

45056

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÇAPRAZ AKIŞ ULTRAFİLTRASYON TEKNİĞİ İLE
İÇME SULARINDAN NİTRİT VE NİTRAT
UZAKLAŞTIRILMASI**

Ergün YILDIZ

Yönetici : Doç. Dr. Bülent KESKİNLER

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

Günümüzde, membran teknolojisi, ters osmoz uygulaması hariç, içme suyu arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmayan bir prosesdir. Ancak membran proseslerin klasik su arıtma sistemlerinden çok daha fazla performans göstermesi nedeniyle kullanım alanları ve önemi artmaktadır. Bu nedenle, yapılan çalışmada içme sularından nitrat ve nitrit iyonlarının katyonik bir yüzey aktif madde (Hexadecylrimethlyammoniumbromide) yardımıyla misel büyütme ultrafiltrasyon tekniği (MEUF) kullanılarak uzaklaştırılması araştırılmıştır. Zamanla CTAB/kirletici oranı, membran basınç farkı (ΔP) membran por boyutu, besleme çözeltisinin pH'sı ve elektrolit konsantrasyonlarının (NaCl) fonksiyonu olarak, sızıntı akısı ile nitrat, nitrit ve yüzey aktif madde rejeksiyonlarının değişimi belirlenmiştir. Metodun sudan nitrat uzaklaştırmada oldukça etkili olduğu anlaşılmıştır. Nitrat ve nitrit uzaklaştırma veriminin CTAB/kirletici oranının artışıyla arttığı gözlenmiştir. Nitrat ve CTAB rejeksiyonları elektrolit konsantrasyonunun artışıyla azalmaktadır. Fakat pH'nın rejeksiyonlar üzerine hiçbir direkt etkisi görülmemiştir. Sonuçlar kek (ikinci membran) oluşum mekanizması ve yapısının ΔP , membran por boyutu ve elektrolit konsantrasyonundan etkilendiğini göstermektedir. $\log(C_f)$ değerlerine karşılık çizilen kararlı hal sızıntı akılarının lineer kısımlarının eğiminden yalancı jel derişimi (C^*g) 18 g/L olarak hesaplanmıştır. C_f 'in, C^*g 'den büyük olduğu durumda bile, belli bir miktar sızıntı akısının olduğu gözlenmiştir. Proses veriminin daha büyük membran por boyutu ve ΔP 'de daha yüksek olduğu görülmüştür. Membran por boyutu ve ΔP artışıyla, membran porlarının daha fazla dolduğu ve böylece rejeksiyonlarda bir artış meydana geldiği bulunmuştur. Bu durum filtrasyon prosesi sonrasında membran dik kesitlerinin SEM mikrograflarının çekilmesiyle de doğrulanmıştır. Besleme çözeltisinin kimyasal yapısının da proses performansını etkilediği anlaşılmıştır. Denemelerde nitrat ve nitrit için sırasıyla %99 ve % 62 oranında rejeksiyonlar elde edilmiştir.

SUMMARY

Nowadays, membrane technology is a process that has not been widely used in potable water treatment, except for reverse osmosis applications. However the applications and the importance of membrane processes in water treatment increases because of the fact that they show greater performance than the conventional methods. Therefore in this thesis, removal of nitrate and nitrite ions from drinking waters were studied using Micellar Enhanced Crossflow Ultrafiltration Technique (MEUF) with cationic surfactant, hexadecyltrimetilammoniumbromide (CTAB). The variation of nitrate, nitrite, surfactant rejections and permeate flux with time were measured as function of CTAB/pollutant ratio, transmembrane pressure drop (ΔP), membrane pore size, pH of the feed solution, and electrolyte (NaCl) concentration. The method was found to be quite effective in removing nitrate from water. It was observed that the efficiency of nitrate and nitrite removal increased with increasing CTAB/pollutant ratio. Nitrate and CTAB rejections decreased with increasing electrolyte concentration, while pH did not have any significant direct effect on them. The results indicated that cake (secondary membrane) formation mechanism and its structure were influenced by ΔP , membrane pore size, and electrolyte concentration. The pseudo-gel concentration (C^*g) determined from the linear portion of steady-state permeate flux versus $\log(C_f)$ was 18 g/L. It was observed that even when C_f was greater than C^*g there was certain amount of permeate flux. The efficiency of the process was shown to be higher for larger membrane pore size and ΔP . It was found that with increasing membrane pore size and ΔP the membrane pores were blocked more and thus an increase in the rejections was realised. This was proved to be the case by picturing membranes at the end of the filtration process by using SEM. It was observed that the chemical composition of the feed solution greatly influenced the performance of the process. It was shown that with experimental conditions used in this thesis it was possible to obtain % 99 and % 62 nitrate and nitrite rejections, respectively.

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarımın her aŐamasında gÖstermiş olduğu yakın ilgi ve yardımlarından dolayı kıymetli hocam Do. Dr. BÖlent KESKİNLER'e en iten duygularımınla teŐekkÖrÖ bir bor bilirim. Ayrıca bu tezin AtatÖrk Öniversitesi Araştırma Fonu'nca desteklenmesine değer bulan tÖm ilgililere ve elektron mikroskop Çekimleri sırasında yakın ilgilerini esirgemeyen Ankara imento MÖstahsilleri Birliği çalıŐanlarına teŐekkÖr ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
1. GİRİŞ	1
1.1. NİTRAT KİRLİLİĞİ ve ARITIM YÖNTEMLERİ	1
1.1.1. Nitrat Giderme Yöntemleri	4
1.1.1.1. Kimyasal Çöktürme	4
1.1.1.2. Distilasyon	5
1.1.1.3. Elektrodializ.....	5
1.1.1.4. İyon Değişimi	7
1.1.1.5. Ters Osmoz	8
1.1.1.6. Biyolojik Denitrifikasyon	9
1.2. İÇME SUYU ARITIMINDA MEMBRAN PROSESLER	12
1.2.1. Membran Proseslerin Su ve Atıksu Arıtımındaki Önemi	14
1.2.2. Membran Proseslerde Konsantrasyon Polarizasyonu ve Akı Azalması	17
1.2.3. Membran Filtrasyonu Uygulama Türleri	22
1.2.3.1. Misel Büyütmeli Ultrafiltrasyon (MEUF)	23

2. MATERYAL ve METOD	26
2.1. Materyal	26
2.1.1. Kimyasal Maddeler	26
2.1.2. Kullanılan Membranlar.....	26
2.1.3. Deneysel Sistem	26
2.2. Metod	27
2.2.1. Ultrafiltrasyon Sisteminin Çalıştırılması	27
2.2.2. Nitrat, Nitrit ve Sürfaktan Konsantrasyonlarının Ölçülmesi	28
2.2.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Çekimleri	29
2.2.4. Nitrat, Nitrit ve Sürfaktan Rejeksiyonlarının Belirlenmesi	29
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	31
3.1. Nitrat Rejeksiyonu Üzerine CTAB/Nitrat Oranının Etkisi	31
3.2. Nitrat Rejeksiyonu Üzerine pH'nın Etkisi	37
3.3. Nitrat Rejeksiyonu Üzerine Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi	39
3.4. Nitrat Rejeksiyonu Üzerine Membran Basınç Farkı (ΔP) ve Por Boyutunun Etkisi	42
3.5. Jel Konsantrasyonu (Cg)	57
3.6. Nitrat Rejeksiyonu Üzerine Besleme Fazındaki Diğer Anyonların Etkisi	58
3.7. Membran Kirlenme İndekslerinin Belirlenmesi	59
3.8. Nitrit Rejeksiyonu üzerine CTAB/Nitrit Oranının Etkisi	62
4. SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR	68

1. GİRİŞ

1.1. NİTRAT KİRLİLİĞİ ve ARITIM YÖNTEMLERİ

Azot doğada çok çeşitli biçimlerde ve yaygın olarak bulunan bir elementtir. Soluduğumuz atmosferin yaklaşık % 78'i moleküler azot halindedir. Havada olduğu kadar su ortamında da çok çeşitli bileşikler halinde bulunabilen azotun, yüzey suları ile atıksularda rastlanılan en yaygın formları organik, nitrat, nitrit ve amonyak azotu olarak sıralanabilir. Azot aynı zamanda yeryüzündeki hayatın temel yapı taşları olan aminoasitler ile proteinlerin de anahtar elemanıdır.

Yeryüzündeki tüm canlılar gibi insanlar da hayatsal faaliyetlerini devam ettirebilmek için yapmak zorunda oldukları sentezler sırasında azota ihtiyaç duyarlar. Ancak insanlar bitkiler gibi kendilerine gerekli olan azotu havadaki azot biçimiyle veya sudaki çözülmüş nitrat tuzları halinde alamazlar. İnsanlar azotu sadece yedikleri bitkisel ve hayvansal besinlerin sindirilmesiyle elde ederler (1).

Azotlu maddelerin su ortamında bulunması istenmeyen bazı olumsuz gelişmelere neden olmaktadır. Azotlu maddelerin su ortamına bulaşmaları çok çeşitli biçimlerde olmakla birlikte genel olarak; evsel ve endüstriyel atıksuların bertaraf edilmeden veya azotlu maddelerin tam olarak arıtımı yapılmadan alıcı ortamlara verilmesi, kanalizasyon sistemlerindeki arızalardan kaynaklanan sızmalar ve günümüz dünya nüfusunu beslemek için daha fazla besine ihtiyaç duyulması nedeniyle kısıtlı olan tarım arazilerindeki aşırı gübrelemenin yapılması şeklinde sıralanabilir (1,2,4,5).

Artan endüstrileşme ve nüfus nedeniyle üretilen atıksu miktarlarında önemli derecede artışlar meydana gelmektedir. Ancak bu atıksuların arıtılmasını sağlayacak olan arıtma tesislerinin yapımı, bu artışa cevap verebilecek düzeyde değildir. Dolayısıyla alıcı ortamlara giren azotlu maddeler, kısa zamanda göller gibi durgun su topluluklarında ötrofikasyona sebep olmakta ve suyun kalitesinin bozulmasına yol açmaktadır. Suyun yeryüzündeki dolaşımı göz önüne alındığında, azotlu maddelerin önemli içme suyu kaynakları olan yeraltı sularına karışmaları kaçınılmazdır. Benzer

şekilde evsel ve endüstriyel atıksuların, kanalizasyon sistemlerinden sızmaları sonucu yeraltı sularına karışmaları da mümkündür (1,2,4).

Günümüzde yılda tonlarca suni gübre, tarımsal verimi artırmak amacıyla tarım alanlarına verilmektedir. Özellikle tarım alanlarının kısıtlı olduğu Avrupa ülkelerinde bu miktarlar çok daha yüksek rakamlara ulaşmaktadır (4). Ancak yapılan araştırmalar toprağa verilen azotlu maddelerin bitkiler tarafından tam olarak kullanılabilmesi için toprağın ne kadar oranda gübreye ihtiyacı olduğunun belirlenmesi ve gübreleme zamanının çok iyi ayarlanması gerektiğini ortaya koymaktadır. Ancak bütün bu faktörlerin dikkate alınmaması neticesinde her yıl toprağa verilen çok miktardaki azotlu maddelerin ancak % 50'den daha az bir kısmı bitkiler tarafından kullanılmaktadır (4). Bitkiler tarafından kullanılmayan fazla azotlu maddeler ise yüzey aşınmaları ile sulama suyu ve yağmurlar neticesinde ise yüzey sularına ve yeraltı sularına sızmaktadır.

Yeraltı sularına sızan azotlu bileşiklerden en önemlisi nitrat azotudur. Nitratlar ile kirlenmiş sular içme suyu olarak kullanıldığında, sağlık açısından tehlikeli olmaktadır. Çünkü nitratların insanlar üzerinde üç tip toksik etkisi vardır. Bunlar;

1-Nitratın ilk toksik etkisi

2-Nitratın nitrite indirgenmesi sonrasında oluşan ikincil toksite

3-Oluşan nitritin nitrosaminleri oluşturması nedeniyle oluşan üçüncül toksite olarak sıralanabilir (1,2,6).

Nitratın kendi başına fazla bir toksik etkisi yoktur (2,3). Ancak çok fazla miktarlarda alınması durumunda zehirlenme etkileri görülmektedir. Nitratın öldürücü dozunun vücut ağırlığına bağlı olarak 8-30 gram arasında değiştiği belirlenmiştir (3). Nitratların insanlar açısından önemli olan etkisi, sindirim sisteminde bakteriyal faaliyetler neticesinde nitritlere dönüşmesi sonrasında ortaya çıkmaktadır. Nitritlerin nitratlardan çok daha fazla tehlikeli olmalarının nedeni, kanda oksijen taşınımı görevini yapan hemoglobin ile reaksiyona girerek, kanın oksijen taşıma kapasitesini azaltmasıdır. Bu azalma özellikle küçük çocuklarda mavi bebek sendromu olarak bilinen metanohemoglobin hastalığına yol açmakta ve ölümlere sebebiyet verebilmektedir (1,2,3). Bu vakalar özellikle 3 yaşın altındaki çocuklarda

daha sık görülmektedir. Nitratların insan vücudunda yaptığı en önemli olumsuz etki, midenin asidik şartlarında amin ve amidler ile oluşturduğu nitrosamin ve nitrosamidlerdir. Yapılan çok yönlü çalışmalar neticesinde, nitratların üçüncül etkisinin mide ve bağırsak kanserlerine sebep olabileceğini göstermektedir (6,10).

Nitratların insanlar açısından göstermiş olduğu bütün bu etkilerden dolayı Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) kişilerin ağırlıkları başına günde 3.65 mg'dan daha fazla nitrat almamalarını önermektedir (3). Aynı şekilde Avrupa topluluğu ve ABD Çevre Koruma Ajansı da benzer düzenlemelere gitmek zorunda kalmış ve içme sularında bulunabilecek olan nitrat, nitrit ve amonyum miktarlarını belirlemişlerdir. Tablo 1.1'de çeşitli kuruluşların belirlediği içme sularında bulunabilecek maksimum ve müsaade edilen nitrat, nitrit ve amonyum konsantrasyonlarını gösterilmektedir.

Tablo 1.1. İçme sularında maksimum müsaade edilebilir ve istenilen nitrat, nitrit ve amonyum konsantrasyonları.

Parametreler	Müsaade Edilen Konsantrasyon	Maksimum Müsaade Edilen Konsantrasyon
Avrupa Ekonomik Topluluğu (ECO)		
Nitrat (mg/L)	25	50
Nitrit (mg/L)	-	0.1
Amonyum (mg/L)	0.05	0.5
Amerika Güvenli İçme Su Kurumu (SDWA)		
Nitrat-N (mg/L)	5	10
Nitrit (mg/L)	-	0.1
Amonyum (mg/L)	0.1	0.5
Türk İçme Suyu Standartları (TS-266)		
Nitrat (mg/L)	-	45
Nitrit (mg/L)	-	-
Amonyum (mg/L)	-	-

Tablo 1.1'den görülebileceği gibi içme sularında, nitrat iyonuna en fazla 50 mg/L'ye kadar müsaade edilmektedir. Ancak gelişmiş ve gelişmekte olan

ülkelerde, içme sularında maksimum değerler fazlasıyla aşılmaktadır. Su kaynaklarının kıt olması nedeniyle bu suların arıtılması bir zorunluluktur.

Sulardaki nitrat konsantrasyonlarının arzu edilen değerlerin altına indirilmesi için çeşitli kontrol stratejileri geliştirilmiştir. Bu stratejiler azotlu maddelerin sulara karışmasının önlenmesi, nitratla kirlenmiş suların yerine başka su kaynaklarının kullanılması ve nitrat ile kirlenmiş suların arıtılmasıdır.

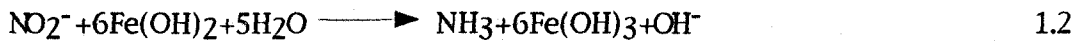
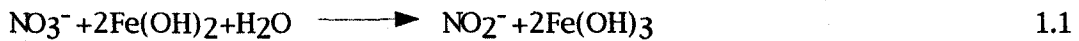
1.1.1. Nitrat Giderme Yöntemleri

Katyon değiştirici reçineler veya kireç soda yumuşatma sistemleri ve filtrasyon gibi klasik içme suyu arıtma sistemleri ile nitratların uzaklaştırılmaları zordur. Nitrat iyonunun moleküler stabilitesi, yüksek çözünürlüğü, kimyasal olarak zor çöktürülmesi ve adsorplanamaması gibi pek çok faktör klasik arıtma sistemleri ile nitratın uzaklaştırılmamasının ana sebeplerindendir. Bu nedenle içme sularından nitrat giderme konusunda uzun yıllardan beri pek çok çalışma yapılmaktadır.

İçme sularından nitratın belirli derecelerde giderilmesinde kullanılan prosesler; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, distilasyon, ters osmoz, elektrodializ ve biyolojik denitrifikasyon olarak sıralanabilir (1,2,4,7).

1.1.1.1. Kimyasal Çöktürme

Redoks reaksiyonlarından oluşan kimyasal çöktürme prosesi, nitratları iyon değişimi gibi uygun bir metod kullanarak uzaklaştırabilen amonyak haline dönüştürmek amacıyla kullanılmaktadır. Aşağıdaki reaksiyonlar demir iyonları ile nitratın indirgenmesini göstermektedir.



Yukarıdaki reaksiyonlardan görüldüğü gibi, nitrat iyonu önce nitrit iyonuna, daha sonra amonyağa indirgenir. Her bir mol nitrat iyonu için 8

mol demir iyonuna ihtiyaç vardır. Ancak gerçekte yukarıdaki reaksiyonu tamamlamak için stokiometrik miktarın iki katı kadar demir iyonu gerekmektedir. Reaksiyon sonrasında ortaya çıkan çamurların fazla oluşu ise metodun bir dezavantajı olarak göze çarpmaktadır.

1.1.1.2. Distilasyon

Bu prosede suyu buharlaştırmak için suya ısı verilmektedir. Buharlaştırılıp yoğunlaştırılan buharlar hemen hemen saf haldedir. Suyun buharlaşması sırasında geriye kalan suyun katı madde içeriği ve nitrat derişimi yükselmektedir. Distilasyon sonrasında elde edilen suyun son derece az çözünmüş katı madde içermesinden dolayı, havanın karbondioksitini absorplar ve korozif bir yapı kazanır.

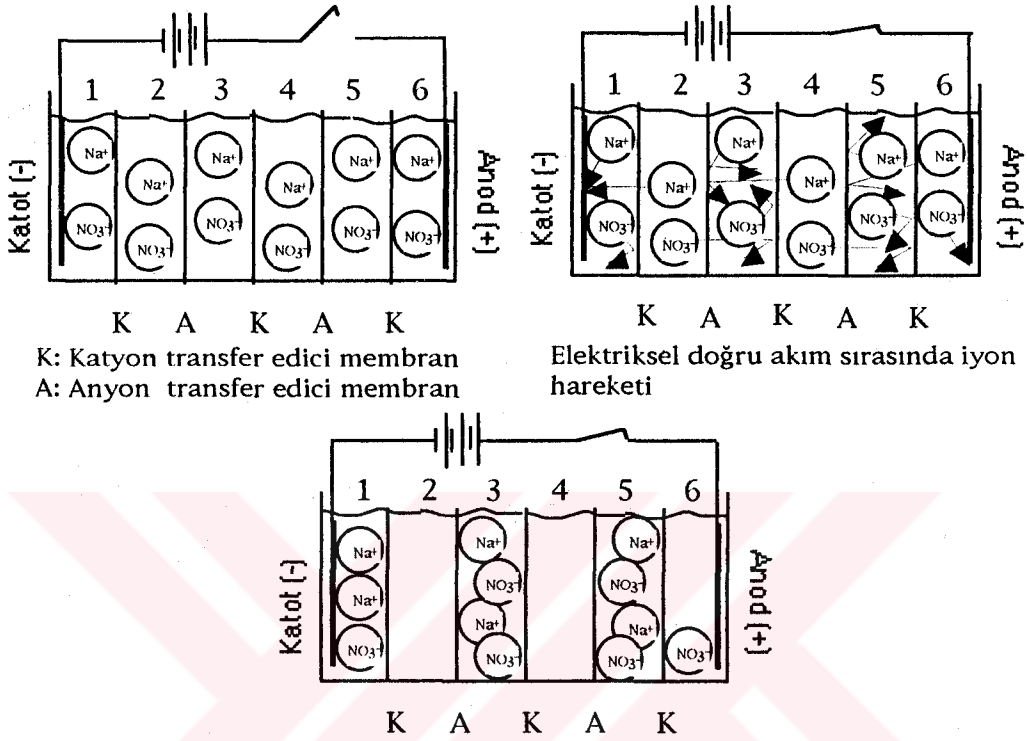
Distilasyon enerji maliyetinin fazla önemli olmadığı durumlarda avantajlı bir uygulama olabilir. Ancak maliyeti ve suyun korozif özelliğini azaltmak için arıtılmamış suyun belli bir kısmı ile karıştırılarak istenilen kalitede suyun eldesi mümkündür. Bu arıtım yöntemi yüksek enerji gereksinimi dolayısıyla yaygın olarak kullanılmamaktadır.

1.1.1.3. Elektrodializ

Elektrodializ doğru akımlı bir elektriksel alanın etkisi altında bir çözeltiden, bir başka çözeltiliye yarı geçirgen bir membranın aracılığı ile seçicilik yapılarak, madde taşınımının yapıldığı bir membran proses olup, genel olarak deniz suyu ve tuzlu sulardan içme suyu eldesinde kullanılmaktadır. Sistemde ayrımı gerçekleştiren asıl güç; elektriksel bir doğru akımının oluşturduğu elektriksel alandır. Bu alan iyonları göçe zorlar. Bu göç, iyonların yüklerine göre seçicilik yapan membranın yapısı ile ilgidir. Anyonlar sadece anyon değiştirici, katyonlar ise sadece katyon değiştirici membranlardan geçebilirler.

Membranın uçlarına bir doğru akım uygulandığında, iyonlar elektriksel alan yardımıyla membran tarafından başka bir bölmeye taşınır. Bunun sonucu olarak iyonik konsantrasyonun besleme tarafındakinden daha az veya daha çok olduğu sıra ile bölmeler oluşur. Çeşitli uygun bölmelerin

oluşturulması ile düşük elektrolit konsantrasyonlu arıtılmış su ve yüksek elektrolit konsantrasyonlu tuzlu su oluşur (8,9). Su arıtımında kullanılan bir elektrodializ ünitesinin şematik gösterimi Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Elektrodializ ünitesinin basitleştirilmiş görünüşü (2 ve 4 numaralı bölmelerde arıtılmış su, 3 ve 5 numaralı bölmelerde derişik atıksu ve 1 ve 6 numaralı bölmelerde ise elektrolit çözeltileri bulunmaktadır.)

Elektrodializ ile nitrat iyonlarının uzaklaştırılması işlemi, tuzlu suların tuzdan arındırılması işleminin bir yan etkisi olarak gerçekleştirilmektedir. Günümüzde sadece nitrat ve nitrit iyonlarını seçen membranların geliştirilmesine çalışılmaktadır. Elektrodializ proseslerinde membranın, kalsiyum karbonat, baryum klorür, demir ve mangan oksitler, kolloidler ve mikroorganizmalar tarafından kirlenmesi söz konusudur. Bu tür kirleticilerin ön arıtım ile giderilmesi gerekmektedir.

Elektrodializ işlemi nitrat iyonlarını daha konsantre hale getirmektedir. Nitrat bakımından zengin olan bu suyun da ayrıca arıtılması gerekmektedir. Bu proses atığının arıtılması için evsel atıksu arıtma tesislerine verilmesi veya biyolojik denitrifikasyon ile bertaraf edilmesi gerekmektedir. Bu tür

Bu proses atığın arıtılması için evsel atıksu arıtma tesislerine verilmesi veya biyolojik denitrifikasyon ile bertaraf edilmesi gerekmektedir. Bu tür nitrat konsantrasyonu yüksek suların biyolojik denitrifikasyon ile arıtılmaları, ham suyun doğrudan doğruya aynı işlem ile arıtılmalarından daha fazla verime sahip olmaktadır.

1.1.1.4. İyon Değişimi

İyon değişimi; iyon alışverişi yapabilen bir maddeye (reçine) bağlı iyonların kimyasal olarak eşdeğer sayısı ile çözültideki (kirli su) iyonların yer değiştirmesi olayıdır. Bu yer değiştirme olayı reçinenin kapasitesi tükeninceye kadar devam eder.

Reçineler ile nitrat uzaklaştırma için, nitratın hidroksil veya klorür iyonları ile yer değiştirmesi gerekmektedir. Arıtmadan sonra arıtılmış suda bol miktarda klorür iyonları bulunmakta olup su agresif bir yapı kazanmaktadır. Tükenmiş olan reçinenin yeniden kullanılabilir bir hale getirilmesi için rejenerasyon adı verilen yenileme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Nitrat uzaklaştıran reçineler kuvvetli veya zayıf bazik anyon değiştirici reçinelerdir. Reçine zayıf amin bazlar içeren fonksiyonel bir gruba bağlı ise zayıf, kuaterner amonyum tuzları içeren reçineler ise kuvvetli bazik reçineler olarak isimlendirilir.

İyon değiştirici reçineler su içerisindeki iyonlara karşı, bu iyonların konsantrasyonlarına göre belli bir seçicilik gösterirler. Daha yüksek değerlikli ve daha yüksek atomik ağırlıklı iyonlar, iyon değiştirici reçine tarafından öncelikli olarak değiştirilirler. Bazı anyonların reçineler tarafından tercih ediliş sırası şu şekildedir.



Sulardan nitrat uzaklaştırma sırasında, reçine, nitratlardan önce suda yukarıdaki iyonların sıralamasına göre PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} gibi anyonları tutacaktır. Bu durumda reçinenin nitrat uzaklaştırma kapasitesi önemli ölçüde azalacaktır. Özellikle yer altı sularında NO_3^- iyonlarından çok daha fazla SO_4^{2-} iyonlarının bulunması, en çok nitrat kirliliğinin meydana

geldiği bu suların arıtılmasında önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle suda mevcut öteki anyonların nitrat uzaklaştırma kapasitesini azaltmaması için daha fazla reçineye ihtiyaç duyulmaktadır. Reçine miktarının artması durumunda, reçinenin rejenerasyonu için kullanılan tuz çözeltisinin ve dolayısıyla artık tükenmiş rejenerant miktarı artmaktadır. Bu durumda rejenerasyon sonrasında ortaya çıkan tuzlu suyun arıtılması da büyük bir problem oluşturmaktadır. Bu tuzlu suların kentsel kanalizasyon sistemlerine verilmesi düşünülebileceği gibi biyolojik denitrifikasyon prosesleri ile de arıtılması mümkündür. İçme sularından nitratın uzaklaştırılması için kesikli olarak çalışan ve tükenmiş rejenerant tuzlu suyunun denitrifikasyonunu sağlayan sistemlerin geliştirilmesine çalışılmaktadır. Bu şekilde içme suyunun biyolojik denitrifikasyon olayı sonucu, mikrobiyal kirlenme ve fazla organik madde içermesi gibi problemleri ortadan kalkar. İyon değişimi sonrası rejenerant tuzlu suyunun denitrifikasyon işlemine tabi tutulması sonucunda % 50 oranında rejenerant kullanımı azaltılmış ve atılan atık tuz miktarı % 90 oranında indirilmiştir (10). Biyolojik denitrifikasyon sonrasında ise ortaya çıkan suyun içermiş olduğu biyolojik katıların uzaklaştırılması için koagülasyon, kum filtrasyonu veya aktif karbon adsorpsiyonu gibi prosesler ile klorlama veya ozonizasyon gibi dezenfeksiyon işlemleri gerekmektedir.

1.1.1.5. Ters Osmoz

Ters osmoz prosesi, çoğu membran prosesi gibi yarı geçirgen bir yapıya sahip olan bir membran üzerine suyun basınçla verilmesi neticesinde, sudaki mevcut iyonların ayrılmasını sağlayan bir prosestir.

Ters osmozda sürücü kuvvet olan basınç, osmotik basıncı yenebilecek ve suyun membranın öteki tarafına geçmesine yetecek kadar yüksek olmalıdır. Ters osmozda kullanılan membranların por boyutu, suda çözülmüş olarak bulunan iyonların boyutlarından daha küçüktür. Ters osmozda yüksek basınç uygulandığından (25-100 bar), enerji maliyeti yüksektir. Membran por yapısının son derece küçük olmasından dolayı, arıtılmış su oldukça saf olarak elde edilir. Bu nedenle arıtılmış suyun içilebilir özellikte olması için, arıtılmamış bir kısım su ile birleştirilmesi gerekmektedir (8,9).

Ters osmozda kullanılan membranlar genellikle selüloz asetat veya benzeri polimerik maddelerden yapılır. Bu membranlar su içerisinde bulunan her hangi bir iyon karşısı özel bir seçicilik göstermezler. Bu nedenle proses sırasında, nitratlarda dahil olmak üzere tüm iyonların tutulması mümkündür.

