T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEMBRAN PROSESLERİ KULLANILARAK İÇME SULARINDAN ARSENİĞİN GİDERİLMESİ

İlker AKIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA

2010

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MEMBRAN PROSESLERİ KULLANILARAK İÇME SULARINDAN ARSENİĞİN GİDERİLMESİ

İlker AKIN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2010, 108 sayfa

Jüri: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Yrd. Doç. Dr. Gülşin ARSLAN

Bu çalışmada ters osmoz ve aktive edilmiş kırmızı çamur ile arseniğin uzaklaştırılması araştırılmıştır. Sulardan arseniğin uzaklaştırılması için genellikle kullanılan metotlar koagülasyon-çöktürme, adsorpsiyon, elektrodializ, iyon değiştiriciler, filtrasyon metotları ve ters osmozdur. Bu çalışmada; ters osmozla arseniğin uzaklaştırılması üzerine etkili olan basınç, pH, besleme konsantrasyonu ve membran türü gibi parametrelerin etkisini değerlendirmek için masa üstü ölçekli çapraz akışlı membran tesisinde sentetik numuneler hazırlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aktive edilmiş kırmızı çamur ile arseniğin uzaklaştırılması üzerine etkili olan adsorban madde miktarı, temas süresi**,** konsantrasyon, pH ve sıcaklık gibi parametreler çalışılmıştır. Deney sonuçlarımızda; ters osmozla arseniğin uzaklaştırılması basınç, pH ve membran türüne bağlı olduğu tespit edilmiştir. Aktive edilmiş kırmızı çamur ile arseniğin uzaklaştırılması adsorban madde miktarı, temas süresi**,** pH, konsantrasyona bağlı olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Ters osmoz, Kırmızı çamur, Arsenik giderimi, ContrAA 300, Ticari membranlar

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

REMOVAL OF ARSENİC FROM DRINKING WATER BY USING MEMBRANE PROCESES

İlker AKIN

Selcuk University Science Institute

Depertmant of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2010, 108 Page

Jury: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Yrd. Doç. Dr. Gülşin ARSLAN

In this study, removal of arsenic aqueous solution by reverse osmosis was investigated. Used methods for removal of arsenic from waters are mainly coagulation-precipitation, adsorption, electrodialis, ion exchangers, filtration methods and reverse osmosis. In this study, we have focused that effective parameters on removal of arsenic are such as pressure, membrane type, pH and concentration of arsenic and in this connection, to evaluate above mentioned this parameters a batch experiments were carried out by using bench-scale crossflow filtration unit. Moreover, the removal of arsenic by activated red mud adsorbents that are effective on the amount of adsorbent; contact time, concentration, pH and temperature parameters were studied. Our experimental results indicated that removal of arsenic by reverse osmosis depended on pressure, pH and membrane type. Red mud activated by the removal of arsenic, the amount of adsorbents, contact time, pH, concentration was found.

Keywords: Reverse osmosis, Red mud, Arsenic removal, ContrAA 300, Commercial membranes

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ yönetiminde hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu tezin seçilmesinde, teorik olarak planlanmasında ve deneysel bölümlerin hazırlanmasında büyük katkıları olan ve bilgileri ile daima çalışmalarımı yönlendiren başta danışmanım Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e, Prof. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU'na, Doç. Dr. Ali TOR'a ve Yrd. Doç. Dr. Gülşin ARSLAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarımda destek ve bilgilerini benden esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Mahmut KUŞ' a ve İzzet KOÇAK 'a da teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, "Membran Prosesleri Kullanılarak İçme Sularından Arseniğin Giderilmesi" 106Y299 nolu Tübitak projesinden Yüksek Lisans Bursu bana sağladığı için danışmanım Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e birkez daha teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarımda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman benim yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunmayı da bir borç bilirim.

İlker AKIN
Haziran 2010
KONYA

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **III**

ABSTRACT ..... **IV**

ÖNSÖZ ..... **V**

İÇİNDEKİLER ..... **VI**

ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **VIII**

ÇİZELGE LİSTESİ ..... **XI**

1. GİRİŞ **1**

1.1 ARSENİK ELEMENTİ: 2
1.2 ARSENİK ELDESİ 3
1.3 ARSENİK REAKSİYONLARI 3
1.4 ARSENİĞİN ORGANİK- İNORGANİK BİLEŞİKLERİ VE ÖZELLİKLERİ 5
1.5 ARSENİĞİN SULARDA BULUNDUĞU FORMLAR VE TÜRLERİ 7

2. MEMBRAN PROSESİ **10**

2.1 BİR MEMBRANIN TANIMLANMASI 10
2.2 MEMBRANLARIN KULLANIM ALANLARI 11
2.3 MEMBRAN PROSESLERİNE GİRİŞ 13
2.4 MEMBRAN AYIRMA TEKNİKLERİ 15

3. TERS OSMOZ **17**

3.1 YÜRÜTÜCÜ KUVVET 18
3.2 REDDETME ORANI VE AKI ÜZERİNE ETKİLİ OLAN PARAMETRELER 19
Membranın reddetme oranı ve suyun akısı konsantrasyon, basınç, sıcaklık ve pH'ın birer fonksiyonudur. Şekil 3.2'de bu parametrelerin, akı ve reddetme katsayısı üzerine bazı etkileri gösterilmektedir. Örneğin suyun akısı uygulanan basınç ile doğrusal olarak artmaktadır. Su akısı sıcaklık artışından etkilenmekte, sıcaklık arttıkça; osmotik basıncı artmakta bu çözücü ve çözünen maddelerin geçirgenliğini arttırmaktadır. Çözücünün geçirgenliğinde artış olmasıyla akısındaki bir artış gerçekleşmektedir. Bu su akısındaki artış, saf suyun geçirgenlik sabiti üzerine bir Arhenius sıcaklık bağımlılığı ile sıklıkla tarif edilmektedir. Ayrıca sıcaklık ile saf suyun akışındaki değişiklik suyun viskozitesindeki değişiklik ile de belirlenebilmektedir (Ho ve ark. 2001). *19*
3.3 TERS OSMOZDA MEMBRAN MODÜLLERİ 21
3.3.1 Spiral sarımlı modüller *22*
3.3.2 Hollow lif membran modülü *23*
3.3.3 Tüp Şeklinde Membran Modülleri *24*
3.3.4 Tabaka ve Çerçeve Modülü *25*
3.4 MEMBRAN KİRLİLİĞİ 26
3.4.1 Kabuk Oluşumu *27*
3.4.2 Silt *27*
3.4.3 Biyolojik Kirlenme *28*
3.4.4 Organik Kirlenme *28*
3.5 TERS OSMOZ MEMBRAN KİRLETİCİLERİ İÇİN ÖN MUAMELE METOTLARI 29
Besleme suları membranın akısını azaltan bazı kirletici maddeler içermektedir. Bir membranın kirlilik boyutu modül konfigürasyonu ile türüne ve besleme suyundaki kirletici maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır. Örneğin spiral sarımlı membranlar ve hollow lif membranlar kolaylıkla kirlenebilmekteyken tüp şeklinde membranlar ise kirlenmeye karşı oldukça dirençlidir. Bu yüzden tüp şeklinde membran modüllerinde minumum düzeyde ön muamele işlemi gerekir. Ters osmoz membranlarında kirleticilerin türünü 6 kategoriye ayırabiliriz (Ho ve ark. 2001). Bunlar; askıda kalan maddeler, kolloidler, kabuk bağlayıcı tuzlar, metal oksitler, biyolojik kirleticiler, organik kirleticilerdir. Ters osmoz sistemlerinde kirleticiler için ön muamele metotları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.9'da Ters Osmoz sisteminde uygulanan ön muamele verilmiştir. *29*
3.5.1 Askıda Kalan Maddeler *30*
3.5.2 Kolloidler *31*

3.5.3 Kabuk Bağlayıcı Tuzlar ... *31*
3.5.4 Metal Oksitler ... *32*
3.5.5 Biyolojik Kirleticiler ... *32*
3.5.6 Organik Kirleticiler ... *33*
3.6 MEMBRAN TEMİZLENMESİ ... 33

4. ADSORPSİYON ... 35

4.1 ADSORPSİYON TEORİSİ ... 35
4.2 ADSORPSİYONUN MEKANİZMASI ... 38
4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon ... *39*
4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon ... *40*
4.3 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ ... 41
4.3.1 Langmuir Modeli ... *41*
4.3.2 Freundlich Modeli ... *44*

5. KAYNAK ARAŞTIRMASI ... 47

6. MATERYAL VE METOT ... 50

6.1 DENEYLERDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER: ... 50
6.2 KULLANILAN ALETLER: ... 50
6.3 TERS OSMOZ PİLOT SİSTEM ... 51
6.4 ATIK KIRMIZI ÇAMUR ... 54
6.5 AKTİF KIRMIZI ÇAMUR ... 56
6.6 HİBRİD DENEMELERİ ... 56

7. DENEY SONUÇLARI ... 58

7.1 BESLEME KONSANTRASYONUNUN ARSENAT UZAKLAŞTIRILMASI ÜZERİNE ETKİSİ: ... 58
7.1.1 BW30 Membranına Ait Sonuçlar: ... *58*
7.1.2 SWHR Membranına Ait Sonuçlar: ... *60*
7.2 TERS OSMOZLA ARSENAT UZAKLAŞTIRILMASI ÜZERİNE BASINCIN ETKİSİ ... 62
7.2.1 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar: ... *63*
7.2.2 SWHR Membranına Ait Sonuçlar: ... *65*
7.3 TERS OSMOZLA ARSENAT UZAKLAŞTIRILMASI ÜZERİNE PH'IN ETKİSİ ... 67
7.3.1 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar: ... *68*
7.3.2 SWHR Membranına Ait Sonuçlar: ... *70*
7.4 BESLEME KONSANTRASYONUNUN ARSENİT UZAKLAŞTIRILMASI ÜZERİNE ETKİSİ: ... 72
7.4.1 BW30 Membranına Ait Sonuçlar: ... *73*
7.4.2 SWHR Membranına Ait Sonuçlar: ... *75*
7.5 TERS OSMOZLA ARSENİT UZAKLAŞTIRILMASI ÜZERİNE BASINCIN ETKİSİ ... 77
7.5.1 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar: ... *77*
7.5.2 SWHR Membranına Ait Sonuçlar: ... *79*
7.6 TERS OSMOZLA ARSENİT UZAKLAŞTIRILMASI ÜZERİNE PH'IN ETKİSİ ... 81
7.6.1 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar: ... *82*
7.6.2 SWHR Membranına Ait Sonuçlar: ... *84*
7.7 DOĞAL SU NUMUNELERİNDEN ARSENİK GİDERİMİ ... 86
7.8 ADSORPSİYON DENEMELERİ: ... 90
7.8.1 Kırmızı Çamur İle Kesikli Sistem Adsorpsiyon Denemeleri ... *90*
7.8.2 Aktif Kırmızı Çamur İle Kesikli Sistem Adsorpsiyon Denemeleri ... *94*
7.9 HİBRİD SİSTEM ... 98

8. SONUÇ VE ÖNERİLER: ... 100

9. KAYNAKLAR ... 103

ÖZGEÇMİŞ ... 109

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1 Bir membran tarafından ayrılmış iki fazlı bir sistemin sistematik gösterimi……10
Şekil 2. 2 Farklı ayırma tekniklerinin kullanıldığı aralıklar 13
Şekil 3. 1 Osmoz ve ters osmozun gösterimi……..17
Şekil 3. 2 Ters osmozda akı ve geri çevirim üzerine etkili olan parametrelerin gösterimi 20
Şekil 3. 3 Spiral sarımlı membran modülünün gösterimi 22
Şekil 3. 4 Spiral sarımlı membran modülünün üst kesitten gösterimi 23
Şekil 3. 5 Hollow lif membran modül konfigürasyonunun bir kesiti 24
Şekil 3. 6 a) Borusal modül ve b) Ultrafiltrasyon borusal modül tasarımları..... 25
Şekil 3. 7 a) Levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi, b) Endüstriyel ve pilot ölçekte Levha çerçeve modülü..... 25
Şekil 3. 8 Membran modüllerinin karşılaştırılması..... 26
Şekil 3. 9 Tipik bir ters osmoz sisteminde uygulanan ön muamele adımlarının gösterimi 30
Şekil 4. 1 Adsorpsiyon işlemi süresince adsorplanan maddelerin adsorban katının gözeneklerinde ilerlemesi……..38
Şekil 4. 2 Maddelerin katı yüzeyine doğru hareket etmesi..... 39
Şekil 4. 3 Dinamik dengenin oluşumu..... 39
Şekil 4. 4 Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon 40
Şekil **6. 1** Sulardaki arseniğin uzaklaştırılmasında kullanılan Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü…….52
Şekil 6. 2 Pilot tesis frekans göstergesi akış hızı kalibrasyon grafiği..... 53
Şekil 6. 3 Boksit mineralinden kırmızı çamur eldesi..... 55
Şekil 7. 1 BW30 Membranına ait beslemedeki arsenat konsantrasyonu ile % Giderim (rejection) değişimi……...58
Şekil 7. 2 BW30 Membranına ait beslemedeki arsenat konsantrasyonu ile Akı'nın değişimi..... 59
Şekil 7. 3 BW30 Membranına ait beslemedeki arsenat konsantrasyonu ile süzüntüdeki arsenat konsantrasyonunun değişimi 59

Şekil 7. 4 SWHR Membranına ait Beslemedeki arsenat konsantrasyonu ile % Giderim (rejection) değişimi. 60
Şekil 7. 5 SWHR Membranına ait beslemedeki arsenat konsantrasyonu ile akının değişimi 61
Şekil 7. 6 SWHR Membranına ait Beslemedeki arsenat konsantrasyonu ile süzüntüdeki arsenat konsantrasyonunun değişimi. 61
Şekil 7. 7 BW-30 Membranına ait basınç ile % Giderim (rejection) değerinin değişimi 63
Şekil 7. 8 BW-30 Membranına ait basınç ile akı değerinin değişimi 63
Şekil 7. 9 BW-30 Membranına ait basınç ile süzüntüdeki arsenat miktarının değişimi. 64
Şekil 7. 10 SWHR Membranına ait basınç ile % Giderim (Rejection) değerinin değişimi 65
Şekil 7. 11 SWHR Membranına ait basınç ile Akı değerinin değişimi 65
Şekil 7. 12 SWHR Membranına ait basınç ile Süzüntüdeki arsenat değerinin değişimi 66
Şekil 7. 13 BW-30 Membranına ait pH ile % Giderim (Rejection) değerinin değişimi 68
Şekil 7. 14 BW-30 Membranına ait pH ile Süzüntüdeki arsenat değerinin değişimi 68
Şekil 7. 15 SWHR Membranına ait pH ile % Giderim (Rejection) değerinin değişimi 70
Şekil 7. 16 SWHR Membranına ait pH ile Süzüntüdeki arsenat değerinin değişimi 70
Şekil 7. 17 Arsenat Türlerinin pH'a Bağlı Dağılımı 71
Şekil 7. 18 BW30 Membranına ait beslemedeki arsenit konsantrasyonu ile % Giderim (rejection) değişimi 73
Şekil 7. 19 BW30 Membranına ait beslemedeki arsenit konsantrasyonu ile Akı'nın değişimi 73
Şekil 7. 20 BW30 Membranına ait beslemedeki arsenit konsantrasyonu ile süzüntüdeki arsenit konsantrasyonunun değişimi 74
Şekil 7. 21 SWHR Membranına ait Beslemedeki arsenit konsantrasyonu ile % Giderim (rejection) değişimi 75
Şekil 7. 22 SWHR Membranına ait beslemedeki arsenit konsantrasyonu ile akının değişimi 75
Şekil 7. 23 SWHR Membranına ait Beslemedeki arsenit konsantrasyonu ile süzüntüdeki arsenit konsantrasyonunun değişimi. 76
Şekil 7. 24 BW-30 Membranına ait basınç ile % Giderim (rejection) değerinin değişimi 77
Şekil 7. 25 BW-30 Membranına ait basınç ile akının değişimi 78
Şekil 7. 26 BW-30 Membranına ait basınç ile süzüntüdeki arsenit miktarının değişimi. 78
Şekil 7. 27 SWHR Membranına ait basınç ile % Giderim (Rejection) değerinin değişimi 79
Şekil 7. 28 SWHR Membranına ait basınç ile Akı değerinin değişimi 80
Şekil 7. 29 SWHR Membranına ait basınç ile süzüntüdeki arsenit değerinin değişimi80
Şekil 7. 30 BW-30 Membranına ait pH ile % Giderim (Rejection) değerinin değişimi 82
Şekil 7. 31 BW-30 Membranına ait pH ile Süzüntüdeki arsenit değerinin değişimi. 82

