

# İÇME VE KULLANMA SULARINDA SÜLFAT GİDERİLMESİ

## SULPHATE TREATMENT IN DRINKING AND USAGE WATER

\***Musa KÖSELİ**, \*\*İbrahim BİLİCİ, \*\*Erdal KARADURMUŞ

\* Hitit Üniversitesi Müh. Fak. Kim. Müh.Bölümü ,4. Sınıf öğrencisi , Çorum [musa.koseli@gmail.com](mailto:musa.koseli@gmail.com)

\*\* Hitit Üniversitesi Müh. Fak. Kim. Müh.Bölümü , AraştırmaGörevlisi , Çorum [ibilici@gazi.edu.tr](mailto:ibilici@gazi.edu.tr)

\*\*\*Hitit Üniversitesi Müh. Fak. Kim. Müh.Bölümü , Öğretim Üyesi , Çorum [erdalk@gazi.edu.tr](mailto:erdalk@gazi.edu.tr)

### ÖZET

Sülfat çevre sularına doğal yollardan karışan en önemli iyonlardan biridir. Bütün doğal sularda değişen miktarlarda sülfat bulunur. Bazı endüstriyel atık suların sülfat miktarı yüksektir ve doğal sulara karışıklarında onların da sülfat miktarını artırır. Sülfat bileşikleri, çeşitli reaksiyonlar sonunda oluşturdukları tat, koku, toksinite ve korozyon gibi problemleriyle önemli kirletici durumundadırlar. Yüksek miktardaki sülfat laksatif özellik gösterdiğinden standartlarda belirtilen 250 mg/L değerinden fazla olmamalıdır.

Yapılan çalışmada öncelikle Çorum ili şebeke (fakülte laboratuvarı) suyundaki sülfat miktarı başlangıç değer olarak tespit edilmiş olup bunun bertaraf edilmesi için DVB-stiren anyonik reçine kullanılmıştır. Farklı debilerde çalışılarak, sisteme giriş ve çıkış değerleri Hach DR-2400 spektrofotometresi yardımıyla analiz edilerek en yüksek 7,5 mg/L değerindeki sülfat 1,5 mg/L değerine kadar düşürülüp %80'lik dönüşüm oranı elde edilmiştir. Çalışmanın sonraki aşamasında Çorum ilinde bulunan Derinçay Deresi'nin sülfat miktarı ölçülmüştür. Nehir sularının içme suyu amaçlı kullanılabilmesi için sülfat miktarı açısından DVB-stiren anyonik reçine kullanılabileceği ve giderim oranının %80 değerine ulaşması mümkün görünmektedir. Derinçay deresinde ölçülen 267 mg/L sülfat değeri insan sağlığına zarar vermeyecek oran olan 250 değerinin altında değerlere taşınması mümkün görülmektedir.

**Anahtar Sözcükler :** Sülfat giderimi, anyonik reçine

### ABSTRACT

*Sulphate is the most important ion in water which comes from naturel ways. All the naturel waters includes it. Some of the industrial waste waters higher than naturel waters and its increas that. Sulphate compounds are important pollutes for water such as taste, toxin, smell and corrosion problems. High quantity sulphates behave like a laksatif property in the water. Because of maximum can be 250 mg/L.*

*In this study initial sulphate quantity is line water in the city of Corum and DVB-stiren ionic resin used for treatment. In different flow rates inlet and outlet quantity of sulphates were analyzed with Hach DR-2400 spectrophotometry . Maximum sulphate conversion achieve that 80 % . In the second part of study sulphates were analyzed in the Derinçay River in the city of Çorum. It is show that DVB-stiren ionic resin can be used for sulphate treatment in the rivers because of the 80% conversion . As a result of Derinçay river can be treat by the new resin and it can be reduced non hazardous values under 250 mg/L*

**Key Words:** Sulphate treatments, anionic resin

### 1.GİRİŞ

Sülfat sularda bikarbonat ve klorürden sonra en yaygın bulunan anyonlardan biridir [1]. Sülfat suya topraktan geçer. Sülfatlı tuzlar arasında suda çözünmesi en zor olanı baryum sülfat olup, kalsiyum sülfat da jips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve alçı (anhidrit)- orta-az çözünen gruptadır. Sodyum sülfat ve magnezyum sülfat, insanlarda müshil etkisi gösterdiklerinden 250 mg/l üst sınırla sınırlandırılmıştır [1,2] Hayvanlar için ise bu sınır 1000 mg/l olarak belirlenmiştir. Bunun yanında sülfatlar suya acımsı tat verirler. Sülfatlar, kazan sularında  $\text{CaSO}_4$  ve  $\text{MgSO}_4$  çökeltileri oluşturduğundan, bu tip sularda çok düşük miktarlarda tutulmalıdırlar [1].