Ters osmozda karşılaşılan en önemli problem; elektrodializde olduğu gibi membranın kirlenmesi ve suyun sertliğinden kaynaklanan bir kabuk yapının membran üzerinde oluşmasıdır. Ayrıca, konsantrasyon polarizasyonu, sıkışma ve hidrolitik bozulma gibi problemler de ortaya çıkmaktadır. Çözülebilir maddelerin, organiklerin, süspanse katıların, kolloidal taneciklerin ve membran üzerindeki diğer kirleticilerin etkisiyle ortaya çıkan bu tür problemler suyun ön işlemlerden geçirilmesi ile bertaraf edilebilir. Arıtım sonrasında ortaya çıkan konsantre hale gelmiş tuzlu su, toplam su hacminin % 20-30'u kadardır. Suyun kompozisyonu üzerine ters osmozun tek olumlu yan etkisi, 100 g/mol'den daha büyük moleküler ağırlıklı organik maddelerin tamamen uzaklaştırılabilmesi veya azaltılabilmesidir. Bu şekilde pestisitler ve diğer organik kirleticiler ve nitratlarla birlikte su ortamına giren maddeler de bertaraf edilmiş olur. Ters osmoz prosesi oldukça pahalı bir prosestir. Bu nedenle genellikle suyun tuzdan arındırılması gerektiği durumlarda uygulanmaktadır.

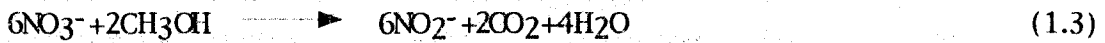
1.1.1.6. Biyolojik Denitrifikasyon

Atıksuların arıtılmasında oldukça iyi bir şekilde uygulanan biyolojik denitrifikasyon, içme suyu arıtımında henüz tam anlamıyla uygulanan bir proses değildir. Atıksuların arıtılmasında başarılı bir şekilde uygulanan bu prosesin, içme sularının arıtılmasında oldukça yavaş uygulanmasının en önemli nedeni; uygulanan proses sonunda arıtılmış suyun mikroorganizma içermesidir. Buna rağmen içme sularının biyolojik denitrifikasyonu hakkında çalışmalara devam edilmektedir (2,10,11).

Doğal şartlar altında nitratı kullanabilen bakteriler mevcuttur. Anearobik şartlar altında bakteriler tarafından nitratın azot gazına dönüştürülmesi olarak tanımlanabilen biyolojik denitrifikasyonda, mikroorganizmaların solunum ve sentezi için gerekli olan enerjiyi temin edebilmeleri için ilave

bir karbon kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Genellikle karbon kaynağı olarak metanol (CH₃OH) kullanılmaktadır. Ancak etanol ve asetik asit gibi bazı organik maddeler de kullanılabilir. Karbon kaynağı olarak kullanılan bu maddeler, gerekenden fazla verildiğinde arıtılmış sularda organik kirlilikler oluşturabilmektedir. Denitrifikasyonda nitratın azot gazına dönüşmesi bir kaç kademedir meydana gelmektedir. Bu kademeler arasında nitratın nitritlere dönüşmesi önemlidir. Bu nedenle arıtılmış sularda organik kirliliklerin yanı sıra, nitritin de bulunması olasıdır, prosesin bir diğer dezavantajıdır. Biyolojik denitrifikasyon işlemi sonrasında, çıkış suyunda mikroorganizmaların bulunma olasılığı yüksektir. Bu mikroorganizmalar proses sırasında belli bir miktarda geliştiklerinden, mikrobiyal canlı kütleler oluştururlar. Bu nedenle biyolojik denitrifikasyondan çıkan suların, yavaş kum filtrasyonundan geçirilip, bu biyokütlenin uzaklaştırılması gerekmektedir. Suyun içerebileceği organik madde kirliliği ise aktif karbon adsorpsiyonu ile bertaraf edilebilir ve daha sonra suyun dezenfeksiyonu yapılabilir. Ayrıca prosesin oksijensiz koşullarda gerçekleştirilmesinden dolayı, suyun kullanıma verilmeden önce havalandırılması gerekmektedir.

Biyolojik denitrifikasyon neticesinde nitratı moleküler oksijenin yerine elektron alıcı olarak kullanan mikroorganizmaların sayısı, proses sonunda artmaktadır. Bu artış özellikle metil alkol ve asetik asit gibi dış karbon kaynakları kullanıldığı zaman, öteki karbon kaynaklarına göre daha az olmaktadır. Prosesde kullanılan mikroorganizmalar, akış, sıcaklık, pH ve nitrat konsantrasyonu gibi değişebilen koşullara karşı son derece hassas olup, değişen koşullara çok yavaş uyum gösterirler. Proses süresince mikroorganizmaları inhibe eden bazı faktörlerin ortaya çıkması mümkündür. Bu nedenle biyolojik denitrifikasyonun sabit koşullar altında gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Denitrifikasyon prosesi aşağıdaki reaksiyonlar ile açıklanabilir.



Tüm reaksiyon ise



Ancak denitrifikasyonda bir kısım NO_3^- bakteriyel dokuya dönüşmektedir. Bu dönüşüm,



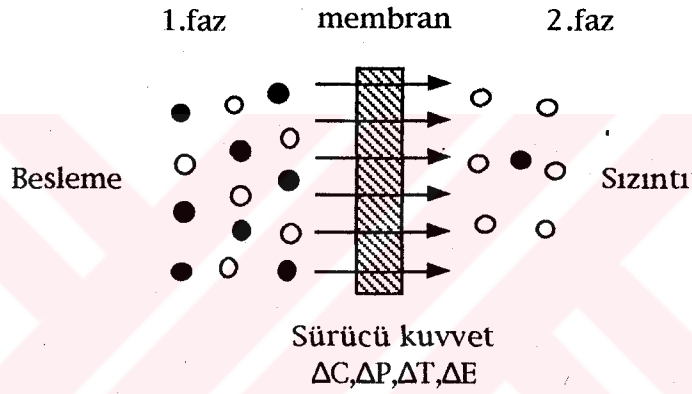
şeklinde ifade edilmektedir.

Bu noktaya kadar, biyodenitrifikasyon prosesinin daha çok dezavantajlarından bahsedilmiştir. Ancak öteki nitrat uzaklaştırma yöntemlerinden hiçbirisi, nitratları nihai olarak uzaklaştıramamaktadır. İyon değişimi elektrodializ, ters osmoz, distilasyon gibi proseslerde içme sularından nitratın giderilmesinden sonra, geriye nitrat ve varsa öteki kirleticilerle yoğun bir şekilde dolu olan atık bir su kalmaktadır. Bu şekilde ortaya çıkan nitratlı suların nihai olarak arıtulmasını sağlamak amacıyla, yukarıda sözü edilen proseslerle birlikte biyolojik denitrifikasyonun kullanılmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bu şekilde ham suyun doğrudan doğruya biyolojik denitrifikasyonu yerine, arıtım sonrası geriye kalan nitratlı suların denitrifikasyona uğratılmaları ile içme suyunun mikrobiyal ve organik madde bakımından kirlenmesinin önüne geçmek mümkündür. Bu konuda en iyi uygulanan proses, nitratlı suların bir iyon değiştirici reçineden geçirildikten sonra, reçinenin rejenerasyonu sonrasında ortaya çıkan tuzlu ve nitratlı rejenerant suyunun biyodenitrifikasyonudur (10). Bu yöntemde denitrifleyici bakterilerin tuzlu ortama alışmaları uzun bir zaman almakla birlikte, elde edilen verimler tatmin edici seviyelerdedir. Kısaca biyolojik denitrifikasyonun avantajları şu şekilde sıralanabilir.

- 1-Biyolojik denitrifikasyon prosesi öteki nitrat giderme proseslerine göre daha ekonomiktir.
- 2-Proses sırasında ortaya çıkan biyolojik kütlelerin bertaraf edilmesi, öteki proseslerde ortaya çıkan atıklara göre daha kolaydır.
- 3-Giriş suyu nitrat konsantrasyonu ne olursa olsun, çıkış suyu derişimi sıfır değerine yakındır.
- 4-Proses sonrasında klorürler gibi öteki proseslerden kaynaklanan yan ürünler bulunmaz.

1.2. İÇME SUYU ARITIMINDA MEMBRAN PROSESLER

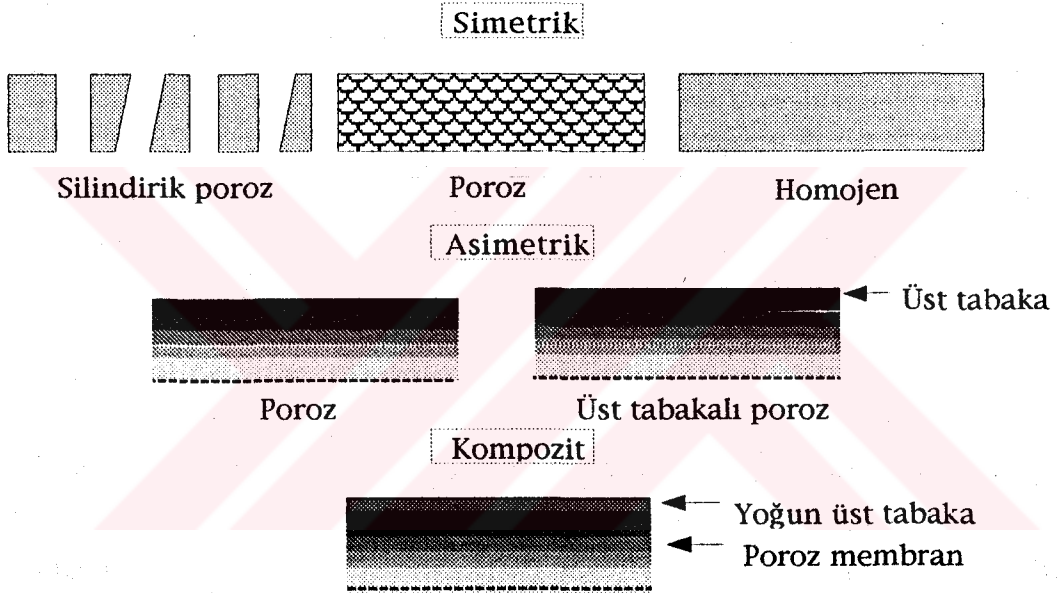
Membran iki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan yarıgeçirgen yapıya verilen bir isimdir. 30 yıl öncesine kadar membranlar ile su ve atıksuların arıtılması önemli bir uygulamaya sahip değildi. Ancak farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalara sahip çok sayıda membran prosesin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin su ortamlarından ayrılmasında çok özel problemlere çözüm getirmesi nedeniyle, membran prosesler günümüzde su ve atıksu arıtımında çok önemli bir konuma gelmiştir. Şematik olarak bir membranın gösterimi Şekil 1.2'de verilmektedir (12).



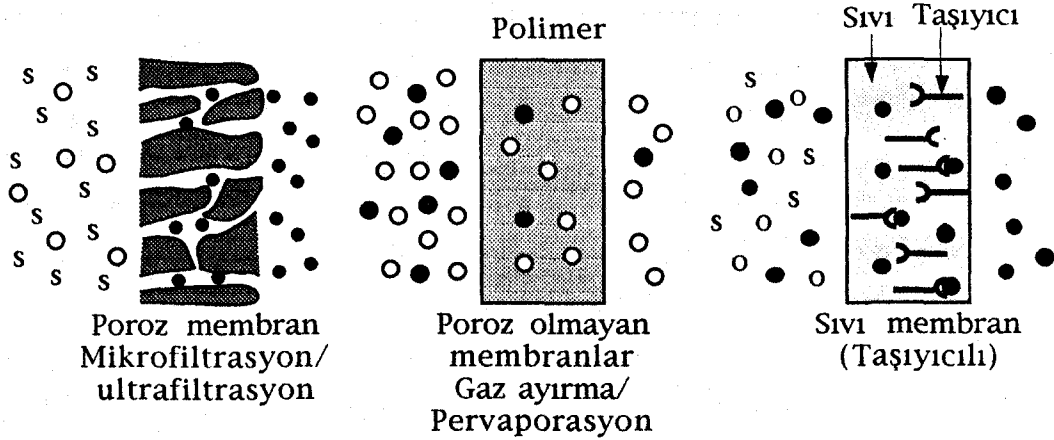
Şekil 1.2. Bir membranın şematik gösterimi

1.faz besleme fazı, 2. faz ise sızıntı (permeate) fazı olarak isimlendirilir. Ayırma işlemi membranın besleme tarafındaki bir bileşeni, öteki bileşen veya bileşenlerden daha kolay bir şekilde diğer tarafa geçirmesine dayanır. Her membran proses kendine has özelliklere sahip olup, kullandıkları membranların özelliklerine ve kullandıkları sürücü kuvvetlerin türüne göre sınıflandırılabilirler. Bu sürücü kuvvetler iki faz arasındaki basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farkı olabilir (8,12). Günümüzde, su ve atıksu arıtımında, basınç ile çalışan mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF) ve hiperfiltrasyon veya ters osmoz (RO) ile elektriksel potansiyel ile çalışan elektrodializ membran prosesleri kullanılmaktadır (9,13). Membran proseslerde kullanılan membranlar ise, özelliklerine göre çok çeşitli sınıflandırmaya tabi tutulabilirler. Membranlar yapılarına ve morfolojilerine göre, doğal veya sentetik, organik veya inorganik, poroz veya nonporoz, simetrik ve asimetric gibi çeşitli şekillerde

isimlendirilebilir. Kullanılan membranın türüne göre membran proseslerin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir. Özellikle asimetric membranların geliştirilmesiyle, su ve atıksu arıtımında membranların kullanımı yaygınlaşmıştır. Bir asimetric membranın kalınlığı yaklaşık olarak 100-200 μm arasında değişmekte olup, bu membranlar 50-150 μm arasında poroz bir alt tabaka ile desteklenen 0.5 μm kalınlığında oldukça yoğun bir üst katmandan oluşur. Asıl ayırma işlemini gerçekleştiren bu üst tabakadır. Şekil 1.3'de membran kesitlerinin şematik gösterimleri, Şekil 1.4'de ise üç temel membranın yapı ve ayırma özelliklerine göre şekilleri verilmiştir (12).



Şekil 1.3. Membran kesitlerinin şematik gösterimi



Şekil 1.4. Üç temel membranın şematik görünüşleri

Belli bir membranın verimi ve performansı iki parametreyle belirlenir. Bunlardan birincisi membranın seçiciliği, ikincisi ise membrandan geçen akıdır. Akı veya sızma hızı birim zaman ve alandan membranın içinden geçen sıvı hacmi olarak tarif edilir. Bir karışıma karşı membranın seçiciliği genel olarak reddetme (R, Rejeksiyon) ile tanımlanır. İçerisinde çok sayıda çözünen bulunan bir suyun, membran filtrasyonu için suyun geçişi yerine, çözünen maddelerin tutulması olayını açıklamak daha kolaydır. Çözünen maddeler membran tarafından tutulabildiği halde, çözücü membrandan kolaylıkla geçer. Bir membranın çözünen için rejeksiyonu (R);

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (1.7)$$

ile tarif edilir. c_f : besleme fazındaki, c_p ise sızıntıdaki çözünen madde konsantrasyonudur. R değeri 1 olduğunda çözünen madde membran tarafından tamamen tutulmuş, 0 olduğu zaman ise çözünen ve çözgenin tamamen membranı geçtiği anlaşılmaktadır (8,12).

1.2.1. Membran Proseslerin Su ve Atıksu Arıtımındaki Önemi

Günümüzde içme ve kullanma suyu ile atıksuların arıtılmasında membranlardan çok çeşitli amaçlar için yararlanılmaktadır. Atıksuların arıtılmasında, biyolojik arıtım sonrasında oluşan biyokütlenin sıvıdan ayrılma derecesi arıtma işleminin en önemli kademesidir. Katı-sıvı ayırma derecesi düşük olduğunda, sistemin biyolojik kısmı ne kadar iyi çalışırsa çalışsın, çıkış suyunun kirlilik değeri yüksek olur. Bu nedenle klasik katı-sıvı ayırma sistemleri yerine membran filtrasyonunun kullanılması neticesinde, biyolojik arıtma sistemlerinin performansında artışlar gözlenmektedir (14,15,16,17). Benzer şekilde atıksulardan su ve yağ emülsiyonlarının ayrılmasında (18), ağır metallerin geri kazanımında ve bertarafında (19,20,21,22,23,24), arıtma çamurlarının su içeriklerinin azaltılmasında (25) ve endüstriyel atıksulardan, değişik kimyasal maddelerin geri kazanılmasında ve arıtılmasında membran proseslerden geniş ölçüde yararlanılmaktadır (26).

Membran teknolojisi, atıksuların arıtımı için önemli bir yere sahip olduğu kadar, içme sularının arıtılmasında da giderek yaygınlaşan uygulama

alanlarına sahiptir. Özellikle içme ve kullanma suyu kaynaklarının artan sanayileşme ve kentleşme neticesinde giderek tahrip olması, buna karşılık su kalite yönetmeliklerindeki hükümlerin daha kısıtlayıcı bir hale gelmesiyle, su kalitesini artırıcı önlemler alınmaya başlanmıştır. Membran teknolojisinin su arıtımındaki etkinliği artık bilinmektedir. İstenilen kalitede içme ve kullanma suyu eldesi için membran proseslerin kullanılması kaçınılmaz olarak görünmektedir. İçme ve kullanma sularında kalite parametreleri olarak göz önüne alınan en önemli üç parametre; bulanıklılık, organik içerik ve mikrokirleticilerdir (9,13).

Günümüzde içme suyu arıtımda kullanılan klasik temel işlemler arasında koagülasyon, flokülasyon, sedimentasyon, kum filtrasyonu, iyon değişimi ve dezenfeksiyon sayılabilir. Ancak bu sistemler ile günümüzde aşırı kirlenmiş içme ve kullanma suyu kaynaklarından istenilen çıkış değerlerinde kaliteli su üretmek giderek zorlaşmaktadır. Örnek olarak, koagülasyon sonrasında süspansiyon katı ve çökelemeyen kolloidleri, derin yatak kum filtrasyonu ile uzaklaştırmak mümkündür. Ancak derin yataklı kum filtrelerinde, sürekli olarak aynı çıkış suyu değerlerini elde etmek zordur. Giriş suyu kalitesine bağlı olarak çıkış suyunun kalitesinde oynamalar gözlenmektedir. Aynı şekilde iyi kalitede bir içme suyu için, içme suyu kaynaklarında bulunabilen organik kirleticilerin aktif karbon kolonu gibi sistemler yardımıyla uzaklaştırılması ve sonunda dezenfekte edilmesi gerekmektedir (27).

Çok sayıda temel işlem ve prosesi gerektiren bu tür uygulamaların, membran prosesler kullanılarak yapılması potansiyeli yüksektir. Şekil 1.5'de su arıtımında kullanılan çeşitli ayırma prosesleri ve ham suda bulunabilen çeşitli maddelerin boyutlarının mukayesesi gösterilmektedir (28). Şekilden de görülebileceği gibi, içme suyu olarak kullanılması düşünülen sularda yaygın olarak bulunan süspansiyon katı ve kolloidler (por boyutu 0.01-0.2 μm olan) mikrofiltrasyon membranlardan geçememektedir. Bu tür membranlar ile derin yatak kum filtrasyonundan elde edilen, bulanıklılık giderme verimlerinden çok daha fazlası rahatlıkla elde edilebilmektedir. Mikrofiltrasyon ile koagülant madde ilave edilip edilmeme durumuna göre 0.1-0.2 NTU gibi çok düşük bulanıklılık değerlerine ulaşmak mümkündür (27). Bu konuda ham yüzey sularından, koagülasyon ünitesini takiben membran filtrelerin kullanılması ile yüksek oranda bulanıklılık ve partikül

uzaklaştırma verimlerinin elde edildiği uygulamalar bulunmaktadır (19,29,30). İçme ve kullanma sularının dezenfeksiyonu, su arıtımının en önemli konuları arasındadır. Sularda bulunan patojenik mikroorganizmaların çoğu 0.2 μm 'lik membranlardan geçemezler. Bu nedenle sulardan bulanıklılığın giderilmesi sırasında, mikroorganizmaların bertarafı da mümkündür. Bu tür bir durumda çıkış suyunun sadece artık klorlamanın yapılması yeterli olmaktadır (27). İçme suyu kaynaklarında rastlanılan bir diğer kirletici grup olan çözülmüş organik maddeler ise, yüksek basınç ile çalışan hiperfiltrasyon ile yüksek oranda tutulabilmektedir (13,31). Ancak içme sularındaki organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında, daha az maliyete sahip olan, suyun aktif karbon adsorpsiyonunu takiben mikro ve ultrafiltrasyon membranlardan geçirilmesi daha uygundur. Toz aktif karbonun hidrolik koşullar nedeniyle kolon uygulamaları zordur. Bu nedenle bu tür birleşik sistemlerle aynı anda, çok sayıda arıtım hedefi birlikte gerçekleştirilmektedir (32,33,34).

Boyut μm	İyonik bölge		Moleküler bölge		Makromoleküler bölge		Mikropartikül bölge		Makropartikül bölge	
	0.001	0.01	0.1	1.0	10	100	1000			
Yaklaşık Moleküler ağırlığı	100	200	1000	10000	20000	100000	500000			
Sudaki çeşitli maddelerin rölatif boyutu	Metal iyonları	Sulu tuzlar	Virüsler	Humik asitler				Bakteriler	Algler	Kum
Ayrırma prosesi	Ters Osmoz		Nanofiltrasyon		Ultrafiltrasyon		Mikrofiltrasyon		Klasik Filtrasyon Prosesi	

Şekil 1.5. Su arıtımında kullanılan çeşitli ayırma prosesleri ve ham suda bulunan çeşitli maddelerin boyutları

İçme ve kullanma sularının arıtılmasında, membran prosesler istenilen çıkış suyu kalitesini sağlamakla birlikte, henüz gelişmekte olan bir teknolojidir. Bu nedenle, öteki klasik arıtma sistemleriyle rekabet edebilmeleri için, bu tür proseslerin fiyat-performans ilişkisinin en

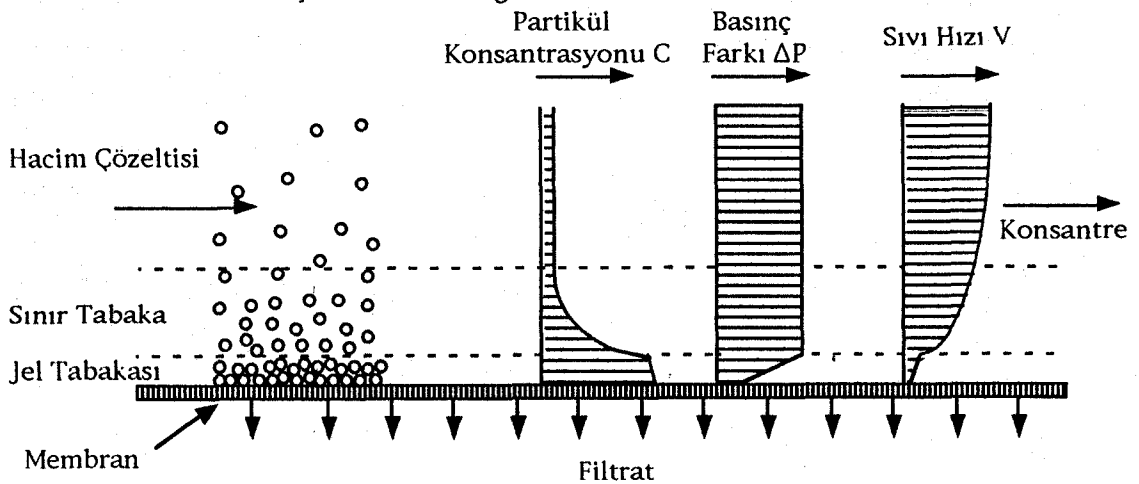
azından klasik sistemlere eşit olması gerekmektedir. Yüksek oranda organik madde içeren bir yeraltı suyunun bir yıl boyunca, membran prosesler ile arıtılması sonucunda, uzunca bir süre organik kirleticilerin başarıyla tutulduğu ve elde edilen suyun kalite açısından fazlasıyla tatmin edici olduğu belirlenmiştir. Aynı performansı verecek klasik bir arıtma sistemiyle aynı inşaat ve işletme maliyetine sahip olan bu membran sisteminde, çıkış suyu daha kaliteli olmaktadır. Bunun yanısıra bu tesisde daha az insan gücüne gerek duyulduğu ve daha kolay işletilmekte olduğu belirtilmektedir (35,35).

İçme suyu arıtımında günümüzde en çok kullanılan membran sistemleri başta, bazı tuzlu yeraltı suları ile deniz suyunun tuzdan arındırılması gibi, özellikle su sıkıntısı çekilen sahil kentlerinde uygulanan hiperfiltrasyon ve elektrodializ olmak üzere mikro ve ultrafiltrasyondur. Sağlamakta oldukları iyi verimlere rağmen bu tür sistemlerde de bazı olumsuz yönler bulunmaktadır. Ayırma işleminin gerçekleştiği yer olan membranların kirlenmesi durumu bu sistemlerin en önemli problemleridir. Membranın kirlenmesi durumunda, akı azalması adı verilen, membrandan geçen su miktarında azalmalar görülür. Akı azalması çoğu membran prosesinin doğal bir parçasıdır. Akı azalması su içerisindeki mevcut kirleticilerin, membranların porları içerisinde ve yüzeyinde birikmesi sonucu oluşur. Bu durumda, bu sistemlerin verimli azalır. Klasik sistemler ile rekabet edebilmeleri için akı azalmasının mümkün olduğu kadar azaltılması gerekmektedir. Kullanılan sistemin kendine has özellikleri kadar, kullanılan membranın özellikleri de bu durumda büyük önem taşımaktadır. Membranların pahalı maddeler olmaları nedeniyle, kirlenmiş membranların hidrolik veya kimyasal yollarla yeniden kullanılabilir hale getirilmesi önemli bir araştırma konusudur.

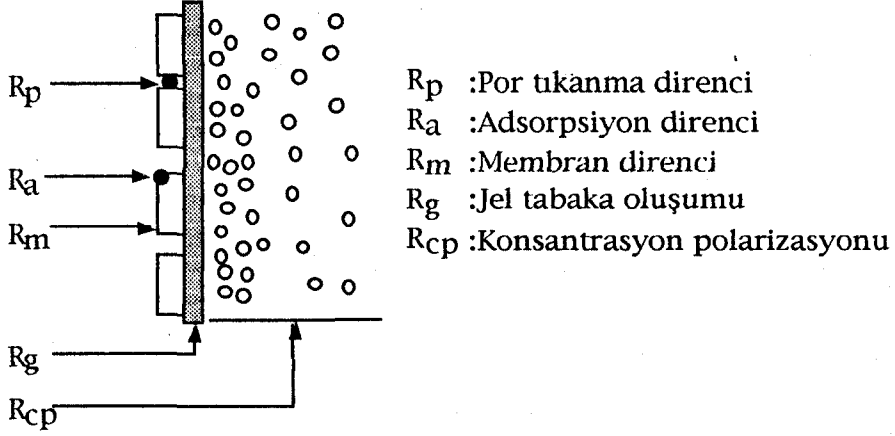
1.2.2. Membran Proseslerde Konsantrasyon Polarizasyonu ve Akı Azalması

Su arıtımında kullanılan sentetik membranlar, organik polimerik, seramik veya metalik yapıda olabilirler. Ancak su arıtımında daha çok organik polimerik membranlar kullanılmaktadır. Kullanılan polimerik membranlar arasında; selüloz asetat, polisülfon, poliamid veya polikarbonat gibi organik

polimerik membranlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Su arıtımında membranların seçiciliği, esas olarak porların boyutu ve bu porların dağılımı ile ilgilidir. Ancak bu porların, arıtım sırasında kirlenici maddeler ile dolması sonucu ortaya çıkan akı azalması önemli bir problemdir. Bu nedenle membranların seçiminden önce kirlenmiş membranın nasıl temizleneceği konusu mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır. Mikro ve ultrafiltrasyonda suyun, ağ gibi bir yapıya sahip olan porların arasından geçişi sırasında, içermiş olduğu maddeleri membrana doğru sürüklemesi (konveksiyon) ile, membran yüzeyinde membran por boyutundan daha büyük moleküller tutulmaktadır. Zaman ilerledikçe, membrandan geçemeyen maddelerin membran üzerinde birikmesi sonucu, membrana yakın bölgelerde besleme çözeltisinden çok daha fazla derişime sahip bir ortam oluşur ve membrana yaklaştıkça bu derişim artarak, membran üzerinde maksimuma ulaşır. Bu olaya konsantrasyon polarizasyonu adı verilir. Membran üzerinde biriken maddelerin basıncın etkisiyle kekleşmesi sonucu jel tabakası adı verilen ve membran üzerinde adeta ikinci bir membran olarak davranan bir tabaka oluşur. Membranların ileri düzeyde kirlenmesine yol açan bu oluşumun, akı azalmasındaki etkisi büyüktür. Filtrasyon sırasında konsantrasyon polarizasyonunun şematik gösterimi Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Akı azalması olayı konsantrasyon polarizasyonu, adsorpsiyon, jel tabaka oluşumu ve porların tıkanması gibi nedenlerden ötürü meydana gelebilir (Şekil 1.7). Bütün bu faktörler membran içerisindeki taşınım olayı için, besleme tarafında ek dirençler meydana getirir. Bu olayın büyüklüğü, büyük ölçüde, membran prosesinin tipine ve kullanılan besleme çözeltisine bağlıdır.

