAKİ SÜLFATIN KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ

ÖZET

Çalışmada atıksularda kirlilik yaratan parametrelerden biri olan sülfatın kimyasal yolla çöktürülmesi konusu incelenmiştir. Kimyasal çöktürme işlemi bir anyon ve bir katyonun birleşerek az çözünen bir tuz oluşturması esasına dayanır. Metal sülfat tuzları azalan çözünürlük sırası ile CaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 ve BaSO_4 'dir. Kalsiyum dışındaki metal tuzlarının çözünürlükleri az olsa da pahalı ve çevreye zararlı olmaları gibi dezavantajları vardır. Düşük maliyetli ve kirletici olmaması sebebiyle kalsiyumlu bileşikler sülfat gideriminde oldukça yaygın bir biçimde kullanılır. Ancak kalsiyum tuzlarıyla yapılan sülfat çöktürmesindeki problem, kalsiyum sülfatın çözünürlüğünün diğerlerine kıyasla fazla olmasıdır. Kimyasal çöktürmeye çökelen katı fazın türü, iyonik güç, yabancı iyonların varlığı, sıcaklık ve çökme hızı gibi termodinamik ve kinetik birçok faktör etki etmektedir. Bu çalışmada kalsiyum sülfat çöktürmesine etki eden bu faktörler kapsamlı olarak incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Sülfat, kalsiyum sülfat, kimyasal çöktürme, çözünürlük, atıksu.

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun ve tüketimin artışı, daha iyi olanı elde etme, daha konforlu yaşama ulaşabilme isteği üretimin ihtiyaçtan öte artışına neden olmuştur. Hızla gelişen sanayileşme ekolojik dengeleri bozan bir takım ciddi çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Ekolojik dengelerin bozulması zaman zaman doğal hayatı tehlikeye sokacak boyutlara ulaşmış, bu konuda

* dduran@yildiz.edu.tr; dilekdur@gmail.com, tel: (212) 383 47 67

acı deneyimler yaşanmıştır. İnsanlık kendi yaşamını devam ettirebilmek için çevre bilincini yaymak ve yeni teknolojik gelişmeler karşısında yeni arıtma teknolojileri geliştirmek zorundadır.

Ekolojik dengeleri olumsuz yönde etkileyen kirliliklerden bir tanesi de endüstriyel atıksulardır. Uygulanan yaptırımlar çerçevesinde işletmeler atıksularını çevreye zarar vermeyecek, belirlenen deşarj limitlerinin altında olacak şekilde arıtmak durumundadırlar. Ancak bu deşarj limitlerinin uygulanmasıyla var olan arıtma teknolojileri yetersiz kalmakta, yeni teknolojilerin geliştirilmesi bir zorunluluk haline gelmektedir.

Akümülatör sanayi, deri ve kağıt endüstrisi, gübre üretimi, metal işleme sanayi, petrol rafinerisi, tekstil ve patlayıcı madde endüstrisinde oldukça fazla miktarda kullanılan sülfat, endüstriyel atıksularda görülen kirlenici parametreler arasında önemli sıralarda yer almaktadır [1]. Yüzey sularındaki sülfat konsantrasyonu genellikle 10mg/L ile 80mg/L arasında değişir. Ancak bu değerler sanayi bölgelerine yakın yerlerde litre başına binlerce miligram değerlerine ulaşabilmektedir [2].

Sülfat arıtma konusunda iyon değiştirme, iyon seçici membran prosesi, biyolojik indirgeme ve kimyasal çöktürme gibi birçok yöntem tanımlanmıştır [1, 3-9]. Kimyasal çöktürme yöntemi, uygulama kolaylığı, düşük maliyeti ve arıtma teknolojisi olarak uygulanabilir olması dolayısıyla sülfat arıtılması konusunda en uygun yöntemlerden biri olarak ele alınabilir. Bu çalışmada, sülfatın kalsiyum sülfat olarak çöktürülmesi konusu incelenecektir.

2. SÜLFAT

2.1. Sülfatın Zararlı Etkileri

Sülfat doğal sularda aşırı miktarda olduğu zaman insan sağlığı üzerine müshil etkisi göstermektedir. 500 mg/L'nin üstündeki konsantrasyonlarda suya tuzlu tat veren sülfat, 1000 mg/L'nin üstünde ise müshil etkisi göstermektedir. Bu nedenle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularındaki sülfat konsantrasyonunu 500 mg/L üst limitle sınırlandırmıştır [10]. Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) ise bu değeri 250 mg/L olarak belirlemiştir [11]. Türkiye Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablo 1'e göre I. Sınıf sulardaki sülfat konsantrasyonu 200 mg/L değerini aşmamalıdır [12].

Sülfatın insan ve çevre sağlığı üzerine olumsuz etkileri olduğu kadar endüstriyel amaçlı sularda da olumsuz etkilere neden olur. Endüstriyel atık suların iletildikleri beton kanallarda, anaerobik koşullarda bakterilerin etkisi ile sülfat hidrojen sülfüre indirgenir ve oluşan H₂S okside olarak rutubetle beraber H₂SO₄ meydana getirir. Böylece beton boruların korozyonuna neden olur. Ayrıca H₂S varlığından dolayı düşük pH'larda kokuya neden olur. Reaksiyonlar şöyle gerçekleşir:



Endüstriyel proseslerde kullanılan sudaki sülfat, kazan taşı oluşumuna yardımcı olur. Buhar kazanlarının iç cidarlarında zamanla katı, sağlam ve sıkıca bağlanmış birikimler meydana gelir. Bu birikimlerden biri de kalsiyum sülfattır. Kalsiyum sülfatın çözünürlüğü sıcaklıkla azalır ve belirli bir konsantrasyon değerine ulaştığında diğer birikimlerle beraber taş oluşumuna yardımcı olur [14,15].

Çizelge 1. Atıksuların kanalizasyon şebekesine deşarj yönetmeliğinden bazı parametreler [13]

Parametreler	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/L)	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/L)
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	1000	600
Askıda katı madde (AKM)	500	350
Sülfat (SO_4^{2-})	1700	1700
Toplam sülfür (S)	2	2
pH	6,5-10	6-10

Çizelge 2. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjına öngörülen atıksu standartları [12]

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/L)	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/L)
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	4000	600
Askıda katı madde (AKM)	500	350
Sülfat (SO_4^{2-})	1700	1700
Toplam sülfür (S)	2	2
pH	6,5-10	6-10

Endüstriyel atıksulardaki sülfat konsantrasyonları yerel yönetimler tarafından belirlenen limit değerlerin altında olmalıdır. İstanbul için İSKİ Genel Müdürlüğü tarafından belirlenen deşarj limitleri uygulanır (Çizelge 1). Yerel yönetimlerin deşarj limitlerini belirlemediği durumlarda Devlet Bakanlığınca yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğince (Çizelge 2) belirlenen limitlere uyulur [12].

2.2. Atıksularda Sülfat Kirliliğinin Azaltılması

Atıksularda kirlilik yapan parametrelerin azaltılması için öncelikle kaynağında atık minimizasyonu yapılmalıdır. Sülfat atığının minimizasyonu, öncelik sırasıyla, sülfat içermeyen maddelerin kullanılması ya da sülfat içeren maddenin daha az kullanılması, sülfatlı suyun geri kazanılması ve daha sonra arıtma tekniklerinin kullanılması şeklinde olmalıdır. Literatürde mevcut sülfat arıtma teknikleri aşağıda incelenmiştir.

