

BÖLÜM 2

SU SAFLAŞTIRMA, ÇEVRE KONTROL

Giriş

Su saflaştırma ve atık su işlemleri, uzun yıllardan beri şehirleşmenin getirdiği en büyük problemlerden biri olmaya devam etmektedir. Ancak, kimya endüstrisinde uygun şekilde hazırlanmış suyun önemi tamamen anlaşılmıştır. Kimya mühendisleri için, endüstriyel atık sular çözüm bekleyen bir sorun olmaya devam etmektedir. Günümüzde oluşmaya başlayan çevre bilinci, hava ve su kirliliği konusunda alınacak önlemlerin yasalarla zorunlu hale getirilmesi, cezai yaptırımların uygulanması bu problemin önemini ve ciddiyetini göstermektedir. Bütün bunlar, endüstrinin bu konuda çalışmalar ve projeler üretmesini gerekli kılmaktadır. Her bir endüstri kolu için, atık giderme işlemleri farklılık göstermektedir. Ancak, genel olarak bazı temel prensipler üzerinde durulabilir: Atık suların arıtılarak, pahalı olmayacaksa değerli yan ürünlerin geri kazanılması, nötralleştirme maliyetini azaltmak için atık suların küçük yapay havuzlarda depolanmasını sağlamak gibi.

Kimyasal bir işletmenin kurulacağı yerin seçiminde bulunacak suyun kalitesi ve miktarı çok önemlidir. Hem yer altı hen de yüzey sularının her ikisi de kış sürecinde hemen hemen sabit sıcaklıkta kaldığı için soğutma amacıyla kullanıma daha uygun olmaktadır. Ancak, bu yer altı sularının pH'si ve sertliği daha fazladır. Bu durum, boru içlerinde sert kireç tabakası oluşumuna sebep olacağı için, verimin düşmesi ve ek maliyetler gibi istenmeyen durumlar yaratır.



Suyun içerdiği safsızlıklar, bölgelere ve ülkelere göre değişkenlik gösterir. Sert su, belli bir değerin üzerinde çözünmüş kalsiyum ve magnezyum tuzlarını içerir. Bu tuzlar genellikle, bikarbonat, klorür, sülfat ve nitratlar şeklindedir ve sabun ile çözünmeyen tortular oluşturur. Özellikle, sülfat, karbonat ve silikat tuzları buhar kazanlarında çözünmeyen film tabakası oluşumuna sebep olacağı için, ısı iletkenliğinin azalmasına ve giderim için ek maliyetlere sebep olur.

Çeşitli su kirletici türleri doğada anorganik, organik ve biyolojik olarak sınıflandırılabilir. En yaygın anorganik su kirleticileri, zehirli ve kanserojen olan Pb, Hg, Cu, As, Zn Cr ve Cd gibi ağır metallerdir. Ek olarak, nitratlar, sülfatlar, fosfatlar, florürler, klorürler ve okzalatlar da bazı ciddi tehlikeli etkilere sahiptir. Zehirli/zararlı organik kirletici maddeler böcek öldürücüler, bitki öldürücüler, mantar öldürücüler; çok halkalı hidrokarbonlar (PAH'lar), fenoller, poliklorlu bifeniller, halojenli aromatik hidrokarbonlar, formaldehit, polibromlu bifeniller, bifeniller, deterjanlar, yağlar, gresler vb. atık sularda da bulunurlar. Atık sularda gelişen farklı türdeki mikroplar, pek çok hastalığa sebep olabilir. Zararlı mikroplar bakteri, mantar, alg, plankton, amip, virüs ve diğer kurtları içerir. Bu su kirleticiler, suda solvatize, kolloidal (asıltı) veya süspansiyon şeklinde bulunabilir.

Atık su arıtımı ve yeniden kullanımı önemli bir konudur ve bilim adamları bunun için, ucuz ve uygun teknolojiler aramaktadır. Su arıtma teknolojileri üç amaç için kullanılır, su kaynağındaki kirliliğin azaltılması, atık su arıtma ve geri dönüşüm. Şu anda, unit operasyonlar ve kimyasal prosesler, birincil, ikincil ve üçüncül işlemler şeklinde bir araya getirilmektedir. Birincil arıtma, fiziksel ve kimyasal nitelikte bir ön arıtma işlemlerini içerir; ikincil arıtma ise atık suların biyolojik arıtımı ile ilgilidir. Üçüncül arıtma işlemlerinde, atık su (birincil ve ikincil işlemlerle arıtılmış), farklı amaçlar için, örneğin içme, endüstriyel, tıbbi vb. Malzemeler için kullanılabilen, kaliteli suya dönüştürülür.

Table 1 Applicability, suitability and costs of wastewater treatment and reclamation technologies^b

Wastewater technologies	Applicability	Suitability	Costs (US\$ per one million liters of treated water)
Primary technologies			
Screening, filtration and centrifugal Separation	Ss & SI IOB	RSrT	25–450
Sedimentation and gravity separation	Ss IOB	RSrT	5–10
Coagulation	Ss & SI I	RT	25–500
Flotation	Ss IOB	RT	5–25
Secondary technologies			
Aerobic	SI & Ss O	RT	20–200
Anaerobic	SI & Ss O	RT	20–200
Tertiary technologies			
Distillation	SI IOB	RT	15–2000
Crystallization ^a	SI IO	RSrT	50–150
Evaporation ^a	SI & Ss IOB	RSrT	15–200
Solvent extraction	SI OV	RSrT	250–2500
Oxidation ^a	SI IO	RSrT	100–2000
Precipitation ^a	SI IO	RT	20–500
Ion Exchange	SI IO	RSrT	50–200
Micro- and ultra-filtration	SI IOB	RSrT	15–400
Reverse osmosis	SI IOB	RSrT	20–450
Adsorption	Ss & SI IOB	RSrT	50–150
Electrolysis	SI IO	RSrT	—
Electrodialysis	SI IO	RSrT	15–400

^a Rarely used. ^b Abbreviations: SI: soluble, Ss: suspended, I: inorganics, O: organics, V: volatiles, B: biologicals, R: reclamation, T: treatment and Sr: source reduction.