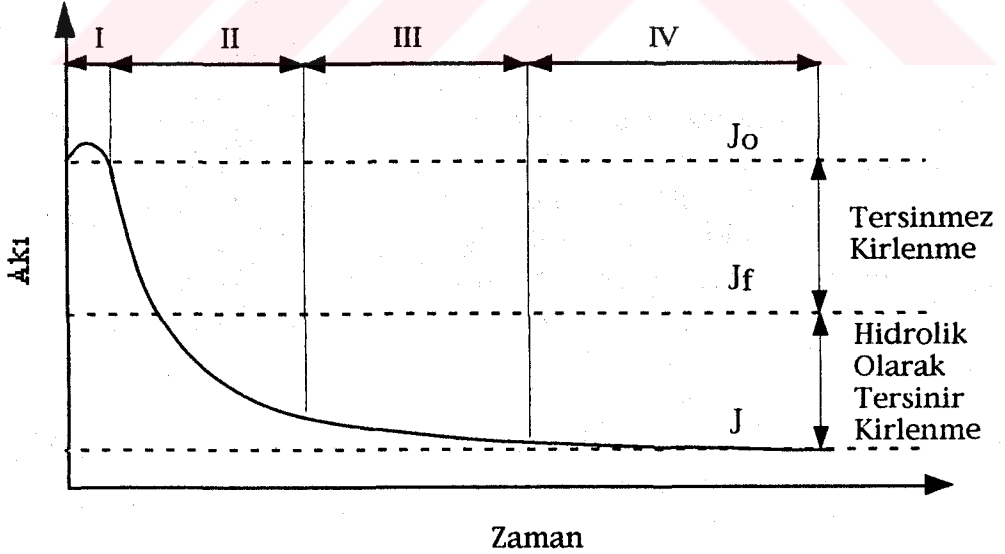


Şekil 1.6. Konsantrasyon polarizasyonunun şematik gösterimi



Şekil 1.7. Bir membranın kesitindeki kütle transferine karşı koyan çeşitli dirençlerin görünüşü.

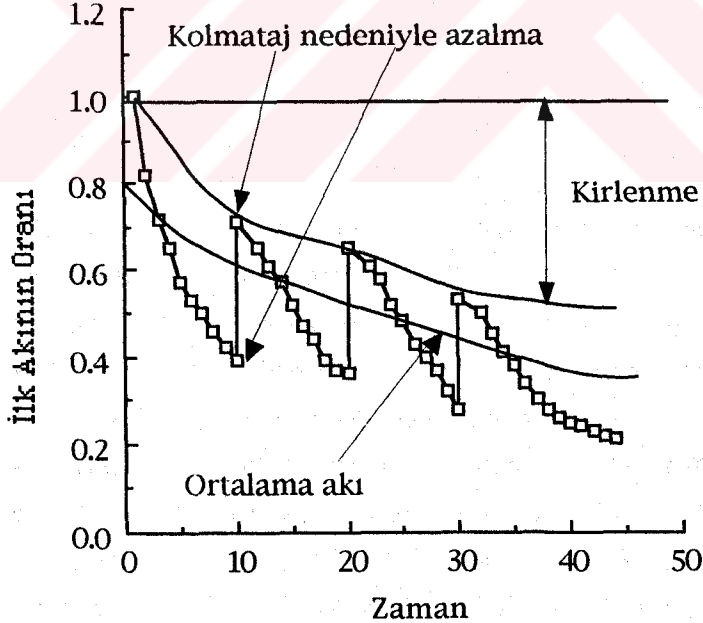
Akı azalmasına yol açan konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme olaylarını birbirinden ayırmak mümkün değildir. Çünkü kirlenme konsantrasyon polarizasyonu sonucu ortaya çıkmaktadır. Zamanla membrandan geçen akı azalması Şekil 1.8.'deki gibi şematize edilebilir.



Şekil 1.8. Akı azalmasının şematik gösterimi

Akı azalması dört kademede meydana gelmektedir. 1. kademede, su içerisindeki maddelerin depolanması nedeniyle oluşan membran yüzeyinin

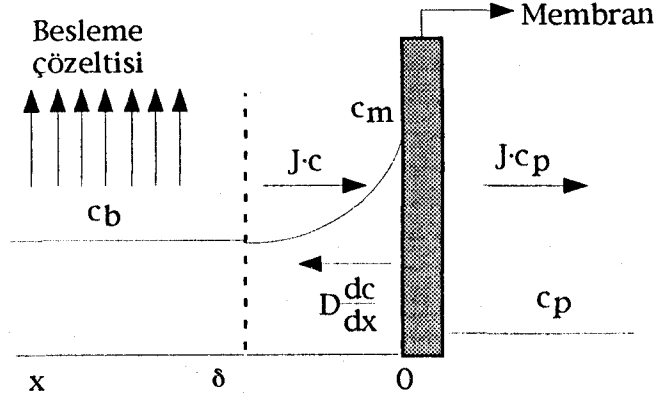
modifikasyonu veya prosesin geçişi nedeniyle akı yükselmesi görülür. 2. kademe ise suyun yapısına göre saniyeler veya dakikalar içerisinde meydana gelir ve konsantrasyon sınır tabakasının oluşması nedeniyle ortaya çıkar. Bu kademedeki hızlı bir akı azalması gözlenir. 2. kademedeki ortaya çıkan akı azalması, membranın geri yıkanması veya kimyasal temizleyiciler yardımıyla giderilebilir. Bu duruma tersinir kirlenme veya kolmataj adı verilmektedir. 3. kademedeki oluşan akı azalması ise yavaş akı azalması periyodu olarak bilinmekte olup membran üzerinde jel tabakasının oluşması nedeniyle ortaya çıkar. Bu aşamadan sonraki akı azalmaları tersinmez kirlenmenin sonucunda oluşur. Membran üzerindeki jel tabakasının zamanla konsolidasyona uğraması nedeniyle, membranın bir parçası gibi davranan ikinci bir katman oluşur. 4. ve son aşamada ise akı, çok yavaş bir şekilde azalır. Bu hale ulaşmış membran filtrasyonu kararlı halde sayılır (37). Tersinir olmayan akı azalması nedeniyle, membranların temizlenerek yeniden kullanılabilir durumda bile, ilk kullanıldıkları kadar yüksek akı değerleri elde edilemez. Şekil 1.9'da temizlenen membranların akı kayıpları gösterilmektedir (13).



Şekil 1.9. Peryodik olarak temizlenen membranların akı azalması

Membran filtrasyonu, membrana doğru sıvının hareketi sonucu iletilen madde akısı ile membrandan hacim çözültisine doğru geriye gelen bir difüze

akının birbirine eşit olduğu anda denge haline ulaşır (8,12). Bu durumda konsantrasyon profili sınır tabakada Şekil 1.10'daki gibi kurulur.



Şekil 1.10. Denge halinde sınır tabaka

Membrandan δ kadar mesafe sonra besleme şartlarının değişmediği kabul edilir. Bununla birlikte membran yüzeyi yakınlarında bir sınır tabaka oluşur. Bu sınır tabakada konsantrasyon giderek artar ve membran yüzeyinde C_m maksimum değerine ulaşır. Membrana doğru konvektif çözünen akışı $J \cdot c$ olarak yazılır. Eğer çözünenlerin tamamı membran tarafından tutulmamışsa, bu durumda membrandan $J \cdot c_p$ kadar bir çözünen akışı geçer. Membran yüzeyinde çözünen maddelerin birikmesi sonucu besleme çözeltisine doğru bir difüze akış olur. Membrana doğru çözünenin net akışı ile geriye doğru difüze akışı birbirine eşit olduğunda sistem denge haline ulaşmıştır. Bu durum aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$J (c - c_p) = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.8)$$

$$x=0 \Rightarrow c=c_m$$

$$x=\delta \Rightarrow c=c_f$$

Sınır şartları için integre edilirse,

$$\ln \frac{c_m - c_p}{c_f - c_p} = \frac{J \cdot \delta}{D} \quad (1.9)$$

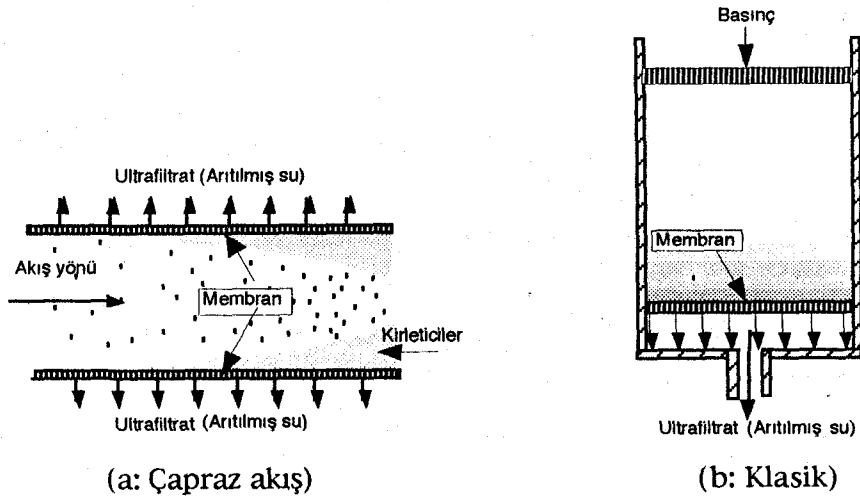
Difüzyon katsayısı D 'nin, sınır tabakanın kalınlığına (δ), oranı kütle transfer katsayısı olarak bilinir ($k=D/\delta$). c_m ve c_f yanında sızıntıdaki konsantrasyon (c_p) ihmal edilirse, akı ifadesi olarak,

$$J = k \ln \frac{c_m}{c_f} \quad (1.10)$$

elde edilir.

1.2.3. Membran Filtrasyon Uygulama Türleri

Membran filtrasyonunda iki temel uygulama modu vardır. Bu uygulama modları Şekil 1.11 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Bunlardan birincisi sıvının membran üzerine dikey olarak gönderildiği klasik (dead-end) filtrasyondur. Bu filtrasyon klasik kum filtrelerinde olduğu gibi kirletici maddelerin filtre ortamı üzerinde zamanla birikmesine yol açar. Dolayısıyla, klasik membran filtrasyonlarında membranların porları çok kısa sürede dolar ve membran üzerindeki kirletici maddelerin birikimi çok hızlı meydana gelir. Akı azalmasının sonucunda prosesin verimliliğinin azalmasının önüne geçmek için, çapraz akış (crossflow) tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntemde suyun membrana teğet bir şekilde yüksek hızla geçmesi sağlanarak, membran üzerindeki kirletici maddelerin birikmesinin azaltılması amaçlanmaktadır. Bu durum Şekil 1.11 (a)'dan da görüldüğü gibi konsantrasyon polarizasyonunu azaltır ve daha ince kek oluşumuna neden olur.

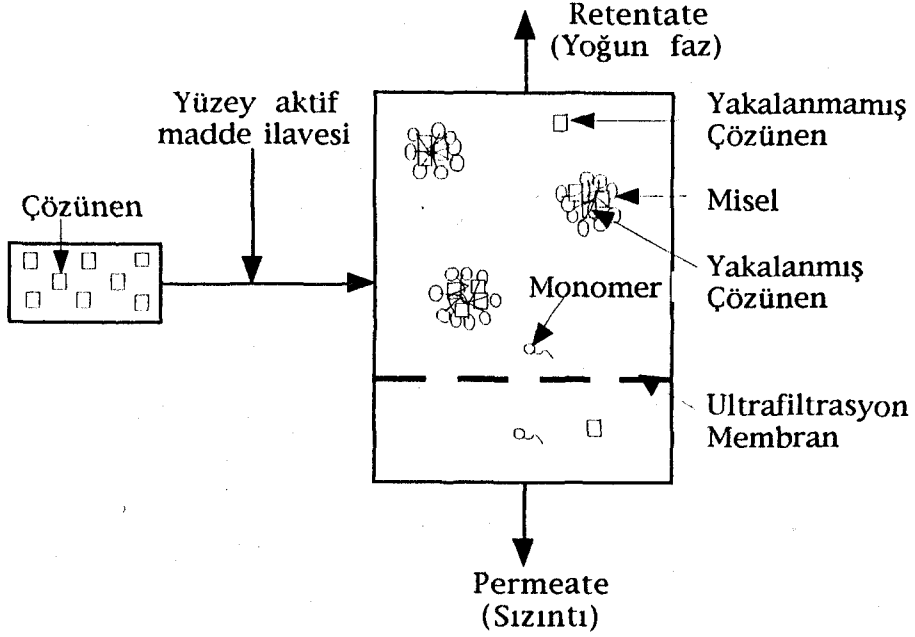


Şekil 1.11. Membran filtrasyon uygulama modları

Klasik filtrasyona göre çok daha uzun ömürlü ve yüksek akı değerlerine izin veren çapraz akışlı membran filtrasyonu ile su ve atıksuların arıtımı üzerinde yapılan çalışmalar son yıllarda yoğunlaşmaktadır.

1.2.3.1. Misel Büyütmeli Ultrafiltrasyon (MEUF)

Basıncın sürücü kuvvet olduğu membran prosesler, etkili bir şekilde sudan uzaklaştırmış oldukları kirleticilerin boyutlarına göre kategorilere ayrılırlar. Şekil 1.5'den de görüldüğü gibi mikrofiltrasyonda kullanılan membranlar 10^{-6} m, ultrafiltrasyonda kullanılan membranlar ise 10^{-9} m boyutundaki maddeleri veya daha büyüklerini rahatlıkla tutabilirler. Düşük molekül ağırlıklı organik bileşikler ve ağır metaller gibi molekül yapısı itibarıyla ultrafiltrasyon membranlardan kolaylıkla geçebilen maddeler ise hiperfiltrasyon ile tutulabilmektedir. Ancak hiperfiltrasyon pahalı bir membran prosesidir. Bu nedenle, ultrafiltrasyonda kullanılan membranlardan geçebilecek kadar küçük olan yapıların, organik polimerler veya yüzey aktif maddeler yardımıyla yakalanması ve ultrafiltrasyon membranlardan geçemeyecek kadar büyük bir hale getirilmesi ile tutulması mümkündür. Bu tür sistemlere Misel Büyütmeli Ultrafiltrasyon (Micellar Enhanced Ultrafiltration, MEUF) adı verilmektedir. Bu teknik ile su içerisindeki ağır metallerin ve çözünmüş organik bileşiklerin uzaklaştırılması mümkündür (22,23,24,38,39). MEUF tekniğinde özel bir yüzey aktif madde suya ilave edilir ve bunlar çözülebilir miseller adı verilen yapılara dönüşür. Miseller 50-100 yüzey aktif madde molekülünün bir araya gelmesiyle oluşan küresel veya küreye benzer topluluklardır (24,39). İyonal veya nötral yapıdaki küçük moleküller misellerin yüzeyine bağlanırlar. Daha sonra, su çözünmüş miselleri tutacak kadar küçük porlara sahip bir ultrafiltrasyon membrandan geçmeye zorlanır. Teoride sızıntı içerisindeki çözünen konsantrasyonu, membrandan geçmeden kalan sudaki (Retentate) bağlanmamış çözünen konsantrasyonuna eşit veya daha az olmalıdır. Sızıntıdaki teorik yüzey aktif madde konsantrasyonu da, membrandan geçmeyen su içindeki monomerik yüzey aktif madde konsantrasyonuna eşit veya daha az olmalıdır (38). Sızıntıdaki yüzey aktif madde ve çözünen konsantrasyonu, yoğun fazdakine göre çok daha düşüktür. MEUF tekniğinin şematik gösterimi Şekil 1.12'de verilmektedir.



Şekil 1.12. MEUF Tekniğinin Şematik gösterimi

MEUF tekniği sayesinde membran porları arasından geçebilecek kadar küçük boyuttaki maddeler miseller tarafından tutularak, porlardan geçemeyecek kadar büyük moleküller haline dönüştürülürler. Bu amaçla uzaklaştırılması düşünülen maddenin türüne göre anyonik veya katyonik suda çözülebilir yüzey aktif madde kullanılır. Suya ilave edilen yüzey aktif maddenin, etkili bir şekilde işlev görebilmesi için Kritik Misel Konsantrasyonu (Critical Micelles Concantration, CMC) adı verilen değerden daha fazla derişimde olmalıdır. Bu derişimin altındaki değerlerdeki yüzey aktif madde misel oluşturamaz ve suda monomerler halinde bulunur. Bu değer in üzerine çıkıldığında ise misel oluşumu başlar ve dolayısıyla hedef kirleticinin misellere bağlanarak membrandan geçemeyecek büyüklüğe ulaşması sağlanır. CMC değerinin üzerinde çalışıldığında, çıkış suyundaki kirletici madde derişimi besleme fazında miseller tarafından tutulmamış madde derişimine hemen hemen eşit olmaktadır (43).

Miseller aracılığı ile su veya atıksulardan özellikle metallerin ve organik kökenli kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalarda, basınç, pH, iyonik şiddet, kullanılan membranın türü ve por büyüklüğü ile por dağılımı, kullanılan yüzey aktif maddenin çözülebilirliği, yapmış olduğu kompleksin

stabilitesi ve hedef kirleticinin özelliklerinin etkili olduğu anlaşılmıştır (22,40,41,42).

Literatürde MEUF tekniği ile ağır metal giderimi konusu daha çok çalışılmış olduğu halde, organik çözünmüş maddelerin uzaklaştırılması ile ilgili daha az sayıda çalışma vardır. Çözünmüş organik bileşiklerin düşük basınç altında çalışan mikro ve ultrafiltrasyon gibi membran sistemleri ile uzaklaştırılmaları daha çok toz aktif karbon adsorpsiyonu takiben membran filtrasyonu ile başarıyla yapılabilmektedir (32,33,34). Bunun yanı sıra katyonik yüzey aktif maddeler ile n-alkollerin (n-hekzanol, n-heptanol, n-oktanol v.b.) ve t-butil fenol gibi çözünmüş organik bileşiklerin de MEUF tekniği ile yüksek oranda uzaklaştırıldıkları bildirilmiştir (38,43). İçme sularında önemli bir kirletici konumunda olan nitrat kirliliğinin uzaklaştırılması konusunda da klasik ultrafiltrasyon ve kuaterner amonyum tuzları ile yapılan denemelerde yüksek rejeksiyon değerleri elde edilmiştir (42). Ancak bu tür sistemlerde hedef kirleticinin, sulu faz ile miseller arasındaki paylaşımı, sudaki mevcut diğer iyonlardan etkilenmektedir. Sistemin verimliliği, yüksek oranda rejeksiyon kadar, yüksek akı değerleri ile de değişmektedir. Özellikle içme sularında bu tür polimerik maddelerin kullanılmasıyla yapılan misel büyütmeli ultrafiltrasyondan sonra, sızıntıya geçen organik kirliliğinin toz aktif karbon adsorpsiyonu ile uzaklaştırılması uygun bir proses olarak göze çarpmaktadır.

Nitrat ve nitrit iyonlarının misel büyütmeli çapraz akış ultrafiltrasyon tekniği kullanılarak arıtımı ile ilgili bir çalışmaya yapılan literatür taramalarında rastlanılmadı. Bu nedenle endüstriyel olarak klasik ultrafiltrasyon metodlarına göre bir çok üstünlüğe sahip olan çapraz akış ultrafiltrasyon tekniği kullanılarak, nitrat ve nitrit iyonlarının bir kuaterner amonyum tuzu yardımıyla uzaklaştırılması bu çalışmanın ana konusunu oluşturmaktadır. Bununla birlikte, uzaklaştırma verimine etki eden faktörlerin incelenmesi, olayın kinetiği ve prosesin uygulanabilirliği de belirlenmeye çalışılmıştır.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

2.1.1. Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Merck kalitesinde olup, sentetik nitratlı su hazırlamak için NaNO_3 , sentetik nitritli su hazırlamak içinse NaNO_2 kullanılmıştır. Yüzey aktif madde olarak Hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB, Fluka, %98 saflıkta), pH ayarlamaları için 5 N HCl ve 5 N NaOH, sistemde kullanılan suyun iyonik şiddetini değiştirmek amacıyla da NaCl kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan Membranlar

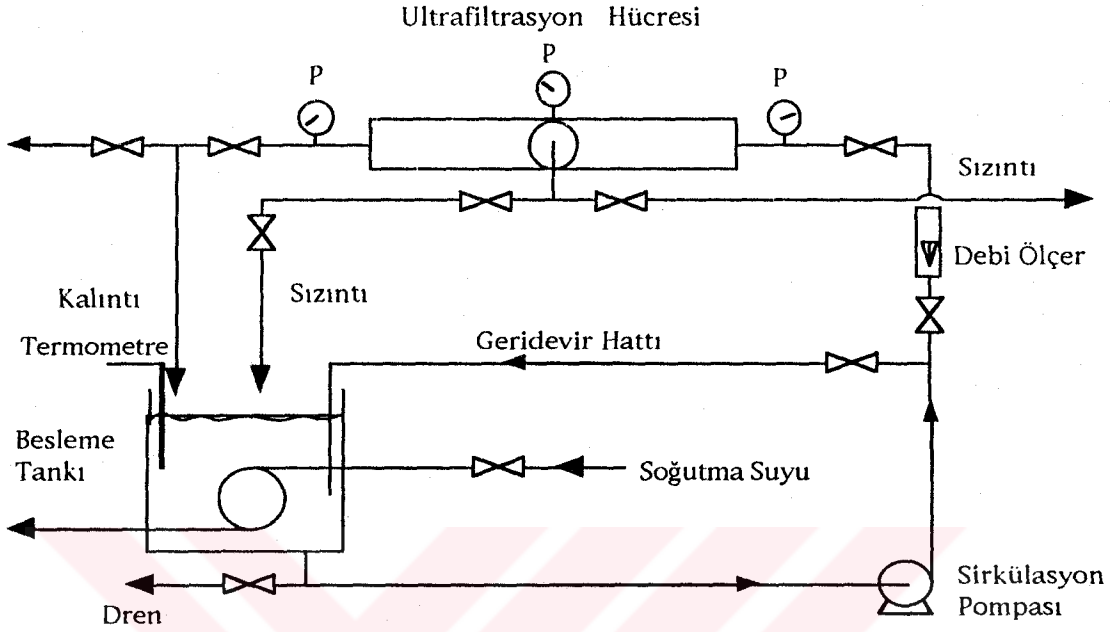
Denemelerde kullanılan membranlar asimetrik selüloz asetat (Schleicher & Schuell) türü membranlar olup, 0.2 μm ve 0.8 μm por boyutuna sahiptir.

2.1.3. Deneysel Sistem

Denemelerde kullanılan sistemin şematik gösterimi Şekil 2.1'de verilmektedir. Bu sistem Nitrat (veya Nitrit) ve yüzey aktif madde konsantrasyonu bilinen yaklaşık 20 litre iki kez distile edilmiş su içeren bir besleme tankı ile bu suyu yaklaşık 4 m/s hızla $4 \times 7 \text{ cm}^2$ yüzey alanına ve 1.5 mm kalınlığa sahip çapraz akışlı dikdörtgen kesitli ultrafiltrasyon hücresine gönderen bir pompadan oluşmaktadır. Sistem üzerindeki basınç elle kontrol edilen ve ultrafiltrasyon hücresinin giriş ve çıkışında bulunan vanalar aracılığı ile sağlanmıştır. Besleme tankı içerisindeki çözeltinin sabit sıcaklıkta kalması için, silindirik bir soğutucu kullanılmıştır. Ultrafiltrasyon sistemindeki membran basıncının tam olarak ölçülebilmesi için, filtrasyon hücresinin tam arka kısmı ile hücreye giriş ve çıkışta birer manometre yerleştirilmiştir.

Sistemde kullanılan ultrafiltrasyon hücresinin yapımında teflon ve paslanmaz çelik malzeme kullanılmıştır. Sızıntı hücre kapağına yerleştirilen bir dren boru yardımıyla alınmıştır. Kullanılan vanalar paslanmaz çelik ve

sistemin bağlantı boruları plastik malzemeden seçilmiştir. Hücreye giren sıvı debisi bir debi ölçer yardımıyla ayarlanmıştır.



Şekil 2.1. Ultrafiltrasyon deney sisteminin akış şeması.

2.2. Metod

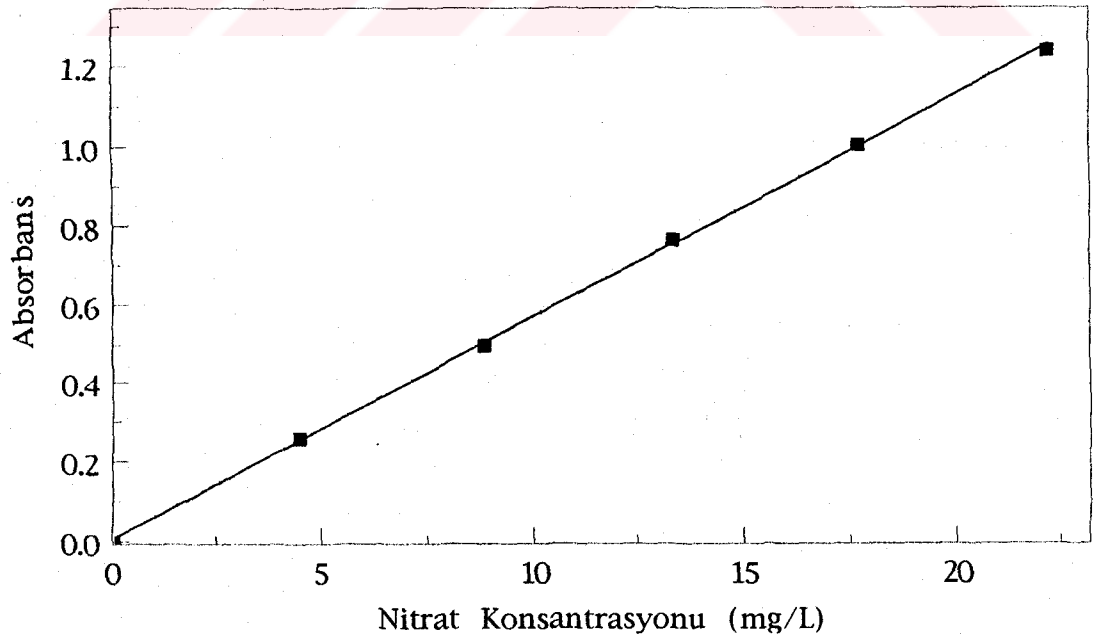
2.2.1. Ultrafiltrasyon Sisteminin Çalıştırılması

Kullanılan kimyasal maddelerin, tank içerisindeki suya ilavesinden sonra, 30 dakikalık bir geri devir yaptırılarak tank içeriğinin iyice karışması sağlanmıştır. Besleme tankındaki pH, iletkenlik ve sıcaklık sürekli olarak izlenmiş olup, deney süresince pH ve iletkenlik değerlerinde anlamlı değişimler görülmemiştir. Sistemdeki istenilen basınç değişiklikleri giriş ve çıkışta bulunan vanaların daha önceden belirlenmiş pozisyonlarda bırakılmasıyla elde edilmiştir. Arzu edilen koşullar sağlandığında, geri devir vanası kapatılarak, sisteme giden vana açılmıştır. Membran sisteminden çıkan sızıntı, membranın tam ortasında bulunan bir toplama kanalı aracılığı ile toplanarak, besleme tankındaki derişimin değişmemesi amacıyla geri devredilmiştir. Bu hattın sonunda, besleme tankına girmeden önce, daha önceden belirlenmiş zamanlarda daraları alınmış numune şişelerine, belli sürelerde analizlere yetecek kadar numune alınarak, son ağırlıklar tespit

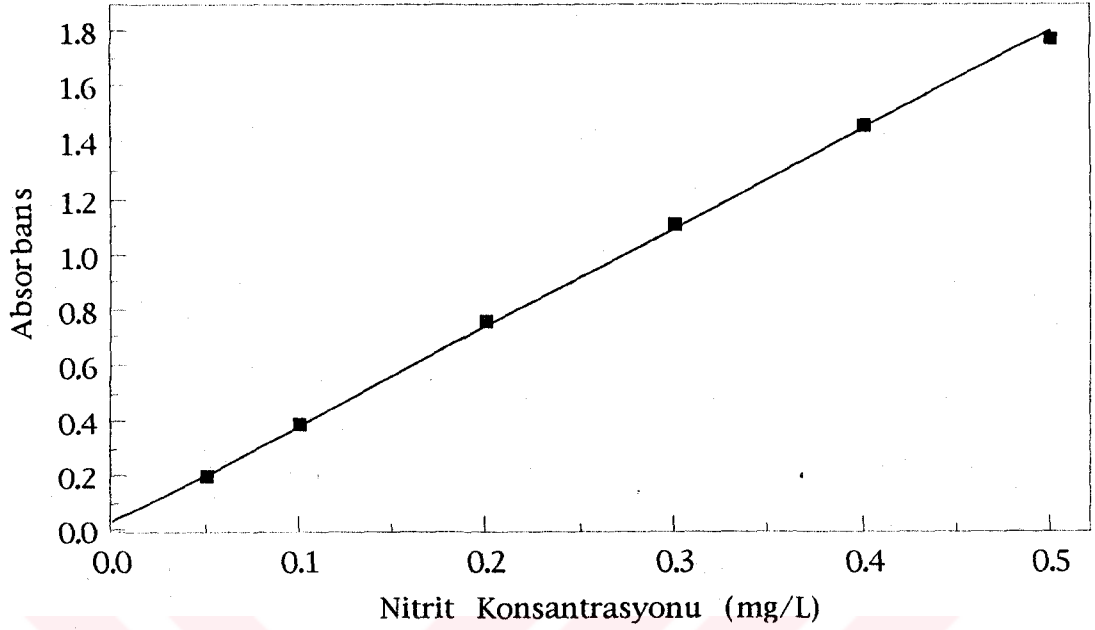
edilerek akı değerleri belirlenmiştir. Bu şekilde alınan örneklerde NO_2^- , NO_3^- ve yüzey aktif madde konsantrasyonları ölçülmüştür.

