

**İÇME SULARINDA NANOFİLTRASYON
YÖNTEMİYLE NİTRAT GİDERİMİ**

Tarık UÇAR

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER**

2012

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İÇME SULARINDA NANOFİLTRASYON YÖNTEMİYLE NİTRAT GİDERİMİ

Tarık UÇAR

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER

TEKİRDAĞ-2012

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER danışmanlığında, Tarık UÇAR tarafından hazırlanan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nusret KARAKAYA

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İÇME SULARINDA NANOFİLTRASYON YÖNTEMİYLE NİTRAT GİDERİMİ

Tarık UÇAR

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER

Bu çalışmanın amacı, içme sularında nanofiltrasyon yöntemiyle nitrat gideriminin ve nitrat giderimine etki eden işletme basıncı, filtrasyon zamanı, pH ve nitrat konsantrasyonu parametrelerinin incelenmesidir.

Tarımsal faaliyetlerde toprağı iyileştirmek amacıyla kullanılan hayvansal ve yapay gübreler ile yerleşim yerlerinde oluşan atıksuların bertarafı sonucu, yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarının nitrat kirliliğı riski ile karşı karşıya olduğu bilinmektedir.

Laboratuvar ölçekli bir membran modülü kullanılarak iki farklı nanofiltrasyon membranı ile yapılan deneylerde, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan nitrat solüsyonları üzerinde deneyler yapılmış ve nanofiltrasyon membranlarının içme sularında nitrat giderim verimleri incelenmiştir. Farklı işletme basınçları, filtrasyon zamanları, pH değerleri ile deneyler tekrarlanmış ve bu parametrelerin nanofiltrasyon yöntemiyle nitrat gideriminde, giderim verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Yapılan çalışmada, 30 ppm nitrat konsantrasyonundaki sentetik su ile 150 ppm nitrat konsantrasyonundaki sentetik suyun giderim verimleri arasında, işletme basıncına bağlı olarak %24 ile %14 arasında değişen verimi kayıpları görülmüş ve nitrat konsantrasyonundaki artışın, giderim verimini düşürdüğü sonucuna varılmıştır. Farklı işletme basınçlarında yapılan deneyler, basınçtaki artışın nitrat giderim verimini %10 ile %100 arasında değişen oranlarda artırdığını göstermiş ve işletme basıncındaki artışın nitrat giderim verimini artırdığı sonucuna varılmıştır. Üç farklı zaman aralığına ait filtre edilmiş numunelerde nitrat giderim verimleri incelenmiş ve filtrasyon süresindeki artışa bağlı olarak nitrat giderim verimlerinde %4 ile %10 arasında değişen kayıplar görülmüştür. pH 4 – 6,8 – 11 değerlerinde yapılan deneyler, pH 4 ve pH 11 değerleri arasında %17'ye varan verim kayıpları bulunduğunu ve artan pH değerinin nitrat giderim verimini düşürdüğünü göstermiştir. Oluşan permeat miktarı üzerine yapılan deneyler, işletme basıncı arttıkça permeat miktarının da %375'e varan oranlarda arttığını göstermiştir.

Anahtar kelimeler: İçme suyu, Nanofiltrasyon, Nitrat

2012, 38 Sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

NITRATE REMOVAL IN DRINKING WATER USING NANOFILTRATION

Tarık UÇAR

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Ali Rıza DİNÇER

The aim of this present work is to investigate nitrate removal in drinking water via nanofiltration and the parameters operating pressure, filtration time, pH and concentration that effect nitrate removal efficiency.

It is known that groundwater and surface water supplies are facing the risk of nitrate contamination due to animal manure and fertilizer usage in agricultural proposes and elusion of the wastewater that produced from human settlements.

In this work, nitrate removal efficiencies of two different nanofiltration membranes investigated via a lab-scale membrane module in artificial nitrate solutions that have different concentrations. The experiments repeated with different operating pressures, filtration times and pH values thus their effects on the removal efficiency were studied.

It was seen that there there was an efficiency loss from %14 to %24 in the removal rates between 30 ppm nitrate solution and 150 ppm nitrate solution depending on the operating pressure. The increased nitrate concentration caused a decrease in the nitrate removal rates.

The experiments using different operating pressures was showed that increasing pressure raises the nitrate removal rates between %10 and %100 depending on the concentration of the solution used. The samples that had been taken in three different time periods were analyzed and it was seen that the increasing filtration time causes an removal efficiency loss from %4 to %10 depending on the solution concentration.

The experiments with the samples that had three different pH values (4 – 6,8 – 11) was showed that pH values effected the nitrate removal efficiencies by %17 and increased pH values decreases removal ratios.

The experiments on the amount of produced permeate was showed that increased operating pressure causes an increase in the amount of permeate as well up to %375.

Keywords: Drinking water, Nanofiltration, Nitrate

2012, Pages 38

ÖNSÖZ

Son yıllarda, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de yeraltı ve yerüstü su kaynaklarını koruma bilinci artmaya başlamıştır.

Dünya nüfusundaki artış, artan gıda ihtiyacına bağlı olarak hızlanması beklenen tarımsal faaliyetler, sanayileşme yarışı ve benzer etkilerin yanında küresel ısınma, erezyon gibi insan kaynaklı sorunlar, içilebilir su kaynaklarında kirlenmeye ya da azalmaya sebep olmaktadır.

Artık günümüzde, tarihte de örnekleri görülebileceği üzere, yakın gelecekte su kaynakları sebebiyle uluslararası anlaşmazlıklar yaşanabileceği öngörülmekte, temiz su kaynakları bir ülkenin zenginliği olarak sayılan varlıklardan olmuştur.

Henüz ülkemizde ciddi anlamda içme suyu sıkıntısı yaşanmıyor olsa da, bazı ülkeler kirlenmiş su kaynaklarını içilebilir seviyeye kadar arıtmaya, bazıları ise önceleri ‘‘içilmez’’ olarak sınıflandırılan deniz suyunu arıtmaya mahkum kalmışlardır.

İnsanlığın bu sıkıntılar karşısında en büyük umutlarından biri membran teknolojileridir. Hakkında yapılan çalışmalara hergün bir yenisini eklenen membran teknolojileri, içme suyu problemlerini henüz tüm insanlık için ekonomik olmasa da bir manada çözebileceğini ispatlamış ve hergün gelişme kaydetmeye devam etmektedir.

Bu çalışma; içme suyu kaynakları gibi bir zenginlik yarışında, en hızlı gelişen teknolojilerden biri olan membran teknolojisi konusunda ülkemize destek olmak amacı ve içme suyu sıkıntısının ülkemizde hiç yaşanmaması temennisiyle hazırlanmıştır.

Çalışmamda emeğini, bilgisini ve desteğini benden hiç esirgemeyen, danışman hocam Sn. Doç Dr. Ali Rıza DİNÇER’e ve Yard. Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ’e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, bu tezin hazırlanma aşamasında gösterdikleri anlayış ve sabırdan dolayı tüm çalışma arkadaşlarıma da teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1 Nitrat İyonu ve Yapısal Özellikleri.....	3
2.2 İçme Sularında Nitrat Limitleri ve Limitlerin Tarihsel Gelişimi.....	4
2.3 Yeraltı ve Yüzeysel Sularda Nitrat Kirliliği.....	5
2.4 Nitratın İnsan Sağlığına Etkileri.....	6
3. MEMBRAN FİLTASYON PROSESLERİ.....	7
3.1 Membran Filtrasyon Prosesinin Tanımı.....	7
3.2 Membran Filtrasyonunun Temel Prensipleri.....	8
3.3 Nanofiltrasyon ve Ters Ozmos.....	8
3.4 Membran Por Boyutları ve Filtrasyon Verimi.....	10
3.5 Membran Materyalleri ve Modülleri.....	11
3.5.1 Membran materyalleri.....	11
3.5.2 Membran modülleri.....	12
3.5.2.1 Hollow-fiber modüller.....	13
3.5.2.2 Spiral-wound modüller.....	15
3.5.2.3 Kartuş membranlar.....	16
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	17
4.1 Materyal.....	17
4.2 Yöntem.....	20
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	23
5.1 Giriş Nitrat Konsantrasyonunun Nitrat Giderme Verimine Etkisi.....	23
5.2 Filtre Basıncının Nitrat Giderme Verimine Etkisi.....	25
5.3 Filtrasyon Süresinin Nitrat Giderim Verimine Etkisi.....	29

5.4 pH Değerinin Nitrat Giderme Verimine Etkisi.....	32
5.5 Filtre Basıncının Permeat Miktarına Etkisi.....	33
6. SONUÇ.....	35
7. KAYNAKLAR.....	37

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Nitrat iyonunun kimyasal yapısı.....	3
Şekil 2.2 Nitrat iyonunun rezonans yapısında gösterimi.....	3
Şekil 3.1 Osmoz ve ters ozmosun gösterimi.....	9
Şekil 3.2 Değişik ayırım süreçlerinin uygulanabilirlik alanları.....	10
Şekil 3.3 Hollow-fiber membranlar.....	14
Şekil 3.4 Hollow-fiber membran modülü.....	14
Şekil 3.5 Spiral-wound membran yapısı.....	15
Şekil 3.6 Spiral-wound membran modülleri.....	16
Şekil 3.7 Membran kartuş filtreler.....	16
Şekil 4.1 Deney düzeneğinin akım şeması.....	18
Şekil 5.1 DK membran için konsantrasyonun nitrat giderimine etkisi.....	23
Şekil 5.2 DL membran için konsantrasyonun nitrat giderimine etkisi.....	24
Şekil 5.3 DK membran için basıncın nitrat giderimine etkisi.....	26
Şekil 5.4 DL membran için basıncın nitrat giderimine etkisi.....	27
Şekil 5.5 DK membran için 12 bar basınçtaki nitrat gideriminin diğer basınçlarla kıyaslanması.....	28
Şekil 5.6 DL membran için 12 bar basınçtaki nitrat gideriminin diğer basınçlarla kıyaslanması.....	29
Şekil 5.7 DK membran için filtrasyon süresinin nitrat giderimine etkisi.....	30
Şekil 5.8 DL membran için filtrasyon süresinin nitrat giderimine etkisi.....	31
Şekil 5.9 pH değerinin nitrat giderim verimine etkisi.....	32
Şekil 5.10 Basıncın permeat miktarı üzerindeki etkisi.....	33

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ABD Çevre Koruma Ajansı	EPA
Dünya Sağlık Örgütü	WHO
N-nitroso Bileşikleri	NOC
Uzun Süreli Geliştirilmiş Yüzey Su Şartlandırma Kuralları	LT2ESWTR
Mikrofiltrasyon	MF
Ultrafiltrasyon	UF
Nanofiltrasyon	NF
Ters ozmos	RO
Toplam Çözülmüş Katı Maddeler	TDS
Polyamid	PA
Hidroklorik Asit	HCl

1. GİRİŞ

İçme suyu genel anlamıyla, uzun süreli kullanımı halinde herhangi bir sağlık sorununa yol açmayan özellikteki su olarak tanımlanmaktadır. Uluslararası sağlık kuruluşları tarafından hazırlanan istatistikî verilere göre, günümüzde yaklaşık bir milyar insan temiz içme suyu kaynaklarına ulaşamamaktadır. İçme suyunun, ülkelerin jeopolitik önemlerini belirleyici faktörler arasında yer aldığı son yıllarda, güvenilir içme suyu sağlayabilme adına büyük miktarlarda kaynaklar ayrılmakta, farklı metotlar denenmekte ve yeni teknolojiler üzerinde çalışılmaktadır.

Bu çalışmada nanofiltrasyon yöntemi ile içme sularında nitrat giderimi incelenmiş, nitrat giderim verimini etkileyen konsantrasyon, işletme basıncı, pH ve filtrasyon süresi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Bruggen ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, nanofiltrasyon yönteminin, içme suyu arıtımı konusunda birçok yeni imkanı doğurduğundan ve günümüzde nanofiltrasyonun en çok uygulama alanı bulunduğu konunun içme suyu üretimi olduğundan söz etmektedirler. Timmer (2001) yapmış olduğu çalışmasında dünya üzerinde her gün 1 milyon metreküpün üzerinde suyun nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon kullanılarak arıtıldığını ifade etmiştir.

İçme sularında ve atıksularda bulunan inorganik bir bileşik olan nitratın, neredeyse tüm tuzları suda çözünebilirlik özelliği taşımaktadır. Yoğunlukla zirai uygulamalarda, toprağın iyileştirilmesi amacıyla kullanılan hayvansal atıklar, gübreler ile kentsel atıksularda yüksek miktarda bulunan nitrat, yüzey ve yeraltı su kaynaklarını kirletme potansiyeli bulundurmaktadır. Son yıllarda, dünyadaki yeraltı sularında nitrat konsantrasyonunun iki kat artış gösterdiği düşünülmektedir. Toprağın kirleticilere karşı yavaş bir şekilde değişim gösterdiği ve bu sebeple bazı yeraltı su kaynaklarının henüz nitrat ile kirlenmediği, ancak önümüzdeki yıllarda kirliliğin bu kaynaklara da ulaştığında on yıllarca sürebilecek bir nitrat kirliliğine sebep olacağı öngörülmektedir.

Nitrat, insan vücuduna gıdalar yoluyla alınabiliyor olsa da, tüketilen içme sularındaki nitrat seviyesi 50mg/L miktarlarına ulaştığında, su insanlar için birincil nitrat kaynağı haline almaktadır. Bu kadar yüksek konsantrasyonlarda nitrat içeren içme sularının tüketiminin insan

sağlığını olumsuz yönde etkilediği bilinmekte ve dünyada bunula ilgili yasal düzenlemeler ve kısıtlamalar getirilmektedir.