Evsel atık suların uzaklaştırdığı beton kanallarda, anaerobik koşulların oluşması ve bakteri faaliyetleri ile  $\text{SO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{S}$ 'e dönüşür.  $\text{H}_2\text{S}$  kanalın üst bölümünde toplanır ve rutubetle birleşerek  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oluşturur. Bu olay borularda korozyon ve parçalanmasında en büyük sebebidir [3]. Sülfatlar çimento ile birleştiklerinde de büyük

kristallerin meydana gelmesine ve bu nedenle borunun şişmesine ve parçalanmasına sebep olurlar. Korozif etkisinin izlediği konsantrasyon 100-250 mg/l olarak belirlenmiştir [3].

Namasivayam ve arkadaşları anyon giderilmesi ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda iyon değiştirici olarak bulunan coğrafi koşullarda elde edilmesi kolay, maliyeti düşük malzemelerin kullanıldığı gözlemlenmiştir. Hindistan' da hindistancevizi kabuğundaki lifler kullanılarak elde edilen aktif karbon vasıtasıyla sularındaki sülfat miktarı giderilmiştir [4].

Diğer çalışmada Varaamaa ve arkadaşları kuvvetli bazik anyonik reçine olan purolit A500 kullanmıştır. İçme sularındaki anyonlar giderilirken reçine tarafından hangi iyonun ne kadar tutulduğu gözlemlenmiştir [5].

İçme suyunda bulunan aşırı sülfat laksatif etki gösterdiği yapılan çok sayıda araştırmayla ispatlanmıştır. Laksatif etkinin şiddeti sülfat tipine (magnezyum sülfat en kuvvetli laksatif etkiyi göstermektedir) bağlı olduğu ve bu etkiye göre olarak bebekler, yaşlılar ve hamilelerde dehidrasyona yol açtığı belirlenmiştir. Bu etkiye haftalar içinde uyum sağlanmakla birlikte duyarlı kişilerde ileri derecede sindirim sistemi sorunlarına yol açabilmektedir. Sülfat, kanser yapıcı etkisiyle ilgili verilerin yetersizliği nedeniyle grup D kanser yapıcı grupta tutulmaktadır [6].

Xiao-Jun Wang ve arkadaşları sülfatların bol olarak bulunduğu sürfaktan içeren atık sularda Fenton oksidasyonu ve biyolojik havalandırılmalı sistem kullanarak lineer alkil benzen sülfonatlar (LABSA) sülfat giderilmesinde % 94 üzerinde bir verim elde etmişlerdir [7].

Hu Qing-Hao ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda kesikli sistemlerde organik atıklı sularda sülfat gideriminde metanol üretimiyle birlikte nitrilo tri asetik asit (NTA) in arttığını belirtmişlerdir [8].

Genç ve arkadaşları içme suyundan nitrat giderimi amacıyla iyon değişimi yöntemi ile çalışılmıştır. UV ışınları kullanılarak nitrat indirgenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. İyon değiştirici olarak karışık reçine, Amberlite IRA904 ve Dowex-1\*1-100 sentetik reçine kullanılmıştır. Çözeltide nitrat dışındaki diğer anyonlar reçinelerin nitrat giderme verimini azaltmaktadır. Bunu belirlemek için kesikli sistemlerde sülfat ve fosfat, sürekli sistemlerde sülfat, bikarbonat ve klor anyonları denenmiştir. Amberlite IRA904 reçinesiyle yürütülen çalışmada bikarbonat formuna dönüştürülerek rejenere edilen reçine ile NaCl, HCl ve deniz suyu ile rejenere edilen reçinenin nitrat giderme verimleri karşılaştırılmıştır. Bikarbonat formuna dönüştürülen reçine için bu değer %87,45, diğer tuzlar ile rejenere edilen reçine için ise %90,91 olarak bulunmuştur [9].