2.2.2. Nitrat, Nitrit ve Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonlarının Ölçülmesi

Tüm nitrat konsantrasyonu UV-160A SHIMADZU marka spektrofotometre ile 220 nm dalga boyunda UV adsorpsiyonu ile belirlenmiştir (44). Bu amaçla hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki nitrat çözeltilerinin 220 nm'de absorbanları okunarak kalibrasyon eğrisi hazırlanmiştır. Bu şekilde hazırlanan nitrat standart eğrisi şekil 2.2'de verilmiştir. Nitrit konsantrasyonları ise aynı spektrofotometre ile 543 nm'de N-1 naftiletilendiamindihidroklorid reaktifi kullanılarak bulunmuştur (44). Nitrit standart eğrisi ise şekil 2.3'de gösterilmektedir. Yüzey aktif madde konsantrasyonlarının tespit edilebilmesi için nitrat ve yüzey aktif madde derişimleri bilinen 16 adet standart çözelti hazırlanarak, spektrofotometrenin çoklu komponent modunda aynı anda hem nitrat hemde yüzey aktif madde konsantrasyonları belirlenmiştir (45). Bu yöntem ile belirlenen nitrat derişimlerinin, 220 nm'de UV absorpsiyonu ile belirlenen değerler ile aynı olduğu görülmüştür.



şekil 2.2. Nitrat standart eğrisi.



Şekil 2.3. Nitrit standart eğrisi.

2.2.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Çekimleri

Membranların jel tabakası ve por yapılarındaki yüzey aktif madde depozisyonlarının belirlenmesi amacıyla LEITZ AMR-1000 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Çekimlerde membranların dik kesitleri alınarak, çeşitli koşullardaki depozisyonların durumu belirlenmiştir.

2.2.4. Nitrat, Nitrit ve Yüzey aktif madde Rejeksiyonlarının Belirlenmesi

Ultrafiltrasyon sisteminin performansı aşağıdaki bağıntılar kullanılarak belirlenmiştir.

NO_3^- rejeksiyonu için;

$$R_{\text{NO}_3^-} = 1 - \frac{[\text{NO}_3^-]_p}{[\text{NO}_3^-]_f} \quad (2.1)$$

NO_2^- rejeksiyonu için;

$$R_{\text{NO}_2^-} = 1 - \frac{[\text{NO}_2^-]_p}{[\text{NO}_2^-]_f} \quad (2.2)$$

Yüzey aktif madde rejeksiyonu için;

$$R_{\text{CTAB}} = 1 - \frac{[\text{CTAB}]_p}{[\text{CTAB}]_f} \quad (2.3)$$



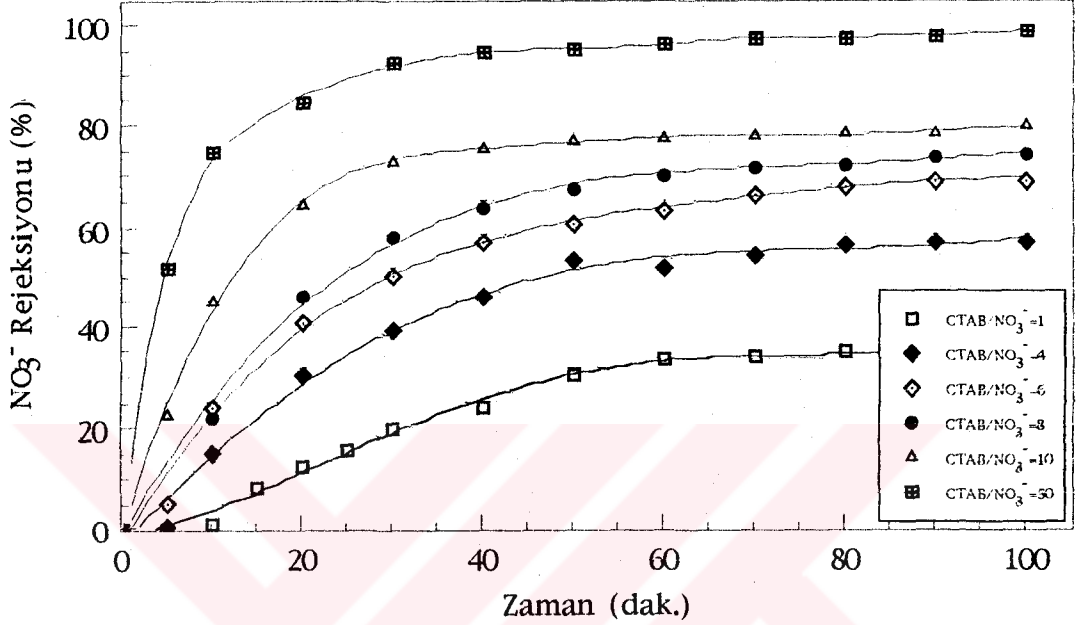
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Nitrat ve nitritin membran ile etkileşimlerini belirlemek amacıyla, yüzey aktif madde ilave edilmeden, sadece nitrat veya nitrit içeren çözelti 0.2 μm 'lik membranlardan geçirilmiş ve çıkış suyunda seluloz asetat membrandan kaynaklanan hiç bir rejeksiyonun olmadığı gözlenmiştir. Nitrit ile yapılan bütün denemelerde başlangıç derişimi 8 mg/L, nitrat ile yapılan denemelerde ise milimol olarak CTAB/nitrat oranının 1 olduğu durumdaki 240 mg/L'lik konsantrasyon hariç, 100 mg/L'lik konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Yapılan denemelerin tekrarlanabilirliğinin \pm % 2 olduğu bulunmuştur.

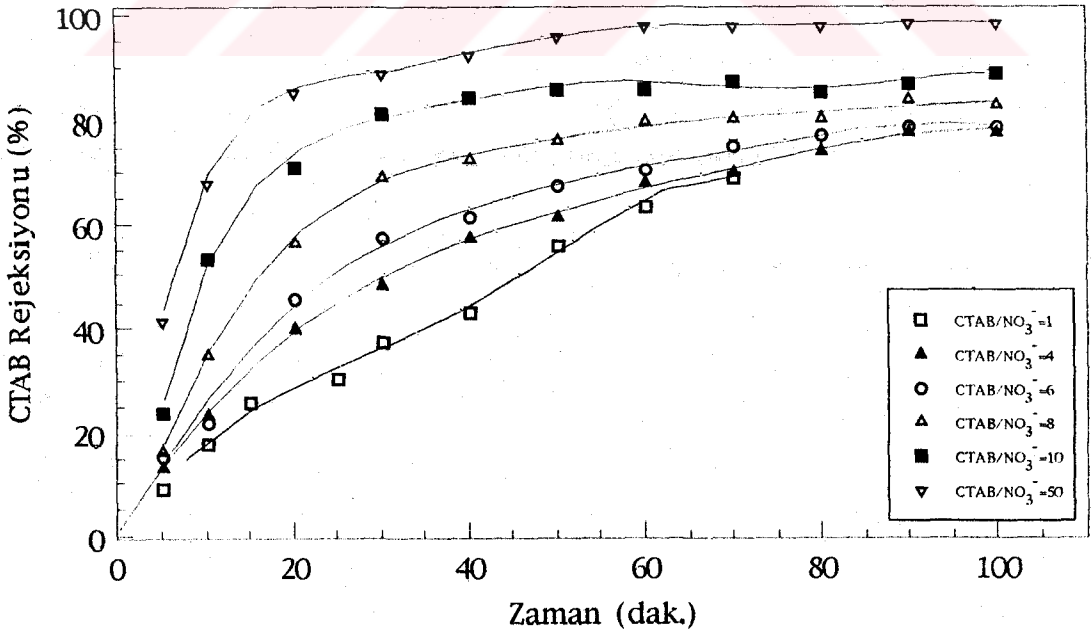
3.1. Nitrat Rejeksiyonu Üzerine CTAB/Nitrat Oranının Etkisi

CTAB/Nitrat oranları mmol olarak hesaplanarak belirlenmiştir. CTAB/nitrat oranlarının nitrat ve CTAB rejeksiyonları üzerindeki etkileri Şekil 3.1 ve 3.2'de gösterilmiştir. Şekillerden CTAB/nitrat oranı artıkça hem nitrat hemde CTAB rejeksiyonlarının arttığı görülmektedir. Benzer veriler klasik ultrafiltrasyon ile yapılan çalışmada rapor edilmektedir (42). Bu oranın artışıyla kararlı hale gelme süresi azalmaktadır. Bu durum jel tabakasının oluşma süresinin kılmasından kaynaklanmaktadır. CTAB/nitrat oranı ile akı azalma grafiğı ise Şekil 3.3'de gösterilmiştir. CTAB/nitrat oranı artıkça akı azalması artmaktadır. CTAB/nitrat oranının büyütülmesi yüzey aktif madde miktarı artırılarak hazırlandığından, membran üzerinde oluşan jel tabakası daha kalın olmakta ve kek direncinin artmasından dolayı akı azalması giderek artmaktadır. Ancak yaklaşık 100 dakika sonra akı azalma hızı önemli ölçüde düşmekte ve çok yavaş akı azalma kademesine ulaşılmaktadır. Bu durumda akı düşüşü çok azda olsa devam etmekle birlikte, CTAB ve nitrat rejeksiyonlarında hemen hemen sabit değerlere ulaşıldığı gözlenmektedir. Kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonunun artması, miseller tarafından yakalanan nitrat miktarını artırmakta ve dolayısıyla sızıntıda daha az sayıda nitratın bulunmasına neden olmaktadır (38). Şekil 3.4'de aynı CTAB/nitrat oranını verecek şekilde farklı yüzey aktif madde konsantrasyonlarında hazırlanan bir başka çözelti ile 0.8 μm 'lik membranlar kullanılarak yapılan denemede, nihai yüzey aktif madde rejeksiyonunun değişmediğı gözlenmiştir. Nihai rejeksiyon değerleri hemen hemen aynı olmasına

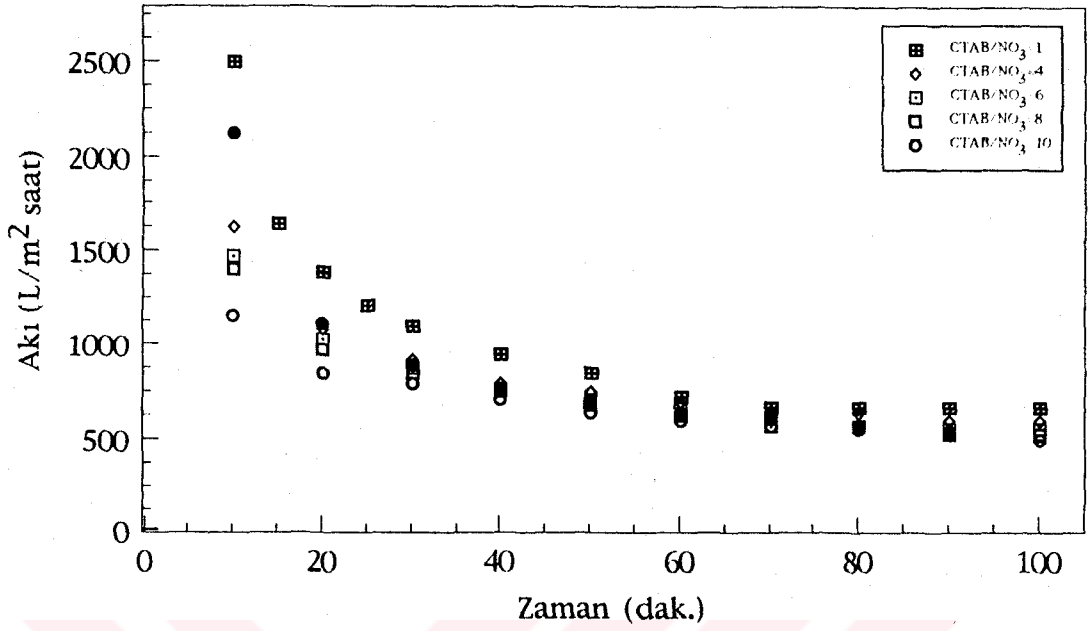
rağmen, Şekil 3.4'de görüldüğü gibi yüzey aktif madde konsantrasyonu yüksek olan çözelti ile yapılan denemede daha kısa zamanda kararlı hal şartlarına ulaşılmaktadır. Bu durum nihai nitrat rejeksiyonunun CTAB/nitrat oranının fonksiyonu olduğunu göstermektedir.



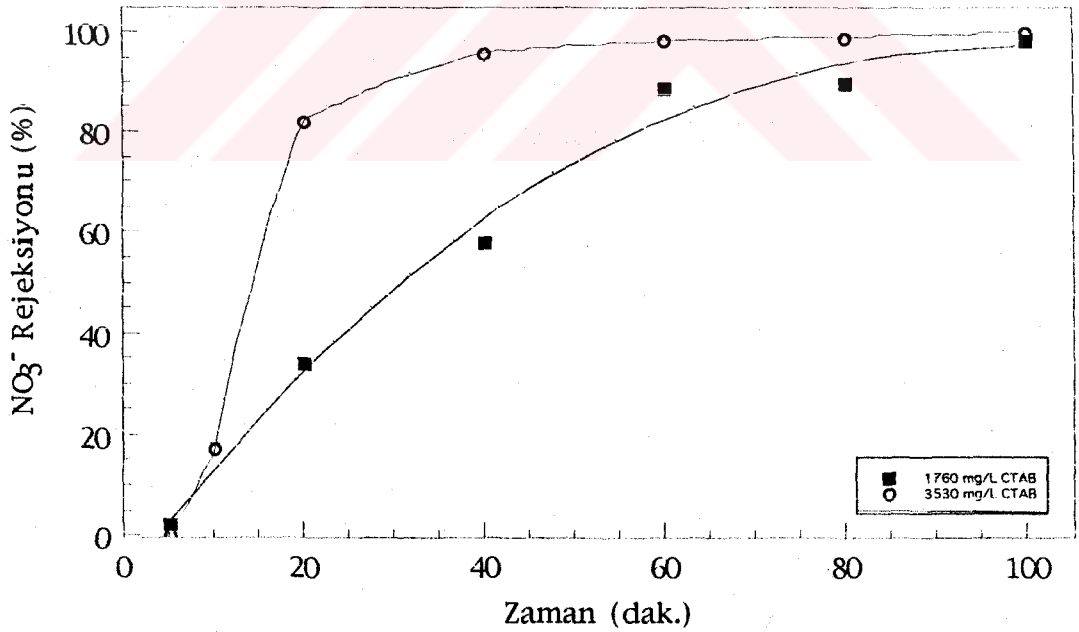
Şekil 3.1. CTAB/nitrat oranı ile nitrat rejeksiyonunun zamanla değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, $pH=8$, Membran por boyutu= $0.2 \mu m$, $T=30^{\circ}C$).



Şekil 3.2. CTAB/nitrat oranı ile CTAB rejeksiyonunun zamanla değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, $pH=8$, Membran por boyutu= $0.2 \mu m$, $T=30^{\circ}C$).

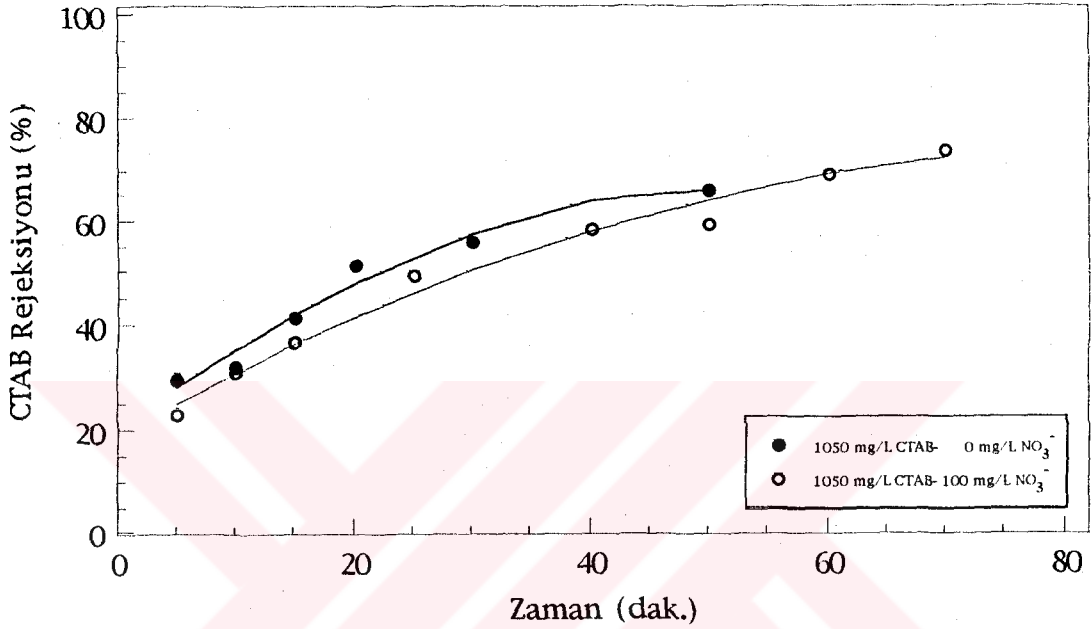


Şekil 3.3. CTAB/nitrat oranı ile zamanla akı değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, pH=8, Membran por boyutu= $0.2 \mu\text{m}$, $T=30^\circ\text{C}$).



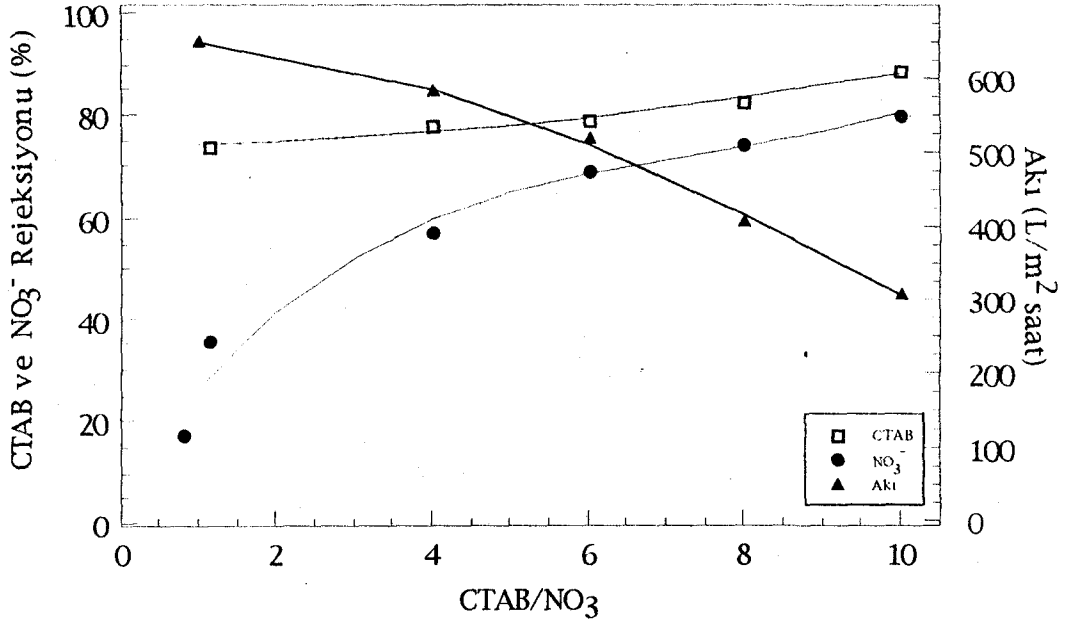
Şekil 3.4. CTAB konsantrasyonunun fonksiyonu olarak nitrat rejeksiyonunun zamanla değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, pH=8, CTAB/nitrat=6, Membran por boyutu= $0.8 \mu\text{m}$, $T=30^\circ\text{C}$).

Şekil 3.5'de nitrat konsantrasyonunun yüzey aktif madde rejeksiyonu üzerine etkisi görülmektedir. Bu etkinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu söylenebilir. 1050 mg/L yüzey aktif madde içeren çözeltilerin nitrat içerip içermemesi durumunda, yüzey aktif madde rejeksiyonlarında önemli bir değişiklik olmamaktadır.



Şekil 3.5. Nitrat konsantrasyonunun fonksiyonu olarak zamanla CTAB rejeksiyonunun değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, $pH=8$, Membran por boyutu= $0.2, \mu m$, $T=30^{\circ}C$).

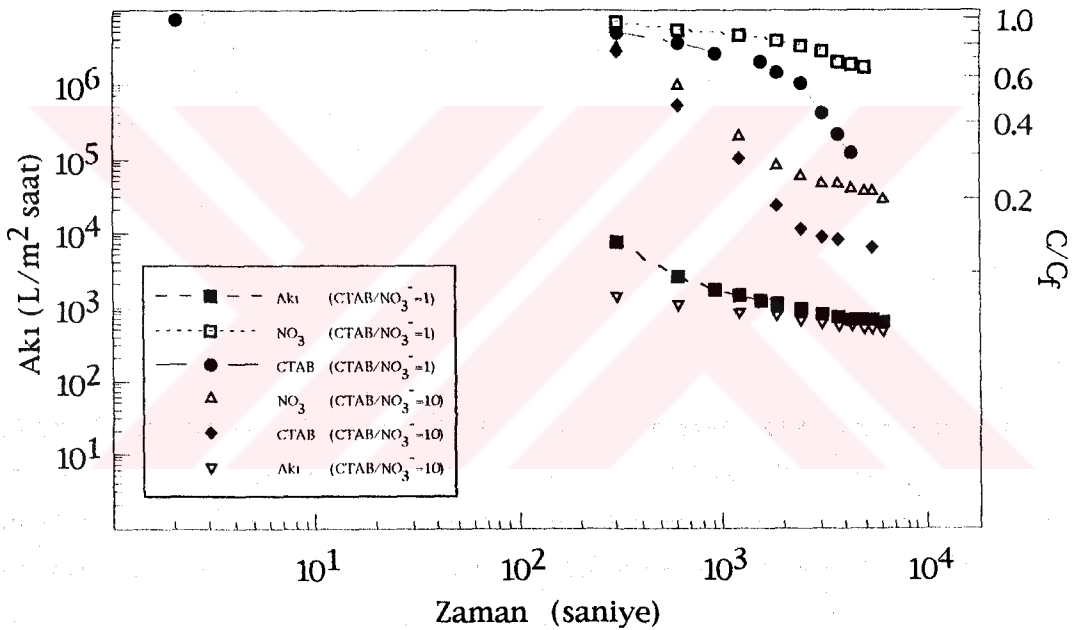
Şekil 3.6'da CTAB/nitrat oranının artışıyla nihai CTAB, nitrat rejeksiyonları ve limit akı değerlerinin değişimi gösterilmiştir. CTAB/nitrat oranının artışıyla nitrat rejeksiyonundaki artış, yüzey aktif maddenin rejeksiyonundaki artışa göre çok daha fazla olmaktadır. Diğer bir ifadeyle yüzey aktif madde rejeksiyonu, bütün oranlarda yüksek rejeksiyon değerlerine sahip olup, oranın artışı ile önemli derecede artış göstermemektedir. Bu durumun tüm denemelerde kritik misel konsantrasyonunun (CMC) üstünde çalışılmasından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 3.6. CTAB/nitrat oranı ile nitrat ve CTAB rejeksiyonları ile akının zamanla değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, $pH=8$, Membran por boyutu= $0.2 \mu m$, $T=30^{\circ}C$).

Aynı şekilden CTAB/nitrat oranı arttıkça nitrat ve yüzey aktif madde rejeksiyonlarının birbirine yaklaştığı göze çarpmaktadır. Sızıntı akısı ile sızıntıdaki nitrat ve CTAB konsantrasyonları arasındaki ilişkiyi açıklamak önemlidir. Şekil 3.7'de sızıntı akısı ile sızıntıdaki CTAB ve nitrat konsantrasyonlarının başlangıç değerlerine oranı (c/c_f); bir başka ifadeyle normalize edilmiş konsantrasyonların zamanla değişimi gösterilmiştir. c/c_f değerinin 1'den çok küçük olduğu durumlarda, rejeksiyonlardan ziyade, normalize sızıntı konsantrasyonlarının değişimini incelemek daha uygundur (35). Şekil 3.7 incelendiğinde, CTAB/nitrat oranının 1 olduğu durumda ilk 1000 saniye içerisindeki nitrat ve CTAB konsantrasyonundaki düşüş önemli değildir. Ancak 1000 saniyeden sonra, özellikle CTAB konsantrasyonundaki azalma önemli düzeydedir. Sızıntı akısının daha yavaş olduğu bu kademedeki CTAB/nitrat konsantrasyonlarındaki azalma daha hızlı meydana gelmektedir. 6000 saniye sonuna doğru nitrat konsantrasyonu hemen hemen sabitlenmekte, ancak CTAB konsantrasyonunda hafif düşüşler devam etmektedir. Aynı davranış biçimi CTAB/nitrat oranının 10 olduğu durumda da gözlenmektedir. Ancak yüksek oranlarda yüzey aktif madde konsantrasyonunun büyük olmasından dolayı, jel tabaka oluşumu da hızlanmakta, bunun sonucunda da denge haline ulaşıncaya kadar nitrat ve

CTAB konsantrasyonlarında daha hızlı azalmalar görülmektedir. Besleme çözeltisindeki yüzey aktif madde konsantrasyonu artıka, besleme tarafında misellere bağlanmış nitrat miktarı da artmakta ve dolayısıyla sızıntıdaki serbest nitrat miktarı düşmektedir. $\Delta P=1.8$ atm ve $0.2 \mu\text{m}$ 'lik membranlar ile değişik CTAB/nitrat oranları için yapılan çalışmada elde edilen membranların dik kesitlerine ait SEM mikrografları incelenmiş ve Şekil 3.20 ve 3.22'de görüldüğü gibi membran porları içinde yüzey aktif madde depozisyonu olmadığı görülmüştür. Membran yüzeyinde bir kekleşme olduğu SEM mikrograflarından görülmüş ve çalışmanın bu kısmında membranın Markels ve arkadaşlarının (46) tanımladığı 1. tip membrana uyduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3.7. CTAB/nitrat oranının fonksiyonu olarak sızıntı akısı ile normalize edilmiş CTAB ve nitrat konsantrasyonlarının zamanla değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, $\text{pH}=8$, Membran por boyutu= $0.2 \mu\text{m}$, $T=30^\circ\text{C}$).