Şekil 7. 32 SWHR Membranına ait pH ile % Giderim (Rejection) değerinin değişimi 84
Şekil 7. 33 SWHR Membranına ait pH ile Süzüntüdeki arsenit değerinin değişimi. 84
Şekil 7. 34 Arsenit Türlerinin pH'a Bağlı Dağılımı 85
Şekil 7. 35 Arsenik gideriminin zamana bağlı olarak değişimi (besleme konsantrasyonları : Kızıldere 2281 µg/L ve Gülbahçe 62 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı : Kızıldere 9.2 ve Gülbahçe 7.1, sıcaklık:20 ^{o}C) 88
Şekil 7. 36 Süzüntü fazı akışının zamana bağlı olarak değişimi (besleme konsantrasyonları : Kızıldere 2281 µg/L ve Gülbahçe 62 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı : Kızıldere 9.2 ve Gülbahçe 7.1, sıcaklık:20 ^{o}C) 88
Şekil 7. 37 Arsenit gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu: Kızıldere 460 ±35 µg/L Gülbahçe 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı : Kızıldere 9.2 ve Gülbahçe 7.1, sıcaklık:20 ^{o}C) 89
Şekil 7. 38 Arsenat gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu: Kızıldere 1821 ±35 µg/L Gülbahçe 50 ±2,7 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı :Kızıldere 9.2 ve Gülbahçe 7.1, sıcaklık:20 ^{o}C) 89
Şekil 7. 39 Temas süresinin As giderimine olan etkisi (kırmızı çamur miktarı: 0.200 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu: 50 ppb, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı: 4.41, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0.01 M) 91
Şekil 7. 40 Çözelti pH değerinin As giderimine olan etkisi, (kırmızı çamur miktarı: 0.200 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, karıştırma hızı: 200 rpm, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0.01 M). 92
Şekil 7. 41 Freundlich izotermi 93
Şekil 7. 42 Langmuir izotermi 93
Şekil 7. 43 Temas süresinin As giderimine olan etkisi (aktif kırmızı çamur miktarı: 0.200 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu:1500 ppb, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı: 3.5, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0.01 M). 95
Şekil 7. 44 Çözelti pH değerinin As giderimine olan etkisi, (aktif kırmızı çamur miktarı:0.200 g/25mL,çözelti konsantrasyonu:200 ppb, karıştırma hızı:200 rpm, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet:0.01M) 96
Şekil 7. 45 Freundlich izotermi 97
Şekil 7. 46 Langmuir izotermi 97
Şekil 7. 47 Permeate konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi 99
Şekil 7. 48 Besleme konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi 99

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1. 1 Arsenik Türleri ve Özellikleri..... 6
Çizelge 1. 2 Arsenik Türleri ve Özellikleri..... 6
Çizelge 2. 1 Membran proseslerinin özellikleri……..15
Çizelge 2. 2 Membran ayırma proseslerinde yürütücü kuvvet ve ayırma işleminde etkili olan faktörler. 15
Çizelge 2. 3 Membran yapılarının karşılaştırılması..... 16
Çizelge 2. 4 Genel membran materyalleri ve özellikleri 16
Çizelge 3. 1 Spiral sarımlı modüllerin çeşitli uygulama alanlarındaki çalışma şartları…….24
Çizelge 3. 2 Ters osmoz sistemlerinde kirleticiler için ön muamele metotları..... 30
Çizelge 6. 1 Denemeler boyunca kullanılan membranların karakteristik özellikleri.51
Çizelge 7. 1 Ters osmoz sistemi ile arsenik uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan BW30 membranına ait sonuçların gösterimi……..60
Çizelge 7. 2 Ters osmoz sistemiyle arsenatın uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi. 62
Çizelge 7. 3 Ters osmoz sistemiyle arsenat uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi..... 64
Çizelge 7. 4 Ters osmoz sistemiyle arsenat uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi..... 66
Çizelge 7. 5 Ters osmoz sistemiyle arsenat uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi..... 69
Çizelge 7. 6 Ters osmoz sistemiyle arsenat uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi..... 71
Çizelge 7. 7 Ters osmoz sistemi ile arsenit uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan BW30 membranına ait sonuçların gösterimi..... 74
Çizelge 7. 8 Ters osmoz sistemiyle arsenitin uzaklaştırılması üzerine konsantrasyon etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi. 76
Çizelge 7. 9 Ters osmoz sistemiyle arsenit uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi..... 79
Çizelge 7. 10 Ters osmoz sistemiyle arsenit uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi..... 81
Çizelge 7. 11 Ters osmoz sistemiyle arsenit uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi..... 83

Çizelge 7. 12 Ters osmoz sistemiyle arsenit uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi 85
Çizelge 7. 13 Kızıldere (pH:9.2) ve Gülbahçe (pH:7.1) sularının karakterizasyonu. 87
Çizelge 7. 14 İzoterm katsayıları 94
Çizelge 7. 15 İzoterm katsayıları 97

1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojinin gelişmesi ile birlikte çevre kirliliği artmakta ve gelinen noktanın ciddi bir şekilde insan sağlığını tehdit ettiği hemen hemen herkes tarafından kabul edilmektedir. İnsan sağlığını tehdit eden kirliliklerin en önemlilerinden birisi su kirliliğidir. Bu yüzden sularda kirlilik teşkil eden özellikle ağır metallerin ve diğer zararlı maddelerin uzaklaştırılması için yoğun çaba sarf edilmektedir. Suda kirlilik oluşturan bu ağır metallerden birisi de arsenik olup, bütün formları ve bileşiklerinin zehirli olmasından dolayı mutlaka uzaklaştırılması gerekmektedir.

İçme suyundaki arsenik kirliliği dünyanın pek çok yerinde rapor edilmiştir. Arsenik toksitesi insan sağlığında ciddi problemlere özellikle akut ve kronik rahatsızlıklara yol açmaktadır. Sudaki arseniğin, belirli konsantrasyonu aşmaması gerekmektedir. Dünya Sağlık Örğütü'nün (WHO) 10 μg/L'nin üstündeki konsantrasyonlarda arsenik ihtiva eden içme sularının insan sağlığı için tehlike oluşturduğunu tespit etmiştir. Bu nedenle, içme suyu içerisinde bulunabilen arsenik 10 μg/L'nin altına düşürülmesi gerekmektedir. Kimyasal özelliklerinden dolayı arseniğin sulardan uzaklaştırılması oldukça kompleks bir işlem gerektirmektedir. Doğal sularda bulunan arseniğin uzaklaştırılması için koagülasyon-flokülasyon-çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişim ve membran prosesleri veya bu proseslerin kombinasyonu kullanılmıştır.

Bu çalışmada, ters osmozla arseniğin uzaklaştırılması araştırılmıştır. Ters osmozla arseniğin uzaklaştırılması üzerine etkili olan basınç, pH, besleme konsantrasyonu ve membran türü gibi parametrelerin etkisini değerlendirmek için masa üstü ölçekli çapraz akışlı membran tesisinde sentetik çözeltiler hazırlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, alüminyum üretimi sırasında atık olarak ortaya çıkan kırmızı çamurdan kesikli sisteminde su ortamındaki arsenik gideriminde adsorben olarak kullanılması araştırılmıştır. Kesikli adsorpsiyon tekniğinde, süre, çözelti pH'ı ve arsenik konsantrasyonunun giderim üzerine etkisi incelenmistir. Çalışmanın amacı ters osmoz ve kırmızı çamurla sudan arsenik gideri için optimum şartlarbelirlemektir.

Optimum parametreler kullanılarak Kızıldere (Kütahya) ve Gülbahçe (Nevşehir)'den alınan su örneklerine uygulanmıştır.

1.1 Arsenik elementi

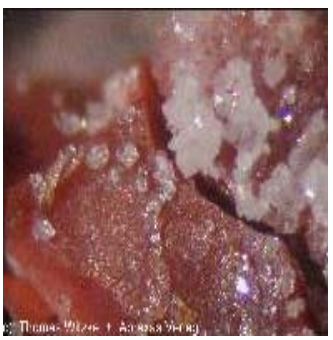
Arsenik bileşiklerinin Mısır, Yunan ve Çin uygarlıkları tarafından elde edildiği bilinse de element olarak ilk defa Albert Magnus tarafından 1250'li yıllarda elde edilmiştir. Arseniğin üç allotropu mevcuttur. Bunlardan As-72, As-74 ve As-76 doğada kararsız olmaları sebebiyle % 0 oranında bulunur ve bu bileşikler tıpta tanı yönteminde kullanılır. As-75 ise en kararlı halidir ve % 100 oranında bulunur. Arsenik; yiyeceklerde, suda, çevrede, +3 ve +5 oksidasyon basamağında bulunur. Jeolojik olarak yaklaşık 245 farklı mineralin bileşiminde yer almaktadır. Arsenik doğada çeşitli durumlarda bulunabilir. Arseniğin buharı renksizdir. Ani soğutulduğu zaman şeffaf bal mumu yumuşaklığında, yoğunluğu 1,97 g/cm^3 olan plastik yapıda kristallerden ibaret sarı arsenik elde edilir. Sarı arsenik CS_2'de çözünür, su buharı ile uçucu olup şiddetli indirgendir (Akdeniz 2002). Yumuşak ve sarı arsenikten daha kararlı olan ve doğada daha bol bulunan gri ya da metalsi arsenik kolay kırılır, havada kararır ve hızla yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında süblimleşir. Arseniğin sarı ve griden başka biçimlerine de rastlanmıştır. Bunlardan biride kırmızı arseniktir. Gri arsenik metalik halde bulunur ve kararlıdır. Bunun yoğunluğu büyüktür. Sarı arsenik ametalik halde olup dört atomlu As_4 moleküllerden meydana gelir ve uçucudur. Bu; arsenik buharının ani soğutulması ile elde edilir. Amorf olan siyah arsenik, AsH_3 (Arsin) ısı ile bozunmasından elde edilir.



Gri Arsenik



Sarı Arsenik



Kırmızı Arsenik

Gri arsenik, ısıyı çok iyi, elektriği ise, bakırın % 5'i kadar iletir. Metalik olan gri arsenik 610 derecede süblimleşir. 36 atmosfer basınç altında 814 ^{0}C erir.

1.2 Arsenik Eldesi

Arsenik ve arsenik içeren mineraller ısıtıldıkları zaman süblimleşirler. Realgar (As_4S_4), orpigment (As_2S_3), arsenolit (As_2O_3), arsenopyrite (FeAsS) ve demirli arsenik ($FeAs_2$) gibi minerallerinin oksijensiz ortamda ısıtılması ile saf arsenik süblimleşerek elde edilir. Arsenik buharının 100-200 Cº lik bir yüzeyde soğurulması ile siyah renkli cam gibi amorf bir halde elde edilir.

$$FeAsS\ (700°C) \rightarrow FeS + As(g) \rightarrow As(k)$$

Sülfür bileşiklerinin ve oksitlerinin indirgenmesi ile elde edilir. Bu reaksiyon sıcakta yapıldığında arsenik süblimleşerek ayrılır.

$$2As_2S_3 + 6Fe \rightarrow 6FeS + As_4$$
$$2As_2O_3 + 3C \rightarrow 3CO_2 + As_4$$

1.3 Arsenik Reaksiyonları

Hava ile Reaksiyonu

Arsenik kuru ortamda karalıdır. Zamanla yüzeyi oksitlenmeye başlayınca rengi bronzlaşmaya başlar daha sonra siyaha dönüşür. Isıtıldığından As_4O_6 arsenik trioksite dönüşür. Havada ısıtıldığında arsenik pentaoksit daha doğrusu tetra arsenik dekaoksit oluşturur.

$$4As(s) + 5O_2(g) \rightarrow As_4O_{10}(s)$$
$$4As(s) + 3O_2(g) \rightarrow As_4O_6(s)$$

Su ile reaksiyonu

Havasız ortamda ve normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez**.**

Halojenürleri ile reaksiyonları

Arsenik AsX_3 ve AsX_5 şeklinde halojenürleri ile reaksiyon verir. Trihalojenürleri ile yaptığı bileşikleri su ile hemen hidroliz olur.

$As_4O_6 + 12\ HCl \rightarrow 4AsCl_3 + 6H_2O$

Asit ile reaksiyonları

Yükseltgen olmayan seyreltik asitler ile reaksiyon vermez. Nitrik asit ile arsenik trioksit verir derişik nitrik asit ve sodyum hipoklorit ile arsenik asidini (H_3AsO_4) oluşturur.

$As_4 + 4HNO_3 \rightarrow As_4O_6 + 4NO + 2H_2O$

$3As_4 + 20HNO_3 + 8\ H_2O \rightarrow 12H_3AsO_4 + 20NO$

$As_4 + 10NaOCl + 6H_2O \rightarrow 4H_3AsO_4 + 10NaCl$

Arsenik bileşiklerinin en önemli reaksiyonlarından biriside sülfürlerinin, kuvvetli bazlar ile, amonyum karbonat, sülfürlerde ve polisülfürlerde tiyo tuzları vererek çözünmeleridir.

$As_2S_3 + 3S_2^{-2} \rightarrow 2AsS_4^{-3} + S$

$As_2S_3 + S^{-2} \rightarrow 2AsS^{2-}$

$As_2S_5 + 3\ S^{-2} + 6NH_4^{+} \rightarrow 6NH_4^{+} + 2AsS_4^{-3}$

$As_2S_5 + 6OH^{-} \rightarrow AsS_4^{-3} + AsO_3S^{-3} + 3H_2O$

$As_2S_5 + 3CO_3^{-2} \rightarrow AsO_3S^{-3} + 3CO_2 + AsS_4^{-3}$

Arsenik yer kabuğunun yaklaşık % 0,0005'ini oluşturur. Arsenik kirliği doğal olarak toprak erozyonu, mineral katı-sıvı ekstraksiyonu, ve jeotermal sulardan arseniğin yüzey ve yeraltı sularına karışımı (Smedley ve Kinniburgh 2002) ile oluşmaktadır. Sayısız arsenik bileşiklerinin geniş kullanımının sonucu olarak, tatlı sularda ve deniz sularında, sedimentlerde, toprakta, bitkilerde, deniz organizmalarında fazla miktarda bulunmaktadır. Yer altı suyunda arsenik derişimi 20 mg/L'yi asabilir. İçilebilecek bir suda toplam arsenik derişimi 8 -50 μg/L aralığındadır. Farklı arsenik türlerinin, farklı toksikolojik özelliklerinin bilinmesine

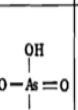
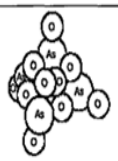
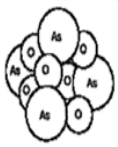
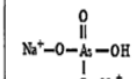
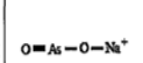
rağmen, yapılan tayin çalışmaları toplam arsenikle ilişkilidir. Deniz suyundaki arsenik derişimi 2 μg/L civarındadır. Normal toprakta arsenik derişimi, genellikle 1-40 μg/g'dır. Nehirlerde ve toprakta arsenik, As(III) ve As(V) olarak bulunur. Her iki inorganik tür kimyasal ve mikrobiyolojik olarak yükseltgenebilir veya indirgenebilir (Burguera 1997). İnorganik arsenik türleri, organik arsenik türlerinden daha toksiktir. Doğal sulardaki arseniğin toksititesi yalnızca onun kimyasal formuna değil, doğal olarak derişimine de bağlıdır. Jeolojik alanlar yüksek derişimde arsenik türleri içerebilir. İçme sularında da bölgelere bağlı olarak arsenik bulunmaktadır. İçme sularının litresinde birkaç yüz mikrogram As bulunması deri, mesane ve akciğer kanserine yol açabilmektedir. Daha düşük derişimdeki arseniğin etkileri tam olarak bilinmemektedir. Dünya sağlık örgütü (WHO) içme sularında As için sınır düzeyini 10μg/L olarak belirlemiştir (Neff 1997). EPA'da aynı sınırı kabul etmiştir (EPA 2001). Kaplıca sularında maksimum izin verilen sınır 50μg/L'dir (Elteren ve ark. 2002).