Nanofiltrasyon membranları kullanılarak içme sularında nitrat giderimi halen üzerinde çalışılan bir konu olup, yapılan birçok araştırmada olumlu sonuçlar vermiştir. Bruggen ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, nanofiltrasyonda divalent iyonların %95 civarında verimlerle giderilebilirken, nitrat gibi monovalent iyonların gideriminde verimin %20 ila %80 arasında değiştiği vurgulanmıştır. Tek değerlikli bir çözünmüş iyon olan içme suyundaki nitratın, nanofiltrasyon tekniği ile giderimi halen incelenmekte, gerçek boyutlu bir nanofiltrasyon sistemi için optimum şartların anlaşılabilmesi ve nitrat giderim verimini etkileyen faktörlerin ortaya çıkarılabilmesi için çalışmalar sürmektedir.

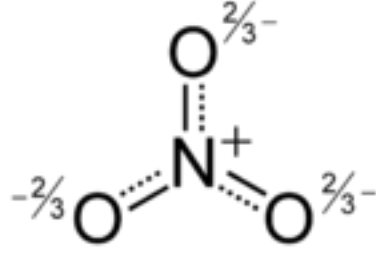
Bu çalışmada, laboratuvar ölçekli bir membran filtrasyon modülü ve GE DK ile GE DL olmak üzere iki farklı nanofiltrasyon membranı kullanılmıştır. Farklı nitrat konsantrasyonlarında hazırlanan sentetik sular (30 ppm, 60 ppm, 100 ppm, 150 ppm), 5 litre hacmindeki besi suyu tankından, diyaframlı bir pompa yardımıyla farklı basınçlarda (2 bar, 4 bar, 6 bar, 12 bar) membran modülünden geçirilmiştir. Numuneler sıfır anında toplanmaya başlanan, otuzuncu dakikada toplanmaya başlanan ve altmışıncı dakikada toplanmaya başlanan numuneler olarak üç farklı zaman aralıklarında toplanmış, filtrasyon süresinin nirtat giderim verimine etkisi incelenmiş ve üç farklı pH değerinde (pH=4.0, 6.8 ve 11.0) deneyler yapılarak, pH'ın nitrat giderim verimine etkisi araştırılmıştır.

Bu çalışmada yapılan deneyler sonucunda; artan nitrat konsantrasyonunun, nitrat giderim verimini olumsuz yönde etkilediği, bunun sebebinin ise yüksek konsantrasyonlarda membranların daha hızlı tıkanması olduğu görülmüştür. Artan işletme basıncının, nanofiltrasyon membranlarının nitrat giderim verimlerini ve ayrıca oluşan permeat miktarını da artırdığı gözlemlenmiştir. Yapılan deneyler, filtrasyon süresinin uzadıkça membranların tıkanmaya başlayarak, nitrat giderim verimlerinin düştüğünü göstermiştir. Düşük pH değerlerinde nitrat gideriminin daha verimli olduğu, buna karşın yüksek pH seviyelerinde bu verimin düştüğü tespit edilmiştir.

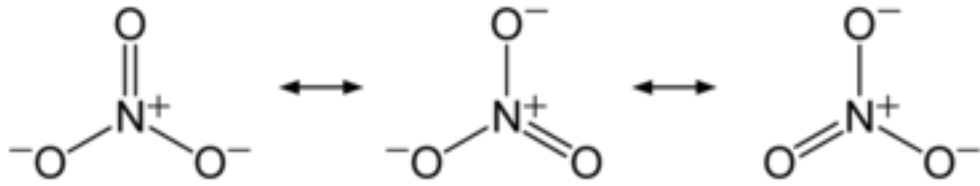
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Nitrat İyonu ve Yapısal Özellikleri

Nitrat, doğadaki azot döngüsünün bir parçası olarak, doğal yollarla oluşmaktadır. Nitrat, NO_3^- molekül formülüne sahip bir poliatomik iyondur ve moleküler ağırlığı 62.0049 g/mol'dür. Nitrik asidin konjuge bazı olup, merkezdeki bir azot atomuna, eşit açılarla bağlanmış 3 oksijen atomundan oluşur. Nitrat iyonu eksi bir (-1) elektriksel yük taşımaktadır.



Şekil 2.1 Nitrat iyonunun kimyasal yapısı



Şekil 2.2 Nitrat iyonunun rezonans yapısında gösterimi

Neredeyse tüm inorganik nitrat tuzları, standart sıcaklık ve basınç altında suda çözünebilme özelliği göstermektedirler. İnorganik nitrat tuzlarına en temel örnekler ise; sodyum nitrat ve potasyum nitratdır.

Nitrat, kararlı bir bileşik olduğundan her ne kadar kimyasal olarak reaktif olmasa da, mikrobiyal aktivite sonucu indirgenebilmektedir.

Hem nitrat hem de nitrit, çok iyi çözünen maddelerdir ve toprağa bağlanmazlar. Bu sebeple nitrat, yer altı suyu ile taşınım için yüksek bir potansiyel risk bulundurmaktadır. Buharlaşmadıkları için, nitrat ve nitrit, bitkiler ya da organizmalar tarafından tüketilmedikçe suda kalmaktadırlar.

2.2 İçme Sularında Nitrat Limitleri ve Limitlerin Tarihsel Gelişimi

İlk olarak nitrattan 1958 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından yayınlanan İçme Suları İçin Uluslararası Standartlar'ı bahsetmiş ve 50-100 mg/L nitrat içeren suların içilmesinin, 1 yaşının altındaki bebeklerde *methaemoglobinemia*'yı artırdığına dikkat çekmiştir. 1963 yılının Uluslararası Standartları'nda, bu sınır 45 mg/L'ye düşürülmüş ve bu haliyle 1971 Uluslararası Standartları'nda da aynı miktar olarak korunmuştur. İlk kez 1971 Uluslararası Standartları'nda canlı dokularda nitrosamin oluşma ihtimaline dikkat çekilmiş ve eğer canlı dokularda nitrosamin oluşumuna ciddi bir katkısı tespit edilirse, içme suyundaki nitrat miktarının düşürülmesi gerektiği belirtilmiştir. 1984'de yayınlanan İçme Suyu Kalitesi Talimatnamesi'nde nitrat azotunun 10 mg/L olması önerilmiştir. Aynı talimatnamede, nitrit miktarının da benzer şekilde düşürülmesi ve nitrat miktarının altında olması gerektiği belirtilmiş ve iyi arıtılan sularda bu miktarın 1 mg/L 'nin altında olması kararlaştırılmıştır. 1993 yılında epidemiolojik çalışmalar, 10 mg/L olan nitrat azotu limitini yeterli bulmuş ancak nitrat azotu olarak değil, bizzat nitrat olarak verilmesini kararlaştırmıştır. Talimatnamede bu sebeple limit değer 50 mg/L nitrat olarak değiştirilmiştir.

Ülkemizde geçerli olan içme suyu standartlarına göre (TS 266), nitrat için müsaade edilen maksimum değer 50 mg/L nitrat (10 mg/L NO₃-N)' dir. Bu değer, EPA tarafından belirlenen maksimum kirlilik limiti ile aynıdır.

2.3 Yeraltı ve Yüzeysel Sularda Nitrat Kirliliği

Temel olarak iki kirlenici kaynak türü, içme suyu kaynaklarının nitrat ile kirlenmesine sebebiyet vermektedir Bunlar; tarımsal faaliyetler ve insan yerleşimlerinden kaynaklanan kirlenicilerdir.

Zirai faaliyetlerde toprağın iyileştirilmesi amacıyla kullanılan hayvansal atıklar ve inorganik azotlu gübreler gereğinden fazla ya da yeterli çalışma yapılmaksızın bilinçsiz olarak kullanıldığında, içme suyu kaynaklarında nitrat kirliliğine sebebiyet vermektedirler. Topraktaki nitrat bitkiler tarafından emilerek azotlu bileşiklerin sentezi için kullanılmaktadır ancak toprakta bitkilerin ihtiyacından daha fazla nitrat bulunması durumunda, bu artı kalan kısım yeraltı suyuna karışabilmekte veya yerüstü sularıyla taşınabilmektedir.

Yüzeysel sularda nitrat seviyeleri, dışarıdan bir kirlenici mevcut değil ise genellikle 0 – 18 mg/L düzeyindedir. Yeraltı sularında ise aerobik koşullar altında yalnızca birkaç ppm nitrat bulunduğu bilinmektedir (Anonim 2007). Yeraltı sularında bahsedilen durum, jeolojik konum ve toprak yapısına sıkı bir şekilde bağlıdır. Azotlu bileşikler, gökyüzünde şimşek çakması sonucu da oluşabildiği için, endüstriyel bölgelerde yağmur sularında dahi 5 mg/L oranında nitrat bulunduğu gözlenmiştir (van Duijvenboden ve ark. 1989). Kırsal oranlarda bu oran daha düşüktür. Tarımsal faaliyetler sonucu nitrat seviyelerinin kolaylıkla birkaç yüz mg/L değerlerine ulaşabildiği bilinmektedir (Anonim 1985). Yapılan bir çalışma, yeraltı su kaynaklarında nitrat seviyesinin 1500 mg/L nitrata kadar yükselbildiğini göstermiştir (Jacks ve ark. 1983).

Diğer bir kirlilik kaynağı insan yerleşim yerleridir. Belediye ve sanayi tesislerine ait arıtma çamurları ile septik tank arıtma proseslerinde oluşan çamur yüksek miktarda azot barındırabilmekte ve nitrat kirliliğine sebebiyet verebilmektedir. Biyokatılar da deniz ve zirai faaliyetlerde kullanılabilen bu çamurlar, uygun oranlarda kullanıldıklarında tarımsal açıdan faydalı olabilseler de, gereğinden fazla kullanımı su kaynaklarını kirlenmektedir.

2.4 Nitratın İnsan Sağlığına Etkileri

İçme sularındaki nitrat seviyesi 10 mg/L'nin altında ise tüketilen sebze ve meyveler, alınan nitratın temel kaynağıdır. İçme suyundaki nitrat seviyesi 50 mg/L'ye ulaştığı durumlarda ise, özellikle biberon ile beslenen bebeklerde, içme suyu temel nitrat kaynağı haline gelmektedir. EPA'nın içme sularında nitrat için belirlediği maksimum kirlenme seviyesi 10 mg/L nitrat (NO₃-N)'dir. 10 mg/L nitrat değerinin üzerindeki içme sularının tüketilmesi, bebeklerde, gebelerde ve emzikli annelerde ciddi sağlık sorunlarına sebebiyet verebilmektedir (Anonim 2004).

Yüzey sularındaki yüksek nitrat seviyesi, yosun patlamalarına sebep olmakta ve içme suyundaki dezenfektan yan ürünleri miktarını da artırmaktadır. Dezenfektan yan ürünlerinin, artan kanserle ilgisi olduğu ve böbrek, karaciğer ve merkezi sinir sisteminde yenilenme problemlerine neden olduğu belirlenmiştir (Anonim 2004).

Altı aylık ve daha küçük olan bebeklerde, nitrat; kanın, hayati dokulara oksijen taşıma mekanizmasını engellemektedir. Ortaya çıkan hastalığa '*methemoglobinemia*' ya da mavi bebek sendromu denmektedir. Bazı araştırmacılar, nitratın yetişkinlerde; doğumda düşüklere, tiroid hastalıklarına, doğum hastalıklarına ve birtakım kanser türlerinin gelişmesinde etkili olduğunu düşünmektedir. Nitratın insan vücudunda kansere yol açmasındaki en temel mekanizma, vücutta oluşan N-nitroso (NOC) bileşikleridir. Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalarda, NOC bileşiklerinin farklı dokularda tümörler oluşmasına sebep olduğu görülmüştür. İnsanlarda ise nitrosaminler ve NOC bileşiklerinin beyin ve merkezi sinir sistemine karşı kanserojen olduğundan şüphelenilmektedir (Anonim 2004).

Yüksek nitrat konsantrasyonları ve guatr hastalığı arasındaki bağ incelenmiş ve içme sularındaki inorganik nitratın, guatr hastalığına sebep olan bir faktör olduğu belirlenmiştir. (Hettche ve ark. 1956). Yeraltı sularındaki yüksek nitrat konsantrasyonlarını kontrol altına almanın en uygun yolu, kirliliğin önlenmesidir. Keza, nitrat ile kirlenmiş içme sularının artırılması çok daha zor olmaktadır. (Schmoll ve ark. 2006)

3. MEMBRAN FİLTRASYON PROSESLERİ

Su arıtımı ve geri kazanımı alanında uygulama alanı bulan membran teknolojilerinin son yıllardaki kullanımı oldukça artmış ve giderek artmaktadır. Revers osmos membranları (RO), 1960'lerden beri tuz gideriminde kullanılmaktayken, nanofiltrasyon membranları (NF), daha geniş bir kullanım alanı bularak toplam organik karbon giderimi ve yumuşatma amacıyla 1980'lerden beri kullanılmaktadır. Ters yıkama yapılabilen hollow-fiber mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranlarının ticarileştirilmesi her ne kadar 1990'ların başlarında gerçekleştirilmiş olsa da, bu membranlar da geniş kullanım alanlarında kabul görmüşlerdir.

3.1 Membran Filtrasyon Prosesinin Tanımı

Membran filtrasyonu; Bir mikrometre boyutundan büyük partiküler maddeleri, tasarlanmış bir bariyer yardımıyla boyuta göre ayırma mekanizmasıyla tutan, doğruluk testleriyle belirli bir giderim verimine sahip olduğu onaylanan, basınç ya da vakumla çalışan bir ayırma prosesidir. Bu tanım, temel membran teknolojileri olan; MF,UF,NF ve RO için de geçerlidir (Anonim 2005).