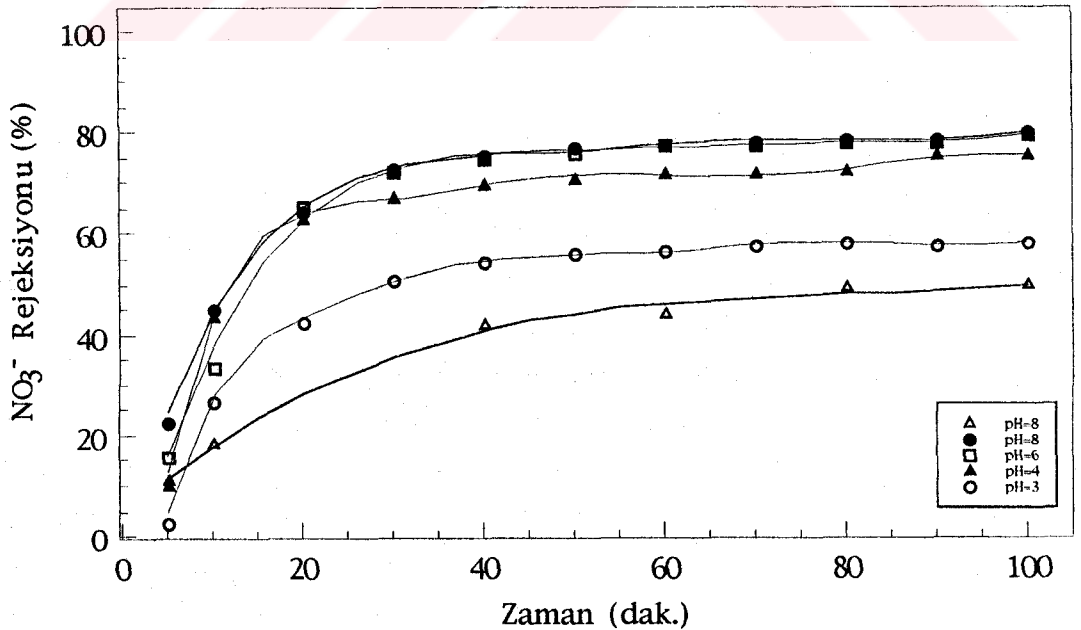
Besleme tarafındaki yüzey aktif madde konsantrasyonu ne olursa olsun, sızıntıya monomer halinde yüzey aktif madde geçişi olmaktadır. Çünkü membran yüzeyine gelen bir misel ile, miseli oluşturan ve miselin yapısına girmemiş olan monomerler arasında hızlı bir yer değiştirme vardır. Denge halinde olan bu değişim neticesinde, membran yüzeyinde bulunan misellerden ayrılan monomerler sızıntıya geçerken, aynı anda besleme tarafındaki monomerler misel yapısına girmektedir (46). Bu nedenle

CTAB/nitrat oranını 50 katına kadar çıkması durumunda bile, sızıntıda yüzey aktif madde bulunması kaçınılmazdır. Sızıntıda bulunan yüzey aktif madde konsantrasyonu, toplam yüzey aktif madde konsantrasyonundan ziyade, sadece membran yüzeyindeki monomer konsantrasyonuna bağlıdır. Şekil 3.6'da nitrat rejeksiyonunun, artan CTAB derişimi ile artmasına karşılık, CTAB rejeksiyonunun daha az bir artış göstermesi bu şekilde açıklanabilir (46).

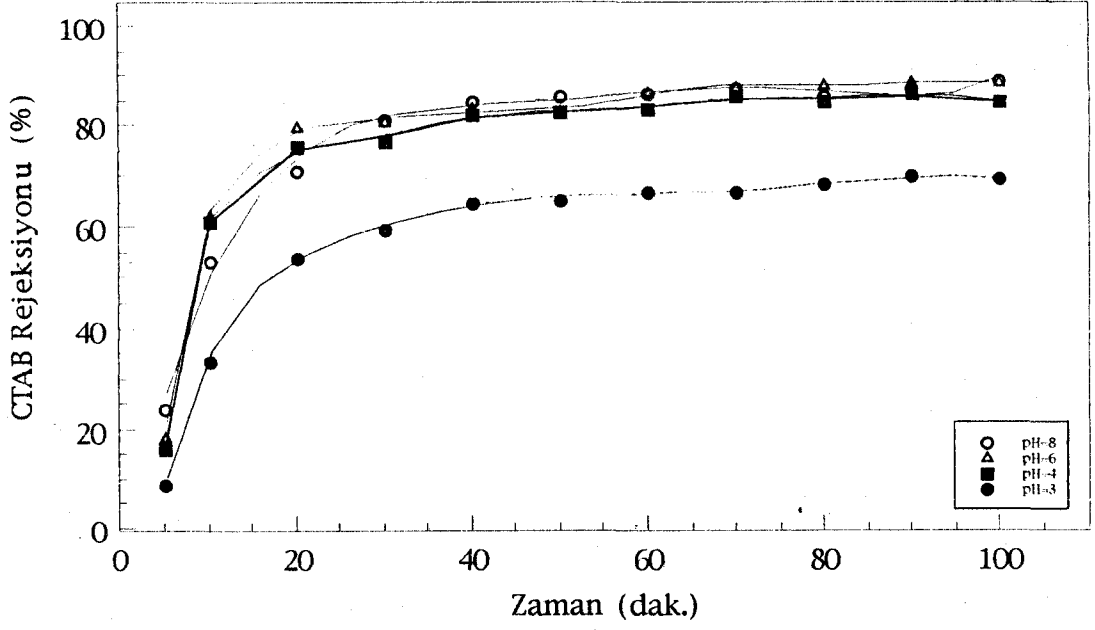
CTAB/nitrat oranının artışıyla akı azalması çok belirgin olmamakla birlikte, azalmaktadır. Şekil 3.3'de görülen bu durum jelleşme ile ilgilidir. Yüksek CTAB konsantrasyonlarında akının dengeye gelme süresi daha kısadır. Denemeler sırasında ilk akı ölçümleri 300. saniyeden sonra yapıldığından dolayı akı eğrisinin birinci kademesi belirlenememiştir. Şekil 3.7'den de görülebildiği gibi CTAB/nitrat oranının 1 ve 10 katı olduğu durumların, başlangıçdaki akı farklılığı zaman ilerledikçe kapanmakta ve 6000 saniye sonrasında sabit bir fark kalacak şekilde devam etmektedir.

3.2. Nitrat Rejeksiyonu Üzerine pH'nın Etkisi

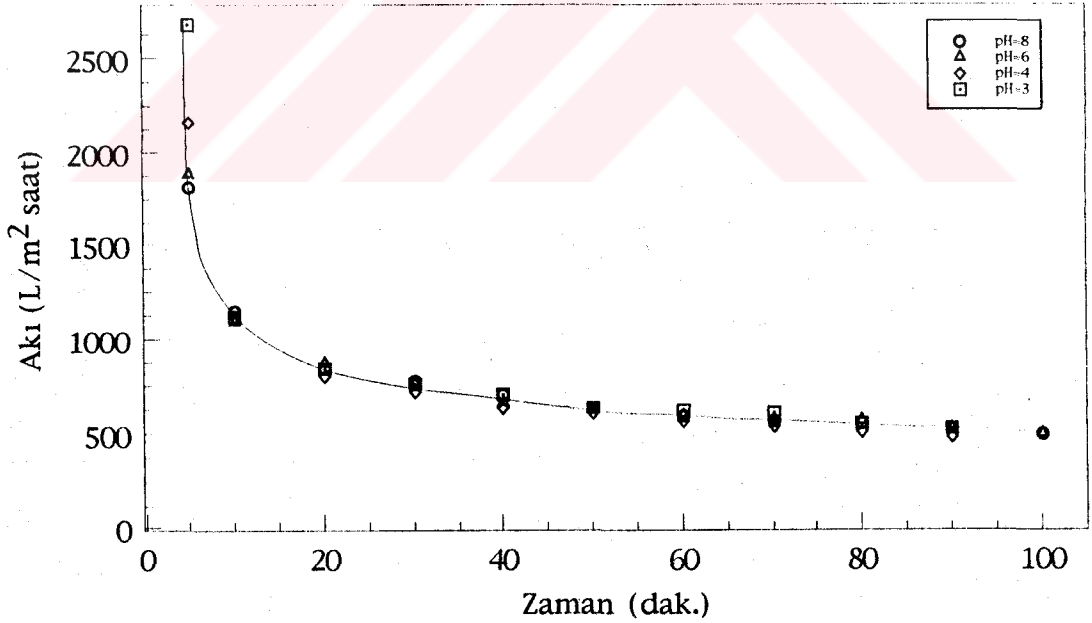
Farklı pH'larda nitrat CTAB rejeksiyonlarının değişimi ile akı azalması sırasıyla Şekil 3.8, 3.9 ve 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Farklı pH'larda zamanla nitrat rejeksiyonunun değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, CTAB/nitrat=10, Membran por boyutu=0.2 μm , T=30°C).



Şekil 3.9. Farklı pH'larda zamanla CTAB rejeksiyonunun değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, CTAB/nitrat=10, Membran por boyutu= $0.2 \mu\text{m}$, $T=30^\circ\text{C}$).



Şekil 3.10. Farklı pH'larda zamanla akı azalma grafiği ($\Delta P=1.8$ atm, CTAB/nitrat=10, Membran por boyutu= $0.2 \mu\text{m}$, $T=30^\circ\text{C}$).

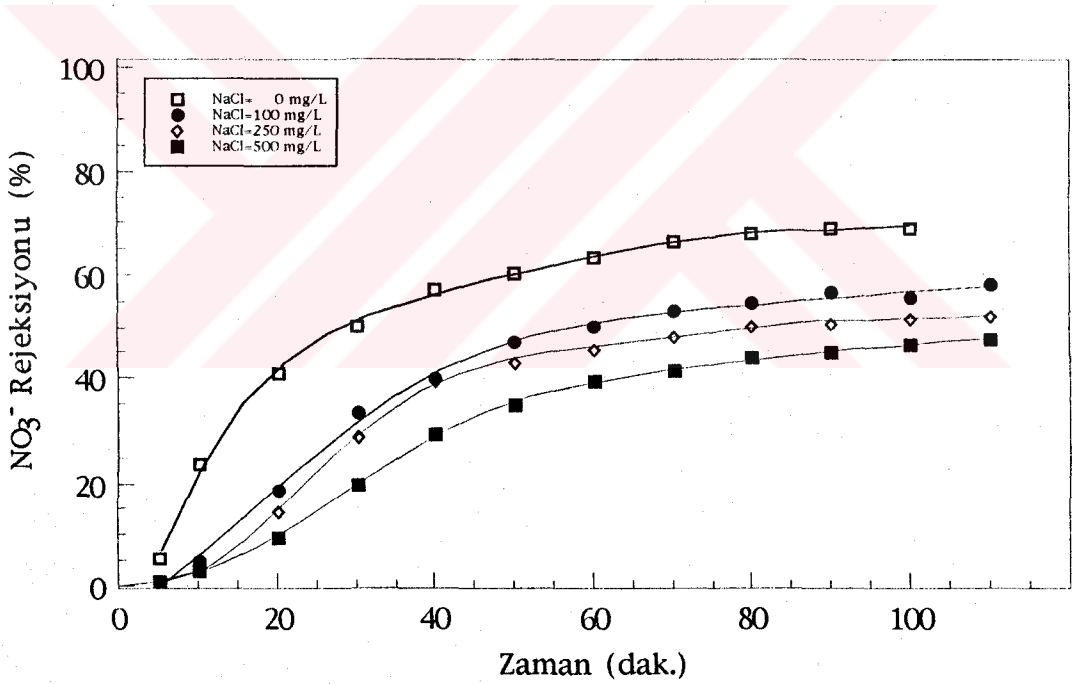
pH artışıyla nitrat ve CTAB rejeksiyonlarının arttığı ancak, pH artışının akı azalması üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmektedir. Besleme çözeltisinin orjinal pH'sı 8 olarak ölçülmüş ve farklı pH değerleri elde etmek amacıyla 5 N HCl asit çözeltisi kullanılmıştır. pH düşüşü ile birlikte nitrat rejeksiyonundaki azalma CTAB rejeksiyonundaki azalmadan daha fazladır. Bu durumun birkaç nedenden dolayı ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bunlardan birincisi pH ayarlanması için kullanılan HCl çözeltisinin içerdiği bir miktar serbest Cl⁻ iyonlarının CTAB miselleri tarafından bağlanması ve böylece bağlanmamış nitrat miktarının artması sonucu, sızıntıdaki nitrat derişiminin artmasıdır. CTAB rejeksiyonundaki azalmanın nitrat rejeksiyonunun azalmasından daha az olmasının ana nedeni anlaşılamamıştır. Bu durumun daha ayrıntılı çalışılması gerekmektedir. Ancak pH değişiminin misellere katılan monomer sayısında bir değişme yaptığı düşünülmektedir. pH=3 için CTAB rejeksiyonunun öteki pH değerlerindeki göre daha fazla azalma göstermesi, kullanılan selüloz asetat türü membranların pH'ya karşı dirençli oldukları aralığın 2 ile 11 arasında değişmesi ve dolayısıyla, bu sınırlara yaklaşıldıkça, membran yapısındaki bozulmaların artmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (13). Şekil 3.8'de pH=8 için iki farklı durum gösterilmektedir. Bunlardan yüksek rejeksiyon değerlerine sahip olan, pH ayarlamasının yapılmadığı, öteki ise pH'nın önce 3'e düşürülüp, daha sonra tekrar 8'e çıkartıldığı denemeye aittir. Bu deneme sonucunda pH'nın aynı olmasına rağmen, rejeksiyonlarda azalmalar görülmektedir. Rejeksiyondaki bu azalmanın besleme çözeltisinin pH'sından çok, iyonik şiddetin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum Bölüm 3.3'de ayrıntılı olarak incelenmiştir.

3.3. Nitrat Rejeksiyonu Üzerine Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi

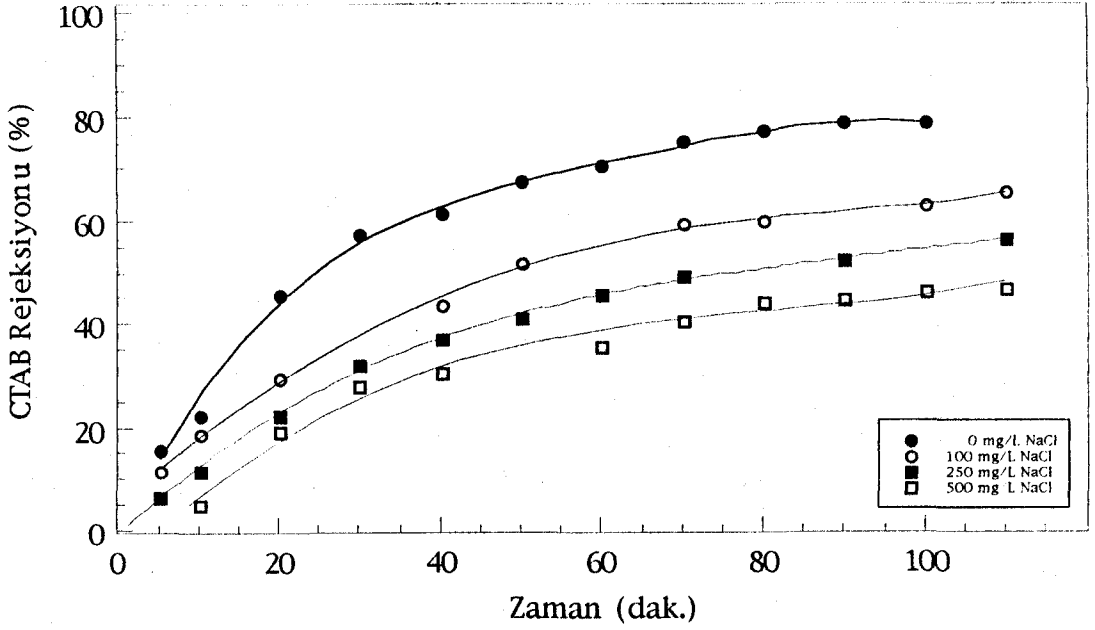
Nitrat ve CTAB rejeksiyonları üzerindeki elektrolit konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi amacıyla NaCl kullanılmıştır. Elektrolit konsantrasyonu ile nitrat ve CTAB rejeksiyonunun değişimi sırasıyla Şekil 3.11, 3.12'de gösterilmiştir. Şekil 3.11'den NaCl konsantrasyonunun artmasıyla nitrat rejeksiyonunun azaldığı görülmektedir. Bu durum NaCl'ün misellerin potansiyelini azaltması ve elektriksel çift tabakayı sıkıştırması ile açıklanabilir (47). Sulu çözeltilerde CMC elektrolit konsantrasyonunun

artmasıyla azalır. Ayrıca elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla elektriksel itme gücü azalır. Bu durumda misel boyutunda artma gözlenir. Misellerin elektriksel yükünün azalmasıyla misellere bağlanmış nitrat iyonu sayısında düşme meydana gelir. Şekil 3.12'de gösterilen CTAB rejeksiyonundaki azalma, artan elektrolit konsantrasyonunun ikincil membranın yapısı ve oluşumu üzerinde etkili olmasıyla açıklanabilir (47).

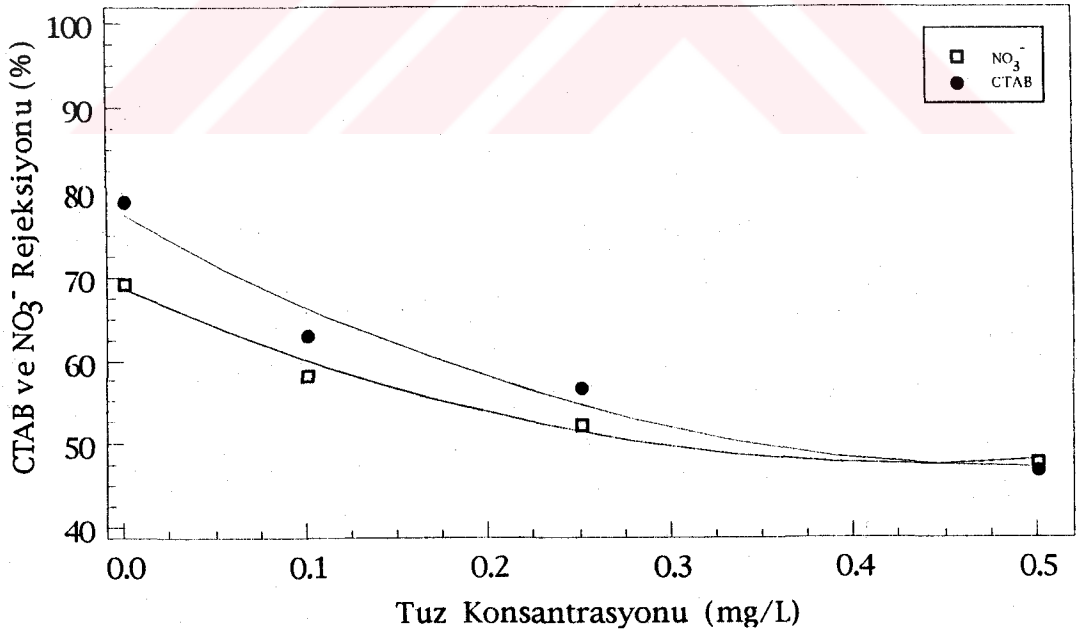
Şekil 3.13'de ise elektrolit konsantrasyonunun nihai nitrat ve CTAB rejeksiyonları üzerindeki etkisi daha açık görülmektedir. Elektrolit konsantrasyonu arttıkça eğriler birbirine yaklaşmakta ve bir limit değere gitmektedir. Bu durum belirli bir elektrolit konsantrasyonundan sonra nitrat ve CTAB rejeksiyonunun, besleme fazındaki elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.11. Elektrolit konsantrasyonu ile zamanla nitrat rejeksiyonunun değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, $pH=8$, $CTAB/nitrat=6$, Membran por boyutu= $0.2 \mu m$, $T=30^{\circ}C$).

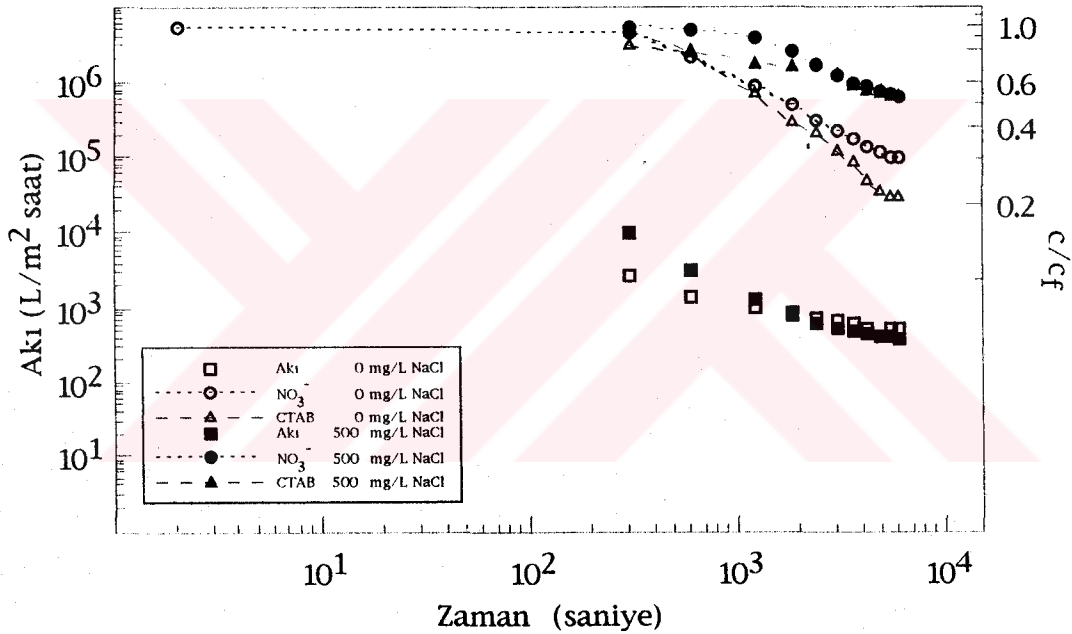


Şekil 3.12. Elektrolit konsantrasyonu ile zamanla CTAB rejeksiyonunun değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, $pH=8$, CTAB/nitrat=6, Membran por boyutu= $0.2 \mu m$, $T=30^{\circ}C$).



Şekil 3.13. Elektrolit konsantrasyonunun nihai nitrat ve CTAB rejeksiyonları üzerine olan etkisi ($\Delta P=1.8$ atm, $pH=8$, CTAB/nitrat=6, Membran por boyutu= $0.2 \mu m$, $T=30^{\circ}C$).

Şekil 3.14'de ise elektrolit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak zamanla sızıntı akıları ile normalize edilmiş nitrat ve CTAB konsantrasyonlarının değişimi görülmektedir. Elektrolit derişiminin 0 mg/L olduğu durumda yaklaşık 400 saniye sonra rejeksiyon oluşmaya başlarken, 500 mg/L elektrolit konsantrasyonunda bu süre 2000 saniye civarına çıkmaktadır. Her iki durumdaki akı azalma hızı, rejeksiyondaki gecikme periyodu içerisinde düşmektedir. İkincil membranın oluşma mekanizmasının, elektrolit konsantrasyonunun artışıyla misel boyutunun değişmesinden dolayı değiştiği düşünölmektedir. Ancak bu kısım ayrıntılı olarak incelenmediğinden akılar üzerine bu yapısal değişikliklerin hangi mekanizma ile etki ettiği belirlenememiştir.



Şekil 3.14. Elektrolit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak nitrat ve CTAB'ın normalize edilmiş konsantrasyonları ile sızıntı akısının zamanla değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, pH=8, CTAB/nitrat=6, Membran por boyutu=0.2 μ m, T=30°C).

3.4. Nitrat Rejeksiyonu Üzerine Membran Basınç Farkı (ΔP) ve Por Boyutunun Etkisi

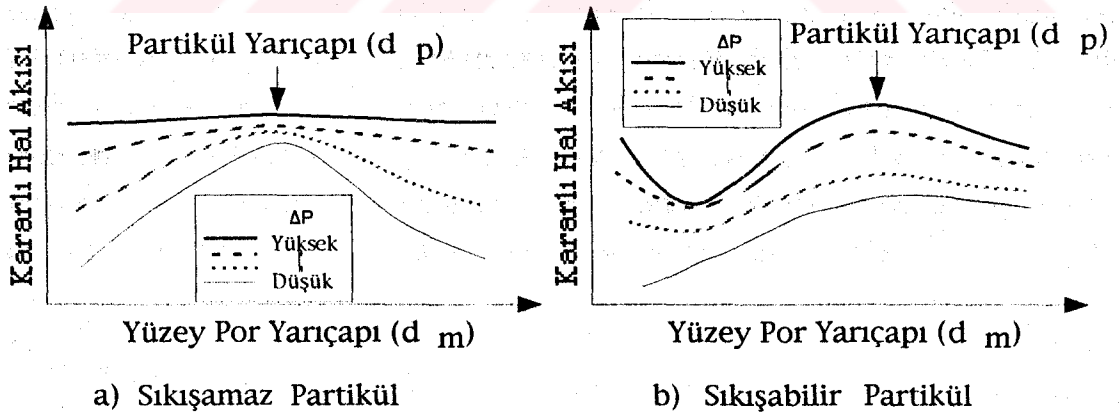
Membranın besleme ve sızıntı tarafındaki basınç farklılığı (ΔP) ve membran por boyutunun nitrat ve CTAB rejeksiyonu üzerindeki etkisi birbiriyle

yakından ilişkili olduğundan bir arada değerlendirilmesinin daha uygun olduğu düşünülmüştür. Membran üzerindeki basınç farkı ile membran por büyüklüğüne bağlı olarak rejeksiyonlarda önemli değişimler olmaktadır. Bu durum tamamen hedef kirleticinin büyüklüğüne, membran por boyutuna, membran üzerinde biriken kirleticilerin yapısına ve basınç farklığına bağlıdır. Bu faktörler membran üzerindeki dirençler üzerinde önemli etkilere sahiptirler. Genel olarak bir membrandan geçen akı;

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (3.1)$$

ile ifade edilir. Bu ifadede μ sızıntının viskozitesi, R_t ise toplam direnci gösterir. R_t değeri; membranın (R_m), kek tabakasının (R_c) ve membrandaki porların tıkanması sonucu ortaya çıkan tıkanma dirençlerinin (R_b) toplamına eşittir. (3.1) nolu ifadeye göre basınç farklığının artışıyla akının artması beklenir. Ancak belli ΔP 'den sonra, oluşan dirençlerden dolayı akıyı daha fazla arttırmak mümkün değildir.

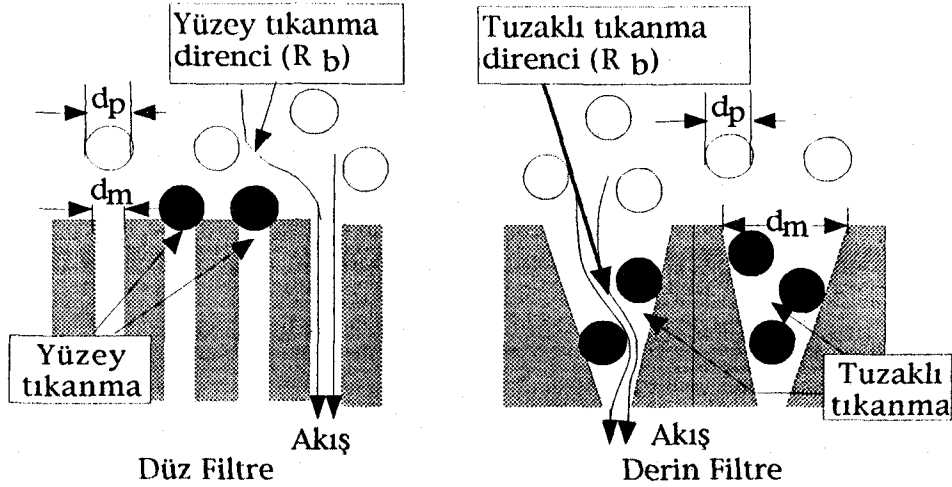
Literatürde sıkışabilir ve sıkışamaz kirleticilerin, ΔP artışı ve membran por boyutuna bağlı olarak kararlı haldeki akı değişimleri şekil 3.15 a ve b'de gösterilmiştir (48).



Şekil 3.15. Sıkışabilir ve sıkışamaz partiküllerin basınç farkı ve membran por boyutuna bağlı olarak akı değişiminin şematik gösterimi.

Mikrometre ve daha az tane boyutuna sahip taneciklerin uzaklaştırılmasında iki tür membranın kullanılması mümkündür. Bunlardan birincisi düz tipli

membran filtreler diğeri ise derin membran filtrelerdir. Şekil 3.16'da bu iki tip membran filtrede tıkanma olayları sonucu oluşan durum gösterilmektedir (48).

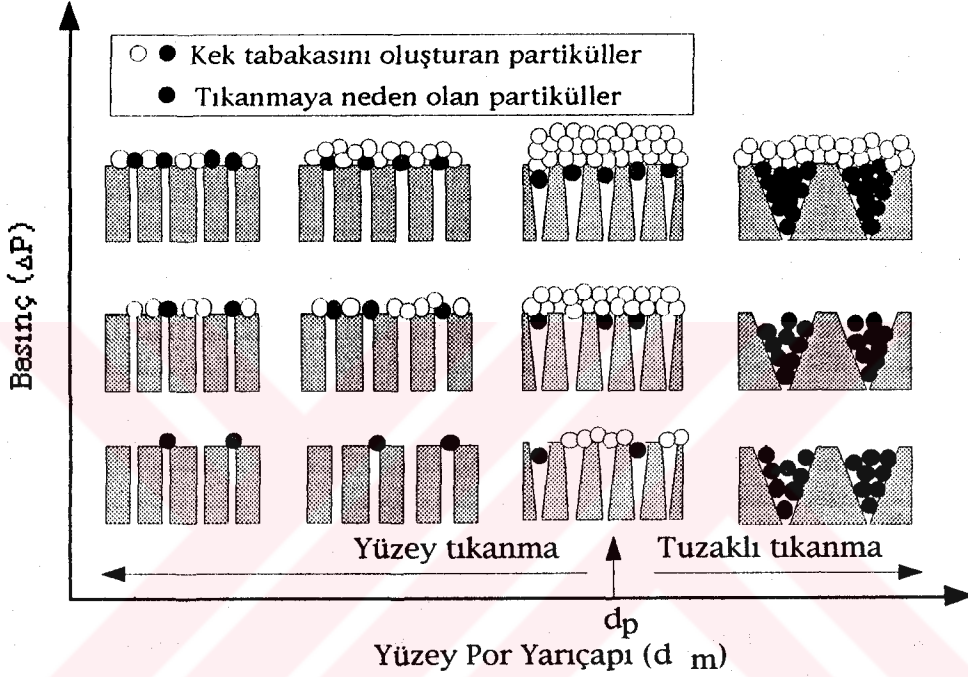


Şekil 3.16. Yüzey ve tuzaklı tıkanmaların şematik gösterimi.