1.4 Arseniğin Organik- İnorganik Bileşikleri ve Özellikleri

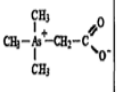
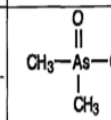
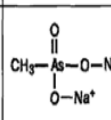
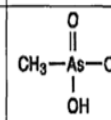
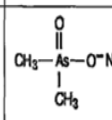
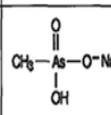
-Monometilarsonat
-Dimetilarsinat (Herbisit)
-Arsenobetain
-Difenilklor arsin (Kimyasal savaş gazı)
-Betaklorvinilklor arsin (Lewisit) (Kimyasal savaş gazı) organik formlarıdır.

-Arsenik trioksit (Rodentisit)
-Sodyum arsenit (İnsektisit)
-Bakır aseto arsenit (İnsektisit)
-Arsenik triklorür (İnsektisit)
-Arsenik pentaoksit
-Arsenik asit
-Kurşun arsenat (İnsektisit)
-Potasyum asit arsenat (Deri ve kağıt endüstrisinde) inorganik formlarıdır.

Çizelge 1. 1 Arsenik Türleri ve Özellikleri

Özellik		Arsenik	Arsenik Asit	Arsenik pentoksit	Arsenik trioksit	Disodyum Arsenat	Sodyum Arsenit
Kimyasal Formül		As	H_3AsO_4	$As_2O_5(As_4O_{10})$	$As_2O_3(As_4O_6)$	Na_2HAsO_4	$NaAsO_2$
Kimyasal Yapı		As					
Molekül Ağırlığı (g)		74.92	150.95	229.84	197.84	185.91	129.91
Fiziksel Hal		Katı	Katı	Katı	Katı	Katı	Katı
Ergime/Kaynama Noktası (°C/°C)		817/613	35.5/160	315/---	312.3/465	--/--	--/--
Yoğunluk (g/cm^3)		5.727	2-2.5	4.32	3.738	1.87	1.87
Çözünürlük	Suda	Çözünmez	12.5°C'de 3.020 g/l	16°C'de 1.5 g/l 100°C'de 767 g/l	20°C'de 37 g/l 100°C'de 115 g/l	Çözünür	Çözünür
	Organik Çözücülerde	---	Alkolde çözünür	Alkolde çözünür	Alkolde kısmen çözünür	Alkolde kısmen çözünür	Alkolde kısmen çözünür
	Asitlerde	Nitrik asitte çözünür	---	Asitte çözünür	HCl'de çözünür	---	---

Çizelge 1. 2 Arsenik Türleri ve Özellikleri

Özellik		Arsenobetan	Dimetilarsinik Asit	Disodyum Metanarsonat	Metanarsonik Asit	Sodyum Dimetilarsenat	Sodyum Metanarsonat
Kimyasal Formül		$(CH_3)_3As^+CH_2CO_2^-$	$(CH_3)_2As(O)OH$	$CH_3Na_2AsO_3$	$CH_3H_2AsO_3$	$(CH_3)_2NaAsO_2$	$CH_3NaHAsO_3$
Kimyasal Yapı							
Molekül Ağırlığı (g)		178.06	138	183.9	139.97	159.98	161.96
Fiziksel Hal		Katı	Katı	Katı	Katı	Katı	---
Ergime/Kaynama Noktası (°C/°C)		204-210/---	195-196/---	>355/---	161/---	200/---	115-119/---
Yoğunluk (g/cm^3)		---	---	---	---	---	---
Çözünürlük	Suda	---	25°C'de 660 g/l	1 g/l	Çözünür	22°C'de 830 g/l	25°C'de 570 g/l
	Organik Çözücülerde	Alkolde çözünür	Alkolde çözünür	Alkolde kısmen çözünür	Alkolde çözünür	---	---
	Asitlerde	---	Asetik asitte çözünür	---	---	---	---

1.5 Arseniğin Sularda Bulunduğu Formlar ve Türleri

İçme suyundaki arsenik kirliliği dünyanın pek çok yerinde rapor edilmiştir ve arsenik toksititesinin insan sağlığında ciddi akut ve kronik rahatsızlıklara yol açtığı belirlenmiştir. Sudaki arseniğin, canlı sağlığı için belirli konsantrasyonu aşmaması gerekmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucu içme suyunda kabul edilebilen arseniğin limit değerinin bile kanser riskini artırabileceği ifade edilmiştir. Bunun üzerine ABD, Çevre koruma ajansı içme suyunda bulunan arsenik değerinin 50 μg/L den 10 μg/L ye indirdiğini açıklamıştır ayrıca 5μg/L indirilmesi de gündemdedir.

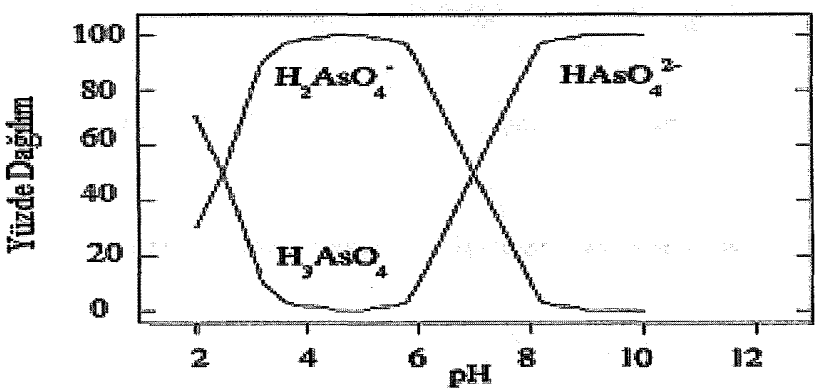
Kimyasal özellikleri nedeniyle doğal sularda arsenik As(III) ve As(V) yükseltgenme basamağında bulunmakta ve uzaklaştırılması oldukça kompleks bir işlem gerektirmektedir. Gerek As(III) ve gerekse As(V) iyonları oksijenle sağlam kovalent bağ verdiklerinden sulu ortamda AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} anyonları ve bu anyonların hidrojenli bileşikleri (H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$) halinde bulunur.

Arseniğin hangi türünün ortamda baskın halde olduğu; ortamın pH sına ve arsenikle birlikte bulunan yükseltgen ve indirgen türlere bağlı olarak değişir (Kartinen ve Martin 1995).

Arsenat ve Arsenit Türlerinin pH'a Bağlı Dağılımı

pH	Arsenat	pH	Arsenit
…< 2	H_3AsO_4	7-8	H_3AsO_3
3 - 6	$H_2AsO_4^-$	10-11	$H_2AsO_3^-$
8 - 10	$HAsO_4^{2-}$	12-13	$HAsO_3^{2-}$
...> 12	AsO_4^{3-}		AsO_3^{3-}

Arsenat Türlerinin Paurbaix Diyagramı



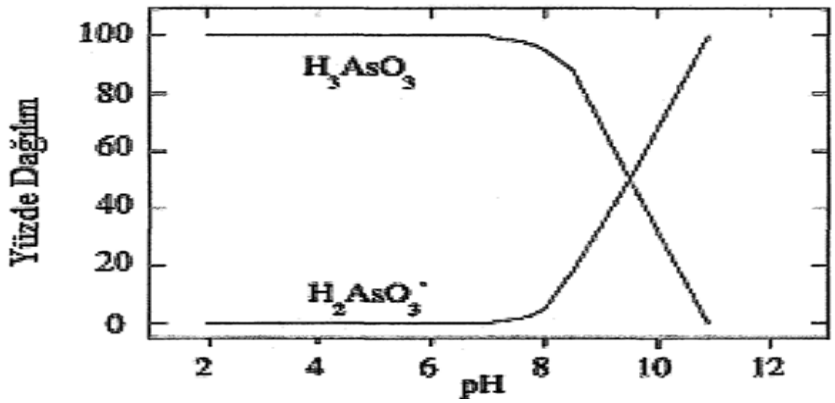
Arsenat türlerinin iyonlaşma reaksiyonları ve sabitleri:

$H_3AsO_4 \rightarrow H_2AsO_4^- + H^+$ $\quad Ka_1=6{,}57.10^{-3} \rightarrow pKa_1=2{,}20$

$H_2AsO_4^- \rightarrow HAsO_4^{-2} + H^+$ $\quad Ka_2=1{,}148.10^{-7} \rightarrow pKa_2=6{,}94$

$HAsO_4^{-2} \rightarrow AsO_4^{-3} + H^+$ $\quad Ka_3=3{,}162.10^{-12} \rightarrow pKa_3=11{,}50$

Arsenit Türlerinin Paurbaix Diyagramı



Arsenit türlerinin iyonlaşma reaksiyonları sabitleri:

$H_3AsO_3 \rightarrow H_2AsO_3^- + H^+$ $\quad Ka_1=6{,}0.10^{-10} \rightarrow pKa_1=9{,}22$

$H_2AsO_3^- \rightarrow HAsO_3^{-2} + H^+$ $\quad Ka_2=7{,}41.10^{-13} \rightarrow pKa_2=12{,}10$

$HAsO_3^{-2} \rightarrow AsO_3^{-3} + H^+$ $\quad Ka_3=5{,}01.10^{-14} \rightarrow pKa_3=13{,}30$

Sudaki arsenik, ciddi sağlık problemine neden olmasından dolayı dünyadaki çoğu ülkelerde rapor edilmektedir. Başta ABD olmak üzere çoğu ülkede suda

bulunmasına müsaade edilen en yüksek arsenik seviyesi daha düşük değerlere indirilmiştir. Özellikle Bangladeş, Hindistan, Çin ve Tayvan gibi bazı Uzakdoğu ülke içme sularında yüksek oranda arsenik kirliliği mevcuttur. Arseniğin uzaklaştırılması için geleneksel teknolojiler ile küçük çapta meskenlerin gereksinimi olan su ihtiyacı karşılanmaktadır. Ancak sudaki arsenik değerlerinin belirlenen limit değeri üzerinde olması her iki ülke için de önemli bir sağlık problemi oluşturmakta olup, arsenik kirliliğine bağlı hastalık belirtileri gözlenmiştir (Cheng ve ark. 1994; Hering ve ark. 1996-1997; Kartinen ve Martin 1995; Joshi ve Chaudhuri 1996; Mucott 2000). Son yıllarda Bangladeş ve batı Hindistan'da meskenler için arsenik uzaklaştırılması için endüstriyel boyutta uygulamalar vardır. İçme suyundaki arseniğin belirlenen standart değerlerinin altına indirilmesi için yoğun bilimsel araştırmalar ve yeni prosesler denenmektedir (Shih 2005; Gholamia ve ark. 2006; Oehmen ve ark. 2006). İçme suyu üretilirken, arseniğin uzaklaştırılmasında, uygulanan proseslerin daha iyi anlaşılması, kullanımının yaygınlaştırılması için daha ileri düzeyde ve detaylı araştırma yapılması zorunludur. Arseniğin içme suyundan uzaklaştırılması için adsorpsiyon, çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, membran ve hibrit prosesler uygulanmaktadır. Bu prosesler karşılaştırıldığı zaman, arseniğin uzaklaştırılması için etkin metot olarak membran teknolojisinin, özellikle daldırmalı hibrit sistemlerin uygun olduğu belirtilmektedir (Kuang-Seon ve ark. 2004).

Ters osmoz teknolojisi mevcut olan yeni membranları ile günümüzde yoğun bir şekilde gelişmekte ve bunun da bir sonucu olarak uygulama alanları gün geçtikçe artmaktadır. Membran alanındaki bu gelişmelerle, geleneksel selüloz asetat membranlarından pH, sıcaklık ve klora karşı daha dayanıklı membranlar üretilmektedir. Bütün membranlar sulu çözeltilerden organik ve inorganik maddeleri herhangi bir faz değişikliği meydana getirmeden ayırabilmesi nedeniyle hatırı sayılır ölçüde ve ayırma prosesinin dizaynında esneklik sağlamaktadır. Selülozik olmayan ince film kompozit membranlarının geliştirilmesi ile daha iyi bir akı performansı sağlanmış ve aynı zamanda selülozik membranlara uygulanan basınçtan daha az bir basınç uygulanmasıyla organik bileşiklerin ayrılması daha kolay hale getirilmiştir (Ho 2001; Mulder 1996).

2. Membran Prosesi

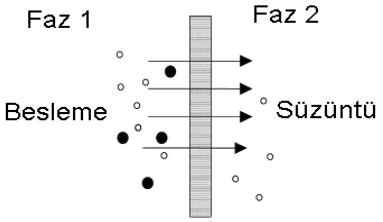
2.1 Bir Membranın Tanımlanması

Bir membranın kesin tanımını vermek zor olmakla birlikte, genel bir tanım: *iki faz arasındaki seçici bariyer* olarak verilebilir. Seçici terimi membran veya membran prosesine ait bir terimdir (Mulder 1996).

En genel anlamıyla membran iki faz arasındaki devamsızlık rejimi veya yığın hareketine karşı bariyer gibi davranan fakat bir veya daha fazla türün kısıtlı veya düzenli geçişine izin veren fazdır. Bu tanımlara göre bir membran gaz, sıvı, katı veya bunların kombinasyonlarından oluşabilir.

Bir membran aynı zamanda diğer başka faktörler de etkili olduğu halde maddelerin kabaca moleküler büyüklüklerinin temel alınarak ayrılmalarını sağlayan bir araçtır. Ayrıca, yüklü parçacıkların üzerinden geçişlerini düzenler, bu şekilde bir elektrik potansiyelin oluşması için gerekli şartları oluşturur.

Membran yarı seçici bariyer ya da iki faz arasındaki ara yüzey olarak tarif edilebilir. Membran ayırmalarının spesifik bir gösterimi Şekil 2.1.'de verilmiştir. Faz 1 genellikle Besleme (Feed) veya üst akış kısmı, faz 2 de Süzüntü (Permeate) ya da alt akış kısmı olarak düşünülür. Membran, besleme karışımındaki bir bileşeni kolay taşıma yeteneğine sahiptir. Böylece diğer bileşen veya bileşenlerden ayırma kolaylıkla gerçekleştirilir.



Şekil 2. 1 Bir membran tarafından ayrılmış iki fazlı bir sistemin sistematik gösterimi

2.2 Membranların Kullanım Alanları

Süt endüstrisinde membranlar, yoğunlaştırma, standart hale getirme, ayırma, yağ giderimi, tuzsuzlaştırma ve arıtım işlemlerinde; peynir altı suyunun yoğunlaştırılması, peynir üretme, peynir üretiminde sütün standart hale getirilmesi ve kısmen yoğunlaştırılması, proteinlerin ayrıştırılması, yağ ve mikroorganizma azatlımı, peynir altı suyunun demineralizasyonu ve deasidifikasyonu, salamura suyunun filtrasyonunda kullanılmaktadır.

Gıda sektöründe membranlar, ham madde geri kazanımı ve üretiminde, proteinlerin yoğunlaştırılması, yumurta beyazının ve tüm yumurtanın yoğunlaştırılmasında, jelâtinin klarifikasyonu ve yoğunlaştırılmasında, şeker çözeltilerinin klarifikasyonunda, nişastanın yoğunlaştırılmasında ve soya proteinlerinin konsantrasyonu işlemlerinde kullanılmaktadır.