Bu teknolojilerin her biri, suyun geçişine izin verirken, kirleticileri gideren bir membran bariyere sahiptirler. Membran medya genellikle flat sheet ya da hollow fiber olarak üretilmiş olup, membran modüllerinin içlerine yerleştirilmişlerdir. En temel membran modül konfigürasyonları hollow fiber (hollow fiber membran materyallerden oluşur), spiral-wound (merkezdeki bir toplama tüpüne yerleştirilmiş olan flat sheet membranlardan oluşur) ve kartuş filtrelerdir (yüzey alanlarının artırılması için kıvrımlı hale getirilmiş olan flat sheet membranlardan oluşur) (Anonim 2005).

Farklı membran modüllerine ek olarak; farklı membran materyalleri, hidrolik işletme modelleri, operasyonel sürücü kuvvetleri (basınç, vakum) bulunmakta ve farklı sınıflardaki membran filtrasyonları için (MF, UF, NF, RO, MCF) uygulanabilmektedir.

3.2 Membran Filtrasyonunun Temel Prensipleri

LT2ESWTR (Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule) amaçlarına göre, bir membran filtrasyon prosesi iki temel kriterle tanımlanır;

1. Filtrasyon sistemi bir mikrometreden büyük olan partiküler materyalleri tutabilmek için basınç yada vakum sürücü kuvvetlerinden birini kullanmalı ve tasarlanmış bir bariyer vasıtasıyla ayırım gerçekleştirebilmelidir.
2. Proses, hedef bir kirliliği ölçülebilir bir değerde giderebilmeli ve sistemin verimi doğruluk testlerinde onaylanmalıdır.

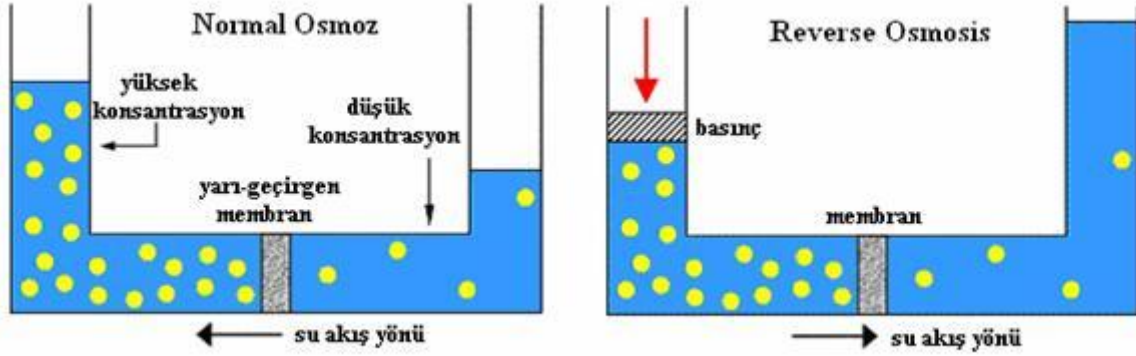
Membran filtrasyonun her bir sınıfı, farklı boyutlardaki partikül materyali tutan filtreler olsa da, MF/UF, NF/RO ve MCF sistemleri temel işletme prensiplerinde farklılık göstermektedirler (Anonim 2005).

3.3 Nanofiltrasyon ve Ters Ozmos

NF ve RO, membran proseslerin, yumuşatma ve tuz giderme gibi çözünmüş katıların giderimi gibi uygulamalar kısmını oluştururlar. Nanofiltrasyon membranları için tipik MWCO (molecular weight cut-off) değeri 200 ile 1000 Dalton arasında değişmektedir. Bu değer RO membranları için 100 Dalton'un altındadır. NF ve RO sistemleri bazen çözünmüş katıların filtreleri olarak tanımlansa da, bu sistemler tanımlanabilir porları olmayan yarı geçirgen membranlardır. NF ve RO sistemleri, çözünmüş katıları ters osmos prosesi ile giderirler. Bu membranlar aynı zamanda partiküler materyalleri tutmak için bir bariyer görevi de gördüklerinden LT2ESWTR'da membran filtrasyon olarak adlandırılırlar (40 CFR 141.2).

NF/RO membranları, çözünmüş katıları ters osmos prosesi ile giderecek şekilde tasarlanmışlardır. Osmos; su gibi bir solventin, yarı geçirgen bir membrandan, az konsantre olmuş solüsyondan çok konsantre olmuş solüsyona doğru doğal akışıdır. Bu akış, yarı geçirgen membranın her iki tarafında da konsantrasyonlar eşitleninceye kadar devam eder. Çok konsantre olmuş solüsyona, bu akışı durdurmaya yetecek kadar uygulanan basınca, osmotik basınç denir. Yaklaşık bir kural olarak şu söylenebilir ki; taze veya hafif tuzlu bir suya uygulanması gereken osmotik basınç, membranın her iki tarafındaki solüsyondaki 100 mg/L TDS (toplam çözünmüş katılar) farkı için 1 psi 'dir.

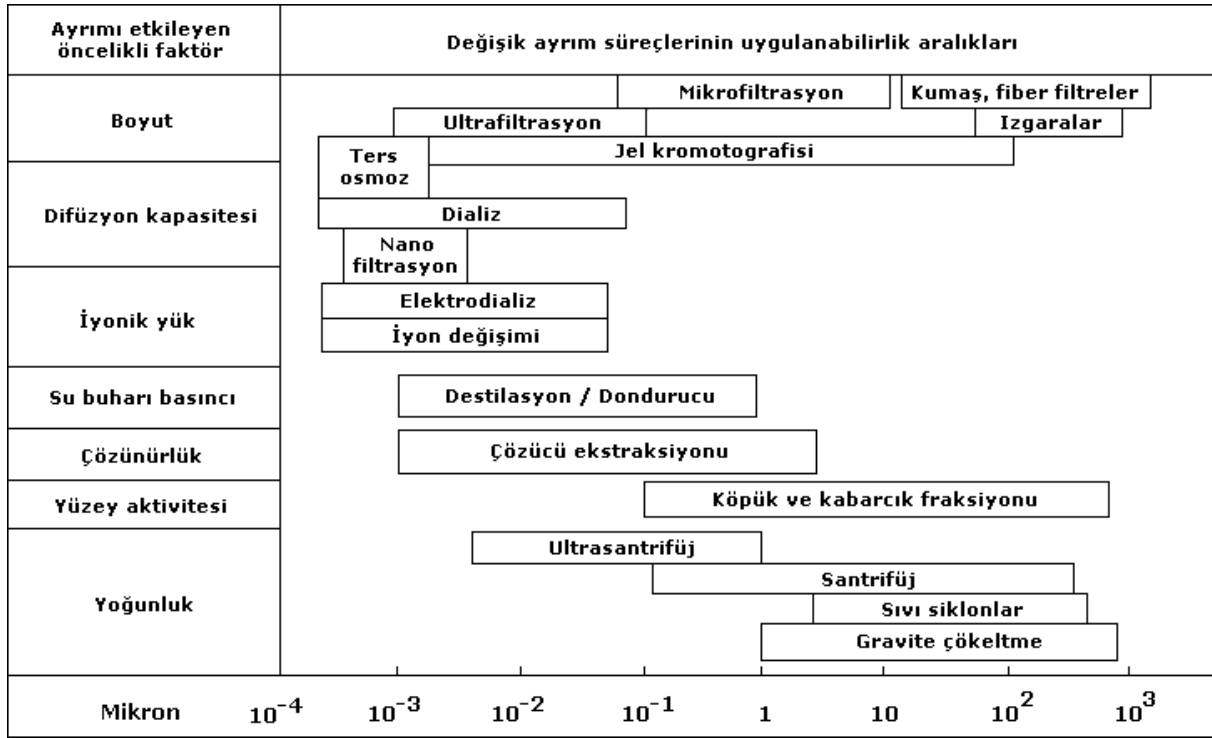
Gerekli olan işletme basıncı; besi suyundaki TDS miktarı kadar, membran özellikleri ve sıcaklığa da bağlı olarak değişmektedir. NF uygulamalarında bu basınç 100 psi'a kadar çıkabilirken, RO uygulamalarında, özellikle deniz suyu arıtımı esnasında 1000 psi basınçlarla karşılaşmak mümkündür.



Şekil 3.1 Osmoz ve ters osmozun gösterimi

Hem NF hem de RO, sürücü kuvveti basınç olan ve yarı geçirgen bir membran bariyer kullanan ayırım prosesleridir. NF'un RO'dan ayrıldığı tek nokta; çözülmüş maddelerin, özellikle tek değerlikli iyonların gideriminde gösterdiği daha düşük verimdir. Bu durum, NF için farklı kullanım alanlarının gelişmesine sebep olmuştur ki; sertlik iyonlarının gideriminde, RO'un ihtiyaç duyduğundan çok daha düşük bir basınçla, yüksek giderim sağlayabilmektedir. Sonuç olarak, NF daha çok yumuşatıcı membran olarak adlandırılır (Anonim 2005).

NF ve RO membranları gözenekli olmadıkları için, besi suyundaki partikül maddeleri ve mikroorganizmaları tutarlar ancak yine de nihai bariyerler değildir. NF ve RO membranları, partikül maddeleri tutmak amacıyla değil, TDS giderimi amacıyla, özel olarak dizayn edilmişlerdir. Sonuç olarak; NF ve RO membranları sterilize amaçlı kullanılacak membranlar olarak görülmemelidir ve porları olmasa dahi bir takım partikül maddelerin geçişi gözlenebilmektedir (Anonim 2005).



Şekil 3.2 Değişik Ayırım Süreçlerinin Uygulanabilirlik Alanları

3.4 Membran Por Boyutları ve Filtrasyon Verimi

Her ne kadar zaman zaman membran materyallerinin filtrasyon kapasiteleri, por boyutlarıyla ilişkilendiriliyor olsa da, bu konsept aşırı basitleştirilmiş olup, membranların giderim verimlerini tam anlamıyla yansıtamamaktadır. Örnek olarak şunu söyleyebiliriz ki; membran materyalindeki por boyutları ile aynı boyutlarda olan partiküllerin gideriminde süreç, eleme yönteminden daha karmaşık olmakta ve filtre medyasının derinliğine de bağlı olarak, por boyutlarından geçebilecek kadar küçük partiküllerin dahi tutulduğu görülmektedir. Buna ek olarak bazı membran materyallerinde, partiküller elektriksel itme kuvvetleri ve adsorpsiyon mekanizmasıyla da tutulabilmektedir.

Farklı membran proseslerinde, por boyutlarını karakterize ve rapor etmek için standart bir uygulama mevcut olmadığından dolayı, bu bilgiler tüm membran üreticilerinde farklılık gösterebilmektedir. Buna ek olarak, NF ve RO membranlarında por bulunmadığı için, bu konseptin bahsi geçen membranlar için bir önemi bulunmamaktadır.

3.5 Membran Materyalleri ve Modülleri

Farklı membran sınıflarında kullanılan farklı membran materyalleri, modülleri, ve ilgili farklı sistemler bulunmaktadır. Her ne kadar tek bir membran filtrasyon teknolojisi için farklı membran modülleri kullanılıyor olsa da, genellikle her bir membran teknolojisi yalnızca bir tip membran modülü ile eşleştirilmiş ve kullanımı tercih edilmiştir. Genel olarak şunu söylemek mümkündür ki MF ve UF, hollow fiber membranlar kullanırken, NF ve RO, spiral wound membranlar kullanmaktadır.

3.5.1 Membran materyalleri

Membran materyali; membranın bizzat kendisinin yapılmış olduğu malzemeyi belirtmektedir. Normalde membranlar sentetik bir polimerden üretiliyor olsa da, seramik ve metalik membranlar gibi farklı membran materyalleri de bulunmaktadır. Günümüzde, içme suyu üretiminde kullanılan neredeyse tüm membranlar, diğerlerinden ciddi şekilde ucuz olduğu gerekçesiyle polimerik materyallerden üretilmektedir (Anonim 2005).

Membran materyalinin özellikleri, filtrasyon sisteminin dizayn ve işletmesini ciddi şekilde etkilemektedir. Örnek olarak, polimerlerden üretilmiş membranlar, oksidanlarla reaksiyona girdiklerinden, klorlanmış besi sularıyla kullanılmamalıdır. Membran materyalleri, bir membranın giderim karakteristiklerini de direkt olarak etkilemektedir. Bunlara ek olarak, bir membran hidrofilik veya hidrofobik özellikleri açısından da ayrılabilir. Bu terimler bir membranın ıslanıp ıslanamayacağını gösterir ki buradan materyalin tıkanmaya karşı ne kadar dirençli olduğu hakkında fikir edinmek mümkündür.

NF ve RO membranları genel olarak selüloz ve polyamid materyallerden üretiliyor olup, bunlardan her biri çeşitli avantaj ve dezavantajları barındırmaktadır. Selüloz membranlar biyolojik olarak bozunmaya daha duyarlı olduklarından dar bir pH aralığında kullanılmalıdırlar (pH 4-8) ancak bunun yanında düşük seviyedeki oksidanlara karşı da dirençlidirler. Genel olarak 0.5 mg/L klor dozajı, biyoparçalanmayı kontrol ederken, membrana herhangi bir zarar vermeksizin biyolojik tıkanmayı da engellemektedir. Polyamid (PA) membranlar, selüloz membranlar ile karşılaştırıldıklarında, daha geniş bir pH aralıklarında kullanılabilen ve biyoparçalanmaya uğramamaktadırlar. Buna rağmen, PA membranların güçlü oksidanlara karşı çok kısıtlı toleransı bulunmakta olup, yalnızca zayıf

kloraminlerle kullanıma uygundur. PA membranlar işletme esnasında çok daha az basınca ihtiyaç duymaktadırlar ve bu nedenle NF ve RO uygulamalarında baskın olarak tercih edilen malzeme olmuşlardır.