Partiküllerin uzaklaştırılmasında derin filtrelerin kullanılması sırasındaki mekanizma ile düz filtrelerin kullanılması sırasındaki mekanizmalar birbirinden farklıdır. Membran porları arasında yakalanmış olan partiküllerin, besleme akısının etkisiyle sürüklenerek temizlenmesi oldukça güçtür. Kirletici partiküllerin membranın porları arasında yakalanmasıyla oluşan tıkanmalar, tuzığa düşürülmüş tıkanma olarak tanımlanır. Düz filtrelerde partiküller membran yüzeyinde tutulurlar ve membran yüzeyindeki porları tıkarlar. Bu tür tıkanmalar yüzey tıkanmaları olarak isimlendirilir. Partiküllerin sıkışamaz olduğu durumlarda, membran por yarıçapı ve ΔP artışına bağlı olarak porların tıkanması ve kek oluşumu şematik olarak Şekil 3.17'deki gibi gösterilebilir.

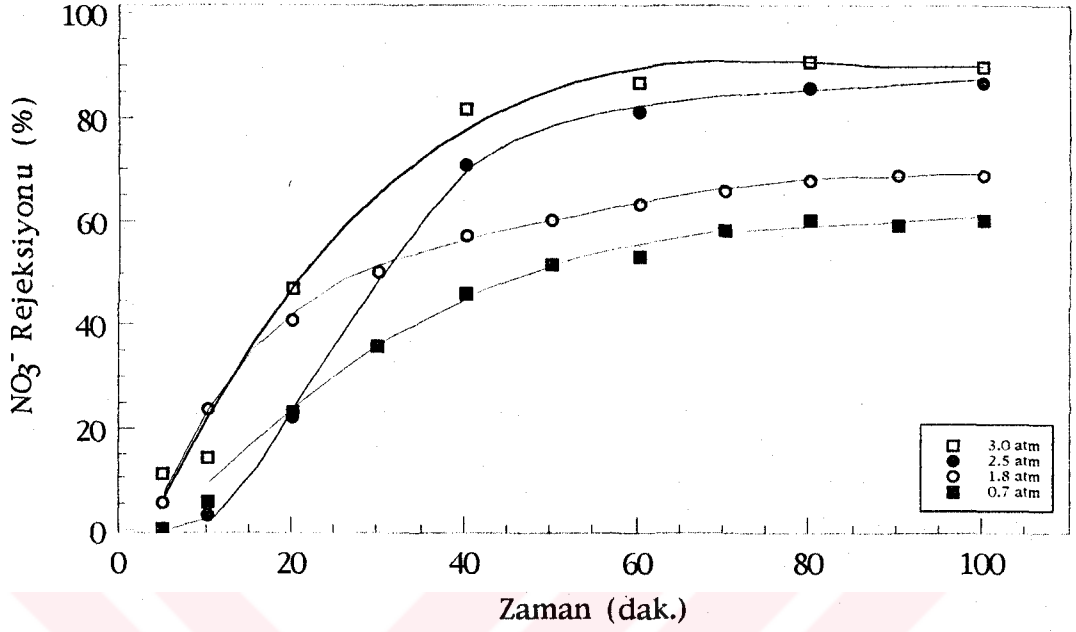
Membran por yarıçapı (d_m) ile tanecik yarıçapı (d_p) arasındaki ilişki ve membran yüzey yapısı arasındaki farklılıklar, partiküllerin sıkışması ve porların tıkanma biçimini etkilemektedir. Şekil 3.16'dan düşük ΔP 'lerde R_m ve R_b açıkça baskın olan dirençlerdir. Kek oluşumunun ilk kademelerinde, partiküller membran porlarını tıkar ve kolaylıkla uzaklaştırılmazlar. Tuzaklı tıkanma direncinin büyük olmasından dolayı sadece küçük bir kek tabakası oluşur. Membran yüzey por yarıçapının (d_m) küçük olduğu düz

filtrelerde membran direncinin büyük olmasından dolayı azda olsa bir kek tabakası oluşur ve kek tabaka kalınlığının artmasıyla, kek tabakasına bağlı olan partikül sayısı artar. Bu nedenle Şekil 3.15'de de gösterildiği gibi düşük ΔP 'lerde d_m ve d_p 'nin birbirine yakın olduğu noktalarda kararlı hal akısında bir maksimum değer vardır ve ΔP artışıyla kararlı haldeki akı değişimi tüm membran por boyutları için fazla bir değişim göstermez (48).

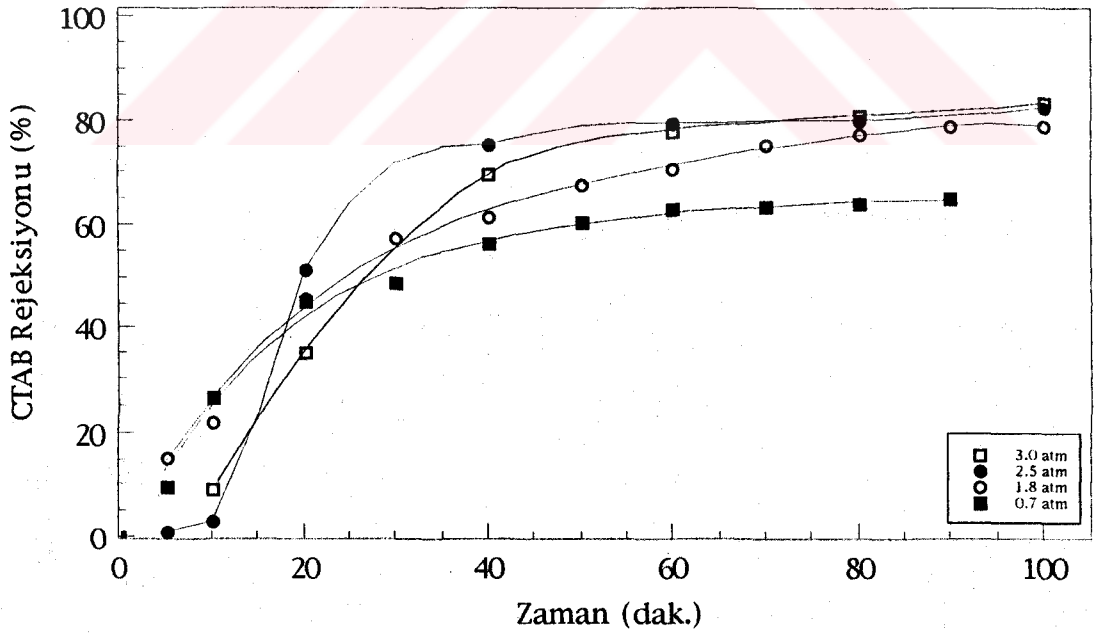


Şekil 3.17. Sıkışmaz partiküller ile kek oluşumu ve porların tıkanmasının şematik gösterimi.

Yukarıda açıklanan bilgiler doğrultusunda $0.2 \mu\text{m}$ 'lik membranlarda ΔP 'nin nitrat ve CTAB rejeksiyonları üzerine olan etkileri Şekil 3.18 ve 3.19'da gösterilmiştir. Bu şekillerden ΔP artışıyla rejeksiyonların arttığı görülmektedir. Membran üzerindeki basınç farkının artmasıyla kek tabakasının oluşması kolaylaşmaktadır. Özellikle membran porları arasına misellerin girişinin artması sonucu, daha küçük por yapısı oluşmakta ve rejeksiyonlar artmaktadır. Ancak nitrat rejeksiyonlarının artışı CTAB rejeksiyonlarının artışından daha fazladır. ΔP artışıyla rejeksiyon eğrileri birbirine yaklaşmaktadır. Bu durum CTAB rejeksiyon eğrilerinde daha belirgindir.

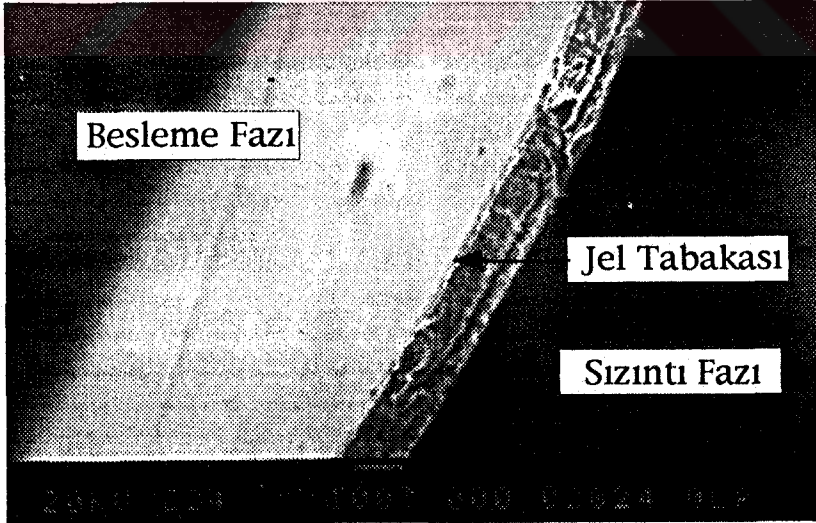


Şekil 3.18. ΔP 'nin fonksiyonu olarak nitrat rejeksiyonunun zamanla değişimi (pH=8, CTAB/nitrat=6, Membran por boyutu=0.2 μm , T=30°C).

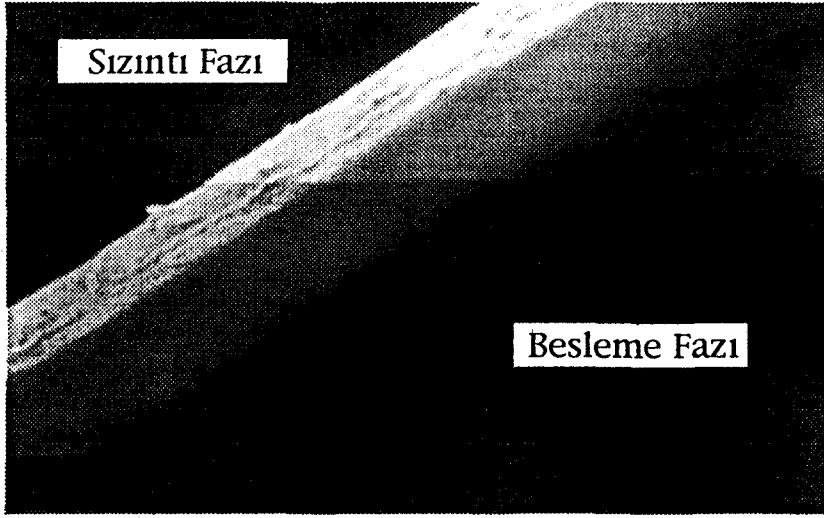


Şekil 3.19. ΔP 'nin fonksiyonu olarak CTAB rejeksiyonunun zamanla değişimi (pH=8, CTAB/nitrat=6, Membran por boyutu=0.2 μm , T=30°C).

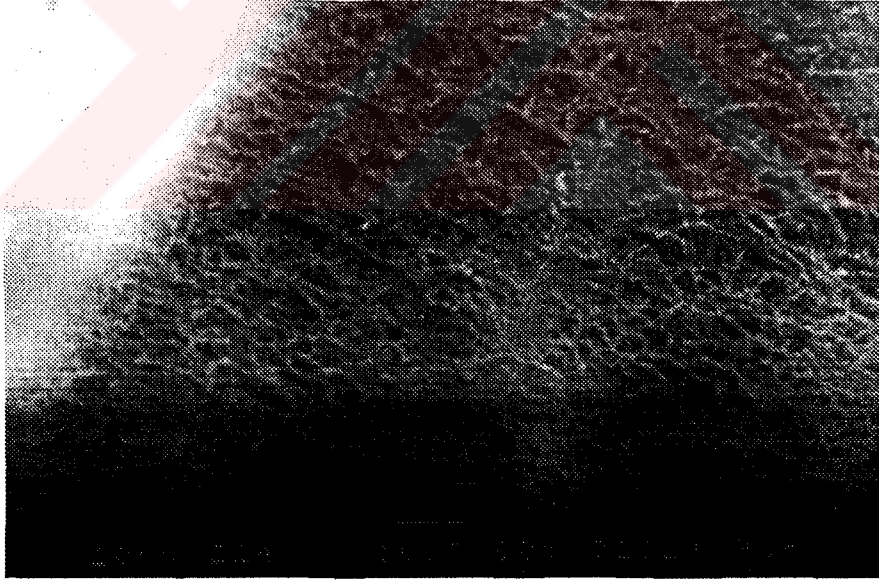
CTAB ve nitrat rejeksiyonlarındaki artışların nedenini açıklamak amacıyla 1.8 ve 2.5 atm'lik ΔP 'lerde, 0.2 μm 'lik membranların dik kesitlerinin SEM incelemeleri yapılmıştır. Şekil 3.20 ve 3.21'de sırasıyla 1.8 atm ve 2.5 atm basınç farklarında, membranların SEM mikrografları görülmektedir. Şekil 3.21 incelendiğinde, $\Delta P=2.5$ atm'de membran porlarının yüzey aktif madde ile dolduğu görülmektedir. Halbuki Şekil 3.20'de 1.8 atm'de membran porları hemen hemen boş olarak gözükmektedir. $\Delta P=1.8$ atm'de sadece yüzeydeki jel tabakasının nitrat ve CTAB rejeksiyonuna etki ettiği söylenebilir. Bu durum yukarıdaki iki farklı ΔP 'ye ait membranın daha ileri büyütülmüş SEM mikrograflarında çok daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Şekil 3.22 ve Şekil 3.23'de 0.2 μm 'lik membranın, $\Delta P=1.8$ ve 2.5 atm'deki dik kesitleri sırasıyla 1000 ve 500 kat büyütülmeli olarak gösterilmektedir. Şekil 3.22'de membran porlarının yüzeye yakın yerler haricinde boş olduğu görülmektedir. Ancak daha az büyütülmüş olsa bile $\Delta P=2.5$ atm olduğunda porların dolu olduğu Şekil 3.23'den rahatça görülebilmektedir. Bu bilgiler ışığında, $\Delta P=1.8$ atm olduğunda yalnızca kek direncinin etkili olduğu, $\Delta P=2.5$ iken hem kek hemde tıkanma direncinin ortaya çıktığı söylenebilir. Membran porlarının yüksek basınçtan dolayı iyice dolması sonucu yukarıda bahsedildiği gibi tuzaklı yakalanma mekanizması etkin olmakta ve doğal olarak rejeksiyonlarda artışlar kaydedilmektedir.



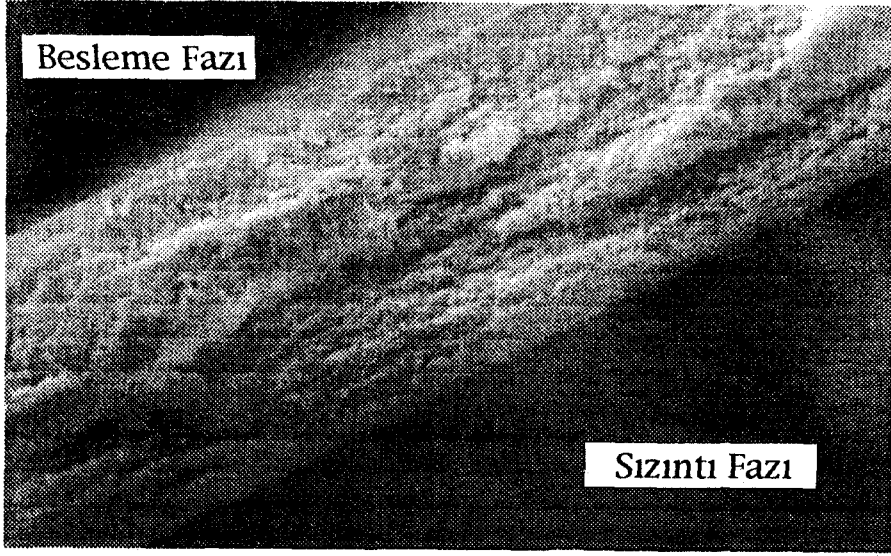
Şekil 3.20. 0.2 μm 'lik membranın $\Delta P=1.8$ atm'de 100 kat büyütülmüş dik kesit taramalı elektron mikrografı.



Şekil 3.21. 0.2 μm 'lik membranın $\Delta P=2.5$ atm'de 100 kat büyütülmüş dik kesit taramalı elektron mikrografı.

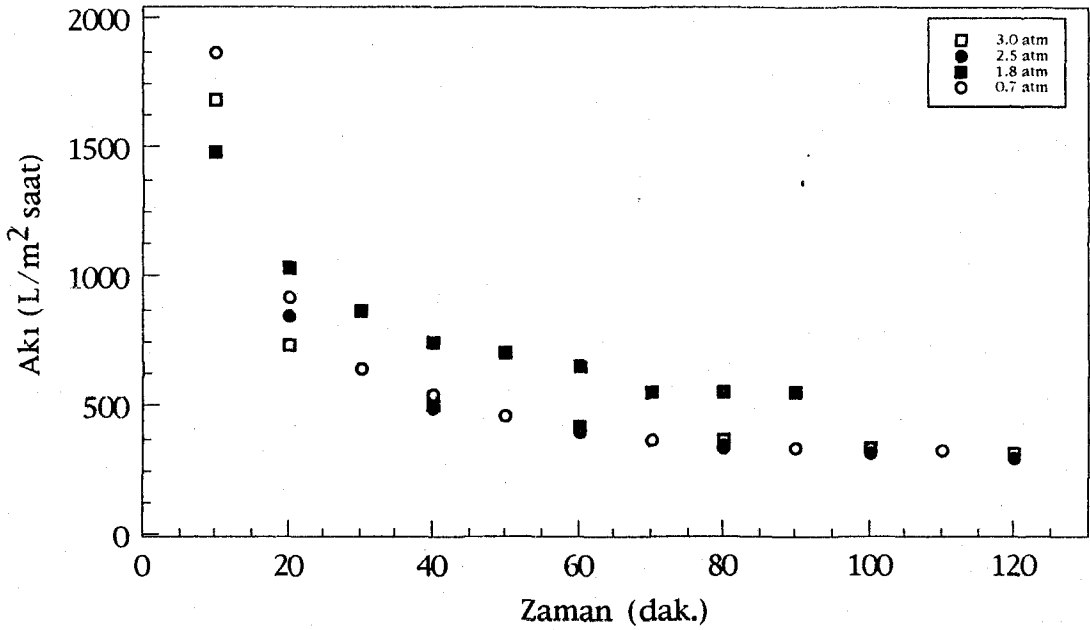


Şekil 3.22. 0.2 μm 'lik membranın $\Delta P=1.8$ atm'de 1000 kat büyütülmüş dik kesit taramalı elektron mikrografı.



Şekil 3.23. 0.2 μm 'lik membranın $\Delta P=2.5$ atm'de 500 kat büyütülmüş dik kesit taramalı elektron mikrografı.

Şekil 3.24'de ise membran üzerindeki basınç farkının akılar üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Akı üzerinde etkiye sahip bir çok faktör vardır. Bu nedenle akı davranışını tam olarak açıklamak zordur. Şekil 3.24'den de görülebildiği gibi en yüksek akı değerleri $\Delta P=1.8$ atm olduğunda elde edilmektedir. Ancak basıncın artırılması ile membrandan geçen akı miktarında artmalar yerine azalmalar ortaya çıkmaktadır. Bunun yanısıra $\Delta P=0.7$ atm olduğundaki akı; ΔP 'nin 1.8 atm olduğu durumdakinden düşük ve hemen hemen yüksek ΔP 'lerdeki akılara eşittir. 3.1 nolu ifadeden de görülebildiği gibi membran prosesindeki akı ΔP ile doğru, membran üzerindeki dirençler ile ters orantılıdır. ΔP 'nin 0.7 atm olduğunda düşük akı değerleri elde edilmesi tamamen basınç farkının az olmasından kaynaklanmaktadır. ΔP 'nin 1.8 atm'ye çıkması ile akı değerlerinde artmalar görülmektedir. Ancak daha ileri basınç artışlarında akı değerleri tekrar azalmaktadır. Bu durumun besleme tarafındaki misellerin yüksek basınç farkı nedeniyle membran porları arasına girmeleri ve ek dirençler oluşturmasından kaynaklandığı söylenebilir.

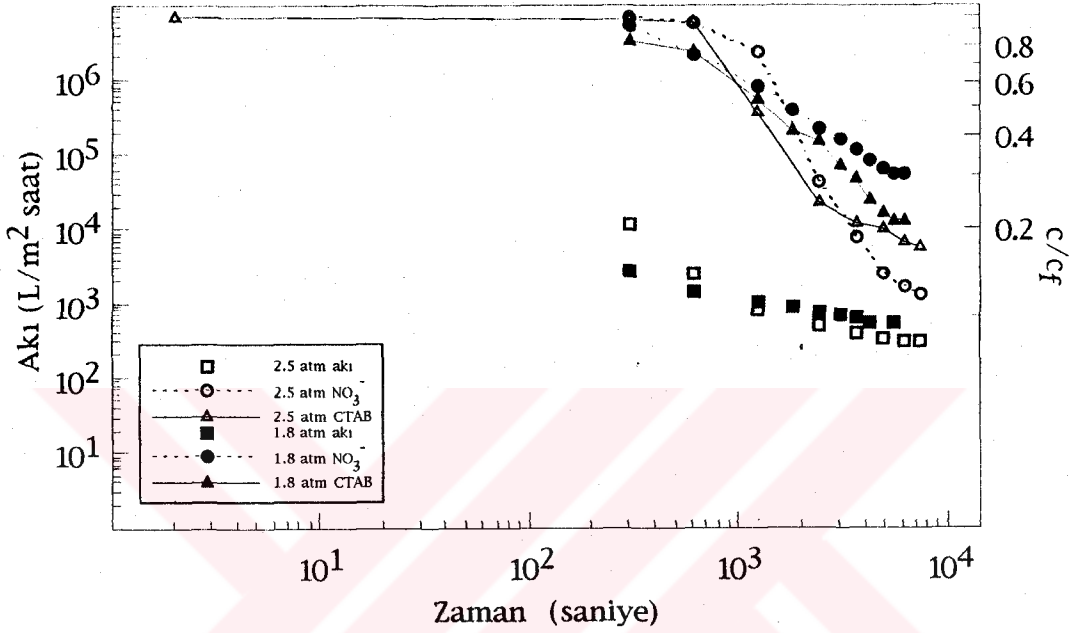


Şekil 3.24. ΔP 'nin fonksiyonu olarak akıların zamanla değişimi (pH=8, CTAB/nitrat=6, Membran por boyutu=0.2 μm , T=30°C).

Şekil 3.24'ün incelenmesi durumunda 2.5 atm'den 3 atm'lik basınç farkına çıkmakla fazla bir akı artışı olmadığı görülmektedir. Daha yüksek ΔP 'lerde ise daha büyük dirençlerin oluşması nedeniyle belli bir ΔP 'den sonra akıyı daha fazla arttırmanın mümkün olmadığı gözlenmiştir. Çalışılan besleme fazı tamamen saf çözücü olsa bile, belli bir basınç değerinden sonra akının daha fazla artmadığı ve akının basınç farkının fonksiyonu olmadığı bilinmektedir. Bütün bu sonuçlar ışığında akıyı etkileyen ana faktörün, düşük basınçlarda basınç farkının, yüksek basınçlarda ise, membran üzerinde oluşan dirençlerin olduğu söylenebilir.

Şekil 3.25'de ise membran üzerindeki basınç farklılığının fonksiyonu olarak normalize edilmiş nitrat ve CTAB konsantrasyonları ile sızıntı akılarının zamanla değişimi gösterilmektedir. Şekilden $\Delta P=1.8$ atm için son CTAB rejeksiyonunun nitrat rejeksiyonundan daha büyük olduğu görülmektedir. Ancak basınç farkı 2.5 atm'ye çıktığında bu kez nihai nitrat rejeksiyonu CTAB rejeksiyonundan büyük olmaktadır. ΔP artışıyla membran porlarının arasına giren misel miktarı artmaktadır. Bu artışın daha yoğun bir ikincil membran oluşumuna sebep olduğu ve bu nedenle CTAB rejeksiyonu ve buna bağlı olarak nitrat rejeksiyonların arttığı düşünülmektedir. Daha öncede

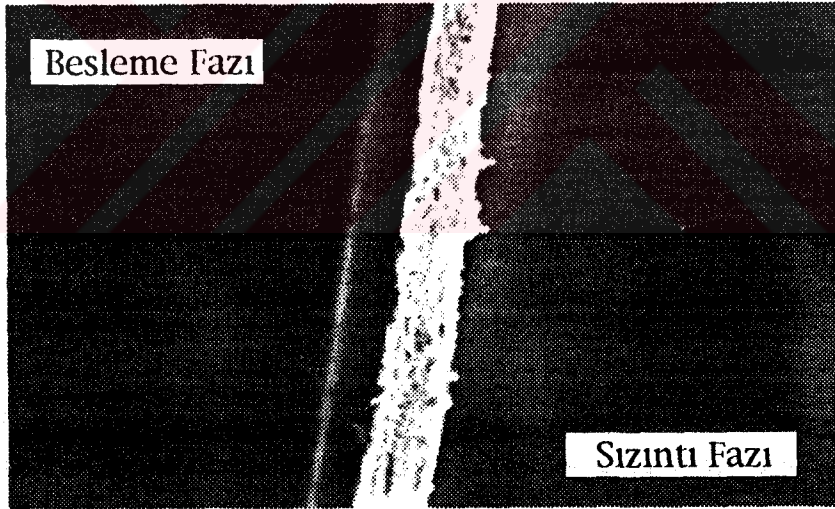
açıklanmaya çalışıldığı gibi ΔP , kek tabaka oluşumu ve direncini önemli ölçüde etkiler. Yüksek ΔP 'lerde membran porları arasına girmiş olan monomerlerin sızıntı akısına geçme olasılığı yüksektir. Şekil 3.18'de gösterilen nitrat rejeksiyonlarının Şekil 3.19'da gösterilen CTAB rejeksiyonlarından daha yüksek olması bu şekilde açıklanabilir.



Şekil 3.25. ΔP 'nin fonksiyonu olarak normalize edilmiş nitrat ve CTAB konsantrasyonları ile sızıntı akılarının zamanla değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, pH=8, CTAB/nitrat=6, Membran por boyutu=0.2 μm , T=30°C).

Şekil 3.25'den rejeksiyonların başlama zamanının $\Delta P=1.8$ atm olduğunda yaklaşık 600 saniye, $\Delta P=2.5$ atm olduğunda ise yaklaşık 1000 saniye olduğu görülmektedir. $\Delta P=2.5$ atm için limit akı değeri $\Delta P=1.8$ atm'deki limit akı değerinden daha küçüktür. Bu durum porların yüksek ΔP 'lerde daha fazla dolmasıyla açıklanabilir. Başlangıçta akının yüksek ΔP 'de daha yüksek olması, porların boş olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, zaman ilerledikçe yüksek basınç farkından dolayı porların $\Delta P=1.8$ atm'dekinden daha fazla dolması sonucu $\Delta P=2.5$ atm'de akının azalması daha fazla olmaktadır. Bu durum tuzaklı tıkanma mekanizması ile açıklanabilir. Düşük ΔP 'lerde ise yüzey tıkanma olayı daha baskındır.

