

TUZLA AMAÇLI YENİ BİR BUHARLAŞTIRMA SİSTEMİ

Zehra Durmuş

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü Tandoğan/Ankara

Özet

Bu çalışmada Mersin Soda Fabrikası atık sularından kalsiyum klorür elde etmek için yeni bir buharlaştırma sistemi geliştirilmiştir. Bu sistemde hızlı buharlaştırma için güneş enerjisi ve atık suyun ısısından yararlanılmıştır. 16 Baume (°Be) deki atık çözelti çatı sistemi ile 42 °Be'ye ulaşıncaya kadar buharlaştırılmaya devam edilmiştir. Tuz (NaCl) ve kalsiyum klorürün (CaCl₂) sudaki çözünürlükleri farklı olduğunda bunları ayrı ayrı ürünler halinde kazanmak mümkün olmuştur. Mersin Soda Fabrikasında yılda 1.500.000 m³ atık çözelti oluşmaktadır. Geliştirilen sistem ile (çatı sistemi) 1.500.000 m³ atık sıvı işlendiğinde %92 saflıkta 972.000 ton kalsiyum klorür elde edileceği hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atık, Tuzla, buharlaştırma, Kalsiyum klorür

Abstract

A New Evaporation Apparatus

In this study a new evaporation apparatus has been developed to recover CaCl₂ from the waste water of Mersin Soda Factory. For feaster evaporation, in this system, solar energy and heat of the waste water was used. In 16 °Be waste water has been evaporated until 42 °Be by use of roof type apparatus. Salt and calcium chloride are possible to seperate together because in water their solubility are very different. Every year approximately 1.500.000 m³ of waste water will be formed at Mersin Soda Factory. If 1.500.000 m³ of brine is exploited by this process, approximately 972. 000 tons of CaCl₂ in 92 % purity can be obtained.

Key Words: Calcium Chloride, Evaporation, Recovery, Waste water

☐ zdurmus@science.ankara.edu.tr.

1. GİRİŞ

Bu araştırmanın amacı, Tuzlalarda ve diğer alanlarda kullanılmak üzere geliştirilen yeni bir buharlaştırma sistemi üzerinde çalışmak ve bu yolla Mersin Soda Fabrikası atık sularını değerlendirmektir.

Tuzlalarda, tuzlu su 28 °Be ulaşıncaya kadar havuzlarda buharlaştırılarak tuz çöktürülmektedir. Geride kalan çözelti potasyum, magnezyum, klorürü ve sülfatlarınca zengindir. Bunlardan potasyum bileşikleri başlıca yapay ve karışık gübre, potasa(K₂CO₃) ve diğer potasyum bileşiklerinin eldesinde kullanılmaktadır. Özellikle Çamaltı Tuzlasında deniz suyundan tuz üretimi, deniz suyu havuzlara alınarak güneşte buharlaştırılmaktadır. Zamanla derişimi artmakta ve çözünürlüğü az olan bileşikler çökmektedir. Çökme sırası Fe₂O₃, CaCO₃, CaSO₄ şeklinde olduğu ve derişim 25 °Be ulaştığında NaCl çökmeye başlamaktadır. Kristalize havuzlarında oluşan NaCl, çözeltilinin derişimine bağlı olarak 25-27 °Be de çöken

tuz % 98 saflıkta, 27-29 °Be de çöken tuz ise % 92 saflıkta olduğu belirtilmiştir. Çamaltı Tuzlasında tuz alındıktan sonra geri kalan çözeltinin magnezyum, potasyum ve brom kaynağı olarak kullanılabilmesi belirtilmektedir. [1-7]. Ancak önemli potasyum bileşiklerinin tümü ithalat yoluyla karşılanmakta olup ülke ekonomisine yük getirmektedir.