2.2.1. İyon Değişirme Yöntemi

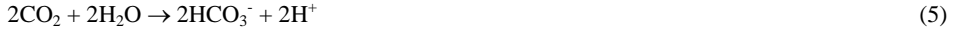
Sülfat anyonları anyon deşitirici reçinelerdeki hidroksil iyonları ile yer deşitirerek anyon deşitiricide tutunmuş olurlar. İyon deşitiricilerin yatırım ve işletme maliyetleri oldukça yüksektir. Bu nedenle büyük hacimler için uygulanması güçtür. Arıtma teknolojisi açısından bakıldığında ise rejenerasyon sonucu ortaya çıkan yıkama suyu, oldukça yüksek konsantrasyonlarda sülfat içeren yeni bir atıksu olacaktır. Ancak bu yeni atıksu çok daha küçük hacimli ve konsantre olduğundan farklı yöntemlerle arıtılması daha kolay olabilir. İyon deşitirme yöntemi bir ayırma prosesi olarak oldukça anlamlı ve etkili olabilir ancak yüksek konsantrasyonlarda kirlilik barındıran endüstriyel atıksuların arıtımında uygulanabilirliği oldukça düşüktür. Bu yöntem endüstriyel atıksuların arıtımı amacıyla uygulandığında, iyon deşitirici kolonları çok kısa sürede doyunluğa ulaşır ve rejener edilmesi veya deşitirilmesi gerekir.

2.2.2. Membran Prosesleri ile Ayırma

Membran prosesiyle ayırma tekniğinde, sülfat yarı geçirgen membranlar aracılığıyla sudan uzaklaştırılır. Burada yürütücü kuvvet olarak konsantrasyon farkı kullanılır. Bu yöntem bir ayırma prosesidir ve arıtma tekniği olarak düşünülmemelidir. İyon değiştiricilere benzer şekilde atıksulara uygulandığında, sudaki organik kirlilikler nedeniyle, membranlar çok kısa sürede tıkanır ve değiştirilmeleri gerekir.

2.2.3. Biyolojik Yöntem

Bu yöntem, yüksek konsantrasyonlarda sülfat içeren atıksuların arıtılmasında elverişli olduğu gibi biyolojik yöntemle elementel sülfürün ve suyun geri kazanılması da mümkündür [3]. Biyolojik yöntemde sülfat anaerobik koşullarda *desulfovibrio desulfuricans* bakterileri tarafından hidrojen sülfüre indirgenir. H₂S de ya fotosentetik yeşil-mor sülfür bakterileri tarafından biyokimyasal ya da kısmi kimyasal oksidasyon ile elementel sülfüre dönüşür [16].



Biyolojik indirgenme, atıksulardan sülfatın uzaklaştırılmasında verimli bir yöntem [17] olsa da anaerobik koşullarda çalışmanın zorluğu, işlem sırasında açığa çıkan ve son derece zararlı bir gaz olan hidrojen sülfürün kontrolü bu yöntemi uygulamakta karşılaşılan güçlükler arasında sayılabilir.

2.2.4 Kimyasal çöktürme yöntemi

Bu yöntemde sülfat iyonlarının çözünürlüğü düşük bileşikler meydana getirerek çöktürülmesi sağlanır. Kimyasal olarak sülfat çöktürülmesinde çöktürme ajanı olarak genelde baryum ve kalsiyum tuzları kullanılmaktadır. Doğada az bulunan baryum tuzları kalsiyum tuzlarına göre çok daha pahalıdır. Ayrıca, bir ağır metal olan baryumun insan ve çevre sağlığına zararları dikkate alındığında atıksulardaki sülfatın kalsiyum sülfat şeklinde çöktürülmesi çok daha uygundur. Kalsiyum tuzlarıyla yapılan sülfat çöktürmesindeki problem, kalsiyum sülfatın çözünürlüğünün yüksek olmasıdır.

3. KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE SÜLFAT GİDERİLMESİ

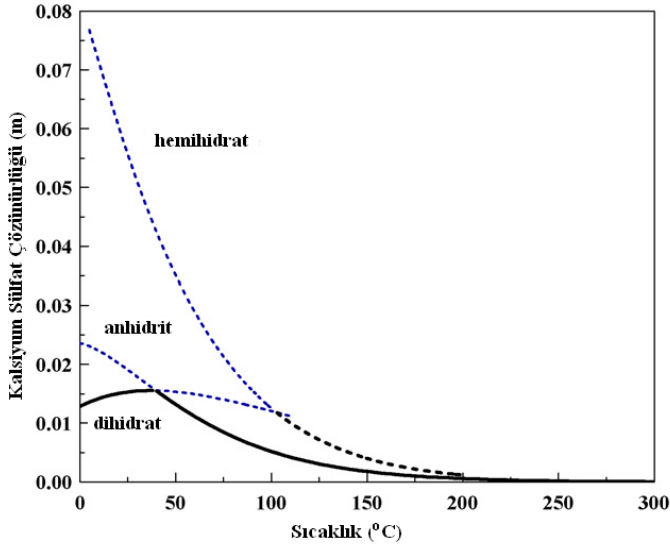
Kimyasal çöktürme yöntemi ile sülfat giderimi bahsedilen yöntemler içinde arıtma teknolojisi açısından uygulanabilir ve düşük maliyetli olması nedeniyle üzerinde çalışılması gerekli bir arıtma prosesi olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemle sülfat giderimi, az çözünen metal sülfat tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Az çözünen metal sülfat tuzlarından maliyet ve kirlilik açısından diğerlerine kıyasla en kullanılabilir olanı kalsiyumdur. Bu açıdan bakıldığında, literatür incelemelerinde dikkati çeken baryum tuzları kullanımı hem maliyet açısından, hem de en az sülfat kadar istenmeyen bir madde olması dolayısıyla anlamlı görülmemiş ve baryum tuzlarının çöktürme ajanı olarak kullanıldığı çalışmalar bu çalışma kapsamında incelenmemiştir. Kimyasal çöktürme yöntemi ile sülfat giderimi konusunda ele alınması gereken üç önemli faktör; *çöken katı fazın türü, çözünürlük ve çökme hızıdır.*

3.1. Çöken Katı Fazın Türü

Çeşitli kalsiyum sülfat tuzları belirgin bir biçimde farklı çözünürlüklere sahiptir, bu nedenle kinetik ve termodinamik çalışmalar için bu türün ve etkileyen mekanizmaların belirlenmesi

gerekir [18]. Kalsiyum sülfat tuzlu suların çöktürmelerinde ve endüstriyel uygulamaların bir kaçında sık sık karşılaşılan bir formdur. Kalsiyum sülfat kristali artan çözünürlük sırasıyla; kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monoklinik), kalsiyum sülfat hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, hegzagonal) ve kalsiyum sülfat anhidrit (CaSO_4 , ortorombik) formlarında bulunabilir [19,20]. Ayrıca kalsiyum sülfatın sıcaklık ve ortam koşullarına bağlı olarak; dihidrat, α ve β hemihidrat, α ve β çözünen anhidrit ve az çözünür anhidrit olmak üzere altı çeşit tuzunun bulunduğu bahsedilmektedir [21]. Ancak kalsiyum sülfat dihidrat, kalsiyum sülfat hemihidrat ve kalsiyum sülfat anhidrit dışındaki diğer türler ya çok yüksek sıcaklıklarda (100°C civarı), ya da yüksek basınç veya vakum altına zorlamalı olarak oluşmaktadır.