## 2.DENEYSEL ÇALIŞMA

İçme ve kullanma sularında bulunan sülfatın giderilmesi için şebeke suyu anyonik kuvvetli bazik reçineden geçirilerek çıkan ürünün sülfat miktarı spektrofotometrik yöntemlerle analiz edilmiştir [10]. Fakülteye gelen şebeke suyunun içeriğindeki sülfat miktarını gidermek için laboratuvar tipi ticari bir yumuşatıcı sistemden faydalanılmıştır.

Cihaz üç bölümden oluşmaktadır. İlk olarak ön filtreleme yapılırdından diğer iki kısımda da gerekli reçineler kullanılarak etkiler incelenir.

Uygulanan deneysel yöntemde ön filtrelemeden sonra DVB-Stiren anyonik reçine kullanılmıştır. Alınan numunelerdeki sülfat tayini HACH DR-2400 spektrofotometresinde yapılmıştır. Analizlerin yapıldığı DVB-Stiren Anyonik Reçine kuvvetli bazik reçine olup özellikleri Tablo-1 de verilmiştir.

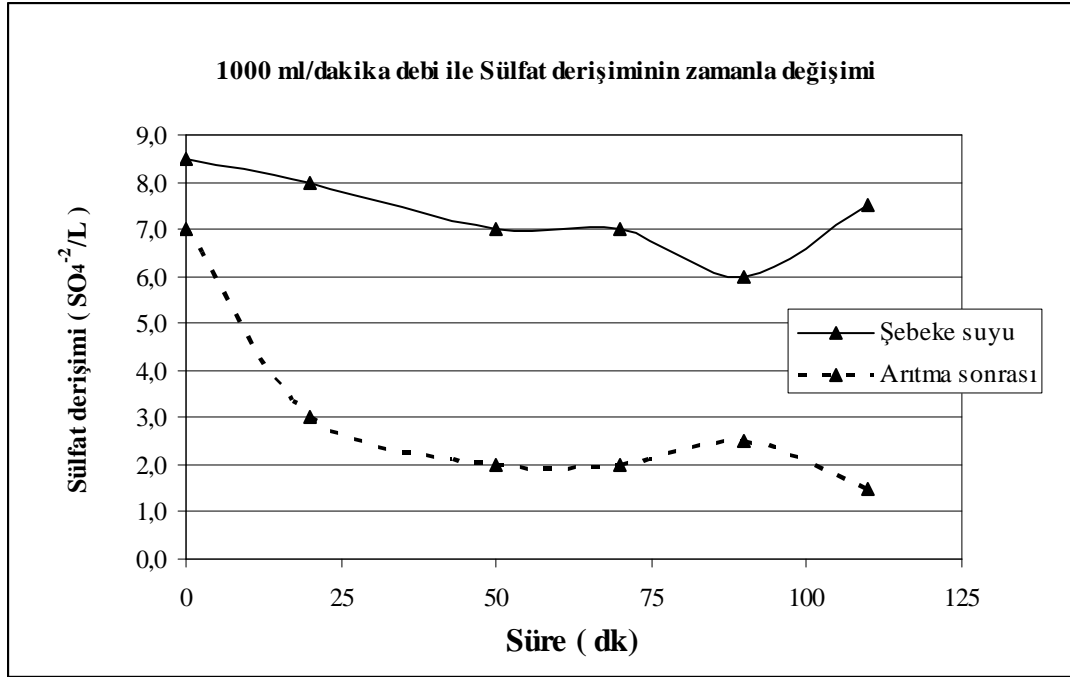
Belirtilen çalışma süresinin sonunda elde edilen üründeki sülfat miktarı artış göstererek reçinenin rejenerasyon zamanının geldiğini göstermiştir. DVB-Stiren anyonik reçinenin rejenerasyonu için %5'lik NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