Suyun kalitesi, miktarı, içerdği safsızlıklar ve kirlenme problemleri oldukça karmaşıktır ve karar vermede çok iyi bir çalışma yapılmalı, gerekirse alternatif kaynaklar da göz önünde bulundurulmalıdır.

Su sertliği, genellikle suda çözünmüş olan kalsiyum ve magnezyum tuzlarının kalsiyum karbonat eşdeğeri olarak ifade edilir.

Su sertliği, genel olarak iki şekilde sınıflandırılır:

- i. Karbonat sertliği (Geçici sertlik)
- ii. Karbonat olmayan sertlik (Kalıcı sertlik)

Karbonat sertliğine, kalsiyum ve magnezyum bikarbonatlar $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ ve $[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$ sebep olur. Kalıcı sertlik ise, kalsiyum ve magnezyumun, sülfat ve klorür tuzlarının $[\text{CaSO}_4; \text{MgSO}_4 \text{ ve } \text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2]$ sebep olduğu sertlik türüdür.

Bunların dışında, sodyum tuzları, alümina (Al_2O_3) ve silika (SiO_2) gibi bileşikler de su sertliğine olumsuz etkide bulunur.

Su analizinde çok çeşitli birimler kullanılabilir:

ppm : (parts per million) milyonda bir birime verilen isimdir.

gpg : (grain per gallon); Galon başına tane), 1 ABD galonu suda (3,785412 L) çözünmüş 1 tane (64,8 miligram) kalsiyum karbonat olarak tanımlanır. Yaklaşık 58.000 parça suda 1 parça veya milyon başına 17,1 parça (ppm) anlamına gelir.

Bir diğerk kullanılan birim, litrede mg (mg L^{-1}) şeklindedir.

Suda bulunabilecek diğerk safsızlıklar, süspansiyon halindeki çözünmeyen maddeler,, renklendirici organik maddeler ve çözünen gazlardır. Bu gazlar, CO_2 , O_2 , N_2 ve kükürtlü sularda H_2S 'dir.

Kabaca, bütün endüstri suyun %70'ine yakınını soğutma amacıyla kullanmaktadır.

SU İYİLEŞTİRME (Water Conditioning)

Su saflaştırma işlemi, suyun amaca uygun hale getirilmesidir. Her endüstri kolunun kendine özgü yöntemleri vardır. Örneğın, çamaşırhanelerde kalsiyum ve magnezyum sabunlarının kumaşın üzerine çökerek leke yapmasını önlemek için, sıfır sertlikte su kullanılması önemli ve gereklidir. Kağıt ve tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların, sert sulardaki Ca ve Mg iyonlarıyla yapacağı kompleksleşmeyi ve istenmeyen çökelek oluşumunu önlemek için yine suyun sıfır sertlikte olması gerekir.

YÖNTEMLER

Kullanım amacına göre, farklı yumuşatma (sertlik giderme) ve saflaştırma (ortamdaki hastalık yapan mikroorganizmalar, patojenler) yöntemleri uygulanabilir. Suyu sertlik veren bileşiklerin miktarının azaltılması veya tamamen uzaklaştırılması işlemi «**Yumuşatma**», organik maddelerin ve mikroorganizmaların uzaklaştırılması ise «**Saflaştırma**» terimleriyle ifade edilir.

Saflaştırma prosesinde yer alan önemli bir diğer yöntem: ***Berraklaştırmadır*** (Clarification, klarifikasyon) bu işlemin amacı, suda renklenmeye ve bulanıklaşmaya sebep olan maddelerin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Berraklaştırma işlemi, soğuk suyun yumuşatılması sırasındaki çöktürme ile birlikte uygulanmaktadır.

i. İyon değiştirme yöntemi

Bu yöntem, 1852 yılında, sulu amonyak çözeltisinin bazı topraklardan geçirildiğinde, toprakta bulunan kalsiyum iyonlarının, amonyak ile yer değiştirdiği gözlemine dayalı olarak tesadüfen bulunmuştur.

Günümüzde bu yöntem, pek çok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde, katı maddede bulunan hidratize iyonlar, sulu çözeltideki iyonlarla yer değiştirmesi temeline dayanır. Katı maddenin (iyon değiştirici) sabit kısmı hareket etmeyen (sabit) bir yüke (negatif veya pozitif), yüzeyi ise bu yükü nötralleştirmek için gerekli hareketli iyonlardan (negatif veya pozitif) oluşmaktadır. İyon değiştiricinin sabit negatif ucuna bağlı hareketli pozitif grubun, çözeltideki pozitif grupla yer değiştirmesi ile *katyon değişimi* olur. Bu tür reçineler “***katyon değiştirici reçine***” ve Anyon değişiminde ise bunun tam tersi olur bu durumda ise ‘***anyon değiştirici reçine***» olarak adlandırılır.

İyon değişimi, suda bulunan safsızlık iyonlarının iyon değişim reçinesi tarafından salınan iyonlarla değiştirildiği hızlı ve geri dönüşümlü bir işlemdir. Safsızlık iyonları reçine tarafından alınır ve reçinenin orijinal iyonik yapısına geri döndürülmesi için, periyodik olarak yenilenmesi gerekir..

