

# JEOTERMAL ENERJİ SANTRALİ ATIK SULARINDAN İYON DEĞİŞTİRME TEKNOLOJİSİYLE BOR GİDERİLMESİ VE GERİ KAZANILMASI

N.KABAY\*, İ.YILMAZ\*, S.YAMAÇ\*\*, M.YÜKSEL\*, Ü.YÜKSEL\*\*  
N.YILDIRIM\*\*\*, Ö.AYDOĞDU\*\*\*, T.IWANAGA\*\*\*\*, K.HIROWATARI\*\*\*\*\*

\*Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir

\*\*Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İzmir

\*\*\*MTA Genel Müdürlüğü, Ankara

\*\*\*\*Kyudensangyo Co. Inc., Japan

\*\*\*\*\*West-Jec Co., Japan

## ÖZET

Denizli-Kızıldere jeotermal güç santrali atık sularından bor giderimi, Japonya'nın Mitsubishi firması tarafından üretilen N-glukamin yapısındaki şelatlayıcı Diaion CRB 02 reçinesi kullanılarak incelenmiştir. Arazi çalışmasında Diaion CRB 02 reçinesinin 10 kez tekrarlanan ayırma-yıkama-sıyırma-yıkama-rejenerasyon-yıkama döngüsü sonucunda tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Döngü sayısı arttıkça, borun reçineden daha çabuk salıverildiği gözlenmiştir. Sıyırma çözeltisi içindeki boru geri kazanmak için laboratuarda ayırma çalışmaları sürekli yöntemle gerçekleştirilmiştir. Diaion WA 30 reçinesinin kullanıldığı bu ikinci ayırma aşamasında, bor sıyırma çözeltisinden (%5 'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) uzaklaştırılıp geri kazanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler :** Bor; Diaion CRB 02; Diaion WA 30; İyon değiştirme; Jeotermal enerji; Jeotermal su

## 1. GİRİŞ

Az miktarda bor bitkilerin gelişimi için faydalı olmakla birlikte; gereğinden fazla miktarda bulunduğu zaman toksik etki yaratmaktadır. Yüzey suları içindeki bor derişimi, toksik etkiye neden olabilecek düzeyde değildir. Fakat özellikle jeotermal bölgelere ve deprem alanlarına yakın olan kuyu ve kaynak sularında yüksek derişimlerde bor bulunmaktadır (1).

Borun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için önerilen birkaç metod vardır. Bu metodlar içinde iyon değiştirme teknolojisi en çok kullanılan yöntemdir. Cis pozisyonunda hidroksil gruplar olan fonksiyonel grupları içeren şelatlayıcı reçineler, borat-diol kompleksleri oluşturarak borun uzaklaştırılmasında yüksek seçicilik gösterirler (1). D-glusilamino gruplarını içeren bora seçimli reçinelerin, klorometillenmiş çapraz bağlı stiren-divinilbenzen kopolimerinin 1-amino-1-deoksi-D-glusitol; 1-deoksi-1-(metilamino)-D-glusitol, 1,1-iminobis-(1-deoksi-D-glusitol) ve 1,4-piperazine bis(1-deoksi-D-glusitol) ile reaksiyonu ile hazırlandığı literatürde belirtilmiştir (13). Yüksek oranda alkali ve alkali tuz içeren nehir sularından borik asit giderilmesinde şelatlayıcı Wofatit MK 51 reçinesinin etkili olduğu görülmüştür (1). Doğal gazın bulunduğu sulardan borun uzaklaştırılması N-methyl (polihidroksihegzil) amino gruplarını içeren ticari reçinelerle incelenmiştir. Kullanılan reçineler; Amberlite IRA 743, Diaion CRB 02, Duolite ES 371, ve Uniselec UR 3500 'dür (1). Polioliol gruplarını içeren (RGB) gözenekli şelatlayıcı reçineler, glisidilmetakrilat ve 2-amino-2-hidroksimetil-1,3-propandiol'un reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Maeda ve arkadaşları, hazırladıkları RGB ile borun uzaklaştırılmasını

