



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

İÇME SULARINDAN DEMİR ve MANGAN GİDERİMİNDE
FARKLI MEMBRANLARIN KULLANILMASI ve MEMBRANLARIN
KİRLENME KARAKTERİZASYONU

[Sultan AKARÇAY DEMİR]

[DANIŞMAN
Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ]

[Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı]

[Çevre Mühendisliği Programı]

[İSTANBUL-2019]

Bu çalışma 28.05.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliğı Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte



Prof. Dr. Semih NEMLİOĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaş
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülen İSKENDER
İstanbul Teknik Üniversitesi
İnşaat Fakültesi

[20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 55551 numaralı projesi ile desteklenmiştir.]

ÖNSÖZ

[Bu tezin elde edilmesinde çok önemli bilimsel katkılarının yanı sıra manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim çok değerli danışmanım Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ' ye, her aşamada benden desteğini ve sabrını esirgemeyen Ar. Gör. Dr. Güler TÜRKÖĞLU DEMİRKOL'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine olanak tanıyan İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğine'de maddi katkılarından dolayı teşekkür eder, bilimsel çalışmalara olan desteğinin devamlılığını temenni ederim.

Hayatım boyunca tüm imkânları koşulsuz sağlayarak, her zaman beni destekleyen ve seven değerli annem ve babama da yürekten teşekkür ederim.]

[Mayıs 2019]

[Sultan AKARÇAY DEMİR]

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

[ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. TEZİN AMACI, ÖNEMİ VE KAPSAMI.....	2
1.2. DEMİR VE MANGAN.....	3
1.3. DEMİR VE MANGANIN DOĞADAKİ FORMLARI.....	4
1.3.1. Demirin Doğadaki Formları.....	4
1.3.2. Manganın Doğadaki Formları.....	6
1.4. DEMİR VE MANGANIN ZARARLARI.....	8
1.5. İÇME SULARINDA DEMİR VE MANGAN STANDARTLARI	9
2. GENEL KISIMLAR	11
2.1. DEMİR VE MANGAN ARITMADA KULLANILAN KONVANSİYONEL YÖNTEMLER.....	11
2.1.1. Havalandırma ile Oksidasyon Yöntemi.....	11
2.1.2. Kimyasal Oksidasyon Yöntemi.....	12
2.1.3. Koagülasyon, Flokülasyon ve Çökeltme Yöntemi.....	12
2.1.4. Filtrasyon Yöntemi	12
2.1.5. İyon Değiştirme Yöntemi	13
2.2. MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ.....	13
2.2.1. Membranların Çalışma Prensipleri.....	15
2.2.2. Membranların Sınıflandırılması	17
2.2.2.1. Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılmaları	17
2.2.2.2. Morfolojik Yapılarına Göre Membranların Sınıflandırılmaları.....	18
2.2.2.3. Membranların Geometrilerine Göre Sınıflandırılması	19
2.2.2.4. Membranların Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	23

2.2.3. Membran Prosesleri.....	23
2.2.3.1. Mikrofiltrasyon Membranları.....	26
2.2.3.2. Ultrafiltrasyon Membranlar.....	27
2.2.3.3. Nanofiltrasyon Membranlar.....	27
2.2.3.4. Ters Osmoz Membranlar.....	28
2.2.4. Batık Membranlar.....	28
2.3. KONSANTRASYON POLARİZASYONU.....	29
2.4. MEMBRANLARIN KİRLENMESİ.....	30
2.4.1. Kolloidal Kirlenme.....	31
2.4.2. Doğal Organik Madde Kirlenmesi.....	32
2.4.3. İnorganik Madde Kirliliği.....	32
2.4.4. Biyokirlilik.....	33
2.5. MEMBRANLARIN TEMİZLENMESİ.....	33
2.5.1. Fiziksel Yöntemler ile Temizleme.....	33
2.5.2. Kimyasal Yöntemler ile Temizleme.....	33
2.5.3. Dezenfeksiyon ve Sterilizasyon ile Temizleme.....	34
2.6. MEMBRAN SİTEMLERİNİN AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI.....	35
2.7. DEMİR VE MANGANIN HAVALANDIRMA İLE GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	35
2.8. DEMİR VE MANGANIN MEMBRAN SİSTEMLERİ İLE ARITIMI ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	38
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	43
3.1. Fe ⁺² VE Mn ⁺² , NİN HAVALANDIRMA İLE OKSİDASYONUNA Fe(OH) ₃ VE MnO ₂ 'NİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....	43
3.1.1. Deney Düzenegi.....	43
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar.....	45
3.1.3. Analiz Yöntemleri.....	46
3.1.4. Deneylerinin Yürütülmesi.....	47
3.2. BATIK MEMBRAN DENEYLERİ.....	48
3.2.1. Deney Düzenegi.....	48
3.2.2. Kullanılan Kimyasallar.....	50
3.2.3. Analiz Yöntemleri.....	51
3.2.4. Deneylerinin Yürütülmesi.....	51
4. BULGULAR.....	56
4.1. Fe ⁺² VE Mn ⁺² , NİN HAVALANDIRMA İLE OKSİDASYONUNA Fe(OH) ₃ VE MnO ₂ 'NİN ETKİSİ BULGULARI.....	56

4.1.1. Fe ⁺² ' nin Havalandırma ile Oksidasyonuna Fe(OH) ₃ ile MnO ₂ ' nin Katalitik Etkisi	56
4.1.2. Mn ⁺² ' nin Havalandırma ile Oksidasyonuna Fe(OH) ₃ ile MnO ₂ ' nin Katalitik Etkisi	60
4.2. BATIK MEMBRAN DENEYLERİ BULGULARI	65
4.2.1. Fe ⁺² ve Mn ⁺² Giderim Verimleri	65
4.2.2. Membran Akıları	67
4.2.3. Membran Dirençleri	72
4.2.4. FT/IR Analiz Bulguları	77
4.2.5. SEM Analiz Bulguları	80
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	84
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	94

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1: Demir elementi ve Mangan elementi.....	4
Şekil 1.2: Soldan sağa sıra ile hematit, magnetit, limonit, siderit, pirit.....	5
Şekil 1.3: Soldan sağa sıra ile piroluzit, hausmannit, manganit, mangan spat, rodonit.	6
Şekil 2.1: Membranların iki farklı fazı ayırma mekanizmaları	16
Şekil 2.2: Gözenekli, gözeneksiz ve iyon değiştirici membranlar	18
Şekil 2.3: Asimetrik membran	19
Şekil 2.4: Tübüler membran modülü.....	21
Şekil 2.5: Boşluklu elyaf membran modülü	21
Şekil 2.6: Plaka-çerçeve tipi membran	22
Şekil 2.7: Spiral sargılı membran modülü	23
Şekil 2.8: Membran filtrasyonu.....	25
Şekil 2.9: Konsantrasyon polarizasyonu.....	29
Şekil 2.10: Potansiyel kirlilik mekanizması.....	30
Şekil 2.11: Membran kirlenme mekanizmaları.....	32
Şekil 3.1: Kesikli reaktörün şematik görünüşü.	44
Şekil 3.2: Polietilen besleme tankı	49
Şekil 3.3: Pleksiglass reaktör, peristaltik pompa, terazi.	49
Şekil 3.4: Deney düzeneği şematik gösterimi r.....	50
Şekil 3.5: Hollow fiber PP membran ve plaka tipi Plaka tipi PES membran.	52
Şekil 3.6: Fe ⁺² gideriminde kirlenen membran fotoğrafları.	55
Şekil 3.7: Mn ⁺² gideriminde kirlenen membran fotoğrafları.	55
Şekil 4.1: Fe ⁺² 'nin atmosferik oksijenle oksidasyonuna Fe(OH) ₃ etkisi	56
Şekil 4.2: Fe ⁺² 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna MnO ₂ etkisi.....	58

Şekil 4.3: Fe ⁺² 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna MnO ₂ ve Fe(OH) ₃ etkisi	60
Şekil 4.4: Mn ⁺² 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna Fe(OH) ₃ 'ün etkisi	61
Şekil 4.5: Mn ⁺² 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna MnO ₂ etkisi.	62
Şekil 4.6: Mn ⁺² 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna MnO ₂ ve Fe(OH) ₃ etkisi	64
Şekil 4.7: Fe ⁺² deneylerinde elde edilen giderim verimleri	66
Şekil 4.8: Mn ⁺² deneylerinde elde edilen giderim verimleri	66
Şekil 4.9: Fe ⁺² -Mn ⁺² deneylerinde elde edilen Fe ⁺² giderim verimleri.....	67
Şekil 4.10: Fe ⁺² -Mn ⁺² deneylerinde elde edilen Mn ⁺² giderim verimleri	67
Şekil 4.11: Fe ⁺² gideriminde elde edilen akı-zaman grafiği.	68
Şekil 4.12: Mn ⁺² gideriminde elde edilen akı-zaman grafiği.....	69
Şekil 4.13: Fe ⁺² ve Mn ⁺² 'nin birlikte arıtımında elde edilen akı-zaman grafiği.	70
Şekil 4.14: Toplam direncin membran türü ve çözelti içeriğine göre değişimi.	74
Şekil 4.15: Membran direncinin membran türü ve çözelti içeriğine göre değişimi.	75
Şekil 4.16: Gözenek direncinin membran türü ve çözelti içeriğine göre değişimi.	76
Şekil 4.17: Kek direncinin membran türü ve çözelti içeriğine göre değişimi.	76
Şekil 4.18: Temiz ve kirli Plaka tipi PES membrana ait FT/IR spektrumları.....	78
Şekil 4.19: Temiz ve kirli Hollow fiber PP membrana ait FT/IR Spektrumları	80
Şekil 4.20: Temiz membran SEM görüntüsü a) Plaka tipi PES membran	81
Şekil 4.21: Kirlenmiş Plaka tipi PES membranların SEM görüntüleri	82
Şekil 4.22: Kirlenmiş Hollow fiber PP membranların SEM görüntüleri.....	83

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1.1: İçme suyunda demir ve mangan standartları.	10
Tablo 2.1: Membranların tarihteki gelişimleri	14
Tablo 2.2: Membranların sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması	24
Tablo 2.3: Sürücü kuvveti basınç olan membranların özellikleri.....	24
Tablo 2.4: Membran sistemlerinin avantaj ve dezavantajları.	35
Tablo 3.1: Hollow fiber PP membranın fiziksel ve kimyasal özellikleri.	53
Tablo 3.2: Plaka tipi PES membranın fiziksel ve kimyasal özellikleri.	53
Tablo 4.1: Fe ⁺² 'nin Atmosferik Oksijen ile oksidasyonuna Fe(OH) ₃ 'ün etkisi	57
Tablo 4.2: Fe ⁺² 'nin Atmosferik Oksijen ile oksidasyonuna MnO ₂ 'nin etkisi	59
Tablo 4.3: Mn ⁺² 'nin Atmosferik Oksijen ile oksidasyonuna Fe(OH) ₃ 'ün etkisi.....	61
Tablo 4.4: Mn ⁺² 'nin Atmosferik Oksijen ile oksidasyonuna MnO ₂ 'nin etkisi.....	63
Tablo 4.5: Membran sistemleri ile elde edilen denge akıları ve başlangıç akıları.....	71
Tablo 4.6: Direnç değerlerinin membran türü ve çözelti içeriğine göre değişimi.	72

SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Fe	: Demir
Mn	: Mangan
J	: Akı
ΔP	: Basınç farkı
μ	: Viskozite
L_p	: Geçirimsizlik Katsayısı
R_m	: Membran Hidrolik Direnci
R_p	: Gözenek Direnci
R_c	: Kek Direnci
R_t	: Toplam Direnç
R_o	: Gözlenen Giderim Verimi
R_g	: Gerçek Giderim Verimi
Q_b	: Besleme Suyu Debisi
Q_k	: Konsantre Bölümü Debisi
Q_s	: Süzüntü Suyu Debisi
ΔC	: Konsantrasyon Farkı
ΔT	: Sıcaklık Farkı
ΔE	: Elektriksel Potansiyel Farkı

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
EDTA	: Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
HF	: Hollow Fiber
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MBR	: Membran Biyoreaktör
MF	: Mikro Filtrasyon
NF	: Nano Filtrasyon
PAC	: Toz Aktif Karbon
PES	: Polietersülfon

PP	: Polipropilen
PVDF	: Polivinilidin florür
RO	: Ters Ozmos
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
THM	: Trihalometan
TMP	: Trans Membran Basıncı
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
UF	: Ultra Filtrasyon
US EPA	: Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü]



ÖZET

İÇME SULARINDAN DEMİR VE MANGAN GİDERİMİNDE FARKLI MEMBRANLARIN KULLANILMASI VE MEMBRANLARIN KİRLENME KARAKTERİZASYONU

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[Sultan AKARÇAY DEMİR]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

[Danışman : Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ]

[Demir ve mangan içme sularında sınır değerler üzerinde bulunduğu bazı problemlere yol açmaktadır. Bu nedenle bu tür suların kullanıma sunulmadan önce arıtılarak, demir ve mangan içeriğinin sınır değerlere düşürülmesi gerekmektedir. Demir ve manganın gideriminde havalandırma, kimyasal oksidasyon vb. konvansiyonel yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlere alternatif olarak, son yıllarda membran filtrelerinin kullanımı artmıştır. Özellikle batık membran filtrelerinin gelişimiyle, konvansiyonel su arıtma sistemleri ile membran prosesler birlikte kullanılmaya başlamıştır.

Bu çalışmada demir (Fe^{+2}) ve manganın (Mn^{+2}) oksidasyon ve batık membran sistemleri ile giderimi, membranların kirlenme karakterizasyonları analiz edilmiştir. Çalışmanın oksidasyon kısmında, demir ve manganın atmosferik oksijen ile oksidasyonuna $Fe(OH)_3$ (demir hidroksit) ve MnO_2 (mangan dioksit)' nin katalitik etkisi araştırılmıştır. Deneyler kesikli reaktör şeklindeki laboratuvar ölçekli deney düzeneğinde yürütülmüş ve reaksiyon süresince sıcaklık $25\text{ }^{\circ}C$ 'de sabit tutulmuştur. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde demir (Fe^{+2}) ve mangan (Mn^{+2}) analizleri yapılmış ve giderim verimleri ortaya konmuştur.

Çalışmanın membranlar ile yürütülen kısmında, demir (Fe^{+2}) ve mangan (Mn^{+2}) batık membran sistemleri ile arıtılmıştır. Plaka tipi PES (polietersülfon) membran ve hollow fiber

PP (polipropilen) membran olmak üzere iki tip UF (ultrafiltrasyon) membran kullanılmıştır. pH Fe^{+2} deneyleri için 6,5-7, Mn^{+2} deneyleri için 9-9,5 ve Fe^{+2} - Mn^{+2} deneylerinde 8,5 değerlerinde tutulmuştur.

Membranların çıkış sularından toplanan akılar tartılıp belirli aralıklarla kayıt altına alınarak, membran akılarındaki değişimler ortaya konmuştur. Çıkış suyundan alınan numunelerde demir ve mangan analizleri yapıp, giderim verimleri hesaplanmıştır. Membranların temiz ve kirli hallerinin FT/IR analizleri ve SEM taramaları yapılmıştır. Başlangıç akıları (J_0), denge akıları (J_{denge}), toplam dirençler (R_t), kek dirençleri (R_c), membran dirençleri (R_m), por dirençleri (R_p) hesaplanmıştır. Yapılan bu analizler ve hesaplamalar ile membranların kirlenme karakterizasyonları ortaya konmuştur.

Sonuç olarak, oksidasyon deneylerinde $Fe(OH)_3$ ve MnO_2 yumaklarının demir (Fe^{+2}) ve mangan (Mn^{+2})'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna katalitik etki yaparak reaksiyonları hızlandırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca $Fe(OH)_3$ yumaklarının katalitik etkisinin MnO_2 yumaklarına göre daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır. Batık membran sistemleri ile Fe^{+2} ve Mn^{+2} gideriminde istenen giderim verimlerinin elde edildiği, akıdaki azalmanın hollow fiber PP membranda, plaka tipi PES membrana göre daha fazla olduğu görülmüştür. Kirlenen membranlarda yapılan analizler, kirlenmede MnO_2 yumaklarının $Fe(OH)_3$ yumaklarına göre daha etkili olduğunu, $Fe(OH)_3$ yumaklarının ağırlıklı olarak membran yüzeyinde birikerek, porlarda tıkanmanın önüne geçtiğini ve ikinci bir membran görevi gördüğünü ortaya koymuştur.]

[Mayıs 2019], [110] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Demir, mangan, membran, oksidasyon, su.]

SUMMARY

[REMOVAL OF IRON AND MANGANESE FROM DRINKING WATER BY USING VARIOUS MEMBRANES AND CHARACTERIZATION OF MEMBRANE FOULING

[M.Sc. THESIS]

[Sultan AKARÇAY DEMİR]

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

[Department of Environmental Engineering]

Supervisor : [Prof. Dr.] [Neşe TÜFEKÇİ]

|

[Presence of high concentration of iron and manganese in drinking water sources cause some problems in terms of health and aesthetics. Considering this, waters that includes excess amounts of iron and manganese must be treated before use. There are some conventional methods to remove iron and manganese from drinking waters such as aeration, chemical oxidation. The use of membrane filters has increased recently as an alternative to these methods. Especially with the development of submerged membrane filters, using conventional water treatment systems and membrane processes combined has become possible.

In this study, removal of iron (Fe^{2+}) and manganese (Mn^{2+}) by oxidation and submerged membrane systems and characterization of membrane fouling has been analyzed. In the oxidation step, catalytic effect of $Fe(OH)_3$ and MnO_2 pellets on oxidation of iron and manganese with atmospheric oxygen were investigated. Experiments were carried out in a labrotary scale batch reactor and temperature was kept constant at 25 °C. At spesific time intervals samples were taken then iron and manganese analyzes were done to identify the removal efficiency.

In the experiments that has been carried out with membranes, Fe^{2+} and Mn^{2+} were treated by submerged membrane systems. Two types of UF (ultrafiltration) membranes were used, one is plate type PES (polyethersulfon) membrane and the other is hollow fiber PP (polypropylen) membrane. The pH range was between 6-6,5 for Fe^{2+} and 9-9,5 for Mn^{2+} experiments.

For Fe^{2+} - Mn^{2+} experiments pH was 8,5. The effluents were weighed and recorded to observe change in flow. Iron and manganese analyzes and the removal efficiency has been calculated. FT/IR analyzes and SEM scanning for clean and fouled membranes were performed. Initial flow (J_0), balance flow (J_{balance}), total resistances (R_t), cake resistances (R_c), membrane resistances (R_m), and pore resistances (R_p) were calculated. All these calculations and analyzes were clearly demonstrated the fouling characterization of the membranes.

As a result, we can say that pellets of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and MnO_2 have catalytic effect on oxidation of iron (Fe^{2+}) and manganese (Mn^{2+}) with atmospheric oxygen. Also these experiments have revealed that catalytic effect of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pellets was stronger than MnO_2 ones. In submerged membrane experiments looking at results, we can conclude that removal of iron (Fe^{2+}) and manganese (Mn^{2+}) were successful, flux decline in hollow fiber PP membrane was higher than the plate type PES membrane. Analyzes of fouled membranes have shown us that MnO_2 pellets have played more active role in fouling comparing to $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pellets, and that the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pellets more likely to be adsorbed on membrane surface rather than the pores, so they prevent fouling of pores and acts as a second membrane filter by forming a cake layer on membranes surfaces.]

[May 2019], [110.] pages.

Keywords: [Iron, manganese, membrane, oxidation, water.]

1. GİRİŞ

[Su yaşam ve canlılar için temel kaynaktır. Dünyada bulunan suların %97'si okyanuslar ve denizleri oluşturur. Kalan %3'lük kısmında tatlı su kaynaklarını oluşturur. Tatlı suların %79'luk oranı buzullardan (dünyadaki suyun %2,39'si), %20'lik oranı yeraltı sularından (dünyadaki suyun %0,6'sı) ve %1'lik oranı da yüzeysel su kaynaklarından (dünyadaki suyun %0,03'ü) oluşur. Yüzeysel ve yer altı su kaynaklarında demir ve manganın yüksek konsantrasyonlarda bulunması suyu kullanım amacına göre, elverişsiz duruma getirebilmektedir. Demir ve mangan içeriği yüksek olan suların arıtılmalarında günümüzde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Basit arıtma yöntemlerinden biri olan havalandırma, Fe^{+2} gideriminde oldukça başarılı olmasına karşın, Mn^{+2} gideriminde istenen verimleri sağlayamamaktadır. Bu nedenle demir ve mangan birlikte bulunduğu sularda Mn^{+2} 'nin giderilebilmesi için genellikle kuvvetli oksidanlar kullanılmaktadır. Arıtımda kullanılan bu oksidanlar ise su içeriğinde doğal olarak bulunan bazı organik bileşikler ile tepkimeye girerek kansere neden olacak nitelikteki THM (trihalometan) denilen maddeleri oluşturabilir. Tüm bu etkiler düşünüldüğünde, demir ve mangan içeriği yüksek olan suların arıtımında daha yeni, ileri ve yüksek verimlerin kolaylıkla elde edileceği yöntemlerin araştırılması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

Son yıllarda içme suyu ve atıksu arıtımında membran filtrelerin kullanımı artmaktadır. Özellikle batık membran filtrelerin gelişimiyle, konvansiyonel ham su arıtma sistemleri ile membran prosesler (MF, UF ve NF gibi) birlikte kullanılmaya başlamıştır. Bu şekilde oluşturulan birleşik proseslerin kullanımı, daha yüksek kalitede içilebilir su elde edilmesini sağlamaktadır.

Bu çalışmada demir ve mangan içeren suların Batık Membran Sistemi ile arıtılması incelenmiştir. Batık Membran Sisteminde plaka tipi polietersülfon (PES) ve hollow fiber Polipropilen (PP) membranlar kullanılmıştır. Fe^{+2} ve Mn^{+2} içeren su membranlardan geçirilerek arıtılmıştır. Hem arıtma verimleri hem de membranların zamanla tıkanması neticesinde azalan membran geçirimsizliği incelenmiştir.

1.1. TEZİN AMACI, ÖNEMİ VE KAPSAMI

Demir ve mangan yeraltı sularında ve bazı yüzeysel su kaynaklarında bol miktarda bulunmaktadır. Demir ve manganın havalandırma ile giderimi farklı pH değerlerinde gerçekleşmektedir. Demir pH'ın 6-7 arasındaki değerlerinde, mangan ise 9-9,5 arasındaki değerlerinde etkili şekilde giderilmektedir. İçmesuyu arıtma tesislerinin havalandırma havuzlarında pH=8-8,5 civarında olduğu düşünülürse, demir havalandırma havuzunda yüksek verimle okside olurken, manganın giderim verimi oldukça düşük olmaktadır. Bu nedenle mangan giderimi için kuvvetli oksidanlar tercih edilmektedir. Ancak bu oksidanların çoğunun içmesuyu kaynaklarında bulunan doğal organik maddeler ile birleşerek kanserojen maddeler oluşturmaktadır. Bu nedenle içme suyu arıtımında kullanılan, konvansiyonel yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Son yıllarda su ve atıksu arıtımında batık membran sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Batık membran sistemlerinin en önemli avantajı mevcut konvansiyonel sistemlere entegre edilebilmeleridir. Böylece mevcut sistemler daha yüksek verimli sistemler haline dönüşmektedir.

Bu çalışmanın amacı; içme suyu alınan kaynaklarda yaygın olarak bulunan demir ve manganın Batık Membran Sistemi ile arıtılmasının incelenmesidir. Batık Membran Sisteminde plaka tipi polietersülfon (PES) ve hollow fiber PP (Polipropilen) membranlar kullanılmıştır. Her iki membran da Ultra Filtrasyon (UF) sistemlerdir. Fe^{+2} ve Mn^{+2} içeren su membranlardan geçirilerek arıtılmıştır. Hem arıtma verimleri hem de membranların zamanla tıkanması neticesinde azalan membran geçirimsizliği incelenmiştir. Ayrıca demir ve manganın gideriminde demir hidroksit ve mangan dioksit yumaklarının oksidasyonu da araştırılmıştır.

Bu amaçla çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında Fe^{+2} ve Mn^{+2} iyonlarının hava ile oksidasyonuna, $Fe(OH)_3$ ve MnO_2 'nin katalitik etkisi incelenmiştir. pH demir oksidasyonu için 6,5'e, mangan oksidasyonu için 9,2'ye ayarlanmıştır. Sıcaklık 25 °C'de sabit tutulmuş olup alkalinite 2×10^{-2} eq/L ortam şartlarında deneyler yürütülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, Fe^{+2} ve Mn^{+2} iyonlarının Batık Membran Sistemi ile giderimi ve membran yüzeyinde meydana gelen kirlenme karakterizasyonları araştırılmıştır. Bunun için plaka tipi polietersülfon (PES) membran ve hollow (boşluklu) fiber polipropilen (PP) membran olmak üzere iki çeşit membran kullanılmıştır. Fe^{+2} ile gerçekleştirilen tüm

deneylerde pH 6,5-7 aralığında, Mn^{+2} ile gerçekleştirilen tüm deneylerde ise pH 9-9,5 aralığında çalışılmıştır. Fe^{+2} ve Mn^{+2} 'nin birlikte giderildiği deneylerde pH 8,5'e ayarlanmıştır. Çıkış suyundan alınan numunelerde demir ve mangan tayini yapılmıştır. Membranların temiz ve kirli hallerinin FT/IR analizleri ile SEM taramaları yapılmıştır. Bu analizler ile porlarda veya yüzeyde oluşan kirlilik incelenerek karşılaştırılmıştır. Membranda yapılan bu analizler ile kirlenme karakterizasyonu açıkça ortaya konmuştur. Kirlenme nedeniyle akıda meydana gelen azalma, kek direnci, por direnci, membran direnci ve toplam direnç değerleri de hesaplanmıştır.

Bu çalışma demir ve manganın gideriminde kullanılan membran proseslerinde oluşan kirlenmenin oluşum şeklinin, nedenlerinin ve diğer özelliklerinin analiz edilmesi neticesinde tüm detayları ile ortaya konmasıyla membranların tıkanma mekanizmalarının daha iyi anlaşılması ve çözüm üretilmesi açısından oldukça önemlidir.

1.2. DEMİR VE MANGAN

Demir; atom numarası 26, simgesi Fe olan ve periyodik cetvelde 8B grubunda bulunan bir elementtir. Gümüş rengine yakın tonda bir beyaz veya grimsi renkte, yumuşak yapıda, çekilip dövülebilen bir metaldir ve manyetiktir. Yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında demir 4. sırada yer alır. Yer kabuğunun yaklaşık %5' lik kısmını oluşturur. Ayrıca Güneş, asteroitler ve yıldızlarda da bulunur. Demir doğada nadiren elementel halde bulunur. Genellikle Fe^{+2} ve Fe^{+3} formundaki iyonları oksijen ve sülfür içeren bileşiklerle hızlıca tepkimeye girerek oksijen, hidroksil ve karbonatları oluşturur. Doğal olan demir dört adet demir izotopunun karışımından oluşur: %5,82 oranında Fe-54, %91,66 oranında Fe -56, %2,19 oranında Fe- 57 ve %0,33 oranında Fe-58. Ayrıca demirin sırası ile 52-53-55-59-61 kütle numaralı yapay radyoaktif özellikte izotopları mevcuttur. Saf haldeki demire ait erime noktası $1535^{\circ}C$ 'iken kaynama noktası ise $3000^{\circ}C$ 'dir [1].



Şekil 1.1: Demir elementi ve Mangan elementi.

Manganın ise simgesi “Mn”, atom numarası 25, ağırlığı ise 54,93 olarak bilinmektedir. Metalik görünüme sahip olup, geçiş metalleri arasında bulunur. Yer kabuğunda en çok bulunan elementler arasında 8.sırada yer alır. Erime noktası 1246 °C, kaynama noktası 2061 °C’dir. Periyodik cetvelde 7 (B) grubunda yerini alır. Griye yakın bir metal renge sahiptir. Toz formuna dönüştürülebilir. Sert ve kırılğan özelliklerde olup, elektriği ve ısıyı iletir [2].

Kimyasal özellikleri, demir elementi ile benzerlik gösterir. Nemli ortam paslanmasına neden olur. Yüksek sıcaklık altında oksijen ve havayla yanabilir. Suyu ısıya bağlı olarak ayrışabilir. Isı ile doğru orantılı olarak ayrıştırma hızı da yükselir. Seyreltik yapıdaki mineral asitlerinde kolaylıkla çözünür ve sonuçta hidrojen meydana gelir. Halojen, ametal, kükürt, karbon, oksijen, azot vb. elementler ile kimyasal tepkimeye girip, birleşir [1,2].

1.3. DEMİR VE MANGANIN DOĞADAKİ FORMLARI

1.3.1. Demirin Doğadaki Formları

Yer kabuğunda doğal olarak en çok bulunan elementler arasında 4. sırada yer alan demirin başlıca formları;

- hematit (Fe_3O_4),
- magnetit (Fe_2O_3),
- limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),
- siderit (FeCO_3), ve
- pirit (FeS_2) ‘tir.



Şekil 1.2: Soldan sağa sıra ile hematit, magnetit, limonit, siderit, pirit.

Sularda bulunan demir formları ise çözünebilir (Fe^{+2}) ve çözünemeyen (Fe^{+3}) formlarıdır. Fe^{+2} formuna genellikle yer altı sularında rastlanır. Fe^{+3} formları da suda neredeyse hiç çözünmezler, toprakta ise katı formda bulunurlar. Demir bulduran topraklar, göl oluşum suları altında kaldıkları zaman, su tabanında bulunan bitkilerin çürümeye başlaması ve sudaki çözülmüş oksijeni kullanması neticesinde suyun oksijen seviyesi azalır. Tabanda bulunan sular neredeyse tamamen oksijensiz kalarak, temas halinde buldukları topraktaki demir hidroksitlerden oksijen alarak onları çözünebilir Fe^{+2} formuna dönüştürür. Böylelikle demirin suya karışmasına sebep olurlar. Aynı olay kış mevsiminde göllerin üzeri buz tabakası ile kaplandığında da oluşur. Böylece havalanmadan kalan bu gibi göl ve göletlerden sağlanacak sular da demir içerebilirler [1,2].

Toprakta çürümüş halde bulunan bitkiler yağmur suyu ile temas ettiğinde, sudaki çözülmüş oksijeni tüketirler. Oksijensiz kalan su geçtiği topraklarda bulunan demir hidroksitleri indirgeyerek, çözümlü Fe^{+2} formuna dönüştürürler. Böylelikle çözümlü formda demir içeren bu sular buldukları yer kabuğu çatlakları ve gözeneklerinden geçerek yer altı sularını besleyip, demir içeriği yüksek yer altı sularını oluşturmuş olurlar.

Karbondioksit (CO_2) içeriği yüksek ve oksijence fakir olan sularla temas eden demirin, çözelti haline geçişi aşağıda verilen formüller ile açıklanmıştır. Eşitlikte Fe^{+3} oksidin, reaksiyon sonucunda Fe^{+2} oksit haline geldiği, sonra da CO_2 ile reaksiyona girerek $FeH_2(CO_2)$ halinde dönüştüğü görülmektedir [3].



Üretilen bu oksijen bitkilerdeki C ile birleşir ve CO_2 meydana gelir.



CO_2 ise su ile reaksiyona girerek karbonik asidi oluşturur.



Oluşan $\text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2$ suda kolayca çözünerek demir içerikli suları meydana getirir.

Bazı su kaynaklarında Fe inorganik değil, organik formda (şelatlaşmış halde) bulunur. Bu tür sular bulanıklık içerir ve filtrasyon sistemleri ile arıtılmaları oldukça zordur.

1.3.2.Manganın Doğadaki Formları

Yer kabuğunun yapısında en çok bulunan 8. element olan mangan (Mn) toprak, kaya, okyanus ya da göl diplerinde bulunan çeşitli tuz ve minerallerin yapısında bulunur. Manganın önemli kısmı tortul ve metamorfik kayalarda, diğer kısmı volkanik kayalarda bulunur. Toprakta bulunan mangan formu çözünmez haldeki mangan oksitlerdir. Mn başka element ve bileşiklerle tepkimeye girerek farklı formlara dönüşebilir.

Doğada yaygın olarak bulunan mangan cevherleri;

- pirolusit (MnO_2),
- hausmannit (Mn_3O_4),
- manganit ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$),
- mangan spat (MnCO_3) ve
- rodonit (MnSiO_3) 'tir.



Şekil 1.3: Soldan sağa sıra ile pirolusit, hausmannit, manganit, mangan spat, rodonit.

Mangan genellikle yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında çözünmüş, koloidal ve partiküler hallerde bulunur. Manganın sudaki bu formları genellikle suyun çözünmüş oksijen içeriğine ve pH seviyesine göre değişir:

1. Temiz ve berrak görümlü, asit olmayan yeraltı su kaynaklarında $Mn(HCO_3)_2$ (mangan bikarbonat) formunda,
2. Asit özellikteki yüzeysel su kaynaklarında $MnSO_4$ (mangan sülfat) formunda,
3. Bulanıklık ve renk içeren diğer (doğal) su kaynaklarında ise kolloid yapıda organik formda mangan bileşikleri olarak bulunur.

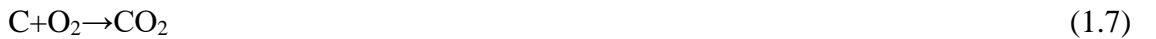
Mangan toprakta çözünemeyen mangan oksitler formunda bulunur. Bu topraklar göl oluşumu esnasında su altında kaldıklarında, dipte bulunan bitkiler oksijensiz kalarak suyun oksijenini kullanırlar. Bu sular oksijeni azaldığında toprakta bulunan mangan oksitlerin oksijenini kullanmaya başlarlar. Mangan bu reaksiyonlar sonucunda çözünmez halden çözünür hale dönüşür ve mangan içerikli sular meydana gelir. Oksijensiz ortamda hidrojen sülfür (H_2S) ile mangan dioksitin (MnO_2) tepkimesi;



şeklinde gösterilir. Benzer koşullar kış mevsiminde göllerin üzeri buz ile kaplandığı zamanda oluşur. Oksijensiz göl ve göletlerden sağlanacak sular da mangan içerebilir. Göl, baraj vb. sularda gerçekleştiği gibi benzer olay kalın tabakalı su kütlelerinin alt kısmında kalan bitkilerde de gerçekleşir. Bitkiler oksijensiz kaldıklarından çürüme olayları esnasında suyun oksijenini kullanırlar. Suda kullanacakları oksijen kalmadığında ya da sudan temin edemediklerinde tabandaki Mn^{+4} oksit yataklarından kendileri için gerekli olan oksijeni sağlarlar.



Denklem 1.6 'da oluşan oksijen, denklem 1.7'de kullanılır.



Oluşan bu CO_2 ise su ile birleşir ve denklem 1.8'de görüleceği üzere karbonik asit oluşur.



Denklem 1.9’da oluşan mangan bikarbonat suda çözünebilir olduğundan su, mangan içeren su haline gelir.