İki temel reçine türü vardır - katyon değişim ve anyon değişim reçineleri. Katyon değişim reçineleri, suda bulunan safsızlık katyonları karşılığında Hidrojen (H^+) iyonları veya diğer pozitif yüklü iyonları serbest bırakır. Anyon değişim reçineleri, suda bulunan safsızlık anyonları karşılığında hidroksil (OH^-) iyonları veya diğer negatif yüklü iyonları serbest bırakır. Günümüzün modern iyon değişim reçineleri, ya güçlü asidik katyon değiştiriciler oluşturmak için sülfonatlanmış ya da güçlü bazik veya zayıf bazik anyon değiştiriciler oluşturmak için aminlenmiş stirendivinilbenzen kopolimerleri gibi sentetik polimerlerden hazırlanır.

Aşağıdaki iyonlar ham sularda yaygın olarak bulunur:

Katyonlar

Kalsiyum (Ca^{2+})

Magnezyum (Mg^{2+})

Sodyum (Na^+)

Potasyum (K^+)

Demir (Fe^{2+})

Anyonlar

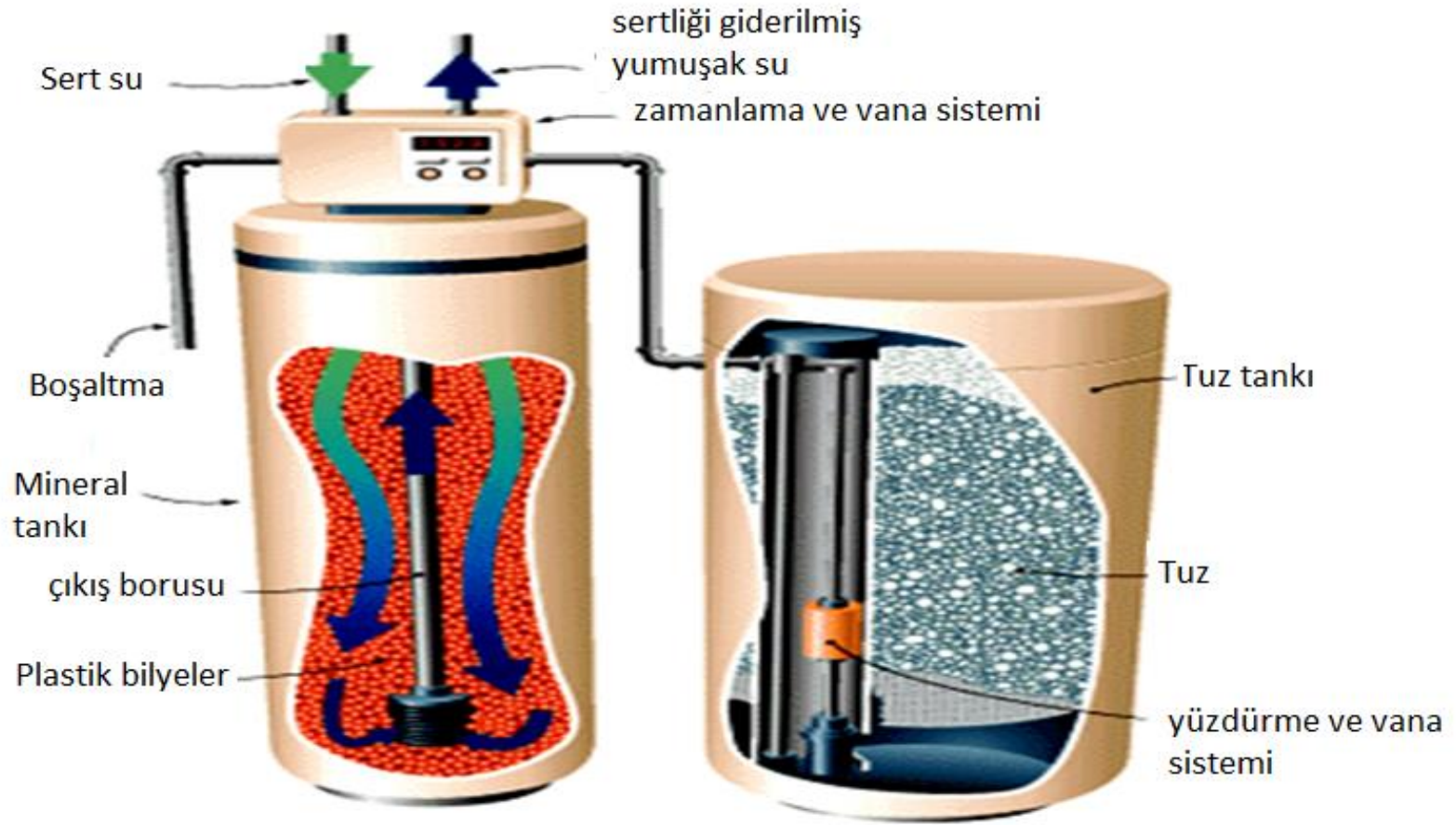
Klorür (Cl^-)

Bikarbonat (HCO_3^-)

Sülfat (SO_4^{2-})

Karbonat (CO_3^{2-})

Nitrat (NO_3^-)



Mineral tankından geçen su, pozitif yüklü kalsiyum ve magnezyum iyonlarını negatif yüklü plastik boncuklar tarafından tutulur. Kalsiyum ve magnezyum iyonlarını tutarak doymuş hale gelen su tankına, bu iyonların sodyum ile yer değiştirerek rejenere edilmesi için tuzlu su tankından, su tankına tuzlu su çözeltisi aktarılır. Su tankının tepesindeki bir sayaç, şarj döngülerini düzenler. Vana düzeneği, rejenerasyon döngüsünün her aşaması için su akışını yönlendirir.

Endüstriyel anlamda ilk kullanılan iyon değiştiriciler "anorganik zeolitlerdir". Bunlar doğal olarak bulunan alüminyum silikatlarıdır. Bunlar, iyon değiştirme kapasitesi oldukça azdır.