**Tablo-1:** DVB-Stiren Anyonik Reçine özellikleri

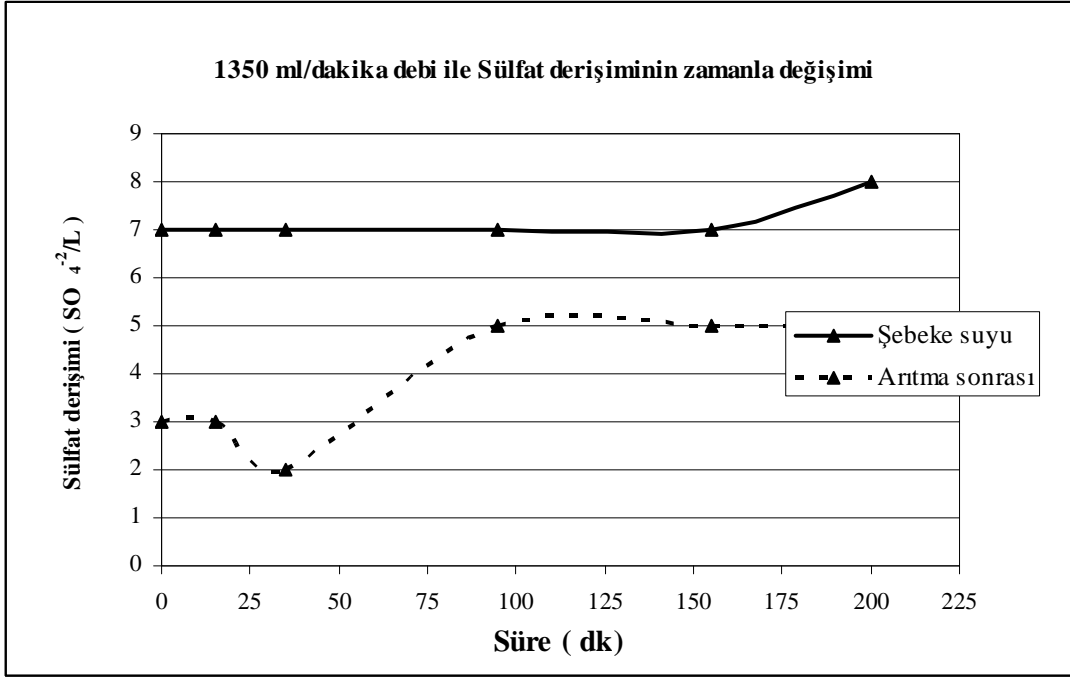
Polimer Yapısı	Çapraz Bağlı Polistiren Divinil Benzen
Fiziksel Yapı	Temiz Yuvarlak Granül Tanecikler
Fonksiyonel Grup	Trimetil Amin
İyonik Formu	Cl <sup>-</sup> (klorür)
Yükleme Ağırlığı	950g/L
<b>Standartları</b>	
İngiliz Standartları	16-54 mesh, ıslak
ABD Standartları	18-52 mesh, ıslak
Nem Tutma Oranı	%38-44
Şişme (Max)	%5-8
Spesifik Çekim, Nem	1.24
Toplam İyon Değiştirme Kapasitesi, Islak	1.35 eq/L
Kuru Ağırlığı (Min)	4.2 eq/L
Çalışma Sıcaklığı (Max)	75 °C
pH Sınır Dengesi	0-14
Yoğunluk	1.12 g/cm <sup>3</sup>