incelemişlerdir (1). RGB jeotermal atık sularında bulunan bora karşı yüksek ilgi göstermiştir. Ooi ve arkadaşları, nehir sularından bor gideriminde çeşitli adsorbanlar kullanmışlardır (1). Bu adsorbanlardan bazı tetravalent hidrate metal oksitler ( $CeO_2.nH_2O$ ,  $ZrO_2.nH_2O$ ,  $HfO_2.nH_2O$ ) veya pentavalent hidrate metal oksitler ( $Ta_2O_5.nH_2O$ ) bor uzaklaştırılmasında çok iyi adsorpsiyon özellikleri sergilemişlerdir. Deniz suyundan tuz üretildikten sonra geriye kalan suda bulunan boru ayırmak için bir çalışma düzenlenmiş ve bu çalışmada glukamin yapısındaki reçine (Diaion CRB 02) kullanılmıştır. Son yıllarda, makro gözenekli poli(glisidilmetakrilat-kotrimetilol propan trimetakrilat) kopolimerlerinin N-metil-D-glukamin (MG) ve 2-amino-2-(hidroksimetil)-1,3-propandiol ile fonksiyonelleştirilmesi ile sentezlenen yeni reçineler üretilmiş ve bu reçineler bor giderilmesinde kullanılmışlardır (1).

Literatürde bor içeren suların arıtılmasında adsorpsiyon ve çözücü ekstraksiyonunun birlikte kullanıldığı prosedende bahsedilmektedir (1). Matsumoto ve arkadaşları borik asidin atık sularından geri kazanımında 2-butil-2-etil-1,3-propandiol (BEDP) 'u ekstraktant olarak kullanan özütleme sistemini kullanmışlardır (1).

Denizli'nin Kızıldere mevkiinde bulunan jeotermal alanda Türkiye'nin ilk jeotermal enerji santrali bulunmaktadır. Jeotermal enerji santralinde kullanıldıktan sonra Menderes nehrine saate 1500 ton debide verilen atık su içindeki bor derişimi yaklaşık 20-30 mg/L'dir. Menderes'e verilen su içindeki bor miktarı, tarımda kullanılan sulama suları için izin verilen bor derişiminden oldukça yüksektir. Recepoğlu ve Beker Amberlite IRA 743 reçinesini kullanarak Kızıldere jeotermal atık suyundan bor uzaklaştırılmasını incelemişlerdir (1). Kabay ve arkadaşları Kızıldere jeotermal güç santrali atık sularından bor uzaklaştırılmasında Diaion CRB 02 reçinesinin etkili olduğunu saptamışlardır (2-3).

Bu çalışmada, Denizli-Kızıldere Jeotermal Enerji Santrali bölgesinde uluslararası bir proje kapsamında kurulan mini-ölçekteki pilot tesiste gerçekleştirilen bora seçimli iyon değiştirici reçinelerin kullanıldığı sürekli yöntemle bor giderilmesine ve kazanılmasına ilişkin elde edilen sonuçlar sunulacaktır.

Jeotermal sularında bulunan borun, N-glukamin yapısındaki şelatlayıcı reçine kullanılarak Kızıldere jeotermal güç santrali bölgesinde uygulanan sürekli yöntemle uzaklaştırılması ilk kez bu proje ile gerçekleştirilmiştir. Kızıldere jeotermal sahasında gerçekleştirilen çalışmalarda reçinenin (Diaion CRB 02) tekrar kullanılabilirliği, 10 kez tekrarlanan ayırma-yıkama-sıyırma-yıkama-rejenerasyon-yıkama işlemleri ile incelenmiştir.

Borun asidik sıyırma çözeltilisinden geri kazanılması için, laboratuvarında zayıf bazik anyon değiştirici reçine Diaion WA 30 kullanılarak sürekli çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

## **2. DENEYSEL**

Denizli-Kızıldere Jeotermal Enerji Santrali atık sularından bor giderimi, Japonya'nın Mitsubishi firması tarafından üretilen N-glukamin yapısındaki şelatlayıcı Diaion CRB 02 reçinesi kullanılarak incelenmiştir. Sürekli adsorpsiyon testleri hem laboratuvarında (oda sıcaklığında, debi 15 yatak hacmi/saat olacak şekilde) hem de Denizli-Kızıldere'de bulunan jeotermal enerji santrali arazisinde kurulan mini-ölçekte pilot tesiste (79°C'de, debi 15 yatak hacmi/saat olacak şekilde) gerçekleştirilmiştir. Kızıldere jeotermal suyunun kimyasal bileşimi Çizelge 1'de verilmiştir.