Kimya, ilaç ve biyoteknolojik üretim proseslerinde membranlar, yoğunlaştırma ve proses verimlerinin artırılmasında, saf su üretiminde, değerli maddelerin yoğunlaştırılmasında ve filtrasyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Bunun dışında, tekstil, otomotiv, ambalaj üretimi sektörlerinin çeşitli proseslerinde de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.3. Membran Teknolojileri

Membran teknolojisi son 20 yıl boyunca çok hızlı ilerlemiş, sanayide kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmıştır. Membran prosesleri farklı endüstri alanlarına adapte edilmişlerdir. Diğer ayırma işlemleriyle kıyaslandıklarında, ayırmalarda oldukça fazla uygulama alanı bulmakta, ekonomikliği ve uygulama kolaylığıyla tercih edilmektedir. Ayrılacak bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine dayalı bazı ayırma prosesleri genel olarak aşağıda verilen Şekil 2.2.'deki gibi sınıflandırılabilir.

Hangi ayırmanın seçileceğini etkileyen kriterler vardır. Ayırma prosesi seçimini etkileyen en önemli faktörler, ayırmanın genel olarak uygulanabilir olması ve ayırmanın ekonomik olmasıdır. Bu iki kriter tüm ayırma prosesleri için uygulanır.

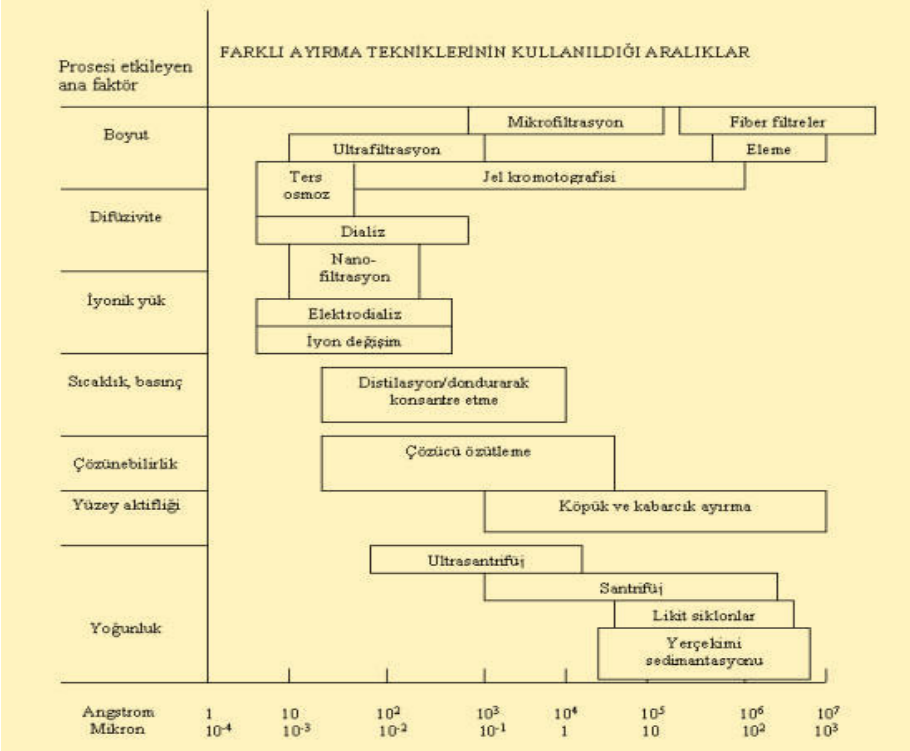
İki veya daha fazla ayırma prosesinin kombinasyonunu kullanmak ayırma prosesinde istenen ayırmayı başarabilmek ve kaliteli ürüne ulaşmak için gerekebilmektedir. Ekonomik olarak uygulanabilir olması ürün miktarına da bağlıdır.

Son yıllarda, ekonomik avantajlarının ve verimlerinin yüksek olması, değerli metallerin kazanımı, zehirli son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim ve teknolojide önemli olan alanlarda getirdiği avantajlar membran sistemlerinin kullanımını artırmıştır. Membran teknolojisinin faydaları aşağıda belirtildiği gibidir:

- ✓ Ayırma sürekli olarak gerçekleştirilebilir,
- ✓ Enerji tüketimi genellikle düşüktür,
- ✓ Membran prosesi diğer ayırma prosesleri ile kolayca birleştirilebilir (karma proses),
- ✓ Ayırma ılımlı şartlar altında uygulanabilir,
- ✓ Ölçekleme / kademelendirme kolaydır,
- ✓ Membran özellikleri değişkendir ve ayarlanabilir,
- ✓ Katkı (ilave kimyasal) gerektirmez.

Dezavantajları ise;

- ✓ Konsantrasyon polarizasyon / membran kirlenmesi,
- ✓ Düşük membran ömrü,
- ✓ Düşük seçicilik veya akış,
- ✓ Ölçekleme faktörünün daha çok veya daha az lineer olmasıdır.



Şekil 2. 2 Farklı ayırma tekniklerinin kullanıldığı aralıklar

2.3 Membran Proseslerine Giriş

Bir membran prosesinde membran, iki faz arasında bir ara fazdır ve iki faz arasındaki kütle değişimini kontrol eder. Membran prosesi bir bileşenin membran tarafından ayrılan bir fazdan diğer faza seçici ve kontrollü olarak taşınması demektir. Membran üzerinden harekete yürütücü kuvvetler sebeb olur. Bunlardan biri konsantrasyon veya basınç değişimi ya da her ikisinden de kaynaklanabilen kimyasal potansiyel değişimidir. Birim yürütücü kuvvet için herhangi bir türün transmembran debisi, türün geçirgenliği ile doğru orantılıdır. Eğer bir türün yürütücü kuvveti kısmi basınç değişimi (ΔP_i) veya konsantrasyon değişimi (ΔC_i) cinsinden tanımlanacak olursa, i bileşeni için transmembran debisi;

$$J_i = \frac{(i \text{ türünün geçirgenliği})}{(\text{etkin membran kalınlığı})} \qquad (\Delta P_i \text{ veya } \Delta C_i)$$

Bir membranın iki bileşen arasındaki seçiciliği birkaç şekilde tanımlanabilir. Yaygın olanı i ve j bileşenleri içinbir ayırma faktörü olan $\alpha_{i,j}$ dir.

$$\alpha_{i,j} = \frac{(C_i''/C_j'')}{(C_i'/C_j')}$$

C_i' :besi fazındaki i bileşeni konsantrasyonu

C_i'' :ürün fazındaki i bileşeni konsantrasyonu

Bir membranın performansı veya verimi *seçicilik* ve *membrandan akış* olmak üzere iki parametre ile tayin edilir. Akış ya da geçirgenlik oranı olarak da belirtilen ikinci parametre, birim alan ve zamanda membrandan akan hacim şeklinde tarif edilir (Mulder 1996).

Bir karışıma karşı membranın seçiciliği genellikle tutulma (R) veya ayırma faktörü (α) şeklindeki bu iki parametreden biri ile gösterilir. Gaz karışımları ve organik sıvıların karışımlarına karşı membran seçiciliği ayırma faktörü terimi (α) ile ifade edilir. Bir çözücü (çoğunlukla su) ve bir çözünenden oluşan seyreltik sulu karışımlarda seçicilik terimi yerine daha uygun olan çözünene karşı tutulma olarak ifade edilir. Çözünen, çözücü (su) molekülleri membrandan serbestce geçerken kısmen veya tamamen tutulur.

Günümüzde membran prosesi geniş çapta uygulamalarda kullanılmakta ve bazı uygulamaların sayısı giderek artmaktadır. Ekonomik açıdan bakıldığında gelişmekte olan mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO), elektrodializ (ED), membran elektroliz (ME), difüzyondializ (DD) ve dializ gibi birinci nesil membranlar ile gaz ayırma (GS), buhar geçirgenlik (VP), pervaporasyon (PV), membran destilasyon (MD), membran iletkenler (MC) ve taşıyıcı ortam prosesleri gibi ikinci nesil membran prosesleri arasında orta bir yerdedir. Farklı ayırma prensiplerine ve mekanizmalarına dayanan membran prosesleri Çizelge 2.1.'de özetlenmiştir.

Çizelge 2. 1 Membran proseslerinin özellikleri

Proses	**İtici güç**	**Süzüntü**	**Tutulan**
Osmoz	Kimyasal potansiyel	Çözünenler, su	Su
Dializ	Konsantrasyon farkı	Büyük moleküller, su	Küçük moleküller, su
Mikrofiltrasyon	Basınç	Asılı parçacıklar, su	Çözünmüş sıvılar, su
Ultrafiltrasyon	Basınç	Büyük moleküller, su	Küçük moleküller, su
Nanofiltrasyon	Basınç	Küçük moleküller, Divalent tuzlar, Çözünmüş asitler, su	Monovalent iyonlar, Çözünmemiş asitler, su
Ters osmoz	Basınç	Tüm çözünenler, su	Su
Elektrodializ	Voltaj/akım	İyonik olmayan çözünenler, su	İyonik çözünenler, su
Pervaporasyon	Basınç	Uçucu olmayan moleküller, Su	Uçucu küçük moleküller, su

2.4 Membran Ayırma Teknikleri

Su veya atık sularda yaygın olarak kullanılan membran teknikleri; Elekrodializ (ED), Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters osmoz (RO)'dur. Bu prosesler vasıtası ile çözünmemiş maddeler veya tanecikler sıvı fazdan ayrılabilmektedir. Çizelge 2.2'de membran ayırma tekniklerinde yürütücü kuvvetler ve bu ayırma tekniklerinin performansı üzerine etkili olan faktörler verilmiştir (Cheremisinoff 2002). Membran yapılarının karşılaştırılması Çizelge 2.3 ve genel membran materyalleri ve özellikleri Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2. 2 Membran ayırma proseslerinde yürütücü kuvvet ve ayırma işleminde etkili olan faktörler.

Teknoloji	Yürütücü kuvvet	Etkili faktörler			
		Boyut	Difüzivite	İyonik yük	Çözünürlük
Mikrofiltrasyon	Basınç	+++	-	-	-
Ultrafiltrasyon	Basınç	+++	-	+	-
Nanofiltrasyon	Basınç	+++	+	+	-
Ters ozmoz	Basınç	+	+++	+	+++
Elektrodializ	Elektrik	+	+	+++	-

Çizelge 2. 3 Membran yapılarının karşılaştırılması

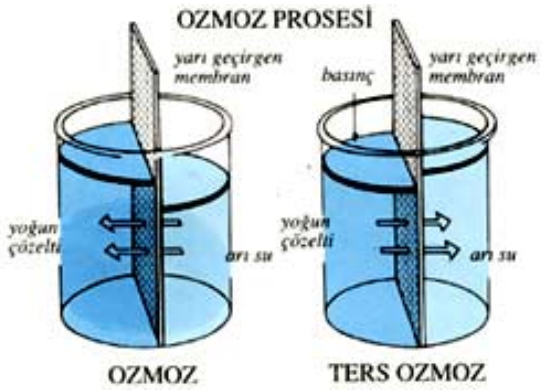
Teknoloji	Yapı	Yürütücü Kuvvet	Mekanizma
Mikrofiltrasyon	Simetrik mikro gözenekli (0,02-10 μm)	Basınç, 1–5 atm	Süzme
Ultrafiltrasyon	Asimetrik mikro gözenekli (1-20 nm)	Basınç, 2–10 atm	Süzme
Nanofiltrasyon	Asimetrik mikro gözenekli (0,01-5 nm)	Basınç, 5–50 atm	Süzme
Ters ozmoz	Homojen yüzeyli asimetrik ve mikro gözenekli destek	Basınç, 10–100 atm	Çözünme difüzyon
Elektrodializ	Elektriksel olarak yüklü membranlar (anyonik ve katyonik)	Elektriksel potansiyel	Elektrostatik difüzyon

Çizelge 2. 4 Genel membran materyalleri ve özellikleri

Teknoloji	Membran Materyalleri	Polar karakter
Mikrofiltrasyon	Poli etilen	Apolar
	Poli propilen	Apolar
	Poli karbonat	Apolar
	Seramik	
Ultrafiltrasyon	Polisülfon	Apolar
	Selüloz Asetat	Apolar
Nanofiltrasyon	Polivinildien Florid	Polar
Ters osmoz	Selüloz asetat	Polar
	Poliamid	Polar
	Naylon	Polar
Elektrodializ	Stiren/vinilpridin Divinil benzen	-

3. TERS OSMOZ

Osmoz yarı geçirgen bir membrandan çözünen maddenin konsantrasyonunun küçük olduğu yerden çözünen maddenin konsantrasyonunun büyük olduğu yere her iki taraftaki kimyasal potansiyel eşit oluncaya kadar su geçişinin meydana geldiği doğal bir olaydır. Meydana gelen bu dengede membranın her iki tarafındaki basınç farkı da *osmotik basınç* farkına eşittir. Suyun akış yönünü ters çevirmek için osmotik basınç farkından daha büyük bir basınç uyguladığımızda doğal olarak çözeltiden suyun ayrımı gerçekleşecektir. Bu olaya ise *Ters Ozmoz* denir ve ayrıca hiperfiltrasyon olarak ta adlandırılmaktır (Ho 2001; Mulder 1996; Noble 1999).



Şekil 3. 1 Osmoz ve ters osmozun gösterimi

Ters osmoz prosesi 3 farklı türde sınıflandırılmaktadır. Birincisi yüksek basınçlı ters osmoz (deniz suyunun desalinasyonu gibi), ikincisi düşük basınçlı ters osmoz (tuzlu suların desalinasyonu) ve nanofiltrasyondur. Yüksek basınçlı ve düşük basınçlı ters osmoz prosesleri inorganik bileşiklerin yüksek oranda reddedilmesi (% 99 - % 99,9) ve düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Organik bileşiklerin uzaklaştırılması daha çok polimer yapısındaki membranın yapısı, türü ve membran ile çözünen madde arasındaki etkileşime bağlıdır (Ho 2001).

Ters osmoz çalışmaları üzerine etkili olan parametreler genellikle besleme akış oranı, çözünmemiş maddelerin konsantrasyonu, çözünen maddenin türü, trans membran basıncı, pH, sıcaklık ve askıda kalan maddelerin konsantrasyonudur. Bir membran prosesinde iki ayrı kısım meydana gelmektedir. Bunlar membrandan geçen

kısım (süzüntü: permeate) ve membrandan geçmeyen kısımdır (retenteate). Bir ters osmoz prosesin sistematik görünüşü Şekil 3.1. de gösterilmektedir. Proses genellikle 3 parametre ile değerlendirilmektedir. Bunlar da çöken maddelerin reddetme oranı *R*, suyun akısı j_w ve *r* suyun geri kazanımıdır.

$$R = 1 - \frac{C''}{C'} = \text{Çöken maddelerin reddetme oranı} \qquad \textbf{(1)}$$

R ayrıca aşağıdaki gibi de ifade edilebilir;

$$R = 1 - \frac{C''}{C_b'} \qquad \text{veya} \qquad 1 - \frac{C''}{C'_c} \qquad \textbf{(2)}$$

$$R' = 1 - \frac{C''}{C'_w} = \text{membranın reddetme oranı} \qquad \textbf{(3)}$$

C'_c : süzüntü fazındaki çözünen maddenin konsantrasyonu (M/L^3)

C'_r : konsantre (retenteate) fazındaki çözünen maddenin konsantrasyonu (M/L^3)

j_w : suyun akısı ise;

$$j_w = \frac{\textit{volumetrik,kütlesel,molar permeate oranı}}{\textit{membran alanı}} \quad \text{Şeklindedir.} \qquad \textbf{(4)}$$

$$r = \frac{\sum j_w A_x \Delta t}{V_o} \text{ : kesikli sistemler için su ya da çözücünün geri kazanımı} \qquad \textbf{(5)}$$

$$r = \frac{j_w A_X}{Q_i} \text{ : sürekli sistemler için su ya da çözücü geri kazanımı} \qquad \textbf{(6)}$$

3.1 Yürütücü Kuvvet

Ters osmoz membranlarında çözücü ve çözünen maddelerin taşınmasında rol oynayan termodinamik yürütücü kuvvetler membranlardaki her bir faza ait kimyasal potansiyellerdir. Bunlar -$\overline{V}\mu_s$ (çözünen maddenin kimyasal konsantrasyonu) ve -$\overline{V}\mu_w$ (suyun kimyasal potansiyeli)' dir. Bu kuvvetler genellikle ölçülebilir nicelikler olmadığından ters osmoz için yürütücü kuvvetler genellikle konsantrasyon farkı (kimyasal aktivite) ve membran üzerine uygulanan basınçtır. Membran polimerler, sabit yüklü gruplar (örneğin sülfonik asit, karboksilik asit) içerdiğinde Donnan dializ

vasıtasıyla gözenekli membranlar kullanarak yüksek oranda tuz ayrımı gerçekleştirilebilir. Örneğin negatif yüklü membranlarda geri çevirim sırası Na_3PO_4>Na_2SO_4>NaCl dir. Ticari nanofiltrasyon membranlarında (düşük basınçlı) polimerler genellikle negatif yüklü gruplar bulundurur ve seçici ayırma prosesleri ile suyun kısmen deminerilizasyon işleminde kullanılmaktadır. Donnan dializ mekanizması ile tuz reddetme oranı ve tuz konsantrasyonu arttıkça daima azalır (Ho 2001).