### 3.SONUÇLAR

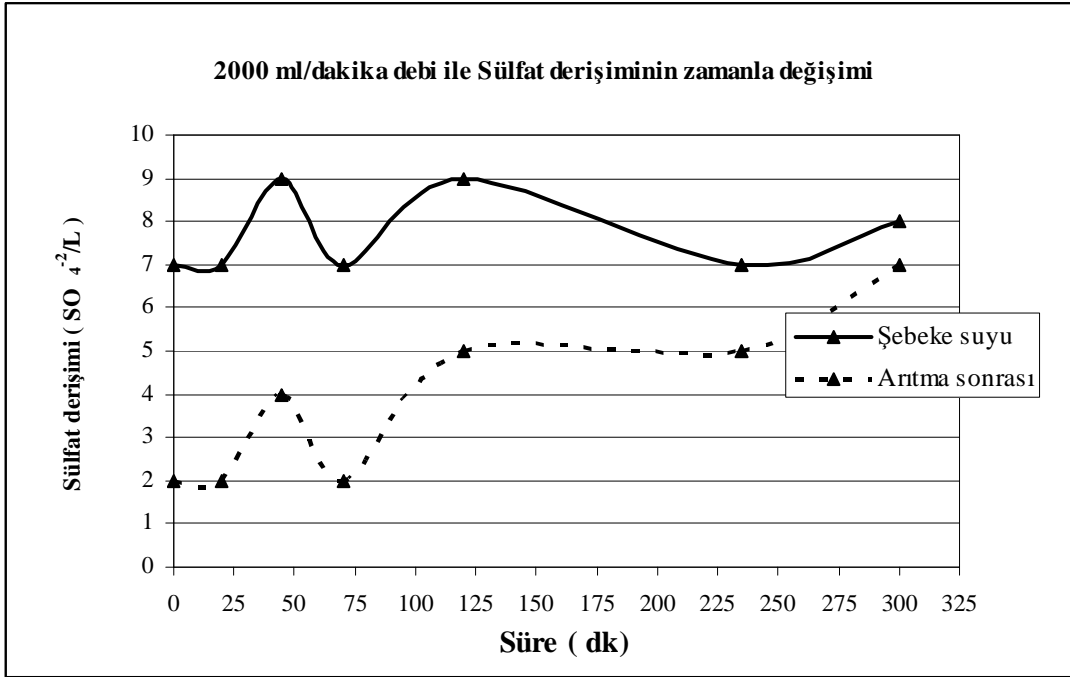
Yapılan çalışmada alınan numuneler UV-Spektrofotometrisiyle analiz edilmiştir. Hach DR-2400 cihazıyla çalışılmıştır. Örneklerin sülfat miktarı düşük miktarda çıkması beklenmektedir bu nedenle 2-70 mg/l sülfat aralığı tercih edilmiştir. Elde edilen veriler grafiğe geçirilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Grafikler **Şekil-1**, **Şekil-2** ve **Şekil-3**' de gösterilmiştir. Veriler ışığında reçinenin yaklaşık dönüşüm oranı ve rejenerasyon işleminin yapılması için gereken süre incelenmiştir.



**Şekil-1:**1000 ml/dk debide elde edilen sülfat derişimlerinin zamanla değişimi



**Şekil-2:**1350 ml/dk debide elde edilen sülfat derişimlerinin zamanla değişimi



**Şekil-3:**2000 ml/dk debide elde edilen sülfat derişimlerinin zamanla değişimi

Yapılan çalışmada şebeke suyuna ek olarak Çorum ili Derinçay' ından alınan numune ile de çalışma yapılmış ve akarsuda bulunan sülfat miktarı giderilmeye çalışılmıştır. Bu nedenle akarsuyun içerdiği sülfat miktarı tayin edilmiştir. Kullanılan yöntem 2-70 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L aralığındadır. Yapılan çalışma sonucunda 275 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L değerine ulaşılmıştır.

#### 4.TARTIŞMA VE YORUM:

Şekil-1’de görüldüğü üzere 1000 ml/dk debide elde edilen grafiğe göre başlangıçta girdi ve çıktı değerleri birbirine çok yakındır. Bu doğal olarak beklenen bir sonuçtur. Bunun sebebi sistemin henüz kararlı hale geçmemiş olmasıdır. İlerleyen zamanla birlikte daha kararlı sonuçlar elde edilmiştir. Debinin düşük olması nedeniyle de en yüksek dönüşüm oranı bu çalışmada gözlemlenmiştir. 7,5 mg/l sülfat derişimi 1,5 mg/l değerine kadar indirgenmiştir. Bu değer ilk 25 dakikada oldukça hızlı oranlarda olmakla beraber ilerleyen sürelerde etkili bir performans gösterememektedir. 1000 ml/dk debide sülfat için optimum süre 25 dakika olarak belirlenebilir.

Şekil-2’den de görüleceği üzere 1350 ml/dk debide elde edilen değerler debinin de yükselmesiyle birlikte bir miktar dalgalanma göstermiştir. Yapılan çalışmada giriş değerleri kararlı hal göstermesine karşın sonuçlarda bir miktar pik oluşumu gözlemlenmiştir. Akış yükünün artması sonucunda iyon değişimi zorlaşmıştır. Yaklaşık 100 dakika sonunda sistemde salınımlar azalmış ve sülfat miktarı 5 mg/L ‘de sabitlenmiştir. Debi artmasıyla suyun kalma süresi azaldığı için sülfat değeri daha düşük debili değere oranla beklenildiği gibi yüksek çıkmıştır. Bunun sonucu olarak da dönüşüm oranında azalmalar meydana gelmiştir. Başlangıçta düşük değer elde edilmesinin nedeni sistemin kararlı halde olmamasıdır. İlerleyen zamanla birlikte sistem kararlı hale geçmiştir.