Daha önce bu konuda yapılan çalışmalar ile yöntemler geliştirilmiştir. Franke ve arkadaşları atık su ve havuzlarda kullanılmak üzere atık çözeltilerinin fotokimyasal bozunması için model reaktör geliştirmişlerdir. Kunze ise güneş enerjisinden yararlanarak suyun tuzdan arındırılması için yüksek enerji gerektirmeyen bir sistem geliştirmiştir. Budin ve arkadaşları ise yakıt tüketimini azaltmak için güneş enerjisinden yararlanarak buharlaştırma sistemi geliştirip klasik yöntemlerle karşılaştırmışlardır. Dind ve arkadaşı ise ters akımlı karıştırma ve güneş enerjisi kullanarak atık sular için bir buharlaştırma sistemi geliştirmişlerdir[8-16].

Havuzlama sistemi ile buharlaştırmada buharlaşma hızının düşük olması ve büyük alanlara gerek duyulması, bunun yanında havuzlarda çöken tuzun hemen boşaltılamamasından dolayı elde edilen tuz magnezyum bileşikleriyle kirlenmektedir. Geliştirilen sistem ile buharlaşma hızının arttığı ve daha az alan kullanıldığı bunun yanında daha saf maddelerin elde edildiği saptanmıştır.

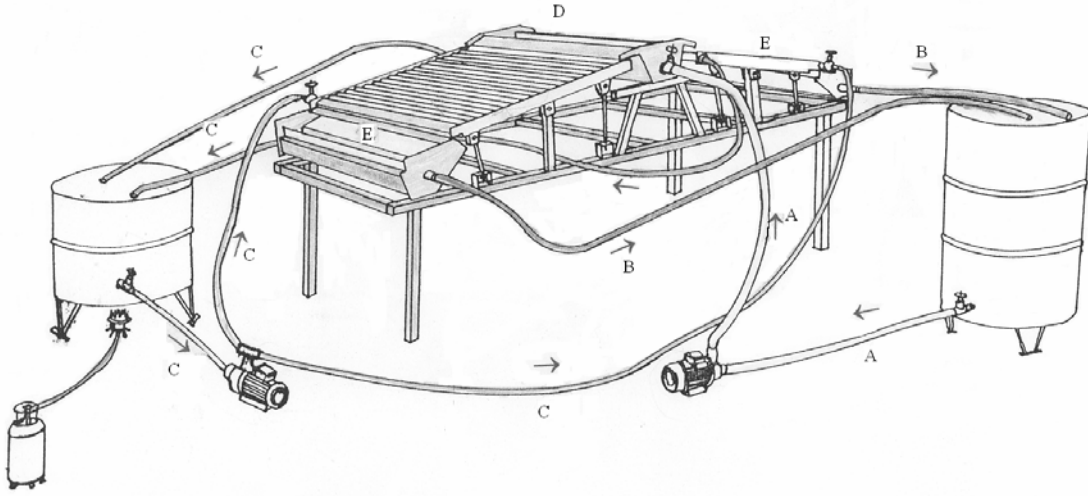
Türkiye de Soda endüstri, ana ve ağır kimya endüstrisinin kurulması gecikmiştir. 1969 yılında Soda endüstri A.Ş. kurulmuştur. Ancak inşasına 1972 yılında başlanılmıştır. 165.000 ton/yıl kapasite ile kurulan fabrika Mayıs 1975 tarihinde üretime başlamıştır. Tesisin yeri, Mersin'in 14 km doğusunda Kazanlı bucağının hemen batısında ve deniz kıyısında bulunmaktadır.

Mersin Soda fabrikasında yılda yaklaşık 1.500.000 m³ atık çözelti oluşmaktadır. Soda üretiminde Solvay yöntemi kullanılmakta ve amonyağın yeniden kazanılması sonucu meydana gelen atık çözelti, kalsiyum klorür ve sodyum klorür içerir. Bu çözelti dinlendirme havuzlarında çöktürüldükten sonra 16 °Be deki çözelti denize verilmektedir. Son yıllarda dolan dinlendirme havuzları verimli olarak kullanılmamakta ve derişik çözelti doğrudan doğruya denize dökülmektedir.

Bu araştırmada denize dökülen bu atık çözeltilerden öncelikle kalsiyum klorür elde etmek ve bu yolla fabrika yöresinde oluşan çevre kirliliğinin önlenmesi amaçlanmıştır.