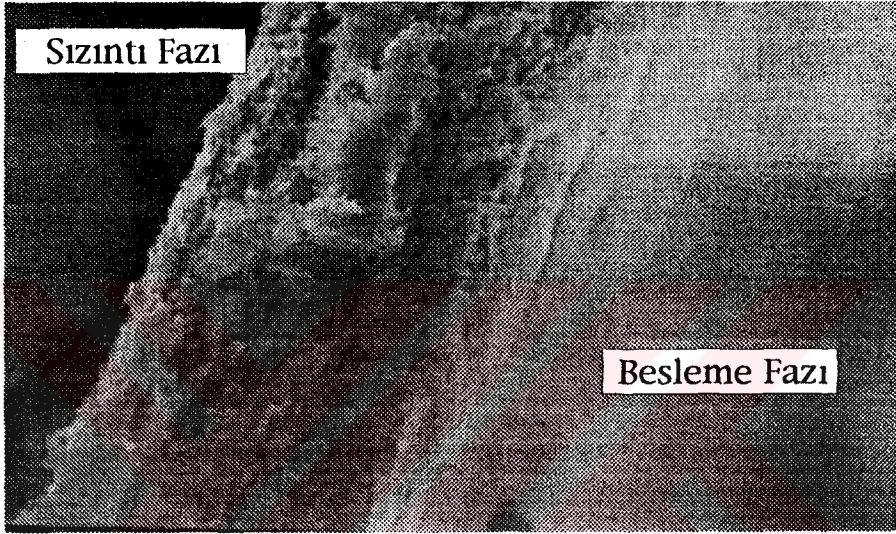
Membran üzerindeki basınç farkı kadar, kullanılan membranın por boyutu da rejeksiyonları önemli derecede etkilemektedir. Membran por boyutunun basınç farkı ile birlikte nitrat ve CTAB rejeksiyonları üzerindeki etkileri sırasıyla Şekil 3.29 ve 3.30'da gösterilmektedir. Şekil 3.29'dan 1.8 ve 2.5 atm'lik basınç farklarında 0.8 μm 'lik membranların nitrat rejeksiyonlarının pek fazla değişmediği görülmektedir. Ancak her iki ΔP 'de de 0.8 μm 'lik membranın nitrat rejeksiyonu, 0.2 μm 'lik membranla elde edilen rejeksiyon değerlerinden daha fazladır. Bu durum 0.8 μm 'lik membranda tuzaklı tıkanma olayının etkin olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak ΔP artışıyla her iki tür membranın nitrat rejeksiyonları birbirine yaklaşmaktadır. Bu durum 0.2 μm 'lik membranın, yüksek ΔP 'lerde tuzaklı mekanizma gösterme eğilimini ortaya koymaktadır. Ayrıca Şekil 3.20 ve Şekil 3.26'da membranların SEM incelemeleri bunu kanıtlamaktadır. Şekil 3.26'da 0.8 μm 'lik membranın $\Delta P=1.8$ atm'de porlarının tamamen dolu olduğu, aynı koşullara sahip 0.2 μm 'lik membranın ise porlarının boş olduğu Şekil 3.22'den görülmektedir.



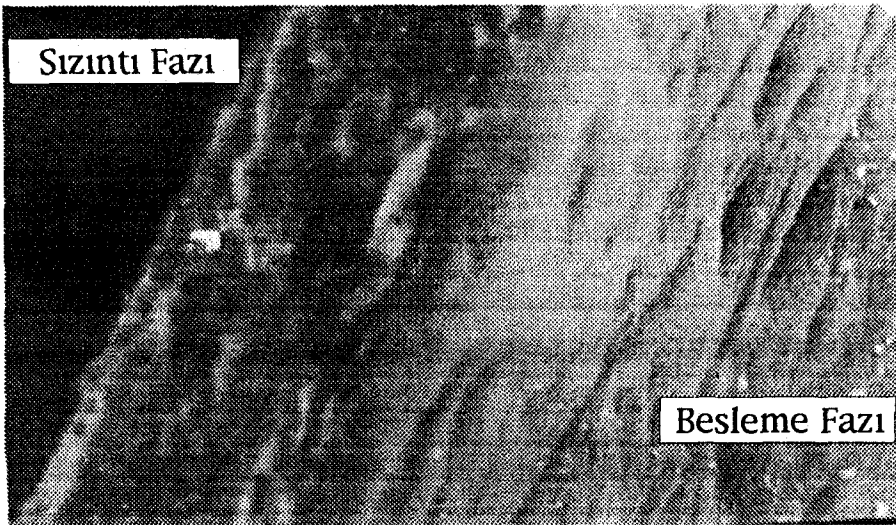
Şekil 3.26. 0.8 μm 'lik membranın $\Delta P=1.8$ atm'de 100 kat büyütülmüş dik kesit taramalı elektron mikrosafı.

Şekil 3.29 ve 3.30'dan da görülebildiği gibi basınç artışı membranın por boyutuna bağılı olarak rejeksiyonlarda artışlara yol açmaktadır. Bu artışlar küçük por boyutuna sahip membranlarda daha fazla olmaktadır. 0.8 μm 'lik membranların yüksek basınçlardaki davranışları ise birbirine yakındır. Bu durum Şekil 3.27 ve 3.28'de 0.8 μm 'lik membranın, ΔP 'nin 1.8 ve 2.5 atm

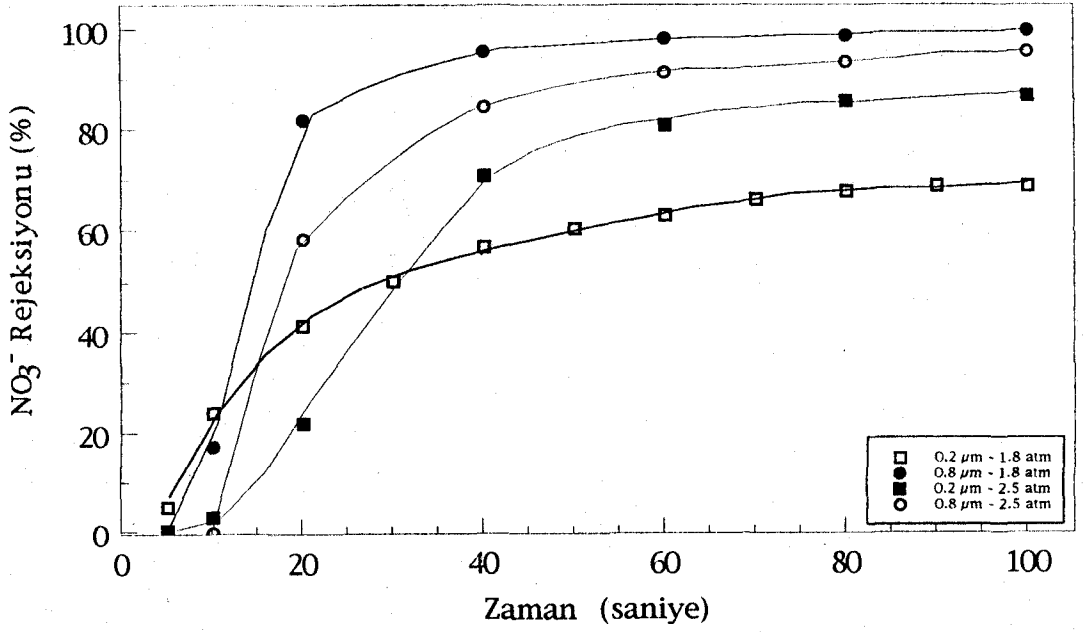
olması durumunda 500 kat büyütülmüş dik kesit SEM incelemeleri ile görülmektedir. Bu mikrograflardan görüldüğü gibi 2.5 atm'lik basınç farkında porların doluluğu ile yüzeydeki jel tabakasının kalınlığı, $\Delta P=1.8$ atm durumundakinden biraz daha fazladır. Çünkü membran por boyutunun yeterince büyük olmasından dolayı düşük basınçlarda bile porların dolması kolaydır. Ancak yüksek basınçlarda porların dolmasından dolayı, jel tabaka kalınlığında artış görülmektedir.



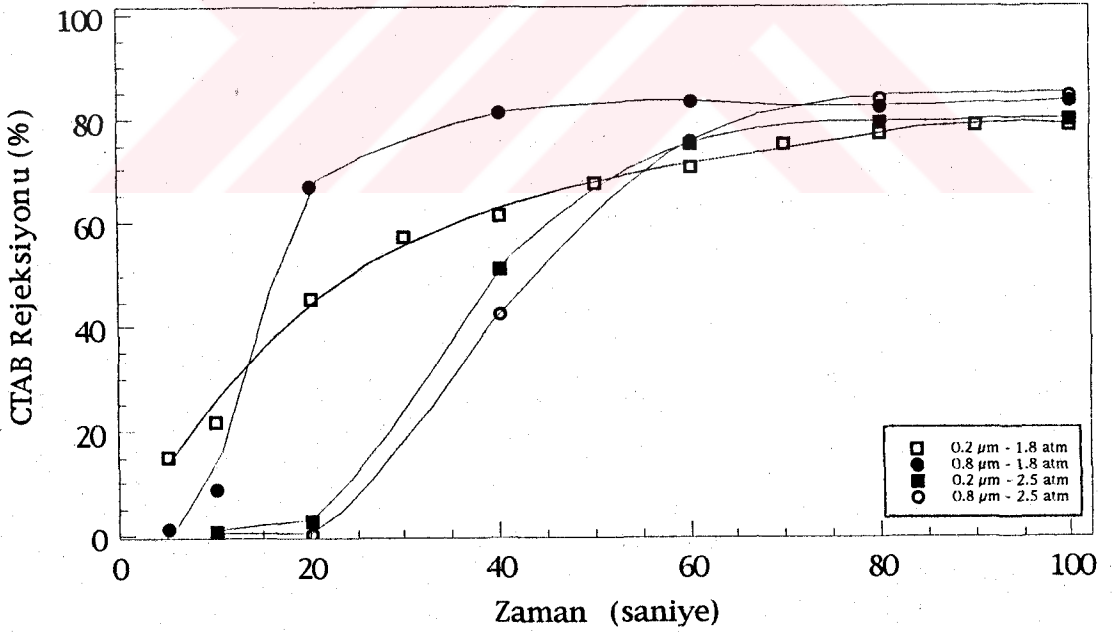
Şekil 3.27. 0.8 μm 'lik membranın $\Delta P=1.8$ atm'de 500 kat büyütülmüş dik kesit taramalı elektron mikrosafı.



Şekil 3.28. 0.8 μm 'lik membranın $\Delta P=2.5$ atm'de 500 kat büyütülmüş dik kesit taramalı elektron mikrosafı.



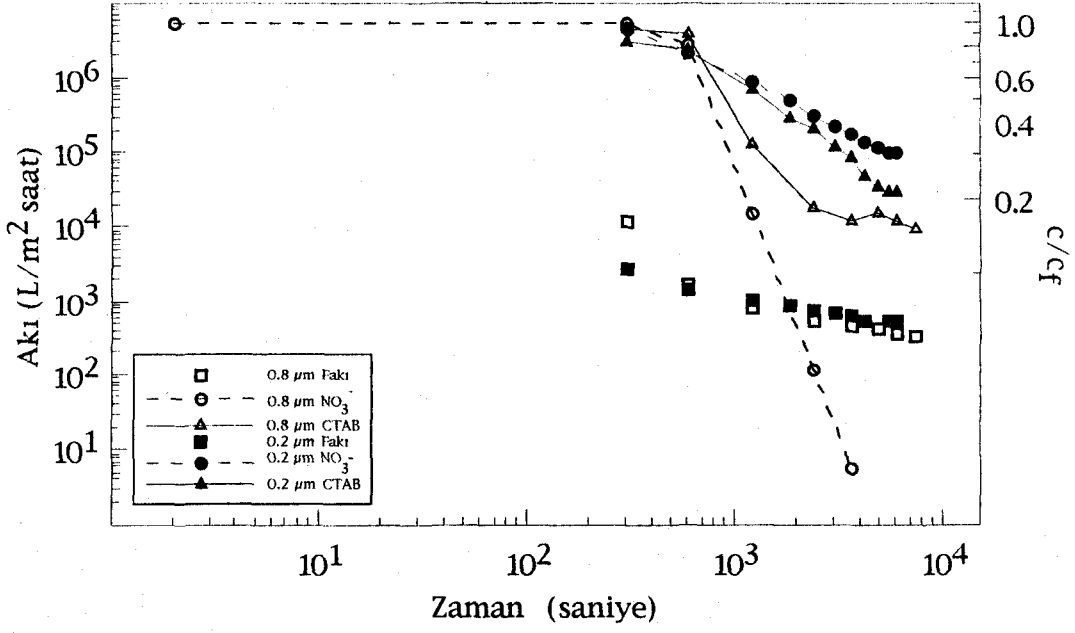
Şekil 3.29. ΔP ve membran por boyutunun fonksiyonu olarak nitrat rejeksiyonunun zamanla değişimi (pH=8, CTAB/nitrat=6, T=30°C).



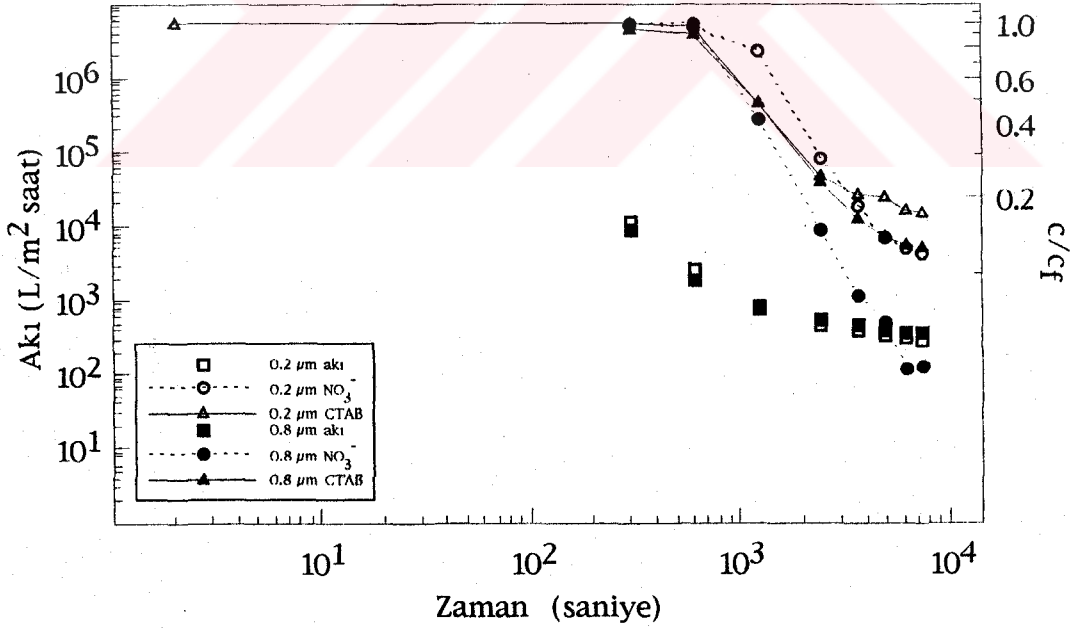
Şekil 3.30. ΔP ve membran por boyutunun fonksiyonu olarak CTAB rejeksiyonunun zamanla değişimi (pH=8, CTAB/nitrat=6, T=30°C).

Şekil 3.30'dan CTAB rejeksiyonunun düşük ΔP ve büyük membran por boyutlarında daha yüksek olduğu görülmektedir. 0.8 μm 'lik membranlarda ΔP 1.8 atm olduğunda rejeksiyon kısa zamanda kararlı hale ulaşırken, aynı membranın 2.5 atm'lik basınç farkında rejeksiyonu daha yavaş kararlı hale gelmektedir. Ancak farklı iki ΔP için, nihai CTAB rejeksiyonu 0.8 μm 'lik membran için aynı olmaktadır. 1.8 ve 2.5 atm'lik ΔP değerleri için farklı rejeksiyon eğrilerinin oluşması, yüksek basınçta (2.5 atm) monomerlerin membrandan daha kolay geçmeleri ve dolayısıyla membran porlarının dolmasının zaman almasından kaynaklanmaktadır. 1.8 atm'de filtrasyonun başlaması ile birlikte, membran porları arasına giren misellerin sızıntıya geçişlerine yol açacak bir zorlamaya daha az maruz kalmaları nedeniyle, membran içerisindeki yerleşimi kolay olmakta ve ikincil membran oluşumu hızlanmaktadır. Aynı davranış biçimi 0.2 μm 'lik membranların 1.8 ve 2.5 atm'lik basınç farklarında da görülmektedir. Ancak 0.2 μm 'lik membranın rejeksiyon eğrileri, 0.8 μm 'lik membranın 1.8 ve 2.5 atm'lik ΔP rejeksiyon eğrilerin arasında kalmaktadır. Sonuç olarak 0.2 μm 'lik membranlardaki CTAB rejeksiyonu da, 0.8 μm 'lik membranların CTAB rejeksiyonlarına yaklaşmaktadır. Buna rağmen, yüksek ΔP değerlerinde CTAB rejeksiyonlarının her iki membran için başlangıçta düşük olduğu, ΔP değeri azaldıkça dengeye ulaşma hızının arttığı görülmektedir.

Şekil 3.31 ve 3.32'de ise sırasıyla $\Delta P=1.8$ ve 2.5 için 0.2 ve 0.8 μm 'lik membranların, zamanla sızıntı akıları ile normalize edilmiş nitrat ve CTAB konsantrasyonlarının değişimi gösterilmektedir. Şekil 3.31'den 0.8 μm 'lik membranlardaki nitrat ve CTAB konsantrasyonlarının azalma hızının 0.2 μm 'lik membranlarından daha hızlı olduğu görülmektedir. 0.8 μm 'lik membranlarda yaklaşık 600 saniyelik bir gecikme sonrasında sızıntıda hem nitrat hemde CTAB bakımından azalma başlarken, bu süre 0.2 μm 'lik membran için yaklaşık 300 saniyedir. Şekil 3.32'deki 2.5 atm'lik ΔP için, gecikme periyodu hemen hemen aynı olup yaklaşık 500 saniyedir. Bu nedenle jel oluşum mekanizması ve yapısının membran por boyutu, partikül boyut dağılımı ve ΔP 'den önemli ölçüde etkilendiği söylenebilir.



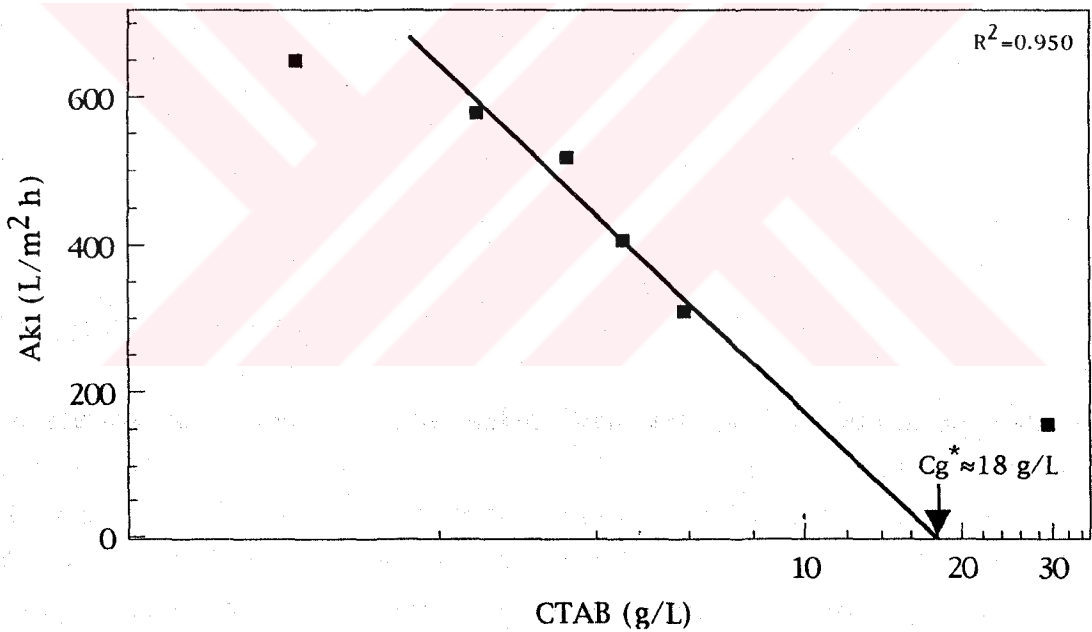
Şekil 3.31 Membran por boyutu ile normalize edilmiş nitrat ve CTAB konsantrasyonları ile sızıntı akılarının zamanla değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, pH=8, CTAB/nitrat=6, $T=30^\circ C$).



Şekil 3.32 Membran por boyutu ile normalize edilmiş nitrat ve CTAB konsantrasyonları ile sızıntı akılarının zamanla değişimi ($\Delta P=2.5$ atm, pH=8, CTAB/nitrat=6, $T=30^\circ C$).

3.5. Jel Konsantrasyonu (C_g)

Ultrafiltrasyon sisteminde elde edilen limit akı (J_∞) değerleri ile besleme tarafındaki CTAB konsantrasyonlarının (c_f) logaritmik değerleri arasında bir grafik çizildiğinde, eğrinin ekstrapolasyonu sonucunda ($J_\infty = 0$ için $c_f = c_g$ olacağından) jel konsantrasyonu (c_g) belirlenebilir. $\log c_f$ ile J_∞ arasındaki değişim lineer olmadığı zaman, $\log c_f$ değerlerine karşılık J_∞ grafiğinin lineer kısmının ekstrapolasyonu ile elde edilen konsantrasyon yalancı jel konsantrasyonu olarak tarif edilir ve c^*_g ile gösterilir (37). Farklı yüzey aktif madde besleme konsantrasyonlarına sahip denemeler sonucunda elde edilen limit akı değerleri ile $\log c_f$ değerlerinin grafiği ve bu grafiğin lineer kısmı yardımıyla bulunan yalancı jel konsantrasyonu Şekil 3.33'de gösterilmiştir.



Şekil 3.33. c^*_g değerini belirlemek için kullanılan CTAB konsantrasyonu ile sızıntı akısının değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, pH=8, Membran por boyutu=0.2 μm , T=30°C).

Bu değer elde edilmesinde kullanılan J_∞ değerleri yaklaşık 18000 saniye sonra elde edilen akı değerleridir. Şekildeki lineer kısımdan $J_\infty = 0$ olduğu durumda yalancı jel konsantrasyonu yaklaşık 18 g/L olarak bulunmuştur. Bu değer çok üzerinde gerçekleştirilen deneylerde bile tatmin edici akı değerleri elde edilmektedir. Jel konsantrasyonunun küçük olması çapraz akış

filtrasyonunun verimliliğini artıran maksimum besleme yüzey aktif madde konsantrasyonuna bazı kısıtlamalar getirmektedir. Bu nedenle c^*_g değerinin belirlenmesi önemlidir. Farklı membranların c^*_g değerlerinin belirlenmesiyle CTAB ile nitrat uzaklaştırma proseslerinde kullanılacak en avantajlı membranın seçilmesi mümkündür. Bu şekilde belirlenen membranlar ile yüksek rejeksiyonlar yanında, yüksek akı değerlerinin elde edilmesi beklenmektedir.

3.6. Nitrat Rejeksiyonu Üzerine Besleme Fazındaki Diğer Anyonların Etkisi

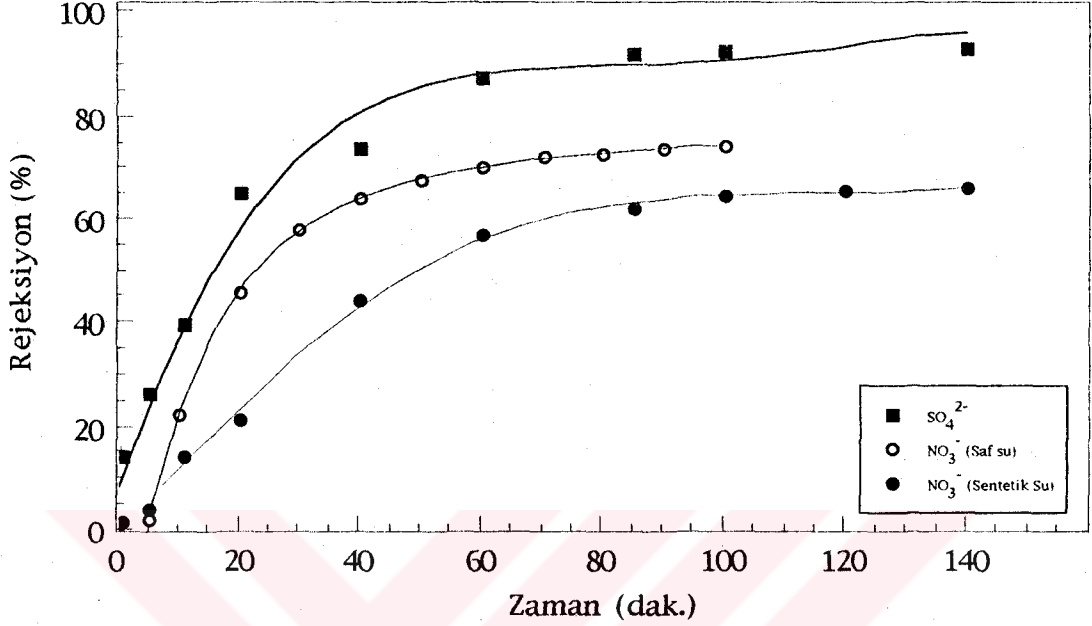
Bilindiği gibi CTAB kuvvetli baz bir anyon değiştici reçine gibi davranmaktadır. Nitrat iyonlarını bağlaması sırasında brom iyonları suya bırakılmaktadır. Ancak anyon değiştici reğinelerde iyonların yer değiştirme önceliği vardır. Bazı anyonların tercih sırası $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > HPO_4^{2-} > NO_3^- > HCO_3^-$ şeklindedir. Bu nedenle su içerisindeki nitrat iyonlarından başka anyonların bulunması durumunda, öncelikli olarak bunlar misellere bağlanırlar. Bu durumda misellere bağlanan nitrat iyonu miktarı azalır. Bu durumu incelemek amacıyla sentetik bir içme suyu hazırlanmış ve sudaki mevcut diğer iyonların nitrat rejeksiyonuna etkisi incelenmiştir. Hazırlanan sentetik su içerisindeki anyonların konsantrasyonları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Hazırlanan sentetik sert suyun kimyasal yapısı

Anyon	Konsantrasyon (mg/L)
SO_4^{2-}	3.7
Cl^-	60
CO_3^{2-}	10
HCO_3^-	20
NO_3^-	100

Mevcut anyonların hepsinin izlenmesi yerine, nitratla birlikte, özellikle nitratlı içme suyu kaynaklarında oldukça sık rastlanılan SO_4^{2-} iyonunun rejeksiyonu incelenmiştir. SO_4^{2-} ölçümleri türbidimetrik yöntem ile

belirlenmiştir (44). Elde edilen sonuçlara göre sızıntıdaki nitrat ve sülfat rejeksiyonlarının zamanla değişimi Şekil 3.34'de gösterilmiştir.



Şekil 3.34. Sentetik içme suyunda diğer anyonların nitrat rejeksiyonu üzerindeki etkisi ($\Delta P=1.8$ atm, $pH=8$, $CTAB/nitrat=8$, Membran por boyutu= $0.2 \mu m$, $T=30^{\circ}C$).

Şekil 3.34'de nitratdan başka anyonun bulunmadığı ve aynı koşullara sahip denemenin nitrat rejeksiyon sonuçları da gösterilmiştir. Şekil 3.34'den görülebileceği gibi SO_4^{2-} rejeksiyonu nitrat rejeksiyonundan fazladır. Aynı şekilde, değişik anyonların bulunduğu durumdaki nitrat rejeksiyonunun, nitratdan başka hiç bir anyonun bulunmadığı durumdaki nitrat rejeksiyonundan daha az olduğu da görülmektedir. Bu durum, sudaki mevcut diğer anyonların varlığının nitrat rejeksiyonunu azalttığını belirtmektedir. Sonuç olarak, $CTAB/nitrat$ oranının nitrat rejeksiyonu üzerindeki etkisinin suyun kimyasal yapısı ile değiştiği söylenebilir.