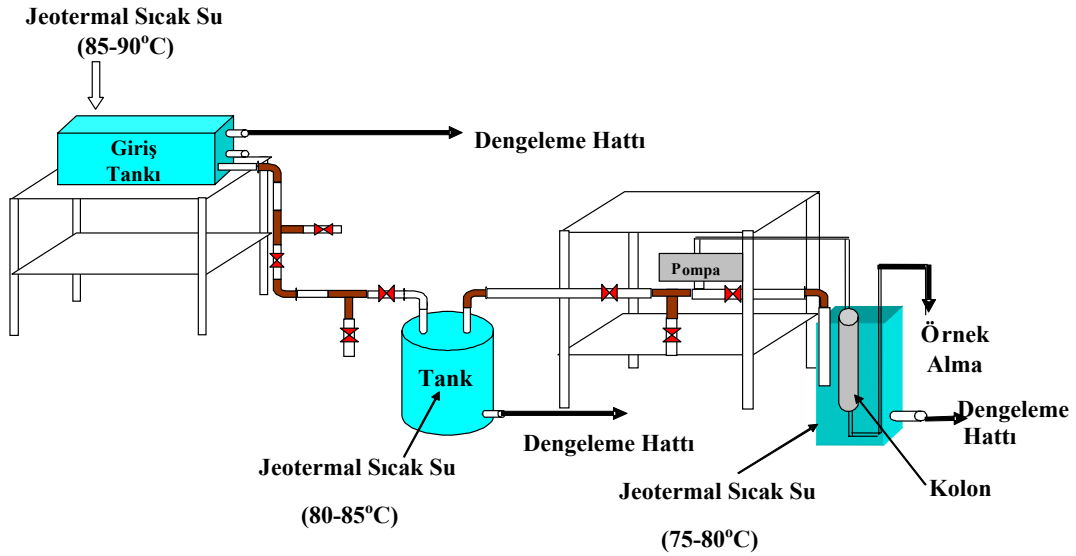
Çizelge 1. Kızıldere Jeotermal Suyunun Kimyasal Bileşimi

İyonik Tür	Derişim (mg/L)	İyonik Tür	Derişim (mg/L)
Na	1300	F	15
K	145	Br	0.53
Li	4.8	Cl	134
Ca	0.39	I	4.60
Mg	0.08	SO <sub>4</sub>	695
NH <sub>4</sub>	3.50	HCO <sub>3</sub>	1040
Al	0.21	CO <sub>3</sub>	780
Fe	<0.05	As	0.58
B	20	Toplam-SiO <sub>2</sub>	415

Arazi çalışmasında, Diaion CRB 02 reçinesinin on kez tekrarlanan adsorpsiyon-yıkama-sıyırma-yıkama-rejenerasyon-yıkama döngüsü sonucunda tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Bir önceki döngüyü izleyen döngünün adsorpsiyon işlemine başlamadan önce; reçine üzerindeki bor, %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sıyıldıktan hemen sonra reçine %4'lük NaOH çözeltisi ile rejenere edilmiştir. Şekil 1, Kızıldere jeotermal sahasında jeotermal sudan bor giderilmesi amacıyla kurulan mini-ölçekteki pilot sistemi göstermektedir.

Sıyırma çözeltisi içindeki boru geri kazanmak için laboratuardaki ayırma çalışmaları, sürekli yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma için, 100 mL zayıf bazik anyon değiştirici reçine Diaion WA 30 kullanılmıştır. Araziden getirilen 1 L sıyırma çözeltisi, cam bir kolon (iç çapı: 2.6 cm) içine doldurulan reçineden oda sıcaklığında akış hızı 2 yatak hacmi/saat olacak şekilde geçirilmiştir.