2. YÖNTEM

Mersin Soda fabrikasının CaCl₂ ve NaCl bakımından zengin olan 16 °Be lik atık suyu çıkış maddesi olarak kullanılmıştır. Buharlaştırma işlemi Şekil 2.1 de gösterilen çatı tipi buharlaştırıcıda gerçekleştirildi. Elde edilen 42 °Be lik çözelti Niro Atomizer Mobile Minor Unit sisteminden geçirilerek litresindeki kalsiyum klorür miktarı belirlendi. Atık çözeltinin konsantrasyonu Baume aygıtı ile tespit edildi



Şekil 2.1. Çatı tipi buharlaştırıcı

2.1 Çatı Tipi Buharlaştırıcı

Bu buharlaştırma sistemi yaklaşık olarak 120 cm genişliğinde, 47,5 cm yüksekliğinde ve 245 cm boyundadır. Şekil 2.1. de görüldüğü gibi bu sistemde sıcak su C boruları ve motor yardımıyla cihazın iç kısmında sirküle olarak üst yüzeyden akan atık çözeltiyi ısıtmayı sağlar. Atık çözelti ise varilin en alt kısmına doğrudan doğruya bağlı olan A boruları ve motor yardımı ile D kanalına gelir ve buradan her biri 10-11 mm derinliğindeki 19 adet basamaktan oluşan eğimli yüzey üzerinde hızla buharlaşarak E kanallarına gelir. Bu kanallara bağlı olan B boruları yardımıyla tekrar atık çözelti variline gelir. Çözelti tekrar A boruları ve motor yardımıyla eğimli yüzeye gelerek buharlaşır. C boruları yardımıyla sıcak su cihazın iç kısmında sürkile olarak çözeltinin buharlaşmasını hızlandırır. Bu sirkülasyon işlemleri, çözelti 42 °C'e gelinceye kadar tekrarlanır. Bu buharlaştırma sisteminin havuzlama ve diğer endüstride kullanılan buharlaştırıcılara göre üstünlükleri şöyle sıralanabilir.

Buharlaştırmayı hızlandıran etkenlerden biri çözeltinin sıcaklığıdır. İşte bu sistemde güneş ısısına maruz kalan yüzey çatı şeklinde 40 derece eğimli yapılarak [17] güneş ışığının yolu kesilebilir, böylece güneş ışığının yüzde 50'sinden fazlası durdurulabilir. Bu yolla güneş enerjisindeki kayıpların büyüklüğü azaltılabilir. Ayrıca yüzey siyaha boyanarak, çözeltinin güneş ışığını absorplaması hızlandırılabilir. Diğer taraftan doğal koşullarda buharlaştırmayı artıran etkenlerden biri de rüzgardır. Çatı sisteminde yüzey, ince alt alta basamaklardan meydana gelmiştir. Bundan dolayı çözeltinin sürekli hareketi ve karışması söz konusudur. Çatı sisteminin bu şekli nedeniyle rüzgarın etkisi hızlandırılmıştır. Diğer taraftan doğal koşullarda çözeltinin derinliği buharlaşmanın hızını etkiler. Çatı sisteminde ise çözeltinin derinliği önemini kaybeder, çözeltinin tamamı güneş ışığına doğrudan doğruya maruz kalır. Bununla birlikte endüstride kullanılan buharlaştırıcılarda çözelti deriştikçe çöken tuz korrozif bir madde olduğundan dolayı istenmez. Tuzun sistemden uzaklaştırılması oldukça güçtür. Çatı sisteminde ise çözelti deriştikçe oluşan tuz sirküle olan çözelti tarafından sürüklenerek kanallarda toplanır ve katı madde kanallardan kolaylıkla alınır. Havuzlama sisteminde ise katı

sıvı ayrımı oldukça güçtür. Çünkü 29 °Be de NaCl tuzu tamamen çöker. Tuz havuzdan alınmadan önce üzerine 25 °Be daki taze çözelti ilave edilir. Böylece tuzun magnezyum bileşikleriyle kirlenmesine sebep olur. Aynı zamanda yoğun çözeltinin buharlaşması geciktiğinden yıllık üretim düşer. Çatı sisteminde böyle bir sorun söz konusu değildir.