3.7. Membran Kirlenme İndekslerinin Belirlenmesi

Membran yüzeyinde partiküllerin veya çözünen maddelerin birikmesi kirli bir tabaka veya sızıntı akısını engelleyen dinamik bir membran oluşumuna sebep olur ve membranın ayırma özelliklerini etkiler. Tüm bu özellikler membran filtrasyonu süresince değişir. Bu nedenle kirlenmenin etkisini de

içeren membran filtrasyon modelleri geliştirilmektedir. Kirlenmenin etkisinin incelendiği bir kaç filtrasyon modeli vardır. Bu modellerden en basiti kek filtrasyonu kanununa dayanır. Basınç, çapraz akış hızı ve kirlenme tabaka kalınlığı ile sızıntı akısını ilişkilendiren tam bir teorik model Darcy eşitliğine dayanılarak çıkartılmıştır. Bu eşitlik;

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = J = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_c)} \quad (3.2)$$

ile ifade edilir. Bu ifadede

J=Membran akısı

ΔP =Basınç düşüşü

μ =Sıvı viskozitesi

R_m =Membran filtre direnci

R_c =Membran kek direnci

A=Membran yüzey alanı

Kekin kirlenme davranışı deneysel olarak hesaplanan uyarlanmış kirlenme indeksi (Modified Fouling Index) ile belirlenir. Besleme akışının kirlenme potansiyeli kirlenme partiküllerin konsantrasyonu ile orantılıdır. Kek direnci ve kirlenme potansiyeli (J') arasındaki bağıntı;

$$R_c = \frac{V}{A} J' \quad (3.3)$$

ile verilmektedir. Bu ifadedeki V toplanan filtrat hacmidir. (3.2) ifadesi içerisinde (3.3) ifadesi konular ve düzenlenirse,

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta}{\Delta P A} \left[R_m + \frac{V}{A} J' \right] \quad (3.4)$$

elde edilir. $\frac{t}{V}$ ile V arasındaki doğrunun eğimi

$$MFI = \frac{\eta J'}{2 \Delta P A^2} \quad (3.5)$$

ile verilen kirlenme indeksini verir. Membran filtrasyonunun ilk kademelerinde koloidal partiküller membran porları arasında tıkanmaya yol açmaya başlar. Bu aşamada hızlı bir akı azalması gözlenir. Bu durum

$$\frac{t}{V} = kt + \frac{1}{J_0} \quad (3.6)$$

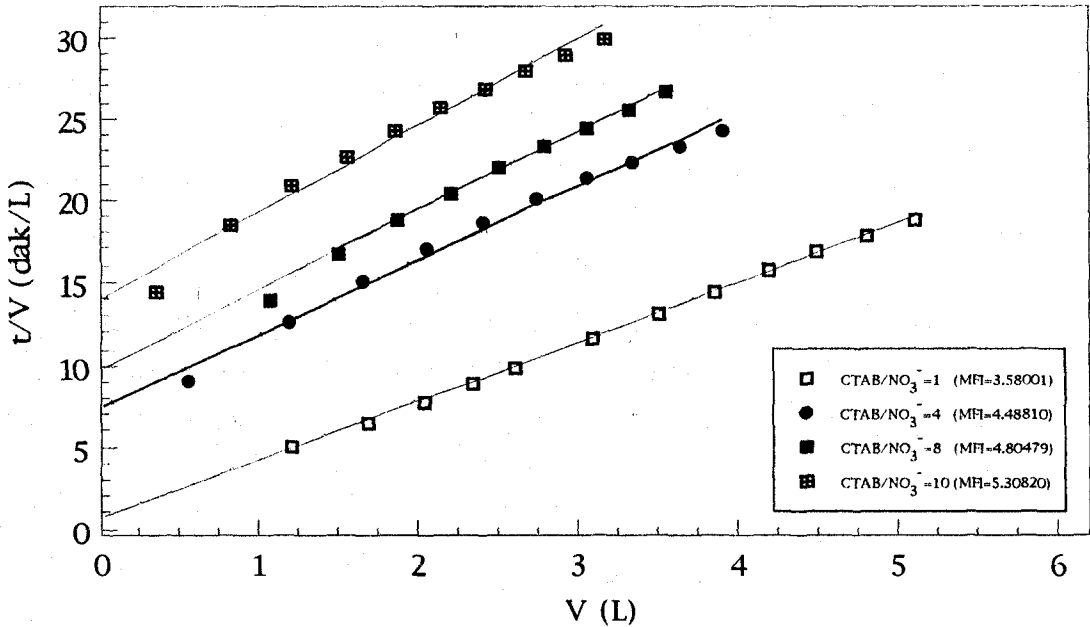
bağıntısı ile karakterize edilir.

J_0 =Membran filtrasyonunun ilk akı değeri

V =Toplanan filtrat hacmi

k =Bir sabit

Jel tabakasının oluşması sonucu akı azalması ise (3.4) nolu bağıntı ile ifade edilen uyarlanmış kek bağıntısı ile tanımlanır. Bu nedenle keskin akı azalmasının, yavaş akı azalmaya dönüştüğü, kek tabakasının daha belirgin oluşmaya başladığı noktadan itibaren elde edilen akı değerlerine göre MFI değerleri belirlenmiştir (18). Deney sırasında membrandan geçen su hacmi yerine akı değerleri ölçüldüğünden, toplanan filtrat hacminin bulunması amacıyla akı grafiklerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla bilgisayar aracılığı ile akı grafiklerinin altındaki alanlar trapazoid kuralı ile hesaplanarak, kümülatif olarak biriken hacimler hesaplanmıştır. Ancak başlangıçtan itibaren biriken hacimler yerine, kek tabakasının belirgin bir şekilde oluşmaya başladığı 300. saniyeden sonraki hacimlerin kümülatif olarak değerleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde Şekil 3.35'deki grafik elde edilmiştir.

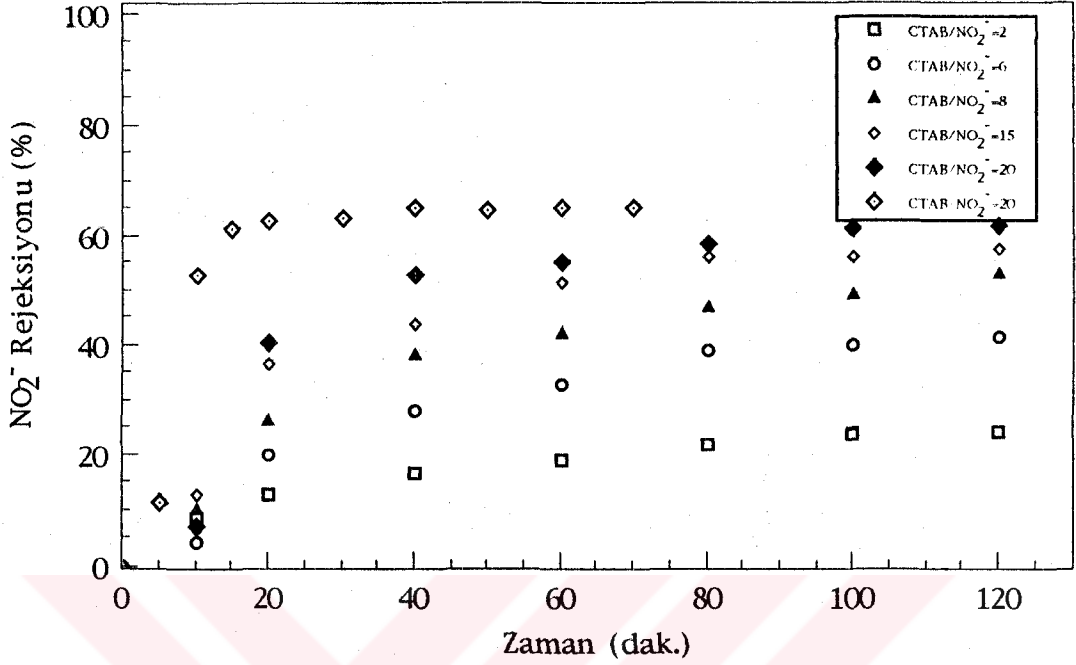


Şekil 3.35. 0.2 µm'lik membranın MFI grafiği.

Şekil 3.35'deki grafiklerden CTAB konsantrasyonunun artışıyla eğimin yani MFI değerlerinin arttığı görülebilir. Artan misel derişimi neticesinde membran porlarının daha fazla tıkanığı ve bununda membrandan geçen akı miktarını önemli ölçüde azalttığı bilinmektedir. Şekil 3.35, membran üzerindeki kek oluşum modelinin CTAB ile nitrat uzaklaştırmada kullanılabileceğini göstermektedir.

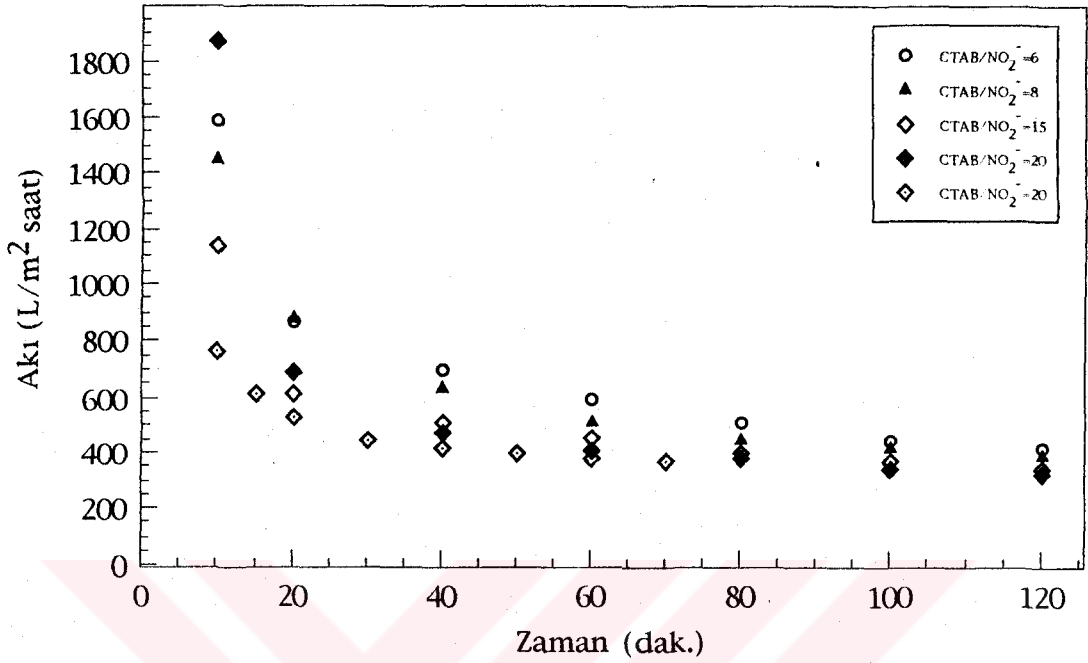
3.8. Nitrit Rejeksiyonu üzerine CTAB/Nitrit Oranının Etkisi

İçme sularında nitrat iyonunun en önemli etkisi, nitritlere dönüşmesi ile başlamaktadır. Özellikle midenin asidik koşullarında nitrosaminlere dönüşmesi ile önemli halk sağlığı problemlerine yol açmaktadır. İçme sularında bulunan nitrit, bakteriyolojik olarak nitrat iyonunun indirgenmesinden elde edilebildiği gibi, kanalizasyon sularının içme sularına karışması sonucunda da ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle, nitrat ile kirlenmiş sularda nitrit iyonlarının bulunması mümkündür. Bu çalışmada MEUF tekniği kullanılarak katyonik yüzey aktif maddeler ile nitratın uzaklaştırılması sırasında, suda olası mevcut nitrit iyonlarının uzaklaştırılması konusu da incelenmiştir. Bu amaçla sadece farklı CTAB/nitrit oranlarının etkisi incelenmiştir. Şekil 3.36'da CTAB/nitrit oranı ile nitrit iyonunun rejeksiyonunun zamanla değişimi gösterilmiştir. Bu şekilden açıkça görülmektedir ki, aynı nitrat iyonunun uzaklaştırılmasında olduğu gibi, CTAB/nitrit oranının artmasıyla rejeksiyon artmaktadır. Ancak oranın 20 kat olduğu durumda bile CTAB/nitrat oranının 10 kat olduğu durumdaki rejeksiyon değerlerine ulaşılamamıştır. Oranın çok daha yüksek olduğu durumlarda nitrit rejeksiyon değerinin artacağı görülmektedir. Yapılan tüm denemelerde, besleme tankındaki çözeltinin derişiminin değişmemesi amacıyla, sızıntı akısı besleme tankına geri devredilmiştir. Ancak CTAB/nitrit oranını 20 kat olduğu durumda, sızıntı akısı besleme tankına geri devredilmemiş ve ayrı bir toplama kabında biriktirilmiştir. Bu denemeye ait nitrit rejeksiyon sonuçları da aynı grafik üzerinde gösterilmektedir. Şekil 3.36'de gösterilen en yüksek rejeksiyon eğrisi bu denemeye aittir. Sızıntı akısının geri devredilmediği durumdaki rejeksiyon hızlı bir şekilde dengeye gelmekte, ancak sızıntı akısının geri devredildiği durumdaki nihai rejeksiyon değerine hemen hemen eşit olmaktadır.



Şekil 3.36. CTAB/NO₂⁻ oranı ile nitrit rejeksiyonunun zamanla değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, pH=8, Membran por boyutu=0.2 μ m, T=30°C).

Şekil 3.37'de CTAB/nitrit oranı ile zamanla akı değişimleri verilmektedir. Bu şekilde yüksek rejeksiyon değerlerinin elde edildiği zamanlarda akının, daha düşük olduğu görülmektedir. Yaklaşık olarak 100 dakika sonra akı azalması çok yavaş akı azalması dönemine girmektedir. Bu akı değerleri nitrat denemelerinde olduğu gibi CTAB derişimi arttıkça azalmaktadır. Bilindiği gibi membran por boyutu ve misellerin boyutu arasındaki oran ile basınç arasındaki karmaşık ilişkinin akı üzerindeki etkisi çok fazladır. Bu nedenle elde edilen verilerin, bu olayın tüm mekanizmasını açıklamada yetersiz kaldığı görülmektedir. Bu nedenle daha ayrıntılı çalışmaların yapılması gerekmektedir.



Şekil 3.37. CTAB/NO₂⁻ oranı ile akıların zamanla değişimi ($\Delta P=1.8$ atm, pH=8, Membran por boyutu=0.2 μm , T=30°C).

Nitrat ile yapılan denemelerde CTAB/nitrat oranının 10 olduğu durumda yaklaşık 5880 mg/L yüzey aktif madde konsantrasyonu ile çalışılmıştır. Nitrit ile yapılan denemelerde ise oranın 20 kat olduğu durumda 1595 mg/L yüzey aktif madde konsantrasyonu kullanılmıştır. Bu durum göz önüne alındığında, nitrat uzaklaştırma sırasında içme sularında rastlanabilecek nitritler önemli ölçüde uzaklaştırılabilecektir. Nitrat ve nitritin aynı anda CTAB ile MEUF tekniği kullanılarak uzaklaştırılmasına ait denemeler yapılmadığı için bu görüşün deneysel olarak desteklenmesi gerekmektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, içme sularında önemli bir kirletici durumunda olan nitrat ve nitritin misel büyütmeli ultrafiltrasyon (MEUF) tekniği kullanarak, katyonik bir yüzey aktif madde (CTAB) ile uzaklaştırılabilirliği incelenmiştir. Yapılan denemeler neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1-Selüloz asetat membranların kullanılmasıyla, MEUF tekniği ve bir katyonik yüzey aktif madde (CTAB) ile içme sularındaki nitratın önemli ölçüde giderilebildiği anlaşılmıştır. Nitrit iyonlarının da aynı yöntemle giderilmesinin bu teknik ile mümkün olduğu gösterilmiştir. Ancak nitrit ile yapılan denemelerde, sadece yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkisi incelenmiş olup, yüzey aktif madde konsantrasyonu ile rejeksiyonunun arttığı gözlenmiştir. Rejeksiyon üzerine etkili olan diğer faktörler incelenmemiştir.

MEUF tekniği kullanılarak nitratın uzaklaştırılmasında, başlangıçtaki nitrat konsantrasyonundan ziyade CTAB/nitrat oranının önemli olduğu, bu oranın artışı ile nitrat rejeksiyonunun arttığı belirlenmiştir. Aynı davranış nitrit rejeksiyonunda da görülmüştür. Denemelerde tek bir katyonik yüzey aktif madde kullanıldığından başka yüzey aktif maddelerin kullanıldığı çalışmaların yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Yüzey aktif madde konsantrasyonu artışının jel tabaka oluşum hızını arttırdığı sonucuna varılmıştır. Membran üzerindeki çapraz akış hızının jel tabaka oluşumu üzerine önemli derecede etkisi olduğu düşünülmüş, ancak bu parametre yapılan denemelerde incelenmemiştir. Bu nedenle, çapraz akış hızının incelendiği çalışmaların yapılmasının yararlı olacağı sonucuna varılmıştır.

Her ne kadar yüzey aktif madde konsantrasyonunun artışı, akılardaki kayıpları artırmakta ise de, çapraz akışlı MEUF tekniğindeki akılar klasik ultrafiltrasyondaki akılara göre oldukça yüksektir. Membran proseslerde akı azalması büyük bir problem olup, pek çok faktöre bağlıdır. Akı olayını açıklamak için, çok çeşitli akı modelleri geliştirilmiştir. Ancak oldukça kompleks olan bu olayın açıklanmasında, açıklığa kavuşturulamamış noktalar vardır. Yapılan denemelerde, akı değerleri yüzey aktif madde konsantrasyonu kadar, basınç ve membran por boyutu ile de değişmektedir.

MEUF tekniği ile nitrat ve nitrit uzaklaştırma konusunda ortaya çıkan akı azalması olayını tam olarak sistem değişkenleri ile bağlamak için çok daha ayrıntılı denemelerin yapılması gerektiği görülmüştür.

2-MEUF tekniğinde basınç ve membran por boyutunun en az misel konsantrasyonu kadar önemli olduğu görülmüştür. Bu nedenle sabit CTAB konsantrasyonunda, farklı basınç düşüşleri (ΔP) ve membran por boyutunda yapılan denemelerde, daha büyük membran por boyutu ve düşük ΔP 'lerde, daha kk membran por boyutuna sahip membranlardan daha iyi rejeksiyon değerleri elde edilmiştir. Filtrasyonun doğal mekanizması gereği, daha kk por boyutuna sahip membranların daha iyi rejeksiyon özelliği göstermesi beklenirken, daha geniş porlu membranların gösterdiği bu davranış, ΔP ve membran üzerindeki kek oluşum mekanizmasının ortak bir sonucudur. Membran por boyutu, ΔP ve CTAB derişimlerinin ortak etkilerinden dolayı akı değerleri oldukça değerken olarak bulunmuştur. Tüm denemelerde seluloz asetat türü membranlar kullanılmıştır. Ultrafiltrasyon sistemlerinde kullanılan farklı yapılardaki membranların kullanılması ve diğer parametreler ile birlikte sistemin optimizasyonunun yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

3-Yapılan denemelerin büyük bir kısmı saf nitrat ve yüzey aktif madde içeren zltiler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ancak zltilerin iyonik şiddeti arttırıldığında hem CTAB, hemde nitrat rejeksiyonunda azalmalar gözlenmiştir. Sentetik olarak hazırlanan bir içme suyundaki anyonların misellere bağlanması ve iyonik şiddetin artmasından dolayı prosesin veriminin azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle MEUF tekniği ile içme sularından nitrat iyonları uzaklaştırılırken, suyun kimyasal yapısının mutlaka göz önüne alınması gerekmektedir.

4-MEUF tekniği ile içme sularından nitrat uzaklaştırmanın kullanılabilirliği, bu alanda kullanılan öteki arıtma sistemlerine göre sağladığı avantajlara bağlıdır. Herşeyden önce bu teknik ile nitrat iyonları, prosesin koşullarına bağlı olarak istenilen oranda uzaklaştırılabilir. Sistemin yapı olarak basit olması ve çıkış suyu derişiminin denge haline ulaşıldıktan sonra uzunca bir süre, tatmin edici akı değerleri ile birlikte devamlılık arz etmesi önemli bir avantaj olarak görülmektedir. Bu tür sistemlerin, klasik su arıtma

sistemlerine göre daha kolay işletilmesi ve az yer kaplaması gibi üstünlükleri de bulunmaktadır.

İçme sularında bulunması arzu edilmeyen en önemli unsur patojenik mikroorganizmalardır. Bu nedenle membran prosesleri ile nitratı uzaklaştırılması sırasında, 0.2 µm'lik veya daha küçük por boyutlu membranların kullanılması durumunda, mikroorganizmaların arıtılması büyük bir avantaj olarak görülmektedir.

Bütün bunların yanısıra proses sonrasında arıtılmış suyun içerisinde membran tarafından tutulamamış yüzey aktif madde, bir başka deyişle organik kirleticiler kalmaktadır. İçme sularında arzu edilmeyen bu kirleticilerin, uzaklaştırılması prosesin en önemli dezavantajıdır. Bu amaçla arıtım sonrasında, arıtılmış suyun aktif karbon kolonlarından geçirilmesi ile yüzey aktif madde konsantrasyonunun 1 mg/L'nin altına indirilmesi mümkündür. Benzer şekilde membrandan geçmeden kalan ve oldukça yoğun bir şekilde nitrat ve yüzey aktif madde içeren kalıntının da bertarafı önemli bir problemdir. Bu konunun ayrı bir çalışma konusu olduğu düşünülmektedir.

MEUF tekniğinde ikincil membranın oluşumu sistem performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu konunun daha iyi anlaşılabilmesi için farklı membranların ve yüzey aktif maddelerin kullanıldığı çalışmaların yapılması uygun olacaktır. İçme suyu arıtımında henüz yeni bir teknoloji olan MEUF tekniği üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu tür sistemlerin klasik arıtma sistemleri ile birlikte kullanılması neticesinde daha kaliteli içme ve kullanma suyu eldesi mümkün görülmektedir.

KAYNAKLAR

- 1-Bauchard, D.C., Williams, M.K., Surampalli, R.Y., 1992, Nitrate contamination of groundwater: Sources and potential health effect., AWWA, 84, 9, 85-90.
- 2-Dahab, F.M., 1992, Nitrate Treatment Methods: An overview., NATO ASI series. G30, 289-405.
- 3-Miquel, A. F., Oldani, M., 1992, A newly developed processes for nitrate removal from drinking water., NATO ASI series. G30, 385-394.
- 4-Pereira, L.S., Santos, L.Q.D., 1992, Fertilizing, water management and nitrate pollution., NATO ASI series. G30, 141-162.
- 5-Samsunlu, A., 1992, Control of nitrogen sources and principles of treatment., NATO ASI Series G30, 435-444.
- 6-Mirvish, S.S., 1992, The significance for human health of nitrate, nitrite and N-nitroso compounds., NATO ASI Series. G30, 353-266.
- 7-Rogallo, F., Larminat, D.G., Coutelle, J., Godart, H., 1992, Experience with nitrate-removal methods from drinking water., NATO ASI Series G30, 369-384.
- 8-Winston, W.S., Sirkar, K.K., 1992, Membrane Handbook, Chapman-Hall, New York.
- 9-AWWA Water Desalting and Reuse Committee., 1989, Committee report: Membrane desalting technologies., AWWA, 81, 11, 30-37.
- 10-Clifford, D., Liu, X., 1993, Biological denitrification of spent regenerant brine using a sequencing batch reactor., Water Res. 27, 9, 1477-1484.
- 11-McCleef, P.R., Schroeder, E.D., 1995, Denitrification using a membrane-immobilized biofilm., AWWA, 87, 3, 77-86.
- 12-Mulder, M., 1991, Basic Principles of Membrane Technology., Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- 13-AWWA Membrane Technology Research Committee., 1992, Committee report: Membrane processes in potable water treatment., AWWA. 84, 1, 59-67.
- 14-Yamamoto, K., Win, M.K., 1991, Tannery wastewater treatment using sequencing batch membrane reactor., Water Sci. Tech. 23, 1695-1648.

- 15-Krauth, K.H., Staab, K.F., 1993, Pressurized bioreactor with membrane filtration for wastewater treatment., *Water Sci. Res.* 27, 3, 405-411.
- 16-Bailey, A.D., Hansford, G.S., Dold, P.L., 1994, The enhancement of upflow anaerobic sludge bed reactor performance using crossflow microfiltration., *Water Res.* 28, 2, 291-295.
- 17-Bailey, A.D., Hansford, G.S., Dold, P.L., 1994, The use of crossflow microfiltration to enhance the performance of an activated sludge reactor., *Water Res.* 28, 2, 297-301.
- 18-Scott, K., Adhamy, A., Atteck, W., Davidson, C., 1994, Crossflow microfiltration of organic/water suspensions., *Water Res.* 28, 1, 137-145.
- 19-Zhou, R., Palper, V., Geckeler, K.E., 1994, Removal of inorganic ions by polymer-based colloid enhanced membrane filtration in aqueous solution., *Water Res.* 28, 5, 1257-1260.
- 20-Squires, R.C., 1992, Removal of heavy metals from industrial effluent by crossflow microfiltration., *Water Res.* 25, 10, 55-67
- 21-Fane, A.G., Awang, A.R., Bolko, M., Macoun, R., Schofield, R., Shen, Y.R., Zha., F., 1992, Metal recovery from wastewater using membranes., *Water Res.* 25, 10, 5-18.
- 22-Juang, R.S., Liang, J.F., 1993, Removal of copper and zinc from aqueous sulfate solution with polyacrylic acid by a batch complexation ultrafiltration process., *J. Mem. Sci.* 82, 175-183.
- 23-Volchek, K., Krentsel, E., Zhilin, Y., Shtereva, G., Dytnerky, Y., 1993, Polymer binding/ultrafiltration as a method for concentration and separation of metals., *J. Mem. Sci.* 79, 253-272.
- 24-Christian, S.D., Bhat, S.N., Tucker, E.E., Scamehorn, J.F., El-Sayed, D.A., 1988, Micellar-enhanced ultrafiltration of chromate anion from aqueous streams., *AIChE Journal.* 34, 2, 189-194.
- 25-Rencken, G.E., Buckley, C.A., 1992, Dewatering sludges using a novel membrane technology., *Water Res.* 25, 10, 41-45.
- 26-Cartwright, P.S., 1992, Industrial wastewater treatment with membranes: A United States perspective., *Water Res.* 25, 10, 373-390.
- 27-R.Ben Aim, M.G. Liu, S.Vigneswaran, 1993, Recent development of membrane processes for water and wastewater treatment., *Water Sci.* 27, 10, 141-149.

- 28-Jacangelo, J.G., Aicta, E.M., Carns, K.E., Cummings, E.W., Malevialle, J., 1989, Assesing hollow fiber ultrafiltration for particulate removal., AWWA 81, 11, 68-75.
- 29-Lahoussine, V., Wiesner, M.R., Bottero, J.Y., Mallevialle, J., 1990, Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water., AWWA 82, 12, 76-81.
- 30-Laine, J.M., Clark, M.M., Mallevialle, J., 1990, Ultrafiltration of lake water: effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMFP, and fluw., AWWA 82, 12, 82-87.
- 31-Baier, J.H., Lykins Jr, B.W., Frank, C.A., Kramer, S.J., 1987, Using reverse osmosis to remove agricultural chemicals from groundwater., AWWA 79, 8, 55-60.
- 32-Pirbazari, M., Badhiyra, B.N., Ravindran, V., 1992, MF-PAC for treating waters contaminated with natural and synthetic organics., AWWA 84, 12, 95-103.
- 33-Adham, S.S., Snoeyink, L.V., Clark, M.M., Bersillon, J., 1991, Predicting and verifying organics removal by PAC in an ultrafiltration system., AWWA 83, 12, 81-91.
- 34-Adham, S.S., Snoeyink, L.V., Clank, M.M., Anselme, C., 1993, Predicting and verifying TOC removal by PAC in pilot-scale UF systems., AWWA 85, 12, 58-68.
- 35-Taylor, J.S., Mulford, L.A., Duranceau, S.J., Barrett, W.M., 1989, Cost and performance of a membrane pilot plant., AWWA 81, 11, 52-60.
- 36-Pickering, B. D., Wiesner, M.R., 1993, Cost model for low-pressure membrane filtration., *Env. Eng. Sci.* 119, 5, 772-797.
- 37-Akay, G., Wakeman, R.J., 1994, Mechanism of permeate flux decay, solute rejection and concentration polarization in crossflow filtration of double chain ionic surfactant dispersion., *J. Mem. Sci.* 88, 177-195.
- 38-Gibbs, L.L., Scameltorn, J.F., Christian, S.D., 1987, Removal of n-alcohols from aqueous stream-using micellar enhanced ultrafiltration., *J. Mem. Sci.* 30, 67-74.
- 39-Klepal, J., Simmons, D.L., Taylor, R.W., Scamehorn, J.F., Christian, S.D., 1991, Use of ligand-modified micellar enhanced ultrafiltration in the selective removal of metal ions from water., *Sep. Sci. and Tech.* 26, 2, 165-173.

- 40-Volchek, K., Keller, L., Velicogna, D., Whittaker, H., 1993, Selective removal of metals ions from groundwater by polymeric binding and microfiltration., *Desalination*, 89, 247-262.
- 41-Rumeau, M., Persin, F., Sciens, V., Persin, M., Sarrazin, J., 1992, Separation of coupling ultrafiltration and complexation of metallic species with industrial water soluble polymers. Application for removal and concentration of metallic cations., *J. Mem. Sci.* 73, 313-322.
- 42-Morel, G., Graciaa, A., Lachaise, J., 1991, Enhanced nitrate ultrafiltration by cationic surfactant., *J. Mem. Sci.* 56, 1-12.
- 43-Dunn, R.O., Scamehorn, J.J.F., Christian S.D., 1987, Concentration polarization effects in the use of micellar enhanced ultrafiltration to remove dissolved organic pollutants from wastewater., *Sep. Sci. and Tech.* 22 ,2-3, 763-789.
- 44-APHA, AWWA, WPCF., 1985, *Standart methods for water and wastewater examination*, New York.
- 45-Anonymous., 1984, *UV-160A Shimadzu Recording Spectrophotometer Using Manual*, Kyoto, Japan.
- 46-Markels, J.H., Lynn, S., Radke, C.J., 1994, Micellar ultrafiltration in a unstirred batch cell at consant flux., *J. Mem. Sci.* 86, 241-261.
- 47-Scamehorn, J. F., Christian, S. D., El-sayed, D. A., and Uchiyama, H. (1994), Removal of divalent metal cations and their mixtures from aqueous streams using micellar-enhanced ultrafiltration, *Sep. Sci. And Tech.*, 29, 7, 809-830.
- 48-Mawakatsu, T., Nakao, S.I., Kimura, S., 1993, Effect of size and compresibility of suspansed particles and surface pore size of membrane and flux in crossflow filtration., *J. Mem. Sci.* 81, 173-190.