Tüm membranların performanslarını etkileyen bir diğer karakteristik ise trans-wall simetrisidir. Bu; membran yatay yüzeyindeki uniformluğunu tanımlayan bir kalite parametresidir. Membranların üretiminde kullanılan üç farklı tür bulunmaktadır. Bunlar; simetrik, asimetrik ve kompozittir. Simetrik membranlar tek bir materyalden üretilirken (homojen), kompozit membranlar farklı materyaller kullanılarak üretilmektedirler (heterojen). Asimetrik membranlar homojen ya da heterojen olabilmektedirler (Anonim 2005).

Bir simetrik membranda, membran yüzeyi yoğunluk ve por yapıları açısından uniform iken asimetrik bir membranda yoğunluk ve por yapılarında farklılıklar görülebilmektedir. Diğer asimetrik membranlarda, yoğun filtrasyon tabakası ve destek yapısı arasında farklı geçişler olabilmektedir. Yoğun yüzeye sahip tabaka, öncül filtrasyon bariyeri olarak besi suyu ile karşılaşırken, daha ince ve daha gözenekli olan alt katmandaki yapı, mekanik destek görevi görür. Asimetrik membranlarda olduğu gibi, kompozit membranlar da filtrasyon bariyeri görevi gören ince ve yoğun tabakalar içermektedir. Bunun yanında kompozit membranlarda yüzeydeki tabaka ile altındaki destek görevi gören tabaka farklı malzemelerden üretilmiş olabilmektedir (Anonim 2005).

NF ve RO membranları genellikle asimetrik ve kompozit yapılarda üretilirken, çoğu MF, UF ve MCF membranlar simetrik ve asimetrik yapılarda üretilmektedir.

Membran filtrasyon medyaları flat sheet ya da hollow fiber olarak üretilip, birkaç farklı membran modüllerinden birinin içine yerleştirilirler.

3.5.2 Membran modülleri

Bir membran modülü, LT2ESWTR'deki tanıma göre; membran sistemindeki en küçük filtrasyon ünitesi olarak tanımlanmaktadır.

Membran modülleri uzun dönem kullanıma uygun şekilde üretilirler.

Temel olarak; hollow fiber, spiral wound ve kartuş olmak üzere 3 farklı membran modül türü bulunmaktadır (Anonim 2005).

3.5.2.1 Hollow-Fiber modüller

İçme suyu uygulamalarında kullanılan çoğu hollow fiber modüller, gözenekli MF yada UF membranları içine alacak şekilde üretilir ve partiküler maddeyi tutmayı amaçlar. Hollow fiber membranlar, içleri boş lifler şeklindedir ve uzun ve ince tüpler olarak düşünmek mümkündür. Çoğu üreticinin tercih ettiği konfigürasyon; hollow fiber membranları uzunlamasına bir demet haline getirmek, her iki uçtan da bir reçineye batırmak ve hollow fiber modülün bir parçası olan basınçlı bir kaba koymak şeklindedir. Bu modüller genellikle dikey olarak tasarlanırlar. Spesifik boyutlar her üreticiye göre farklılık gösteriyor olsa da, hollow fiber üretimindeki yaklaşık boyutlar aşağıda sıralandığı gibidir;

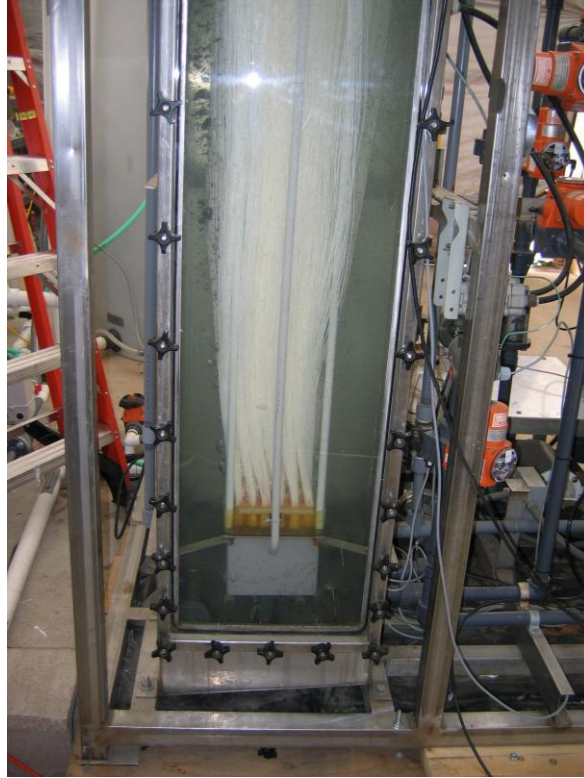
- Dış çap: 0.5 – 2.0 mm
- İç çap: 0.3 – 1.0 mm
- Fiber duvar kalınlığı: 0.1 – 0.6 mm
- Fiber uzunluğu: 1 – 2 metre

Hollow fiber membran modüllerinde akış, fiberin içinden dışa doğru ya da dışardan fiberin içine doğru olabilmektedir. İçerden dışarı akış olan modelde, besi suyu fiber boşluğundan girer ve fiber duvarında radyal olarak filtrelenir. Daha sonra filtrat, fiberin dış yüzeyinden toplanır. Dışarıdan içeri akışlı modelde ise; besi suyu dışarıdan membran duvarına girer ve fiber boyunca fiber boşluğuna dolar. Bu akış şeklinde filtrat, fiber içerisindeki boşlukta toplanmaktadır.

Çoğu hollow fiber membranlar kapalı uç ya da direkt filtrasyon moduyla çalışmakta olup, membran yüzeyinde toplanan katıların uzaklaştırılması için periodik olarak ters yıkama yapılır (Anonim 2005).



Şekil 3.3 Hollow fiber membranlar

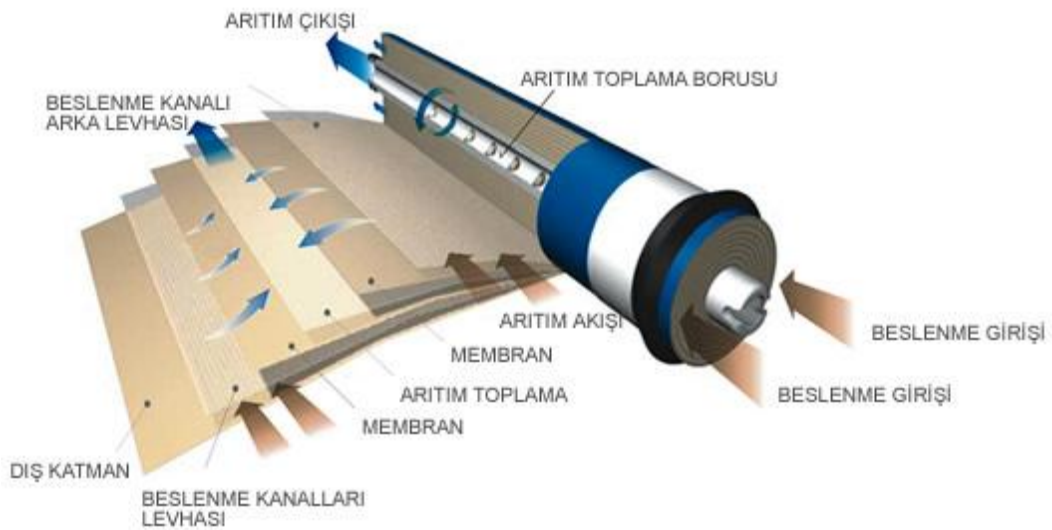


Şekil 3.4 Hollow fiber membran modülü

3.5.2.2 Spiral-wound modüller

Diğer bir membran modül tipi olan spiral-wound modüller, yarı geçirgen membranlarla çözülmüş katıların gideriminde kullanılacak verimli konfigürasyonlar olarak dizayn edilmiş olup, sıklıkla NF/RO proseslerinde tercih edilirler. Spiral-wound modülün en temel ünitesi; merkezde delikli bir tüp ve onun etrafına sarılmış flat sheet membranlardan oluşmaktadır. Sargılı bu flat sheet membran yapısına basitçe yaprak denmektedir ve bir yaprak arka arkaya sarılmış iki flat sheet membrandan oluşur. Bu iki flat sheet membranın arasında permeat taşıyıcısı olarak adlandırılan kumaş bir tabaka bulunmaktadır. Yaprığı oluşturan katmanlar uçlarından birbirlerine yapıştırılmıştır ve yapıştırılmamış uç, merkezdeki delikli tüpe tutturulur. 8 inch çapındaki bir spiral-wound modülü, 20 kadar yapraktan oluşabilir ve bu yapraklardan herbiri besi suyu kanalları olarak görev yapan delikli plastik bir örgü ile ayrılmıştır.

Besi suyu bu örgünün kanallarından geçerek, merkezdeki delikli tüpe paralel olarak hareket eder. Besi suyu membran yüzeyi boyunca geçerken, çevreleyen iki membran tabakası ve permeat taşıyıcısı üzerinde, bir oranda permeat oluşur ve yarı geçirgen membran sayesinde çözülmüş ve partikül maddeler tutulur. Permeat taşıyıcısındaki filtre edilmiş su, merkezdeki kollektör tüp içerisinde spiral olarak hareket ederken, plastik örgü üzerinde kalan su membran tabakasını geçemez ve membran yüzeyi boyunca süzülür ve sürekli olarak daha konsantre hale gelir. Konsantre olmuş bu akım, merkezdeki tüpe paralel olarak ve besi suyunun girdiğinin ters yönünde modülü terk eder (Anonim 2005).



Şekil 3.5 Spiral-wound membran yapısı



Şekil 3.6 Spiral-wound membran modülleri

3.5.2.3 Kartuş membranlar

Diğer bir modül türü; membran kartuşlardır. Membran kartuş filtreleri bir besi ve filtrat desteğinin flat sheet membran arasına yerleştirilmesi şeklinde üretilir ve membran yüzey alanını artırmak için katlanarak bir kartuş içerisine yerleştirilir.

Çoğu membran kartuş filtre, bir muhafaza kabının içinde üretilir ve tek kullanımlıktır. Filtre bir kere tıkanıp, sistem basıncı maksimum değerine ulaştığında kartuş değiştirilir. Tek kullanımlık olarak üretildiklerinden, kartuş filtreler ucuzdur ve kimyasal kullanımı ya da ters yıkama presedürlerini gerektirmez (Anonim 2005).



Şekil 3.7 Membran kartuş filtreler

4.MATERYAL ve YÖNTEM

4.1 Materyal

Deneyleerde Sterlitech firması tarafından üretilen CF042 ticari isimli membran modülü kullanılmıştır. CF042; düşük debilerde deneyleer yapılmasına olanak sağlayan laboratuvar ölçekli çapraz akışlı bir filtrasyon ünitesidir.

Deneyleerde kullanılacak olan membran, modülün iki parçaya ayrılabilen gövdesinin içine yerleştirilmektedir. Gövdenin üst bölümünde, membran desteği ve permeat taşıyıcısı olarak görev yapan, 20 mikron gözenekli bir destek mevcuttur. Modül gövdesi, üst kısmından 4 vida ile sıkıştırılarak, modülün basınç altında çalışmasına olanak vermektedir.

Atıksu giriş akımı modülün alt kısmından verilmektedir. Akış, bir manifold yardımıyla membran üzerindeki oyuklardan, membran boyunca hareket etmektedir. Akış bir kere membrana ulaştığı, membran boyunca yüzeysel olarak devam etmektedir. Atıksu akımının bir kısmı membranı geçer ve modülün üzerinde bulunan permeat taşıyıcısına doğru hareket eder. Permeat taşıyıcısını da geçen akım, membran modülünün üst kısmındaki manifolddan modülü terk eder. Membranı geçemeyen konsentrat akımı ve kirlilikler, membran üzerinde dolaşmaya devam eder ve bir manifoldda toplanır. Daha sonra ayrı bir hat üzerinden, konsentrat akımı, besi suyu tankına geri çevrilmektedir.

CF042 membran modülünün işletme parametreleri aşağıdaki gibidir(Üretici firma kataloğu);

- Etkin membran alanı: 42 cm²
- Maksimum basınç: 69 bar (1000 psi)
- Maksimum işletme sıcaklığı: 80⁰C
- pH Aralığı: kullanılan membrana göre değişmektedir

kullanılan bir by-pass hattı bulunmaktadır. Bir vana yardımıyla kapatıp açılabilen by-pass hattı, besi suyunu modüle ulaşmadan önce tekrar besi suyu tankına çevirebilmektedir. Deneyler esnasında by-pass hattında bulunan vana kısık açılarak, pompanın modüle istenen basınçta suyu vermesi sağlanmıştır. Pompa ile membran modülü arasında Pakkens marka ve 15 bar göstergeli bir barometre bulunmaktadır. Bu barometre yardımıyla, pompanın besi suyunu membran modülüne hangi basınçla gönderdiğini izlemek mümkündür. Besi suyu membran modülüne ulaştığında arıtılan su, modülün üst kısmından permeat kollektörüne toplanmaktadır. Deneyler süresince permeat kollektörü olarak 10mL hacimlerdeki fotometre küvetleri ve 100mL hacmindeki beher kullanılmıştır. Membrandan geçemeyen su, modülün altında bulunan konsentrat hattı olarak görev yapan ¼” naylon hortum yardımıyla tekrar besi suyu tankına döndürülmektedir. Modülün çıkışı ile besi suyu tankı arasında da bir vana ve 15 bar göstergeli bir barometre bulunmaktadır. Modül çıkışında bulunan bu barometrede izlenen değer ile modül girişinde bulunan barometredeki değer karşılaştırıldığında, membrandaki tıkanma ve buna bağlı olan basınç artışı gözlemlenebilmektedir.