Klepetsanis ve Koutsoukos [19], kalsiyum sülfat türünün aşırı doymuş çözeltinin sıcaklık, pH, aşırı doymuşluk derecesi ve kirliliklerin bulunuşu gibi parametrelere bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Ancak aynı yazarlar yaptıkları ikinci bir çalışmada, bir öncekinden farklı olarak kalsiyum sülfat formunun ortamın pH'sından bağımsız olduğunu; ancak yabancı iyonların mevcudiyetinin, ortamın iyonik gücünün, basıncın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu bildirmişlerdir [18]. Azimi ve diğerleri [22] kalsiyum sülfat katı fazlarından hangisinin kararlı tür olacağını sıcaklığa bağlı olarak incelemiştir. Şekil 1'de verilen çözünürlük sıcaklık grafikleri incelendiğinde 40°C ye kadar kalsiyum sülfat dihidratın baskın tür olduğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise kalsiyum sülfat anhidritin kararlı, kalsiyum sülfat hemihidratın ise tüm sıcaklıklarda yarı kararlı tür oldukları görülmektedir. Sülfatın kalsiyum tuzları kullanılarak çöktürülmesi sonucu oluşacak kararlı tür sıcaklığa bağlı olarak kalsiyum sülfat dihidrat veya anhidritten biri olacaktır. Bu noktada kalsiyum sülfat dihidratın anhidrite dönüşüm sıcaklığının belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu konuda yapılmış çalışmalar incelendiğinde dönüşüm sıcaklığının $40-42^\circ\text{C}$ aralığında olduğunu belirten çalışmaların sıkça olduğu görülmektedir. Ayrıca dikkate değer bir başka nokta ise dönüşüm sıcaklığının artan NaCl konsantrasyonu ile azalmasıdır [23].



Şekil 1. Kalsiyum sülfatın faz geçiş diyagramı [22]

Çöken kalsiyum sülfat türü hakkında literatürde rastlanan bilgiler kalsiyum sülfatın ya saf su içinde ya da deniz suyundaki türlerinin çözünürlükleri üzerinedir. İçinde yabancı iyonlar bulunduran ve yüksek iyonik güce sahip çözeltilerde, çöken kalsiyum sülfat türleri üzerine

yapılmış çalışmalar kaydedilmemiştir. Normal koşullarda hakim türün $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olacağı sonucuna varılmış olsa da yüksek derişiklikteki çözeltilerde ortamdaki suyun aktivitesinin düşebileceği, ortamda bağlanabilecek yeterli sayıda su molekülünün kalmayabileceği düşünüldüğünde, çöken tür konusunda net bir açıklama yapabilmek için deneysel olarak inceleme yapmak gerekmektedir.

3.2. Çözünürlük

Çözünürlük, atıksuların çöktürme yöntemi ile arıtılması konusunda ele alınması gerekli en önemli parametredir. Atıksuların her biri çok farklı karakterlerde ve genel olarak bilinen ideal çözeltilerden çok farklı kimyasal yapıdadırlar. Bu nedenle çözünürlük kavramının daha net anlaşılabilmesi için, çözünürlüğe etki eden parametreler detaylı olarak ele alınmalıdır. Çözünürlüğü etkileyen parametreleri şu sırayla incelemek mümkündür;

- i) iyonik güç ve aktivite
- ii) ortak iyon etkisi
- iii) tuz etkisi
- iv) sıcaklık

3.2.1. İyonik Güç ve Aktivite

Atıksular ideal çözeltiler (sonsuz seyreltik çözeltiler) değildirler. Yani atıksuların içindeki safsızlıklar ve toplam çözünmüş madde konsantrasyonları ideal çözelti kabulü için oldukça fazla miktardadır. Bu nedenle atıksularda çözünürlük kavramından bahsederken ideal çözeltiler için kullandığımız kabulleri yapamayız. İdeal çözeltilerde (sonsuz seyreltik) bileşenlerin aktivitelerinin konsantrasyona eşit olduğu kabul edilir. Ancak gerçek çözeltilerde (derişik) bileşenler arasındaki etkileşimin fazla olmasından dolayı aktivite değerleri ölçülen konsantrasyon değerlerinden daha küçük olmaktadır. Bu ideal durumdan sapma sebepleri olarak;

- çözücü moleküllerin birbiri arasındaki etkileşimin yüksek konsantrasyonlarda bozulması,
- kompleks ve iyon çiftlerinin oluşumu,
- çözünen maddelerin hidrasyonu sonucu serbest çözücü moleküllerinin azalması, gibi nedenler sayılabilir.

Gerçek çözeltiler içinde kalsiyum sülfatın çözünürlük çarpımı,

$$K_{\zeta} = a_{\text{Ca}^+} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (7)$$

şeklinde yazılmalıdır. Burada K_{ζ} , çözünürlük çarpımını, a_i ise i bileşenin aktivitesini ifade eder.

Aktivite ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi sağlamak için bir aktivite katsayısı, γ_i , tanımlanmıştır. Bir i bileşenin aktivitesi;

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (8)$$

olarak gösterilebilir. Burada m_i , i bileşenin molal konsantrasyonunu ifade eder. Buna göre kalsiyum sülfat için çözünürlük çarpımı aktivite katsayıları ve konsantrasyonları şeklinde yazılırsa;

$$K_{\zeta} = \gamma_{\text{Ca}^+} \cdot m_{\text{Ca}^+} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (9)$$

olarak ifade edilir.

Her bir iyonun aktivite katsayısı bağımsız olarak belirlenemeyeceği için çözeltinin toplam iyonik gücünün bir fonksiyonu olarak ortalama aktivite katsayısı tanımlanır. Ayrıştığında çözeltiliye ν^+ kasyonu ve ν^- anyonu veren bir $M_{\nu^+}N_{\nu^-}$ elektrolitinin ortalama aktivite katsayısı şöyle verilir [24]:

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{\nu^+} \cdot \gamma_-^{\nu^-} \right)^{1/\nu} \quad (10)$$

Burada γ_+ ve γ_- her bir iyonun aktivite katsayısını gösterir ve $\nu = \nu^+ + \nu^-$ dir.

Bir iyonun aktivite katsayısını hesaplamak için literatürde iyonun yükünün, sıcaklığın, iyonik gücün ve çözücünün dielektrik sabitinin fonksiyonu olan birçok bağıntı verilmektedir. Debye-Hückel bağıntısı bunlardan en basitidir ve

$$\log \gamma_{\pm} = -A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I} \quad (11)$$

şeklinde yazılır. A Debye-Hückel katsayısı olarak tanımlanır ve

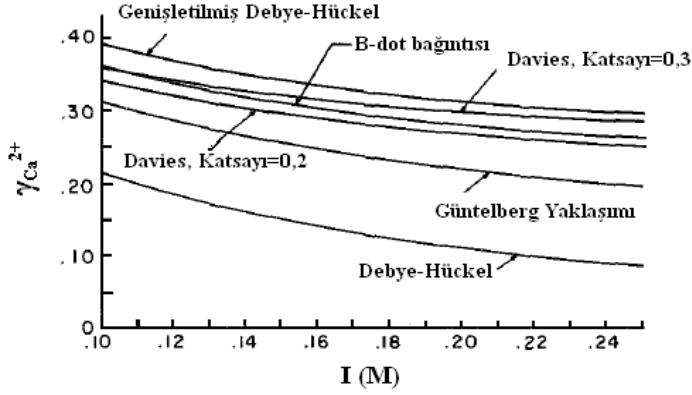
$$A = \frac{1.825 \cdot 10^{-6}}{(D \cdot T)^{3/2}} \quad (12)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada D çözücünün di elektrik sabitini T ise mutlak sıcaklığı göstermektedir. (11) numaralı eşitlikteki z_1 ve z_2 kation ve anyonun yükünü, I ise çözeltinin iyonik gücünü ifade eder. Bir çözeltilideki elektrik alanının yoğunluğunu gösteren iyonik gücün hesabı için;