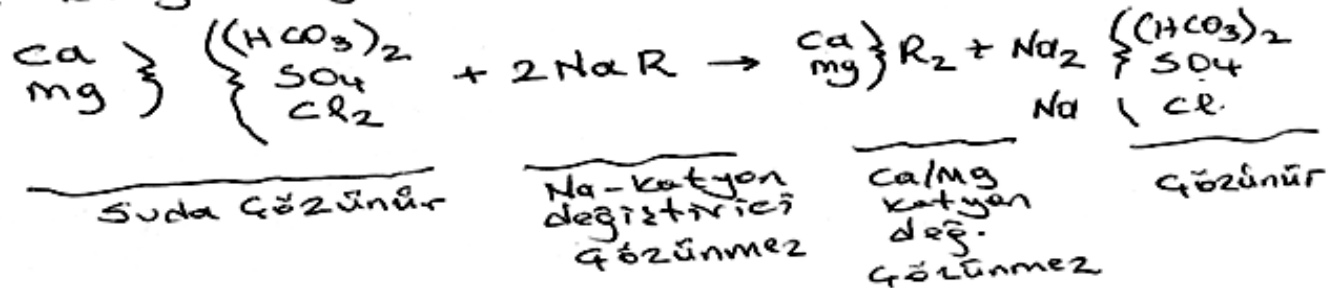
Daha sonra geliştirilen ve organik reçemelerden oluşan iyon değiştiricilerin kapasitesi oldukça yüksektir. Organik iyon değiştiriciler, yine doğal kaynaklardan; kömür ve linyitin sülfolanması, elde edilmiştir. Ancak, en yüksek kapasiteli iyon-değiştiriciler, polistiren - divinilbenzen esaslıdır. İyon-değiştirici reçemelerin %80'nden fazlası su softlaştırma proseslerinde kullanılmaktadır. Bunun dışında, uranyum, yitriyum veya streptomycin gibi elementlerin sulu çözeltilerinden kazanılmasında, şekerin kristallenmesini kolaylaştırmak için şeker suyunun safsızlıklarını uzaklaştırılmasında, gıda teknolojisinde, katalizör ve polar olmayan çözeltilerin kurutulmasında uygulanmaktadır.

Sodyum-katyon değişimi prosesi

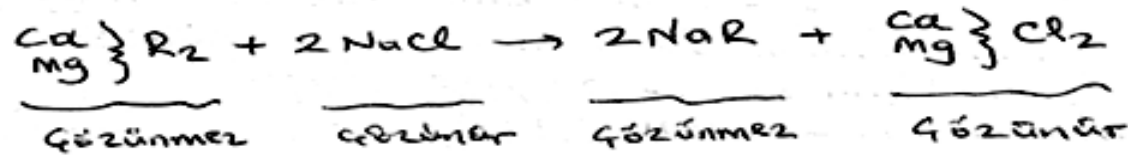
Suyun yumuşatılması amacıyla en çok kullanılan procestir. Sert suların yumuşatılması sırasında, suya sertliği veren Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonları, Na^+ iyonu ile yer değiştirilerek sudan uzaklaştırılır. Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının tamamen sudan uzaklaştırılması, katyon değiştirici reğimenin kapasitesi ile orantılıdır. Ancak; reğime sodyumun solu ozeltisiyle pH 6-8 aralığında muamele edilerek "reğenere" edilebilir. Su sertliğinin ęiderilmesinde kullanılan sodyum veya hidrojen ierer katyon değiştiriciler; sülfolanmış stren-diyumil benzeri tipinde sentetik reğime içerir. Bu tip reğime ler $150^{\circ}C$ ye kadar sıcaklıklara ve 0-14 gibi geniş pH aralıklarında kararlıdır. Ayrıca ykseltgenlere karşı da dirençlidir.

Reaksiyon

"R" katyon değiştirici radikali ęosterir

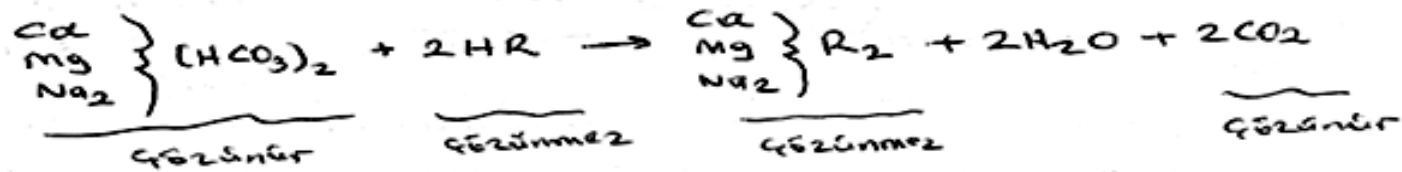


Regenerasyon reaksiyonu :

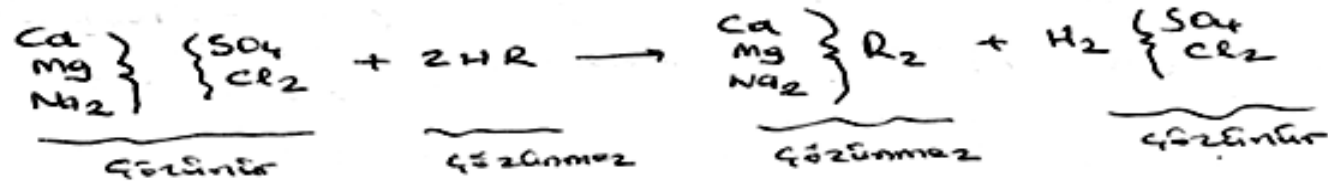


Hidrojen-katyon değişimi prosesi

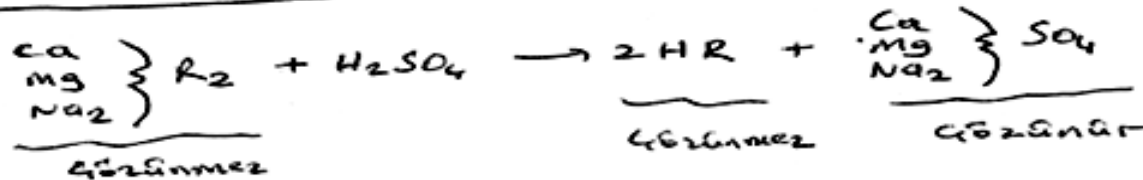
Sodyum - katyon prosesine benzer. Katyon değişimi yapan reçme, sodyum katyonu yerine hidrojen iyonu içerir. "R" sembolü hidrojen - katyon değiştiricinin radikalini gösterir ve bikarbonatlar ile değişir.