Deneylerde Sterlitech firmasından temin edilen GE DK ve GE DL ticari isimli membranlar kullanılmıştır. Her iki membran da üretici firma tarafından, CF042 membran modülüne uyacak şekilde önceden kesilmiştir ve membran alanları 42 cm² dir. Her iki membran da ince film kompozit yapıdadır.

Deneylerdeki pH ölçümleri, WTW marka, pH 3210 model, laboratuvar tipi pH/Milivolt ölçer ile yapılmıştır. Kullanılan pHmetrenin sıcaklık konpenzasyonu olup, -5C⁰ ile +105C⁰ aralığında kullanılabilir. Cihazın hassasiyeti 0,005 pH'dır.

pHmetre cihazında kullanılan problar Sentix marka, Sentix 41 model olup, 0 ile 14 pH aralığında ölçüm yapabilmekte, 0C⁰ ile 80C⁰ sıcaklık aralığında kullanılabilir.

Deneylerde yapay atıksuyun hazırlanmasında, Prowhite Testing Equipment firması tarafından üretilen, MS150 model, manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Deneylerde nitrat ölçümleri, Hach firması tarafından üretilen DR/890 model kolorimetre ile yapılmıştır.

Nitrat giderimi yapılacak, sentetik solüsyonun hazırlanmasında NEOCHIM PLC adlı firmaya ait, katı formda, %99,5 saflıkta teknik sodyum nitrat(NaNO₃) kullanılmıştır. Solüsyonların hazırlanmasında demineralize su kullanılmıştır.

Testlerde HACH marka NitraVer-5 test kitleri kullanılmıştır. Kullanılan nitrat ölçüm metodu, kadmiyum indirgenme metodu olup, nitrat ölçümü standart metotlara uygundur. Metotda özet

olarak; kadmiyum metali, numune içerisinde bulunan nitratı, nitrite indirger. Asidik ortam koşulları altında nitrit iyonları sülfanilik asit ile reaksiyona girerek diazonyum tuzları oluşturur ve numune amber rengini alır. Renk yoğunluğuna göre ölçüm yapılır.

4.2 Yöntem

Deneylede nitrat konsantrasyonunun, nitrat giderimine etkisinin araştırılması için farklı nitrat konsantrasyonlarındaki sentetik sularla çalışılmıştır.

İçme sularındaki nitrat limitlerinden yüksek ve daha önce bu konuda gerçekleştirilmiş akademik çalışmalara paralel olarak; 30 ppm, 60ppm, 100ppm ve 150ppm olmak üzere dört farklı nitrat konsantrasyonunda çalışılmıştır.

Her bir konsantrasyondaki sentetik suyun hazırlanmasında, deney düzeneğine ait ve 5 litre hacmindeki besi suyu tankı kullanılmış olup, nitrat konsantrasyonu ölçülmüş ve sıfır ppm olarak bulunmuş olan, 3'er litre demineralize su kullanılmıştır. Sodyum nitratın içeriğindeki nitrat iyonunun molekül ağırlığı ve sabit su hacmi üzerinden yapılan hesaplama ile, her bir konsantrasyon için gerekli olan sodyum nitrat miktarı belirlenmiştir. Hassas terazi(NHB 300 Plus) yardımıyla tartılan sodyum nitrat, besi suyu tankı içerisinde mekanik karıştırma yardımıyla çözdürülmüştür.

İşletme basıncının nitrat giderim verimine etkisinin incelenmesi için 30 ppm, 60 ppm, 100 ppm ve 150 ppm konsantrasyonlarındaki numunelere ayrı ayrı 2bar, 4bar ve 6bar işletme basınçları uygulanmış ve alınan numuneler analiz edilmiştir.

Bu deneylelerden farklı olarak, yüksek basıncın nitrat giderim verimi üzerindeki etkisinin incelenebilmesi için, 30 ppm nitrat konsantrasyonundaki numuneye 12 bar basınç uygulanmış ve alınan numuneler analiz edilmiştir.

Filtrasyon süresinin nitrat giderim verimi üzerine etkisinin incelenmesi içinde çalışma yapılmıştır. Her farklı konsantrasyon ve her farklı basınçtaki işletme koşulu için, numuneler sıfır anından itibaren, 30. dakikadan itibaren ve 60. dakikadan itibaren olmak üzere 3 farklı zaman dilimlerinde toplanmış ve analiz edilmiştir.

Deneylede filtre edilen su 10mL hacimlerdeki fotometre kuvvetlerine toplanmıştır.

Sıfıranından itibaren alınan numunelerde, fotometre küveti membran modülünün filtre edilen su çıkışına, cihazın ilk çalıştırıldığı anda yerleştirilmiş ve 10mL numune toplanana kadar beklenmiştir.

Otuzuncu dakikadan itibaren alınan numunelerde, cihazın ilk devreye alınmasının üzerinden 30 dakika geçtikten sonra fotometre küveti, deney düzeneğinin permeat çıkışına yerleştirilmiş ve 10mL numune toplanıncaya kadar beklenmiştir.

Altmışınıcı dakikadan itibaren alınan numunelerde, cihazın ilk devreye alınmasının üzerinden 60 dakika geçtikten sonra fotometre küveti, deney düzeneğinin permeat çıkışına yerleştirilmiş ve 10mL numune toplanıncaya kadar beklenmiştir.

10mL'lik numunelerin toplanması, deney düzeneğinin işletme basıncına, sentetik suyun konsantrasyonuna ve membranın tıkanmasına bağlı olarak farklı sürelerde tamamlanmıştır.

Deneyleerde farklı membran türlerinin, nitrat giderim verimlerinin kıyaslanabilmesi için tüm deneyleer iki farklı membran türü ile tekrarlanmıştır.

Her iki membran da aynı üretici firmaya ait olup, aynı membran materyalinden imal edilmiştir.

pH' ın nanofiltrasyon membranlarının karakteristikleri üzerine etkisi ve nitrat giderimindeki rolünü incelemek üzere testler yapılmıştır. 60 ppm konsantrasyon ve 6 bar basınç sabit tutularak, pH 4 ve 10 değerlerindeki solüsyonlar ile testler gerçekleştirilmiş, bu sonuçlar aynı konsantrasyon ve basınç değerlerindeki, pH değerine müdahale edilmemiş, deneyleerde kullanılan sentetik su ile elde edilen değerler ile birleştirilerek, 3 farklı pH değerindeki sonuçlar kıyaslanmıştır.

pH deneylelerinde numuneler 10mL'lik fotometre küvetleri yerine, 100mL'lik beher içerisine ve her bir deney için 20mL numune hacmi olacak şekilde toplanmıştır.

Toplanan numunelerin pH değerleri, WTW marka 3210 model, laboratuvar tipi pH-milivolt ölçer yardımıyla ölçülmüş ve HCl ve amonyak kullanılarak pH değerleri istenen seviyeye ayarlanmıştır. Numunelerin pH değerleri değiştirilirken, içerisinde numune bulunan beher manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve hassas damlalık yardımıyla HCl veya amonyak eklenirken, yavaş karıştırma işlemi uygulanmıştır.

Deneyleer boyunca basınç artışının gözlemlenmesine bağlı olarak zaman zaman asidik membran yıkaması yapılmıştır. Membran yıkamaları, pH değeri HCl yardımıyla 4'e ayarlanmış demineralize suyun, bir saat süreyle, besleme tankından membran modülüne verilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Membranların kimyasal yıkamaları esnasında asidik

yıkamanın tercih edilmesinin sebebi; membranın tıkanmasına yol açan kirleticinin inorganik olmasıdır. Bu uygulama, deneylerde kullanılan membranların üreticisi olan firma tarafından önerilmiştir. Asidik yıkama esnasında ilk onbeş dakika sistem basınçlandırılmamış, daha sonra basınç, her onbeş dakika iki bar artış olacak şekilde kademeli olarak 6 bara kadar yükseltilmiştir. Asidik membran yıkamasından sonra modül tekrar devreye alınmadan önce, durulama işlemi yapılmıştır. Durulama işlemi, besleme tankından membran modülüne, otuz dakika süre ile 7,2 pHdeğerindeki demineralize suyun verilmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir.

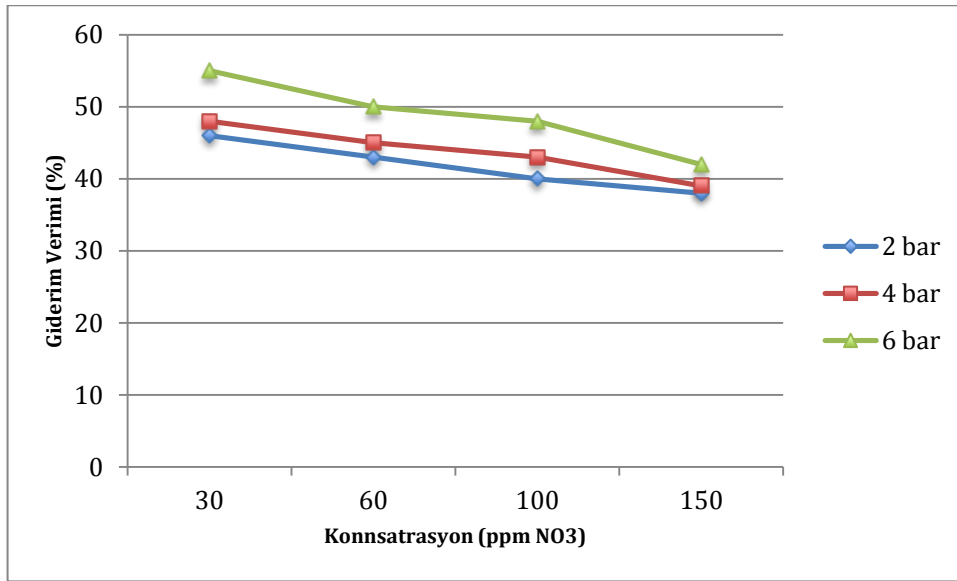
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

5.1 Giriş Nitrat Konsantrasyonunun Nitrat Giderme Verimine Etkisi

Giriş suyu nitrat konsantrasyonunun, nitrat giderim verimi üzerindeki etkisi yapılan deneylerle incelenmiştir. Şekil 5.1 ve 5.2, sırasıyla DK ve DL membranlar için, farklı işletme basınçlarında uygulanan konsantrasyon deneylerinin sonuçlarını göstermektedir.

30ppm, 60ppm, 100ppm ve 150ppm olmak üzere dört farklı konsantrasyonda hazırlanan sentetik sular ile yapılan deneylerde, her iki membranda da giderim veriminin, giriş suyu konsantrasyonundaki artıştan etkilendiği ve nitrat giderim verimlerinin değişen oranlarda düştüğü görülmüştür.

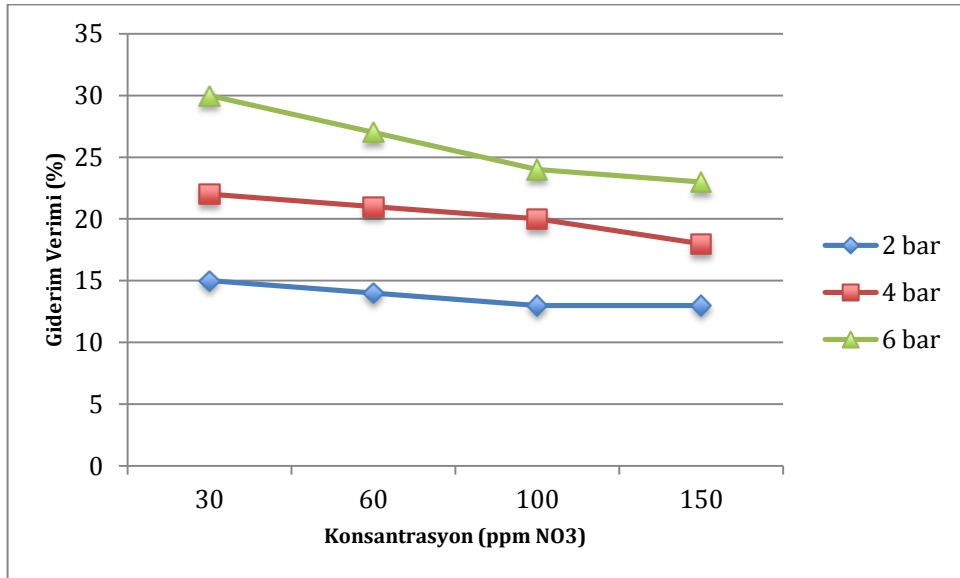
Konsantrasyonun, giderim verimi üzerine etkisinin incelendiği deneylerde, her bir deney 2 bar, 4 bar ve 6 bar basınçlar için tekrarlanmış ve farklı işletme basınçlarında farklı konsantrasyonlardaki sentetik suların, membranlar ve giderim verimleri üzerine etkileri de gözlenmiştir.



Şekil 5.1 DK membran için konsantrasyonun nitrat giderimine etkisi

DK membran ile yapılan deneylerde 2 bar işletme basıncında, en düşük konsantrasyon olan 30 ppm ile en yüksek konsantrasyon olan 150 ppm arasında % 23 oranında verim kaybı ölçülmüştür. Bu oran 4 bar ve 2 bar işletme basınçlarında sırasıyla %18 ve %17'dir.