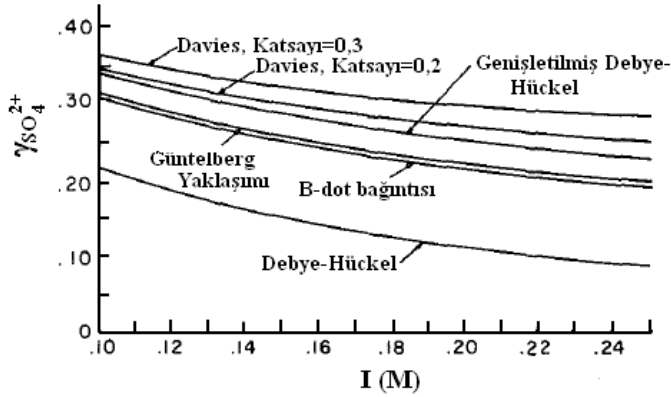
$$I = \frac{1}{2} \sum_i (m_i z_i^2) \quad (13)$$

bağıntısı kullanılmaktadır.

Aktivite katsayısı hesabı için yukarıda örnek olarak verilen Debye-Hückel bağıntısı ideallikten sapma sebeplerinden sadece elektrostatik etkilerin dikkate alınmasıyla elde edilmiş bir bağıntı olmasından dolayı ancak seyreltik çözeltilerin ($I < 10^{-2.3}$) aktivite katsayılarının hesabında kullanılabilir. Banz ve Luthy [25] yaptıkları çalışmada 0.1M ile 0.25M iyonik güç aralığında 40°C için 11 numaralı eşitlikten türetilmiş bir takım bağıntılar kullanılarak Ca^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları için aktivite katsayılarını hesaplamışlardır. Şekil 2 ve 3'de farklı bağıntılardan elde edilmiş $\gamma_{\text{Ca}} - I$ ve $\gamma_{\text{SO}_4} - I$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 2. Farklı bağıntılar için $\gamma_{Ca^{2+}} - I$ değerleri [25]



Şekil 3. Farklı bağıntılar için $\gamma_{SO_4^{2-}} - I$ değerleri [25]

Şekil 2 ve 3 incelendiğinde, tüm bağıntılar için iyonik güçteki artışın aktivite katsayısında azalmaya sebep olduğu görülmektedir. İyonik gücün 0.1M dan 0.25M'a çıkartılması aktivite katsayısının %20 ila %40 arasında azalmasına neden olmuştur. Sabit sıcaklıkta çözünürlük çarpımı değişmeyecektir. Bağıntı 11 dikkate alındığında iyonik güçteki bu artış aktivite katsayısının azalmasına ve dolayısıyla kalsiyum sülfatın çözünürlüğünün artmasına neden olacaktır.

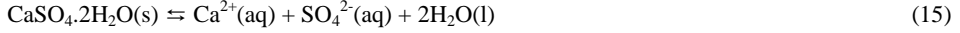
3.2.2. Ortak İyon Etkisi

Bir tuzun doymuş çözeltisine ortak iyonu bulunan bir başka tuz ilave edildiğinde tuzun çözünürlüğü azalır. Örneğin çözeltiyeye anyonu ortak ve tamamıyla dissosiyeye olduğu varsayılan bir tuzdan x mol ilave edilsin. Bütün iyonların ünivalent oldukları kabulü yapılsın. Bu durumda çözeltide kationların konsantrasyonu s, anyonların ise (s + x)'dir. Buna göre çözünürlük çarpımı, çözeltinin iyonik gücünün düşük olduğu düşünülerek;

$$s \cdot (s + x) = K_c = s_0^2 \quad (14)$$

bulunur [26]. Sabit sıcaklıkta çözünürlük çarpımı değişmeyeceği için, ortak iyon varlığı çözünürlükte azalmaya sebep olur. Bu etki *ortak iyon etkisi* olarak ifade edilir.

Ortak iyon etkisi Le Chatelier prensibi ile şöyle ifade edilebilir: Denge halinde bulunan bir sisteme, sabit basınçta, sistemi oluşturan parçalardan birinin ilave edilmesi dengeyi bozar ve denge ilave edilen bileşenin miktarını (konsantrasyonunu) azaltacak yönde değişir. Kalsiyum sülfat dihidratın çözünme reaksiyonu da bir denge reaksiyonu olduğuna göre;

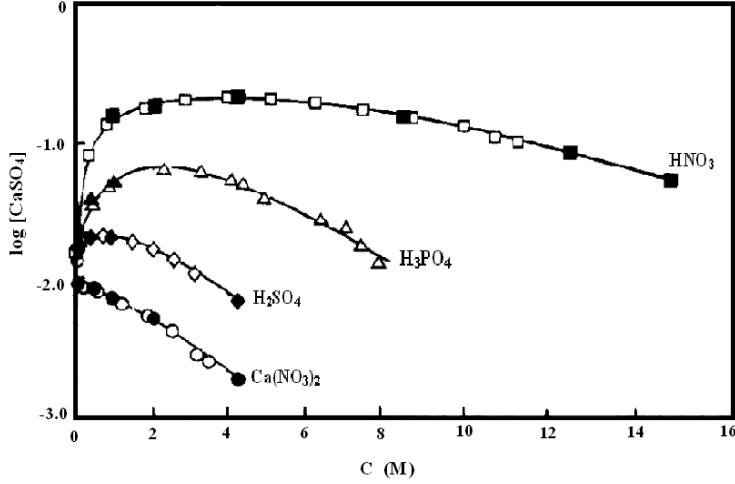


sabit sıcaklıkta, ortama SO_4^{2-} ya da Ca^{2+} ortak iyonlardan birinin ilavesi ile denge, ilave edilen bileşenin etkisini azaltacak yönde yani sağdan sola doğru değişecektir. Dolayısıyla kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüğü azalacaktır.

3.2.3. Tuz Etkisi

Az çözünen tuzların doymuş çözeltilerine onunla ortak iyonu bulunmayan ve tuzun iyonları ile kompleks yahut çok az dissosiyasyon veren ürünler vermeyen bir nötral tuzun ilavesi çözünürlüğü artırır. Bu olay daha önce sözü edilen iyonik gücün aktivite katsayısını azaltıp çözünürlüğü arttırmasının tam bir kanıtıdır. İyonik güç artışının bu etkisine tuz etkisi denir. Bazı hallerde nötral tuzun ilavesi sonradan çözünürlüğün azalmasına sebep olur [26]. Ortak iyonuna sahip ya da kompleks veren maddeler, bu etkilerinin yanında tuz etkisiyle aktivite katsayısını ve dolayısıyla çözünürlüğü etkilerler. Ortak iyonların (ortak iyon etkisi ve tuz etkisi), ortak olmayan iyonların (tuz etkisi) ve dissosiyasyon olmadan çözünen maddelerin (tuz etkisi) kalsiyum sülfat çözünürlüğünü arttırması ya da azaltması üzerine yapılmış literatürden alınmış deneysel ve teorik çalışmalar aşağıda incelenmiştir.