Sülfat ve klorürler ile olan reaksiyonda, "R" değiştiricinin organik radikalini gösterir.



Regenerasyon



Bu işlem sonunda suda kalan asit istenmeyen yan etkilerden dolayı nötralleştirilerek ortamdan uzaklaştırılır.

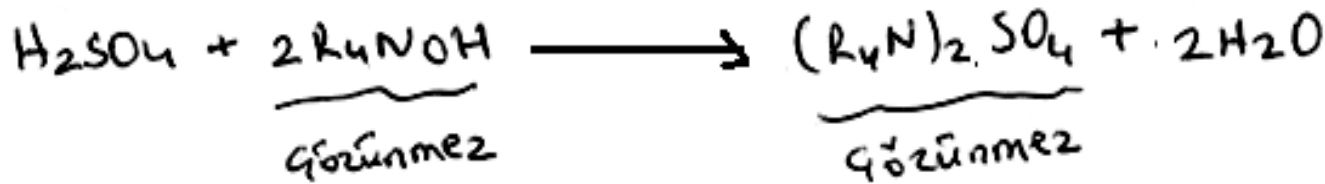
Anyon değişimi yöntemi

İki türü vardır:

1. Kuvvetli bazik
2. Zayıf bazik

Her iki tür, H_2SO_4 , HNO_3 ve HCl gibi kuvvetli ve iyonlaşan mineral asitleri ortamdan uzaklaştırır. Ancak kuvvetli bazik tür, silisilik ve karbonik asit gibi zayıf iyonlaşabilen asitleri de ortamdan uzaklaştırır.

R_4N^+ anyon-değiştirici reçinenin sabit kısmını göstermek üzere, kuvvetli iyonlaşabilen bir asidin anyon değişimi aşağıda gösterilmiştir:



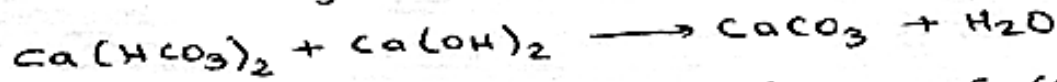
Soda-Kireç Prosesi

Su sertliğini gidermek için kullanılan önemli bir yöntemdir. Günümüzde bu yöntem başlıca iki şekilde uygulanmaktadır.

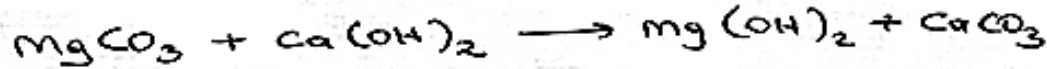
- 1- Soğuk kireç yöntemi
- 2- Sıcak kireç yöntemi

Sert sulardaki kalsiyum iyonları CaCO_3 , magnezyum iyonları ise $\text{Mg}(\text{OH})_2$ şeklinde ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Bu reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir:

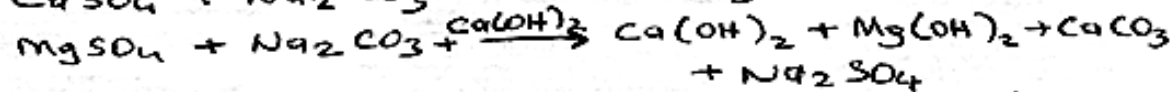
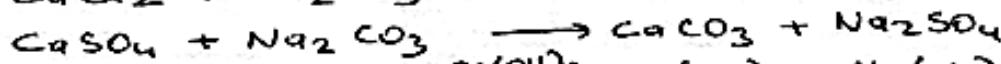
Karbonat Sertliği için;



MgCO_3 oldukça çözünen bir bileşik olduğundan, sisteme ilave kireç katılması gerekir:



Karbonat dışındaki çözünebilen diğer kalsiyum ve magnezyum tuzları için:



Karbonat sertliğinde, her kalsiyum bikarbonat için 1 mol kireç gerektirken, her mg-bikarbonat için 2 mol kireç gerekmektedir.

1000 m³ sudan 100 ppm sertliğin uzaklaştırılması için kullanılacak reaktif miktarları:

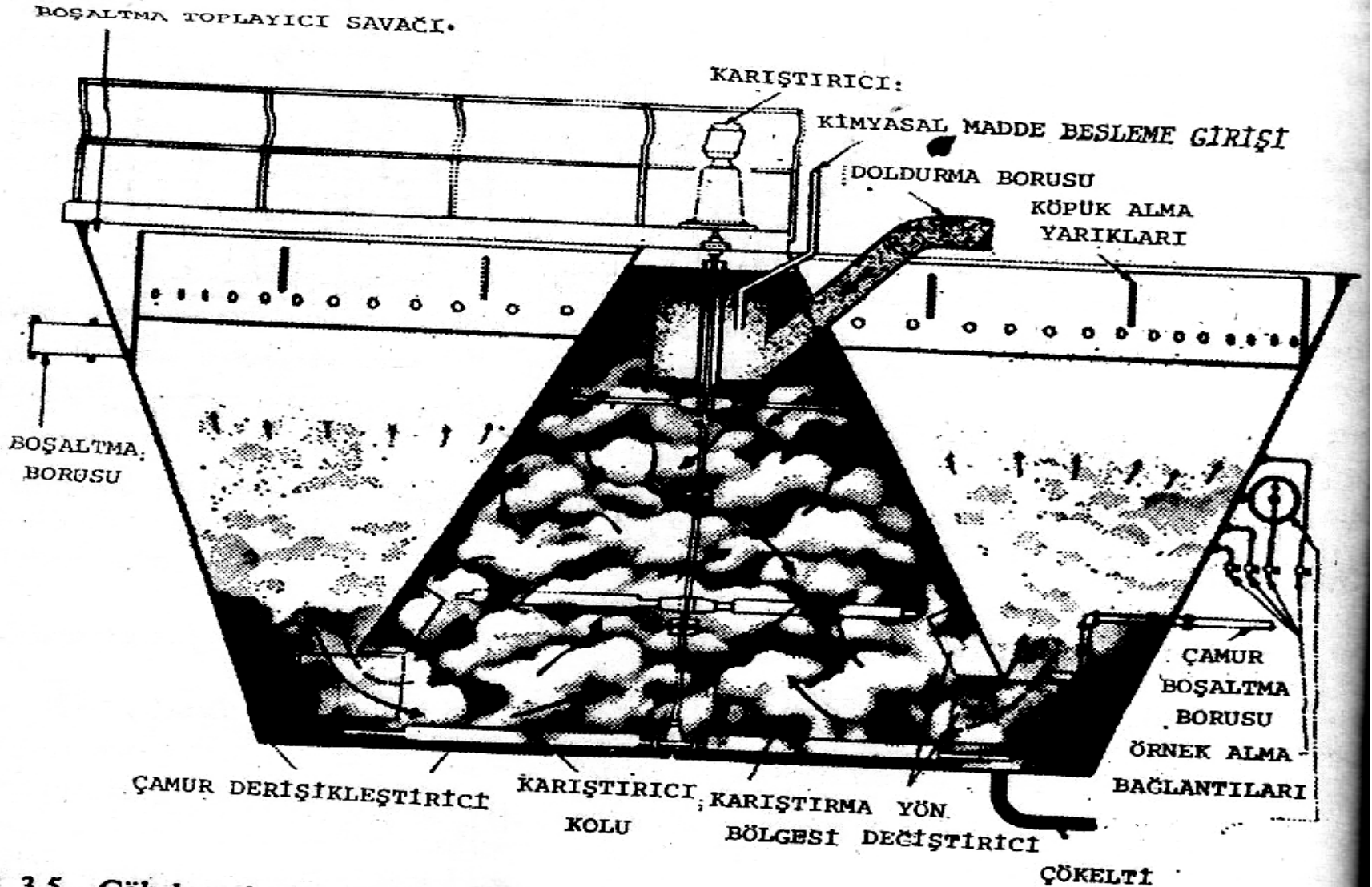
Kalsiyum bikarbonat sertliği için	→ 62,4 kg kireç
Magnezyum " " "	→ 124,7 kg kireç
Kalsiyum karbonat dışı sertlik için	→ 103,1 kg Soda
Magnezyum karbonat dışı sertlik için	→ 105,6 kg Soda 62,4 kg kireç

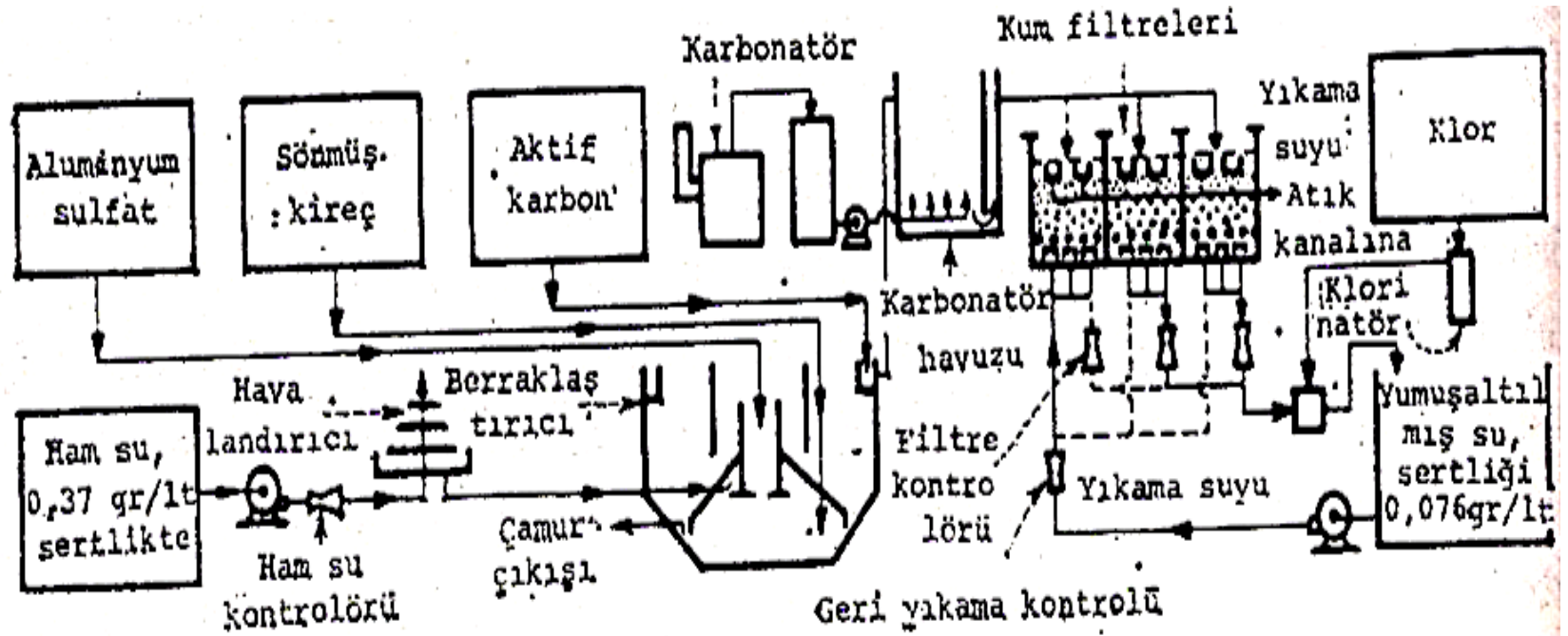
"Soğuk-Soda Prosesi" kısmi yumuşatma için kullanılır ve reaktif reaksiyonlarında daha ucuz ve sınırdan kireç kullanılır. İyi bir gökölmenin sağlandığı durumlarda, kalsiyum sertliği 35 ppm'e kadar düşebilir. Bu yöntem, daha çok şehir şebeke sularının yumuşatılmasında uygulanır. (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2)