Ayrıca böyle bir sistem yeraltı sıcak su kaynaklarıyla ısıtılarak hava sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta kullanılabilir. Soda fabrikasında atık çözeltinin yaklaşık 90 °C olduğu ve içindeki askıntılarının çökmesi anında 60-70 °C'a düştüğü düşünülerek bu çözeltinin sistemi ısıtmakta kullanılması düşünülmektedir.

3. BULGULAR

Soda üretiminde amonyağın yeniden kazanılması sonucu meydana gelen atık sıvı, kalsiyum klorür ve sodyum klorür içerir. Atık sıvının bileşimi kullanılan tuz ve kireç taşının kalitesine, ton başına damıtılan sıvı hacmine, kulelerdeki bozunma yüzdesine ve kullanılan kireç sütunun derişimine göre değişir. Normal olarak bir ton soda üretimine karşı 10-12 m³ atık sıvı oluşur. Atık sıvının bileşimi ve derişimi işlemin verimliliğini gösterir. Örneğin:

1. Atık sıvının yoğunluğu ve derişimi düşük ise, bu ton başına damıtılan sıvı hacminin gereğinden fazla olduğunu, dolayısıyla buhar sarfiyatının ve amonyak kaybının yüksek olduğunu gösterir.
2. CaCl₂/NaCl oranı düşük ise, bu karbonlaştırma kulelerindeki derişimin düşük olduğunu ve gereğinden fazla tuz kullanıldığını gösterir.

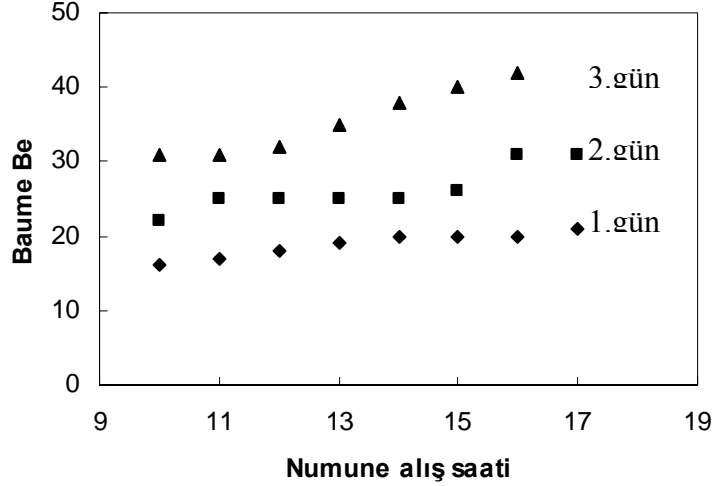
Mersin Soda Fabrikasında yaklaşık 1.5 milyon m³ atık çözelti elde edilmekte olup, çözeltideki süspansiyon halindeki maddeler çöktürüldükten sonra berrak çözeltinin tipik analizi Çizelge 3.1. de verilmiştir. Atık çözeltide yaklaşık 100g/l CaCl₂ ve 50 g/l NaCl çözelti halindedir. Ayrıca az miktarda Ca(OH)₂, SiO₂, CaCO₃, Mg(OH)₂ ve CaSO₄ gibi suda çözünürlüğü düşük katı maddeler vardır. Bu katı maddeler dinlendirme havuzlarında çöktürüldükten sonra çözelti doğrudan denize verilmektedir ve havuz kısa zamanda dolmaktadır.

Tuz ve kalsiyum klorürün sudaki çözünürlükleri farklı olduğundan atık çözeltiden bunları ayrı ayrı ürünler halinde kazanmak mümkündür.