Zhang ve Muhammed [27] farklı konsantrasyonlarda $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HNO_3 içeren sulu çözeltilerdeki kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüklerini incelemişler ve elde ettikleri sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde ortak iyonu bulunan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 'ın kalsiyum sülfatın çözünürlüğünü belirgin bir biçimde azalttığı, yine ortak iyonu bulunan H_2SO_4 'ün ise çözünürlüğü düşük konsantrasyonlarda bir miktar arttırdığı daha sonra ise hızla düşürdüğü görülmektedir. HNO_3 'ün düşük konsantrasyonlarında kalsiyum sülfat çözünürlüğü belirgin bir biçimde artmış ancak artan nitrik asit konsantrasyonu ile çözünürlük azalma eğilimine geçmiştir. Nitrik aside göre daha az etkili olsa da H_3PO_4 'de benzer şekilde çözünürlüğü önce arttırmış sonra düşürmeye başlamıştır. Kalsiyum sülfatla ortak iyonu olmayan her iki madde (HNO_3 ve H_3PO_4) ile de gözlenen konsantrasyonun belirli bir değerin üstüne çıktıktan sonra çözünürlüğün düşmesi durumu net olarak açıklanmasa da yüksek konsantrasyonlarda ortamdaki çözücü moleküllerinin aktivitesinin azalmasının bu duruma neden olabileceği düşünülebilir. Aynı yazarlar HNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve HNO_3 - H_2SO_4 sistemlerinde kalsiyum sülfat dihidrat çözünürlüklerini incelemişler ve artan sülfürik asit ve kalsiyum nitrat konsantrasyonu ile kalsiyum sülfatın çözünürlüğünün düştüğünü göstermişlerdir [27]. Her iki madde kıyaslandığında ise sülfürik asidin çözünürlüğü düşürmedeki etkisi kalsiyum nitrata göre daha fazla olmuştur.



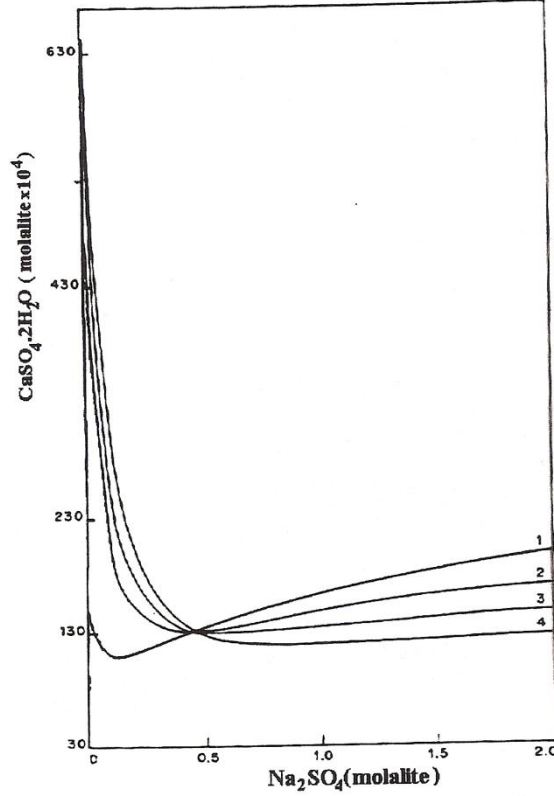
Şekil 4. Değişik sulu çözeltilerde 25°C'deki CaSO₄.2H₂O çözünlükleri [27]

Na₂SO₄ ve MgCl₂'ün sulu çözeltilerinde kalsiyum sülfat dihidratın çözünlüklerinin incelendiği bir diğer çalışma sonucu Şekil 5'de verilmiştir [28]. Sabit MgCl₂ konsantrasyonunda yaklaşık 0.2m Na₂SO₄ konsantrasyonuna kadar çözünlüğün hızla düştüğü ancak konsantrasyonun artışıyla artmaya başladığı görülmektedir. Çözünlüğün düşmesi sodyum sülfatın ortak iyon etkisi ile açıklanabilir. Belirli bir molalite değerinden sonra artan NaSO₄ konsantrasyonunun çözünlüğü artırmaya başlaması, artan iyonik gücün çözünlüğü artırmadaki etkisinin ortak iyon etkisine baskın gelmesi şeklinde açıklanabilir. Şekil 5'te dikkati çeken bir diğer durum ise artan MgCl₂ konsantrasyonu ile çözünlükteki artışın azalmasıdır. Kalsiyum sülfatla ortak iyonu olmayan ve tuz etkisiyle çözünlüğü arttırması beklenen magnezyum klorürün beklenen aksine bir davranış göstermesini Barba ve diğerleri [28] Cl⁻ anyonunun SO₄²⁻ anyonuna göre daha az polarize olmasıyla açıklamışlardır.

Banz ve Luty [25] kömür dönüşüm prosesi atıksularında yaptıkları deneysel çalışmada, atıksuda bulunan organik maddelerin kalsiyum ile kalsiyum-organik kompleksleri oluşturduklarını gözlemlemişlerdir. Bu kompleks yapılar kalsiyum sülfat çözünlüğünde artışa neden olurlar.

Kalsiyum sülfat çözünlüğüne ortak iyon etkisi ve tuz etkisinin incelendiği literatür çalışmalarından özetle şu sonuçlar çıkarılabilir:

1. Kalsiyum sülfatla ortak iyonu bulunan bir başka maddenin ilavesi ortak iyon etkisi ile kalsiyum sülfat çözünlüğünü azaltır, ancak eklenen madde çözeltinin iyonik gücünü arttıracığından çözünlüğü arttırmada da etkili olur.
2. Yabancı iyonlar hem iyonik gücü arttırarak hem de kalsiyum ya da sülfat ile iyon çifti ya da kompleks oluşturarak çözünlüğü arttırıcı yönde rol oynayabilir.
3. Artan iyonik güçle çözünlük değerinin arttığı bilinse de belirli bir iyonik güç değerinin üzerine çıkıldığında çözünlüğün azalmaya başladığı tespit edilmiştir. Çözünlükteki azalmanın başladığı iyonik güç değeri her madde için değişkendir ve deneysel olarak belirlenmelidir.



Şekil 5. NaSO₄ ve MgCl₂'ün sulu çözeltilerinde 40°C'deki CaSO₄.2H₂O çözünürlükleri, MgCl₂: (1) 0m; (2) 0,2m; (3) 0,4m; (4) 0,6m [28].

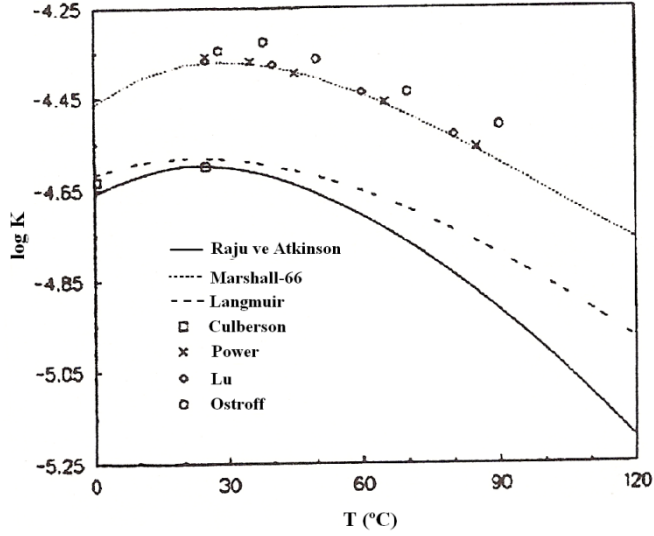
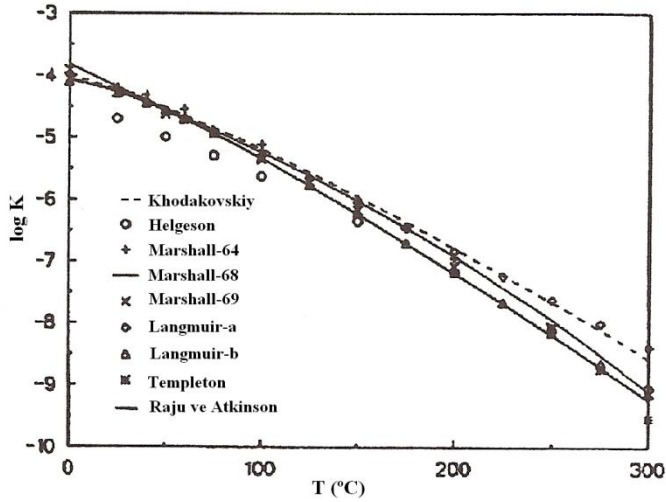
3.2.4. Sıcaklık