Ayrıca, kalsiyum bikarbonat sertliğinin soğutma suyu sistemlerinde kabuk oluşturma (boru içlerinde) problemi oluşturmaması sebebiyle bu proses uygulanır. Mg-karbonat sertliği istenilen ekonomik bir düzeye kadar düşürülebilir, ancak daha az kalıntı isteriyorsa $Mg(OH)_2$ 'in çözünürlüğünü azaltmak için ilave hidroksil iyonu katılmalıdır. prosesde, çöktürmeye yardımcı olması için ortamı, alüminyum ve demir(III) sülfat katılır. Günümüzde, çöktürücü olarak organik elektrolitler kullanılmaktadır.

Sıcak kireç-soda yöntemi tamamen buhar kızanlarında besleme suyunun yumuşatılması amacıyla kullanılmaktadır.

Şekil 2.1. soğuk soda-kireç prosesiyle suyun kısmi yumuşatılması





Ham su (0,376 gr/lt) 2585 m³

Sönmüş kireç 903 kgr

Aluminyum sulfat 46,3 kgr

Aktif karbon 2,1 kgr

Klor 2,1 kgr.

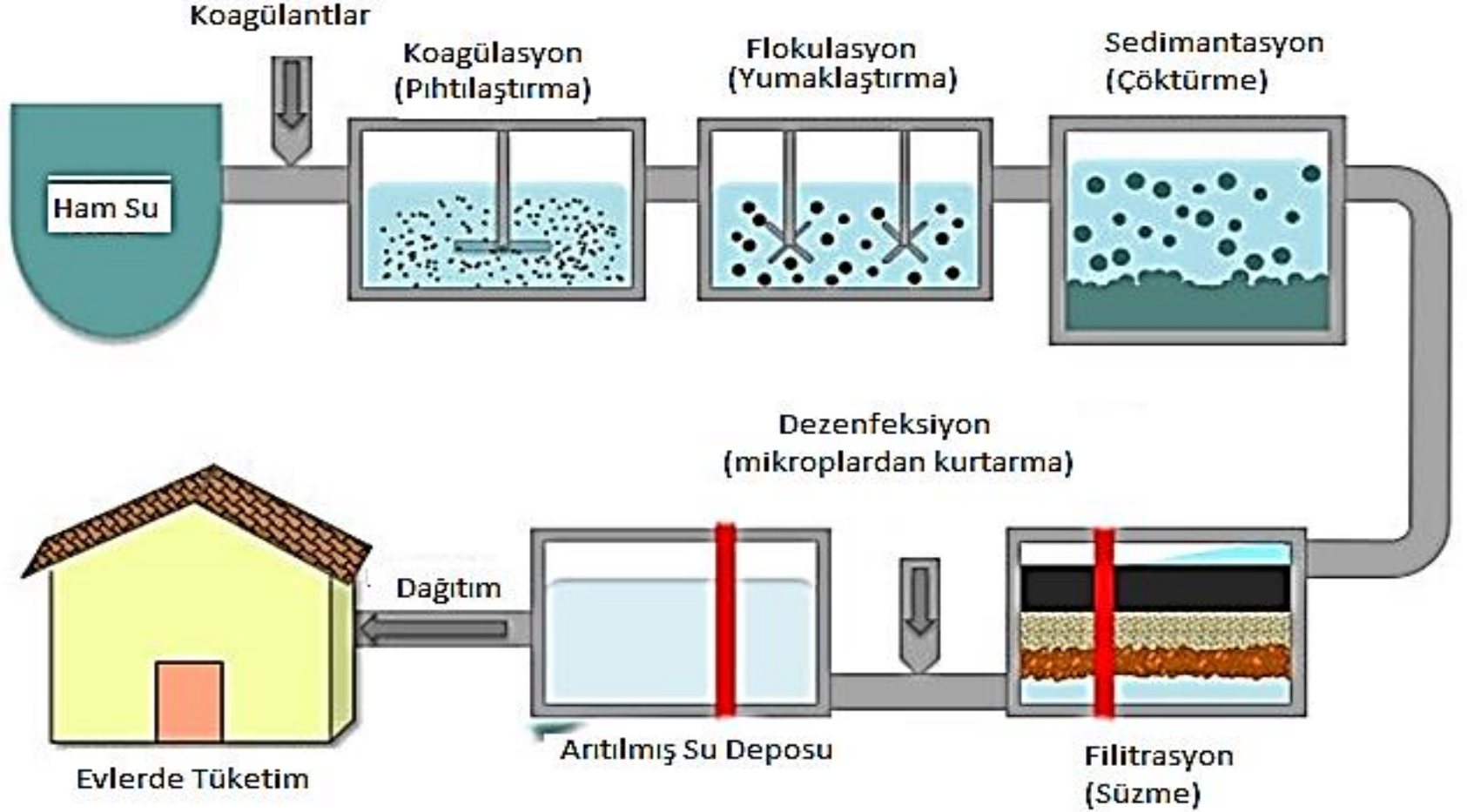
Elektrik 69,5 kw-hr

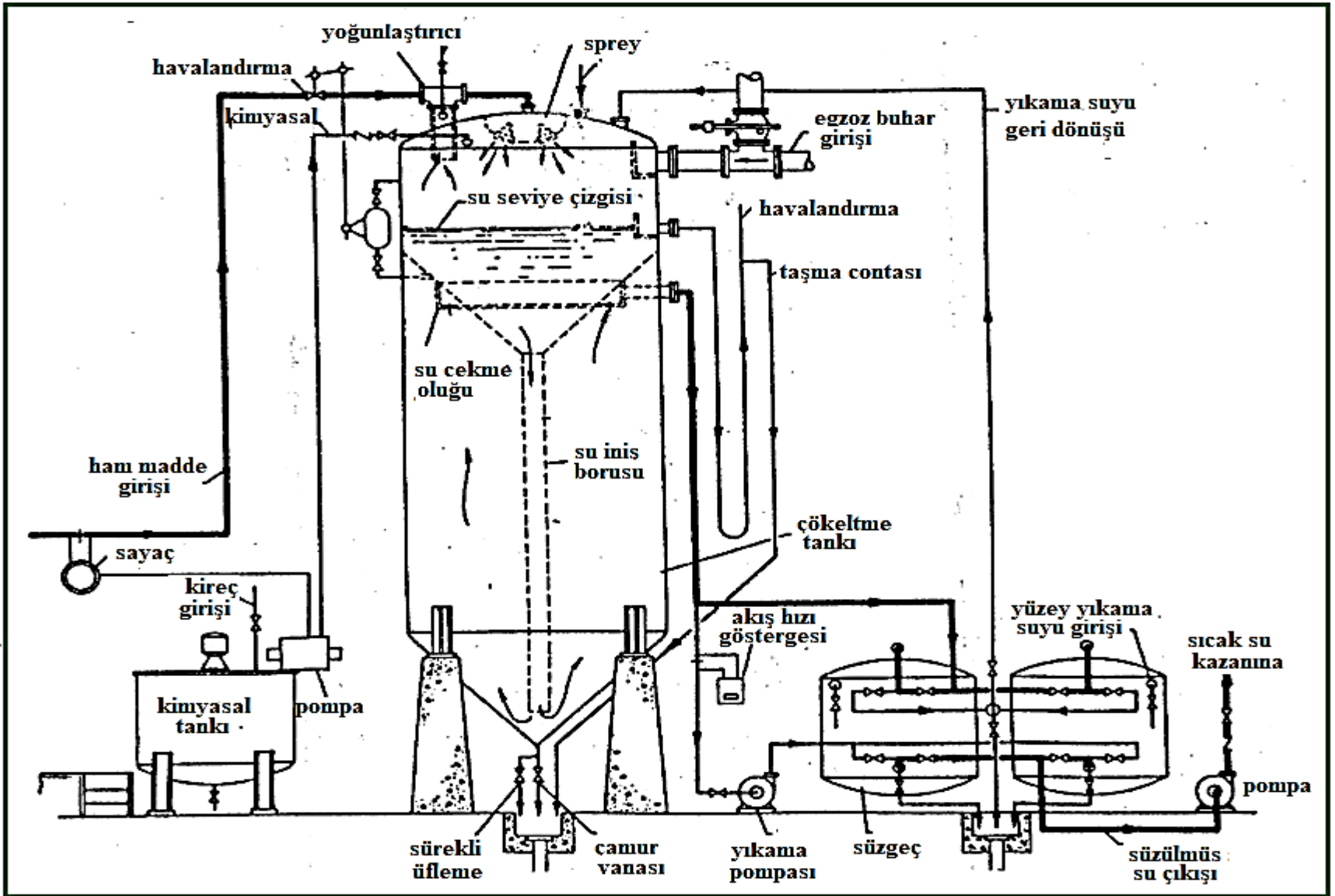
İşletme işçiliği 22 insan-saat

Günde 2500 m³ 0,0 gr/lt sertlikte su üretmek için

Şekil 2.2. Şehir şebekesi suyunun saflaştırılmasını gösteren akım-çizelgesi

Ham Su İyileştirme İşlemleri





Şekil 2.3. Sıcak soda-kireç prosesisyle suyun yumuşatılması prosesi