Çizelge 3.1. Mersin Soda fabrikası atık çözeltinin kimyasal analiz sonuçları

CaCl ₂ (g/l)	107.23
NaCl (g/l)	56.50
CaCO ₃ (g/l)	0.88
Ca(OH) ₂ (g/l)	1.69
Mg(OH) ₂ (g/l)	0.58
CaSO ₄ (g/l)	1.01
pH(20 °C)	11.20
Spesifik ağırlık (g/cm ³)	1.12

Deneyler, açık havada atık suyun fabrika çıkış sıcaklığını ve bu ısının sistemde kullanılması dikkate alınarak yapılmıştır. Ayrıca güneş enerjisinden yararlanma temel alındığından güneşin etkili olduğu günün 10:00-18:00 saatleri arasında sistem çalıştırılmıştır. Deneylerde çıkış çözeltisi olarak yaklaşık 300 litre atık çözelti kullanılmıştır. Yarım saatte bir atık çözeltinin Baumesi ölçülerek sonuçlar Şekil 3.1.de verilmiştir.



Şekil 3.1. Mersin Soda fabrikası çözeltisi çatı tipi buharlaştırıcıda buharlaştırılırken belirli saatlerdeki derişim değişimi.

287 l atık çözeltiden buharlaştırmadan sonra 53 l kalmıştır. Böylece bu sistem ile 234 l çözelti buharlaştırılmıştır. Çözelti pompaların çalışamayacağı kadar yoğun olduğundan buharlaşma kesildi ve çözeltinin bileşimi Çizelge 3.2. verilmiştir.

Bu çözelti atomizer cihazı ile kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Deneyler 1 litre çözelti ile yapıp, çözeltinin litresinde 650 g % 92 saflıkta CaCl_2 elde edildi ve $1.500.000 \text{ m}^3$ atık sıvı işlendiğinde 972.000 ton kalsiyum klorür elde edileceği hesaplanmıştır.

Doğal koşullarda Nisan-Eylül ayları arasında havuzlama sistemi ile buharlaşma yaklaşık 120 cm/6 ay olarak bulunmuştur. Çatı tipi buharlaştırıcı ile buharlaşma ise 287 litre atık çözelti 3 günde buharlaştırıldıktan sonra 53 litre kalmıştır. Böylece bu sistem ile 234 litre çözelti buharlaştırılmıştır. Yapılan hesaplamalardan sonra buharlaşmanın yaklaşık 2106cm/6 ay olacağı saptanmıştır. Buna göre çatı tipi buharlaştırıcı ile buharlaşma yaklaşık 17 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.2. Çatı tipi buharlaştırıcı kullanılarak Mersin Soda Fabrikası atık suyundan elde edilen kalsiyum klorürün bileşimi

CaCl_2	%92.0
NaCl	%3.0
MgCl_2	%1.2
Nem	%3.7
Suda çözünmeyen	%0.1

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada , yeni bir buharlaştırma sistemi olan çatı tipi buharlaştırıcı sistemi kurularak Mersin Soda fabrikası atık sularının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Çatı tipi buharlaştırıcının, havuzlama ve endüstrideki diğer buharlaştırıcılardan daha üstün özelliklere sahip olduğu saptanmıştır. Buna göre;