Sabit basınçta, sıcaklık ile denge sabiti (dolayısıyla çözünürlük sabiti) arasındaki ilişki ΔH° ın sıcaklıktan bağımsız olduğu kabulü ile Van't Hoff denklemi olarak adlandırılan;

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (16)$$

bağıntısıyla verilir. Bazı araştırmacılar ideal çözeltilerde geçerliliğini koruyan bu bağıntıyı temel alarak gerçek çözeltilerde sıcaklık ile çözünürlük çarpımı arasındaki bağıntıyı kurmaya çalışmıştır.

Raju ve Atkinson [23] yaptıkları çalışmada Van't Hoff eşitliğini C_p 'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak düzenlemesiyle, çözünürlük çarpımı ile sıcaklık arasında bir teorik model oluşturmuşlardır. Raju ve Atkinson'un 0-120°C sıcaklık aralığında kalsiyum sülfat dihidrat ve 0-300°C sıcaklık aralığında kalsiyum sülfat anhidrit için hesapladıkları çözünürlük çarpımları çalışmada yer alan diğer literatür bilgileri ile birlikte sırasıyla Şekil 6 ve 7'de verilmiştir.

Şekil 6. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ için K_{sp} -sıcaklık değişimi [23]Şekil 7. CaSO_4 için K_{sp} -sıcaklık değişimi [23]

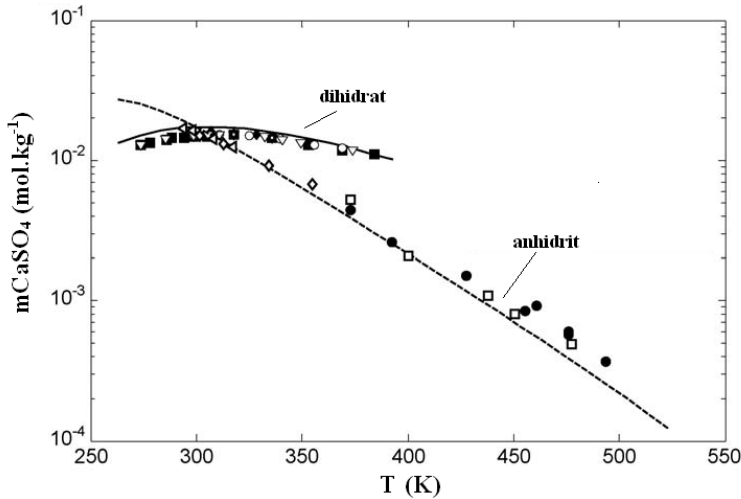
Şekil 6 ve 7 incelendiğinde kalsiyum sülfat anhidrit için 300°C den sonra çözünürlük çarpımı değerinin sıcaklık artışıyla hızla düştüğü gözlenmektedir. Ancak kalsiyum sülfat dihidrat için çözünürlük çarpımı değerleri 0°C-30°C arasında hafifçe artmakta bu değerden sonra ise artan sıcaklıkla hızla azalma eğilimindedir (Şekil 6). Sıcaklığın çözünürlük üzerine etkisi sadece katı fazın çözünürlük çarpımının değişimi şeklinde olsaydı; kalsiyum sülfat çözünürlüğünün artan sıcaklıkla azaldığı sonucuna ulaşmak pek zor olmayacaktı. Ancak sıcaklık; *katı fazın ortalama aktivite katsayısı, kompleks türlerin aktivite katsayıları ve kararlılıkları* olmak üzere üç farklı parametre üzerinde de etkilidir ve çözünürlük sıcaklık ilişkisi bu etkilerle beraber

değerlendirilmelidir. Klepetsanis ve Koutsoukos [18], yaptıkları çalışmada sıfır iyonik güçte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$ sistemi için 20°C, 30°C, 45°C ve 60°C sıcaklıklar için CaSO_4^0 iyon çifti ve NaSO_4^- komplekslerinin stabilite sabitlerini incelemişlerdir. Çizelge 3’de verilen kompleksler için kararlılığı sıcaklık artışıyla artmakta olduğu görülmektedir.

Çizelge 3. CaSO_4^0 ve NaSO_4^- için denge bağıntıları ve stabilite sabitleri ile sıcaklık ilişkisi [18]

Denge	$\log k_{20}$	$\log k_{30}$	$\log k_{45}$	$\log k_{60}$
$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4^0$	2,29	2,33	2,39	2,45
$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NaSO}_4^-$	0,69	0,71	0,75	0,79

Kabdaşlı [21] $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-NaCl}\text{-H}_2\text{O}$ sistemi için 0,5m iyonik güçte 25°C, 38°C, ve 50°C sıcaklıkları için aktivite katsayılarını (γ, Ca^{2+} ; γ, SO_4^{2-} ; γ, CaSO_4 ; γ, CaSO_4^0) hesaplamış ve artan sıcaklıkla aktivite katsayılarının azaldığını tespit etmiştir. Artan sıcaklıkla kalsiyum sülfatın çözünürlük çarpımının artmasına karşın, sıcaklıkla kompleks türlerin stabilite sabitleri de artar ve yine artan sıcaklıkla beraber aktivite katsayıları azalmaktadır. Çözünürlüğü etkileyen tüm bu parametreler birbirlerinin etkilerini nötrlemede ve sıcaklığın kalsiyum sülfat çözünürlüğüne etkisini azaltmaktadır. Messnaoui ve Bounahmidi’nin [29] kalsiyum sülfat çözünürlüğünü modelledikleri çalışma sonucu elde ettikleri çözünürlük grafiği literatürden aldıkları diğer verilerle beraber Şekil 8’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde kalsiyum sülfat anhidritin çözünürlüğünün sıcaklıkla azaldığı dihidratın çözünürlüğünün ise yaklaşık 55°’ye kadar sıcaklıkla çok hafif arttığı, daha yüksek sıcaklıklarda ise bir miktar azaldığı görülmektedir.