Tuz reddetme kapasitesi yüksek olan membranlar için çöken maddelerin üzerine basıncın etkisi çok küçüktür ve genellikle ihmal edilir. Kusurlu membranlarda (R'si 1 den küçük olan membranlarda) bir eşleme katsayısı transfer eşitliklerine dahil edilmektedir. Bu katsayı $\sigma = -L_{\pi p}/L_p$ şeklinde ifade edilir. L_p membranların hidrolik geçirgenliği, $L_{\pi p}$ ise eşleme katsayısıdır. Yansıma katsayısı (reflection coefficent) verilen bir osmotik basınç farkı için hacimsel akının sıfır olduğu andaki basınç farkının ölçümü ile hesaplanır (Ho 2001).

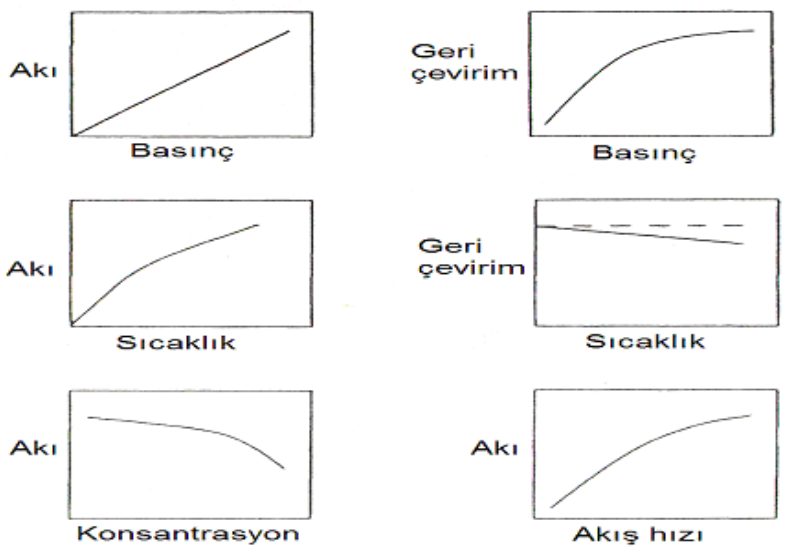
$$\sigma = \frac{\Delta p}{\Delta \pi} \qquad \textbf{(1)}$$

σ nın büyüklüğü ≤ 1 ve genellikle pozitiftir. $\sigma = 1$ olduğunda membran çöken maddeleri tamamen karşı tarafa geçirmez. Böylece verilen bir membran materyalinin tuz geri çevirim sınırı σ ya eşittir.

3.2 Reddetme oranı ve akı üzerine etkili olan parametreler

Membranın reddetme oranı ve suyun akısı konsantrasyon, basınç, sıcaklık ve pH'ın birer fonksiyonudur. Şekil 3.2'de bu parametrelerin, akı ve reddetme katsayısı üzerine bazı etkileri gösterilmektedir. Örneğin suyun akısı uygulanan basınç ile doğrusal olarak artmaktadır. Su akısı sıcaklık artışından etkilenmekte, sıcaklık arttıkça; osmotik basıncı artmakta bu çözücü ve çözünen maddelerin geçirgenliğini arttırmaktadır. Çözücünün geçirgenliğinde artış olmasıyla akısındaki bir artış gerçekleşmektedir. Bu su akısındaki artış, saf suyun geçirgenlik sabiti üzerine bir Arhenius sıcaklık bağımlılığı ile sıklıkla tarif edilmektedir. Ayrıca sıcaklık ile saf

suyun akışındaki değişiklik suyun viskozitesindeki değişiklik ile de belirlenebilmektedir (Ho 2001).



Şekil 3. 2 Ters osmozda akı ve geri çevirim üzerine etkili olan parametrelerin gösterimi

Konsantrasyonu fazla olan çözeltilerin yüksek osmotik basınca sahip olması nedeniyle düşük çözücü akısına sahiptir. Çözücü akış hızının fazla olması konsantrasyon polarizasyonunu küçülttüğünden akı da daha büyük olmaktadır. Yine yukarıdaki grafikten de görüleceği üzere reddetme oranı, basıncın artmasıyla bir asimtot değerin üzerinde artmaktadır. Ancak organik çözünen maddeler polimer membranlar ile güçlü etkileşim gösterdiğinden reddetme oranı bu tür maddeler için basınç artışıyla sıklıkla azalmaktadır. İyonize olabilen organik çözünen maddeler üzerine ise pH oldukça etkilidir. Geri çevirim genellikle sıcaklık ile azalmaktadır. Bazı membran türleri ve çözünen maddeler için geniş bir sıcaklık aralığının üzerinde reddetme oranı sabit kalmaktadır. Bazı organik çözünen maddeler ise membranın yüzeylerine veya gözeneklerine absorbe olabilmektedir. Bu absorbe olan organik çözünen maddeler membrandan suyun transferi için yoldaki bir azalmadan dolayı suyun akısında büyük bir azalmaya neden olmaktadır. Bu absorpsiyonun neden olduğu akıdaki azalma, adsorpsiyon direncinin de dahil edildiği Williams tarafında geliştirilen bir modelle izah edilmektedir (Ho 2001).

$$j_w = \frac{1}{R_m + R_{ads}}(\Delta p - \Delta \pi) \qquad \textbf{(1)}$$

R_m membran direnci ($R_m = 1/A$) R_{ads} membran üzerine adsorbsiyon nedeniyle oluşan membran direnci.

3.3 Ters Osmozda Membran Modülleri

Ters osmoz prosesinin kullanımı ve ekonomisi çoğunlukla ters osmoz membranlarının verimli bir şekilde paketlenmesine ve pahalı olmamasına bağlıdır. İlk ters osmoz modülü tabaka-çerçeve (plate and frame) modülüydü. Bu modül türleri hala bazı özel uygulamalar için ticari olarak mevcuttur. Ancak membran teknolojisinin ilerlemesiyle spiral sarımlı ve hallow lif gibi daha iyi bir performans gösteren ve daha ekonomik olan modüller geliştirilmiştir. Bu tür membranların avantajlarından bir örnek ise tek geçişte deniz suyundan tuzların uzaklaştırılmasını sağlamasıdır. Membran üreticileri ekonomik ve performans gerekliliklerini sağlamak için aşağıdaki maddeleri göz önüne almaktadır (Ho 2001; Baker 2002; Noble 1999).

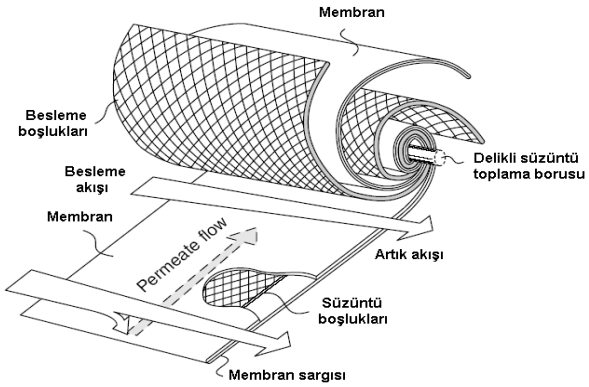
1. Mekanik özellikleri: Membran modülü 1200 psi basıncın üzerindeki basınçlara ve membranın temizlenmesine karşı dayanıklı olmalıdır. Ancak bu mekanik özellik membranlarda ayrımı gerçekleştiren tabakanın nispeten kırılgan olması nedeniyle zordur. Ayrıca modül dizaynında besleme ürün akışında basınç azalmasını en aza indirgemesi de önem taşımaktadır.
2. Hidrodinamik özellikleri: Modül dizaynı membran kirlenmesini ve konsantrasyon polarizasyonunu en aza indirgemelidir. Eğer bir modül kirlenmeye karşı hassas olursa hem ön muamele zorlaşır hem de işletim maliyetlerinin artmasına yol açar.
3. Ekonomik özellikleri: Ekonomik, uzun ömürlü olmalı ve bir membran başka bir membranın yerine kolaylıkla kullanılabilmelidir.

Ticari olarak mevcut olan membran modülleri 4'e ayrılmaktadır. Bunlar spiral sarımlı, fiber sistemler, boru şeklinde, tabaka-çerçeve modülleridir.

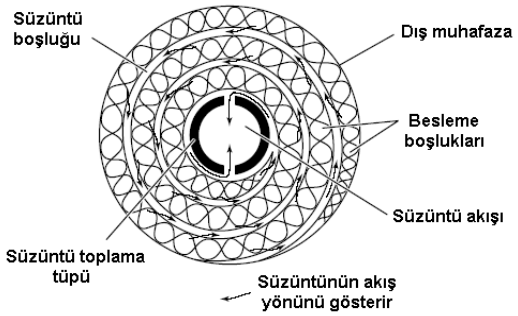
3.3.1 Spiral sarımlı modüller

Spiral sarımlı modüller uygun silindirik yapıdaki bir düz-çerçeve (flat-sheet) membranın verimli bir şekilde paketlenme olanağını sağlamaktadır. Şekil 3.4'de tek yapraklı spiral sarımlı bir modülün sistematik gösterilişidir. Bu modül türünde sandwich şeklindeki bir membran ürün su toplama tüpü etrafında döndürülmektedir. Bu sandwich şeklindeki membran iki tane düz çerçeve membranın arasında yer alan besleme kanalı boşluğu (spacer) ile ürün su kanalı boşluğu meydana gelmektedir. Bu membranın 3 kenarı birlikte yapıştırılır ve 4. kenarı ise ürün su toplama tüpü üzerine sarılmaktadır (Ho 2001).

Üretimi kolaylaştırmak ve basınçtaki büyük düşüşün uzun olan membran kanalları ile ilişkisini önlemek amacıyla çoğu ticari spiral sarımlı modüller çok yapraklı halinde bulunmaktadır. Şekil 3.3'de çok yaprak sarımlı bir spiral sarımlı membran modülünün kesitini göstermektedir. Spiral sarımlı membran modülleri bir basınç derleyici tankı içermektedir. Bu basınç derleyici tankı modüller için silindirik bir yapı, seri halindeki modüllerin bir birbirleriyle bağlantısı için bir arabirim, besleme girişi bağlantısı için bir ara birim, su tahliyesi kısmı ve ters osmoz sistemleri için tuzlu su tahliye kısmından oluşmaktadır. Çizelge 3.1'de spiral sarımlı membranlar için tipik çalışma şartları ve sınırlar verilmiştir (Ho 2001).



Şekil 3. 3 Spiral sarımlı membran modülünün gösterimi



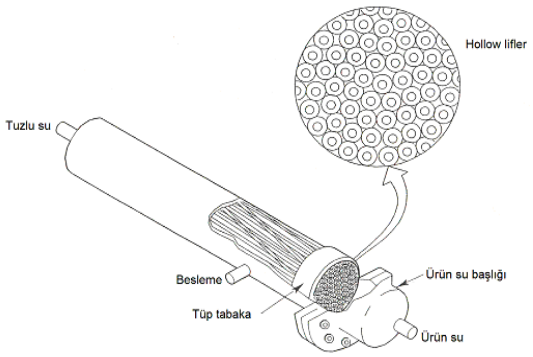
Şekil 3. 4 Spiral sarımlı membran modülünün üst kesitten gösterimi

3.3.2 Hollow lif membran modülü

Hollow lif membran modülü Şekil 3.5' de gösterildiği gibi membran modülü doğası gereği spiral sarımlı modüllerde asimetrik membranlardan yâda ince film kompozit membranlardan daha az geçirgendir. Ancak hollow lif membran modülleri daha yüksek oranda tuz reddetme, daha yüksek basınçta çalıştırılabilme ve daha yüksek paketleme yoğunluğu gibi avantajlara da sahiptir. Hollow lif modül konfigürasyonunda lifler dışarıdan baskılanır ve ürün olan su bu liflerin içersinden geçmektedir. Ürün olan su bir tüp tabaka boyunca lümenden aşağı akmaktadır. Dışarıdan baskılanan lifler içerden baskılanan liflere göre daha az mekanik kuvvetle kullanılabilmektedir. Lif lümenindeki basınç düşmesi, süzüntü akışının besleme akışından daha küçük olması nedeniyle azaltılmaktadır (Ho 2001).

Çizelge 3. 1 Spiral sarımlı modüllerin çeşitli uygulama alanlarındaki çalışma şartları

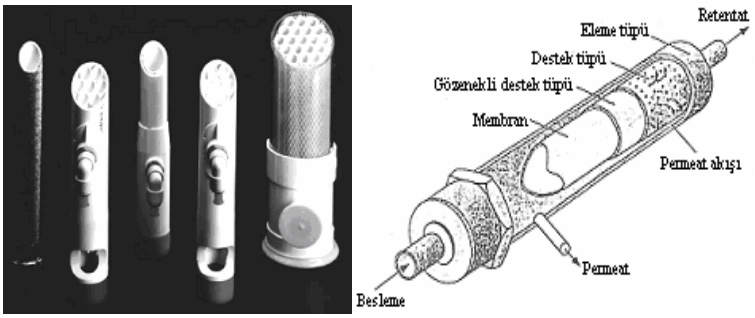
Uygulama	Membran Türü	Maksimum beslenme sıcaklığı(°c)	pH Aralığı	Klor (ppm)	Basınç (psi)
Deniz suyundan tuzun arındırılması	Selüloz asetat	45	4-7	0.2-2	800
	İnce film kompozit	45	2-11	<0.1	800
Tuzlu suyun muamelesi	Selüloz asetat	40	3-7	0.2-2	400
	İnce film kompozit	45	2-11	<0.1	400
LPRO/MS uygulamaları	Selüloz asetat	40	3-7	0.2-2	200
	İnce film kompozit	40	3-10	<1.0	150



Şekil 3. 5 Hollow lif membran modül konfigürasyonunun bir kesiti

3.3.3 Tüp Şeklinde Membran Modülleri

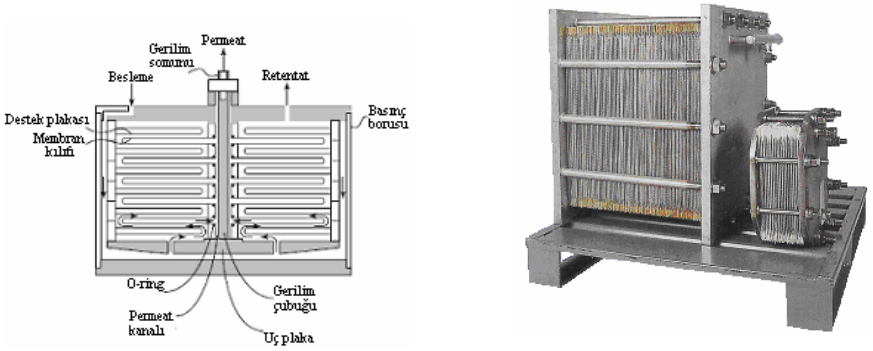
Beslemenin ön muameleye tabi tutulamadığı veya modülün buharla sterilize edilmesi gerektiği bazı durumlarda borusal modüller kullanılır. Bu tip üniteler kolaylıkla temizlenebilir ve buharla sterilize edilebilir; bununla beraber içi boş lif ve spiral-sargı modülleriyle karşılaştırıldığında basınç kayıpları yüksek, verimlilik düşüktür.