1. Şekil 2'de görüldüğü gibi çatı tipi buharlaştırıcının yüzeyi yaklaşık 40 ° eğimli olduğundan dolayı güneş ışınlarının yolu kesilmiştir ve güneş enerjisindeki kayıpların büyüklüğü minimum seviyeye indirilmiştir. Ayrıca çatı tipi buharlaştırıcı da, sirküle edilen çözelti yaklaşık 55-60 °C daki bir kaynak su ile ısıtılmaktadır. Bu ısı kaynağı deneylerde olduğu gibi atık çözelti olabileceği gibi termal kaynaklarda olabilir.
2. Yüzey siyaha boyanarak, çözeltinin güneş ışığını absorplaması hızlandırılmıştır.
3. Bu buharlaştırıcı da çözeltinin tamamı güneş ışınlarıyla doğrudan doğruya etkileştiğinden dolayı buharlaştırmada çözeltinin derinliği önemini kaybetmiştir.
4. Endüstride kullanılan buharlaştırıcılarda fraksiyonların alınması zor olup, bu sistemde ise tuz kanallarda biriktiği için kolaydır.
5. Çatı tipi buharlaştırıcının yüzeyi ince, alt alta basamaklardan meydana geldiğinden dolayı çözeltinin sürekli hareketi ve karışması sağlanmıştır. Böylece rüzgarın etkisi hızlandırılmıştır.
6. Geliştirilen sistemle buharlaşma 2106 cm/6 ay olup, havuzlama sisteminde ise buharlaşma yaklaşık 120/6 ay olarak saptanmıştır. Buna göre; çatı tipi buharlaştırıcı ile buharlaşma yaklaşık 17 kat daha fazla olmaktadır. Söz konusu sistemle buharlaştırma işleminin daha hızlı olması ve fabrikadan çıkan atık çözeltinin 50-60 °C da olması enerji tüketimi azaltmaktadır. Ayrıca havuzlama sistemi ile buharlaştırmada buharlaşma hızının düşük olması ve büyük alanlara gerek duyulması, bunun yanında havuzlarda çöken tuzun hemen boşaltılmamasından dolayı tuz magnezyum bileşikleriyle kirlenmektedir. Geliştirilen sistemle buharlaşma hızının arttığı ve daha az alan kullanıldığı bunun yanında daha saf maddelerin elde edildiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Dodge, B.F. "Fresh water from saline water" **American Scientist**, 48: 476-492 (1960)
- [2] Butts, S. D., "Theory and practice of extracting minerals from brine" GSL Solar Consultants and Advisors, Inc., Odgen, Utah (1986).
- [3] Butts, S.D., "Lecture series on solar ponding prepared for the bureau of chemical mines people" Republic of China, GSL Solar Consultants and Advisors, Inc. Ogden, Utah (1986).
- [4] Bloch, M.R., Farkas L., Spiegler K.S., "Solar evaporation on of salt brines" **Ind. Eng. Chem.**, 43: 1544-1553 (1951)
- [5] Gündüz T., Özbay Y., Kızılkılıç N. Ve Girgin İ., "Çamaltı tuzlası artık salamurası değerlendirilmesi için yapılabirlik araştırılması" A. Ü. Fen Fakültesi, Ankara (1980).
- [6] Özbay Y., "Çamaltı tuzlası salamurasından KCl, Br₂ ve Mg(OH)₂ üretimi" **Yayınlanmış Doktora Tezi**, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi (1976).
- [7] Özbay Y., "Mersin soda fabrikası atık sularının İzmir Çamaltı tuzlası artık salamurasından CaSO₄.2H₂O çöktürülmesinde kullanılması" TÜBİTAK Çevre Araştırma Grubu Proje No: 63 Ankara.

- [8] Arnal J.M., Sancho M., Iborra I., Gozalvez J.M., Santafe A., Lora J., "Concentration of brines from RO desalination plants by natural evaporation" **Desalination** 182: 435-439 (2005).
- [9] Wang X., Choon Ng K. "Experimental investigation of an adsorption desalination plant using low -temperature wate heat" **Applied Thermal Engineering** " 25: 2780-2789 (2005)
- [10] Agha K.R., Abughres S.M., Ramadan A.M., "Corrigendum to maintenance strategy for a salt gradient solar pond coupled with an evaporation pond" **Solar Energy**, 77: 105-109 (2004).
- [11] Kakaras E., Doukelis A., Karellas S., "Compressor intake-air cooling in gas turbine plants" **Energy** 29: 2347-2358 (2004).
- [12] Franke R., Franke C., "Model reactor for photocatalytic degradation of persistent chemical in ponds and waste water" **Chemosphere** 39: No:15, 2651-1659(1999).
- [13] Dind Ph., Schmid H., "Application of solar evaporation to waste water treatment in galvanoplasty" **Solar Energy**, 20: Iss: 3, 205-211,(1978).
- [14] Saito M, Shukuya M., "Energy and material use in the production of insulating glass windows" **Solar Energy** , 58: Iss. 4-6, 247-252 (1996).
- [15] Budin R., Bogdanic A.M. and Filipan V., " Solarized evaporation process" **Energy conversion and management** ,39: Iss.11, 1169-1175(1995).
- [16] Kunze H., "A new approach to solar desalination for small and medium-size uses in remote areas" **desalination** 139:35-41 (2001)
- [17] Spiegler K.S. "**Salt-water purification** " John Wiley&Sons, Inc., New York London(1962)