İlkbahar ve sonbahar mevsimi aylarında göl sularında tüm katmanlardaki su sıcakları eşitlenir ve bunun neticesinde göl suyu katmanları, alt üst olup (turn over) karışır. En yukarıdaki katmandaki soğuk su alt bölümlere, alt bölümlerdeki sıcaklığı yüksek olan sular ise yukarı katmanlara ulaşır. Üst katmandan gelen su tabakası çözünmüş mangan bileşiklerini içerisinde taşır. Havadaki oksijen rüzgâr ve dalganın etkisiyle suya karışır ve mangan oksidasyonu başlar. Oksidasyonu tamamlanan elementler dibe çöker ya da sudan başka yollarla ayrılabilir. Suyun alt katmanlarına ulaşan okside olmuş elementler, alt tabakalarda zamanla azalan oksijen neticesinde yeniden çözünebilir formlara dönüşerek suya karışırlar. Çözünen mangan formları yavaş oksitlenirken (Mn^{+2}), ortamda bazı bakterilerin bulunması oksidasyon hızını arttırabilir. Manganın (Mn^{+2}) formlarının oksitlenmesi yavaş olurken, ortamda bulunan birtakım mikroorganizmalar hızı arttırır. Buna mikroorganizma destekli oksidasyon denir [4].

Yağmur suları düşük pH’ı ve düşük oksijen içerikli olmalarından dolayı manganın çözünmüş formlarını içerirler. Yüzeiden yer altına sızan yağmur suları, kendileriyle beslenen yer altı sularına büyük ölçüde mangan taşırlar. Mangan yer altı sularında mineral olarak ya da kirlilik kaynağı olarak değerlendirilebilir. Yer altı suyunu besleyen sızıntı suyu kaynağına bağlı olarak, yeraltında bulunan mangan miktarı değişiklik gösterir. Organik madde açısından zengin olan sızıntı kaynakları (örneğin; düzenli katı atık depolama sahaları, kompost ve benzin gibi) topraktan yeraltı sularına aktarılan mangan miktarlarını yükseltir [5].

Özetle manganın doğal su kaynaklarına geçmesi, su hareketleri sonucu topraktan ve kayalardan meydana gelen sızıntılar neticesinde olur. Yer altı sularında sürekli bulunan ve yüzeysel su kaynaklarında senenin bazı aylarında yüksek konsantrasyonda bulunan mangan aslında su çevriminin bir sonucu olarak meydana gelmektedir.

1.4. DEMİR VE MANGANIN ZARARLARI

Demir ve mangan gündelik yaşamda kullanılan birçok katı ve sıvı maddenin yapısında bulunabilmektedir. Sulara ulaşma yolları bir öndeki bölümde anlatılmış olup, içme suyunda bulunması insan ve çevre sağlığını doğrudan etkilediği için önem kazanmaktadır. İçme sularına demir ve manganın doğal yollarla karışmasının yanı sıra, en önemli etken bu suları ileten boruların korozyona uğramasıdır. Korozyon sonucu demir ve mangan içme suyunun

taşınması esnasında suya karışarak insan, hayvan ve çevre sağlığını dolaylı yollardan etkiler [6]. Bu maddelerin sularda bulunması sağlık açısından çok ciddi problemlere yol açmasa da estetik açısından (koku, renk, tat) vb. gibi nedenlerle istenmez. Başta demir olmak üzere, demir ve manganın sularda bulunması, eşyalarda, çamaşırlarda kahverengi lekelenmelere neden olur. Bu lekeler daha sonradan sabun, deterjan vb. maddeler ile giderilemezler. Diğer önemli bir etkisi ise zamanla borularda, tanklarda biriken demir ve mangan debinin düşmesine neden olur [6,7].

İnsan vücudunun bir günde alabileceği mangan miktarı maksimum 11 mg' dır. Bu değer üzerinde miktarlar sinir sistemi hastalıklarına neden olur. Panik atak, sinirlilik, unutkanlık gibi davranış bozuklukları oluşturmaya başlar. Demir ise içme sularında bulunduğu durumda insan sağlığına bir zararı yoktur [7].

Demir insan vücudu için gerekli bir element olmasına karşın, demir miktarı çok fazla olduğu durumlarda çeşitli bağırsak problemlerine neden olmaktadır [8].

Genel olarak demir ve manganın doğrudan ya da dolaylı olarak sebep olabileceği problemler aşağıda sıralanmıştır.

- Kâğıt, deri, tekstil, buz, alkollü içecek üreten sanayilerde ürünlerin rengini, tadını ve görünüşünü bozar.
- Bileşikleri, iyon değiştirici ve kum filtrelerini kaplayarak çalışma kapasitelerini düşürürler.
- Boru hatlarında birikip zamanla koplamlar yaparak, pompa, vana vb. teçhizatları tıkarlar.
- Suda bulunmaları durumunda demir ve mangan bakterileri zamanla çoğalır. Çoğalan bakteriler küme boru hatlarında, kuyularda, depolarda kümeleşir. Bu aksamaların tıkanmasına, kapasitelerinin düşmesine ve bozulmalarına neden olurlar [9,10].

1.5. İÇME SULARINDA DEMİR VE MANGAN STANDARTLARI

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) her ne kadar 0,3 mg/L üzerinde demir içeren suların çamaşırların lekelenmesi, boruların tıkanması, teçhizatların bozulması gibi problemlere yol açacağını belirtmişse de sağlık açısından ciddi sorunlara yol açmadığından dolayı demir için bir standart belirlememiştir. Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansı ise (US EPA) ikincil

içme suyu standartları adı altında demir için maksimum izin verilebilir konsantrasyonu 0,3 mg/L olarak şekilde belirlemiştir.

Tablo 1.1: içme suyunda demir ve mangan standartları.

STANDARTLAR	TSE 266 (Maksimum Konsantrasyon mg/L)	US EPA (Maksimum Konsantrasyon mg/L)	WHO (Maksimum Konsantrasyon mg/L)
DEMİR	0,2	0,3	0,3
MANGAN	0,05	0,05	0,1

Suda mangan konsantrasyonunun 0,1 mg/L' yi aştığı durumda istenmeyen tat, sıhhi tesisat, çamaşırlarda lekelenme gibi sorunlara yol açabilir. Tıpkı demir gibi, içme suyunda manganın bulunması dağıtım sistemlerinde, borularda birikime ve tıkanmalara neden olabilir. Dünya Sağlık rgt 0,1 mg/L 'nin altındaki konsantrasyonların tüketicisi için kabul edilebilir olduğunu belirtmişe de içme suyunda mangan için bir standart belirlememiştir. Birleşmiş Milletler evre Koruma Ajansı (US EPA) mangan için belirlediği maksimum konsantrasyon ise 0,05 mg/L 'dir [11, 12]. Türk standartları enstitüsünün 266 numaralı içme suyu standartlarına göre ise izin verilen maksimum değerler 0,2 mg/L demir için, 0,05 mg/L ise mangan için verilmiştir[13].]

2. GENEL KISIMLAR

[Sulardan demir ve manganın giderimi insan ve çevre sağlığı açısından oldukça önemlidir. Demir, sağlığı tehdit edici olarak görölme de belli konsantrasyonların üzerinde demir içeren içme suları insanlarda çeşitli bağırsak sorunları gibi yüzeysel fakat hissedilebilir etkilere neden olur. Ancak aynı durum mangan için söz konusu değildir. Manganın suda belli bir konsantrasyonun üzerinde ve suda bulunabilecek diğer maddelerle de etkileşime geçebileceği göz önünde bulundurularak toksik etkiye sahip olduğu söylenebilir. Mangan doğrudan sinir sistemine etki ederek; ataksiya, anksiyete, demands, Parkinson gibi hastalıklara neden olur. Bir insanın bir günde alabileceği maksimum mangan konsantrasyonu 11 mg/L'dir. Tüm bu sorunlar bilim insanlarını sulardan demir ve manganın giderimi için gelişmiş, etkili ve ekonomik yöntemler araştırmaya itmiştir.

2.1. DEMİR VE MANGAN ARITMADA KULLANILAN KONVANSİYONEL YÖNTEMLER

İçme ve kullanma amaçlı sulardan demir ve manganın arıtılması oksidasyon ile çözünebilir formların çözünmeyen bileşiklere dönüştürülerek, çökertilmesi vb. yöntemlerle uzaklaştırılmasına dayanır. Oksidasyon hızı pH'a, ortamın alkalinitesine, organik olan madde içeriğine ve ortamda bulunan okside edici madde varlığı gibi faktörlere bağlıdır.

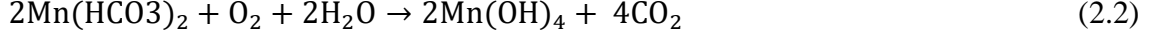
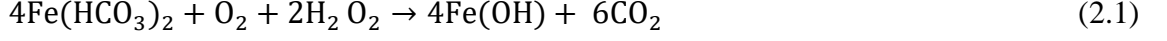
Demir ve manganın başlıca arıtılması yöntemleri

- Havalandırma yöntemi, bekletme ve filtrasyon ile arıtımı
- Havalandırma, kimyasal oksidasyon ve bekletmeyi takiben filtrasyon
- Havalandırma, yumaklaştırma ve çöktürmeyi takiben filtrasyon
- Havalandırma, yeraltı sularına suni besleme yapma ve kuyularla çekme
- İyon değişimi yöntemi.

2.1.1. Havalandırma ile Oksidasyon Yöntemi

İçme sularında havalandırma ile demir gideriminde yüksek verimler elde edilmesi mümkündür. Ancak mangan gideriminde yalnızca havalandırma ile yüksek verim elde etmek

çoğu zaman mümkün değildir. Atmosferik oksijen ile demir ve manganın oksidasyonu denklem 2.1 ve 2.2’de verilmiştir.



2.1.2. Kimyasal Oksidasyon Yöntemi

Demir ve manganın klor, klor dioksit ve ozon gibi kimyasallar ile giderilmesi yöntemine dayanır.

a) Klor İle Oksidasyon: Klor pH ayarı gerektirmeyen, klor ile dezenfeksiyonun gerektiği durumlarda uygulanan bir yöntemdir. Demir gideriminde oldukça başarılı olmasına karşın mangan gideriminde yetersiz kalmaktadır.



Denklem 2.3’de demirin klorla oksidasyonu verilmiş.

b) Klor Dioksit İle Oksidasyon: Mangan gideriminde oldukça etkili bir yöntem olmasına karşın, klora göre maliyeti çok fazladır.

c) Ozon İle Oksidasyon: Nötre yakın ve hafif asitlik içeren sulardan mangan gideriminde iyi bir oksitleyicidir.

2.1.3. Koagülasyon, Flokülasyon ve Çökeltme Yöntemi

Bu yöntem filtrasyondan önce, temas filtresi ile kimyasal oksidasyon aşamalarından sonra uygulanır. Kireç ile dezenfeksiyonun yapıldığı sistemlerde, çökeltme havuzu filtrasyon işlemini kolaylaştırmaktadır.

2.1.4. Filtrasyon Yöntemi

Havalandırıcı, temas filtresi ve çökeltme havuzunda tutulamayan demir ve mangan gideriminde filtrasyon kullanılabilir. Klasik kum filtreleri yaygın olarak kullanılır. Süzme yatağı malzemesi olarak kum çakıl ya da antrasit kullanılır.

2.1.5. İyon Değişirme Yöntemi

Katyon değiştiriciler ile demir ve mangan giderilmesi yöntemidir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken en önemli konu suya hava karışmasının engellenmesidir. Çünkü hava karışımı Fe^{+2} iyonlarını Fe^{+3} iyonlarına çevirir. Fe^{+3} iyonları da reçinedeki (zeolit) katyonlar ile (Sodyum -Na ya da Hidrojen- H) yer değiştirmez ve reçine üzerinde çökelti tabakası oluştururlar. Bu durum reçineyi ve reçine yatağını tıkar; iyon değişim kapasitesini düşürür.

Demir 2 bikarbonat, demir sülfat gibi bileşiklerde bulunan Fe^{+2} iyonları hidrojen katyonu ile yer değişirme metoduyla uzaklaştırılabilir. Bu yöntemler denklem 2.4 ve 2.5 'de verilmiştir.



Bu reaksiyon neticesinde oluşan CO_2 havalandırmayla dışarı verilebilir.



2.2. MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

İçme suyu veya atık su arıtımında bölüm 2.1'de belirtilen yöntemlerin yanı sıra bu çalışmada da kullanılan, membran yöntemleri kullanılmaktadır. Membranların kullanımı her ne kadar günümüzde yaygınlaşmışsa da gündeme gelişi 18.yüzyıla kullanılmaya başlanması 1960 'lı yıllara dayanmaktadır. İlk yarı geçirgen membran denemesi 1748 senesinde Fransız bilim adamı Abble Nollet tarafından yapılmıştır. Bu deneme ile ozmos olayı keşfedilmiştir. Membranların ticari ve endüstriyel anlamda kullanımı 18-19. yüzyıl boyunca ve 20.yüzyıl başlarına kadar yapılmamıştır. Bu dönemde yalnızca laboratuvar ölçekli kullanımları olmuştur [14].

İlk defa sentetik membran üretilmesi 1855 senesinde Fick tarafından gerçekleştirilmiştir [15]. Takip eden 20 yıl içerisinde değişik maddelerden membran üretimi çalışmaları sürdürülmüştür. 1823 senesinde Doebereiner tarafından yapılan kırık kavanozdan kaçan Hidrojen gazı, 1833 senesinde Thomas Graham 'a yol göstermiş ve Graham 1866 senesinde difüzyon yasasını ortaya atmıştır. İlk yarı geçirgen özellikteki membran 1867 senesinde Traube tarafından üretilmiştir. Preffer ise bu membranları osmotik basınç ve ozmoz ilişkisini açıklamak için kullanmıştır [16].

Membranlar için dönüm noktası, 1962 senesinde Loeb ve Sourirayan'ın yüksek oranda tuz ret ve akı özelliği olan selüloz asetat ters osmoz membranını üretmesi olmuştur. Bu membran deniz suyundan içme suyu elde edilmede kullanılan ilk membran olmuş ve membran uygulamaları oldukça büyük önem kazanmaya başlamıştır

1980 senesinden sonra RO (Ters Ozmos), UF (Ultrafiltrasyon), MF (Mikrofiltrasyon) proseslerinin tamamı dünyaca yaygın kullanılmaya başlanmıştır. Bilim insanları bu konulara daha çok yönelmeye ve geliştirmeye başlamışlardır. 1980' li yıllarda ise pervaporasyon ve gaz ayrımı konusunda başarılı olan NF (nanofiltrasyon) membranları geliştirilmiştir [17].

Membranların icadından gelişimine kadar önemli süreçlerin belirtildiği bilgiler tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Membranların tarihteki gelişimleri [18].

Zaman Aralığı	Gelişim	Gerçekleştiren Bilim Adamı
1748	Ozmos	Abbe Nollet
1833	Gazlara ait difüzyon kanunu	Thomas Graham
1855	Difüzyon kanunu	Adolf Fitch
1860-1880	Yarı geçirgen membran ve osmotik basınç	M. Traube,w.Pleffer, J.W. Gibbs, J.H.Vant Hoff.
1907-1920	Mikro gözeneğe sahip membranlar	R.Zsigmondy
1920	RO(Reverse Osmosis)-Ters Osmoz model keşfi	L.Michaelis, E.Manegod,J.W.Mebain
1930	İyon değiştirici membranlar	
1963	Selüloz asetat Ters osmoz membranları	s.loeb-s.sourirajan
1968	Pervaporasyon –spiral sargılı ters osmoz modülü	p.aptel-j.neel-j.westmorlend

[Tablo 2.1 (devam): Membranların tarihteki gelişimleri [18].]

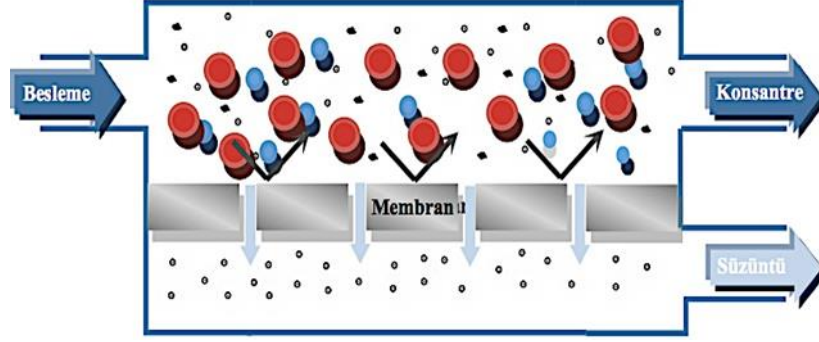
1977	İnce filmlı membran	j.cadotte
1870-1980	Ters osmoz ultrafiltrasyon mikrofiltrasyon	
1980	Endüstriyel gaz ayırıcı membran	J.M.S Henis ile M.K.Tripodi
1989	Batık membran prosesleri	K.Yamanmoto

2.2.1. Membranların Çalışma Prensipleri

İki fazı ya da iki ortamı birbirinden ayırt eden, maddelerin bir taraftan diğer tarafa taşınmasını gerçekleştiren, metal, organik polimer veya inorganik polimer yapıdan oluşan geçirgen ya da yarı geçirgen malzemeye membran denir. Membran ile gerçekleştirilen filtrasyonlar;

- Sıvı ve gaz halindeki maddelerden, mikron boyutlarındaki partiküllerin filtrasyonu.
- Sıvılardan kolloid ve iyon boyutlu moleküllerin ayrılması
- İyonik maddelerin ayrılması
- Sıvılardan askıda katı madde ya da çözünmüş madde ayrılması filtrasyonlarıdır.

Membranların birbirinden farklı iki fazı ayırma mekanizmaları şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1: Membranların iki farklı fazı ayırma mekanizmaları [19].

Şekil 2.1’de gösterildiği gibi membran sistemleri besleme noktasından giren tek faz gibi görünen fazları birbirinden ayırıp iki farklı faz haline getirir. Sonuçta konsantre ve süzüntü olmak üzere iki farklı faz elde edilir [20].

Membranların performansı akı, seçicilik, alıkoyma gibi birimlerle ölçülür. Birim alandan birim zamanda geçiş yapan madde miktarına akı denir. Membran tarafından tutulan madde miktarı alıkonma ile ifade edilir.

Membran geçirimsizliği ve membrana etki eden basınç doğru orantılıdır. Darcy kanunu bu ilişkiyi aşağıdaki denklem 2.6 ile açıklar.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (2.6)$$

$J = Ak_1$ ($m^3/m^2 \cdot gün$, $L/m^2 \cdot saat$ $\Delta P =$ Basınç Farkı (membranlardaki), $\mu =$ Viskozite $R_m =$ Membran Hidrolik Direnci ifade eder.

Basınç ile akı birbirleri ile doğru orantılıdır. Membran sabit basınca maruz kaldığında kararlı hale gelir ve sabit akım oluşur. Bu durum aşağıdaki denklem 2.7 ile açıklanır:

$$J = L_p \cdot P \quad (2.7)$$

$P =$ Basınç, $L_p =$ Geçirimsizlik katsayısını ifade eder.

Geçirimsizlik katsayısı ile ifade edilen L_p , membranda geçen maddelerin transfer hızını belirler. Ayrıca membranın fizikokimyasal yapısına, sıcaklığa, basınca ve çözelti konsantrasyonuna göre değişkenlik gösterir [21].

Membranların verimliliklerinin ortaya konması açısından giderim verimi önemli bir parametredir. R ile temsil edilir. R birimi olmayan ve büyüklüğü 0-1 arasında değişen bir katsayıdır. R değerinin 0 olması tüm çözünmüş maddenin membrandan geçmesini ve değer 1 olması ise hiçbir maddenin membrandan geçmemesini ifade eder. Membran verimi Gözlenen ve gerçek giderim verimi olarak belirtilir. Gözlenen giderim verimi R_o ve gerçek giderim verimi ise R_g ile gösterilir. Gözlenen ve gerçek giderim verimlerinin hesaplanmasına ilişkin formülasyonlar aşağıdaki eşitliklerde (2.8 ve 2.9) verilmiştir.

$$R_o(\%) = \frac{C_b - C_s}{C_b} \quad (2.8)$$

$$R_g(\%) = \frac{C_m - C_s}{C_m} \quad (2.9)$$

Membranlarda geri kazanım; süzüntü akımının besleme akımına oranı ile ifade edilir ve y harfi ile gösterilir. Bu durum denklem 2.10'da gösterilmiştir

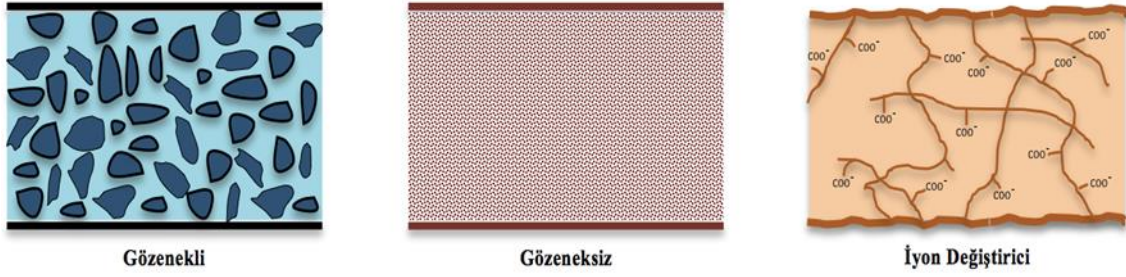
$$y = \frac{Q_b - Q_k}{Q_b} = \frac{Q_s}{Q_b} \quad (2.10)$$

Eşitlikte verilen Q_b = Besleme suyu debisini Q_k = Konsantre bölümü debisini ve Q_s = süzüntü suyu debisini ifade eder [22].

2.2.2. Membranların Sınıflandırılması

2.2.2.1. Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılmaları

Ayırma mekanizmasına göre membranlar çözünme-difüzyon (yoğun membranlar), iyon değiştirici membranlar, gözenekli membranlar ve gözeneksiz membranlar olarak ayrılırlar. Bu membran tipleri aşağıdaki resimlerde gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Gözenekli, gözeneksiz ve iyon değiştirici membranlar [22].

Gözenekli membran tipleri boşluklu yapılar içerir. IUPAC (uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği) 'a göre;

Gözenek çapı <2 nm olan membranlar mikro gözenekli

2 nm <gözenek çapı<50 nm olan membranlar mezo gözenekli membranlar

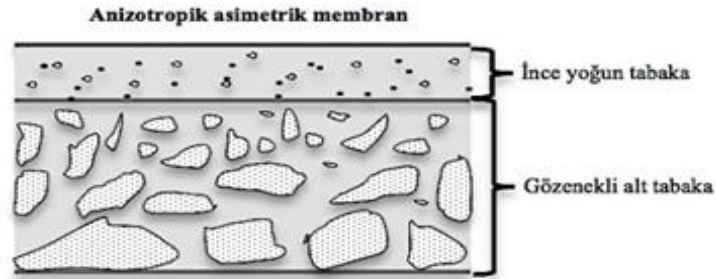
Gözenek çapı ≥ 50 nm olan membranlar makro gözenekli membranlar olarak tanımlanır. İyon değiştirici membranlar aslında gözeneksiz membranların bir alt türüdür. Bu tür membranlar pozitif ve negatif yük taşıyan özel jel yapıdaki malzemeden oluşur. Pozitif yüklü membranlar anyon değişimi ve negatif yüklü membranlar katyon değişimi yapar [23].

2.2.2.2. Morfolojik Yapılarına Göre Membranların Sınıflandırılmaları

Morfolojilerine göre membranlar, simetrik, asimetrik, ince film kompozit şeklinde ayrılırlar. Simetrik olanlar tek malzemeden üretilir. Kalınlıkları ise 100-200 μm aralığında olan simetrik membranlar homojen yapıdadır.

Asimetrik membran tipleri aktif tabaka denilen ince yoğun özellikte üst tabakadan ve gözenekli alt tabakadan meydana gelir. Membran performansı üst tabakada kontrol edilirken, gözenekli yapıdaki alt tabaka membranın mekanik dayanımını sağlar. Simetrik membranlarda yoğun ince bir üst tabaka yoktur. Alt ve üst tabakalarının aynı malzemeden yapıldığı simetrik membranlar anizotropik membran olarak tanımlanır. Asimetrik membran homojen de olabilir heterojende olabilir. Asimetrik membranların üst tabakaları CA ya da poliamid malzemeden oluşur ve 1 μm kalınlığında olur. Gözenekli alt tabakaysa yaklaşık 100 μm kalınlığında ve polisülfon ya da polipropilen denilen malzemelerden oluşur [24,25].

Endüstride yaygın olarak kullanılan membranlar genellikle asimetric yapıdadır. Şekil 2.3’de asimetric özellikteki membranlara ait enine kesit verilmiştir.



Şekil 2.3: Asimetric membran [25].

İnce film katmanının polimeri gözenekli olan alt katmana ait polimerle farklılık gösteriyorsa, bunlara ince filmlü kompozit membranlar denir. Asimetric membranlara kıyasla alt ve üst tabakaya uygun malzemenin seçilebilmesi ile membran performansını arttırabilme avantajına sahiptirler.

Mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranları simetric ya da asimetric yapıya, nano filtrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) membranları ise asimetric ya da kompozit yapıya sahiptir [26].

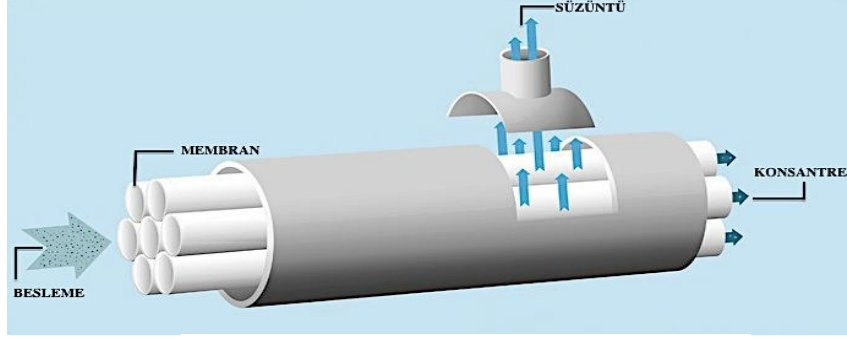
2.2.2.3. Membranların Geometrilerine Göre Sınıflandırılması

Geometrilerine göre membranlar plaka çerçeve, spiral sargılı, tüp be boşluklu elyaf membranlar olarak dört gruba ayrılır. Tablo 2.2’de bu membranlara ait özellikler verilerek karşılaştırmaları yapılmıştır.

Tablo 2.2: Geometrik özelliklerine göre membranların karşılaştırmalı özellikleri [27].

Özellik	Plaka Çerçeve Tipi Membranlar	Spiral Sargı Tipi Membranlar	Tüp Membranlar	Boşluklu Elyaf Tipi Membranlar
RO (Ters Osmoz)'daki pH tolerans aralığı	4-7	4-7	4-7	4-10
Mekanik hasar karşısında direnç	İyi	İyi	Düşük	İyi
Kirlenmeye karşı direnç	İyi	Orta	Çok iyi	Düşük
Yoğunluk (m ² /m ³)	30-500	200-800	30-200	500-9000
Membran alanına bağlı enerji tüketimi	İyi	İyi	Düşük	İyi
Yaygın uygulamaları	D,RO,PV,UF,M F	D,RO,GP,UF,MF	RO,MF	D,RO,GP,UF

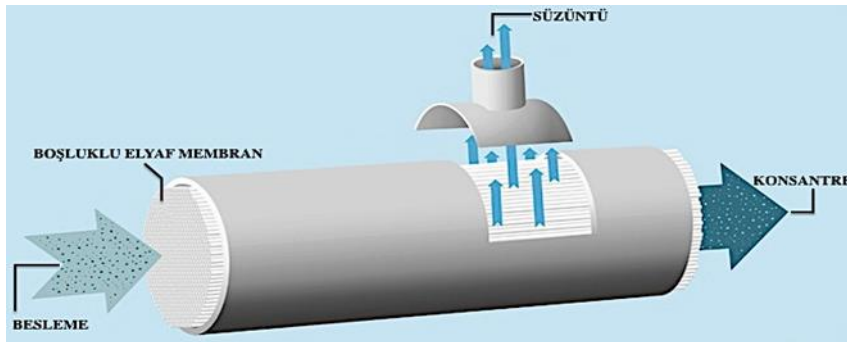
Tübüler modüller: 5-25 mm aralığında çaplara sahip ve 0,6-6 m uzunlukları olan küçük tüplerin, büyük boyuttaki tüpler ya da borular içine yerleştirilmesi suretiyle oluşur. Akışkanın kendisine uygulanan basınç sonucu süzüntü tüp dışına çıkarılmakta ve konsantre akımsa ortadaki tüplerden toplanmaktadır.



[Şekil 2.4: Tübüler membran modülü [28].]

Tüpün sahip olduğu delikli yapı, membrandan geçen suyun toplanmasına olanak sağlar. Büyük olan iç çaplar sebebiyle askıda katı madde içeriği yüksek olan sıvılarda membran tıkanmasına yol açmadan uzun zaman kullanılabilir. Tüm bunların yanı sıra mekanik ve kimyasal yöntemler ile rahatça temizlenebilir. Genel olarak türbülanslı şartlar altında işletildiğinden dolayı büyük pompa kapasitesine gereksinim duyar. Diğer membranlara kıyasla sahip olduğu yüzey oranı/hacim oranı düşüktür. Maliyetlerinin yüksek olması, büyük alanlara ihtiyaç duyması gibi nedenlerden ötürü tüp modüller, atıksuların arıtımında kullanılırlar [29].

Boşluklu elyaf modüller: saç inceliğinde borular halinde üretilirler. Besleme suyu dağıtım borusunu saran çok sayıda elyaftan oluşan yığın şeklindedir. Bu yığın basınçlı fiberglas, polivinil klorür (PVC) ya da paslanmaz çelikten üretilmiş bir kap içerisine konumlandırılır. Temiz su iç bölmede toplanır. Şekil 2.5’de bu yapıdaki membrana ait bir görüntü verilmiştir.

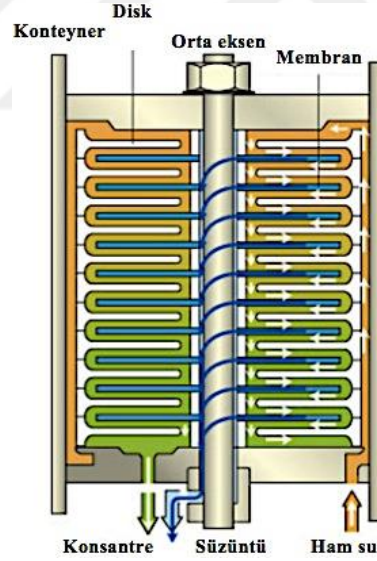


Şekil 2.5: Boşluklu elyaf membran modülü [28].

Boşluklu elyaflar ultrafiltrasyon (UF) için üretilirler. Polimerik (selüloz olmayan) membranlar ile elde edilir. Elyaf çapı 0,2-3 mm, uzunluğu ise 18-120 cm arasında değişiklik gösterir.

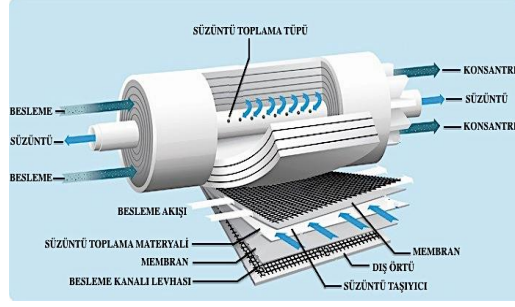
Genellikle laminar akış denilen koşullar altında çalıştırılır. Enerji tüketiminin düşük olması sebebiyle daha ekonomiktir. Membran modülleri arasında, boşluklu elyaf membran modülleri en fazla yüzey alanı/hacim oranına sahiptir. Geri yıkamanın uygulanır olduğu modüllerdir. Tıkanmaya karşı hassasiyeti yüksek olduğundan besleme suyundaki partiküllerin 100 μm boyutunu geçmemesi, bu boyutu geçen partiküllerin boyutlarının düşürülmesi için çeşitli ön arıtma yöntemlerinin uygulanması gerekir [30].

Plaka –Çerçeve Tipi Modüller: büyük boyutlarda dairesel ya da kare şeklindeki plakalar arasına yerleştirilmek suretiyle oluşturulur (Şekil 9). Plakalar 0,5-10 mm kalınlığa, su toplama kanallarıysa 6-60 cm uzunluğuna sahiptir. 150 μm ve üzeri boyutlara sahip partikülleri içeren suyun ön arıtmadan geçirilmesi gerekir. Fazla yer kaplaması ve işletiminin zor olması açısından dezavantajlıdır. Kirlilik yükü dolan membranların değişimi kolay değildir. Ancak küçük ölçekli uygulamalar için kullanılabilir. UF ve RO denilen ters osmoz sistemlerinde, her bir plakanın conta noktalarında sızdırma meydana geldiği için uygulamaları sınırlıdır [30, 31].



[Şekil 2.6: Plaka-çerçeve tipi membran [32].]

Spiral Sargılı Modüller: Bu modüller plaka-çerçeve membranların spiral şeklinde sarılmasıyla oluşturulur. Gözenekli yapıdaki süzöntü suyu toplama tüpü çevresinde bulunan membranlar, ara plaka ve gözenekli tabaka denilen kısımlardan meydana gelir. Süzöntü ve beslenme suyu akma yönleri aynı ya da zıt değildir. Akım, spiralin her yerinde aynı düzlemde ve birbirine diktir. Bu modüller genellikle RO (ters osmoz) sistemlerinde uygulanır.



[Şekil 2.7: Spiral sargılı membran modülü [28].]

2.2.2.4. Membranların Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Membranlar yapıları açısından organik membranlar (polimerik membranlar) ve inorganik membranlar (seramik membranlar) olarak gruplandırılabilir. Membran üretiminde yaklaşık 130 adet polimer kullanılır. Yaygın olarak kullanılan membran materyalleri başlıca Polipropilen (PP), polivinilidin florür (PVDF), PES, PS, PA, CA olarak adlandırılır. Ekonomik olmaları, kolay üretilmesi, gözenek boyutunun geniş aralığa sahip olması vb. avantajları ile organik membranlar endüstride kullanımı rahat membranlardır. Ancak termal ve mekanik dayanımları düşüktür. Bu nedenle uygulama alanı sınırlıdır. Yaygın olarak kullanılan organik membran materyallerinden CA, düşük sıcaklık sınır değeri (30-40 C), belirli pH aralığı (2-8), ve kloro maruz kaldığında dayanımı (1 mg/L) gibi dezavantajlara sahiptir [30,31].

İnorganik membranlar ise 1980'li yılların başından itibaren ticari amaçla kullanıma sunulmuştur. Başlıca seramik, cam, metalik, olarak 3 temel malzeme kullanılır. Organik membranlara kıyasla yüksek mekanik, termal ve kimyasal dayanım değerine sahiptirler. Zorlayıcı çalışma şartlarına karşı dirençlidirler. İnorganik yapıdaki membranların başlıcaları y-alumina/a-alumina, borosilikat cam, pirolizlenmiş karbon, zirkon/paslanmaz çelik veya zirkon/karbon membranlardır. Geniş ölçüde sıcaklık, basınç ve pH aralığına sahiptir. Dezavantajları ise kırılma olmaları, düşme ya da aşırı titreşim gibi durumlarda zarar görmeleri ve yüksek maliyet gerektirmeleridir [30,31].