Son olarak Şekil-3’de 2000 ml/dk debide elde edilen sülfat derişimlerinin zamanla değişimine bakıldığında 1350 mL/dk debide gözlenen dalgalanmaya benzer bir dalgalanma söz konusudur. İlk zamanlarda yüksek çıkan ve dalgalanan derişim giriş akımındaki sülfat derişimi ile paralellik göstermektedir. Fakat debinin artması beklenildiği gibi sistemin kararlı hale gelme süresini arttırmış ve yaklaşık 125 dakikaya çıkarmıştır. Bundan sonra sülfat derişimi 5 mg/L de sabitlenmiştir ve 250 dakika sonunda sistemin rejenere edilmesi gerektiği görülmüştür.

Kuramsal temellerden yola çıkıldığında geçen zamanla beraber reçine doyumu noktasına ulaşacağından çıkış suyunda elde edilen sülfat miktarının da artması beklenir. Deneysel sonuçlar bu kuramı doğrulamaktadır. Uygulama yapılan sistem denge şartlarına ulaştığında sülfat miktarı gayet düşük seviyelere getirilmiştir.

Standart ve ön denemelerde oldukça yoğun çalışma yapılmıştır. Yöntem standart hale getirildikten sonra deneysel çalışmalara geçilip nihai sonuçlar elde edilmiştir.

Standartlarla karşılaştırıldığında, insani tüketim amaçlı sularda Dünya Sağlık Örgütü bu sınırı 500 mg/L, Avrupa Standartları 250 mg/L olarak belirlemiştir. TS 266 bu sınır koşullardan bahsetmiş olmasına rağmen yetersizlikten dolayı 2005 yılında yürürlükten kaldırılmıştır. Elde edilen sonuçlar standartlarda belirtilen sınırların çok altındadır bu nedenden dolayı sistem çıkışında bulunan sülfat miktarı standartlar tarafından uygun kabul edilebilir düzeydedir.

Şebeke suyu sülfat standartlarını yakalamış olup sülfat kaynaklı herhangi bir rahatsızlığın ortaya çıkması beklenmemektedir.

Saha çalışması olarak Derinçay numunesi ile çalışılmıştır. Akarsularda beklenen sülfat miktarının fazla olması ve çalışma aralığının 2–70 mg/L sülfatla kısıtlanmasından seyreltme yöntemi uygulanmıştır ve 275 mg/L sülfat miktarı elde edilmiştir. Çıkan sonuca göre beklendiği gibi yüksek sülfat miktarı elde edilmiştir. İçme ve kullanma sularında bulunan sülfat suyun geçtiği yüzeye göre değişmektedir. Sülfat suda kolay çözünebildiğinden dolayı kayak sularda yüksek oranlarda bulunması olasıdır. Bu çalışma ile akarsularda sülfat miktarının kabul edilebilir değerlere ulaştırılabilmesi mümkün görünmektedir.

#### 5.KAYNAKLAR

- [1]. Yalçın, H., Gürü, M., “Su Teknolojisi” , s. 296, Palme Yayıncılık, Ankara (2002)
- [2]. EPA-CPC Health Effects from Exposure to Sulfate in Drinking Water Workshop, September 28, 1998, Atlanta, Georgia
- [3]. Yalçın, H., Gürü, M., “Korozyon” Palme Yayıncılık, Ankara (2002)
- [4]. Namasivayam, C., Sangeetha D., “Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water” , WOS , (2007)
- [5]. Varaamaa, K., Letho J., “Removal of metals and anions from drinking water by ion Exchange” , WOS (2002)

[6]. Kimya Mühendisleri Odası Dergisi, 169, 2007

[7]. Xiao-Jun Wang , Yang Song, and Jun-Sheng Mai ,Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate, Journal of Hazardous Materials, (accepted) 29 February 2008.

[8]. Hu Qing-Hao, Li Xiu-Fen, and Chen Jian, Effect of nitrilotriacetic acid on batch methane fermentation of sulfate-containing wastewater, Process Biochemistry, Volume 43, Issue 5, May 2008, Pages 553-558

[9]. Genç N., “İçme Suyundan Nitrat Giderimi” 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı; Yüksek Lisans Tezi;1991

[10]. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998