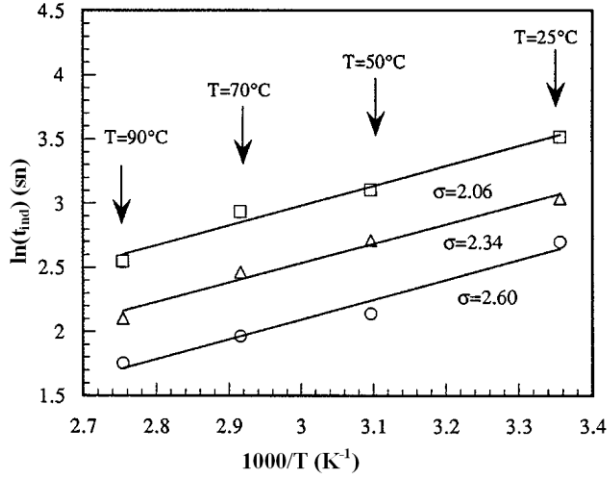
Şekil 8. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve CaSO_4 çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimi [29]

3.3. Çökme Hızı

Çöktürme prosesi çekirdek oluşumu, kristal büyümesi ve aglomerasyon olmak üzere üç adımda gerçekleşir. Çekirdek oluşumunun başlaması için geçen süre endüksiyon süresi olarak ifade edilir. Lancia ve diğerleri [24] endüksiyon süresi ile aşırı doyunluk arasındaki ilişkiyi,

$$t_{\text{ind}} \alpha (\ln \sigma)^{-2} \quad (17)$$

şeklinde ifade etmişlerdir ve aşırı doygunluğun (σ) 4'ten 7'ye çıkartılmasıyla endüksiyon süresinin 1200 saniyeden 60 saniyeye düştüğünü bulmuşlardır. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde aşırı doygunluk, sıcaklık ve endüksiyon süresi ilişkilerini belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışma [24] sonucu Şekil 8'de verilmiştir. Şekil 8 incelendiğinde artan aşırı doygunluk ve sıcaklıkla endüksiyon süresinin kısalmakta olduğu net olarak görülmektedir. Literatürde benzer şekilde sıcaklık ve aşırı doygunlukla endüksiyon süresinin ters orantılı olduğu başka çalışmalar da mevcuttur [30-32]. Klepetsanis ve Koutsoukos [18,19] artan sıcaklık ve aşırı doygunlukla kalsiyum sülfat dihidratın çökme hızının da arttığını bildirmişlerdir.



Şekil 8. Sıcaklık ve aşırı doygunlukla endüksiyon süresinin değişimi [24]

Ayrıca yapılan bir başka çalışmada, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında daha büyük kalsiyum sülfat dihidrat kristallerinin meydana geldiği ve artan sıcaklıkla kristal büyüme hızının da arttığı belirtilmektedir [33].

Ortamda bulunan yabancı iyonlar kalsiyum sülfatın çözünürlüğünü etkilediği gibi çöktürme kinetiği üzerine de etkilidir. Hamdona ve Al Hadad'ın [34] kadmiyum, bakır, demir ve krom tuzları varlığında yaptıkları çalışmada, metal iyonların varlığının kalsiyum sülfat dihidratın çöktürme hızını azalttığını bildirmişlerdir. Kabdaşlı ve arkadaşları [35] tekstil atıksularıyla yaptıkları çalışmada kalsiyum sülfat çöktürme prosesinin dengeye gelme süresinin bir haftaya varabildiğini bildirmişlerdir. Bunun sebebini tekstil atıksuyu içerisindeki kirliliklerin çöktürme hızını azaltması olarak açıklamışlardır.

Karıştırma hızının etkisinin incelendiği çalışmalara bakıldığında ise karıştırma hızının gerek çekirdek oluşumu gerekse kristalizasyon hızı üzerine pek etkili olmadığı görülmektedir [21,36, 37]. Kalsiyum sülfat kristalizasyon hızının karıştırma şiddetinden bağımsız olmasından dolayı, Maree ve diğerleri [36] kristalizasyon kinetiğinin yüzey kontrollü olduğu sonucuna varmışlardır. Kristalizasyon reaksiyonu iki aşamadan oluşan heterojen bir reaksiyondur. Bu aşamalar kristal yüzeyine iletim ve yüzeye katılımdır. Bu aşamalardan hangisi yavaşsa toplam reaksiyon hızı o aşamanın hızıdır. Eğer maddelerin kristal yüzeyine iletimi (kütle iletimi) kristal yüzeyine katılmadan yavaşsa belirleyici olan kütle iletiminin hızıdır ve karıştırma hızı difüzyon üzerine etkili olduğundan toplam reaksiyon hızını etkiler. Tam tersine eğer kristal üzerindeki katılım reaksiyonu hızı yavaşsa toplam reaksiyon hızı bu basamağa bağlıdır. Dolayısıyla kalsiyum sülfat kristalizasyon reaksiyonu yüzey kontrollü olduğu için kristalizasyon hızı karıştırma hızından bağımsızdır.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmada atıksulardaki sülfatın kalsiyum sülfat şeklinde çöktürülmesine etki eden faktörler incelenmiştir. Yapılan literatür incelemeleri sonucu aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

1. Sülfatın kalsiyum tuzları kullanılarak çöktürülmesi sonucu oluşacak kararlı tür sıcaklığa bağlı olarak kalsiyum sülfat dihidrat veya kalsiyum sülfat anhidrittir.
2. Ortak iyon etkisi kalsiyum sülfat çözünürlüğünü azaltır.
3. Yabancı iyonlar hem iyonik gücü arttırarak hem de kalsiyum ya da sülfat ile iyon çifti ya da kompleksler oluşturarak çözünürlüğü arttırıcı yönde rol oynar.
4. Artan iyonik güçle çözünürlük değeri artsa da belirli bir iyonik güç değerinin üzerine çıktığında çözünürlük değeri azalma eğilimindedir.
5. Aşırı doygunlukla beraber kalsiyum sülfat dihidratın çökme hızı artmaktadır.
6. Karıştırma hızı gerek çekirdek oluşumu gerekse kristalizasyon hızı üzerine pek etkili değildir. Kalsiyum sülfatın kristalizasyon kinetiği yüzey kontrollüdür.

Kalsiyum tuzlarıyla yapılan sülfat çöktürmesindeki problem, kalsiyum sülfatın çözünürlüğünün göreceli olarak fazla olmasıdır. Dolayısıyla işletmenin atıksuyuna uygulanan geleneksel sülfat çöktürme metoduyla limit değerlerin altına inilememektedir. Bir işletmeye ait atıksudaki sülfat kirliliğinin ana kaynağı sülfatlı bileşenler kullanan proseslerdir. Bu proseslerin çıkışındaki atıksuda çok daha yüksek konsantrasyonlarda sülfat bulunmaktadır.

Artan iyonik gücün belirli bir değerin üzerine çıkmasıyla çözünürlüğü azalttığı, bunun yanı sıra ortak iyon etkisinin de çözünürlüğü azaltmada etkili olduğu bilinmektedir. Ayrıca yapılan incelemeler sonucu aşırı doygunluğun çöktürme hızını arttırmada etkili olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla sülfatın yoğun olarak kullanıldığı proseslerin çıkışındaki atıksuyun kalsiyumlu bileşikler kullanılarak çöktürülmesi ile nihai sülfat konsantrasyonu limit değerlerin altına indirilebilir. Bu durumda düşük hacimdeki konsantre atıksu çok daha az maliyet ve zaman kullanılarak etkin bir biçimde arıtılmış olacaktır.

Acknowledgments / Teşekkür

Çalışmaya katkılarından dolayı Prof. Dr. Neşet Kadırgan ve Prof. Dr. Beyza Üstün'e çok teşekkür ederim.