2.2.3. Membran Prosesleri

Membranlarda ayırma işi bazı sürücü kuvvetler etkisi ile meydana gelir. Bu kuvvetler besleme fazındaki bileşenlerin, membranın diğer kısmına diğer bileşenlere oranla daha kolay geçmesini sağlar. Başlıca sürücü kuvvetler basınç farkı (ΔP), konsantrasyon farkı (ΔC),

elektriksel potansiyel farkı (ΔE) ve sıcaklık farkı (ΔT) olarak gruplandırılır. Tablo 2.2’ de membran çeşitleri ve bu membranlara ait sürücü kuvvetler gruplandırılmıştır.

Tablo 2.2: Membranların sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması [28].

Basınç Farkı (ΔP)	Konsantrasyon Farkı (ΔC)	Sıcaklık Farkı (ΔT)	Elektriksel Potansiyel Farkı (ΔE)
Mikrofiltrasyon (MF)	Pervaporasyon	Sıcaklığa bağlı ozmos membran distilasyonu	Elektrodiyaliz
Ultrafiltrasyon (UF)	Gaz Ayrımı		
Nanofiltrasyon (NF)	Diyaliz		
Ters Ozmos (RO)	Sıvı Membranlar		

Membran sistemlerinde basınç en yaygın sürücü kuvvettir. Gözenek boyutlarına göre membranlar MF, NF, UF, RO membranlar olarak 4’e ayrılır. Tablo 2. 3 ‘de sürücü kuvveti basınç olan membranlara ait özellikler verilmiştir [33]

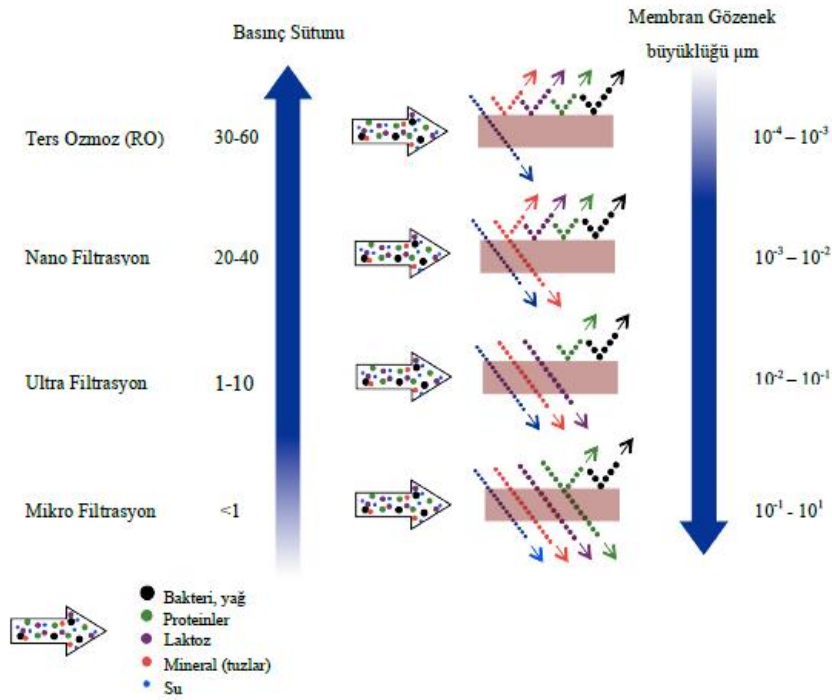
Tablo 2.3: Sürücü kuvveti basınç olan membranların özellikleri [34].

Membran Prosesi	Sürücü Kuvvet	Ayrırma Mekanizması	MWCO(Da)	Gözenek Boyutu (μm)	Basınç (psi) (İşletme Basıncı)
MF	Basınç	Eleme	100,000 ‘den büyük	0,1-10	1-30
UF	Basınç	Eleme	2,000-100,000 arası	0,01-0,1	3-80

[**Tablo 2.3 (devam):** Sürücü kuvveti basınç olan membranların özellikleri [34].]

NF	Basınç	Çözünme ve difüzyon	300-1,000 arası	0,001-0,01	70-220
RO	Basınç	Çözünme ve difüzyon	100-200 arası	0,001 'den küçük	800-1200

Membranlarda gözenek büyüklüğü küçüldükçe hidrodinamik direnç ve ona bağlı olarak membrandan sıvı geçişinin sağlanması için membrana uygulanan basınç artar. Şekil 2.8 'de membran filtrasyon prosesi gösterilmiştir [33].

[**Şekil 2.8:** Membran filtrasyonu [35].]

0,1-10 μm boyutuyla en yüksek gözeneğe mikrofiltrasyon membranlar (MF) sahiptir. MF membranlar genellikle büyük boyutlarda kolloid, askıda katı madde ve bakterilerin ayrılması amacıyla kullanılır. Yüksek bulanıklık, düşük renk ve organik madde içeren suların arıtımına uygundur.

Protein, boys ve bakteri gibi ince kolloidal askıda maddelerin ve makro moleküllerin arıtımında UF membranlar kullanılabilir ancak bu membranlar çözülmüş organik madde gideriminde düşük verimlere sahiptir. MF ya da UF membranlar NF membranları ile arıtmada ön arıtma olarak kullanılabilirler. [36].

15-30 Å arasındaki daha küçük gözenekleri olan nanofiltrasyon (NF) membranları sularda, yumuşatma ve dezenfeksiyon yan ürünlerinin giderilmesi gibi amaçlarla kullanılır. NF sularda sertliği %60-80, rengi %90 oranına kadar gidermede kullanılabilir. Ters ozmos (RO) membranları ise (5-15 Å) sularda bulunan tuz, düşük moleküler ağırlıklı molekül gibi kirleticilerin gideriminde kullanılır. [36].

2.2.3.1. Mikrofiltrasyon Membranları

Partikül büyüklüğü 1-10 µm aralığında olan maddelerin arıtılması için kullanılır. Membran direnci düşüktür. Bu yüzden 200 kPa basınç altında işletilir [37]. MF yalnızca porlu membranlarda kullanılır. “Nominal Por Çapı” ile karakterize edilir. Bu terim, en çok sayıda bulunan por büyüklüğü olarak tanımlanır. Akım membran yüzeyine paralel akar. Membran porlarından geçemeyen konsantre madde, gözeneklerde birikerek, akı da azalmaya neden olur. Akının azalması membranın temizlenmesi gerektiği ya da değiştirilmesi gerektiğini ifade eder. Mikrofiltrasyon (MF) membranların temel prensibi elemedir. Por büyüklüğü açısından uyumlu olduğundan asimetric membranlara gerek kalmaz ve genellikle simetric yapıda kullanılırlar. CA ya da CTA (selüloz tri asetat), selüloz nitrat, PVC (polivinil klorür), poliamid, polisülfon, polipropilen, polyester, polikarbonat gibi maddelerden üretilir [36].

Askıda katı maddelerin, patojenik parazitlerin (*Giardia* ve *Cryptosporidium* gibi), bakterilerin ve virüslerin giderilmesi işlemlerinde mikrofiltrasyon yaygın olarak kullanılır ve dezenfektan kullanımı en aza iner. Konvansiyonel arıtma yöntemlerinden flakülasyon, çöktürme ve filtrasyon işlemlerinin hepsini tek başına yaptığından bu arıtma basamaklarına gerek kalmaz. Bazı durumlarda sulardan partikül madde, kolloidal madde veya bulanıklığın giderilmesinde nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmos (RO) ‘dan önce ön arıtım basamağı olarak kullanılır. Tüm bu kullanım alanlarının yanı sıra MF membran bioreaktör denilen MBR olarak biyolojik arıtma ve çöktürme üniteleri yerine kullanılabilir [36].

2.2.3.2. Ultrafiltrasyon Membranlar

UF membranlar partikül boyutu 0,1-0,01 μm olan maddeleri tutmak için kullanılır. Basınç sürücülü membran olup, 100-1.000 kPa basınçları altında işletilir. Alt ve üst tabakadan oluşur. Üst tabaka filtrasyonun gerçekleştiği tabakadır. Alt tabakanın görevi ise üst tabakaya mesnet oluşturmaktır. UF membranlar, ince gözenekli yüzeye sahiptir. En üst tabakanın gözenek çapı 0,05-1 nm aralığında değişmektedir. Küçük boyuttaki partikülleri ve çözünmüş molekülleri ayırmada kullanılır. Maddenin tutulması MWCO ile ifade edilir. UF membranlar moleküler ağırlığı 1.000- 100.000 Da arasında olan maddeleri tutarlar [38]. Temel prensibi elemedir. Üretiminde kullanılan başlıca malzemeler; CA, CTA, poliamid (aromatik), PVC, polisülfon, kopolimer ve PVD'dir [36].

Ultrafiltrasyon (UF) membranları genellikle çapraz akışlı işletilir. Akım membran yüzeyine paralel olduğundan akış ile membranın temizlenmesi sağlanarak, membran temizliği için kimyasal madde kullanımı en aza indirilerek ekonomik açıdan avantaj sağlar [39].

UF düşük molekül ağırlıklı maddelerin (iyonlar, organikler) geçişine izin verirken, daha büyük molekül ağırlıklı (moleküler ağırlığı büyük olan organikler, kolloidler, bakteriler ve virüsler) maddeleri tutar. Bazı mikroorganizmaların (Giardia ve Cryptosporidium gibi) gideriminde oldukça etkilidir. Yer altı sularında yaygın olarak bulunan demir ve manganın arıtımında ve geri kazanımında etkin bir şekilde kullanılır. Yüzeysel suların arıtımında tuz giderim amacıyla kullanılan RO sistemlerine ön arıtma olarak kullanılabilir. Ultrafiltrasyon membranların enerji tüketimi düşüktür [40].

2.2.3.3. Nanofiltrasyon Membranlar

NF membran gözenek boyutu açısından MF ve RO membranlarının arasında kalır. Genellikle komposit yapıdadırlar. 1.000-2.500 kPa basınç altında işletilerek, kirleticinin giderilmesi çözünme-difüzyon prensibine dayanır. Üretiminde kullanılan başlıca malzemeler ise; PA (aromatik) ve CA'dır [36].

Ters osmoz (RO) membranlarla karşılaştırıldığında düşük basınç ve enerji gerektirmesi ile daha ekonomiktir. NF membranlar ile suda bulunabilecek dezenfeksiyon yan ürünleri (örneğin; Trihalometanları), kalsiyum magnezyum gibi sertliğe neden olan iyonlar giderilebilir. Bu açıdan NF membranlar suların yumuşatılması için kireç kullanımı gibi

adımlara kıyasla daha ekonomik çözümler sunar. Mikrokirleticilerin (örneğin; pestisitler) ve çözülmüş katı maddelerin gideriminde %50 ve %70 oranında verim alınır. NF ile süzüntü suyunda %70 oranında geri kazanım sağlanabilir. UF ile kıyaslandığında NF daha yüksek oranda organik madde giderimi sağlar [36].

Na⁺ ve Cl⁻ gibi iyonların gideriminde başarılı olduğu söylenemez. Bu nedenle tuz giderim için kullanılması uygun olmaz. Biyokirlenme NF membranların en çok karşılaştığı problemlerdendir. Bu sebeple kullanımından önce ön arıtma uygulanması gerekebilir [36].

2.2.3.4. Ters Osmoz Membranlar

Ters osmoz (RO) membranlar, düşük molekül ağırlığına sahip çözülmüş iyonların giderilmesi için kullanılır. Hiperfiltrasyon (HF) olarak da adlandırılır. Hassasiyeti en yüksek filtrasyon prosesidir. Osmoz; suyun yoğunluğu düşük olan ortamdan yüksek olan ortama, basınç ve denge sağlanana kadar yarı geçirgen bir membrandan geçişini ifade eder. Ters osmoz ise, yoğunluğu yüksek olan ortama osmotik basınçtan daha yüksek basınç uygulanmasıyla, suyun yoğun ortamdan daha az yoğun ortama geçişinin sağlanmasıdır. Membran yüzeyinin devamlı temiz kalması ve tıkanmaması için çapraz akışla işletilir [41].

RO membranlar deniz suyundan içme suyu elde edilmesinde yaygın olarak kullanılır. İlaç endüstrisinde saf su temin etmek, elektrik endüstrisinde ultra saf su elde etme ve atıksuların arıtımı ile geri kazanımında kullanılır. Kolloidal ve askıda katı maddelerin %100'nü giderirken, çözülmüş tuz ve minerallerde bu oran %98'dir [41].

Uygulama alanının çok geniş olmasına karşın, RO prosesleri yüksek basınç altında işletildiğinden enerji tüketimleri yüksektir. Dolayısıyla maliyetleri fazladır. Tıkanma eğilimleri ise yüksek çalışma basıncı nedeniyle oldukça fazladır [36].

2.2.4. Batık Membranlar

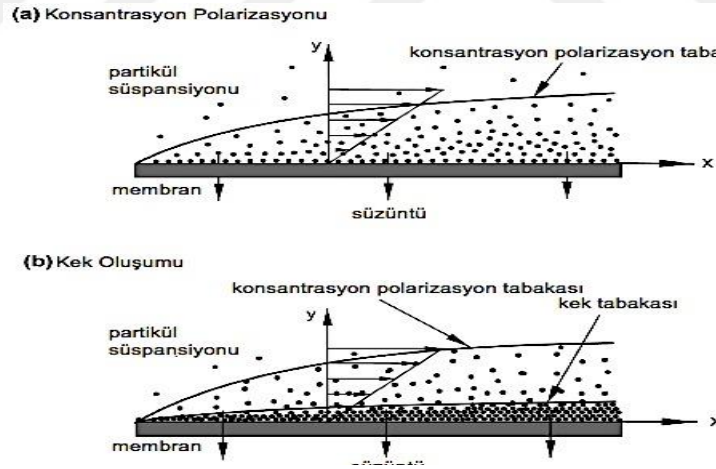
Son yıllarda membran sistemlerinin geliştirilmesi sonucu membranların tank içine daldırılarak çalıştırılması mümkün hale gelmiştir. Bu şekilde çalıştırılan membran sistemleri batık membran (submerged ya da immersed) membran tipleri olarak adlandırılır. Bu durum membranın ayrı basınçlı kaplarda işletilmesi yerine havalandırma/koagülasyon ünitelerinin içine daldırılması ile iki ayrı proses tek seferde yürütülebilmektedir. Batık membranlar tek

başlarına ya da konvansiyonel sistemlerle (çözünmüş halde ve partikül halde bulunan kirleticilerin arıtımı için uygulanan oksidasyon, koagülasyon, absorpsiyon ve biyolojik arıtma) birlikte kullanılabilme esnekliğine sahiptir [42].

2.3. KONSANTRASYON POLARİZASYONU

Konsantrasyon polarizasyonu terimi membrandan geçiş yapamayan maddelerin membrana yakın olan bölgelerde tersinir olarak birikmesini ifade eder. Membran sistemlerinde arıtılacak çözültideki tüm bileşenler taşınım ile membran yüzeyine gelir. Böylece membran yüzeyinde besleme çözültisine kıyasla daha yoğun bir ortam meydana gelir. Membran yüzeyine yaklaştıkça yoğunluk artar ve en yüksek değerine ulaşır. Daha az geçirgen olan bileşenler membran tarafından tutulur. Kararlı ortamda daha az geçirgen özellikteki bileşenler besleme akımına geri taşınır. Bu geri taşınım difüzyon karakter, difüzyon karakter içinse negatif konsantrasyon gradyanı (membranda konsantrasyon artışı) gereklidir [43].

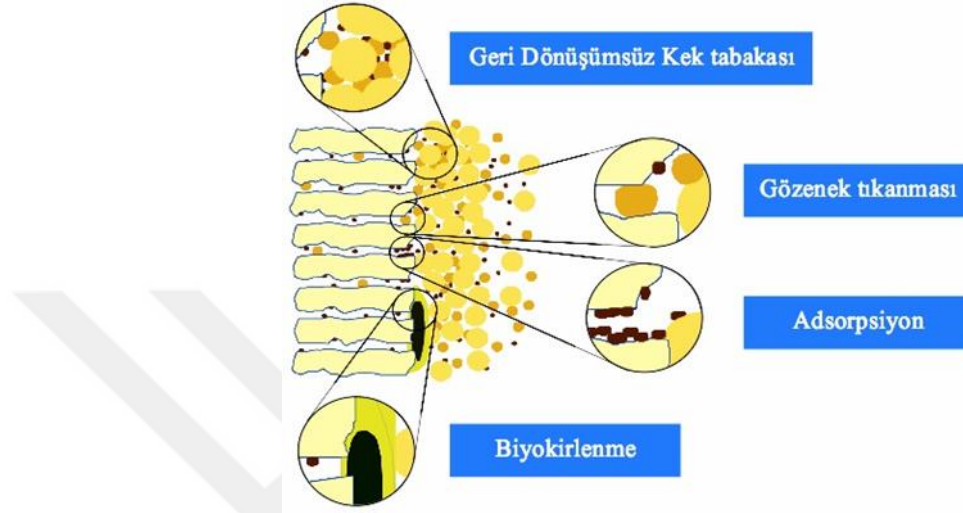
Bu durum konsantrasyon polarizasyonu olarak açıklanıp şekil 2.9 'da açıkça gösterilmiştir.



[Şekil 2.9: Konsantrasyon polarizasyonu [44].]

Konsantrasyon polarizasyonu adsorpsiyon, jel tabakası meydana gelmesi ve gözeneklerin tıkanması süreçleri neticesinde oluşur. Bu süreçler membran içerisindeki taşınım esnasında besleme çözültisi yakınında ek direnç oluşumuna sebep olur. Çözültideki çözünmüş maddeleri geri çeviren membran etrafında konsantrasyon artışı gözlenir. Bu durum konsantrasyon polarizasyon direncini meydana getirir. Membran kenarında oluşan konsantrasyon artışı zamanla daha da yükselir. Bunun sonucunda jel tabaka oluşur ve jel tabaka direnci ortaya çıkar. Tüm bu süreçler esnasında boşluklu membranlarda gözeneklerin

tıkanması ile bir de por direnci denilen direnç meydana gelir. Membran boşluklarının üzerinde bulunan kirleticilerin absorplanması ile ayrıca bir direnç oluşur. Membran gözenekleri üzerindeki konsantrasyon artışı boşluk çapının zamanla azalmasına neden olur [33]. Potansiyel kirliliği gösterir mekanizma şekil 2.10' da verilmiştir.



Şekil 2.10: Potansiyel kirlilik mekanizması [45].

2.4. MEMBRANLARIN KİRLENMESİ

Birim trans membran basıncına karşılık membrandan geçen akının zamanla azalması membran kirlenmesi olarak adlandırılır. Geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz kirlenme olarak başlıca iki gruba ayrılır. Konsantrasyon polarizasyonu neticesinde membran yüzeyinde bir kek tabakası oluşur. Geri yıkama ve hidrodinamik temizleme (yüzey yıkama) gibi fiziksel yöntemler ile geri dönüşümlü kirlenme giderilebilir. Geri yıkama yapılamayan geri dönüşümlü kirlenme ise kimyasal yöntemler ile temizlenir. Geri dönüşümsüz kirlenmede ise tıkanan gözenekler neticesinde azalan akı, fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle yükseltilemez. Bu durumda membranın ya yoğun bir kimyasal temizlemeden geçmesi ya da değiştirilmesi gerekir [46].

Membran yüzeyinde kirliliğe neden olan kirleticiler başlıca;

1. Kolloidal kirlenme
2. Doğal organik madde kirlenmesi

3. İnorganik kirlenme,
4. Biyokirlenme olarak 4'e ayrılır.

2.4.1. Kolloidal Kirlenme

Kolloidler sulara dağınık olarak bulunan küçük boyutlu partiküllerdir. Membran gözeneklerinde hızlı tıkanmaya neden olurlar. Başlıca kolloidler; SiO_2 (silika), Fe_2O_3 (demir oksit), Al_2O_3 (alüminyum oksit) ve DOM (doğal organik madde) ile birleşmiş bileşenlerdir. Membranın üst yüzeyinde kalın kolloid tabakanın oluşumu hidrolik direnci arttırır. Kolloidal kirliliği engellemenin en etkili yolu besleme suyunun devamlı izlenmesi ve kum filtrasyonu ya da başka bir ön arıtma metodu ile konsantrasyonun azaltılmasıdır [36].

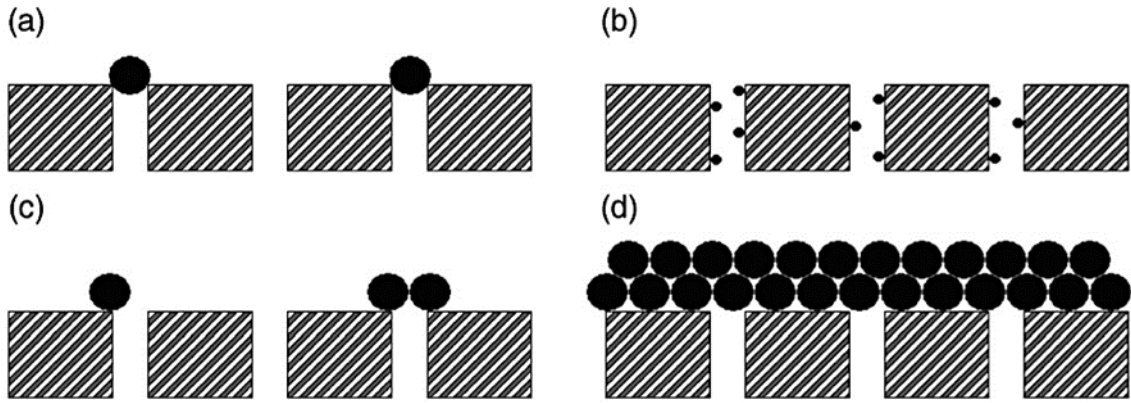
Kolloid boyutunun membran por çapına yakın olduğu durumlarda gözenek tıkanması oluşurken, por çapından büyük olduğu durumlarda kek tabakası oluşur [42, 46]. Kolloidal kirliliğin başlangıç aşaması gözenek tıkanmasıdır. Gözenek tıkanması; standart, tam ve ara seviye (gözenek tıkanması) olarak üç ayrı kirlenme mekanizmasının belirlenmesinde kullanılır.

Standart gözenek tıkanması: parçacıkların gözenek girişi etrafında birikmesi ile gerçekleşir.

Tam gözenek tıkanması: gözenek girişinin ağız kısmından, parçacık boyutu ile gözenek boyutunun birbirine yakın ya da eşit olması durumunda tek bir parçacık ile akının azalması şeklinde gerçekleşir.

Ara seviye gözenek tıkanması: gözenek girişleri parçacıkların köprü meydana getirmesi neticesinde kısmen tıkanması ile oluşur.

Parçacıklar membran yüzeyinde birikmeye devam ederken zamanla kek tabakasını meydana getirirler. Kek tabakası ise oluştuktan sonra taşıma ve giderim mekanizmalarını kontrol ederek membran görevini üstlenmeye başlar. Kek tabakasının geçirgenliği partikül büyüklüğü, parçacık deforme ve trans membran basıncı (TMP) gibi parametrelere bağlıdır [47]. Kirlenme mekanizmaları şekil 2.11' de gösterilmiştir.



Şekil 2.11: Membran kirlenme mekanizmaları [48].

2.4.2. Doğal Organik Madde Kirlenmesi

Membranların kısa sürede tıkanmasına neden olan pek çok organik madde vardır. Hümik maddeler, fülvik maddeler, yüzeysel sularda bulunan bitki ve hayvan atıklarının bozunması neticesinde meydana gelen organik bileşikler sularda kirliliğe neden olur. Hümik ve fülvik maddeler kolaylıkla kirliliğe neden olan yüzey aktif maddelerdir. Bu maddeler membran yüzeylerinde birikerek akıda azalma meydana getirir [36].

2.4.3. İnorganik Madde Kirliliği

İnorganik tuzların sebep olduğu kirlenme türüdür. Kalsiyum sülfat (CaSO_4), kalsiyum karbonat (CaCO_3), kalsiyum fosfat (CaPO_4), silikon dioksit (SiO_2), metal oksitler, demir hidroksitler ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ve alüminyum hidroksit tuzları içeren suların arıtılması esnasında görülen kirlilik çeşididir. Tuz ve metaller membranın gözenekleri üzerinde birikerek tıkanmalarına neden olur. Kalsiyum tuzları birçok membran sisteminde bulunan belirgin inorganik kirleticilerdir. Kalsiyum sülfat çözünürlüğü düşük olan bir bileşik olup sıcaklık arttıkça daha az çözünebilir hale gelir [36].

Kalsiyum bileşiklerini içeren sularda membran ile arıtma yapılacaksa öncesinde şelatlaştırıcı (EDTA –Etilen daimin tetra asetik asit) madde eklenerek, kalsiyumun önemli bir miktarını sudan uzaklaştırmak mümkündür. Kalsiyum karbonatın çökmesi suya az miktarda hidrolik asit ya da sitrik asit eklenmesi ile engellenebilir. Her iki uygulama, çökeltme nedeniyle meydana gelen membran kirlenme oranını azaltmada oldukça etkilidir [36].

2.4.4. Biyokirlilik

Bakterilerin birçoğu hidrofobik özelliktedir. Membran yüzeyine bağlandıkları zaman bakteriler işletme akısı içerisinde yer alan besinleri kullanarak büyür ve çoğalırlar. Bazı bakteriler ise polimerik membranlar üzerinde bulunan kimyasal maddeleri çözerek membran yüzeyinde kalıcı hasarlara neden olurlar [36].

Yüksek oranda toplam organik karbon ya da biyolojik oksijen ihtiyacı besleme akısında önemli oranda biyokirlenmeye neden olur. Bu nedenle uygun bir ön arıtım ile veya UV radyasyonu metodu ile besleme suyunda bulunan bakteri ve mikroorganizmalar sterilize edilip etkin olarak kontrol altına alınabilir [36].

2.5. MEMBRANLARIN TEMİZLENMESİ

Membranlar kirlendikleri zaman akıda düşüş meydana gelir ve membran verimliliği azalır. Membranın temizliği neredeyse tüm membran proseslerinin kullanımında kaçınılmaz bir işlemdir. Membran temizliği başlıca üç gruba ayrılır. Bunlar; fiziksel temizleme, kimyasal temizleme ve dezenfeksiyon ve sterilizasyon yöntemleri ile temizleme şeklinde gruplandırılır [36].

2.5.1. Fiziksel Yöntemler ile Temizleme

Bazı membranlar; boşluklu elyaf ve plaka çerçeve membran gibi, yüzeydeki kirleticilerin periyodik olarak geri yıkanmasıyla fiziki olarak temizlenir. Geri yıkama su ve hava ile yapılabilir. Boşluklu elyaf membranlar hava ile geri yıkanarak temizlenir. Tübüler membran modülleri yaygın olarak sünger toplar aracılığı ile temizlenir. Sünger topların boyutları boruda yer alan membranların iç çaplarından ortalama 2 mm daha geniştir. Sünger top, biyolojik ve organik kirliliğin gideriminde oldukça etkilidir [36].

2.5.2. Kimyasal Yöntemler ile Temizleme

Membran kirlenmesinde çeşitli kimyasalların uygulanması ile temizlik sağlanabilir. Ancak kimyasal kullanılırken göz önünde tutulması gerek bazı unsurlar vardır. Bunlar;

- Membran modüllerinin kullanılacak kimyasal temizleyiciye karşı koyma yeteneği,
- Temizlik için gerekli sıcaklık

- Temas süresi
- Temizleme sıklığı gibi faktörlerdir.

Asitli temizleyiciler kalsiyum içeren bileşiklerin neden olduğu kirliliği gidermede etkilidir. Kalsiyum karbonat, hidrolik asit ile aşağıda yer alan eşitliği meydana getirir.



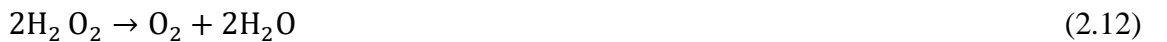
Membran temizliğinde sıkça kullanılan başlıca kimyasallar; Hidroklorik asit, sülfirik asit ve sitrik asittir. Kalsiyum tortularının gideriminde sitrik asit oldukça etkili olmaktadır. Çünkü sitrik asidin şelatlaştırma özelliği vardır. İnorganik yapıdaki kirleticilerin temizlenmesinde kullanılan alkali kimyasallar; Sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum karbonat (Na₂CO₃) 'tır.

Sentetik yüzey aktif maddelerin gideriminde kullanılan en etkili temizleyici ise EDTA çözeltilisidir. Membran yüzeyindeki kalsiyum ve magnezyum tortularını azaltır [36].

2.5.3. Dezenfeksiyon ve Sterilizasyon ile Temizleme

Membranların dezenfeksiyon ve sterilizasyon ile temizliğinde en yaygın olarak kullanılan dezenfektanlar; sodyum hipoklorit (NaClO), hidrojen peroksit (H₂O₂) ve perasetik asit (C₂H₄O₃) olarak sayılabilir. Bu bileşiklerin arasından sodyum hipoklorit (NaClO) en etkili temizleyicidir. Fakat bu bileşiğin temizlemedeki etkinliği konsantrasyon, temas süresi ve pH gibi faktörlere bağlıdır. Dezenfeksiyon işlemi tamamlandıktan sonra kalıntı hipokloriti gidermek için sodyum bisülfat (NaHSO₃) kullanılır [36].

Dezenfeksiyon ve sterilizasyonda yaygın olarak kullanılan diğer bir bileşik olan Hidrojen peroksit (H₂O₂)'in etkili bir dezenfektan olduğu bilimsel olarak tespit edilmiştir. Aşındırmaz ve kalıntı maddeler bırakmaz. Kalan hidrojen peroksit işlevini tamamladıktan sonra oksijen ve suya ayrışır.



Perasetik asit; asetik asit ile hidrojen peroksitin bir karışımıdır. İyi bir sporisit ve virüs yok edicidir. Paslanmaz, çeliği aşındırmaz, zararlı kalıntı bırakmaz ve düşük sıcaklık seviyelerinde hızlı hareket eder [36].

2.6. MEMBRAN SİTEMLERİNİN AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI

Gün geçtikçe gelişen ve yaygın olarak kullanılan membranların sağladığı avantajlar ve sahip olduğu dezavantajlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2.4: Membran sitemlerinin avantaj ve dezavantajları.

AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Kesiksiz ve otomatik olmaları	Tıkanma
Faz ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmemeleri	Tıkanmayı takiben permeabilitesinin azalması
Az enerji gereksinimi	Geri dönüşümsüz tıkanmalarda akının eski haline getirilememesi
Boyut sınırlandırmasının bulunmaması	İlk yatırım maliyetinin yüksek olması
Tasarımının modüler olarak yapılabilmesi	
Kirletici formu ve kimyası üzerinde etki yapmaması	
Kimyasal ilave ihtiyacının olmaması	
Yer ihtiyacının az olması	
Yüksek konsantrasyonlarda uygulanabilir olması	
Maliyetlerinin membran sitemlerinin gelişmesiyle birlikte düşmeye başlaması	
Tek başlarına yeterli oldukları durumlarda konvansiyonel arıtma sistemlerinin aradan kalkması	

2.7. DEMİR VE MANGANIN HAVALANDIRMA İLE GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Demir ve manganın havalandırma yoluyla arıtımında $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ilavesi ile reaksiyonların hızlandığı, dolayısıyla bunun $\text{Fe}(\text{OH})_3$ floklarının Fe^{+2} oksidasyonu üzerine katalitik etki yaptığı anlamına geldiği belirlenmiştir[49]. Takai, birçok demir oksit arasında, yalnızca γ - FeOOH 'ın etkili katalizör olduğunu belirtmiştir [50]. Anderson v.d., katalizörlerin demir ve mangan oksidasyonunda etkili olduğunu belirtmişlerdir. Bunu da oksitlenmiş demir ve manganın havalandırma veya filtre ortamında oluşmasından sonra birçok arıtma tesisinin veriminin artmasıyla açıklamışlardır [51]. Coughlin ve Matsui'nin yaptıkları çalışmada daha yüksek başlangıç Mn^{+2} konsantrasyonları ile çalışılmış ve ele edilen mangan oksitlerin, Mn^{+2} 'nin havalandırma ile giderimini katalizör olduğu sonucu elde edilmiştir [52]. Sung'un yaptığı

çalışmada ise demir oksitlerin Mn^{+2} 'nin havalandırma ile giderimine olan etkisi araştırılmıştır. Demir oksitin mangan oksit kadar etkili bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır [53]. Davies ve Morgan, Mn^{+2} oksidasyonunun goethite (α -FeOOH) mevcudiyetinde, lepidococite (γ -FeOOH) veya silisyum oksit mevcudiyetinde olduğundan daha hızlı olduğunu belirtmiştir.

Stum v.d. (1960), 10^{-4} M değerindeki Fe^{+3} başlangıç konsantrasyonu ile yaptıkları deneyde, Fe^{+2} oksidasyon hızının, Fe^{+3} ilavesi ile artmadığını ve Fe^{+3} kolloidlerinin Fe^{+2} oksidasyonu üzerine katalitik etkilerinin olmadığını belirtmişlerdir [54].

Lerk (1965), demir hidroksit floklarının Fe^{+2} oksidasyonu üzerine katalitik etkisi olduğunu belirtmiştir [55].

O'Connor ve diğ. (1971), ABD'deki demir ve mangan giderim tesislerinin büyük çoğunluğunda, havalandırma, bekletme/çöktürme ve filtrasyonun yaygın olarak uygulanmakta olduğunu belirtmişlerdir. Demir hidroksit tortusunun Fe^{+2} 'yi adsorplama kapasitesinin çok yüksek olduğunu, bunu da filtre ortamının demir hidroksit ile kaplandığı, filtrelerin içinde olduğu kadar, temas filtrelerinde de demir giderimiyle açıklamışlardır. Ayrıca çökeltilerin yerini alacak tortu için filtrede bir yaşlanma prosesinin gerekli olduğunu belirtmişlerdir [56].

Jobin ve Ghosh (1972), Theis ve Singer (1973) gibi araştırmacılar hümik maddeler ihtiva eden tabii sulardan Fe^{+2} oksidasyonu hızının oldukça yavaşladığını bildirmişlerdir. Bilhassa, tannik asit yüksek konsantrasyonlardaki Fe^{+2} 'yi okside olmadan birkaç gün süreyle tutabilmektedir [57,58].

Anderson v.d. (1973), katalizörlerin demir ve manganın oksidasyonunda önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir. Bunu da oksitlenmiş demir ve manganın havalandırma veya filtre ortamında oluşmasından sonra birçok arıtma tesisinin veriminin artmasıyla açıklamışlardır [59].

Coughlin ve Matsui (1976)'nin yaptıkları çalışmada daha yüksek başlangıç Mn^{+2} konsantrasyonları ile çalışılmış ve oluşan mangan oksitlerin, Mn^{+2} oksidasyonuna katalitik etkisi ortaya konmuştur. Ayrıca mangan oksitlerin, Mn^{+2} 'nin havalandırma ile giderimini katalizlediğini ve giderimdeki artışın sadece mangan oksit yüzeyine tutunma ile açıklanamayacağını belirtmişlerdir [60].