Şekil 5.1’de,30 ppm konsantrasyonda 2 bar basınçtaki deney sonucu ile, aynı konsantrasyonda 6 bar basınçtaki deney sonucu arasındaki giderim verimi farkı %16 iken, 150 ppm konsantrasyondaki 2 bar ve 6 bar deneylerinin nitrat giderim verimleri arasında %9,5 fark olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.1’deki verilere dayanarak, işletme basıncını artırmanın; nitrat konsantrasyonu düşük olan solüsyonlarda, nitrat konsantrasyonu daha yüksek olan solüsyonlara göre, giderim veriminde daha büyük bir artış sağladığını söylemek mümkündür. Bu durum, yüksek konsantrasyonlarda membranların daha hızlı tıkanmasından ve işletme basıncının artırılmasının membranların tıkanma sürelerini kısaltmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.2 DL membran için konsantrasyonun nitrat giderimine etkisi

DL membran ile yapılan deneylerde, 30 ppm ile 60 ppm konsantrasyonlar arasında, 6 bar basınçta %24, 4 bar basınçta %19, 2 bar basınçta %14 verim kaybı ile sonuçlanmıştır.

DL membran için de, işletme basıncı sabit tutulup nitrat konsantrasyonu artırıldığında, nitrat giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir.

Yapılan deneyler, DL membranda da, 30 ppm konsantrasyonda, en düşük işletme basıncı olan 2 bar ile en yüksek işletme basıncı olan 6 bar arasında, nitrat gideriminin arasında %100 fark bulunurken, 150 ppm konsantrasyon bu basınçlar arasındaki giderim verimi farkı %76’ya düştüğünü göstermiştir.

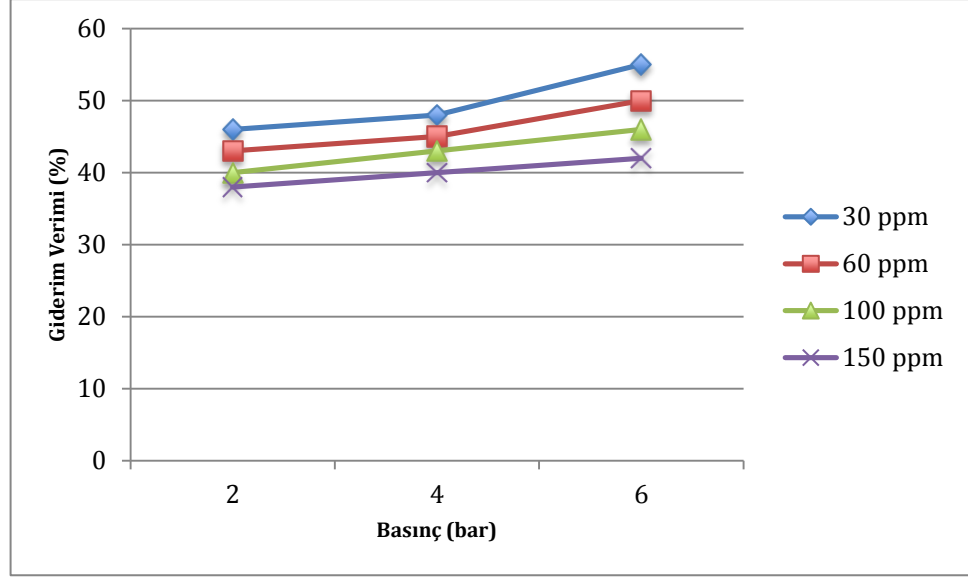
Sonuç olarak; deneylerde kullanılan her iki membran için de, farklı basınçlarda uygulanan konsantrasyon deneylerinde elde edilen sonuçlar şu yöndedir ki; giriş suyundaki nitrat

konsantrasyonu arttıkça verim düşmekte ve bu etki,yüksek konsantrasyonda nitrat içeren sularda, işletme basıncı yükseldikçe daha belirgin şekilde gözlenmektedir. Bunun sebebi; yüksek konsantrasyonda nanofiltrasyon membranlarının daha kolay ve yüksek basınçlarda daha hızlı şekilde tıkanmasıdır.Moros ve ark. (2005) içme sularında nanofiltrasyonla nitrat giderimi üzerine yaptıkları çalışmada, 150 mg/L 'nin altındaki nitrat konsantrasyonlarında, içme suyu arıtımında nanofiltrasyon kullanımının uygun olacağını belirtmişlerdir. Bu çalışmalarında NF90 ve ESNA1-LF membranlar kullanan Moros ve arkadaşları, %90 nitrat giderim verimine ulaşmışlardır. Kang ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada, 100mg/L, 200mg/L, 300mg/L, 400mg/L ve 500mg/L konsantrasyonlar nitrat içeren sularla deneyler gerçekleştirmiş ve artan konsantrasyonla, nitrat giderim veriminin düştüğünü gözlemlemişlerdir.

5.2 Filtre BasıncınınNitrat Giderme Verimine Etkisi

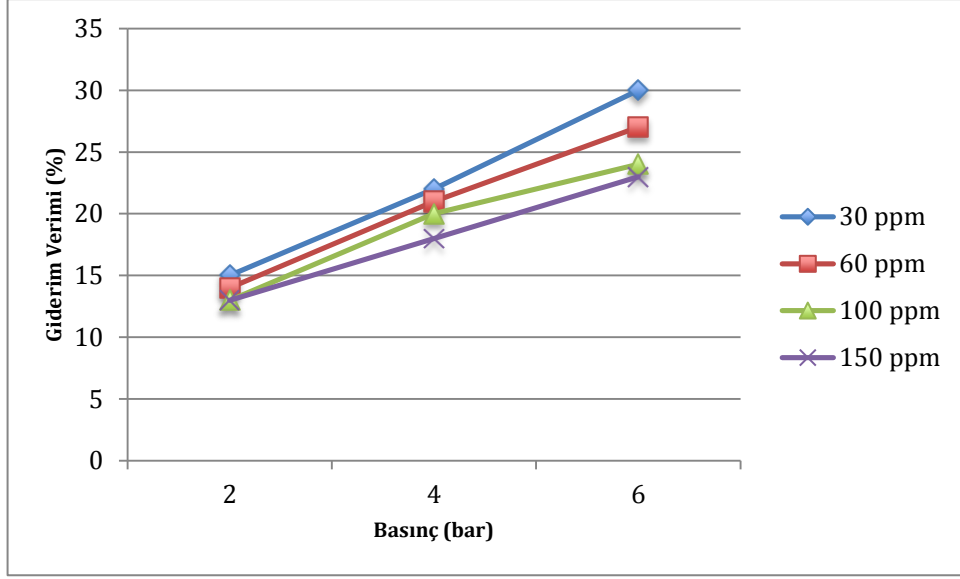
İşletme basıncının nitrat giderim verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerde, her farklı konsantrasyondaki numuneler için 2 bar, 4 bar ve 6 bar işletme basınçları uygulanmıştır. Yüksek basınçlarda nitrat giderim veriminin gözlenebilmesi için ise ayrıca 12 bar işletme basıncında bir deney dahayapılmıştır.

Şekil 5.3 ve Şekil 5.4, DK ve DL membranlar için basınç ile nitrat giderim verimleri arasındaki ilişkiyi göstermekte ve Şekil 5.5 ile Şekil 5.6 ise, 12 bar basınç testi de dahil olmak üzere, deneylerde uygulanan tüm işletme basınçlarına ait zaman ve giderim verimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 5.3 DK membran için basıncın nitrat giderimine etkisi

DK membranla yapılan deneylerde, işletme basıncı 2 bardan 6 bara yükseltildiğinde, 30 ppm konsantrasyondaki numunede nitrat giderim veriminin %20, 60 ppm konsantrasyondaki numunede %16, 100 ppm'de %15 ve 150 ppm'de %10 arttığı gözlenmiştir. Deney sonuçları, DK membran için, işletme basıncı yükseldikçe nitrat giderim veriminin arttığını ortaya çıkarmıştır. Amouha ve ark. (2011) yaptıkları araştırmada, nitrat gibi tek değerlikli iyonlarda %60 - %70'e varan giderim verimlerine ulaşılabildiği sonucuna varmıştır. Aynı çalışmada, artan basıncın, nanofiltrasyon membranlarının nitrat giderim oranlarını artırdığı gözlenmiştir. Amouha ve arkadaşları, bu çalışmadakine paralel olarak 4 ve 6 bar basınçlarda çalışmışlardır. Deney sonuçlarına göre ayrıca, konsantrasyon yükseldikçe, nitrat giderim veriminin artan basınçtan daha az etkilendiği görülmektedir. Bunun sebebinin, yüksek basınç ile artan permeat miktarı ve membranların daha hızlı tıkanma riski olduğu düşünülmektedir.



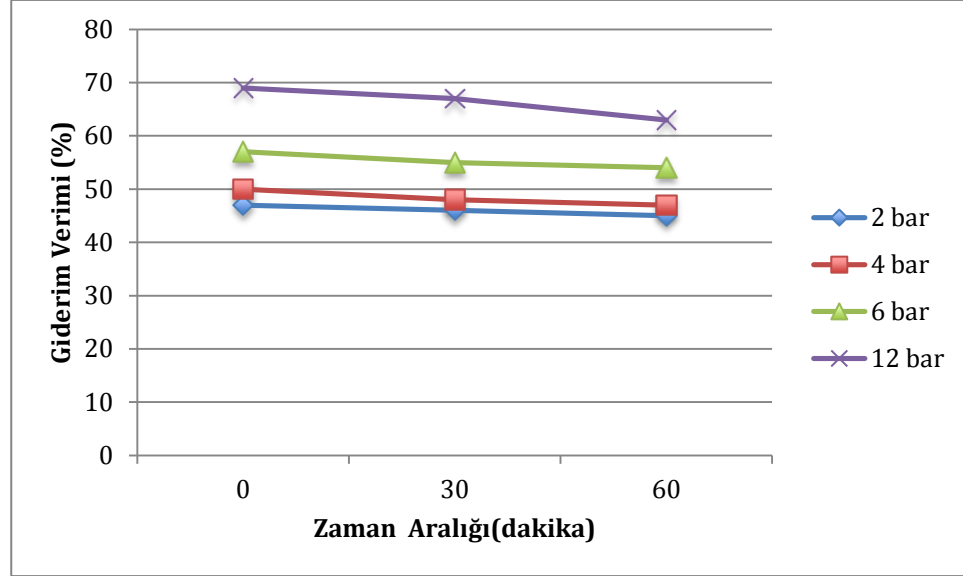
Şekil 5.4 DL membran için basıncın nitrat giderimine etkisi

DL membran için yapılan deneylerde; 2 bar ve 6 bar basınç değerleri arasında, 30 ppm için %100, 60 ppm için %92, 100 ppm için % %84 ve 150 ppm için %76 giderim verimi artışı kaydedilmiştir.

DL membran ile yapılan deney sonuçları da, DK membranlarının sonuçlarıyla paralel sonuçlar vermekte ve işletme basıncının yüksedikçe nitrat giderim veriminin de yükseldiğini göstermektedir. Yine DL membranla yapılan deneylerde, yüksek konsantrasyonlarda, giderim veriminin işletme basıncındaki artıştan daha az etkilendiği gözlenmiştir.

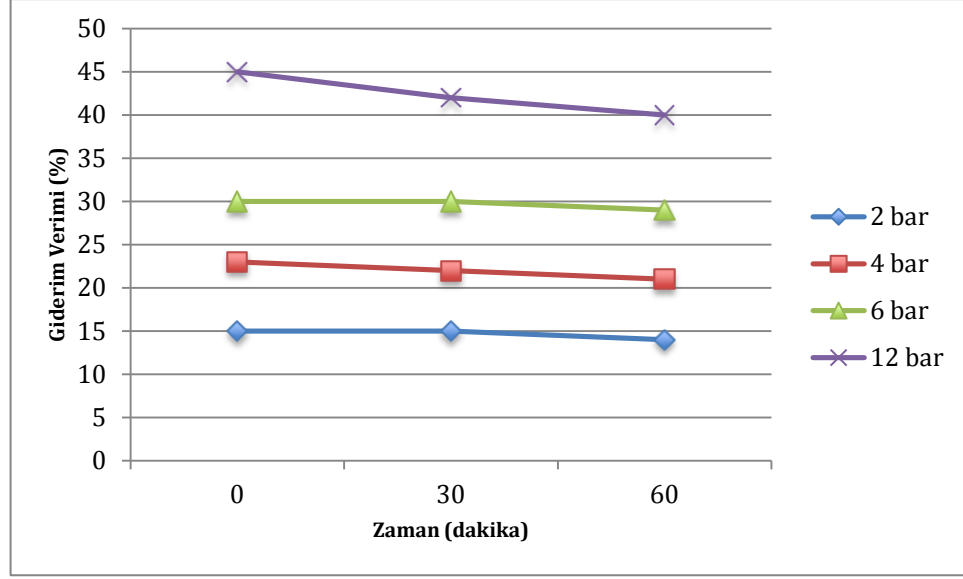
Basıncın nitrat giderim verimi üzerine yapılan deneyler sonucunda nanofiltrasyonda, işletme basıncının artırılmasının giderim verimini artırdığı görülmüştür. Basıncıdaki aynı artış, farklı konsantrasyonlardaki sularda giderim verimlerini farklı yüzdelerde artırmaktadır. Basınç ile nitrat giderim verimi artışı arasındaki yüzde giderim oranı, konsantrasyon yükseldikçe düşmektedir. Sonuç olarak; konsantrasyon arttıkça, membranın tıkanma riski artmakta ve giderim verimi daha düşük bir oranda yükselmektedir. Bruggen ve ark. (2001) nitrat giderimi üzerine yaptıkları çalışmada, farklı membranlar denemiş ve düşük bir verimle nitrat gidermeyi başarmışlardır. Çalışmalarında optimum işletme basıncını 8 bar olarak belirlemiş ve deneylerinin sonucunda nitrat gideriminin, membranların özelliklerine göre farklılık gösterdiğini ve gerçek boyutlu bir nanofiltrasyon ünitesinin, tasarlanmadan önce laboratuvar ölçekli testlerinin yapılmasının gerekliliğinden bahsetmişlerdir.