Şekil 3. 6 a) Borusal modül ve b) Ultrafiltrasyon borusal modül tasarımları

3.3.4 Tabaka ve Çerçeve Modülü

Tabaka ve çerçeve membran modüllerinde tıpkı spiral sarımlı membran modüllerinde olduğu gibi düz tabakalı membranlar kullanılmaktadır. Spiral sarımlı membran modüllerinde olduğu gibi düz çerçeve modülünde de sandwich membranlar kullanılmaktadır ki bu 2 tane düz tabakalı membranlar sanki ürün su kanalı gibi davranan destek bir tabaka ile ayrılmaktadır. Bazı dizaynlarda membran sandwichler disk yapısındadır.



Şekil 3. 7 a) Levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi, b) Endüstriyel ve pilot ölçekte Levha çerçeve modülü (Judd ve Jefferson, 2003)

Şekil 3.7'de bu membran diskler, besleme çözeltisinin membran diskin bir kenarı üzerine içeri doğru veya diğer kenarın üzerine radyal olarak dışarı doğru akmasını sağlayan pulları ayırmaktadır. Bu modülün dizaynı ile geri kazanımı mümkün olduğunca arttıran uzun besleme kanalları meydana gelmektedir. Bu tür modüller düşük paketleme yoğunluğuna sahip olup buna göre de pahalıdır. Tabaka - çerçeve membran modülleri kirlenmeye yatkındır ve genelde besleme akışının muamelesinde ve küçük ölçekli içilebilir suların üretiminde kullanılmaktadır.

	Tubular	Plate and frame	Spiral-wound	Capillary	Hollow-fiber
Paketleme yoğunluğu	DÜŞÜK	→	→	→	ÇOK İYİ
Yatırım	YÜKSEK	→	→	→	DÜŞÜK
Kirlenme eğilimi	DÜŞÜK	→	→	→	ÇOK YÜKSEK
Temizlenmesi	İYİ	→	→	→	KÖTÜ
Membranın değiştirilmesi	EVET	HAYIR	HAYIR	HAYIR	HAYIR

Şekil 3. 8 Membran modüllerinin karşılaştırılması

3.4 Membran Kirliliği

Membran kirliliği ters osmozda karşılaşılan en önemli problemdir. Kirlenmeyi oluşturan materyal membran yüzeyinde ve bazen içerisinde birikir ve ürün akışında düzenli bir azalmaya neden olur. Akış hızındaki uzun süreli düşüş prosese büyük ölçüde zarar verir. Ayrıca daha sert bir temizleme işlemi gerektireceğinden membranın ömrünü azaltır. Kirlenme kaçınılmazdır. Şekil 3.9.'da membran modüllerinin kirlenme eğilimlerinin karşılaştırılması gösterilmiştir. Proses öncesinde kolloidlerin ve partiküllerin çözeltiden uzaklaştırılması çok önemli bir önlemdir ve her zaman yapılmalıdır. Kirlenme saf su kullanıldığı durumlarda bile gözlenmiştir. Kirlenmeyi en çok etkilediği görülen iki önemli özellik membranın fizikokimyasal yapısıyla yüzeyin gözenekliliği ve morfolojisidir. Membran kirliliğinin nedenleri ve önlenmesi çoğunlukla muamele edilecek olan besleme suyuna ve her bir tesis için gözden geçirilmesi zorunlu olan uygun kontrol prosedürlerine bağlıdır.

Üç çeşit kirlenme vardır. Bunlar; kek tabakası oluşumu, gözenek blokajı ve gözenek içi kirlenmedir. Kek tabakası oluşumu ve gözenek blokajı membran yüzeyindeki kirlenmeyi ifade eder. Kek tabakası oluşumunda biriken moleküller membran yüzeyine yığılırken, gözenek blokajında geri çevrilen moleküller por açıklıklarını tıkar. Gözenek içi kirlenme moleküllerin porların içerisinde birikmesiyle

oluşur. Genellikle kirliliğe neden olan kirleticilerin türünü 4 kategoride toplamak mümkündür. Bunlar; kabuk oluşumu, silt, bakteriler ve organik bileşiklerdir.

3.4.1 Kabuk Oluşumu

Kabuk membran yüzeyinde besleme suyundaki çözünmemiş metal tuzların çökelmesiyle meydana gelir. Genellikle kabuk bağlayıcılığı yapan tuzlar; kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, silika kompleksleri, baryum sülfat, stransiyum sülfattır. Suda bulunan tuzlar süzüntüde uzaklaştırıldığından besleme çözeltisinde bulunan iyonların konsantrasyonu çözünürlük sınırını aşıncaya dek artmaktadır. Daha sonra ise tuzlar membran yüzeyinde bir kabuk gibi çökelmektedir. Bir besleme suyunun kabuk meydana getirebilme eğilimi besleme suyunun bir analizinin yapılmasıyla ve tuzlu sudaki konsantrasyon faktörünün hesaplanması ile belirlenebilmektedir. Ürünün akış hızının besleme çözeltisinin akış hızına oranı geri kazanım oranı olarak adlandırılmaktadır (Baker 2002).

Konsantrasyon faktörünün 2'nin altında, geri kazanım oranının %50 olduğu ters osmoz tesislerinde kabuklaşma bir problem teşkil etmez. Ancak tuzlu su ters osmoz tesisleri %80-%90 geri kazanım oranında işletilmektedir. Membranın tuzlu su tarafındaki tuz konsantrasyonu daha sonra çözünürlük sınırından uzaklaşabilir.

3.4.2 Silt

Silt membran yüzeyinde askıda kalan maddelerin toplanmasıyla meydana gelir. Silt oluşumunu meydana getiren başlıca kaynaklar; organik kolloidler, demirin korozyonu ile meydana gelen ürünler, demir hidroksit çökelmesi, algler ve daha küçük tanecikli maddelerdir. Silt ile besleme sularında meydana gelebilecek kirlenme olasılığını tahmin edebilmek için besleme suyunun silt yoğunluk indeksi (SDI) kullanılmaktadır. SDI değerinin 1 den küçük olması ters osmos sisteminin kolloidal kirlenme meydana gelmeksizin birkaç yıl boyunca çalıştırılabileceği anlamına gelmektedir. SDI değerinin 3 den küçük olması ise ters osmoz sisteminin birkaç aylık temizlenme ile çalıştırılabileceği anlamına gelmektedir. SDI değerinin 3-5 arasında olması tanecik kirliliğinin bir problem olabileceğini ve temizleme

işleminin düzenli, sıklıkla yapılması gerektiğine işaret eder. SDI değerinin 5 den büyük olması ise kabul edilemez ve besleme suyuna ilave bir ön muamele metodunun gerekli olduğunu göstermektedir. Maksimum kabul edilebilecek SDI değeri ayrıca membran modülü ile de değişmektedir. Örneğin Spiral sarımlı modüllerde genellikle SDI değerinin 5 den küçük olması gerekir oysa hollow lif modüller kirlenmeye karşı hassas olup SDI değerinin 3 den küçük olması gerekmektedir (Ho 2001; Baker 2002).

3.4.3 Biyolojik Kirlenme

Biyolojik kirlenme membran yüzeyinde bakterilerin büyümesidir. Biyolojik kirlenmeye karşı membranın hassasiyeti membran bileşiminin güçlü bir fonksiyonudur. Selüloz asetat membranları bakteriler için iyi bir besin kaynağı olmakla beraber kontrolsüz bakteri saldırılarıyla membran birkaç hafta içersinde tamamen tahrip edilebilir. Bu yüzden besleme suyu bu tür membranlar için mutlaka sterilize edilmelidir. Ayrıca poliamid hollow lifler bakteri saldırılarına karşı bir nebze olsun duyarlıdır, ama ince film kompozit membranlar genellikle çok dirençlidir. Bir bakteri yok edici ile bu tür membranların periyodik muamelesi genellikle biyolojik kirlenme ile kontrol edilir. Bu yüzden bakterilerin kontrolü selüloz asetat membranları, poliamid ve kompozit membranlar için gereklidir (Baker 2002).

3.4.4 Organik Kirlenme

Organik kirlenme membran yüzeyine yağ ya da gres gibi materyallerin bağlanmasıdır. Bu tür kirleticiler ile membranların kirlenmesi kentsel içme su sistemlerinde kazayla meydana gelir. Bu yüzden filtrasyon ya da karbon adsorpsiyon vasıtasıyla besleme sularından organik materyallerin uzaklaştırılması gereklidir. Besleme suyu ilk önce klor ile sterilize edilir ve pH'ı 5-6 ya getirilir. Bir polielektrolid madde askıda kalan maddeleri pıhtılaştırmak için ilave edilir ve daha sonra askıda kalan maddeler iki tane çok tabakalı filtreler kullanılarak uzaklaştırılır. Bundan sonra bir aktif karbon yatağını takiben sodyum bisülfat ilavesiyle sudan klorlar uzaklaştırılır. İkinci ve son kez pH kontrolü yapılır ve 1-5 μm lik kartuş

filtreler kullanılarak su filtre edilir. Kesinlikle böyle bir ön muamele işlemi pahalı ve tesisin işletim ve sermaye maliyetinin üçte birini oluşturur (Baker 2002).

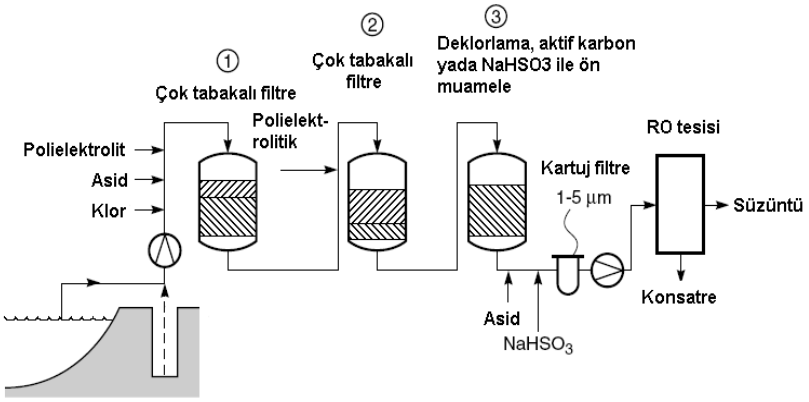
3.5 Ters Osmoz Membran Kirleticileri İçin Ön Muamele Metotları

Besleme suları bileşenleri ters osmoz membranlarının ömrünü ve performansını ters bir şekilde etkileyebilecek şekildedir. Membranın yaşam ömrünü uzatmak, membranın kirlenmesini engellemek ve membranın performansını korumak için her ters osmoz sistemi için dizayn edilmiş besleme ön muamelesi içermelidir.

Besleme suları membranın akısını azaltan bazı kirletici maddeler içermektedir. Bir membranın kirlilik boyutu modül konfigürasyonu ile türüne ve besleme suyundaki kirletici maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır. Örneğin spiral sarımlı membranlar ve hollow lif membranlar kolaylıkla kirlenebilmekteyken tüp şeklinde membranlar ise kirlenmeye karşı oldukça dirençlidir. Bu yüzden tüp şeklinde membran modüllerinde minumum düzeyde ön muamele işlemi gerekir. Ters osmoz membranlarında kirleticilerin türünü 6 kategoriye ayırabiliriz (Ho 2001). Bunlar; askıda kalan maddeler, kolloidler, kabuk bağlayıcı tuzlar**,** metal oksitler**,** biyolojik kirleticiler**,** organik kirleticilerdir. Ters osmoz sistemlerinde kirleticiler için ön muamele metotları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.9'da Ters Osmoz sisteminde uygulanan ön muamele verilmiştir.

Çizelge 3. 2 Ters osmoz sistemlerinde kirleticiler için ön muamele metotları

Kirletici Türü	Ön Muamele Metotları
Askıda kalan maddeler	Hidrosiklon kullanımı
Kolloidler	Filtrasyonu takiben koagülasyon/pıhtılaştırma işleminin kullanımı, Ultra filtrasyon
Kabuk bağlayıcı tuzlar	Asitlendirme, kireç ve kireç soda kullanımı ile su yumuşatılması
Metal oksitler	Asit ile temizleme
Biyolojik kirleticiler	Klorlama, ozonlama, konsantre sodyum bi sülfit kullanımı
Organik kirleticiler	Filtrasyonu takiben koagülasyon, aktif karbon, kimyasal oksidasyon, UF ve MF



Şekil 3. 9 Tipik bir ters osmoz sisteminde uygulanan ön muamele adımlarının gösterimi

3.5.1 Askıda Kalan Maddeler

Askıda kalan maddeler ve büyük tanecikler membran yüzeylerini kirletebilir, besleme suyunun aktığı yerleri tıkayabilir ve pompa ile sisteme zarar verebilir. Askıda kalan maddeler genellikle bir seri filtreler kullanılarak uzaklaştırılmaktadır. Coarse screening ve hidrosiklonlar büyük tanecikleri uzaklaştırmak için kullanılır ve daha sonra kum, lal taşı ve antrasit içeren kartuş filtreler kullanılarak daha küçük

tanecikler uzaklaştırılmaktadır. Genellikle spiral sarımlı modüllerde besleme suyu 20-50 μm filtre ile muamele edilirken hollow lif modüllerde 5μm lik filtreler gereklidir (Ho 2001).

3.5.2 Kolloidler

Kolloidler genellikle 1μm çapından daha küçük yüklü taneciklerdir. Kolloidler çoğunlukla yüzey sularında mevcut olup eğer besleme sularından uzaklaştırılmazlar ise membranın verimliliğini keskin bir şekilde azaltmaktadırlar.

Kolloidleri uzaklaştırmak için bir kaç teknik kullanılmaktadır. Bunların en geneli ise, geleneksel filtrasyondan sonra koagülasyon/pıhtılaşma işlemidir. Genel koagülantlar ise $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve polimer ile polielektrolitik materyallerdir. Askıda kalan maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan filtrenin benzer türleri, burada besleme suyunu muamele etmek için kullanılan koagülantları uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Diğer bir ön muamele metotlarından biri ise ultra saf su üretimi için kullanılan Ultrafiltrasyon tekniğidir. UF membranları burada oldukça ince bir filtre gibi davranmaktadır (küçük kolloidleri uzaklaştırmak için yeterli olan). UF oldukça yüksek kalitede besleme suyu üretiminde kullanılırken bu membranlar kendiliğinden kirlenebilir. Bu yüzden UF membranları ile ön muamele sistemleri UF membranlarının performansını korumak için düzenli bir temizle döngüsüne sahip olacak şekilde dizayn edilmelidir (Ho 2001).

3.5.3 Kabuk Bağlayıcı Tuzlar

Yüksek geri kazanımın gerekli olduğu ters osmoz sistemlerinde, bir çok tuzun veya diğer materyallerin çözünürlüklerini aşması durumunda membran yüzeyinde çökelmelere neden olurlar. En sık karşılaşılan bileşikler ise $CaCO_3$, kalsiyum baryum, stronsiyumun sülfat tuzları, kalsiyum florit ve silikadır.