Sarıkaya (1978), tannik asit, gallik asit, hümik asit ve fülvik asit Fe^{+2} oksidasyonunun başlangıcında reaksiyon hızını artırırken sonra ortamda kararlı (steady-state) denilebilecek şekilde çözülmüş Fe^{+2} 'nin kalmasına sebep olmuşlardır. Bulanıklık ölçümleri ile 0.2 μ membran filtreden filtrasyon deneyleri sonucunda tannik asit, gallik asit, hümik asit, fülvik asit, sitrik asit ve tartarik asidin $Fe(OH)_3$ yumaklarının teşekkülünü önledikleri anlaşılmıştır. Bu, OH^- iyonları da içerebilen Fe^{+3} organik madde komplekslerinin meydana gelmesi ve organik maddelerin $Fe(OH)_3$ kolloidal çözeltilisini peptitleştirmesi ile açıklanmıştır. Bu durumda $Fe(OH)_3$ 'in katalitik etkisi ile önlenmiş olmaktadır [61].

Tüfekçi ve diğ. (1996) tarafından yapılan çalışma ile Fe^{+3} 'ün katalitik etkisinin 600 mg/L'ye kadar arttığı, bu değerin üstünde Fe^{+2} 'nin oksidasyonunda, Fe^{+3} 'ün önemli bir katalitik etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, $Fe(OH)_3$ çamurunun yaşlanmasıyla katalitik etkinin üç güne kadar arttığı gözlemlenmiştir. Katalitik etkinin çamurun yaşlanması ile doğru orantılı olarak artmasında Fe^{+2} 'nin oksijenle olan reaksiyonunda, ara ürün olarak ortaya çıkan OH^- (hidroksil) radikallerinin bir etkisi olabileceği gibi, demir oksitlerin farklı yapısal şekillerinden herhangi birinin de bu reaksiyon hızında etkili olabileceği belirtilmiştir [62].

N. Tüfekçi ve diğ. (2000), yüksek mangan içeren sulardan Mn^{+2} 'nin atmosferik oksijenle MnO_2 olarak çöktürülmesi amacıyla yapılan çalışma kesikli bir reaktörde ve Mn^{+4} konsantrasyonları 0 -700 mg/L aralığında gerçekleştirilmiştir. Mn^{+2} 'nin atmosferik oksijenle oksidasyonuna Mn^{+4} 'ün katalitik etkisinin Mn^{+4} konsantrasyonunun 700 mg/L seviyelerinde olduğu gözlenmiştir. Çok düşük Mn^{+4} konsantrasyonları için, pH=9,5, 28 °C, 2×10^{-2} eq/L alkalinite ve $pO_2=0,21$ atm'de homojen reaksiyon hız sabiti $k=0,0132$ dak⁻¹ olarak belirlenmiştir [63].

Zhu ve diğ. (2008), nehir suyu kaynağından manganın gideriminde çeşitli oksidanlar kullanarak ön arıtma gerçekleştirmişlerdir. Bu kapsamda oksidan olarak potasyum permanganat ($KMnO_4$), klor (Cl_2) ve her ikisi ile birlikte kullanılmıştır. Sonuçlar mangan gideriminin ortamda oksidant olmadığı durumda %12,7, $KMnO_4$ varlığında %71,0, Cl_2 varlığında %17,4, her iki oksidant birlikte bulunduğu anda ise %58,7 olduğunu göstermiştir. Ayrıca 0,14 mg/L mangan içeren bir kaynak suyu ile yapılan saha çalışmasında ise, suya oksidan olarak 0,47 mg/L konsantrasyonunda $KMnO_4$ eklenmesi durumunda mangan konsantrasyonunun 0,05 mg/L' nin altına düştüğü belirtilmiştir [64,65].

S. Kouzbou ve diğ. (2017) 63 litrelik dikdörtgen biçimindeki hava taşımali reaktörde demirin oksidasyon yöntemiyle giderimini incelemişlerdir. Deneyle demir içeriği yüksek sentetik sularda hem yarı kesikli hem de sürekli akış şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde gaz akış hızı, pH, Fe^{+2} giriş konsantrasyonu ve $Fe(OH)_3$ gibi işletme şartlarının etkisi araştırılmıştır. Demirin oksidasyon kinetiğinin pH'a oldukça duyarlı olduğunu ve yeraltı suyu gibi Fe^{+2} konsantrasyonunun 5mg/L'den fazla olan durumlarda otokatalitik etkinin anahtar rol sergilediği tespit edilmiştir. Yarı kesikli ve sürekli akış şartlarındaki deneyle literatüre uygun sonuçlar vermiş ve yarı kesikli şartlarda bulunan kinetik parametrelere göre bu yöntemle içme suyunda demir gideriminin uygulanabilir bir yöntem olduğunu bulmuşlardır. Hava taşımali reaktörü demir giderimi için uygun olarak belirtmelerinin sebebi bu reaktörde iyi bir karıştırmanın, kütle transferinin ve pH kontrol özelliklerinin varolmasıdır [66].

Elsheich ve diğ. (2018), çalışmalarında yer altı sularından demir ve mangan giderim verimlerini oksidan olarak potasyum permanganat kullanımı, sedimentasyon ve alum ile değerlendirmişlerdir. pH:7'de farklı konsantrasyonlarda Fe^{+2} ve Mn^{+2} ile çalışılmış, literatürde yeterli verim elde edilmesi için kullanılması gereken potasyum permanganat miktarının yarısı kadar kullanılmış ve giderim verimlerinin demir ve mangan için %90-100 arası olmuştur. Suda demir ve mangan konsantrasyonu birlikte 5,00 ppm 'e ulaştığında sedimentasyon prosesine gerek duyulmaktadır. Konvansiyonel arıtma yöntemleri alum, sedimentasyon, flakülasyon, filtrasyon eklendiğinde demir ve mangan giderimi sırası ile %97 ve %18 olmuştur. Fe^{+2} için yeterli olan bu oran Mn^{+2} için düşük kalmaktadır. Suyu potasyum permanganat ($KMnO_4$) eklenmesi Mn^{+2} giderim verimini artırırken Fe^{+2} giderim verimini düşürmüştür. Ancak burada pH'ın anahtar rol oynadığı görülmüştür. pH 10 'a yükseltildiğinde Fe^{+2} için giderim veriminin % 100 'e ve Mn^{+2} için ise %95 ' e ulaştığı görülmüştür [67].

2.8. DEMİR VE MANGANIN MEMBRAN SİSTEMLERİ İLE ARITIMI ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Membranlar ile demir ve mangan arıtımı çalışmaları yapılırken dikkat edilmesi gereken en önemli hususlar partikül boyutu ve membranların partikülleri tutabilecek işleve sahip olmaları hususlarıdır. Çözünmüş Fe^{+2} ve Mn^{+2} partikülleri mikrofiltrasyon ya da ultrafiltrasyon ile tutulamayacak kadar küçüktür. İyon değiştiriciler ise Fe^{+2} ve Mn^{+2} için denenmiş ancak %74 'ten fazla oranda membrandan geçtikleri görülmüştür. Ters Ozmos (RO) ve nano filtrasyon ile arıtımda daha yüksek verimler elde edilmişse de standartları karşılamada yetersizlikler söz

konusu olmuştur. Bu nedenle membran öncesinde oksidasyon işlemi uygulanması gerekli görülmüştür. Bu oksidasyon işlemi Fe^{+2} için basit bir havalandırma ile mümkün iken Mn^{+2} için daha çok çaba gerektirmektedir. Mn^{+2} 'nin oksidasyonunun sağlanması için kuvvetli oksidanların kullanılması gereği ortaya çıkmıştır. Oksidan olarak klor türevleri, potasyum permanganat veya ozon gibi kuvvetli oksidanlar kullanılmıştır. Oksidasyon esnasında oluşan demir ve mangan oksitler su içerisindeki diğer kirletici partikülleri de üzerinde tutması ile bulanıklık ve diğer kirleticilerin gideriminde katkı sağlamaktadır.

Ellis ve diğ.'nin (2000) yaptığı çalışmada yer altı sularından demir ve manganın giderimi oksidasyon ve mikrofiltrasyon basamakları ile gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta oksidasyon (Fe^{+2} oksidasyonu için O_2 , Mn^{+2} oksidasyonu için $KMnO_4$) ile çözülmüş haldeki demir ve mangan iyonları parçacık haline getirilmiştir. Partikül boyutunun 1,5-50 μm arasında olduğu tespit edilmiştir. İkinci basamakta oksidasyonu tamamlanan demir ve mangan içerikli su mikrofiltrasyon ünitesinden geçirilmiştir. Süzüntü suyundan alınan numunelerde yapılan analizler neticesinde sudaki demir ve manganın sınır değerler altına düştüğü ve mikrofiltrasyonun sudan demir ve mangan gideriminde etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada Kanada'nın Quebec şehrindeki yer altı su kaynaklarından alınan numuneler analiz edilmiş ve içerikleri tespit edilerek laboratuvar ortamında yapay yer altı suyu elde edilerek sonuçlar kıyaslanmıştır. Ellis ve diğ. yapay ve doğal yer altı sularının çok yakın sonuçlar verdiğini ve böylece daha sonra yapılacak çalışmalarda, laboratuvar ortamında elde edilecek yapay yer altı suyunun, doğal yer altı su kaynağını etkili bir şekilde temsil edebileceğini belirtmişlerdir [68].

Choo ve diğ. (2005) ultrafiltrasyon ile içme suyu arıtımını gerçekleştirmişlerdir. Sudan demir ve mangan giderimini amaçlamışlardır. Ayrıca ön klorlamanın, giderim verimi ve membran tıkanması üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Çalışmada, 1,0 mg/L Fe ve 0,5 mg/L Mn içeren içme suyu numunesi ultrafiltrasyon membranı ile arıtılmıştır. Klorlamanın yapılmadığı deneylerde demir gideriminde iyi verimler elde edilmesine rağmen, mangan gideriminde elde edilen verim oldukça düşük kalmıştır. Klor dozlaması ile demir ve mangan giderim verimleri artarken, membran tıkanıklığında da belirgin oranda azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Klor konsantrasyonunun etkisinin anlaşılması için 3 mg/L ve 5 mg/L klor eklenerek sonuçlar gözlemlenmiştir. Daha yüksek klor dozajı ile demir-mangan gideriminde artış olmamıştır ve membranlarda daha fazla tıkanma gözlenmiştir. Choo'nun çalışmasında demir oksit

partikülleri membranda kirlenmeye neden olmazken, okside edilmiş mangan partikülleri için ultrafiltrasyon (UF) yeterli olmamış ve membranda önemli derecede kirlilik tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan membran selüloz asetat olup, 100 kDa MWCO'a sahiptir. Ayrıca bulanıklık ve doğal organik maddenin klorlama ile demir ve mangan varlığında daha iyi giderilmediği gözlemlenmiş ve bu durum, klorlama sonucu meydana gelen demir ve mangan oksitlerin adsorban olarak görev yapması ile açıklanmıştır [69].

Ormanci'nin (2011) yaptığı araştırma sonuçlarına göre, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hem membranda kirlenme göstergesi olan basınç artış oranında azalmaya sebep olmuş, hemde arıtım verimlerini arttırmıştır. Buradan hareketle $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yumaklarının, pH 8,5 'da membranın faydalı kullanım ömrünü arttırdığı ve aynı zamanda fark edilebilir derecede demir, mangan ve TOK giderim verimleri elde edildiği sonucuna varılmıştır [70].

Çelik'in (2011) yaptığı çalışmada, Fe^{+2} ve Mn^{+2} 'nin hem havalandırma hem de havalandırma-batık membran sistemleri ile gideriminde, demir oksitlerin mangan oksitlerden daha etkili olduğunu ve ortamda hem demir oksit hem mangan oksit bulunması halinde önemli demir ve mangan giderim verimleri elde edildiğini belirtmiştir. Demir oksitlerin membranın kullanım ömrünü arttırdığı ve geri dönüştürülebilir kirlenmeden ziyade, geri yıkama veya kimyasal temizleme ile geri dönüştürülebilen kirlenmenin meydana geldiği ifade edilmiştir [71].

Kan ve diğ. 'nin (2012) yaptığı çalışmada, Fe^{+2} ve Mn^{+2} giderimi için NaOCl ile oksidasyon ardından mikrofiltrasyon uygulanmıştır. Okside edilmiş metal iyon partikülleri partikül sayıcı ile tespit edilmiştir. Çalışmada 2 haftalık uygulama sonunda mangan değerleri standartların altına düşürülmüştür. Sonuçta, membran yüzeyinde biriken demir mangan oksit tabakasının mangan gideriminde etkili olduğu saptanmıştır. Bu çalışmada kullanılan membran; yüzeyi hidrofilik polimerle muamele edilmiş 0,1 μm boşluğa sahip PTFE malzemeden yapılmış membrandır [72].

Woo ve diğ. (2013) organik ve inorganik kirleticilerin mikrofiltrasyon membranında neden olduğu tıkanmanın karakteristiği incelenmiştir. Üç tür ham su ile çalışılmış olup bunlar sırası ile; organik (15 mg/L hümik asit), inorganik (1 mg/L Fe, 1 mg/L Mn) ve ikisinin karışımı elde edilmiş sulardır. Ca^{+2} , pH ve kimyasal temizlemenin tıkanma üzerine etkileri de araştırılmıştır. Sonuçlar karışım içeren suyun arıtımında akının %10, inorganik ve organik içerikli sulara ise sırası ile %8 ve %78 oranında azaldığını göstermiştir. Ca^{+2} 'nin varlığı

çıkış suyu akılarını düşürse de geri yıkama ile suyun geri kazanımında verimliliği artırmıştır. Bu durum Ca' dan oluşan kek tabakasının hümik asit ile şelatlaşmasının bu kolaylığı sağladığını göstermiştir. Sodyum hipoklorit ile ön arıtma inorganik içerikli ham suyun arıtılmasında çıkış suyu akısını azaltmıştır. Membranların kimyasal olarak temizlenmesinde %2 nitrik asit ve daha sonra %1 sodyum hidroksit kullanılmış ve asit baz sırasının değişiminin temizleme verimliliğini değiştirdiği gözlemlenmiştir. Buna göre, akı geri kazanımı baz-asit sıralamasının kullanılması durumunda asit- baz sıralamasının kullanımına göre %20 daha fazladır [73].

Kenari ve Barbeau (2016) demir ve mangan oksitlerini içeren suyun UF ile arıtımı ile membranda meydana getirdikleri tıkanmayı gözlemlemek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada polimerik ve seramik yapıda UF membranlar kullanılarak kıyaslanmıştır. Ön oksidasyonu takiben UF basamağı uygulanmıştır. Ayrıca suyun pH, iyonik kuvvet ve sertlik gibi kimyasal özelliklerinin demir ve mangan yumaklarına etkisi incelenmiştir. Sonuçlar suyun kimyasal özelliklerinin demir-mangan gideriminde belirgin bir değişikliğe neden olmadığını ancak, özellikle mangan dioksitlerin neden olduğu membran tıkanmasında etkin rol oynadığını göstermiştir. Mangan dioksit yumaklarının boyut, potansiyel ve fraktal ölçüleri gibi özellikleri oluşan kek tabakası direnci ve sıkıştırılabilirliği üzerinde anahtar rol oynamıştır. Çalışmada seramik ve polimerik membranların, tıkanma açısından benzer özellikler gösterdiği gözlemlenmiştir. Ancak, fiziksel temizleme ile membranın tekrar kullanılması açısından seramik membran ile, polimerik olana göre daha yüksek verim elde edilmiştir [74].

Kasim ve diğ. (2017) nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon ile yer altı su kaynaklarından demir ve mangan giderimi üzerine çalışma yapmışlardır. pH 'ın süzüntü kalitesi ve membran tıkanmasına olan etkisi de çalışmanın konusu olmuştur. Ticari olarak kolay bulunabilen 2 tip: Poliamid nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları (PA-NF, PA-NF) kullanılmıştır. Besleme suyunda 100 mg/L demir ile 50 mg/L demir bulunmaktadır. Deney çalışmaları, pH'ın 3-11 olduğu aralıkta membran performansının demir ve mangan reddetme kapasitesinde oldukça değişik etkiye sahip olduğunu gösterdi. pH'ın azalması ile demir gideriminde yüksek verimler elde edilirken, mangan için değişiklik durum biraz daha çeşitlilik göstermiştir. Besleme suyunun pH'ının, membranın yüzeysel özelliklerinde ve

çözültideki madde karakteristiğinde oldukça önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Ph'ı ayarlamak için hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır [75].

Du ve diğ. (2017), yer altı suyundan demir, mangan ve amonyak gideriminde PAC-MBR sistemlerini uygulayarak verimleri ve membran tıkanmasını analiz etmişlerdir. Çalışmada kullanılan yer altı suyunun 1,2 mg/L Fe^{+2} , 15 mg/L Mn^{+2} ve 2,2 mg/L NH_4^+-N içerdiği tespit edilmiştir. 2 adet laboratuvar ölçekli PAC-MBR sistemi kurulmuş ve 220 gün boyunca işletilmiştir. Ham yer altı suyunun yanı sıra farklı konsantrasyonlarda çözünmüş oksijen içeren (9 mg/L ve 6 mg/L) bio-kum filtrasyonu çıkış suları da arıtılmıştır. Sonuçlar bu sistemin sudan demir ve mangan gideriminde oldukça etkili olduğunu ve sırasıyla çıkış suyundaki konsantrasyonların Fe^{+2} için 0,02 mg/L 'nin, Mn^{+2} için 0,05 mg/L 'nin ve NH_4^+-N için 0,05 mg/L 'nin altına düştüğü belirtilmiştir. 1.PAC-MBR sistemde TMP'nin 7'den 17 kPa basıncına yükselerek iyi bir performansa işaret ettiği, ancak 2.PAC-MBR sistemde TMP 'de keskin bir değişim gözlenerek değerlerin 20 'den 60 kPa 'yükseldiği görülmüştür. PAC ve oksitlenmiş bileşikler içeren kek tabakası ise membran tıkanmasına en önemli neden olarak gösterilmiştir. Mangan ve amonyak oksitleyici bakterilerin PAC-MBR sistemi performansında anahtar rol oynadığı belirtilmiştir [76].]

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Fe⁺² VE Mn⁺²' NİN HAVALANDIRMA İLE OKSİDASYONUNA Fe(OH)₃ VE MnO₂'NİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

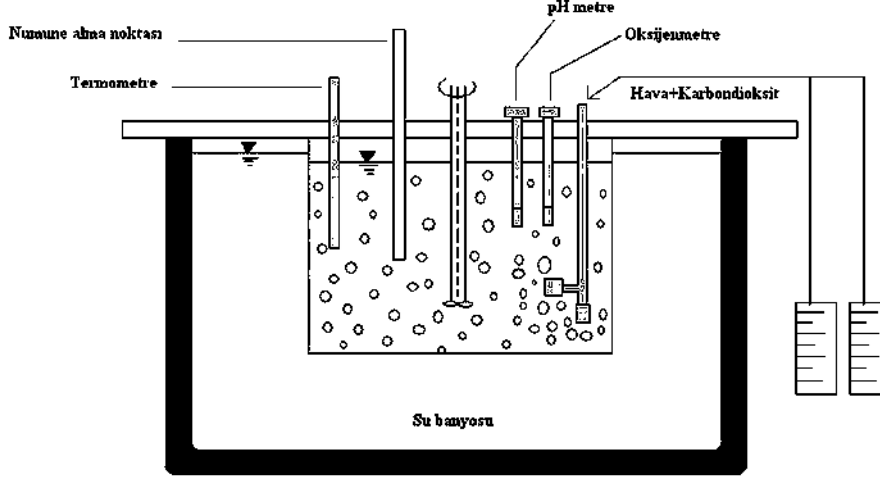
3.1.1. Deney Düzenegi

Fe⁺² Oksidasyon Deney Düzenegi;

Fe⁺²'nin havalandırma ile oksidasyonuna nanomalzemelerin (Fe(OH)₃, MnO₂) etkisi kesikli reaktör şeklindeki laboratuvar ölçekli deney düzeneginde incelenmiştir. Fe⁺²'nin havalandırma ile oksidasyonu, pH ve sıcaklığın sabit tutulduğu 1.5 L hacminde beher şeklindeki reaksiyon kabında gözlemlenmiştir. Reaksiyon çözeltisinin sıcaklık değeri 25°C'de sabit tutulmuştur. Sıcaklık, pH'ı ölçmede kullanılan ve aynı zamanda sıcaklık probuna da sahip HACH HQ40d tip bir pH metre ile sürekli dijital olarak izlenmiş, ek olarak da analog termometre ile kontrol edilmiştir. Sisteme KNF marka Neuberger D-76112-FREIBURG pompa ile belirli oranda hava verilmiştir. CHILERN HOTPLANE MAGNETİK Stirrer HS-31 model mekanik karıştırıcıdan faydalanarak çözelti sürekli olarak karıştırılmıştır (110 devir/dak). Çözeltiye, 2×10^{-2} eq/L alkalinite elde edilecek şekilde NaHCO₃ ilave edilmiştir.

HACH HQ40d tip bir pH metre ile çözeltiye ait pH kontrolü ± 0.005 pH birimi hassasiyetle yapılmıştır. HCO₃-CO₂ tampon sistemi kullanıldığından, pH genellikle CO₂ akımını değiştirerek ayarlanmıştır. pH değerindeki salınımlar ± 0.5 pH birimi içinde tutulmaya çalışılmıştır. Deneyin başlangıcında, Fe⁺² çözeltisi ilave edildiğinde, Fe⁺² çözeltisinin asiditesi sebebiyle, reaksiyon ortamının pH değerinde ani düşmeler meydana gelmiştir. Ancak CO₂ ve hava akımının ayarlanması ile bu durum 30-60 sn içerisinde düzeltilip, ortamda arzu edilen pH değeri sağlanmıştır. NaHCO₃ ile alkalinitesi ayarlanmış olan 1 L demineralize suya Fe⁺² çözeltisi ilave edilirken, diğer yandan da CO₂ ve hava akımı ile pH ayarı sağlanmıştır.

Deney düzeneginine ait şematik gösterim şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Kesikli reaktörün şematik görünüşü.

Mn⁺² Oksidasyon Deney Düzenegi;

Kesikli reaktör şeklinde kurulan sistemde, Mn⁺²'nin Mn⁺⁴'e atmosferik oksijenle oksidasyonu deiyonize su ile gerçekleştirilmiştir. Mn⁺²'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonu, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin sabit tutulduğu 1,5 L hacminde beher şeklindeki reaksiyon kabında incelenmiştir. Reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı 25°C'de sabit tutulmuştur. Sisteme difüzör (kompresör) yardımı ile belirli oranda hava verilmiştir. Bir WiseStir HS-50A marka mekanik karıştırıcıdan faydalanarak çözelti sürekli bir şekilde (110 devir/dk) karıştırılmıştır. Eutech (Instruments) marka bir pH metre ile çözeltinin pH kontrolü ±0.01 pH birimi hassasiyetle yapılmıştır. Sistemin sıcaklığının sabit tutulması ise Termal marka bir su banyosu ile sağlanmıştır.

Mn⁺² çözeltisi elde etmek için Merck AAS standart Mn⁺² solüsyonu kullanılmıştır. Çözelti 2x10⁻² eq/L alkalinite elde edecek şekilde deiyonize suya NaHCO₃ ilave edilerek hazırlanmıştır. NaHCO₃ ile alkalitesi ayarlanmış olan 1 L deiyonize suya Mn⁺² çözeltisi ilave edilirken diğer yandan asit ve baz ilavesi ile pH ayarı sağlanmıştır (1N HCl, 0,1N HCl, 1N NaOH ve 0,1N NaOH). Karıştırıcı ile karıştırılan (reaktör içinde tam karışım sağlanacak şekilde karıştırılmıştır) sistemden belirlenen zamanlarda numuneler alınmıştır (0-1-2-5-10-15-20-30-40-50-60 dk.). Deney düzeneginin şematik görünüşü şekil 3.1 ile aynıdır.

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Fe⁺² oksidasyonunda kullanılan kimyasallar;

- Sülfirik Asit (1+4)
- Standart Fe⁺² çözeltisi (100 ppm): 0.7022 gr Mohr tuzu [FeSO₄(NH₄)₂SO₄.6H₂O] 2 mL sülfirik asit ilavesiyle asitlendirilip, 500 mL'ye tamamlanır ve 1 litre suya seyreltilir.
- 2 M Amonyum Florit çözeltisi: 18.5 gr. amonyum florit suda çözüldükten sonra, 250 mL'ye tamamlanır.
- 1.10 Phenanthroline monohydrochloride monohydrate çözeltisi: 100 mg 1.10 phenanthroline mon C₁₂H₈N₂H₂O, karıştırılarak ve 80 °C'a ısıtılarak, 100 mL distile suda çözülür. Kaynatma yapılmaz. Çözeltinin rengi koyulaşırsa atılır, yeniden hazırlanır. 2 damla derişik HCl, suya ilave edilirse, ısıtma gerekmez.
- 3M Hexamethylenetetramine tampon çözeltisi: 105 gr hexamethylene-tetramine suda çözülür ve 250 mL'ye seyreltilir.
- 1 g/L Fe çözeltisi: 7,022 g amonyum demir sülfat suda çözülür, 1 mL sülfirik asit ilave edilir ve 1000 mL'ye seyreltilir.
- 2 g/L Mn çözeltisi: 2,89 gr MnCl₃ suda çözülür ve 500 mL'ye tamamlanır.

Mn⁺² Oksidasyonunda Kullanılan Kimyasallar;

- Nitrik Asit(HNO₃)
- 1 N Hidro klorit asit (HCl)
- 1 N Sodyum hidroksit (NaOH)
- 1 gr Sodyum bikarbonat (NaHCO₃)
- Merck AAS standart Mn⁺² solüsyonu
- MnCl₂
- MnSO₄
- H₂SO₄

HNO₃ (Nitrik Asit): %36 derişik HNO₃'ten 1+4(1 HNO₃+4 Distile Su) olacak şekilde asit hazırlanmıştır.

HCl: HCl çözeltisi ağırlıkça %38'lik d=1,18 g/cm³ olan hidroklorik asitten hazırlanır. V=8,13 mL alınarak balon jodede 100 mL'ye tamamlanır.

MnCl₂.2H₂O: 14,71 gram tartılır, bir miktar destile suda çözülür, 1000 mL'ye tamamlanır.

0,1 N NaOH: 4,2 gram NaOH tartılır, bir miktar suda çözülür, 1000 mL'ye tamamlanır. 1 N için 100 mL için 4,2 tartılır, 100 mL'ye tamamlanır.

H₂SO₄: H₂SO₄ çözeltileri ağırlıkça %96'lık ve d=1,84 g/cm³ olan derişik sülfirik asitten hazırlanır. V=2,8 mL alınarak balon jodede 100 mL'ye tamamlanır.

MnSO₄.H₂O: 3,07 gram tartılır, bir miktar destile suda çözülür, 1000 mL'ye tamamlanır.

NaHCO₃: Molar ağırlığı 84,01 gr/mol'dür. 0,25 gr tartılarak direk çözeltiliye ilave edilir.

Mangan Stok Çözeltisi: MnCl₂.2H₂O kullanılarak 1gr/L olarak hazırlanmıştır. Bir litre distile suya demir çözeltilisinden 7,022 gr konur, üzerine 1 mL derişik HCl asit eklenir ve 1 litreye tamamlanır.

*Mn⁺² çözeltisi=MnSO₄'ten hazırlandı.

*Mn⁺⁴ çözeltisi=MnCl₂.H₂O 1 gece havalandırılarak (Mn⁺⁴ O₂ oluşturmak için) hazırlandı.

Deneyin yürütülmesinde MnO₂ oluştururken 5-25-50 mg/L MnO₂ oluşturmak için 1-5-10 mL stok çözeltiliden 1 L suya ilave edilip 1 gece havalandırılmıştır.

3.1.3. Analiz Yöntemleri

Fe⁺² Oksidasyon Deneyleri Analiz Yöntemleri

Literatürde, Fe⁺² tayini amacıyla geliştirilmiş değişik yöntemler bulunmasına rağmen, bunlar arasında en uygunu Tamura ve Goto (1974) tarafından verilen büyük miktar Fe⁺³'ün varlığında 1.10 phenanthroline ile Fe⁺²'nin spektrofotometrik saptanması yöntemidir. Verbeek (1961), phenanthroline yönteminde maskeleyici madde olarak florürü kullanmıştır. Ancak, florürün Fe⁺³'ün havalı oksidasyonunu hızlandırarak girişim yaptığı bulunmuştur. Tamura ve Goto, çözeltiyi düşük pH'da tutarak, bu etkiyi hemen hemen tamamen inhibe edebilmişlerdir. Böylece uygun çalışma koşullarında, florür maskeleyici olarak kullanılmıştır.

Fe^{+2} konsantrasyonlarının spektrofotometrik ölçümünde PC Instrument T80 UV/VIS model spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

Mn^{+2} oksidasyon deneyleri analiz yöntemleri

Mn^{+2} analizleri Atomik Absorption Spectrometric Method yöntemine göre yapılmıştır. (APHA, AWWA 1998). Bunun için Merck kalite 1000 mg/L'lik Mn AAS stok solusyonundan 0,5-1-3 ve 5 mg/L'lik standartlar hazırlanmıştır. Bu standartlar UNICAM 929 marka AAS' de okunarak denemeler yapılmıştır. Numuneleri 0,22 μm ' lik PVDF filtre kağıdından süzülerek Mn^{+2} değerleri okunmuştur.

3.1.4. Deneylerinin Yürütülmesi

Fe^{+2} 'nin Oksidasyonu;

Fe^{+2} 'nin atmosferik oksijenle oksidasyonuna $Fe(OH)_3$ ve MnO_2 etkisinin belirlenmesi amacıyla, laboratuvar ölçekli kesikli reaktörde bir dizi deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir.

Farklı pH ve Fe^{+2} konsantrasyonları ile yapılan birtakım ön deneylerle esas çalışmanın deney şartları pH=6,5, $Fe^{+2}=3$ mg/L, Alkalinite= 2×10^{-2} eq/L, Sıcaklık= 25°C olarak seçilmiştir.

Belli konsantrasyonlarda hazırlanmış Fe^{+2} çözeltilerinden, bir seri numune alınarak, bu numunelerin 1cm'lik hücreler içerisinde spektrofotometrede absorpsiyon değerleri okunmak suretiyle Fe^{+2} konsantrasyonları ile absorpsiyon arasındaki değişim grafiği çizilerek Fe^{+2} analizlerini gerçekleştirmede kullanılacak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Sonrasında deiyonize su kullanılarak hazırlanan 3 mg/L konsantrasyonundaki Fe^{+2} çözeltilerinin atmosferik oksijenle oksidasyonu kesikli reaktörde öncelikle $Fe(OH)_3$ ve MnO_2 madde ilave edilmeksizin incelenmiştir.

Fe^{+2} çözeltilerinin atmosferik oksijenle oksidasyonu sırasında toplam 1 saat süre boyunca belli aralıklarla (0-1-2-5-10-15-20-30-40-50-60. dk.) 15 mL'lik numuneler alınarak içerisinde 1 mL (1+4)'lük sülfirik asit içeren 25 mL'lik balon jöjelere konulmuştur. Bu balon jöjelere 2 mL 2M amonyum florit çözeltisi, 2 mL 1.10 phenantrolin çözeltisi ve 3 mL 3M hexametilenetetramine çözeltisi ilave edilmiş ve numune her madde ilavesinde sonra karıştırılmıştır. Çözelti 25 mL balon jöjelere kadar seyreltilmiştir. Alınan numunelerin Fe^{+2} konsantrasyonu spektrofotometrede 510 nm dalga boyunda okunmuştur.

Mn⁺²'nin Oksidasyonu;

Kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneylerle Mn⁺²'nin atmosferik oksijenle oksidasyonu araştırılmıştır. Mangan oksidasyonu için 0,22 µm filtre çapları, pH ve mangan değerlerini tespit etmek için ön deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara dayanarak pH 9,2'de, sıcaklık 25°C'de, alkalinite 2x10⁻² eq/L'de, Mn⁺² 3 mg/L değerlerinde ve 0,22µm'lik filtre kağıdı ile deneyler yapılmıştır. Mn⁺² çözeltilerinin atmosferik oksijenle oksidasyonu sırasında toplam bir saat süre boyunca belirli aralıklarla (0-1-2-5-10-15-20-30-40-50-60 dk.) alınan numuneler HNO₃ ile asitlendirilmiş, 0,22 µm PVDF filtreden süzölmüş ve konsantrasyonları atomik adsorpsiyon spektrometre cihazında okunmuştur.

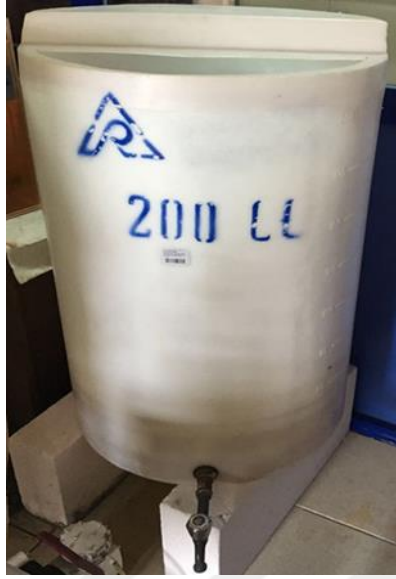
Mn⁺²'nin 3 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonunda, Mn⁺⁴ üç farklı konsantrasyonlar (5-25-50 mg/L) ile ayrı ayrı atmosferik oksijenle okside edilmiştir. Tüm deneyler üçer kere tekrarlanmış ve ortalamaları alınmıştır. Tüm analizler standart metotlara göre yapılmıştır [77].

3.2. BATIK MEMBRAN DENEYLERİ

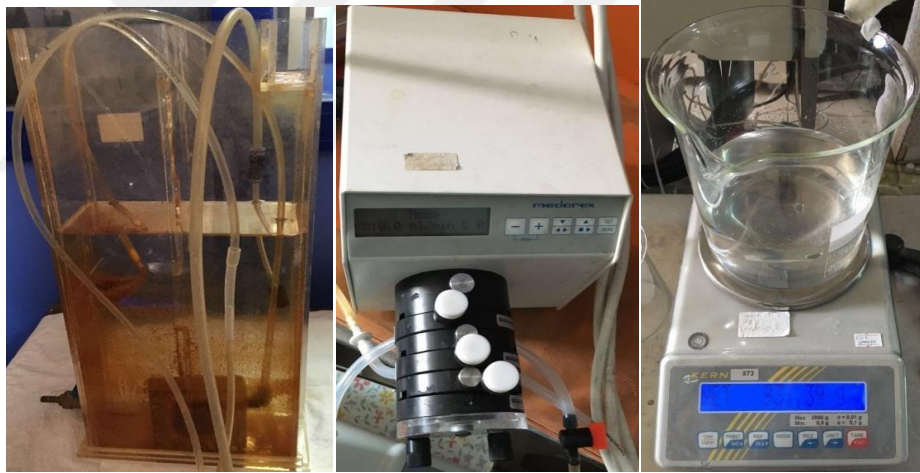
Bu çalışmada batık membran sisteminde plaka tipi (düz) PES membran ve hollow fiber (boşluklu fiber) PP membran olmak üzere iki çeşit membran kullanılmıştır. Bu çalışmanın amacı membranlar ile demir ve manganın giderimlerinin incelenmesinin yanı sıra membranların kirlenme karakterizasyonlarının ortaya konmasıdır.