Yüksek basıncın, giderim verimi üzerindeki etkisinin anlaşılabilmesi için yalnızca 30 ppm konsantrasyondaki numune ile 12 bar işletme basıncında deney yapılmış ve sonuçlar, aynı koşullardaki diğer basınç değerleri ile kıyaslanmıştır.



Şekil 5.5 DK membran için 12 bar basınçtaki nitrat gideriminin diğer basınçlarla kıyaslanması

DK membran ile yapılan deneylerde, işletme basıncı 12 bara yükseltildiğinde, nitrat giderim veriminin yükselmeye devam ettiği gözlenmiştir. Şekil 5.5'deki deney verilerinde, işletme basıncı 2 bardan 6 bara artırıldığında, DK membranın nitrat giderim verimi %20 yükselmektedir. Aynı koşullar altında işletme basıncı 6 bardan 12 bara yükseltildiğinde verim yine %20 yükselmektedir. DK membranla yapılan deney sonuçlarına göre, işletme basıncı ile nitrat giderim verimi arasında doğru bir orantı olduğunu söylemek mümkün değildir. Basınç yükseldikçe nitrat giderim verimi artıyor olsa da, basınç yükseldikçe membranın tıkanma hızı da artmakta ve verimdeki artışın oranı daha düşük bir oranda gerçekleşmektedir.



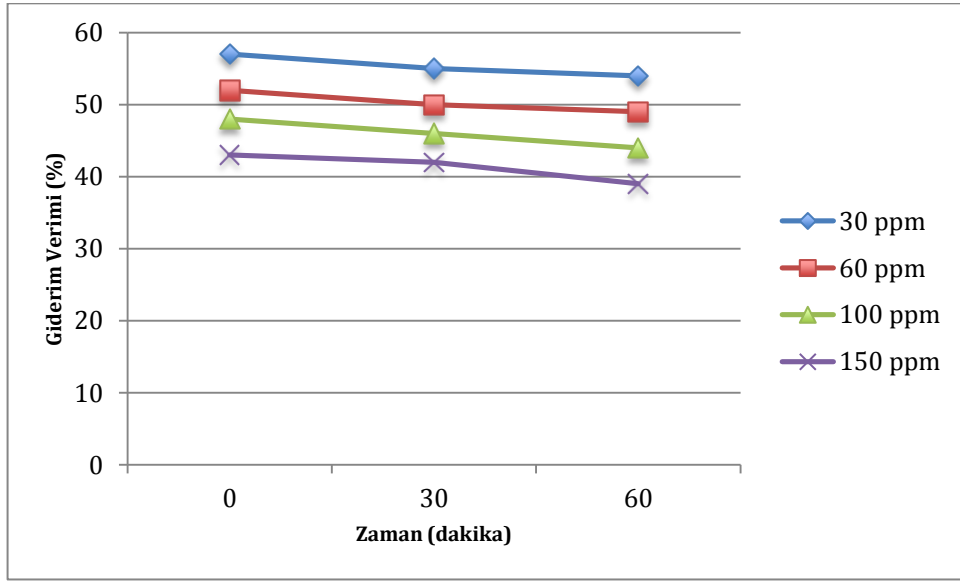
Şekil 5.6 DL membran için 12 bar basınçtaki nitrat gideriminin diğer basınçlarla kıyaslanması

Şekil 5.6'da görüldüğü üzere, DL membranda da işletme basıncı 12 bara yükseltildiğinde, nitrat giderim verimi yükselmeye devam etmektedir. Sıfır anında toplanmaya başlanan numune ve 30 ppm konsantrasyonda, işletme basıncı 2 bardan 6 bara kadar yükseltildiğinde nitrat giderimindeki verim %100 artış göstermekte iken, basınç 6 bardan 12 bara yükseltildiğinde verim %50 artış göstermektedir. Beklenenin tersine, basınç 6 bardan 12bara (6 barlık artış) yükseltildiğinde sağlanan nitrat giderim verimindeki artış, basınç 2 bardan 6 bara (4 barlık artış) yükseltildiğinde sağlanan verim artışından daha düşüktür. Bunun sebebi; işletme basıncı yükseltildikçe, oluşan permeat miktarının artması ve bu sebeple membranların daha hızlı şekilde tıkanmasıdır.

5.3 Filtrasyon Süresinin Nitrat Giderim Verimine Etkisi

Zamanın nitrat giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, tüm deneyler, sıfır anından itibaren, 30. Dakikadan itibaren ve 60.dakikadan itibaren toplanmış numuneler olarak üç farklı numune türü ile tekrarlanmıştır.

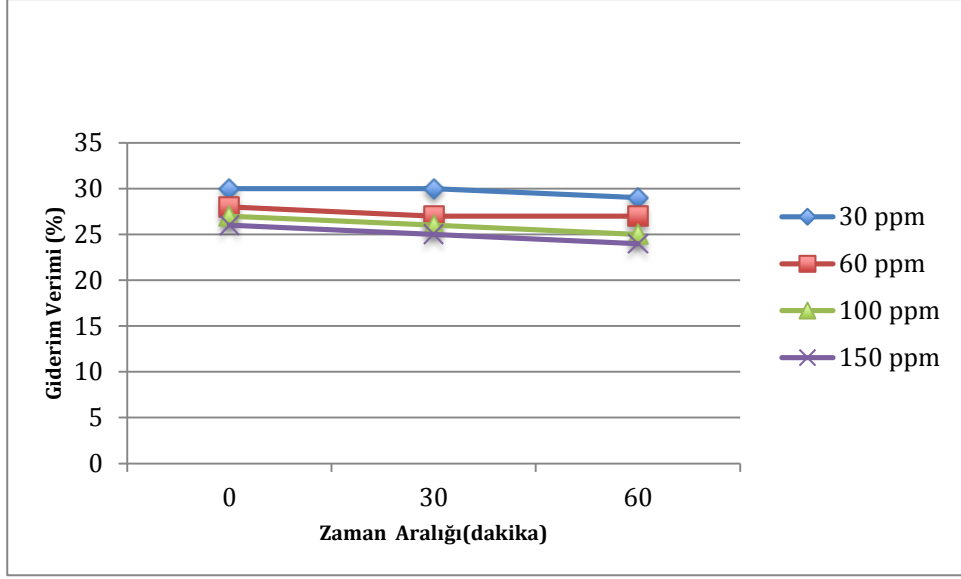
Şekil 5.7 ve Şekil 5.8, DK ve DL membranlardaki nitrat giderim verimlerinin zamanla değişimlerini göstermektedir.



Şekil 5.7 DK membran için filtrasyon süresinin nitrat giderimine etkisi

DK membranı ile, her bir farklı konsantrasyon için yapılan zaman deneylerinde elde edilen sonuçlar; sıfır anından itibaren toplanan numuneler ile 60. Dakikadan itibaren toplanan numuneler arasında; 30 ppm konsantrasyondaki numunede %5, 60 ppm'deki numune için %6, 100 ppm konsantrasyon için %8 ve son olarak 150 ppm'deki numune için %9 verim kaybının oluştuğunu göstermektedir.

DK membranda, nitrat giderim veriminin geçen zamanla beraber düştüğü anlaşılmıştır. Bunun sebebi; zamanla membranların tıkanmasıdır. Elde edilen diğer bir sonuç ise; konsantrasyon yükseldikçe verimdeki düşüşün yüzdesel oranının da yükseldiğidir. Bunun nedeni, artan konsantrasyonlarda membranın tıkanma hızının daha yüksek olması ve daha hızlı verim kaybına uğramasıdır.



Şekil 5.8 DL membran için filtrasyon süresinin nitrat giderimine etkisi

DL membran ile yapılan aynı deneyler; 30 ppm ve 60 ppm konsantrasyonlarında sıfır anında toplanmaya başlanan numuneler ile 60. dakikadan itibaren toplanmaya başlanan numunelerin sonuçları arasındaki verim kaybının %3, 100 ppm'lik numunenin %7 ve 150 ppm'deki numunenin %8 olduğunu göstermektedir.

DL membran ile yapılan deneylerde de artan zamanla nitrat gideriminin düştüğü gözlenmiştir. DL membranda da, sıfır anından itibaren ve 60. dakikadan itibaren toplanan numuneler arasında, 150 ppm konsantrasyondaki numunede, 30 ppm konsantrasyona göre daha yüksek bir verim kaybı olduğu görülmüştür.

Deney sonuçları; nanofiltrasyon membranlarında verimin zamanla azaldığını işaret etmektedir. Ayrıca daha yüksek konsantrasyonlarda, geçen zaman ile nitrat giderim verimi arasındaki yüzdesel kaybın daha da arttığı görülmüştür. Bunun sebebinin, yüksek konsantrasyonlarda nanofiltrasyon membranlarının daha kolayca tıkanıp tıkanmadığının olduğu düşünülmektedir.

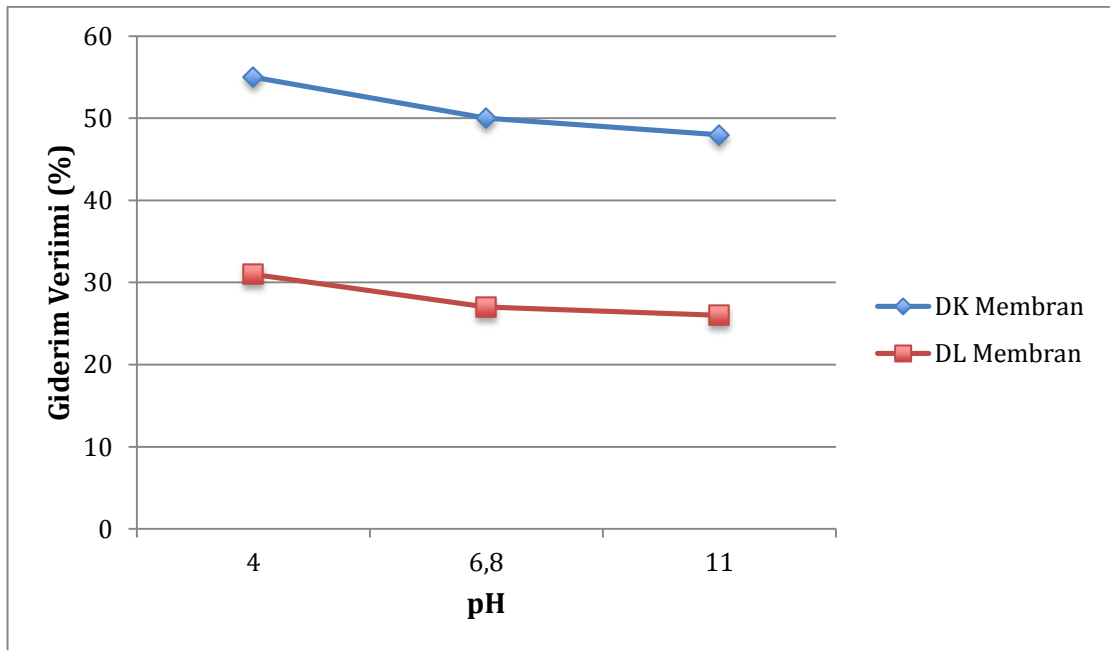
5.4 pH Değerinin Nitrat Giderme Verimine Etkisi

Nanofiltrasyon membranların yüzeylerinde elektriksel yük barındırdıkları ve bu sebeple işletme esnasında ortam pH'ından etkilendikleri bilinmektedir (Anonim 2005).

Bu çalışmadaki deneylerde kullanılan her iki membran da negatif elektriksel yük barındırmaktadır.

pH'ın membran yüzeylerindeki elektriksel yükler üzerindeki etkisi ve bu etkinin nitrat giderim verimine nasıl yansıdığıının anlaşılabilmesi için pH=4, 6.8 ve 11 de deneyler gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.9, pH'ın nitrat giderim verimi üzerindeki etkisini göstermektedir. Çizelgede kullanılan veriler; 60ppm konsantrasyon, ve 6 bar basınç ve sıfır anından itibaren toplanan numunelerle yapılan deneylere ait değerlerdir.



Şekil 5.9 pH değerinin nitrat giderim verimine etkisi

Deneylerde kullanılan nitrat solüsyonunun pH değeri, kullanılan sodyum nitrat konsantrasyonuna göre değişmekte olsa da ortalama olarak 6,80 civarındadır. Düşük ve yüksek pH değerlerinin etkilerinin gözlenebilmesi için solüsyon pH'ı 4'e düşürülerek ve 11'e çıkarılarak deneyler yapılmıştır.