Bu kabuk bağlama olayını en aza indirgemek için birkaç metot kullanılmaktadır. Birincisi asit ilavesiyle asitlendirme işlemidir. Asit ilavesiyle bi karbonatlar karbondioksite dönüşür. İkinci metot ise kireç ya da kireç soda kullanarak suyun yumuşatılmasıdır. Bu prosesde hidrate edilen kireç ya da soda külü

yumuşatılmış suya ilave edilir. Böylece kalsiyum ve magnezyum hidroksitler bir çökelti oluşturarak uzaklaştırılabilmektedir. Bu proses ile ayrıca magnezyum hidroksitin çökelmesiyle oluşan silikanın bir kısmını da uzaklaştırmak mümkündür. Koagülantlar çöken maddelerin uzaklaştırılmasına yardım etmek için muamele edilen suya sıklıkla ilave edilmektedir. Üçüncü metot ise kabuk bağlamayı önleyen maddelerin (antiscale agent) ilavesidir. Bu bileşikler çözünürlük sınırının üzerindeki konsantrasyonlarda çalışmamıza neden olan kabuksu yapıların azalma meydana getirmektedir. Kalsiyum sülfat yapısı için en çok kullanılan kabuk bağlamayı önleyen madde sodyum hekza meta fosfattır (Ho 2001).

3.5.4 Metal Oksitler

Metal oksitler ters osmoz sistemlerindeki besleme sularında sistem ve borulardaki korozyon nedeniyle sıklıkla bulunmaktadır. Membran yüzeyindeki bu tür maddelerin birikmesi doğal olarak akıda bir azalma meydana getirmektedir. Eğer bunlar erken fark edilirse asit kullanarak membran yüzeyinden temizlenebilir. Ancak metal oksit nedeniyle meydana gelen kirlenmeyi engellemek için en iyi metot sistemde korozyon meydana getirmeyecek uygun materyallerin seçilmesidir (Ho 2001).

3.5.5 Biyolojik Kirleticiler

Biyolojik kirleticilerin ve jelsi yapıların membran yüzeyindeki mevcudiyeti istenilmeyen durumların en önemli olanlarından biridir. Çünkü bu tür maddeler membranın akısında ve reddetme oranında azalma meydana getirmektedir. Jel oluşumunu önlemek için besleme suyu sisteme girmeden önce dezenfekte edilmelidir. En yaygın olarak kullanılan metot ise hipoklorit veya klor gazının ilavesiyle 0.5 ppm'e kadar klorlaştırma işlemidir. Ancak çoğu ters osmoz membranları klordan zarar görmektedir. Bu yüzden besleme çözeltisi yine sisteme girmeden önce genellikle sodyum bi sülfit kullanarak klorlar uzaklaştırılmalıdır. Diğer dezenfektanlar; ozon, UV ışınları, formaldehit, konsantre sodyum bi sülfit ve bakır sülfattır (Ho 2001).

3.5.6 Organik Kirleticiler

Besleme suları çok miktarda kirletici içerdiğinde membranın performansını azaltan organik materyaller membranın üzerinde birikebilir. Koagülasyon, filtrasyon, karbon absorpsiyon, kimyasal oksidasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi bazı metotlar bu organik materyalleri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Çoğu ön muamele sistemleri her bir uygulama için özel olarak dizayn edilmesine ve besleme suları bölgeden bölgeye değişmesine rağmen genellikle ters osmoz ön muamele planları yıllar geçtikçe geliştirilmektedir. Bu genel planla ters osmoz sisteminde istenilen performansı besleme suyunun doğasına bağlı olarak her bir ters osmoz sistemi için modifiye edilmelidir. Düzenli bir şekilde dizayn edilmiş ön muamele sistemi ile birkaç yıllık bir ters osmoz sisteminin yaşam ömrü normal çalışma şartları altında beklenebilir (Ho 2001).

3.6 Membran Temizlenmesi

İyi bir ön muamele sistemi ters osmoz membranının ömrünü uzatmak için gereklidir ama ön muamele sistemi uygun bir temizleme programıyla desteklenmelidir. Bu genellikle yılda 1 veya 2 kez yapılır. Tipik bir temizleme işlemi, modülün yüksek hızdaki temizleme çözeltisinin yeniden sirkülasyonu vasıtasıyla membranın basınçlı su ile temizlenmesi ve ikinci bir basınçlı su ile yıkama işlemlerinden oluşur. Kimyasal temizlemede kullanılan maddeler asit, alkali, şelatlaştırıcı maddeler, deterjanlar ve sterilizasyon işleminde kullanılan maddelerdir.

Hidroklorik asit, fosforik asit ve sitrik asit gibi kimyasal temizlemede kullanılan asitler kabuk bağlayıcı bileşikleri etkili bir şekilde uzaklaştırırlar. Selüloz asetat membranlarında çözeltinin pH'ı 2 nin altında olmamalıdır. Çünkü bu pH da membran hidroliz olur. Okzalik asit ise demir bileşiklerinin uzaklaştırılmasında etkilidir. Sitrik asit gibi asitler kalsiyum, magnezyum ve baryum sülfat gibi bileşiklerin uzaklaştırılmasında etkili değildir. Bu durumda EDTA kullanılmalıdır (Baker 2002).

Membrandan bakterileri, silt ya da çökeltileri uzaklaştırmak için yüzey aktif madde temizleyicileri ile alkaliler kullanılmaktadır. Ayrıca enzim katkı maddesi

içeren deterjanlarda biyo kirleticilerin ve bazı organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında faydalıdır. Büyük membran modülü üreticileri şimdilerde bu tür maddelerin uzaklaştırılması için özel temizleme ürünleri geliştirmektedir. Bu tür ürünler değişik türdeki besleme suları için dizayn edilmektedir (Baker 2002).

Membran sistemini sterilazyonu bakteri büyümesini kontrol etmek için gereklidir. Selüloz asetat membranları için besleme suyunun klorlanması bakteri büyümesinin kontrol edilmesinde yeterlidir. Poliamid ve ara yüzlü kompozit membranlarda besleme suyu sterilize edilmez çünkü bu membranlar genellikle biyolojik kirlenmeye karşı dayanıklıdır. Düzenli bir temizleme programın bir parçası olarak formaldehit, peroksit ya da perasetik asit çözeltilerini kullanarak periyodik dezenfeksiyonu biyo kirlenmeyi engellemek için gereklidir (Baker 2002).

4. ADSORPSİYON

4.1 Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiği için adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir.

Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır. Adsorpsiyon ısısı -20 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde, hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani

multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir.

Moleküllerin katı yüzeyine tutunması değişik bağlarla olur. Adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasında sadece Van der Waals çekim kuvvetlerine dayanan bir bağlanma oluyorsa bu tip adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller yüzeye son derece zayıf olarak bağlanmıştır. Adsorpsiyon ısıları çok düşük olup en çok birkaç kilokalori civarındadır. Adsorpsiyon ısısı adsorplanan maddenin buharlaşma ısısı ile kıyaslanabilir bir değerdedir. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır yani sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli derecede azaltır.

Adsorplanan madde adsorbanın üzerinde tek moleküllü bir tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna tek moleküllü adsorpsiyon veya tek tabaka adsorpsiyonu, madde çok moleküllü tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna çok moleküllü adsorpsiyon veya çok tabaka adsorpsiyonu adı verilir.

Eğer adsorplanan moleküller yüzeyle kimyasal reaksiyona giriyorsa yani kimyasal bağlar oluşturuyorsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon (chemisorption) olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve bazı yeni bağlar oluşur. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı kimyasal reaksiyonlarınki ile kıyaslanabilir büyüklüktedir ve genelde bir kaç kilokaloriden 100 kilokaloriye kadar olabilir. Kimyasal adsorpsiyon, katı yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Bu halde adsorplanmış tabaka mono moleküler bir tabakadır. Ayrıca; birçok durumda, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde meydana gelir.

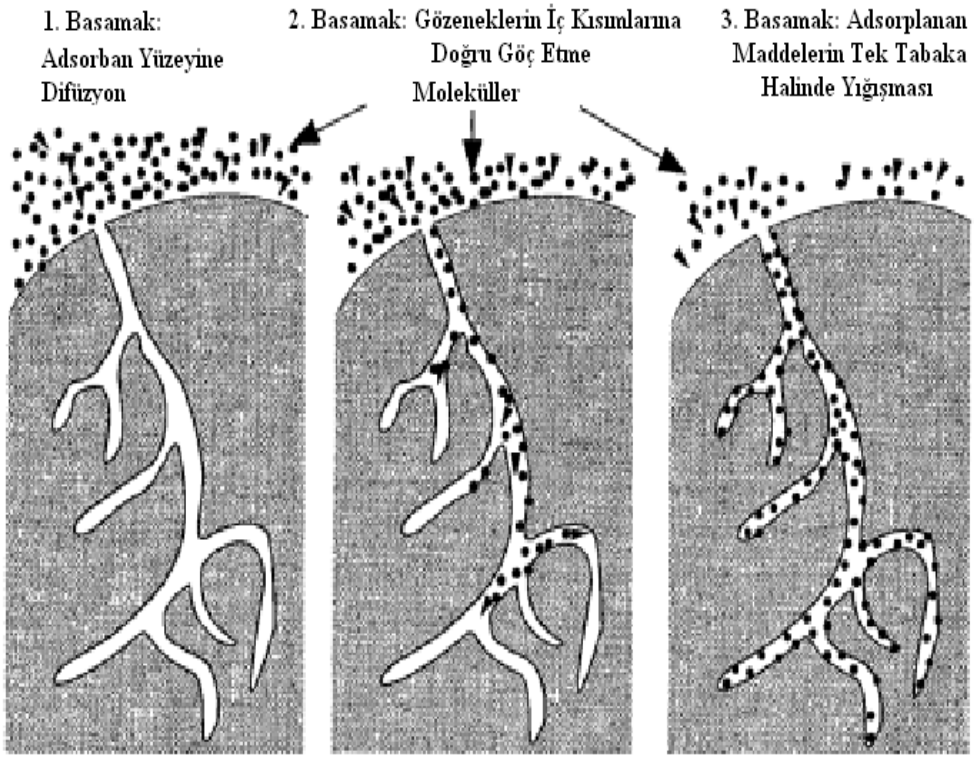
Genellikle herhangi bir adsorpsiyon, sıcaklık yükselirken azalmalıdır. Yüksek sıcaklıkta olan adsorpsiyon düşük sıcaklıkta olan adsorpsiyondan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etkileşme olduğu zaman meydana gelir.

Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Hidrojenin nikel üzerinde adsorpsiyonunda durum böyledir.

Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir ve gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğilimi bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals kuvvetleri tabiatı gereği spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlarda maskelenmiş olsa bile, bütün hallerde kendini gösterebilir.

Adsorplanan maddeler adsorbanın türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanırlar. Bazen bir katı, bir madde için çok iyi bir adsorban olduğu halde bir başka madde için iyi bir adsorban olmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliği olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun seçimli olması, birçok konuda uygulama alanı bulmuştur. Örnek olarak; kimyada önemli analiz yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon kromatografisi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanır ve birçok organik ve inorganik maddenin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır. İkinci bir kullanım alanı da genellikle polar moleküllerden oluşan zehirli gazların, adsorban olarak aktif kömürün kullanıldığı gaz maskeleri ile tutulmasıdır. Aktif kömür zehirli gazları havaya göre seçimli olarak adsorbe eder. Gaz maskelerinde kullanılma sebebi budur.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz. Adsorplama gücü yüksek olan katılar, deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genellikle **gözenek** adı verilir. Genişliği 2 nm den küçük olanlara **mikro-gözenek**, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara **mezo-gözenek**, 50 nm den büyük olanlara ise **makro-gözenek** adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine **özgül gözenek hacmi**, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise **özgül yüzey alanı** denir. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının **gözenek boyut dağılımı** denir. Bir katının adsorplama gücü, o katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Gezici 2004).

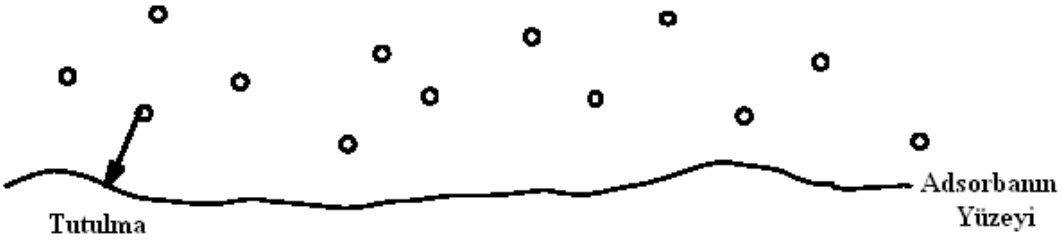


Şekil 4. 1 Adsorpsiyon işlemi süresince adsorplanan maddelerin adsorban katının gözeneklerinde ilerlemesi

4.2 Adsorpsiyonun Mekanizması

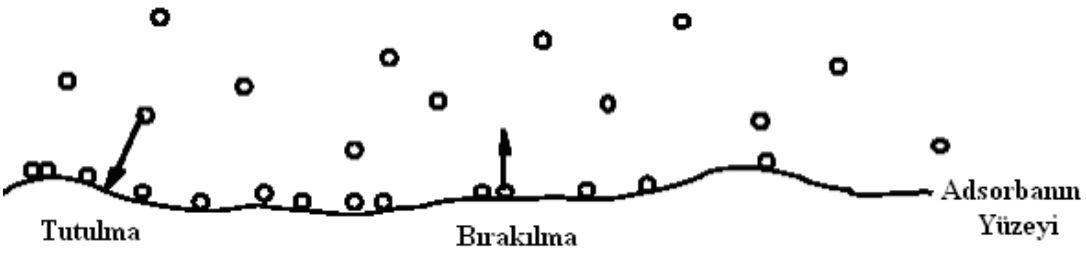
Adsorpsiyon işlemi "fiziksel" ve "kimyasal" olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Mekanizma, adsorbana ve adsorplanana göre değişebilir.

Adsorplanacak türler, moleküller arası etkileşmeler ile katı faza doğru çekilerek katının yüzeylerine tutunmaya başlarlar.



Şekil 4. 2 Maddelerin katı yüzeyine doğru hareket etmesi

Bir süre sonra dinamik denge oluşur ve birim zamanda yüzeye tutunan türler ile yüzeyi terk eden türlerin sayısı eşitlenir:



Şekil 4. 3 Dinamik dengenin oluşumu

Yeni rejenere edilmiş bir adsorbanın yüzeyinde başlangıçta hiç adsorplanan madde yoktur ve gaz moleküllerinin akış yönü bu taze yüzeye doğrudur. Dengede, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı eşittir. Adsorban tarafından tutulan gaz moleküllerinin miktarı sıcaklığa ve söz konusu gazların konsantrasyonuna (daha doğrusu kısmi basıncına) bağlıdır (Gezici 2004).

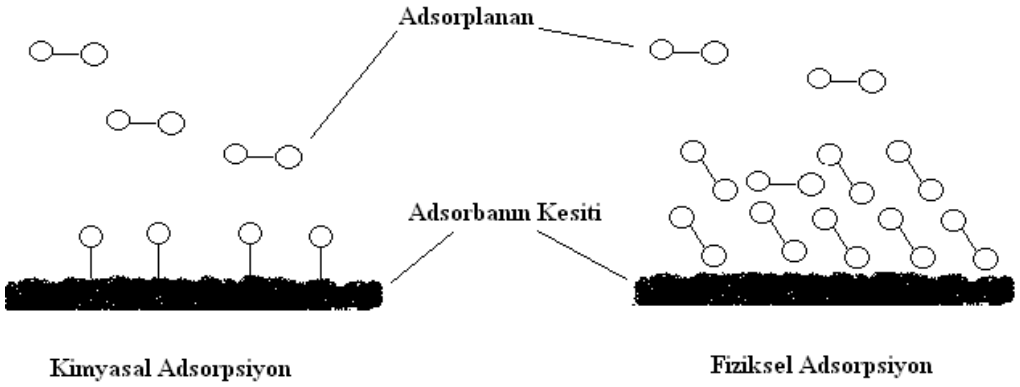
4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Moleküllerin London Kuvvetleri ile katı yüzeyine bağlandığı adsorpsiyon türüdür. Bu etkileşmeler moleküller arası olup, molekülleri bir sıvı yüzeyine bağlayan kuvvetler ile aynıdır. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı büyüklük olarak gizli ısı ile kıyaslanabilecek seviyededir (10 – 70 kJ/mol). Katı yüzeyine fiziksel olarak

bağlanmış türler, yüzeyden ısı ile kolayca uzaklaştırılabilirler yani; işlem tersinirdir. Sıcaklığın artması adsorpsiyon veriminde ve kapasitesinde düşüşe neden olur. Hava kirliliğinin kontrol edildiği işlemlerin hemen hepsinde fiziksel adsorpsiyondan faydalanılır.