3.2.1. Deney Düzenegi

Membranlar aynı çözeltiden beslenerek, aynı ortam şartları altında işletilmiştir. Demir ve mangan içeren çözeltiler hazırlandıktan sonra pH ayarı yapılmıştır. Bu çalışmada incelenen konu ile ilgili yürütölen deneylerde 200 L hacminde polietilen malzemedeki oluşan bir besleme tankı, 1 adet 10 cm *10 cm *45 cm ebatlarında pleksiglass reaktör, 1 adet Medorex marka peristaltik pompa, Hollow Fiber PP membran, plaka tipi Plaka tipi PES membran ve 2 adet KERN 573 marka terazi kullanılmıştır. Deney düzeneginin herbir paçasına ait fotoğraflar şekil 3.2 ve şekil 3.3'de verilmiştir.

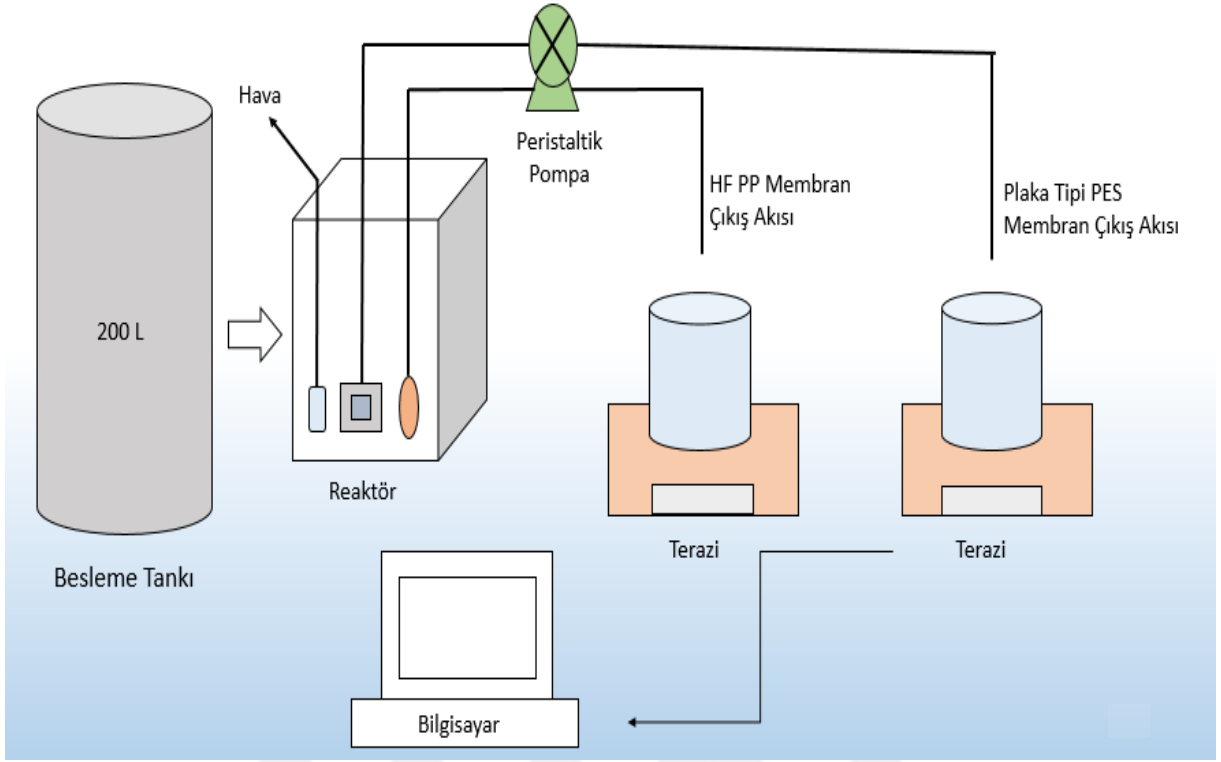


[Şekil 3.2: Polietilen besleme tankı]



[Şekil 3.3: Pleksiglass reaktör, peristaltik pompa, terazi (soldan sağa).]

Deneyle aynı ortam şartları altında yürütülmüştür. Reaktörden peristaltik pompa yardımı ile hem hollow fiber PP membrandan hem de plaka tipi Plaka tipi PES membrandan çekilen sular iki ayrı teraziye gönderilerek tartılmış ve sonuçlar bilgisayarda kayıt altına alınmıştır. Deneyle düzenine şematik gösterimi şekil 3.4 'de verilmiştir.



Şekil 3.2: Deney düzeneğinin şematik gösterimi.

3.2.2. Kullanılan Kimyasallar

Demir (Fe^{+2}) deneylerinde kullanılan kimyasallar;

Fe^{+2} stok çözeltisi NaHCO_3

1N H_2SO_4

Mangan (Mn^{+2}) deneylerinde kullanılan kimyasallar;

- NaHCO_3
- NaOH
- MnSO_4

3.2.3. Analiz Yöntemleri

Çalışmalar sonucu Fe^{+2} tayini için geliştirilmiş değişik yöntemler bulunmasına karşın bunlar arasında en uygunu Tamura ve Goto (1974) tarafından verilen büyük miktar Fe^{+3} 'ün varlığında 1.10 phenanthroline ile Fe^{+2} 'nin spektrofotometrik saptanması yöntemidir. Bu çalışmada ise Fe^{+2} tayinindeki spektrofotometrik ölçümde PC Instrument T80 UV/VIS model spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Manganez tayini alevli AAS yöntemi ile yapılmıştır.

Membrandaki bağları analiz etmek için Perkin Elmer Spektrum-100 marka FT/IR spektrometre ve membran yüzeyindeki kirlenmeyi görmek için FEI-Quanta FEG 250 marka SEM cihazı kullanılmıştır.

3.2.4. DeneYlerinin Yürütülmesi

DeneYlerin uygulama adımları sırası ile:

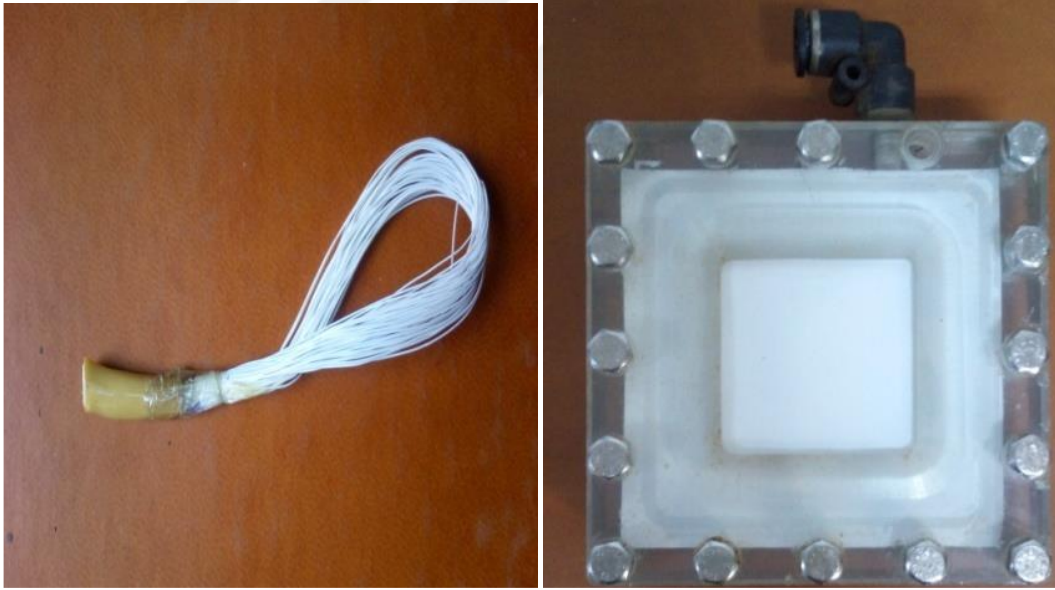
- Hollow Fiber PP membran ve Plaka tipi PES membranların hazırlanması
- Sentetik çözeltilerin hazırlanması
- Hazırlanan çözeltiler ile membran sisteminin çalıştırılması aşamalarından oluşmaktadır.

Membranların Hazırlanması:

Çalışmada kullanılacak membran tipi olarak hollow fiber (boşluklu elyaf) PP membranı, hesaplanan yüzey alanını oluşturacak şekilde hazırlanmıştır. Bu amaçla, hazır halde gelen membran modülünden yüzey alanı $1,168 \text{ cm}^2$ olacak şekilde 14 adet fiber kesilmiş, "U" şekline getirilerek alüminyum folyo ile sarılmıştır. U şekline getirilmiş membran lifleri, faydalı uzunluk 12 cm kalacak şekilde geri kalan kısım yapıştırıcıya bulanıp, yapıştırıcının tüm tellere nüfuz etmesi sağlanmıştır. Daha sonra yapışan kısım bir pnömatik hortumun içinden geçirilmiş ve membran liflerinin hortumun diğer ucundan çıktığına emin oluncaya kadar lifler çekilmiştir. Yapıştırıcının hortumun içine tamamen dolması için bir enjektör yardımıyla yapıştırıcı hortuma üst kısımdan alttan taşınmaya kadar enjekte edilmiştir. Hazırlanan membran oda sıcaklığında 2 gün kurumaya bırakıldıktan sonra diğer işlemler için hazır hale gelmiştir.

Hazırlanan membranın kuruma süreci tamamlandıktan sonra hortumun alt uç seviyesinden 2 cm'lik bölümü kesilip atılmıştır. Kesilen kısımda membranların yapıştırılma işleminin yapıldığı yerde hava kabarcığı olmadığı, yapıştırıcının tüm alana nüfuz ettiği de onaylanmıştır.

Plaka-çerçeve tipi PES membranı ise ticari membran olduğundan dolayı 7cmx7cm olan modül alanının 4cmx4cm lik alanı kullanılacak şekilde uygun olarak 16 cm² kesilmiş ve modüle uygun şekilde monte edilmiştir. Membranların hazırlanması işleminden sonra membranların sızdırmazlığını test etmek üzere membranlar 1 litre hacminde su dolu behere daldırılarak bir pompa ile bu membranlardan vakum etkisi altında yaklaşık 30 dakika su çekilmeye çalışılmıştır. Hiç su çıkmadığı gözlemlendiğinde yapıştırma ve modüle yerleştirme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğine ve membranların sızdırmaz olduğuna karar verilmiştir. Şekil 3.5'de Hollow Fiber PP membranının ve Plaka tipi PES membranının deney yapmaya hazır halinin fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 3.3: Hollow fiber PP membran (solda) plaka tipi Plaka tipi PES membran (sağda).

Membranlara ait fiziksel ve kimyasal özellikler tablo 3.1 ve tablo 3.2'de verilmiştir. Tablo incelendiğinde hollow fiber PP membranının membran materyalinin Polipropilen olduğu, yüzey alanının 4,50 cm² · por çapının 0,05 µm, karakteritik aksının 150 L/m².saat, OD/ID oranının 240/310 µm, patlama basınç sınır değerinin 5,5 bar olduğu, çökme basıncının ise 3,5 bar üzeri olduğu görülmektedir. Plaka tipi PES membran incelendiğinde, membran materyalinin

polietersülfon olduğu görülmektedir. Por çapı hollow fiber PP membran ile aynı olup 0,05 µm'dir. Saf su akısı 450 L/m².saat, dayanabileceği sıcaklık değeri 95 °C ve pH aralığının ise 0-14 olduğu belirtilmektedir. Bu tablolardaki bilgiler, her iki membran için tedarikçi firmanın sağlamış olduğu verilerdir.

Tablo 3.1: Hollow fiber PP membranın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

	Tedarikçi Firmadan Edinilen Veriler	Bu Çalışmada Kullanılan/Hesaplanan Veriler
Membran tipi	Hollow Fiber-P5	Aynı
Yüzey alanı, cm ²	4,52	1,168
Membran materyali	Polipropilen	Aynı
Por boyutu	0,1 x 0,5 µm	Aynı
Karakteristik akı	150 L/m ² .saat	216 L/m ² .saat
OD/ID	240/310 µm	Aynı
Patlama basıncı	>5,5 bar	Aynı
Çökme basıncı	>3,5 bar	Aynı

Tablo 3.2: Plaka tipi PES membranın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

	Tedarikçi Firmadan Edinilen Veriler	Bu Çalışmada Kullanılan/Hesaplanan Veriler
Membran tipi	Plaka-MP005	Aynı
Membran materyali	Polyethersulfone (PES)	Aynı
Por çapı	0,05 µm	Aynı
Saf su akısı	450 L/m ² .saat	400 L/m ² .saat
Sıcaklık	95°C	Aynı
pH	0-14	Aynı

Sentetik çözeltilerin hazırlanması;

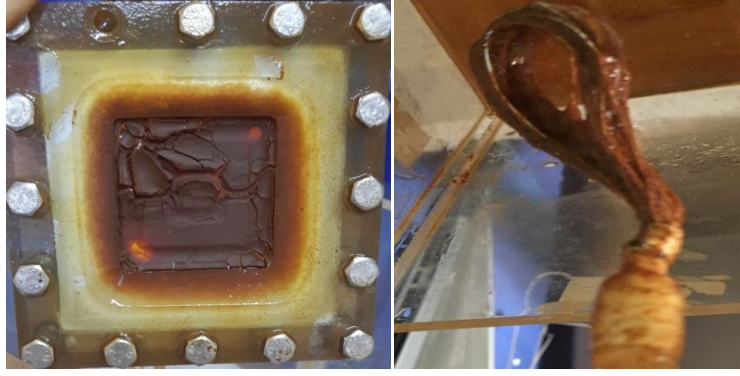
a) Demir (Fe⁺²) çözeltisinin hazırlanması; Çözelti için 5 L saf suya 1,25 gr sodyum bikarbonat (NaHCO₃) eklenerek alkalitesi ayarlanmıştır. Karıştırıcı sistem ile sodyum bikarbonatın homojen karışımı sağlanmıştır. Fe⁺² oksidasyonu için uygun pH aralığının 6,5–6,7 [78] olduğu bilindiği için pH takibi yapmak için HACH HQ40d marka pH metre kullanılmıştır.

pH'ı istenilen seviyeye düşürmek için daha önceden hazırlanan 1 normallik sülfirik asit (H_2SO_4) çözeltisi kullanılmıştır. pH istenilen seviyeye getirildikten sonra çözeltiliye 15 ml Fe^{+2} stok çözeltisi eklenmiştir.

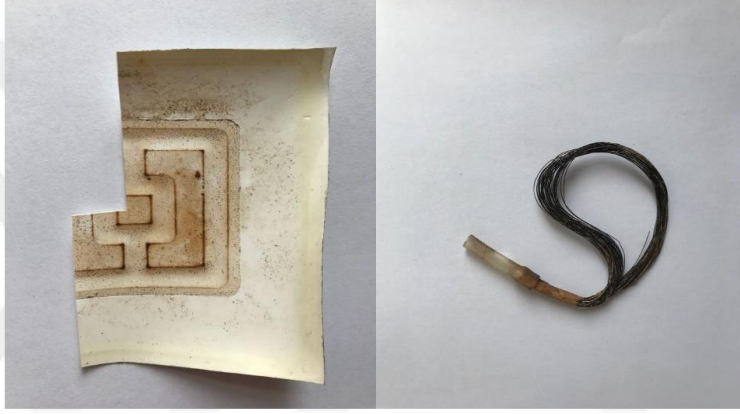
b) Mangan (Mn^{+2}) çözeltisinin hazırlanması: Sistemin her gün beslenmesi için hazırlanan çözelti için behere alınan distile suya öncelikle alkaliniteyi ayarlamak için $NaHCO_3$ katılmıştır. Karıştırıcı yardımıyla $NaHCO_3$ 'ün homojen bir şekilde karışımı sağlanmıştır. Mn^{+2} 'nin oksidasyonundaki en uygun pH 9,0-9,5 olduğundan [79] HACH HQ40d marka pH metre ile pH izlenmiştir. Öncelikle pH 1 N H_2SO_4 ile uygun değere yakın bir değere düşürülmüştür. Daha sonra ise 15 ml Mn^{+2} stok çözelti eklenerek pH istenilen değere getirilmiştir

Membranlar ve çözeltiler hazırlandıktan sonra bölüm 3.2.1. de yer alan şekil 3.4'de verilen düzenek kurulmuş, membranların her ikisi reaktör içerisine daldırılarak sistem ile deneyler başlatılmıştır. Üçer aylık (her bir deney 90 gün olmak üzere) periyotlarla sırası ile Fe^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} - Mn^{+2} giderimleri gerçekleştirilmiş membranlardan çıkan akıllar kaydedilmiştir. Sistem 0-1 bar basınç altında işletilmiştir. Fe^{+2} için pH 6,5 ta Mn^{+2} için pH 9,2'de ve Fe^{+2} - Mn^{+2} deneylerinde pH 8,5'ta çalışılmıştır.

Deneyleerin tamamlanmasının ardından sistem durdurulmuş ve kirlenen membranlardan analizler yapılmak üzere numuneler alınmıştır. Kirli membranlara ait görüntüler şekil 3.6 ve şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.4: Fe^{+2} gideriminde kirlenen membran fotoğrafları.



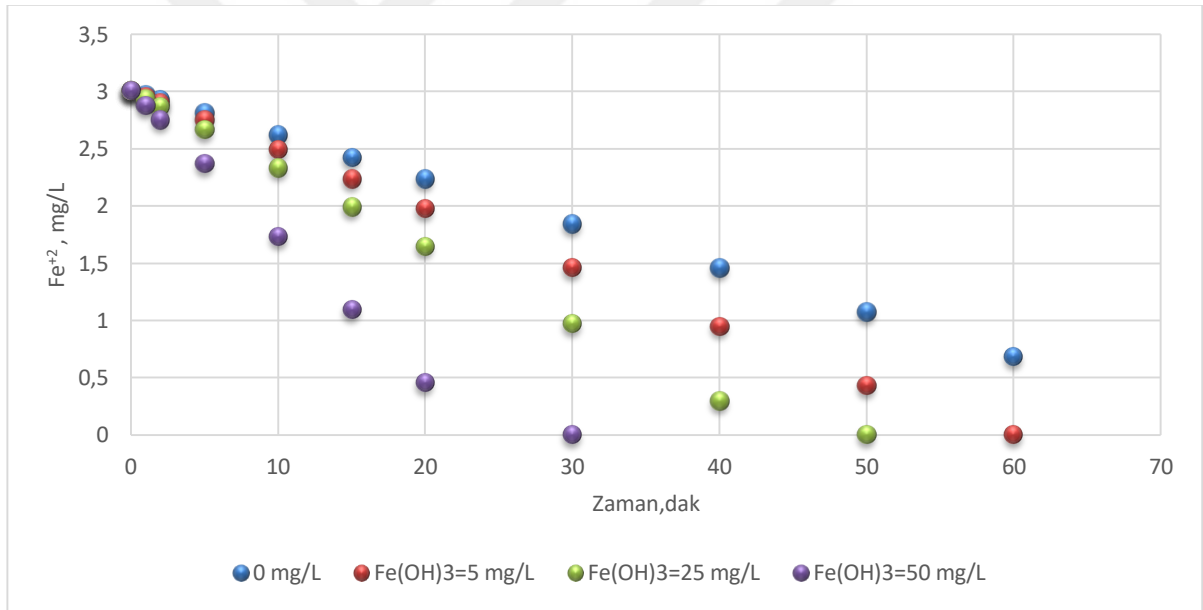
Şekil 3.5: Mn^{+2} gideriminde kirlenen membran fotoğrafları.]

4. BULGULAR

4.1. Fe⁺² VE Mn⁺²' NİN HAVALANDIRMA İLE OKSİDASYONUNA Fe(OH)₃ VE MnO₂'NİN ETKİSİ BULGULARI

4.1.1. Fe⁺²' nin Havalandırma ile Oksidasyonuna Fe(OH)₃ ile MnO₂' nin Katalitik Etkisi

Fe⁺²'nin atmosferik oksijenle oksidasyonunda reaksiyon ürünleri olan Fe(OH)₃ ile MnO₂'nin ayrı ayrı deneylerde ortama ilave edilmesiyle oksidasyon reaksiyonlarında meydana gelen değişimler incelenmiştir.



Şekil 4.1: Fe⁺²'nin atmosferik oksijenle oksidasyonuna Fe(OH)₃ etkisi
(Fe⁺²=3mg/L, pH=6,5, alkalinite= 2x10⁻² eq/L, Sıcaklık= 25°C).

Şekil 4.1 'de ortama Fe(OH)₃ ilave edildiğinde reaksiyon sürelerinde meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde ortama ilave edilen Fe(OH)₃ konsantrasyonu arttıkça, ortamda bulunan Fe⁺² konsantrasyonunun azalma hızında arttığı görülmektedir. Fe⁺² konsantrasyonunun 0 mg/L'ye en hızlı sürede ulaştığı durumun, ortamda en yüksek miktarda (50 mg/L) Fe(OH)₃ bulunması halinde ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. Tablo 4.1'de Fe⁺²'nin

atmosferik oksijen ile oksidasyonuna $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün etkisi hesaplanan reaksiyon hız sabitleri ve reaksiyon tamamlama süreleri ile birlikte verilmiştir.

Tablo 4.1: Fe^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'in etkisi
($\text{Fe}^{+2}=3\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,5$, alkalinite= 2×10^{-2} eq/L, Sıcaklık= 25°C).

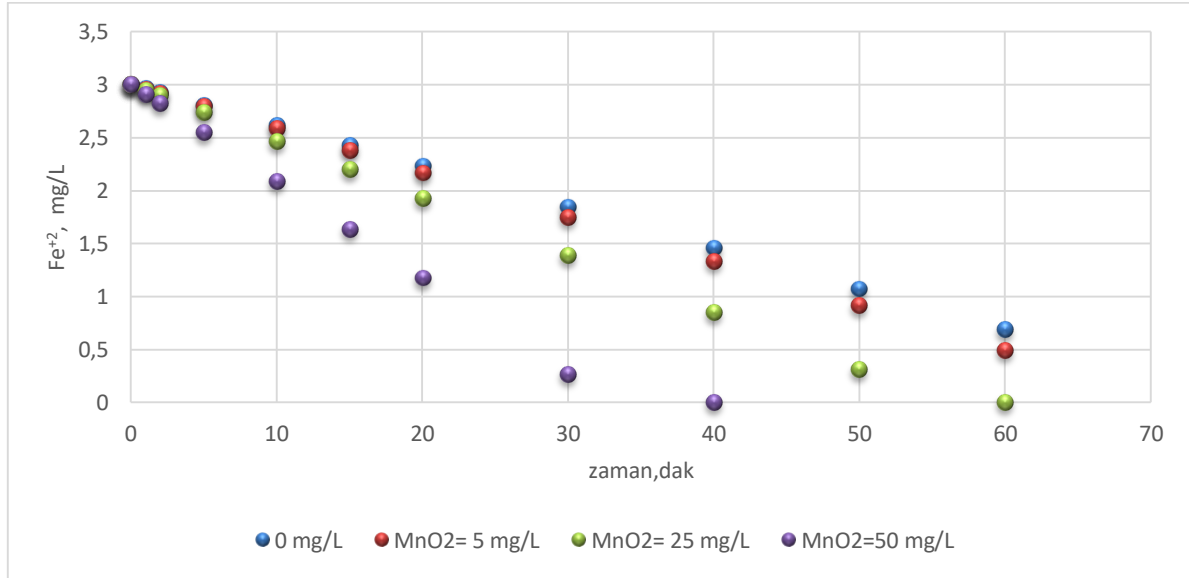
pH	Fe^{+2} (mg/L)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (mg/L)	k/k _{cat} (dak ⁻¹)	Süre (dak)
6.5	3	0	0,038	79
6.5	3	5	0,050	60
6.5	3	25	0,063	47
6.5	3	50	0,107	27

Tablo 4.1'de ;

- 3 mg/L konsantrasyondaki Fe^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonunda homojen hız sabiti $k/k_{\text{cat}}=0.038 \text{ dak}^{-1}$ olarak ve reaksiyon tamamlanma süresi 79 dakika olarak bulunmuştur.
- 3 mg/L Fe^{+2} ve 5 mg/L $\text{Fe}(\text{OH})_3$ konsantrasyonunda heterojen hız sabiti $k/k_{\text{cat}}= 0,050 \text{ dak}^{-1}$ ve reaksiyon tamamlanma süresi (t) 60 dk olarak bulunmuştur.
- 3 mg/L Fe^{+2} ve 25 mg/L $\text{Fe}(\text{OH})_3$ konsantrasyonunda heterojen hız sabiti $k/k_{\text{cat}} =0,063 \text{ dak}^{-1}$ ve reaksiyon tamamlanma süresi (t) 47 dk olarak bulunmuştur.
- 3 mg/L Fe^{+2} ve 50 mg/L $\text{Fe}(\text{OH})_3$ konsantrasyonunda heterojen hız sabiti $k/k_{\text{cat}} =0,107 \text{ dak}^{-1}$ ve reaksiyon tamamlanma süresi (t) 27 dk olarak bulunmuştur.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ilave edilmesiyle, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ miktarının artmasıyla reaksiyon hızının arttığı görülmüştür. Ortama $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ilave etmeden önce reaksiyon hız sabiti $k=0,038 \text{ dak}^{-1}$ ve reaksiyon tamamlanma süresi 79 dakika iken Fe^{+2} konsantrasyonunun 50 mg/L olması durumunda reaksiyon hız sabiti $k/k_{\text{cat}}=0,107 \text{ dak}^{-1}$ ve reaksiyon tamamlanma süresi $t=27 \text{ dk}$ olarak bulunmuştur. Dolayısıyla, reaksiyonun tamamlanma süresi önemli ölçüde kısalmaktadır.

Aynı deney Fe^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna MnO_2 etkisinin incelenmesi için de yapılmıştır. Yapılan deneylerde, Fe^{+2} başlangıç konsantrasyonu, pH, alkalinite ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Daha sonra, sadece MnO_2 konsantrasyonları değiştirilerek deneyler tekrar edilmiştir. Fe^{+2} konsantrasyonunun 3 mg/L sabit tutulduğu, MnO_2 'in kademeli olarak arttırıldığı deneylerin sonuçları şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2: Fe^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna MnO_2 etkisi

(Fe^{+2} =3 mg/L, pH=6,5, alkalinite= 2×10^{-2} eq/L, sıcaklık =25 °C).

Şekil 4.2'de Fe^{+2} 'nin atmosferik oksijenle oksidasyonuna değişik konsantrasyonlarda MnO_2 'nin etkisi gösterilmiştir. MnO_2 konsantrasyonu arttıkça ortamda Fe^{+2} konsantrasyonunda azalma olduğu, Fe^{+2} 'nin 0 mg/L'ye en kısa sürede ulaştığı durumun ortamda 50 mg/L MnO_2 bulunduğu durumda ortaya çıktığı şekilde açıkça görülmektedir. Tablo 4.2'de Fe^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna MnO_2 'nin etkisi hesaplanan reaksiyon hız sabitleri ve reaksiyon tamamlama süreleri ile birlikte verilmiştir.

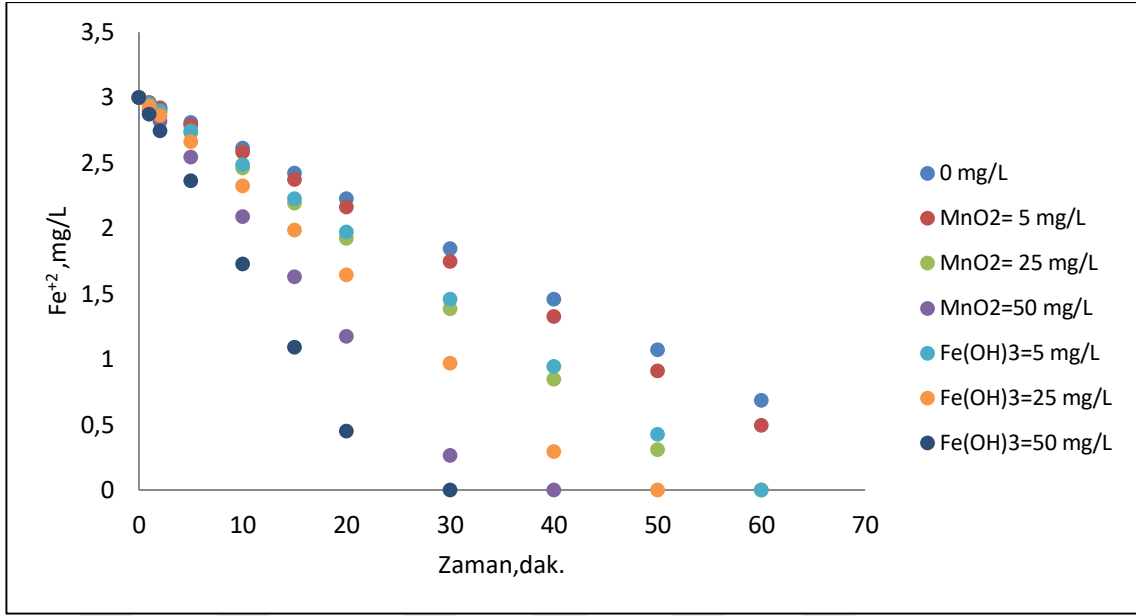
Tablo 4.2: Fe⁺²'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna MnO₂'nin etkisi
(Fe⁺²=3mg/L, pH=6,5, alkalinite= 2x10⁻² eq/L, Sıcaklık= 25°C).

pH	Fe ⁺² (mg/L)	MnO ₂ (mg/L)	k/k _{cat} (dak ⁻¹)	Süre (dak)
6.5	3	0	0,038	79
6.5	3	5	0,041	73
6.5	3	25	0,051	59
6.5	3	50	0,08	36

Tablo 4.2'de görülebileceği gibi;

- 3 mg/L Fe⁺²'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonunda homojen hız sabiti k/k_{cat}=0,038 dak⁻¹ ve reaksiyon tamamlama süresi (t) 79 dk olarak bulunmuştur.
- 3 mg/L Fe⁺² ve 5 mg/L MnO₂ konsantrasyonunda heterojen hız sabiti k/k_{cat}=0.041 dak⁻¹ ve reaksiyon tamamlanma süresi (t) 73 dk olarak bulunmuştur.
- 3 mg/L Fe⁺² ve 25 mg/L MnO₂ konsantrasyonunda heterojen hız sabiti k/k_{cat}= 0,051 dak⁻¹ ve reaksiyon tamamlanma süresi (t) 59 dk olarak bulunmuştur.
- 3 mg/L Fe⁺² ve 50 mg/L MnO₂ konsantrasyonunda heterojen hız sabiti k/k_{cat}= 0,08 dak⁻¹ ve reaksiyon tamamlanma süresi (t) 36 dk olarak bulunmuştur

3 mg/L Fe⁺² ve farklı dozlardaki MnO₂'nin ilave edilmesiyle, MnO₂ miktarının artmasıyla reaksiyon hızının arttığı görülmüştür. Reaksiyon tamamlanma süresinin MnO₂ konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı görülmektedir. Buradan MnO₂ yumaklarının katalitik etki yaparak reaksiyonu hızlandırdığı sonucuna varılabilir.

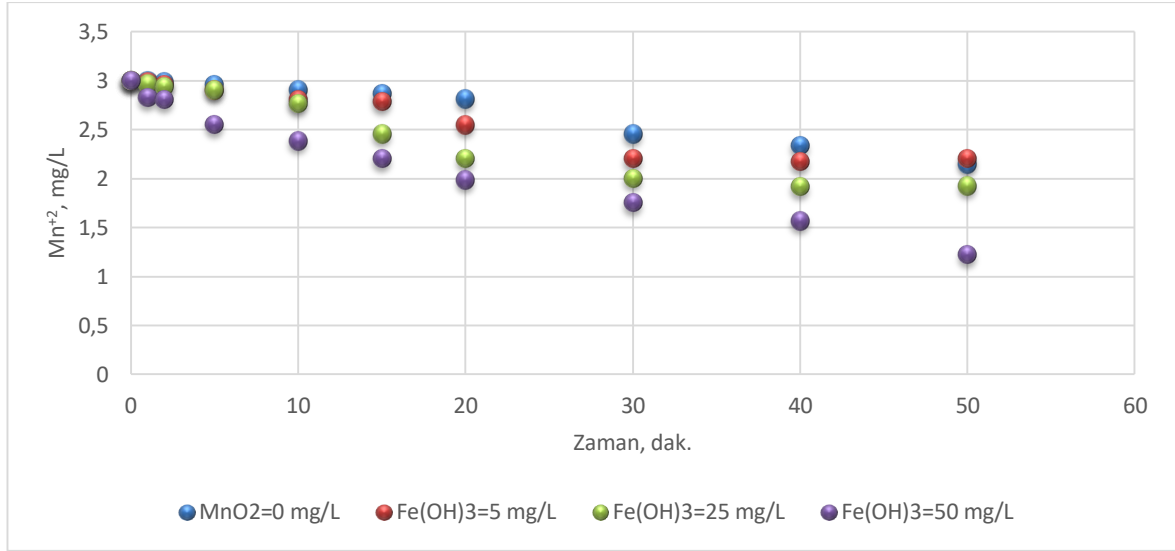


Şekil 4.3: Fe⁺²'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna MnO₂'nin ve Fe(OH)₃'ün etkisi
(Fe⁺²=3mg/L, pH=6,5 alkalinite= 2x10⁻² eq/L, Sıcaklık= 25°C).

Şekil 4.3'de Fe⁺²'nin oksidasyonuna MnO₂ ve Fe(OH)₃'ün katalitik etkisi gösterilmiştir. Şekil 3.15 incelendiğinde Fe(OH)₃ ve MnO₂ eklenmeden Fe⁺² 'nin sadece hava ile oksidasyonunda, reaksiyon tamamlanma süresinin 79 dakika olduğu, Fe(OH)₃ eklendiğinde tamamlanma süresinin 27 dakikaya, MnO₂'i eklediğinde 36 dakikaya indiği gözlenir. Ayrıca hız sabitinin de 0,038 dak⁻¹ 'den, Fe(OH)₃ eklenmesi durumunda 0,107 dak⁻¹ , MnO₂ eklenmesi durumunda 0,080 dak⁻¹ 'e çıktığı gözlemlenir. Bu sonuçlar doğrultusunda suya eklenen Fe(OH)₃ ve MnO₂'nin oksidasyonu hızlandırdığı sonucuna varılır. Ayrıca Fe(OH)₃'ün katalitik etkisinin MnO₂'ye göre daha fazla olduğu da görülür. Bunun nedeninin oluşan Fe(OH)₃'ün ve MnO₂'nin karakterine bağlı olduğu ve reaktörde oluşan yumaklaşmada Fe(OH)₃'ün daha etkili olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.1.2. Mn⁺²'nin Havalandırma ile Oksidasyonuna Fe(OH)₃ ile MnO₂'nin Katalitik Etkisi

Mn⁺²'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna Fe(OH)₃'ün ve MnO₂'nin etkisi incelenmiştir. Fe(OH)₃'ün ve MnO₂'nin 5-25 ve 50 mg/L konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Sonuçlar şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Mn^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna $Fe(OH)_3$ 'ün etkisi
($Mn^{+2}=3mg/L$, $pH=9,2$, alkalinite= 2×10^{-2} eq/L, Sıcaklık= $25^\circ C$).