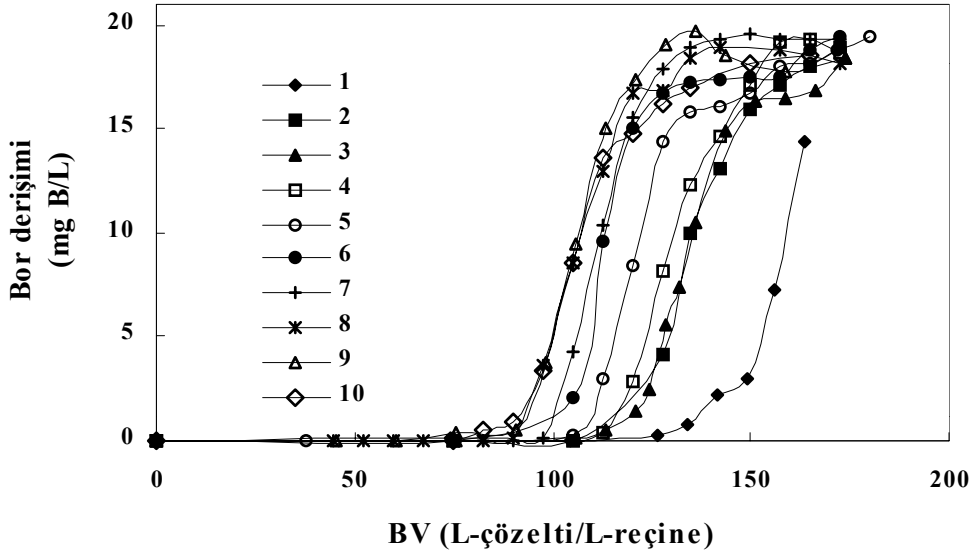
Bor analizi, Curcumine yöntemi kullanılarak ( $\lambda_{max} = 543 \text{ nm}$ ) spektrofotometrik yöntem ile; sülfat analizi ise, Torin ve Metilen Mavi indikatörlerinin varlığında baryum perklorat çözeltisi kullanılarak titrimetrik olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Kızıldere'de Jeotermal Sudan Bor Giderilmesi İçin Kurulan Mini Ölçekli Pilot Sistemin Sematik Görünüşü

### 3. SONUÇLAR

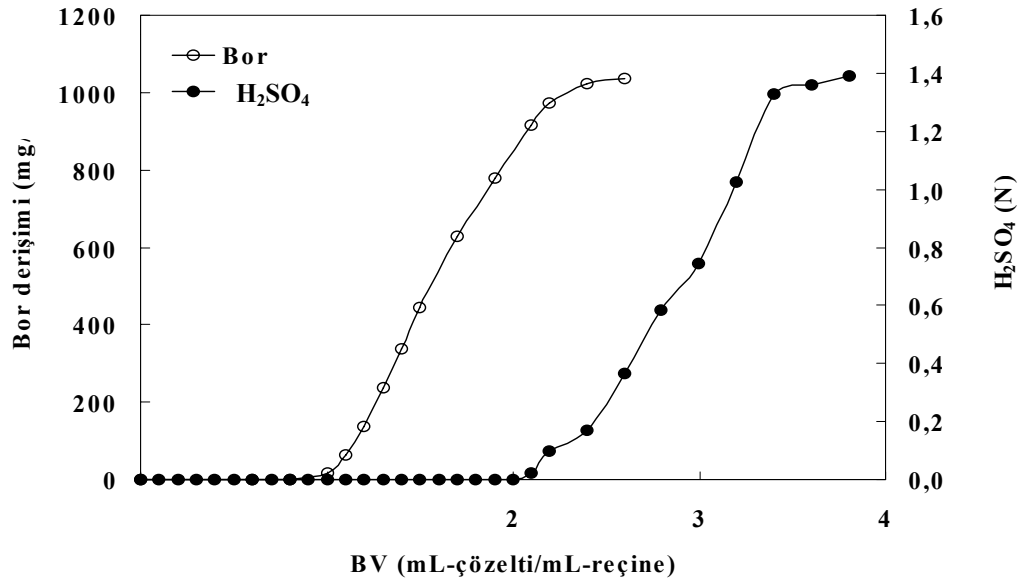
Denizli-Kızıldere Jeotermal Enerji Santrali'nden Menderes nehrine atılan jeotermal atık suyun bor derişimi 20-30 mg B/L'dir. Jeotermal sulardaki borun Menderes nehrinde birikerek, tarım arazilerinde sorun teşkil etmemesi için, bor içeren bu suların bir ön arıtım işleminden geçirildikten sonra nehre verilmesi uygun olacaktır. Arazide ardarda on kez gerçekleştirilen adsorpsiyon-yıkama-sıyırma-yıkama-rejenerasyon-yıkama döngüsü sonucunda elde edilen salıverme eğrileri Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Döngü Çalışmalarına İlişkin Salıverme Eğrileri