Suyun kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda çözüldüğü için, buhar kazanı besleme suyunun yumuşatılması amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemde, reaksiyonun ilerletirisi daha hızlıdır (koagülasyon ve fiskeleme reaksiyonu), CO_2 gibi çözülmüş gazların tamamı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılır.

Sıcak Soda-kireç prosesinde aşağıdaki adımlar izlenir:

- Ham suyun analizi
- Ham suyun buharla ısıtılması
- Ham su analizine uygun oranlarda, soda ve kirecin karıştırılması.
- Kireç ve sodanın sisteme pompalanması
- Soda ve kireç arasındaki reaksiyonu, karıştırarak veya ön ısıtma yapmaksızın hızlandırılması
- Yavaş karıştırma veya azıllama gibi yöntemlerle koagülasyon ve aziri doygunluğun giderilmesi.
- Süzme ile veya Süzme yapmadan fiskeleğin uzaklaştırılması
- Yumuşatılmış suyun pompalanması
- Tankin altında yerleşen çamurun yikarak uzaklaştırılması

Bu prosesde kimyasal reaksiyonlar pH 10-11 aralığında yürütülürse, $CaCO_3$ ve $MgCO_3$ 'ün teorik çözünebilirlik değerlerine yaklaşıp oranda çözünebilirlik sağlanır ve 20-25 ppm sertlikte saf su elde edilir.

Yüksek basınç gerektiren buhar kazanlarında kullanılacak su için, sıcak soda-kireç prosesinden elde edilen su ayrıca iyon-değiştirici reçine-den geçirilerek tam bir yumuşama sağlanır.