Şekil 4.4. incelendiğinde Mn^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna $Fe(OH)_3$ 'ün etkisi görülmektedir. Şekle göre, ortamda Mn^{+2} 'nin en az konsantrasyona en hızlı sürede ulaştığı durumun $Fe(OH)_3$ konsantrasyonunun en yüksek değeri olan $50 mg/L$ olduğu görülmektedir.

Tablo 4.3: Mn^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna $Fe(OH)_3$ 'ün etkisi.
($Mn^{+2}=3 mg/L$, $pH=9,2$ alkalinite= 2×10^{-2} eq/L, sıcaklık= $25^\circ C$).

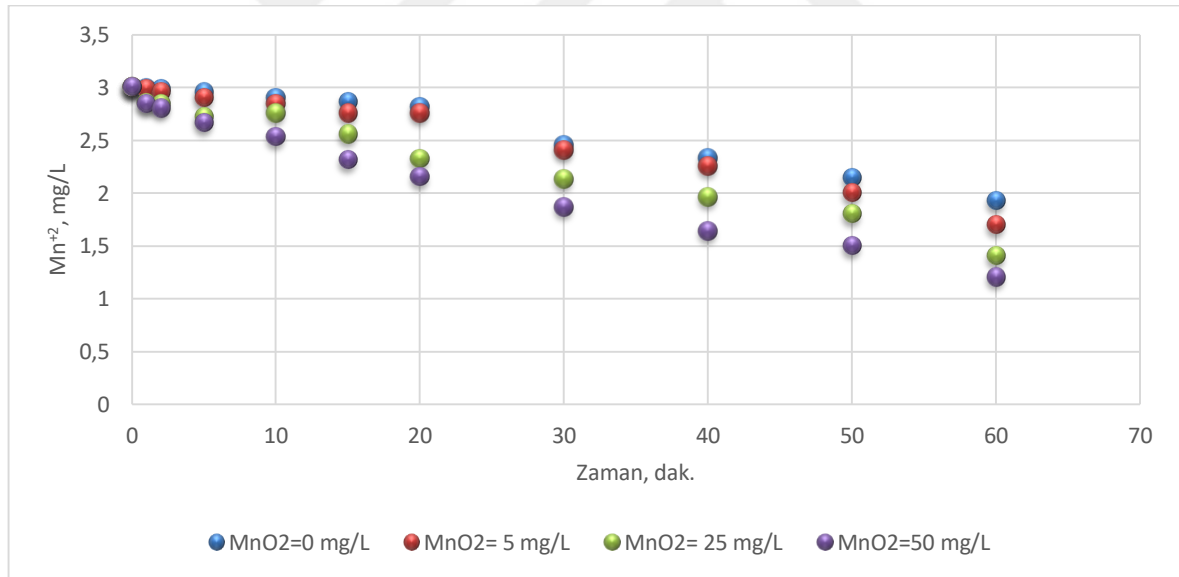
pH	Mn^{+2} (mg/L)	$Fe(OH)_3$ (mg/L)	k/kcat (dak^{-1})	Süre (dak)
9,2	3	0	0,0169	177
9,2	3	5	0,0195	134
9,2	3	25	0,0269	111
9,2	3	50	0,0392	76

Tablo 4.3'de ortamda gerçekleşen reaksiyonlar için hesaplanan homojen/heterojen reaksiyon hız sabitleri ve reaksiyon tamamlanma süreleri verilmiştir.

Buna göre;

- 3 mg/L Mn^{+2} 'nin yalnızca hava ile oksidasyonunda homojen hız sabiti $k/k_{cat}= 0,0169$ dak^{-1} ve reaksiyon tamamlanma süresi 177 dk olarak bulunmuştur.
- 3 mg/L Mn^{+2} ve 5 mg/L $Fe(OH)_3$ konsantrasyonunda heterojen hız sabiti $k/k_{cat}= 0,0195$ dak^{-1} ve reaksiyon tamamlanma süresi 134 dk olarak bulunmuştur.
- 3 mg/L Mn^{+2} ve 25 mg/L $Fe(OH)_3$ konsantrasyonunda heterojen hız sabiti $k/k_{cat}=0,0269$ dak^{-1} ve reaksiyon tamamlanma süresi 111 dk olarak bulunmuştur.
- 3 mg/L Mn^{+2} ve 50 mg/L $Fe(OH)_3$ MnO_2 konsantrasyonunda heterojen hız sabiti $k/k_{cat}=0,0392$ dak^{-1} ve reaksiyon tamamlanma süresi 76 dk olarak bulunmuştur

Reaksiyon tamamlanma süresinin $Fe(OH)_3$ konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı görülmektedir. Buradan $Fe(OH)_3$ yumaklarının katalitik etki yaparak reaksiyonu hızlandırdığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.5: Mn^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna MnO_2 'nin etkisi

($Mn^{+2}=3mg/L$, $pH=9,2$ alkalinite= 2×10^{-2} eq/L, Sıcaklık= $25^{\circ}C$).

Şekil 4.5'de Mn^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna değişik konsantrasyonlarda ilave edilen MnO_2 'nin etkisi görülmektedir. Ortamda bulunan Mn^{+2} konsantrasyonlarının MnO_2 konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı görülmektedir.

Tablo 4.4: Mn^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna MnO_2 'nin etkisi
($Mn^{+2}=3$ mg/L, pH=9,2, alkalinite= 2×10^{-2} eq/L, sıcaklık= 25 °C).

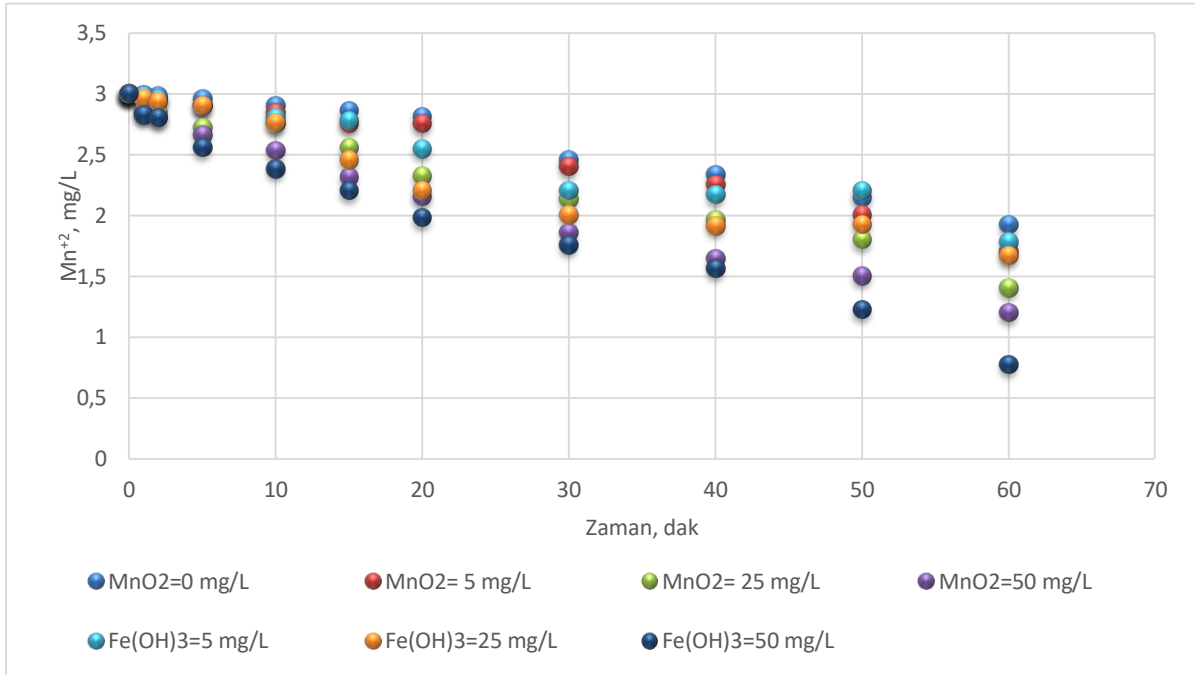
pH	Mn^{+2} mg/L	MnO_2 mg/L	k/k _{cat} dk ⁻¹	Reaksiyon tamamlanma süresi,t dk
9,2	3	0	0,0169	177
9,2	3	5	0,0194	150
9,2	3	25	0,0265	113
9,2	3	50	0,0272	110

Tablo 4.4' de Mn^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna MnO_2 'nin ilave edilmesi ile hesaplanan hız sabitleri ile reaksiyon tamamlanma süreleri verilmiştir.

Buna göre;

- 3 mg/L Mn^{+2} 'nin yalnızca hava ile oksidasyonunda homojen hız sabiti $k/k_{cat}= 0,0169$ dak⁻¹ ve reaksiyon tamamlanma süresi (t) 177 dk olarak bulunmuştur.
- 3 mg/L Mn^{+2} ve 5 mg/L MnO_2 konsantrasyonunda heterojen hız sabiti $k/k_{cat}= 0,0194$ dak⁻¹ ve reaksiyon tamamlanma süresi (t) 150 dk olarak bulunmuştur.
- 3 mg/L Mn^{+2} ve 25 mg/L MnO_2 konsantrasyonunda heterojen hız sabiti $k/k_{cat}= 0,0265$ dak⁻¹ ve reaksiyon tamamlanma süresi (t) 113 dk olarak bulunmuştur.
- 3 mg/L Mn^{+2} ve 50 mg/L MnO_2 konsantrasyonunda heterojen hız sabiti $k/k_{cat}= 0,0272$ dak⁻¹ ve reaksiyon tamamlanma süresi (t) 110 dk olarak bulunmuştur

3 mg/L Mn^{+2} ve farklı dozlardaki MnO_2 'nin ilave edilmesiyle MnO_2 miktarının artmasıyla reaksiyon hızının arttığı görülmüştür. Reaksiyon tamamlanma süresinin MnO_2 konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı görülmektedir.



[Şekil 4.6: Mn^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna $Fe(OH)_3$ ve MnO_2 'nin etkisi ($Mn^{+2}=3mg/L$, $pH=9,2$ alkalinite= 2×10^{-2} eq/L, sıcaklık= $25^\circ C$)]

Şekil 4.6 'da Mn^{+2} 'nin oksidasyonuna MnO_2 ve $Fe(OH)_3$ 'ün katalitik etkisi gösterilmiştir.

Şekil 4.6 incelendiğinde $Fe(OH)_3$ ve MnO_2 eklenmeden Mn^{+2} 'nin sadece hava ile oksidasyonunda, reaksiyon tamamlanma süresinin 177 dakika olduğu,

$Fe(OH)_3$ eklendiğinde tamamlanma süresinin 27 dakikaya, MnO_2 'i eklediğinde 110 dakikaya indiği gözlenir.

Ayrıca hız sabitinin de $0,0169 \text{ dak}^{-1}$ 'den, $Fe(OH)_3$ eklenmesi durumunda $0,107 \text{ dak}^{-1}$, MnO_2 eklenmesi durumunda $0,0272 \text{ dak}^{-1}$ 'e çıktığı gözlemlenir.

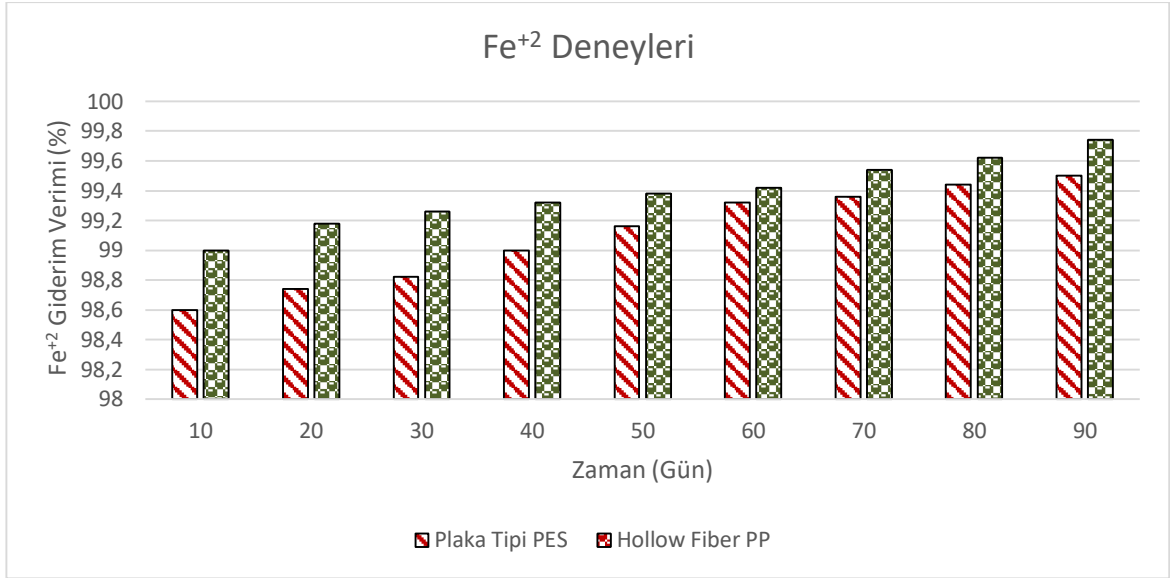
Bu sonuçlar doğrultusunda suya eklenen $Fe(OH)_3$ ve MnO_2 'nin oksidasyonu hızlandırdığı sonucuna varılır. Ayrıca $Fe(OH)_3$ 'ün katalitik etkisinin MnO_2 'ye göre daha fazla olduğu da görülür. Bunun nedeninin oluşan $Fe(OH)_3$ 'ün ve MnO_2 'nin karakterine bağlı olduğu ve reaktörde oluşan yumaklaşmada $Fe(OH)_3$ 'ün daha etkili olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.2. BATIK MEMBRAN DENEYLERİ BULGULARI

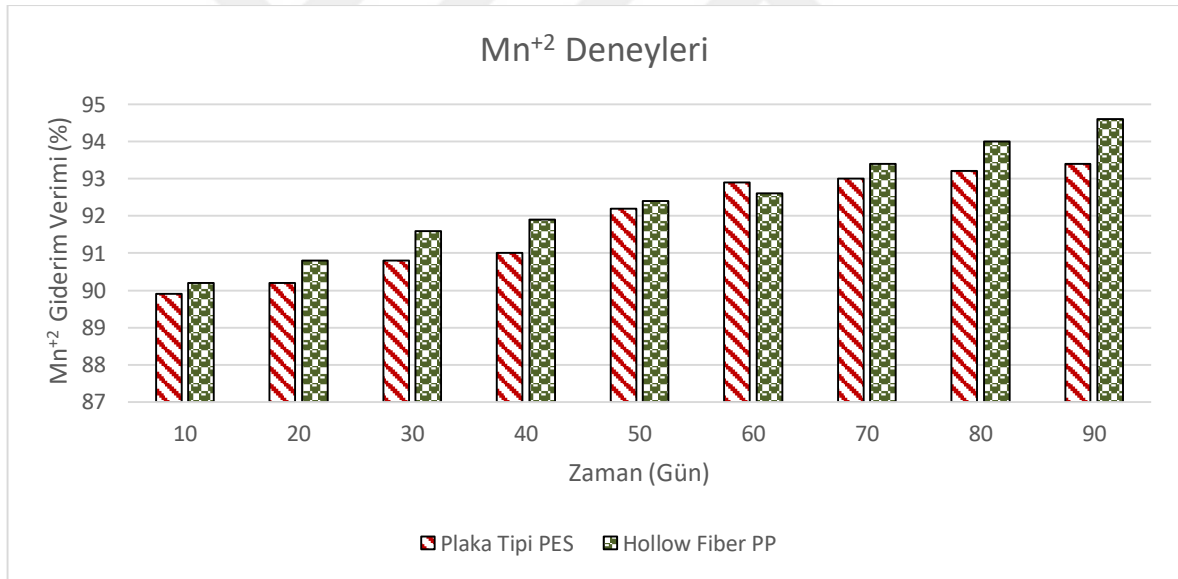
Membran deneylerinde, kirlenme profilini belirlemek için üç farklı çalışma koşulu tercih edilmiştir. İlk olarak, Fe^{+2} ve Mn^{+2} 'nin yüksek performansta giderilebildiği pH'larda giderim verimleri ve kirlenme profilleri incelenmiştir. Bu pH koşullarının Fe^{+2} için pH 6,5, Mn^{+2} için ise pH 9,2 olduğu bilinmektedir [80]. Bu deneyler sonuçlandırıldıktan sonra ise İçme Suyu Arıtma Tesislerinde standart olarak kullanılan pH 8,5'ta Fe^{+2} ve Mn^{+2} 'nin giderim verimleri ile kirlenme profilleri incelenmiştir.

4.2.1. Fe^{+2} ve Mn^{+2} Giderim Verimleri

Çalışmada iki tip UF membran kullanılmıştır. Bunlar Hollow Fiber PP membran ve Plaka tipi PES membranlardır. Membran süzüntü sularından belirli zaman aralıklarında alınan (0-10-20-30-40-50-60-70-80-90. günler'de) numunelerde Fe^{+2} ve Mn^{+2} analizleri materyal ve metot bölümünde belirtilen yöntemlere göre yapılmıştır. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 'de ayrı ayrı yürütülen Fe^{+2} ve Mn^{+2} deneylerinden alınan numunelerde yapılan analizler neticesinde elde edilen giderim verimleri gösterilmiştir. Fe^{+2} giderim verimlerinin Mn^{+2} giderim verimlerine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur [81]. Ancak her iki kirletici için de %90 ve üzeri giderim verimleri elde edilmiştir. Giderim verimlerinin işletme süresi arttıkça bir miktar da olsa arttığı gözlemlenmektedir. Membran ile arıtım esnasında ortama hava verildiğinden, hava ile oksidasyon neticesinde demir ve manganın büyük bir kısmının demir ve mangan oksitlere oksitlendiği ve kalanının hem demir hidroksit ve mangan dioksit yumakları üzerinde hem de membran yüzeyinde adsorplanarak giderildiği düşünülmektedir.



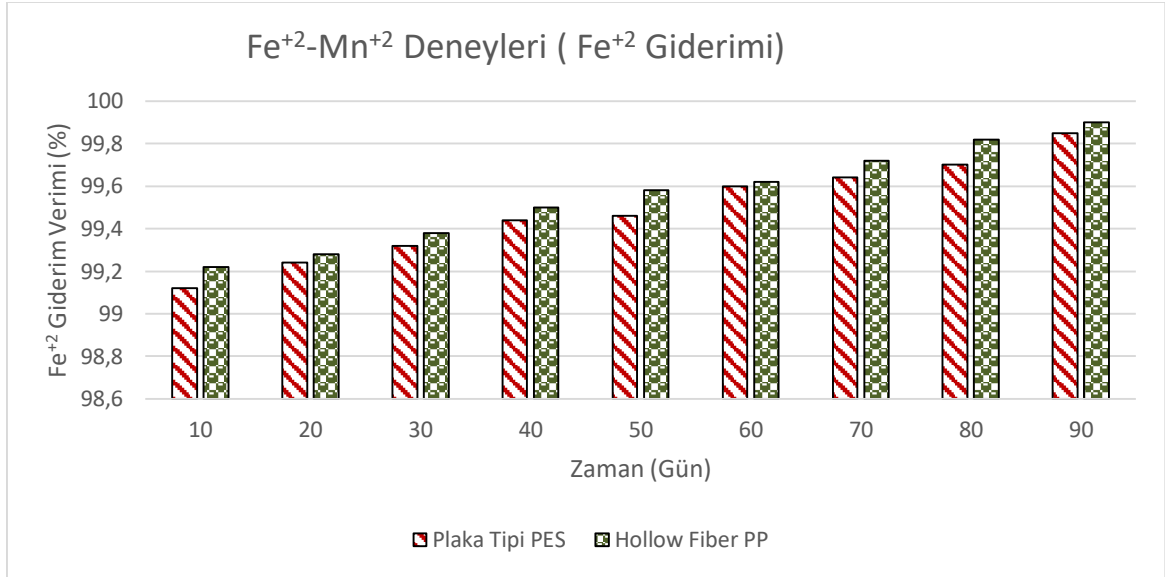
Şekil 4.7: Fe²⁺ deneylerinde elde edilen giderim verimleri (Fe²⁺=3 mg/L, pH =6,5 alkalinite =2x10⁻² eq/L).



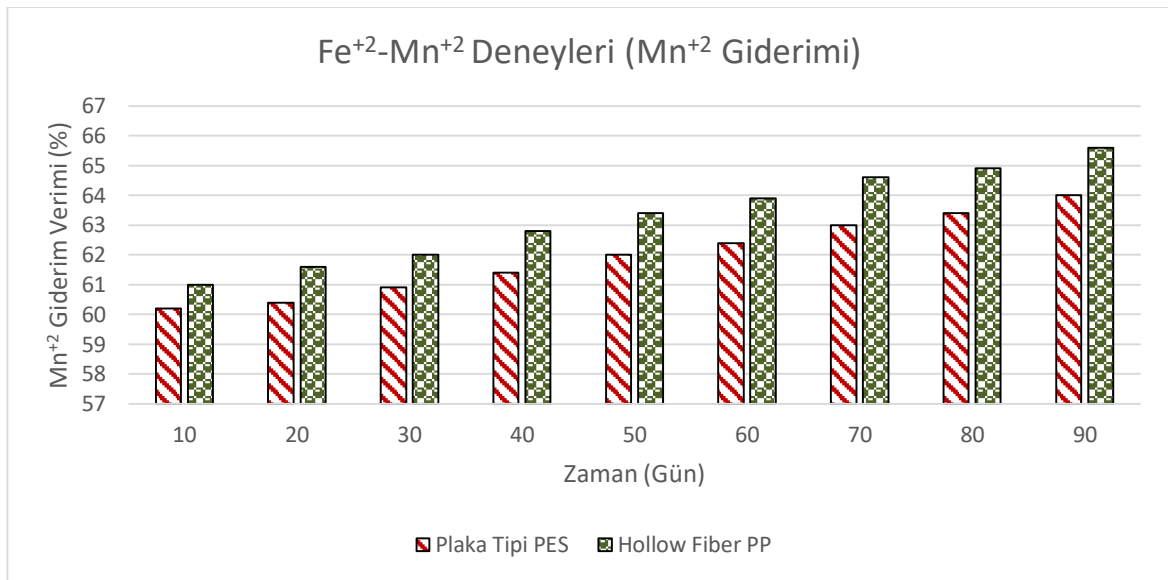
Şekil 4.8: Mn²⁺ deneylerinde elde edilen giderim verimleri (Mn²⁺=3 mg/L, pH =9,2 alkalinite =2x10⁻² eq/L).

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 'da ise Fe²⁺ ve Mn²⁺'nin birlikte giderildiği deneylerin giderim verimi sonuçları gösterilmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde, pH 8,5'te çalışıldığı için mangan gideriminin yüksek pH'ta çalışılana göre oldukça düştüğü görülmektedir. Mn²⁺'nin ortalama %60- %65 olarak elde edildiği görülmektedir. Bunun yanında Fe²⁺ 'nin giderim verimleri %99 ve üzeri bulunmuştur.

Ancak literatür incelendiğinde içme suyu arıtma tesisi çalışma koşulları olan pH 8,5'te Mn^{+2} 'nin giderim verimleri % 20-% 30 dolaylarında kalmaktadır [71,82]. Bu da ortama Fe^{+2} eklendiğinde giderim verimlerinin %60-%65 civarlarına çekilebildiğini göstermektedir.



Şekil 4.9: Fe^{+2} - Mn^{+2} deneylerinde elde edilen Fe^{+2} giderim verimleri (Fe^{+2} =3 mg/L, pH =8,5 alkalinite = 2×10^{-2} eq/L).

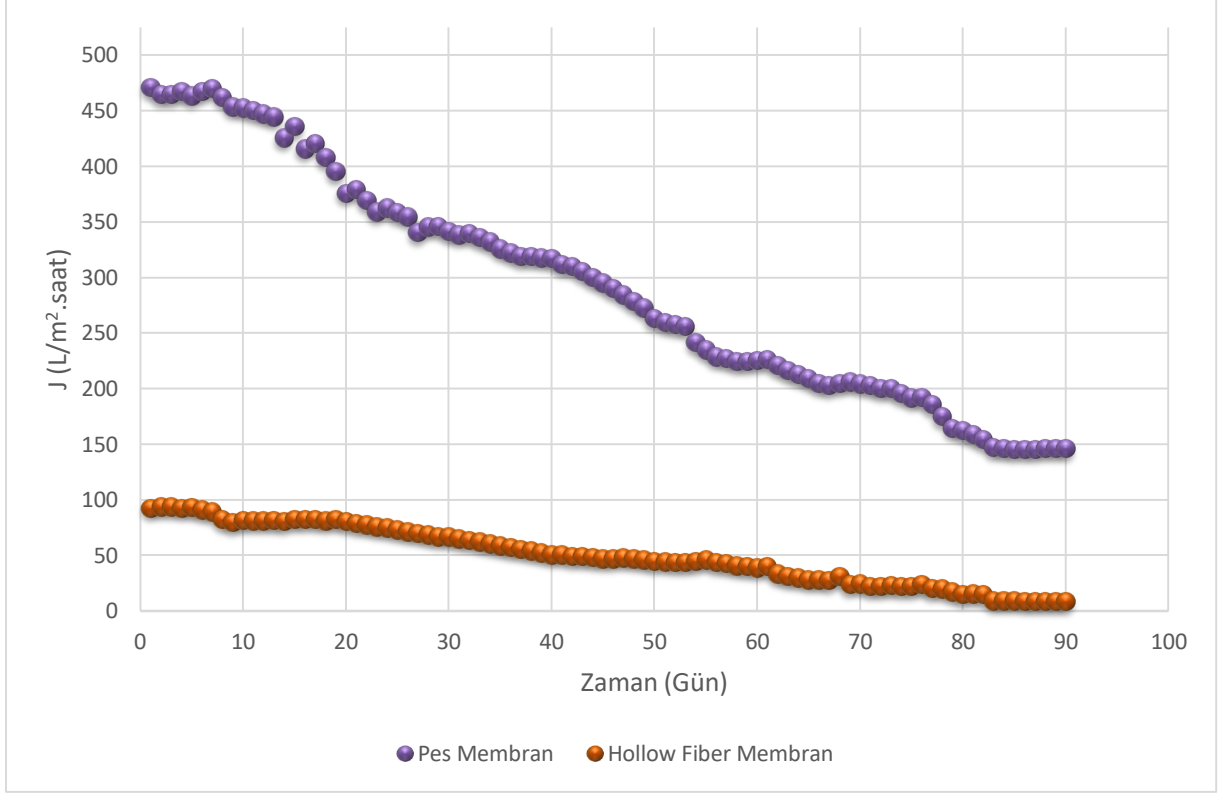


Şekil 4.10: Fe^{+2} - Mn^{+2} deneylerinde elde edilen Mn^{+2} giderim verimleri (Mn^{+2} =3 mg/L, pH =8,5 alkalinite = 2×10^{-2} eq/L).

4.2.2.Membran Akıları

Plaka tipi PES membran ve Hollow fiber PP membran sistemlerinde 90'ar günlük sürelerde sırası ile; demir ve manganın ayrı ayrı ve birlikte arıtımı gerçekleştirilmiştir. Membran

yüzeyinde tutulan demir ve mangan hidroksitlerin akı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Akılar 3'er aylık sürelerde toplanmıştır. Denge akıları, son 10 günlük süreçte elde edilen değerlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

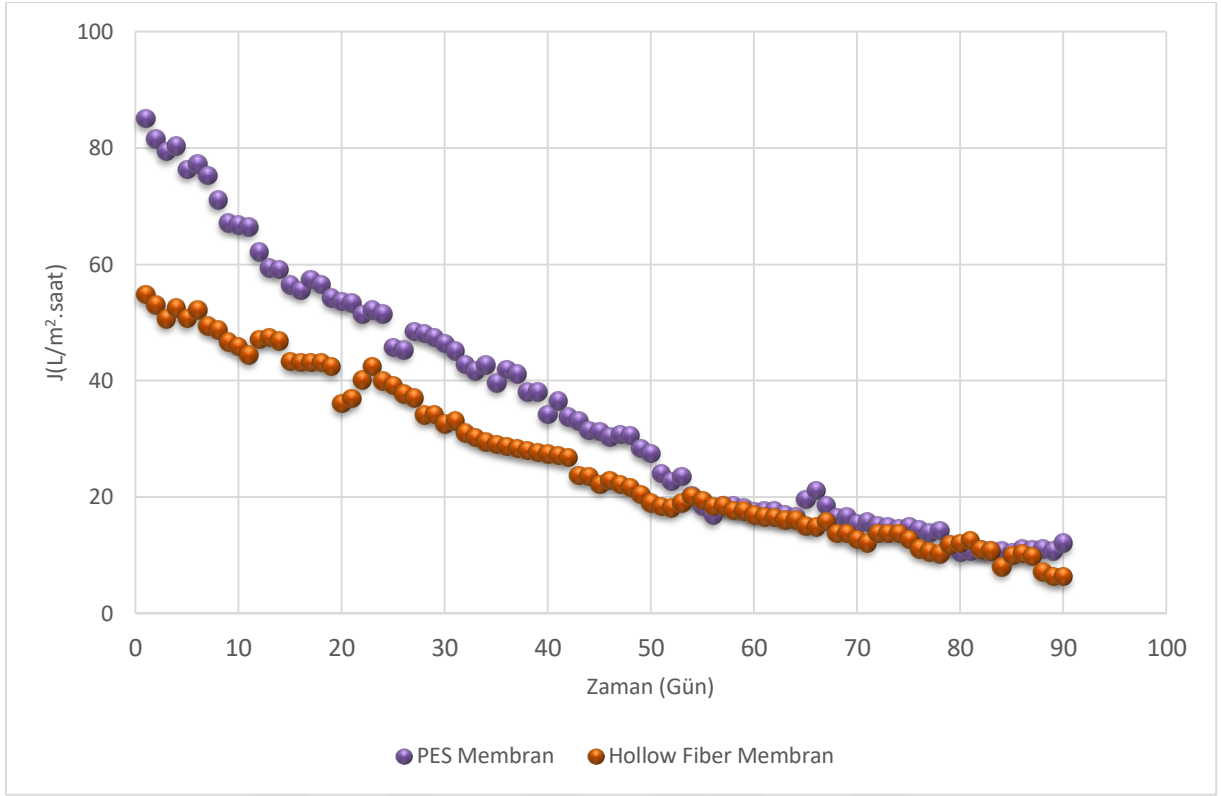


Şekil 4.11: Fe²⁺ gideriminde elde edilen akı-zaman grafiği.

(Fe²⁺= 3 mg/L, pH=6,5 alkalinite=2x10⁻² eq/L)

90 gün süresince Fe²⁺ içerikli suyun batık membran sistemi ile arıtılması neticesinde akıda meydana gelen değişim Şekil 4.11 'de gösterilmiştir. Buna göre;

- Plaka tipi PES membran ile gerçekleştirilen arıtımda, başlangıç akı değeri $J_0=470,00$ L/m².saat iken, denge akı değeri $J_d= 148,57$ L/m².saat olduğu
- Hollow fiber PP membran ile gerçekleştirilen deneylerde, başlangıç ve denge akılarının sırası ile $J_0= 91,79$ L/m².saat ve $J_d=9,48$ L/m².saat olduğu,
- Plaka tipi PES membranın daha yüksek başlangıç akı değerine sahip olduğu,
- Plaka tipi PES membranda akının dengelendiği değerin daha yüksek olduğu,
- Hollow fiber PP membranın daha düşük başlangıç akısına sahip olduğu,
- Hollow fiber PP membranda akının dengeye ulaştığı değerin daha düşük olduğu
- Her iki membranda da akı değerlerinin zamanla azaldığı görülmektedir.

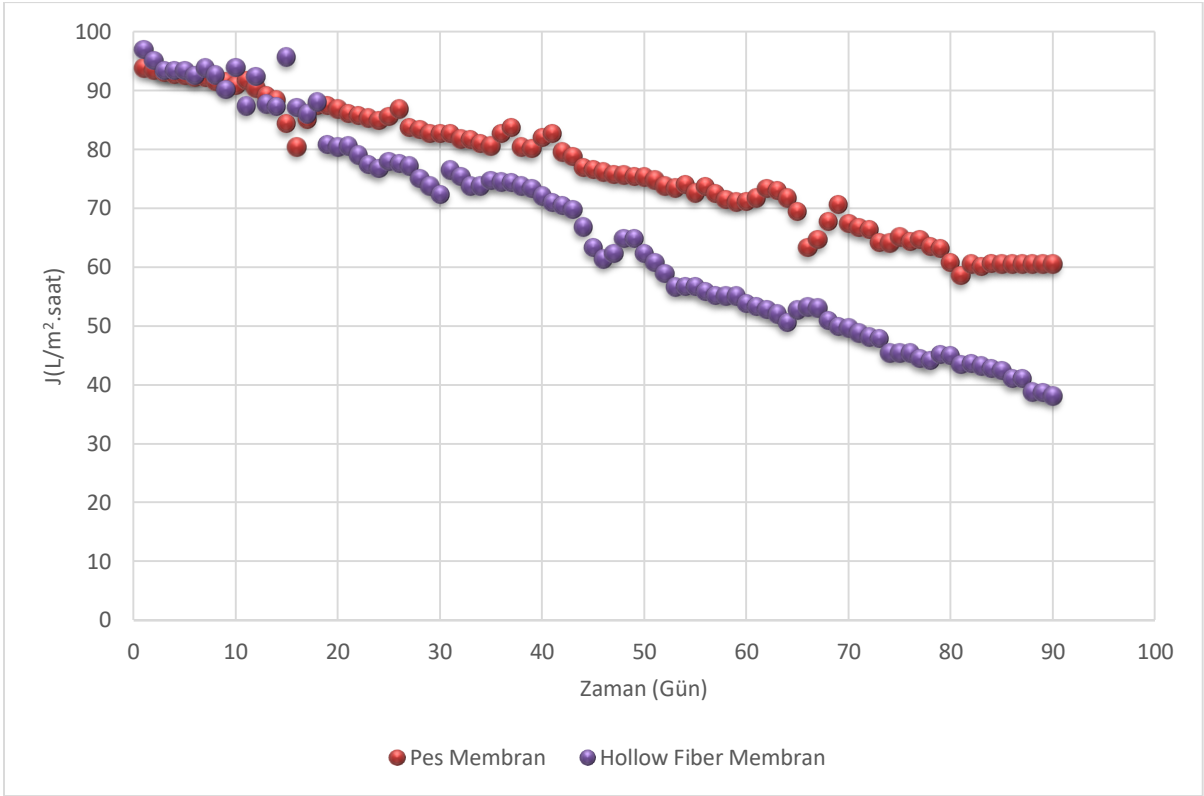


Şekil 4.12: Mn^{+2} gideriminde elde edilen akı-zaman grafiği.