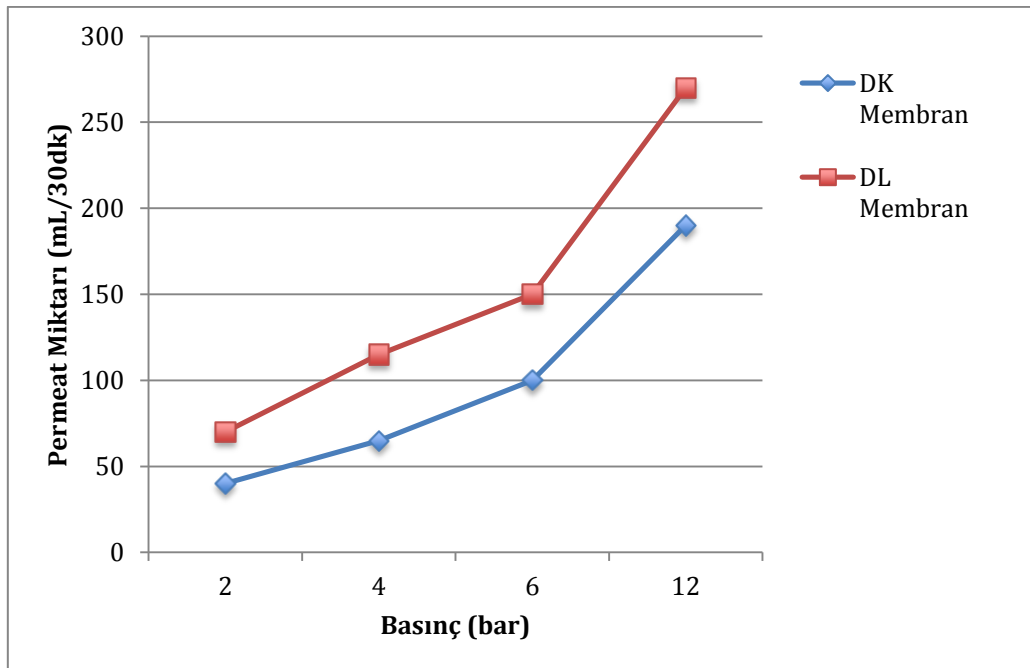
Yapılan bu deneyler sonucu, pH ile nitrat giderim verimi arasında yaklaşık bir ters orantı bulunduğu gözlemlenmiştir. Negatif elektriksel yüklü nitrat iyonunun giderim veriminde, yüzeyi negatif elektriksel yükü yüklemiş nanofiltrasyon membranının daha etkili olduğunu söylemek mümkündür. Kang ve ark. (2009) araştırmalarında negatif yüklü nanofiltrasyon membranları ile etkili biçimde nitrat giderilebileceğinden bahsetmişlerdir.

Yüzeyi negatif elektriksel yükler barındıran membranların, eksi bir değerlikli nitrat iyonunu daha kolay ittiği ve bu sayede giderim veriminin arttığı düşünülmektedir. Bu sebebin kesin olarak anlaşılabilmesi için membran yapılarının detaylı olarak incelenebileceği çalışmalar gerçekleştirilmelidir.

5.5 Filtre Basıncının Permeat Miktarına Etkisi

Laboratuvar boyutlu nanofiltrasyon ünitesine uygulanan basıncın, üretilen permeat miktarı üzerindeki etkisinin anlaşılması için deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu etkinin anlaşılabilmesi için; 2bar, 4bar, 6bar ve 12 bar sistem basıncı altında, 30 dakika boyunca oluşan permeat toplanmış ve birbirleri ile kıyaslanmıştır.

Şekil 5.10'da, işletme basıncının, permeat miktarını üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Şekil 5.10 daki veriler 30. dakikadan itibaren toplanmış ve 30 ppm konsantrasyondaki nitrat içeren sulara ait değerlerdir.



Şekil 5.10 Basıncın permeat miktarı üzerindeki etkisi

Çizelge 5.10'da her iki membran için de artan basınçla beraber, oluşan permeat miktarının da arttığı gösterilmektedir. Amouha ve ark. (2011) yaptıkları araştırmada 4 bar ve 6 bar işletme basınçlarıyla deneyler yapmış ve artan basıncın oluşan permeat miktarını % 10 artırdığını tesbit etmişlerdir. Amouha ve arkadaşlarının bu deneyler esnasında kullandığı nanofiltrasyon membranı NF90'dır.

DK membran ile yapılan deneylerde, işletme basıncı 2 bardan 4 bara çıkarıldığında, oluşan permeat miktarı %62'lik bir artış göstermektedir. Aynı değer, aynı koşullar altında DL membran için %64'dür. İşletme basınçları 4 bardan 6 bara kadar, iki bar daha artırıldığında ise DK membranda oluşan permeat miktarının %53, DL membranda ise %30 artış daha gösterdiği tespit edilmiştir. İki barlık basınç artışlarında, artan permeat miktarının yüzdesel oranlarındaki bu farkın, 6 bar basınçta membranın daha kolay tıkanıyor olmasıdır. Her iki membran için de işletme basıncı 6 bardan 12 bara çıkarıldığında, DK membranda oluşan permeat miktarının %90, DL membranda ise %80 arttığı görülmüştür. Daha fazla artan basınca göre, permeat miktarının yüzde artış oranındaki bu yükselişin sebebinin anlaşılabilmesi için membranların yapısal özellikleri ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmelidir.

6. SONUÇ

Bu çalışmada; içme sularındaki nitratın giderimi için nanofiltrasyon yönteminin uygulanabilirliği ve nitrat giderme verimini etkileyen faktörler incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, nanofiltrasyon membranları kullanılarak nitrat gideriminde ilk olarak membran türünün önemli olduğu görülmüştür. Genellikle partikül madde giderimi için üretilen nanofiltrasyon membranlarının, çözünmüş iyonların gideriminde -özellikle negatif yüklü iyonların-elverişli olmadığı bazı literatür kaynaklarında bahsedilmiş olsa da aksini ispatlayan çok sayıda akademik çalışma mevcuttur. Yine de, negatif yüklü ve çözünmüş bir iyon olan nitratın gideriminde, negatif yüklü nanofiltrasyon membranlarının kullanımı verimi artırdığı bilinmektedir. Bu çalışmada gerçekleştirilen testlerde GE DK membran ile uygun koşullar sağlandığında (30ppm konsantrasyon, 30 dakika süre ve 12 bar basınç) %70 nitrat giderim verimlerine ulaşılmış buna karşın, GE DL membran ile bu rakam %45 seviyesinde kalmıştır. Her ikisi de aynı materyalden imal edilen ve yüzeyi negatif yüklü olan bu iki membran arasındaki verim farkı, yapısal özelliklerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Endüstriyel boyutlu bir nanofiltrasyon ünitesinin, imal edilmeden önce, doğru membranın seçimi için laboratuvar testlerinin gerçekleştirilmesi uygundur.

Bu çalışmadaki deneyler süresince, kullanılan nanofiltrasyon membranlarının, konsantrasyon ve işletme basıncına da bağlı olarak zaman zaman tıkanıp ve verimlerinin düştüğü gözlenmiştir. 6 bar basınç, 150 ppm nitrat konsantrasyonu ve 60 dakika süre ile yapılan testlerde her iki membranda da yaklaşık %8 verim kaybının olduğu kaydedilmiştir. Endüstriyel boyutlu bir nanofiltrasyon ünitesinde, giriş basıncındaki artışa bağlı olarak zaman zaman kimyasal membran yıkaması gerçekleştirilmelidir. Yapılan testler boyunca herhangi bir antiskalant madde kullanılmamıştır. Gerçek boyutlu bir tesiste antiskalant kullanımı, membranlardaki tıkanmanın sebep olduğu verim kaybını düşürebilecek ve tıkanma süresini uzatabilecektir.

Testler esnasında, nanofiltrasyon membran modülüne uygulanan basınç artırıldıkça, nitrat giderim veriminin de benzer oranda arttığı gözlenmiştir. İşletme basıncı ile nitrat giderim verimi arasında bir doğru orantı bulunduğunu söylemek mümkündür. Nanofiltrasyon membranları çok geniş bir basınç aralığında işlev gösterebilmekte olup, gerçek boyutlu bir nanofiltrasyon ünitesinin tasarımında, giderimi istenen kirleticilerin türü de dikkate alınarak, optimum işletme basıncı – optimum giderim verimi hesaplanmalı ve sistemin ekonomikliğı sağlanmalıdır. Bu şekilde işletildiğinde, nitrat gibi kirleticiler için, bir nanofiltrasyon

ünitesinin işletimi, bir ters ozmos sisteminin işletiminden, ihtiyaç duyulan basıncın düşük olması sebebiyle, çok daha ekonomik olabilmektedir.

Bu çalışmada gerçekleştirilen testlerde; giriş suyu nitrat konsantrasyondaki artışın, nanofiltrasyon membranları giderim verimlerini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Testler boyunca her iki membran için de, 30 ppm nitrat konsantrasyonundaki giriş suyu ile 150 ppm nitrat içeren atıksu arasında %23 civarında verim kaybı yaşandığı görülmüştür. Artan kirletici konsantrasyonu, membranların daha kısa sürelerde tıkanmasına yol açmaktadır. Kaydedilen diğer bir veri ise, yüksek konsantrasyonda kirletici içeren atıksuyun, yüksek basınçla işletilen membran modülüne beslendiğinde, giderim verimindeki yüzdesel düşüşün daha büyük olduğudur. Yüksek basınç ve yüksek konsantrasyon kombinasyonu, daha kısa sürede daha fazla kirleticinin membran yüzeyinde birikmesine ve membranın tıkanmasına yol açmaktadır.

Deneyle esnasında, atıksu pH değerinin nanofiltrasyon giderim verimi üzerinde etkisi olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan her iki membranda da düşük pH'da yüksek verim ve yüksek pH'da düşük verim alındığı kaydedilmiştir. Bunun sebebi; negatif yüklü olan membranların, düşük pH değerlerinde yüzeydeki negatif yüklerini artırmaları ve daha iyi giderim sağlamalarıdır. Bunun tersi olarak, yüksek pH değerlerinde, membranların yüzeyindeki negatif yüklerin azaldığını ve giderim veriminin düştüğünü söylemek mümkündür. Diğer bir şekilde; inorganik bir kirletici olan nitratın, düşük pH değerlerinde membran yüzeyinde birikiminin daha az olması, düşük pH değerlerindeki yüksek verime etki eden faktörlerden biridir. Gerçek bir nanofiltrasyon ünitesinin işletiminde, atıksu içerisindeki kirleticilerin türünün belirlenmesi, membran yüzey yüklerinin bilinmesi ve pH optimizasyonunun yapılması ile giderim verimlerini artırmak mümkündür.

Deneylede uygulanan basıncın, membran modülünden elde edilen permeatın miktarını artırdığı gözlenmiştir. Nanofiltrasyon ünitesinin işletme basıncı ile, üniteden elde edilen permeat arasında neredeyse tam bir doğru orantı bulunduğunu söylemek mümkündür.

Özetle; içme sularında nitratın giderimi amacıyla imal edilecek endüstriyel boyutlu bir nanofiltrasyon ünitesinin tasarımında; atıksu içerisindeki kirleticilerin tanımlanması ve elektriksel yüklerinin belirlenmesi, kirleticilerin elektriksel yüklerine uygun yüzey yükü taşıyan nanofiltrasyon membranlarının seçilmesi, optimum sistem verimi için uygun atıksu konsantrasyonunun belirlenmesi, optimum verim için gerekli olan basıncın seçilmesi, pH optimizasyonu yapılması ve membranların tıkanmaya karşı korunması gerekmektedir. Gerekli işletme şartları sağlandığında, nanofiltrasyon; içme sularındaki nitratın gideriminde kullanılabilecek bir alternatiftir.

7. KAYNAKLAR

- Amouha M, Bidhendi G, Hooshyari B (2011). Nanofiltration efficiency in nitrate removal from groundwater: a semi industrial case study. 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications. IPCBEE vol.17 Singapore
- Anonim (1993). The desalting and water treatment membrane manual: a guide to membranes for municipal water treatment. US Department of The Interior.
- Anonim (2005). Membrane filtration guidance manual. United States Environmental Protection Agency.
- Anonim (2006). Nanofiltration in drinking water treatment. Techneau.
- Anonim (2007). Nitrate and nitrite in drinking-water. World Health Organization.
- Anonim (2011). Nitrate in drinking water. State of Oregon Department of Environmental Quality.
- Arsuaga JM, Lopez-Munoz MJ, Aguado J, Sotto A (2007). Temperature, pH and concentration effects on retention and transport of organic pollutants across thin-film composite nanofiltration membranes. *Desalination*, 221; 253 - 258
- Childress A, Elimelech M (2000). Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. *Environmental Science & Technology*, 34; 3710 - 3716
- Dalwani M. R (2011). Thin film composite nanofiltration membranes for extreme conditions. PhD Thesis, University of Twente.
- Jarusutthirak C, Mattaraj S, Jiratananon R (2007). Factors affecting nanofiltration performances in natural organic matter rejection and flux decline. *Separation and Purification Technology*, 58; 68 - 75
- Kang M, Jeong T, Hwang I (2009). Nitrate by nanofiltration in very small drinking water systems. *World Applied Sciences*, 5; 41 - 45
- Liikanen R, Yli-Kuivila J, Laukkanen R (2001). Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally treated surface water. *Journal of Membrane Science*, 195; 265 - 276
- Naser A. A, Ghbn N, Khoudary R (2007). Relation of nitrate contamination of groundwater with methaemoglobinemia level among infants in Gaza. *La Revue de Sante de la Mediterranee orientale*. Vol.13.
- Oktav Akdemir E, Özer A (2007). Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Ultrafiltrasyon ve Nanofiltrasyon Membranlarıyla Arıtılabilirliği. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt:9 Sayı:2 Sayfa:29-38*

- Roy P. K (1995). Nanofiltration as a tertiary treatment for phosphate removal from wastewater. MSc Thesis, Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand.
- Santefe-Moros A, Gozales-Zafrilla J, Lora-Garcia J (2005). Performance of commercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions. *Desalination*, 185; 281 - 287
- Su M, Wang D, Wang X, Ando M, Shintani T (2005). Rejection of ions by NF membranes for binary electrolyte solutions of NaCl, NaNO₃, CaCl₂ and Ca(NO₃)₂. *Desalination*, 191; 303 - 308
- Timmer J. M. K (2001). Properties of nanofiltration membranes; model development and industrial application. PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven.
- Urase T, Oh J, Yamamoto K (1998). Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration. *Desalination*, 117; 11 - 18
- Van der Bruggen B, Manttari M, Nystrom M (2008). Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review. *Separation and Purification Technology*, 63: 251-263.