İkinci döngü esnasında salıverme noktasında gözlenen belirgin kaymanın, reçine yapısına difüzenen ve rejenerasyon aşamasında reçine bünyesinde bir miktar kalan silikadan kaynaklandığı düşünülmüştür. İkinci ve yedinci döngüler arasında salıverme noktasında gözlenen değişme az düzeydedir. Yedinci döngüden sonra ise salıverme noktasında bir değişme gözlenmemiştir.

Jeotermal suların giderilen borun ikinci bir ayırma işlemiyle geri kazanılması, hem ekolojik hem de ekonomik yönden önemli olacaktır. Bu amaçla, arazide gerçekleştirilen döngü çalışmaları esnasında toplanan 1 L asidik eluat çözeltisi, 100 mL Diaion WA 30 reçinesi içeren kolondan geçirilmiştir. Elde edilen salıverme eğrileri Şekil 3'de görülmektedir. Borun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'den ayrıldığı bölgede toplanan fraksiyonlar biraraya getirilip, bu karışımın kimyasal analizi yapılmıştır. Sonuçlar, Çizelge 2'de verilmiştir. Bu karışımdan bor, daha ileri bir aşamada kristalizasyonla geri kazanılabilir.



Şekil 3. B'un H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden Diaion WA 30 reçinesi ile ayrılması

Çizelge 2. Asidik sıyırma çözeltisinin Diaion WA-30'dan geçirilmeden önceki ve sonraki kimyasal bileşimi (mg/L)

Tür	Asidik sıyırma çözeltisinin Diaion WA-30'dan geçirilmeden önceki bileşimi (mg/L)	Borun H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 'den ayrıldığı bölgede toplanan fraksiyonların kimyasal analizi (mg/L)
Na	7.41	3.29
K	1.08	1.17
Li	?	N.D.
Ca	16.50	15.30
Mg	0.33	0.44
Fe	0.46	0.14
Al	0.80	0.14
As	0.008	N.D.
T-SiO <sub>2</sub>	17	31.60
B	773 (815)**	517 (512)**
Cl	-	1.50
SO <sub>4</sub>	67000	4.34

?: Tayin edilmedi. \* : Analiz ICP ile gerçekleştirildi. \*\* Curcumine Yöntemiyle analiz yapıldı.

#### **4. TEŞEKKÜR**

Bu çalışma NEDO-JAPAN (New Energy Development Organization of Japan) ve E.Ü.Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından (2003/MÜH/013 No'lu proje) desteklenmiştir. Arazi çalışmalarında verdikleri desteklerden ötürü MTA Genel Müdürlüğü'ne, TEAŞ (Kızıldere, Denizli)'a ve laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarından ötürü Dr.M.Arda, S.Samatya, S.Sarp ve Ö.İpek'e çok teşekkür ediyoruz.

#### **5. KAYNAKLAR**

1. Kabay, N. et al., NEDO Proje Raporu (Removal and Recovery of Boron from Geothermal Wastewater) Ege Üniversitesi, İzmir (2002).
2. Badruk, M., Kabay, N., Demircioğlu, M., Mordoğan, H., İpekoglu, Ü., Sep.Sci.Technol., 34(13), 2553-2569 (1999).
3. Badruk, M., Kabay, N., Demircioğlu, M., Mordoğan, İpekoglu, Ü., Sep.Sci.Technol., 34(15), 2981-2995 (1999).