($Mn^{+2} = 3 \text{ mg/L}$, $pH=9,2$ alkalinite= $2 \times 10^{-2} \text{ eq/L}$)

Şekil 4.12'de, 90 gün süresince PES ve Hollow fiber PP membran ile Mn^{+2} arıtımında meydana gelen akı-zaman grafiği gösterilmektedir. Buna göre;

- Her iki membranda da zamanla akı değerlerinin azaldığı,
- Plaka tipi PES membran ile 90 günlük Mn^{+2} arıtımında başlangıç akı değerinin 84,96 $L/m^2.saat$ ve denge akı değerinin 10,81 $L/m^2.saat$ olduğu,
- Hollow fiber PP membran ile 90 günlük Mn^{+2} arıtımında başlangıç akı değerinin 54,70 $L/m^2.saat$, denge akı değerinin ise 9,37 $L/m^2.saat$ olduğu
- Plaka tipi PES membranın başlangıç akı değerinin Hollow fiber PP membrana göre daha yüksek olduğu,
- Plaka tipi PES membranın dengelendiği akı değerinin Hollow fiber PP membranın dengelendiği değere oldukça yakın olduğu sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.13: Fe²⁺ ve Mn²⁺'nin birlikte arıtımında elde edilen akı-zaman grafiği.

(Fe²⁺=3 mg/L, Mn²⁺= 3 mg/L, pH=8,5 alkalinite=2x10⁻² eq/L)

Şekil 4.13'de Fe²⁺ ve Mn²⁺'yi birlikte bulunduran suyun 90 gün süresince arıtımı neticesinde zamanla akıda meydana gelen değişim gözlemlenmektedir. Buna göre;

- Başlangıç akısında her iki membranda da zamanla azalma meydana geldiği,
- Plaka tipi PES membranın başlangıç akı değerinin 93,69 L/m².saat, denge akısının ise 60,22 L/m².saat olduğu,
- Hollow fiber PP membranın başlangıç akısının 96,85 L/m².saat ve denge akısının 41,53 L/m².saat olduğu,
- Başlangıç akılarının her iki membranda birbirine yakın olduğu
- Akının dengelendiği değerin Plaka tipi PES membranda Hollow fiber PP membrana kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 4.5: Membran sistemleri ile elde edilen denge akıları ve başlangıç akıları.

Membran Tipi	$J_{\text{Saf su}}$	Fe^{+2} (90 Gün)		Mn^{+2} (90 Gün)		$\text{Fe}^{+2} - \text{Mn}^{+2}$ (90 Gün)	
		J_d	J_0	J_d	J_0	J_d	J_0
Plaka tipi PES	400	148,57	470,00	10,81	84,96	60,22	93,69
Hollow fiber PP	216	9,48	91,79	9,37	54,70	41,53	96,85

Tablo 4.5’de her biri 90’ar gün boyunca süregelen deneylerle ilgili sonuçlar görülmektedir. Buna göre en yüksek başlangıç akı değerinin $470,00 \text{ L/m}^2.\text{saat}$ olduğu ve en düşük başlangıç akı değerinin ise $54,70 \text{ L/m}^2.\text{saat}$ olduğu görülmektedir. Ayrıca tablodaki değerler , akıların her 3 durum içinde zamanla azaldığını ve bu durumun artan kirlilikten meydana geldiğini göstermektedir. Plaka tipi PES membran ile elde edilen akılar , Hollow fiber PP membrana nispeten daha yüksek çıkmıştır. Bu durumunun membran yapısından kaynaklandığı ve Plaka tipi PES membranın daha geçirgen yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Genelde en yüksek akı değerlerinin Fe^{+2} deneylerinde elde edilmesi ise, demir hidroksitlerin ağırlıklı olarak membran yüzeyinde birikmesi ile porlarda meydana gelen tıkanmayı önlemesiyle de açıklanabilir.

Plaka tipi PES membran ile elde edilen başlangıç akıları kıyaslandığında sıralamanın, $J_0(\text{Fe}^{+2}) > J_0(\text{Fe}^{+2} \text{ Mn}^{+2}) > J_0(\text{Mn}^{+2})$ olduğu görülmektedir. Yani en yüksek akı demirin tek başına artırıldığı deneylerde elde edilirken , en düşük akının manganın tek başına artırıldığı deneylerde ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum yukarıda da bahsedildiği üzere demir hidroksitlerin membran yüzeyinde tutunarak porlarda tıkanmanın önüne geçmesi , mangan hidroksitlerin ise porlarda birikerek akıyı önemli ölçüde azaltması ile açıklanabilir.

Hollow fiber PP membranla yapılan deneylere bakıldığında başlangıç akı sıralamalarının $J_0(\text{Fe}^{+2} \text{ ve Mn}^{+2}) > J_0(\text{Fe}^{+2}) > J_0(\text{Mn}^{+2})$ olduğu açıkça görülmektedir. Buradan en yüksek başlangıç akısının ($96,85 \text{ L/m}^2.\text{saat}$) demir ve manganın birlikte artırıldığı durumda ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. Bu durum, ortamda bulunan demir hidroksitlerin, porlarda tıkanmanın önüne geçerek akıyı olumlu yönde etkilemesi ile açıklanabilir.

4.2.3. Membran Dirençleri

Membran dirençleri denklem 4.1'den 4.5'e kadar verilen formüllere göre hesap edilmiştir. Batık membran sisteminde çalıştırılan Plaka tipi PES membran ve Hollow fiber PP membran ile demir, mangan ve ikisinin birlikte arıtımı neticesinde elde edilen direnç değerleri tablo 4.6' da verilmiştir. Tabloda toplam direnç, membran direnci, gözenek direnci ve kek direnci değerlerine yer verilmiştir. Bu değerler her iki membran türü için ve üç farklı durum için hesaplanmıştır.

$$R_t = \Delta P / (J \times \mu) \quad (4.1)$$

$$R_m + R_p = \Delta P / (J_{atıksu} + J_{safsu}) \times \mu \quad (4.2)$$

$$R_m = \Delta P / (J_{safsu} \times \mu) \quad (4.3)$$

$$R_p = (R_m + R_p) - R_m \quad (4.4)$$

$$R_c = R_t - (R_m + R_p) \quad (4.5)$$

Tablo 4.6: Direnç değerlerinin membran türü ve çözelti içeriğine göre değişimi.

Membran Türü	(Fe ⁺²)				(Mn ⁺²)				Fe ⁺² - Mn ⁺²)			
	R _t x10 ¹²	R _m x10 ¹² (%)	R _p x10 ¹² (%)	R _c x10 ¹² (%)	R _t x10 ¹²	R _m x10 ¹² (%)	R _p x10 ¹² (%)	R _c x10 ¹² (%)	R _t x10 ¹²	R _m x10 ¹² (%)	R _p x10 ¹² (%)	R _c x10 ¹² (%)
Plaka tipi PES membran	1,94	0,72 37,11	0,26 13,40	0,96 49,49	26,64	0,72 2,70	7,47 28,04	18,45 69,26	4,78	0,72 15,06	3,04 63,60	1,02 21,34
Hollow fiber PP membran	8,28	1,33 16,06	4,50 54,35	2,45 29,59	30,73	1,33 4,33	9,57 31,14	19,83 64,53	6,93	1,33 19,20	3,56 51,37	2,04 29,43

Tabloda tüm deneylerde toplam direncin 1,94-30,73 x10¹² m⁻¹, membran direncinin 0,72-1,33 x10¹² m⁻¹, por direncinin 0,26-9,57x10¹² m⁻¹ ve kek direncinin 0,96-19,83x10¹² m⁻¹ arasında

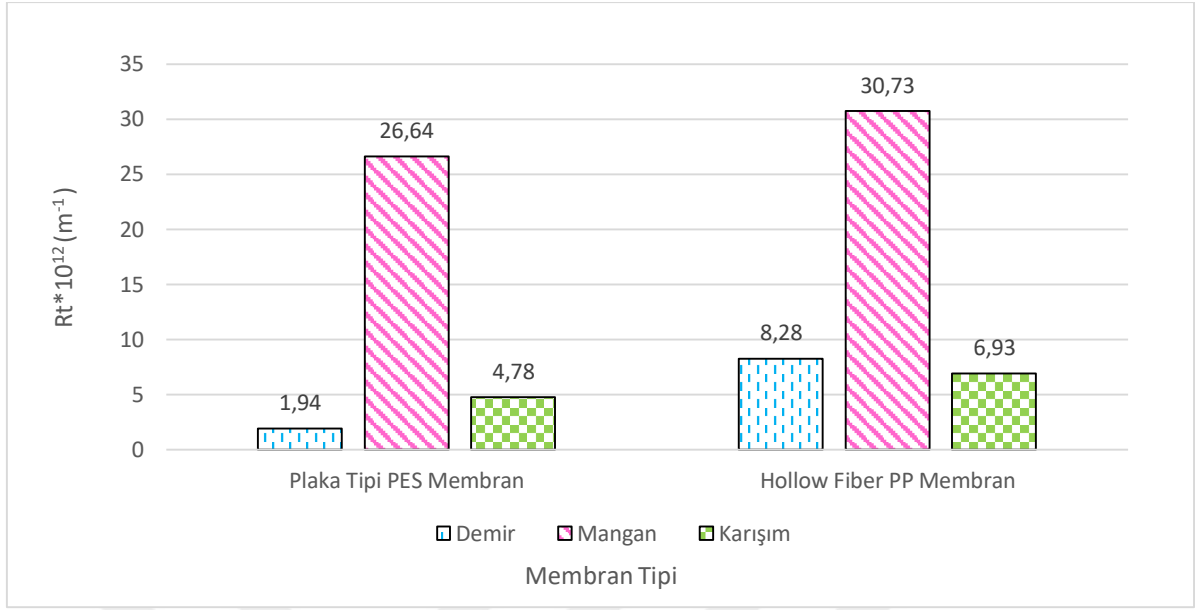
değiştirdiği görülmektedir. Buradan membran yapısından kaynaklanan direncin membran türüne, artılan maddenin türüne bağlı olarak değiştiği sonucuna varılmaktadır. Bu durumda toplam dirence, membran direncinin % 2,70- % 37,11 arasında, gözenek direncinin (por direncinin) % 13,40-%63,60, kek direncinin ise % 21,34-% 69,26 arasında değişen oranlarda etki ettiği görülmektedir.

Fe^{+2} 'nin artırıldığı batık membran sisteminde PES ve Hollow fiber PP membranlar için sırasıyla toplam direnç $1,94 \times 10^{12} m^{-1}$ ve $8,28 \times 10^{12} m^{-1}$, membran direnci $0,72 \times 10^{12} m^{-1}$ ve $1,33 \times 10^{12} m^{-1}$, gözenek direnci $0,26 \times 10^{12} m^{-1}$ ve $4,50 \times 10^{12} m^{-1}$, kek direnci ise $0,96 \times 10^{12} m^{-1}$ ve $2,45 \times 10^{12} m^{-1}$ olarak gösterilmiştir.

Toplam dirençler kıyaslandığında Hollow fiber PP membranın Plaka tipi PES membrandan daha yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Membran dirençleri açısından ise durum benzer olup Hollow fiber PP membrana ait membran direnci değeri, Plaka tipi PES membrana kıyasla daha yüksektir. Kek dirençlerine bakıldığında Hollow fiber PP membranın, Plaka tipi PES membrana göre daha yüksek kek direncine sahip olduğu gözlemlenmektedir.

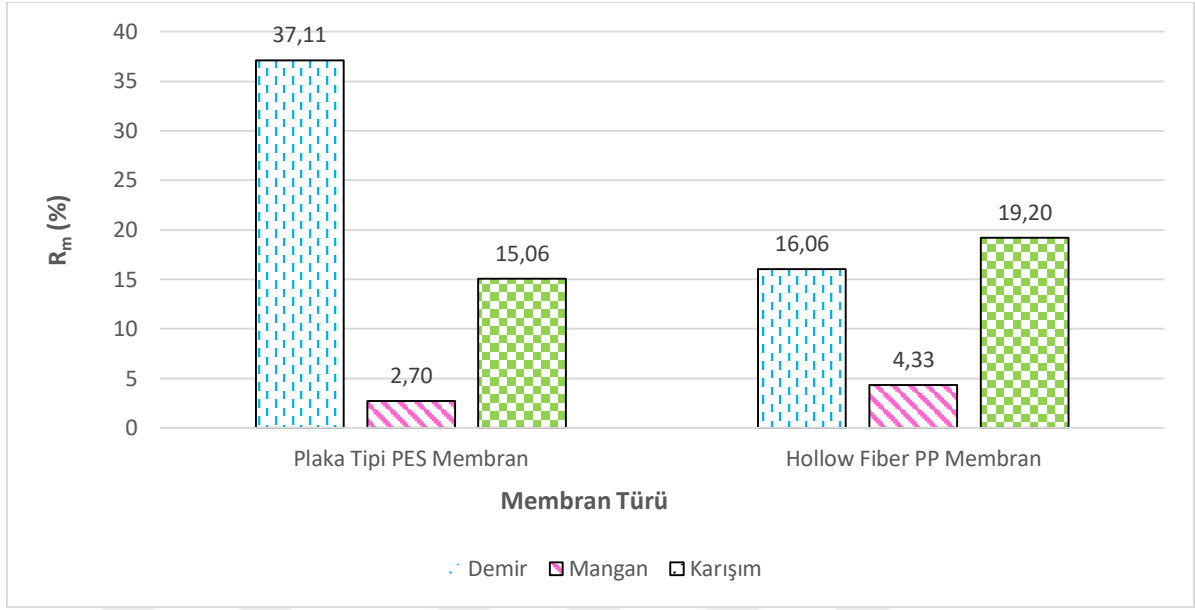
Mn^{+2} 'nin artırıldığı batık membran sistemlerinde PES ve Hollow fiber PP membranlar için direnç değerleri sırası ile toplam direnç $26,64 \times 10^{12} m^{-1}$ ve $30,73 \times 10^{12} m^{-1}$, membran direnci $0,72-1,33 \times 10^{12} m^{-1}$, gözenek (por) direnci $7,47 \times 10^{12} m^{-1}$ ve $9,57 \times 10^{12} m^{-1}$, kek direnci $18,45 \times 10^{12} m^{-1}$ ve $19,83 \times 10^{12} m^{-1}$ 'dir. Bu değerler karşılaştırıldığında Hollow fiber PP membranın toplam direnç, membran direnci, gözenek direnci ve kek direnci değerlerinin Plaka tipi PES membrana göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Fe^{+2} ve Mn^{+2} 'nin birlikte artırıldığı batık membran sisteminde ise Plaka tipi PES membran ve Hollow fiber PP membran için dirençler sırası ile; toplam direnç $4,78 \times 10^{12} m^{-1}$ ve $6,93 \times 10^{12} m^{-1}$, membran direnci $0,72 \times 10^{12} m^{-1}$ ve $1,33 \times 10^{12} m^{-1}$, gözenek (por) direnci $3,04 \times 10^{12} m^{-1}$ ve $3,56 \times 10^{12} m^{-1}$, kek direnci ise $1,02 \times 10^{12} m^{-1}$ ve $2,04 \times 10^{12} m^{-1}$ 'dir. Bu değerler karşılaştırıldığında Hollow fiber PP membranın toplam direnç, membran direnci ve kek direnci açısından Plaka tipi PES membrandan daha yüksek değere sahip olduğu görülmektedir.



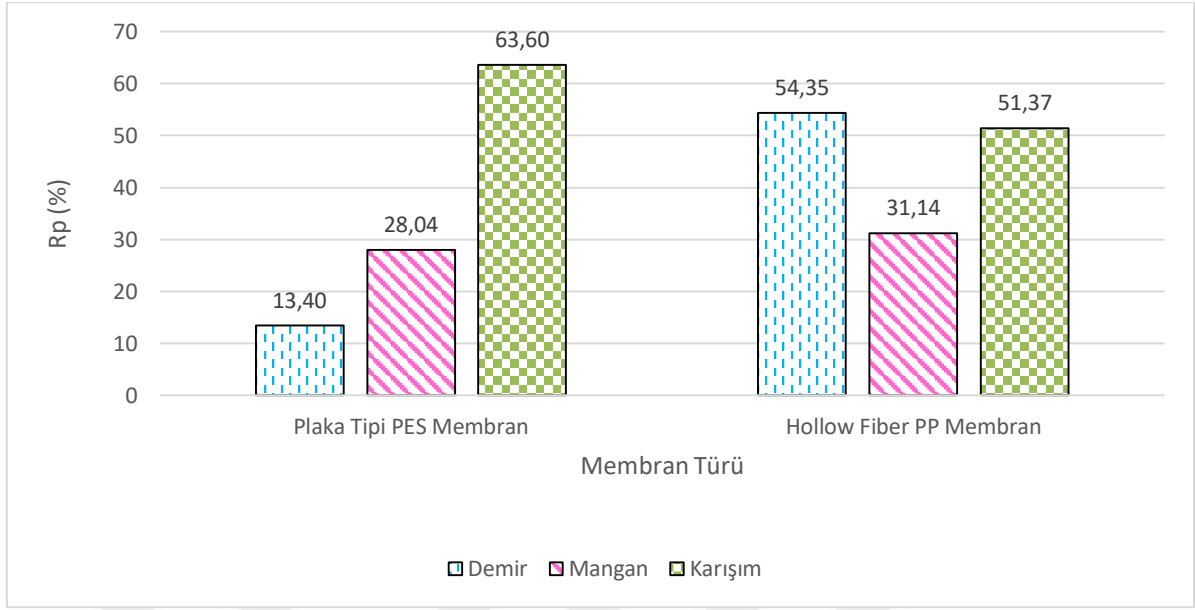
Şekil 4.14: Toplam direncin membran türü ve çözelti içeriğine göre değişimi.

Şekil 4.14’de görüldüğü gibi her iki membran türü içinde en yüksek toplam dirençler manganın tek başına arıtılması durumunda ortaya çıkmıştır. Membranlar kıyaslandığında ise her üç durum içinde en yüksek toplam dirence sahip olan membranın Hollow fiber PP membran olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum akı üzerine de etki ederek, Plaka tipi PES membran ile elde edilen akıların daha yüksek olması ve Hollow fiber PP membran ile elde edilen akıların ise daha düşük olmasını açıklar.

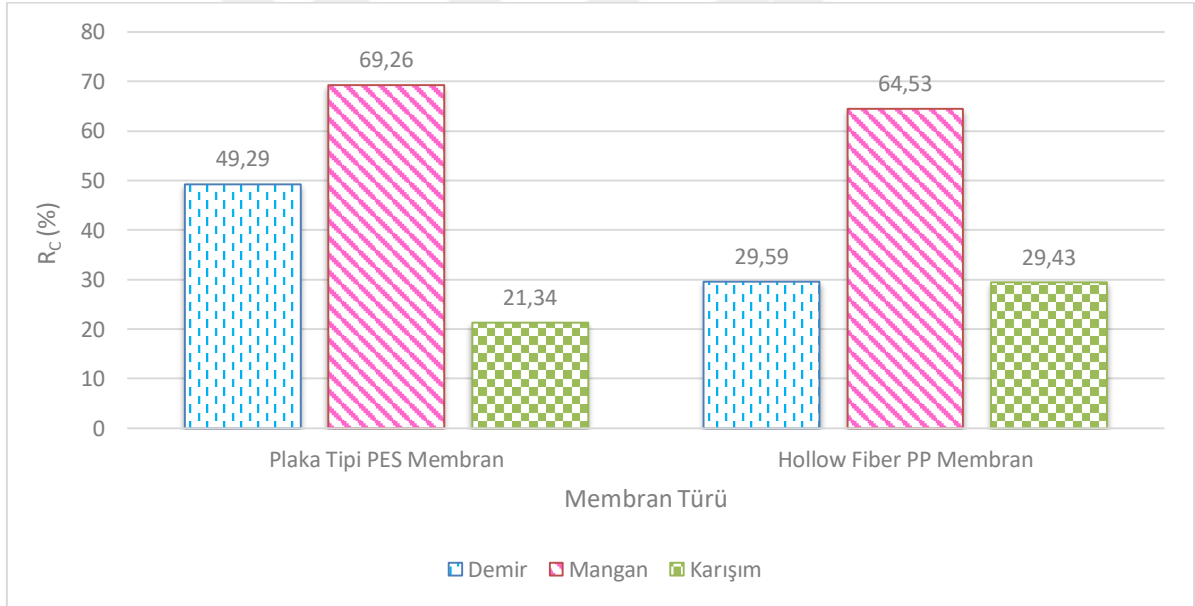


Şekil 4.15: Membran direncinin membran türü ve çözelti içeriğine göre değişimi.

Şekil 4.15 membran direncinin, membran türü ve çözelti içeriğine göre toplam dirence olan etkisini ifade etmektedir. Buna göre; plaka tipi PES membranda membran direnci, toplam direnci %37,11 , %2,70 ve % 15,06 oranlarında etkilemektedir. Membran direncinin toplam dirence en yüksek etkisinin demirin (Fe^{+2}) tek başına giderildiği deneyde ortaya çıktığı görülmektedir. En düşük etki oranı ise %2,70 'te manganın tek başına giderildiği durumda gözlenmiştir. Ortama demirin ilave edilmesi ile Fe^{+2} ve Mn^{+2} 'nin birlikte giderildiği durum, membran direncinin toplam dirence etkisi bir miktar artarak % 15,06 olduğu görülmektedir. Hollow fiber PP membranda, membran direncinin toplam dirence %16,06, %4,33 ve % 19,20 oranlarında etki ettiği görülmektedir. Manganın tek başına giderildiği deneyde en düşük etki oranı gözlenirken, ortama demir ilavesi ile membran direncinin toplam dirence olan etkisi artmıştır. Membran direnci, membranların kirlenmesini belirtilen oranlarda etkilemektedir. Tüm bu bilgiler ışığında, genel olarak membran direçlerinin toplam dirence etkisi Hollow Fiber membranda, plaka tipi PES membrana göre daha fazla olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca yalnızca manganın arıtılması durumunda her iki membranda da toplam dirence etkinin en düşük seviye olduğu görülmüştür. Membran direnci ile akı ya da geçirgenlik arasında ters bir orantı olduğu bilinmektedir. Membran direnci düştükçe su çekme ve geçirme kapasitesi yükselmektedir. Bu nedenle membran direnç değeri hollow fiber PP membrana göre daha düşük olan plaka tipi PES membranın daha yüksek su geçirimliliğine ve akıya sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.16: Gözenek direncinin membran türü ve çözelti içeriğine göre değişimi.



Şekil 4.17: Kek direncinin membran türü ve çözelti içeriğine göre değişimi.

Şekil 4.16 membranlar ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen gözenek (por) dirençlerinin toplam direnci etkileme oranlarını göstermektedir. Buna göre, Plaka tipi PES membranda ortaya çıkan oranlar incelendiğinde en yüksek değer demir ve manganın birlikte artırıldığı deneylerde elde edildiği, en düşük değer ise demirin tek başına artırımı ile elde edildiği görülmektedir. Bu durum ortamda ortaya çıkan demir hidroksitlerin porlarda değil de

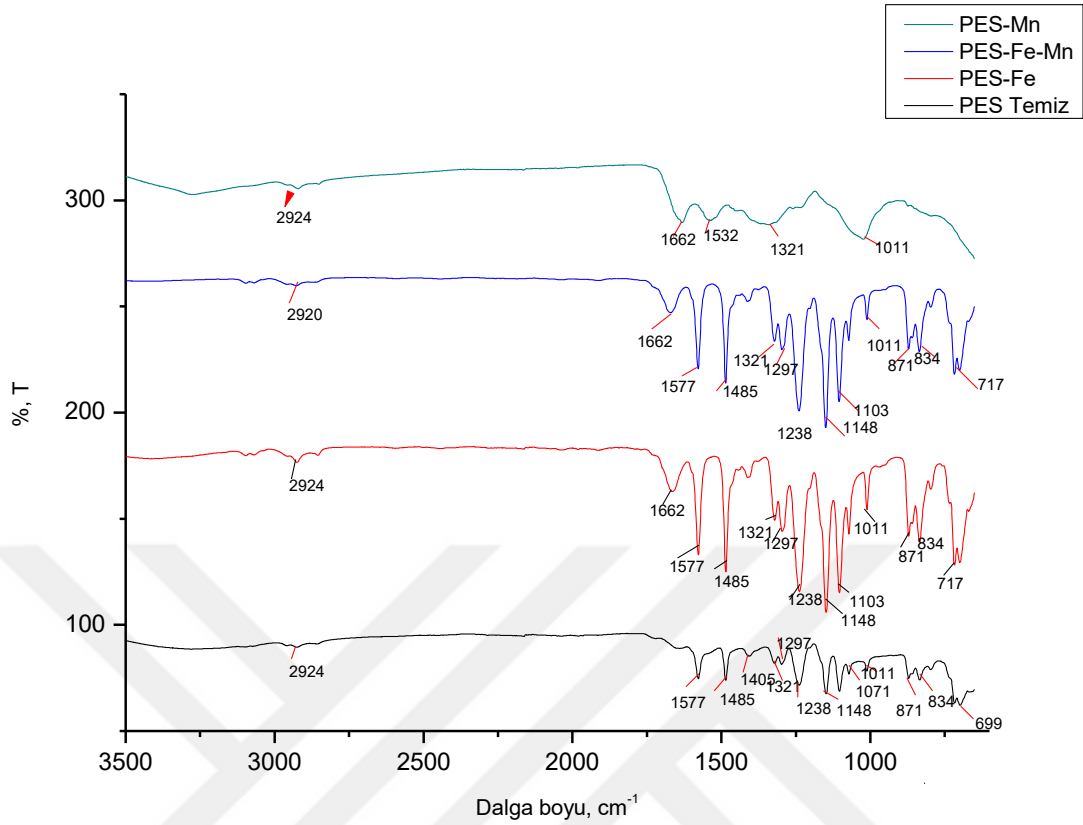
ağırlıklı olarak yüzeyde toplanmasının bir neticesi olarak açıklanabilir. Mangan arıtımının tek başına yapıldığı deneylerde bu oranda artış gözlemlenmiştir.

Demir hidroksitlerin aksine, mangan oksitler membran gözeneklerinde nispeten daha fazla toplanmakta ve akıyı 'da azaltarak, gözenek direncinin etkisinin artmasına yol açmaktadır.

Kek direnci membran kirliliği kontrolünde ve membran kullanım ömründe etkin rol oynayan parametrelerdendir. Şekil 4.17'de görülebileceği üzere manganın tek başına arıtıldığı tüm deneyler için kek direncinin toplam direnci etki oranı en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu durum bir önceki bölümde bahsedilen membran akıları ile paralellik göstermektedir. Akı grafiklerinde en düşük akılar, manganın tek başına arıtımında elde edilen akılar olmuştur. Manganın tek başına arıtıldığı deneylerde kek direnci oranının yüksek akının düşük olması durumu birbirleri ile örtüşmektedir. Kek direnci etki oranının en düşük olduğu deneyler ise demirin tek başına arıtıldığı deneylerdir. Bu nedenle en yüksek akılar bu durumda elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlar kek direncinin (R_c)'nin membran kirliliği ve akısında oldukça etkili bir rol oynadığını ortaya koymaktadır.

4.2.4. FT/IR Analiz Bulguları

FT/IR analizleri Perkin Elmer Spektrum-100 FT/IR (Attenuated Total Reflection- Fourier Transform Infrared Spectroscopy) spektrometresinde yapılmıştır. Plaka tipi PES membran ve hollow fiber PP membranın hem temiz hem de kirli hallerinin FT/IR spektrumları Şekil 4.18'de görülmektedir.



Şekil 4.18: Temiz ve kirli Plaka tipi PES membrana ait FT/IR spektrumları.

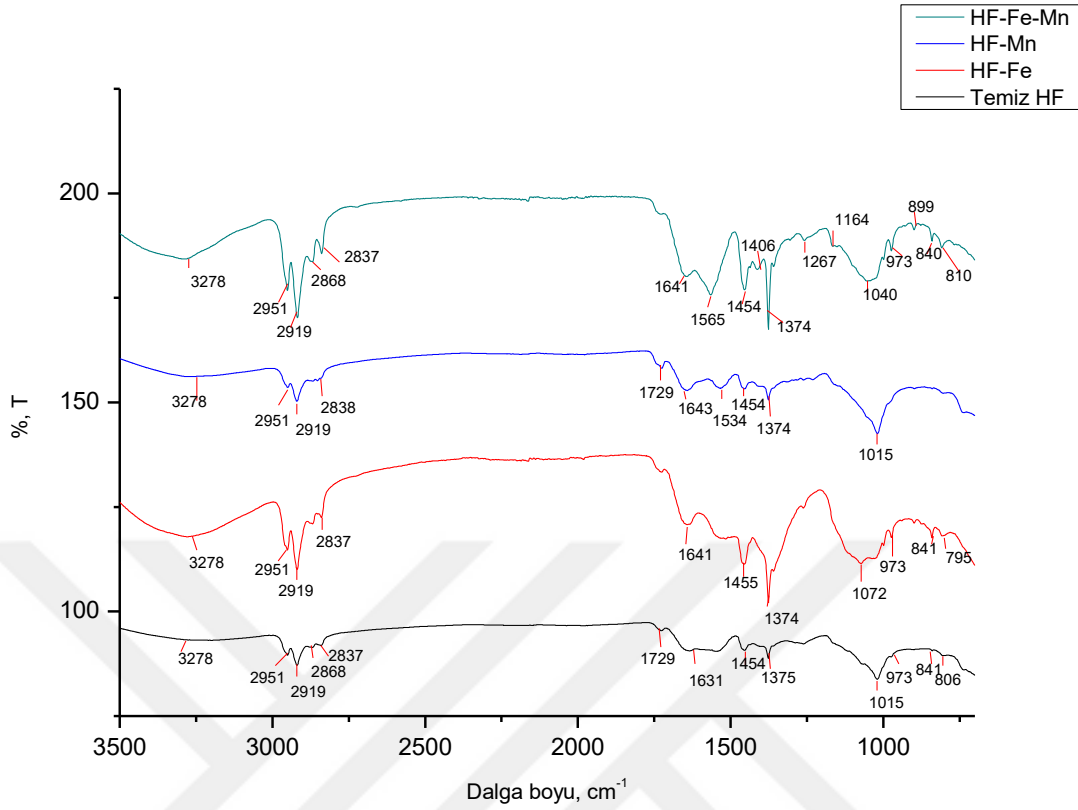
Şekil 4.18’ de Plaka tipi PES membranının hem temiz hem de kirli hallerinin FT/IR spektrumlarında farklı dalga boylarında birçok pikin olduğu görülmektedir. Her dalga boyu membrandaki organik bağ ve grupları ifade etmektedir. Elde edilen bu dalga boyları literatürdeki değerlerle karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

Temiz ve kirli plaka tipi PES membranların FT/IR spektrumlarına bakıldığında, 2924 cm^{-1} dalga boyunda O-H gerilmelerinden kaynaklı pikler görülmektedir. Bu grup membranın hava ile temasından ortaya çıkan bir gruptur [83]. 1577 cm^{-1} ile 1405 cm^{-1} aralığında ortaya çıkan pikler PES membranda bulunan aromatik bağlardaki titreşimlerin ortaya çıkardığı karakteristik pikleridir [84]. 1321 cm^{-1} ve 1238 cm^{-1} aralığında C-O-C geriliminden kaynaklı pikler görülmektedir. 1148 cm^{-1} ile 1011 cm^{-1} aralığındaki piklerin O=S=O bağlarındaki gerilme titreşimi neticesinde ortaya çıktığı düşünülmektedir [85, 86].

Kirli membranların FT/IR analiz sonuçlarına bakıldığında temiz membranda oluşan bazı piklerin kaybolduğu, yer yer yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. Tüm kirli membranlarda

görülen 1662 cm^{-1} dalga boyunun demir ve mangan oksitlerin varlığına bağlı olarak oluşabileceği düşünülmektedir [87]. Sonuçlar kıyaslandığında manganın tek başına giderildiği durumlarda plaka tipi PES membran piklerinde farkedilir bir oranda azalma görülmektedir. Bu durum mangan oksit türlerinin, demir oksit türlerine göre daha küçük yumaklar oluşturması nedeniyle kirlenmeyi arttırmasıyla açıklanabilir.

Şekil 4.19'da Temiz ve kirli hollow fiber PP membranların FT/IR spektrumları karşılaştırıldığında her iki spektrumda da 2951 cm^{-1} dalga boyunda bir pik ortaya çıkmış ve bu pik PP polimerindeki CH_2 grubunun titreşiminden kaynaklanmaktadır [88]. PP membran havadaki nemden etkilendiğinden 3278 cm^{-1} dalga boyunda O-H gerilim titreşiminden dolayı bir pik ortaya çıkmıştır [89]. 1454 ve 1374 cm^{-1} dalga boylarında geniş bir bant ortaya çıkmıştır [90]. 1454 cm^{-1} dalga boyundaki pik CH_3 asimetric deformasyon titreşimi veya CH_2 makas titreşiminden, 1374 cm^{-1} dalga boyundaki pik CH_3 simetric deformasyon titreşiminden meydana gelmektedir [91]. 1015 cm^{-1} dalga boyundaki pik C-C asimetric gerilmesinden, CH_3 asimetric salınımından ve C-H sallanma titreşiminden ortaya çıkmaktadır [92].



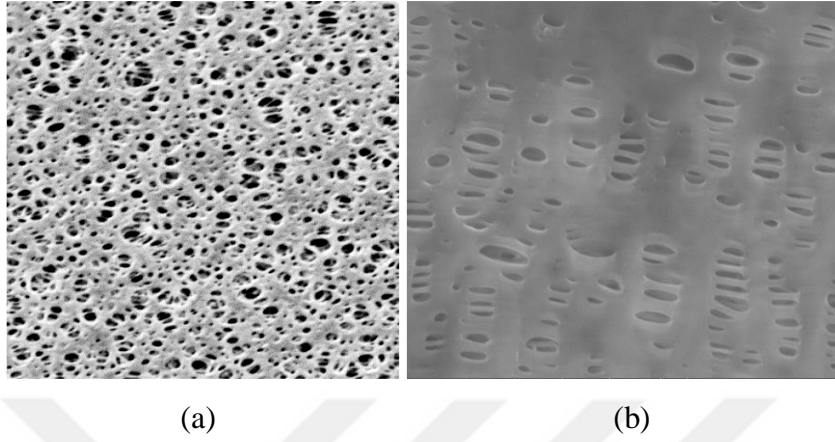
Şekil 4.19: Temiz ve kirli Hollow fiber PP membrana ait FT/IR Spektrumları

Mangan giderimi yapılan kirli membranda temiz membranda ve demir giderimi yapılan membranlarda bulunan bazı pikler kaybolmuştur. Bunun da mangan dioksit yumaklarının daha fazla membran yüzeyinde tutunmasına bağlı olduğu söylenebilir. Demir hidroksit yumaklarının daha çok yüzeyde tutunduğu ve diğer kirleticileri de adsorplayarak ikinci bir membran görevi gördüğü düşünülmektedir.