SİMGE LİSTESİ

Kç	çözünürlük çarpımı
a_i	i bileşenin aktivitesi
γ_i	i bileşenin aktivite katsayısı
m_i	i bileşenin molalitesi
A	Debye-Hückel katsayısı
D	di elektrik sabiti
T	mutlak sıcaklık
I	iyonik güç
z_1	kasyon yükü
z_2	anyon yükü
K	denge sabiti
ΔH°	entalpi değişimi
R	üniversal gaz sabiti
σ	aşırı doygunluk
t_{ind}	endüksiyon süresi

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Tait, S. . Clark, W.P, Keller, J., Batston, D. J., “Removal of Sulfate from High-Strength Wastewater By Crystallisation”, *Water Res.*, 43, 762-772, 2009.
- [2] Weiner, E.R., “Applications of Environmental Chemistry”, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2000.
- [3] Ghigliazza R., Lodi, A., Rovatti, M., “Kinetic And Process Considerations On Biological Reduction of Soluble And Scarcely Soluble Sulfates”, *Resources, Conservation and Recycling*, 29,181–194, 2000.
- [4] Kosutic, K., Novak, I., Sipos, L., Kunst, B., “Removal of Sulfates and Inorganics From Potable Water By Nanofiltration Membranes of Characterized Porosity”, *Sep. Purif. Technol.*, 37,177–185, 2004.
- [5] Namasivayam, C. ve Sangeeth, D., “Application of Coconut Coir Pith For The Removal of Sulfate and Other Anions From Water”, *Desalination*, 219,1–13, 2008.
- [6] Benatti, C.T., Tavares, R., G., Lenzi, E., “Sulfate Removal From Waste Chemicals By Precipitation”, *J. Environ. Manag.*, 90,504-511, 2009.
- [7] Haghsheno, R., Mohebbi, A., Hashemipour, H., Sarrafi, A., “Study of Kinetic and Fixed Bed Operation of Removal of Sulfate Anions From an Industrial Wastewater By An Anion Exchange Resin”, *J. Hazard. Mater.*, 166, 961–966, 2009.
- [8] Boukhalfa, C., “Sulfate Removal From Aqueous Solutions By Hydrous Iron Oxide in The Presence of Heavy Metals and Competitive Anions: Macroscopic And Spectroscopic Analyses”, *Desalination*, 250, 428–432, 2010.
- [9] Garg, A., Mishra, I.M., Chand S., “Effectiveness of Coagulation and Acid Precipitation Processes For The Pre-Treatment of Diluted Black Liquor”, *J. Hazard. Mater.* 180,158–164, 2010.
- [10] Silva, R., Cadorin, L, Rubio, J., “Sulphate Ions Removal From an Aqueous Solution: I. Co-Precipitation With Hydrolysed Aluminum-Bearing Salts” *Miner. Eng.*, doi:10.1016/j.mineng. 2010.08.016, 2010.
- [11] US EPA, “Fact Sheet: National Secondary Drinking Water Standards”. Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Office of Water (570/9-91-019FS), 1991.
- [12] “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği”, *Resmi Gazete*, Sayı: 25687, 31 Aralık 2004.
- [13] İSKİ, “Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği”, *Bizim Gazete*, 26 Haziran 2008.
- [14] Najibi, S.H., Miiller-Steinhagen, H., Jamialahmadi M., “Calcium Sulphate Scale Formation During Subcooled Flow Boiling”, *Chem. Eng. Sci.*, 52, 8, 1265-1284, 1997.
- [15] Ben Ahmed, S., Tlili, M., Ben Amor, M., Ben Bacha, H., Elleuch, B., “Calcium Sulphate Scale Prevention In A Desalination Unit Using The SMCEC Technique”, *Desalination*, 167, 311-318, 2004.
- [16] Maree, J. P., ve Strydom, W. F., “Biological Sulphate Removal in An Upflow Packed Bed Reactor”, *Water Res.*, 19, 9, 1101-1106, 1985.
- [17] Liamleam, W., Annachatre, A.P., “Electron Donors for Biological Sulfate Reduction”, *Biotech. Adv.*, 25,452–463, 2007.
- [18] Klepetsanis, P. G. ve Koutsoukos, P. G., “Spontaneous Precipitation Of Calcium Sulfate At Conditions of Sustained Supersaturation”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 143, 2, 299-308, 1991.
- [19] Klepetsanis, P. G. ve Koutsoukos, P. G., “Precipitation of Calcium Sulfate Dihydrate at Constant Calcium Activity”, *J. Cryst. Growth*, 98, 480-486, 1989.
- [20] Kontrec,J., Kralj, D., Brecevic, L., “Transformation of Anhydrous Calcium Sulphate Into Calcium Sulphate Dihydrate In Aqueous Solutions”, *J. Cryst. Growth*, 240, 203–211, 2002.

- [21] Kabdaşlı, I., “Kimyasal Çöktürme ile Sülfat Giderilmesinde Yaklaşımlar ve Uygulama Esasları”, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, 1995.
- [22] Azimi, G. Papangelakis, V.G., Dutrizac, J.E., “Modelling of Calcium Sulphate Solubility In Concentrated Multi-Component Sulphate Solutions”, *Fluid Phase Equilib.*, 260, 300–315, 2007.
- [23] Raju, K. U. G. ve Atkinson, G., “The Thermodynamics of Scale Mineral Solubilities 3. Calcium Sulfate in Aqueous NaCl”, *J. Chem. Eng. Data*, 35,361-367, 1990.
- [24] Lancia, A., Musmarra, D. ve Prisciandaro, M., “Measuring Induction Period for Calcium Sulfate Dihydrate Precipitation”, *AIChE J.*, 45, 2, 390-397, 1999.
- [25] Banz, I., Luthy, R. G., “Calcium Sulfate Solubility in Organic-Laden Wastewater”, *J. Environ. Eng.*, 111, 3, 317-335, 1985.
- [26] Berkem, A. R., Baykut, S., Berkem, M. L., “Fizikokimya”, İstanbul Üniversitesi Basımevi, İstanbul, 1994.
- [27] Zhang, Y., Muhammed, M., “Solubility of Calcium Sulfate Dihydrate in Nitric Acid Solutions Containing Calcium Nitrate and Phosphoric acid”, *J. Chem. Eng. Data*, 34,121-124, 1989.
- [28] Barba, D., Brandani, V. ve Di Giacomo, G., “Solubility of Calcium Sulfate Dihydrate in the System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ”, *J. Chem. Eng. Data*, 29, 42-45, 1984.
- [29] Messnaoui, B., Bounahmidi, T., “On the modeling of calcium sulfate solubility in aqueous solutions”, *Fluid Phase Equilib.* 244,117–127, 2006.
- [30] Prisciandaro, M., Lancia, A., Musmarra, D., “Gypsum Nucleation Into Sodium Chloride Solutions”, *AIChE J.*, 47, 4, 929-934, 2001.
- [31] Alimi, F., Elfil, H., Gadri, A., “Kinetics of the Precipitation of Calcium Sulfate Dihydrate In A Desalination Unit”, *Desalination*, 57, 9-16, 2003.
- [32] Gominsek, T., Lubej, A., Pohar, C., “Continuous Precipitation of Calcium Sulfate Dihydrate From Waste Sulfuric Acid And Lime”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, 939–947, 2005.
- [33] Söhnel, O., Krivankova, I., Krcmar, S. ve Jurcova, M., “Gypsum Crystals Formed on Decomposing Calcium Citrate”, *J. Cryst. Growth*, 112,415-420, 1991.
- [34] Hamdona, S.K., Al Hadad, U.A., “Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate In The Presence of Some Metal Ions”, *J. Cryst. Growth*, 299,146–151, 2007.
- [35] Kabdasli, I., Tunay, O., Orhon, D., “Sulfate Removal from Indigo Dyeing Textile Wastewaters”, *Water Sci. Technol.* 32, 21–27, 2005.
- [36] Maree, J. P., du Plessis, P., ve van der Walt, C. J., “Treatment of Acidic Effluents with Limestone Instead of Lime”, *Water Sci. Technol.*, 26,345-355, 1992.
- [37] El Moussaouiti, M., Boistelle, R., Bouhaouss, A., Klein, J.P., “Crystallization of Calcium Sulphate Hemihydrate in Concentrated Phosphoric Acid Solutions”, *Chem. Eng. J.*, 68, 123-130, 1997.