4.2.5. SEM Analiz Bulguları

Membran deneylerinden önce ve sonra PES ve Hollow fiber PP membranların yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM / FEI-Quanta FEG 250) ile taranmıştır. Membran yüzeyinden 1000X ve 5000X büyütme değerlerinde taramalı elektron mikroskobu görüntüleri elde edilmiştir. İlk aşamada Plaka tipi PES membran ve Hollow fiber PP membranın temiz hali elektron mikroskobu ile taranmıştır. Daha sonra ise gerçekleştirilen tüm deneyler neticesinde kirlenen membranların yüzeyleri taranmıştır. Şekil 4.20 'de PES ve Hollow fiber PP membranların kullanımdan önceki temiz hallerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.21'de Plaka tipi PES membranın Fe^{+2} giderimi ile kirlenmiş, Mn^{+2} giderimi ile kirlenmiş ve Fe^{+2} -

Mn^{+2} giderimi ile kirlenmiş hallerinin taramalı elektron mikroskobu ile taranmış görüntülerini sunmaktadır.

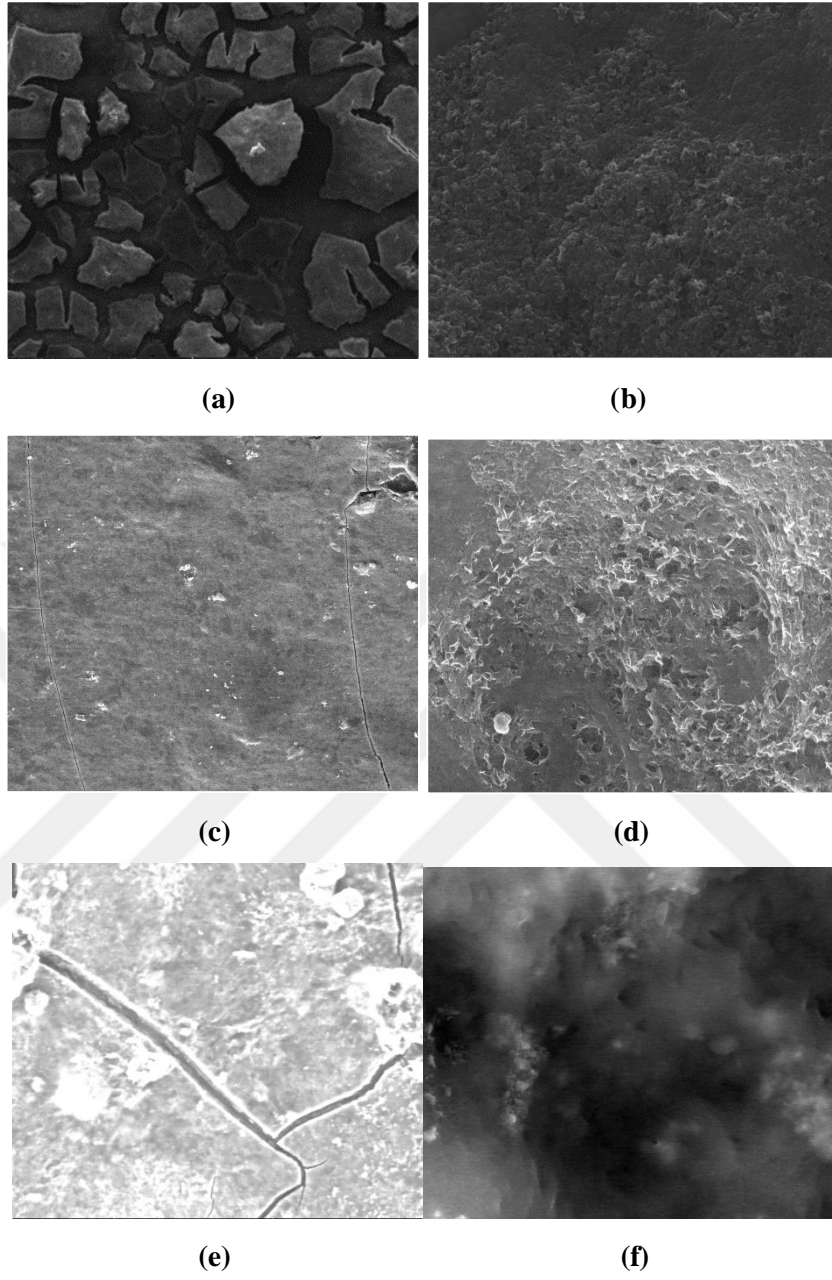


Şekil 4.20: Temiz membran SEM görüntüsü a) Plaka tipi PES membran (1000X büyütme), b) Hollow fiber PP membran (1000X büyütme)

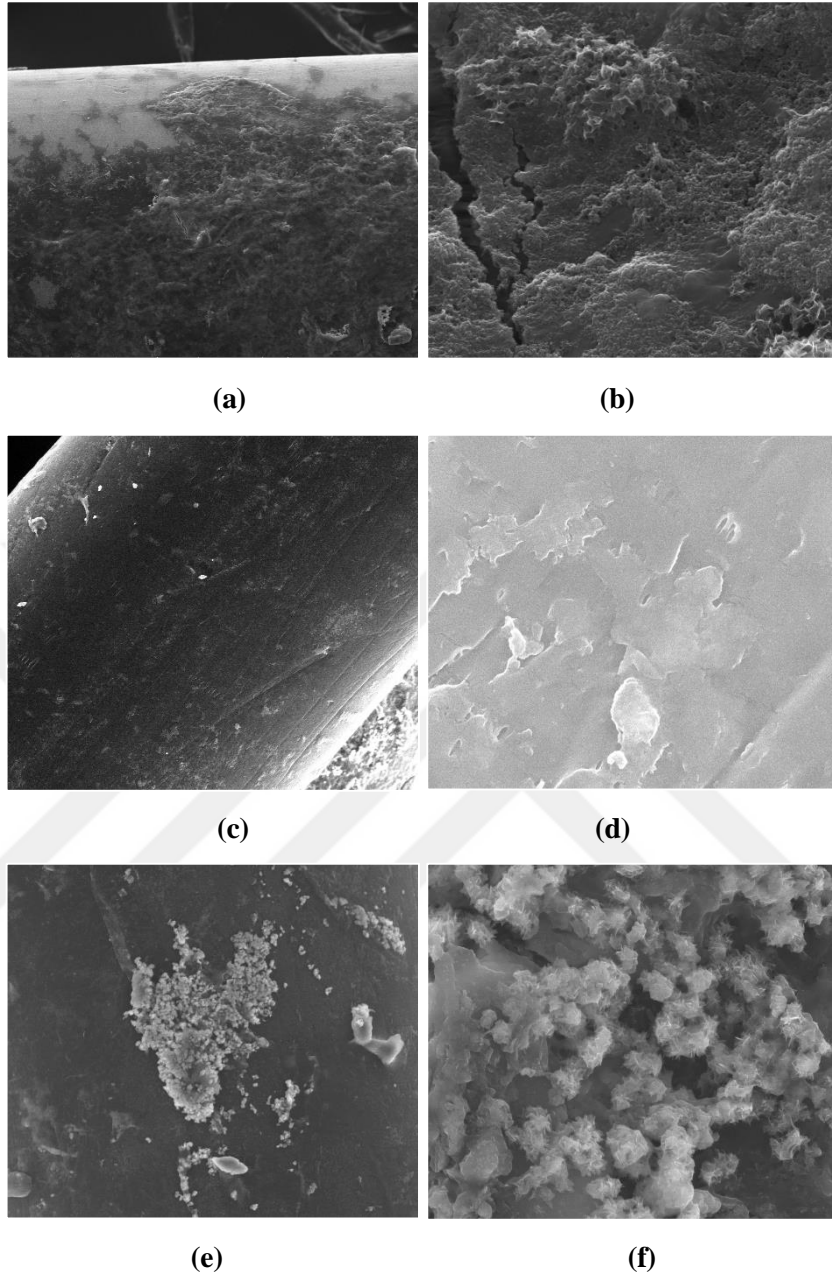
Bu görüntülere bakıldığında Fe^{+2} giderimi ile kirlenmiş Plaka tipi PES membranın gözeneklerinin diğerlerine göre daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca gözenekli yapının korunmuş olması neticesinde demir hidroksitlerin gözeneklerde değil, membran yüzeyinde birikip, ikinci bir membran görevi gördüğü ve akıyı çok düşürmeyerek membran kullanım ömründe olumlu etkisinin olduğu söylenebilir. Mn^{+2} 'nin tek başına giderildiği durumda ise kirlenen membranda boşlukların kaybolması, birikmenin ağırlıklı olarak gözeneklerde meydana geldiğini göstermektedir.

Fe^{+2} - Mn^{+2} 'nin bir arada giderildiği durumda kirlenen membrana ait görüntüye bakıldığında ise, Mn^{+2} ile kirlenen membrana göre gözeneklerin daha yaygın ve gözle görülebilir, ancak Fe^{+2} ile kirlenmiş membrana göre ise gözeneklerin daha sık ve seyrek olduğu görülmektedir. Bu durum ortamda manganın yanı sıra bulunan demirden meydana gelen demir hidroksitlerin membran gözeneklerinin tıkanmasının kısmen önüne geçmesi ve böylelikle membranın verimini arttırması ile açıklanabilir.

Şekil 4.22'de Hollow fiber PP membranlara ait yüzeylerin taramalı elektron mikroskobu ile taranmaları neticesinde elde edilen görüntülerine yer verilmiştir. Hollow fiber PP membranın Fe^{+2} ile kirlenmiş, Mn^{+2} ile kirlenmiş ve Fe^{+2} - Mn^{+2} ile kirlenmiş yüzeylerinin taranmış görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.21: Kirlenmiş Plaka tipi PES membranların SEM görüntüleri a) Fe^{+2} giderimi yapılan kirli membran (1000X büyütme), b) Fe^{+2} giderimi yapılan kirli membran (5000X büyütme), c) Mn^{+2} giderimi yapılan kirli membran (1000X büyütme), d) Mn^{+2} giderimi yapılan kirli membran (5000X büyütme), e) Fe^{+2} - Mn^{+2} giderimi yapılan kirli membran (1000X büyütme), f) Fe^{+2} - Mn^{+2} giderimi yapılan kirli membran (5000X büyütme).



Şekil 4.22: Kirlenmiş Hollow fiber PP membranların SEM görüntüleri a) Fe⁺² giderimi yapılan kirli membran (1000X büyütme), b) Fe⁺² giderimi yapılan kirli membran (5000X büyütme), c) Mn⁺² giderimi yapılan kirli membran (1000X büyütme), d) Mn⁺² giderimi yapılan kirli membran (5000X büyütme), e) Fe⁺²-Mn⁺² giderimi yapılan kirli membran (1000X büyütme), f) Fe⁺²-Mn⁺² giderimi yapılan kirli membran (5000X büyütme).]

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

[Bu çalışmada içme suyu kaynaklarında yaygın olarak bulunan demir ve manganın, oksidasyon ve membran filtrasyonu ile giderimleri incelenmiştir. Membran ile arıtmada, Plaka tipi PES ve hollow fiber PP membran olmak üzere 2 çeşit membran kullanılmış ve membran kirlenme mekanizmaları araştırılmıştır. Farklı tür membranlar birbirleri ile kıyaslanmış hem giderim verimleri hem de kirlenme karakterizasyonları incelenmiştir.

Oksidasyon deneylerinde, Fe^{+2} 'nin ve Mn^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonuna $Fe(OH)_3$ ve MnO_2 'nin etkisi araştırılmıştır. Ortama eklenen $Fe(OH)_3$ ve MnO_2 konsantrasyonları kademeli olarak (0-5-25-50 mg/L) artırılmıştır. Fe^{+2} 'nin yalnızca hava ile oksidasyonda reaksiyon hız sabiti $0,038 \text{ dak}^{-1}$ iken, yukarıda belirtilen konsantrasyonlarda $Fe(OH)_3$ eklenmesi ile bu değer sırası ile $0,050-0,063-0,107 \text{ dak}^{-1}$ 'e çıkmış ve reaksiyon tamamlanma süresi 79 dakika iken, 60-47-27 dakikaya düşmüştür. Aynı reaksiyon MnO_2 ile yürütüldüğünde, hız sabiti $0,041-0,051-0,080 \text{ dak}^{-1}$ 'e çıkmış ve reaksiyon tamamlanma süreleri 73-59-36 dakikaya düşmüştür.

Mn^{+2} deneylerinde ise sadece hava ile oksidasyonda reaksiyon hız sabiti $0,0169 \text{ dak}^{-1}$ iken, artan $Fe(OH)_3$ konsantrasyonları ile $0,0195-0,0269-0,0392 \text{ dak}^{-1}$ 'e çıkmış olup, reaksiyon tamamlanma süresi 177 dakikadan, 134-111-76 dakikaya düşmüştür. MnO_2 ile yürütülen deneylerde ise reaksiyon hız sabiti $0,0194-0,0265-0,0272 \text{ dak}^{-1}$ 'e çıkmış ve reaksiyon tamamlanma süresi 150-113-110 dakikaya düşmüştür.

Tüm bu sonuçlar, $Fe(OH)_3$ ve MnO_2 'nin Fe^{+2} ve Mn^{+2} 'nin atmosferik oksijen ile oksidasyonunda katalitik etki yaparak reaksiyonları hızlandırdığını göstermektedir. Ayrıca $Fe(OH)_3$ ile yürütülen deneylerde, MnO_2 ile yürütülen deneylere nispeten daha yüksek hız sabitleri ve dolayısıyla daha kısa reaksiyon tamamlanma süreleri elde edilmiştir. Dolayısıyla, $Fe(OH)_3$ 'ün katalitik etkisinin MnO_2 'ye göre daha fazla olduğu ortaya çıkmıştır. Bu durumun reaktörde meydana gelen yumaklaşmada, $Fe(OH)_3$ 'ün daha etkili olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Membranlar ile yapılan deneylerde laboratuvar ortamında demir ve mangan içeren sentetik çözeltiler hazırlanmış ve 90'ar günlük sürelerle Fe^{+2} , Mn^{+2} ve $Fe^{+2}-Mn^{+2}$ giderimi

gerçekleştirilmiş. Üç farklı pH koşulunda çalışılmıştır. İlk koşulda pH 6,5'te Fe^{+2} giderimi, ikinci olarak pH 9,2'de Mn^{+2} giderimi ve son olarakta pH 8,5'ta Fe^{+2} ve Mn^{+2} 'nin bir arada giderimi incelenmiş ve membranların kirlenme karakterizasyonları araştırılmıştır. İlk iki durum Fe^{+2} ve Mn^{+2} 'nin gideriminde en yüksek verimlerin elde edildiği pH değerlerinde çalışıldığından %90 ve üzeri giderim sağlanmıştır. Son durumda pH 8,5'te çalışıldığında Fe^{+2} giderim veriminde ciddi bir düşüş olmadığı ancak Mn^{+2} gideriminde verimlerin %60-65 civarlarına düştüğü görülmüştür. Normalde içme suyu arıtma tesislerinde pH 8,5'ta gerçekleştirilen mangan giderim verimleri bu değer çok altında olup %20-30 arasında değişmektedir. Bu çalışma ile elde edilen mangan gideriminin yüksek olmasında ortamda demirin bulunmasının olumlu etkisi olduğu düşünülmektedir.

Yine her üç durum incelendiğinde demirin giderim verimlerinin mangana göre, Hollow Fiber PP membranın giderim verimlerinin ise Plaka tipi PES membrana göre daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır.

Membran akıları kıyaslandığında, her iki membranda akıda zamanla azalma meydana gelmiştir. Bunda suda bulunan kirleticilerin membranların yüzeyinde ve porlarında birikmesinin etkili olduğu ortaya çıkmaktadır. Manganın tek başına giderildiği durumlarda akı değerlerinin diğer iki koşula göre daha düşük olduğu, bu durumda oluşan MnO_2 yumaklarının boyutlarının küçük olması ile porlarda birikerek tıkanmaya ve akıda ciddi oranda azalmaya neden olmasının etkili olduğu düşünülmektedir. Ortama demir eklendiğinde ise akıda bir miktar artış gözlenmiştir. Demir hidroksit yumakları membran yüzeyinde kek tabakası oluşturur ve porlarda kirliliğin kısmen önüne geçerek ikinci bir membran görevi görür. Bu durum ortamda demir bulunması halinde akının daha yüksek olmasını açıklar. Ayrıca iki membran türü kıyaslandığında Plaka tipi PES membranda, hollow fiber PP membrana göre daha yüksek akının olduğu görülmüştür. Plaka tipi PES membranın daha geçirgen bir yapıya sahip olmasının bu durumda etkin rol oynadığı düşünülmektedir.

Kirlenmeye bağlı olarak zamanla membranlarda ortaya çıkan direnç değerleri incelendiğinde, Hollow fiber PP membranın toplam direncinin her üç koşulda da Plaka tipi PES membrana göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum akı üzerine de etki ederek, Plaka tipi PES membran ile elde edilen akıların daha yüksek olmasını ve Hollow fiber PP membran ile elde edilen akıların ise daha düşük olmasını açıklar.

FT/IR sonuçlarına göre; sadece mangan gideriminin tek başına yapıldığı deneylerde membran piklerinde azalma olduğu gözlenmiştir. Mangan oksit türleri, demir hidroksit türlerine göre daha küçük yumaklar oluşturduğundan, porlarda kirlenme daha yüksek olmaktadır. Sadece demir ve demir- manganın birlikte gideriminin yapıldığı deneylerde FT/IR sonuçlarına bakıldığında, temiz membranla kirlenen membranda benzer piklerin olduğu ve burada demir oksit ve demir hidroksit yumaklarının daha büyük ve etkili bir şekilde membranın yüzey kısmında ikinci bir arıtma tabakası meydana getirdiği sonucuna varılmıştır.

PES ve Hollow fiber PP membranların yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM / FEI-Quanta FEG 250) ile taranmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri de ortama demir eklendiğinde Fe^{+2} 'nin membran yüzeyinde kek tabakası oluşturarak, porlarda oluşabilecek kirliliği önemli ölçüde azalttığını göstermektedir. Böylece demir hidroksit yumaklarının olduğu ortamda membran kirlenmesinin azaldığı ve membranın kullanım ömrünün artabileceğini söyleyebiliriz.]

KAYNAKLAR

- [1]. J. Silver, Chemistry of Iron, 1993, First ed., *Springer Science Business Media*, Dordrecht.
- [2]. Pedersen H.D., Postma D., Jakobsen R., Larsen O., 2005, Fast Transformation of Iron Oxyhydroxides by Catalytic Action of Aqueous Fe^{+2} , *Geochim, Cosmochim, Acta*, 69 (16), 3967-3977.
- [3]. Górski, J., 2011, Treatment of groundwater in aquifer. In: *Treatment of Water. Physical, Chemical and Biological Processes*, J. Nawrocki (ed.), Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 316–356.
- [4]. Siepak, M., Novotny, K., Vaculovic, T., Gorski, J., Przybylek, J., 2010, Variability of chemical composition of groundwater at the Miocene Aquifer in the Poznan-Gostyn fault graben region, *Polish geological institute bulletin*, 441, 145-156
- [5]. Doula, Maria K., In *Water Research*, 2006, 40(17):3167-3176 Language: English. DOI: 10.1016/j.watres.2006.07.013, Veritabanı: Science Direct
- [6]. Fraga C. G., 2005, Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health, *Molecular Aspects of Medicine*, 26, 235–244.
- [7]. US EPA ,1984, Corrosion Manual for Internal Corrosion of Water Distribution Systems, EPA 570/9-84-001, *Office of Drinking Water, U.S. Environmental Protection Agency*, Washington D.C.
- [8]. WHO ,2011, Guidelines for Drinking-water Quality. 3rd edn, *World Health Organization*, Geneva, Switzerland.
- [9]. NIEHS, 2010, National Institute of Environmental Health Sciences, *National Institute of Health US department of Health and Human Sciences*, Manganese & Brain Damage, NIEHS press, Research Triangle Park, NC.
- [10]. AWWA, 2003, Type of pipe material in place for water distribution, *AWWA Main Stream*, 47(1), 7–13.
- [11]. WHO, 2011'a, Guidelines for Drinking-water Quality, 4th ed., *World Health Organization*, Geneva, Switzerland.
- [12]. US EPA, 2004, Drinking Water Health Advisory for Manganese, *United States Environmental Protection Agency*, Office of Water, EPA-822-R-04-003, Washington, D.C.
- [13]. TSE, 1997, TS-266, Türk İçme Suyu Standartları, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 1997.
- [14]. M., Wiesner and P. Aptel, in: *Water Treatment/ Membrane Processes*, J. Mallevalle, P.E. Odenaal and M. Wiesner, eds., McGraw-Hill, New York, 1996.

- [15]. Baker, F., Miller, C., Repik, A., Tolles, E.D., Kroschwitz, J., & Howe-Grant, M., 1992, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York.
- [16]. M.M. Middleton and W.K. Hendershaw, Proc., *Membrane Technology Conference*, AWWA, Reno, USA, 1995, pp. 699-710.
- [17]. M. Zhang, C. Li, M.M. Benjamin, Y. Chang, Fouling and natural organic removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2003, 1663.
- [18]. Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.-T., & Shamma, N. K., 2010, *Membrane and desalination technologies*: Springer.
- [19]. Scott, K., 1995, *Handbook of industrial membranes*: Elsevier.
- [20]. Mulder, M., 1997, *Basic Principles of Membrane Technology*, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht.
- [21]. Sirkar, K. and Winston Ho, W.S., 1992, *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [22]. Noble, R.D. and Stern, S.A., 1995, *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, *Membrane Sciences and Technology Series 2*, Elsevier, Oxford.
- [23]. Mallevialle, J., Odendaal, P.E., & Wiesner, M.R., 1996, *Water treatment membrane processes*, American Water Works Association.
- [24]. Metcalf & Eddy, 2003, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th edn, McGraw-Hill, New York.
- [25]. Khulbe, K.C., Feng, C., & Matsuura, T., 2007, *Synthetic polymeric membranes: characterization by atomic force microscopy*: Springer.
- [26]. Alonso, E., Solis, G.J., and Riesco, P., 2001, On the feasibility of urban wastewater tertiary treatment by membranes: a comparative assessment. *Desalination*, 141, 39–51.
- [27]. Nath, K., 2008, *Membrane separation process*: PHI Learning Pvt. Lth.
- [28]. Membrane System, 2018, *Membrane Configurations*, <http://www.kochmembrane.com/Learning-Center/Configurations.aspx> [Ziyaret tarihi: 21 Mart 2018].
- [29]. Judd, S. and Judd, C. (2006) *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*, Elsevier, Oxford.
- [30]. Cui, Z.F. and Muralidhara H.S., 2010, *Membrane Technology*, Elsevier Ltd., Oxford/UK, 978-1-85617-632-3
- [31]. Munro IC. Safety assessment procedures for indirect food additives: an overview, *Report of a workshop regul Toxicol Pharmacol*, 1990; 12:2;12.

- [32]. Kobelco Eco-solution Co., Ltd., 2018, http://www.kobelcoeco.co.jp/english/product/dt_module/genri.html [Ziyaret tarihi: 2 Nisan 2018].
- [33]. Mulder, M., 1996, Basic Principles of Membrane Technology, 2 ed.
- [34]. Mudler, M., 1996, Basic principles of membrane technology, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, Netherlands.
- [35]. Wu, C.-D., Xu, X.-J., Liang, J.-L., Wang, Q., Dong, Q., & Liang, W.-L., 2011, Enhanced coagulation for treating slightly polluted algae-containing surface water combining polyaluminum chloride (PAC) with diatomite, *Desalination*, 279(1), 140-145.
- [36]. Zhang, Chen; Dai, Ying; Johnson, Justin R.; Karvan, Oguz; Koros, William J., In *Journal of Membrane Science*. 2012 389:34-42 Language: English. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.10.003.
- [37]. Zhang, Y., Zhao, X., Li, X., Liu, C., & Zhu, L., 2010, Performance of PAC/PDM composite coagulants for removal of algae from Lake Taihu waters in summer, *Water Science & Technology WST*, 62.2.
- [38]. Koyuncu, İ., 1999, *Membran teknolojisinin çevre mühendisliğinde kullanılan potansiyeli ve ters ozmos ile amonyum iyonu giderimi*, Yüksek lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [39]. Zhang, Y., Tian, J., Nan, J., Gao, S., Liang, H., Wang, M., & Li, G., 2011, Effect of PAC addition on immersed ultrafiltration for the treatment of algal-rich water, *Journal of hazardous materials*, 186(2), 1415-1424.
- [40]. Zhang, T.C., Surampalli, R. Y., Vigneswaran, S., Tyagi, R., Ong, S. L., & Kao, C., 2012, *Membrane Technology and Environmental Applications*, Environmental and Water Resources Institute of the American Society of Civil Engineers, ISBN 978-0-7844-7689-5.
- [41]. Zhao, X., Zhang, Y., Li, X., Liu, C., & Zhu, L., 2010, Algae Removal Efficiencies of AS/PDMDAAC Coagulants, *Journal-American Water Works Association*, 102(7), 119-128.
- [42]. Kumar M, Habel JEO, Shen YX, Meier WP, Walz T. High-density reconstitution of functional water channels into vesicular and planar block copolymer membranes. *Journal of the American Chemical Society*. 2012; 134:18631-18637
- [43]. Cui, Z., & Muralidhara, H., 2010, *Membrane technology: a practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing*: Elsevier.
- [44]. Chen, J.C., Li, Q., & Elimelech, M., 2004, In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration, *Advances in Colloid and Interface Science*, 107(2), 83-108.
- [45]. Meier, P., Salehi, F., Kazner, C., Wintgens, T., Melin, T., 2006, Ultrafiltration with precoagulation in drinking water production Literature review, *Techneau*, D5 3.

- [46]. Adham, S., Gagliardo, P., Boulos, L., Oppenheimer, J., and Trussel, R. (2001) Feasibility of the membrane bioreactor process for water reclamation. *Water Sci. Technol.*, 43 (10), 203–209.
- [47]. Giorno, L., Donato, L., Todisco, S., and Drioli, E. (1998) Study of Fouling phenomena in apple juice clarification by enzyme membrane reactor. *Separ. Sci. Technol.*, 33, 739–756.
- [48]. Field, R., 2010, *Fundamentals of fouling*, Membranes for Water Treatment, In: Peinemann, K. V., & Nunes, S. P. (Eds.), 1, John Wiley & Sons, ISBN: 978-3-527-31483-6
- [49]. O’connor, J. T., 1971, Iron and Manganese in Water Quality and Treatment Chapter II, 378-396, Mc Graw- Hill, New York.
- [50]. Takai, T., 1973, Studies on the Mechanisms of Catalytic Deferrization (2), *Journal of Japan Water Works Association*, No.466, pp.22-23.
- [51]. Andersen, D. R. (1973). Iron and Manganese Studies of Nebraska Water Supplies *J. AWWA*, 65, 635-641.
- [52]. Coughlin, W.R., Matsui, U., (1976) Catalytic Oxidation of Aqueous Mn^{+2} , *J. Catalysis*, 41, 108-123.
- [53]. Sung, W., (1980). Catalytic Effects of the γ -FeOOH (lepidocrocite) Surface on the oxygenation Removal Kinetics of Fe^{+2} and Mn^{+2} , Thesis, (PHD), California Institute of Technology.
- [54]. Stumm W. And Lee, G. F., (1960). The Chemistry of Aqueous Iron, *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie*, 22, 295-319.
- [55]. Kan, C.C., Chen, W.H., Wan, M.W., Phatai, P., Wittayakun, J., Li, K.F. (2012). The preliminary study of iron and manganese removal from groundwater by NaOCl oxidation and MF filtration *Sustain. Environ. Res.*, 22(1), 25-30
- [56]. O’connor, J. T., (1971). Iron and Manganese in Water Quality and Treatment Chapter II, 295-298, Mc Graw- Hill, New York.
- [57]. Jobin, J.A., Ghosh, D. (1995) Subcritical flux operation of microfiltration. *J. Memb. Sci.*, 107, 165–171.
- [58]. Yu, W., Brown, M. Graham, J. D. ,2016, Prevention of PVDF ultrafiltration membrane fouling by coating MnO_2 nanoparticles with ozonation, *Scientific Reports* 6, Article number: 30144.
- [59]. Andersen, D. R. (1973). Iron and Manganese Studies of Nebraska Water Supplies *J. AWWA*, 65, 635-641.
- [60]. Coughlin, W.R., Matsui, U., (1976) Catalytic Oxidation of Aqueous Mn^{+2} , *J. Catalysis*, 41, 108-123.

- [61]. Sarıkaya, H. Z., 1978, Kullanılmış Sularda Fosfor Giderilmesi Yönünden Demir (II)'nin Oksidasyonu, *Doçentlik Tezi*, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi.
- [62]. Tüfekçi, N., Sarıkaya, H. Z., (1996). Catalytic Effects of High Fe (III) Concentrations on Fe^{+2} Oxidation, *Wat. Sci. Tech.*, 34(7-8), 389-396.
- [63]. Aydın, S., Tüfekçi, N., Arayıcı, S., Öztürk, İ., (2000). Catalytic Effects of High Mn (IV) Concentrations on Mn^{+2} Oxidation, *Wat.Sci. Tech.*, 42(1-2), 387-392.
- [64]. Zhu, J., Zhang, Z., LI, X., XU, X., Wang, D., 2008, Manganese removal from the Qiantang River source water by pre-oxidation: A case study, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10 (3), 450-457.
- [65]. Ormancı T., Türkoğlu Demirkol G., Aydın M.İ., Tüfekçi N., (2012). An Experimental Study On Manganese (II) Removal With Manganese Dioxide Recycling, *Des. Wat. Tre.*, 51, 2225-2230.
- [66]. Kouzbour, S., El Azher, N., Gourich, B., Gros, F., 2017, Removal of manganese (II) from drinking water by aeration process using an airlift reactor, *Journal of water process engineering*, 16, 233-239.
- [67]. Elsheich, M., Guirguis, H., Fathy, A., 2018, Removal of iron and manganese from groundwater: a study of using potassium permanganate and sedimentation, *MATEC Web of Conferences*, 162, 05018.
- [68]. Ellis, D., Bouchard, C., Lantan, G., 2000, Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration, *Desalination*, 130, 255-264.
- [69]. Choo, K., Lee, H., Choi, S., 2005, Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment, *Journal of membrane science*, 267, 18-26.
- [70]. Ormancı, T., (2011). İçme Suyunda Fulvik Asit Varlığında Fe^{+2} ve Mn^{+2} 'nin Batık Membran Sistemiyle Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi.
- [71]. Çelik, S.Ç., 2011, *Fe (II) ve Mn (II)'nin birlikte giderimine dom etkisi ve batık membran filtrelerle ileri arıtımı*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [72]. Kan, C.C., Chen, W.H., Wan, M.W., Phatai, P., Wittayakun, J., Li, K.F., 2012, The preliminary study of iron and manganese removal from groundwater by NaOCl oxidation and MF filtration Sustain, *Environ. Res.*, 22(1), 25-30.
- [73]. Woo, Y., Lee, J., Kim, H., 2013, Fouling characteristics of microfiltration membranes by organic and inorganic matter and evaluation of flux recovery by chemical cleaning, *Desalination and water treatment*, 52, 1-10.
- [74]. Kenari, S., Barbeau, B., 2016, Understanding ultrafiltration fouling of ceramic and polymeric membranes caused by oxidized iron and manganese in water treatment, *Journal of membrane science*, 516, 1-12.

- [75]. Kasim, N., Mohammad, A.W., Abdullah, S.R.S., 2017, Iron and manganese removal by nanofiltration and ultrafiltration membranes: influence of pH adjustment, *Malaysian journal of analytical sciences*, 21 (1), 149-158.
- [76]. Du, X., Liu, G., Qu, F., Li, K., Shao, S., Li, G., Liang, H., 2017, Removal of iron, manganese and ammonia from groundwater using a PAC-MBR system: The anti-pollution ability, microbial population and membrane fouling, *Desalination*, 403, 97-106.
- [77]. APHA-AWWA-WPCF, 1998 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition, *Washington D.C.* ISBN: 0-87553-207-1.
- [78]. Tüfekci, N., Demir, G., 2002, "Catalytic Effects of Fe(III) During Oxygenation Of Fe(II) In Continuous Flow Iron Removal Systems", *Fresenius Environmental Bulletin*, 11(10b), 863-867.
- [79]. Yasavul, E., Tüfekci, N., Demir, G., 2002, The Effect of Organic Matters on Manganese Oxidation, *Fresenius Environmental Bulletin*, 11(10b), 874-879.
- [80]. Ormancı Acar, T., Aya, S. A., Celik, S. O., Demirkol, G. T., N. Tufekci , 2017, Determination of The Effects Of Fulvic Acid and Iron Oxide On Fe (II) And Mn (II) Removal In A Submerged Membrane Using Least Squares Regression, *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(1), 490-498.
- [81]. Ormancı Acar, T., Aya, S. A., Celik, S. O., Demirkol, G. T., N. Tufekci "Determination of The Effects Of Fulvic Acid and Iron Oxide On Fe (II) And Mn (II) Removal In A Submerged Membrane Using Least Squares Regression", *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(1), 490-498, (2017).
- [82]. Ormancı Acar, T., Gunes Durak, S., Tüfekci, N 'Effects of fulvic acid and ferric hydroxide on removal of Fe²⁺ and Mn²⁺ by oxidation and aerated/submerged ultrafiltration membrane system', *Water Science and Technology-water supply*, (DOI: 10.2166/ws.2017.033) vol.12, pp.145-152, 2017 2017.
- [83]. Belfer, S., Fainchtain, R., Purinson, Y., Kedem, O., 2000, Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled, *Journal of Membrane Science*, 172 (1-2), 113-124.
- [84]. Baudry, M.R., Maux, M.L., Chaufer, B., Begoin, L., 2002, Characterisation of cleaned and fouled membrane by ATR—FTIR and EDX analysis coupled with SEM: application to UF of skimmed milk with a PES membrane, *Desalination*, 146 (1-3), 123-128.
- [85]. Rahimpour, A., Madaeni, S.S., 2010, Improvement of performance and surface properties of nano-porous polyethersulfone (PES) membrane using hydrophilic monomers as additives in the casting solution, *Journal of Membrane Science*, 360 (1-2), 371-379.
- [86]. Türkoğlu Demirkol, G., 2014, *Plazma Tekniği ile Membran Yüzeyinin Modifikasyonu ve Membran Biyoreaktörlerde Uygulanması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.

- [87]. Howe, K.J., Ishida, K.P., Clarck, M.M.,2002, Use of ATR/FTIR spectrometry to study fouling of microfiltration membranes by natural waters, *Desalination*, 147 (1-3), 251-255.
- [88]. Bae, B., Chun, B. H., K,m, D., 2001, Surface characterization of microporous polypropylene membranes modified by plasma treatment, *Polymer* , 42 (18), 7879-7885.
- [89]. Gryta, M., Tomanzewska, M., Grzechulska, J., Morawski, A.W., Membrane distillation of NaCl solution containing natural organic matter, *Journal of Membrane Science*, 181 (2), 279-287.
- [90]. Gryta, M., Grzechuska Damszel, J., Markowska, A., Karakulski, K., 2009, The influence of polypropylene degradation on the membrane wettability during membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 326 (2), 493-502.]



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Sultan Akarçay Demir
Doğum Yeri	Sursee/İsviçre
Doğum Tarihi	27.09.1989
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0 552 233 82 89
E-Posta Adresi	sultan.akarcay@yandex.com



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Uludağ Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Çevre Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	20.07.2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Cerrahpaşa Üniversitesi
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği
Programı	Çevre Mühendisliği