4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile adsorban arasında kovalent veya iyonik bağların meydana geldiği adsorpsiyon türüdür. Bu bağlanma, adsorplanan maddenin kimyasal yapısında değişime yol açtığından, tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyona örnek olarak; oksijen gazının karbon yüzeyine adsorbe olmasıyla karbondioksit gazının açığa çıkması verilebilir. Kimyasal adsorpsiyondaki bağların kuvveti, fiziksel adsorpsiyondaki ile kıyaslanamayacak kadar büyüktür. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyonda daha fazla ısı salınır. Birçok uygulamada, adsorplanan maddeler arasından birinin seçimli olarak adsorban ile reaksiyona girmesini kolaylaştırmak için, adsorbana özel maddeler emdirilir.



Şekil 4. 4 Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon

Bir adsorbanın adsorplama kapasitesini etkileyen parametreler şunlardır:

- Yüzey alanı
- Gözenek Boyutu
- Polaritesi

Adsorban maddelerin tanecik boyutları genellikle 1 mm civarındadır. Tanecik boyutu küçüldükçe, yüzey alanı artar. Bir küreciğin yüzey alanı, kendisiyle aynı boyuttaki adsorban bir taneciğin yüzey alanından çok çok küçüktür. Buradan şunu çıkarmak mümkündür; adsorpsiyon işlemi büyük oranda gözeneklerin iç yüzeylerinde gerçekleşmektedir (Gezici 2004).

4.3 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon verileri adsorplanan maddelerin değişik konsantrasyon aralıkları için çeşitli adsorpsiyon modelleri kullanılarak yorumlanabilir. Bu modeller arasında adsorpsiyon yoğunluğunu (birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarı) maddenin çözelti fazındaki denge konsantrasyonuyla (C_e) ilişkilendiren Langmuir ve Freundlich izotermleri en bilinen modellerdir.

4.3.1 Langmuir Modeli

Langmuir izoterm modeli sınırlı sayıda benzer konumlara sahip bir yüzeyde tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğu durum için geçerlidir. Langmuir modeli şu varsayımlar üzerine kurulmuştur.

- Adsorplanabilecek yüzey konumları sayısı sabittir,
- Adsorban yüzeyinde meydana gelen maksimum adsorpsiyon, tek tabakalı doygun bir adsorpsiyon tabakası ile temsil edilir,
- Adsorpsiyon serbest enerjisi sabittir ve adsorplanan yüzeyden bağımsızdır,
- Adsorban yüzeyine ait düzlemde adsorplanan maddenin göçmediği varsayılır,
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir,
- Adsorpsiyon hızı madde konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır (Berkem ve Baykut, 1986; Reed ve Matsumoto, 1993).

Langmuir izoterm eşitliklerinin çıkarılması:

Yüzey koordinasyon reaksiyonu,

$$X + C_e \Leftrightarrow XC_e \quad (1)$$

olsun. Burada C_e adsorplananın denge çözelti konsantrasyonu, X katı yüzeyindeki adsorpsiyon konumunu temsil etmektedir. Bu reaksiyonun kütle kanunu,

$$K_{ads} = [XC_e] / [X]\,[C_e] \quad (2)$$

şeklinde yazılabilir. X için kütle denkliği,

$$Q^0 = X + XC_e \quad (3)$$

şeklindedir. Yüzey konumlarının termodinamik aktivitelerinin, konsantrasyonlarıyla doğru orantılı olduğu ve adsorpsiyon yapan toplam yüzey konum sayısının sabit olduğu varsayılarak kütle kanunu ve kütle denkliği eşitlikleri birleştirilirse, Langmuir eşitliğini temsil eden bir eşitlik elde edilir,

$$q = Q^0 K_{ads} C_e / 1 + K_{ads} C_e \quad (4)$$

Burada Q^0 katı yüzeyde toplanan $[XC_e]$ miktarıdır. q daha çok yüzey konsantrasyonu veya yüzey yoğunluğu olarak nitelenir. Q^0 tek tabakayla kaplanmış yüzeyin maksimum yüzey yoğunluğunu temsil eder.

Langmuir izotermleri adsorpsiyonun serbest enerjisini yüzeyin kaplanmasından bağımsız kabul eder. Yüzeyin doygunluğu ($q = Q^0$) yüksek C_e değerlerinde gerçekleşir. Doygunluk halinin sağlandığı C_e değerinden daha düşük C_e değerlerinde konsantrasyonla doğrusallık gösteren bir adsorpsiyon gözlenir (Jain C. 2002) ve (4) eşitliğinin doğrusallaştırılmış formu,

$$C_e/q = 1/K_{ads}Q^0 + C/Q^0 \quad (5)$$

şeklindedir. Buradan grafiksel olarak K_{ads} ve Q^0 değerleri bulunabilir.

Langmuir izotermine ait eşitliğin Lineer formu,

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^o} + \frac{1}{b.Q^o.C_e} \qquad (6)$$

şeklinde de düzenlenebilir. Burada,

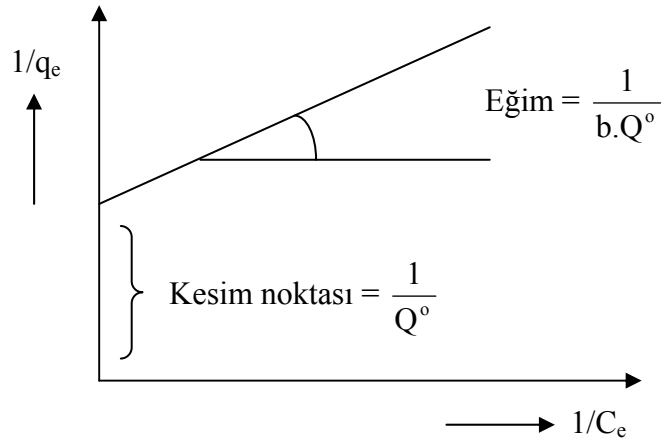
q_e : Denge anında adsorplanmış miktar (mmol/g)

C_e : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mmol/L)

Q^o : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doygunluk sabiti (mmol/g)

b : Denge bağlanma sabiti (L/mmol)

Bu denkleme göre $1/q_e$'ye karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Elde edilen bu doğrunun kesim noktasından $1/Q^o$ değeri, eğiminde de $1/b.Q^o$ değerleri elde edilebilir. Buradanda Q^o ve b değerleri kolaylıkla hesap edilebilir. Langmuir izotermine ait grafiksel gösterim aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Berkem 1986).



Langmuir izotermlerinin başlıca karakteristikleri denge parametresi olarak anılan ve birimsiz bir sabit olan r sabiti ile verilir. Ayrıca r değerleri adsorpsiyonun etkinliğinin de bir ölçüsüdür. Bu sabit değer aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır,

$$r = 1/(1 + bC_0) \qquad (7)$$

Burada b (L/mg) Langmuir sabiti, C_0 (mg/L) ise en yüksek metal başlangıç konsantrasyonudur. r değerleri adsorpsiyon izoterminin uygun olup olmadığı hakkında bilgi verir. Eğer r>1 ise adsorpsiyon izotermi uygun değildir. r=1 olduğunda doğrusallık vardır. 0< r <1 durumunda adsorpsiyon izotermi uygundur. r=0 olduğu durumda ise tersinmezlik durumundan bahsetmek mümkündür (Reed ve Matsumoto, 1993).

4.3.2 Freundlich Modeli

Freundlich eşitliği izotermal adsorpsiyon için uygulanır. Bu eşitlik heterojen yüzey enerjilerinin özel bir durumudur. Langmuir eşitliğinde enerji terimi olan b Freundlich eşitliğinde (adsorpsiyon ısısındaki ani değişimler dolayısıyla) adsorplanmış yüzeyin (q_e), bir fonksiyonu olarak değişir. Freundlich izotermi orijinalinde temel bir eşitlik olarak türetilmiştir. Ancak daha sonra Freundlich eşitliğinin, adsorpsiyon enerji değeri ΔG ile $\Delta G + d\Delta G$ arasında değişen bir bağın oluşma ihtimali varsayımından hareketle de türetilebileceği gösterilmiştir. Bu ihtimal exp ($-\Delta G/RT$) ile doğru orantılıdır. Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F C^{1/n} \tag{8}$$

şeklindedir. Burada; q_e ve C Langmuir eşitliğindeki şekliyle tanımlı terimlerdir.

Freundlich denklemi ile deneysel veriler değerlendirilirken denklemin logaritmik formu kullanılır ve,

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{9}$$

Şeklin de gösterilir. Burada.,

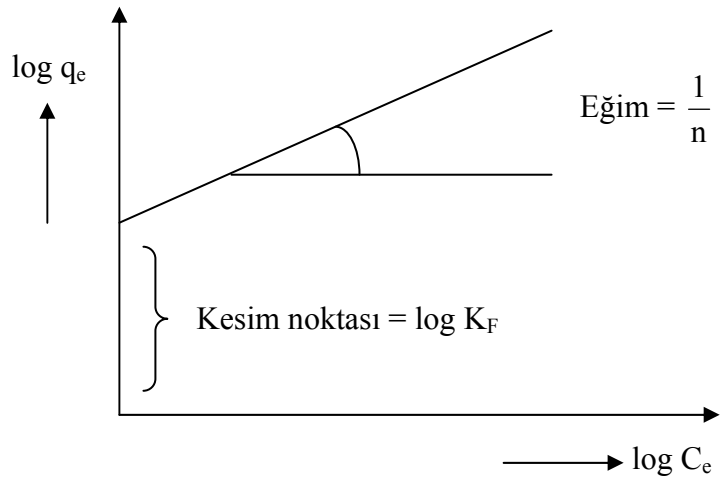
q_e : Denge anındaki adsorplanmış miktar (mmol/g)

C_e : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mmol/L)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich sabiti.

n : Adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili sabittir.

Freundlich eşitliğinin bu şekli için log q_e'ye karşı log C_e grafiği çizildiğinde eğimi 1/n ve kesim noktası log K_F olan bir düzgün doğru elde edilir .Bu grafiğin temsili gösterimi aşağıdaki gibidir.



K_F değerleri aynı zamanda adsorpsiyon bağının kuvvetiyle ilişkilendirilebilecek bir sabittir. n değerleri ise bağ dağılımıyla ilgili bir sabittir.

n < 1 olduğunda bağ enerjisi yüzey yoğunluğuyla artar

n > 1 olduğunda bağ enerjileri yüzey yoğunluğuyla azalır.

n = 1 olduğunda bütün yüzey konumları birbirine denktir.

n = 1 olduğunda Q^o sonsuza giderken veya $b \ll 1$ iken Freundlich eşitliği matematiksel olarak Langmuir eşitliğine denktir.

n > 1 olma durumu en genel durumdur ve muhtemelen yüzey yoğunluğundaki artışla beraber adsorban - adsorplanan etkileşimindeki azalma durumunda gerçekleşir. Bu etkileşimdeki azalma katı yüzeyinde adsorplanan türler arasındaki istenmeyen etkileşimle oluşabilir. Freundlich izotermi katı yüzeyin doygunluk halini değil sonsuz yüzey kaplama durumunu matematiksel olarak ifade eder. Freundlich tipi bir adsorpsiyon izotermi adsorban yüzeyinin heterojenliğinin bir göstergesidir. Langmuir tipi bir adsorpsiyon ise yüzeyin homojenliğinin göstergesidir. Freundlich izotermi sıklıkla deneysel verilerin belirli bir kısmını modellemek için kullanılır. Değişik pH ve iyonik şiddetlerdeki K_F ve n değerlerine

genellikle karmaşık bir sistemin açıklanmasında ihtiyaç duyulur (Reed ve Matsumoto, 1993).

Adsorban maddeler ile arsenik giderimi üzerine çeşitli adsorbanlar kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Bu adsorbanlardan bazıları; çeşitli formlardaki aktif karbon, kırmızı çamur, Fe nanopartikülleri, doğal ve sentetik zeolitler, iyon değiştirici reçineler, alimüna vb. kullanılmıştır (Duan ve ark. 2002; Gonzalez ve ark. 2001; Bosso ve Enzweiler 2002; Lorenzen ve ark. 1994; Pattanayak ve ark. 1999; Kartinen ve Martin 1995; Altundoğan ve ark. 2002). Ayrıca bunların yanında koagulasyon ve çöktürme prosesi ile arseniğin sulardan uzaklaştırılması için aluminyum, demir, söndürülmüş veya hidratlaşmış kireç, demir oksit, klorür ve sülfür, koagülant olarak kullanılmıştır (Meng ve ark. 2000, 2001).

5. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Adsorpsiyon işlemi ile toksik maddelerin su ortamından uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan metotlar arasındadır. Bunun için aktif karbon, alümina, kırmızı çamur, bentonit, montmorillonit gibi maddeler kullanılmaktadır (Çengeloğlu ve ark. 2002).

Arsenik, kirliği doğal olarak toprak erozyonu, mineral katı-sıvı ekstraksiyonu, ve jeotermal sulardan arseniğin yüzey ve yeraltı sularına karışımı (Smedley ve Kinniburgh 2002); ile oluşmaktadır. Ayrıca bu kirlilik madencilik sektöründe metal cevherlerinin eritilmesi, fosil yakıtların yakılması, arsenik katkılı pestisitlerin kullanımı ve fabrika atıkları gibi insan kaynaklı endüstriyel aktiviteler ile de oluşmaktadır (Wilson ve Hawkins 1978). Sudaki arsenik kirliliği bütün ülkeler için ciddi bir problemdir (Meng ve ark. 2001). Arseniğin suda bulunabilecek formları pH ve ortamdaki yükseltgen-indirgen maddelere bağlı olarak değişir. pH 5-8 aralığın da arsenit (As(III)) protonlanmış halde ve arsenat (As(V)) anyon olarak $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4$- çözünmüş durumlarda bulunabilmektedır. Doğal sularda arseniğin organik formları olan monometilarsenat ve dimetilarsenatın da bulunma olasılığı mevcuttur. Doğal sulardaki As(III) veya As(V) bileşenlerin bulunmasında, sülfidlerin yükseltgenmesi ve demir fazların indirgenmesi etkili olmaktadır (Kartinen ve Martin 1995).

Sudaki arsenik, ciddi sağlık problemlerine neden olmasından dolayı dünyadaki çoğu ülkelerde rapor edilmektedir. Başta ABD olmak üzere çoğu ülkede suda bulunmasına müsaade edilen en yüksek arsenik seviyesi daha düşük değerlere indirilmiştir. Özellikle Bangladeş, Hindistan, Çin ve Tayvan gibi bazı Uzakdoğu ülke içme sularında yüksek oranda arsenik kirliliği mevcuttur. Arseniğin uzaklaştırılması için geleneksel teknolojiler ile küçük çapta meskenlerin gereksinimi olan su ihtiyacı karşılanmaktadır. Ancak sudaki arsenik değerlerinin belirlenen limit değeri üzerinde olması her iki ülke için de önemli bir sağlık problemi oluşturmakta olup, arsenik kirliliğine bağlı hastalık belirtileri gözlenmiştir (Cheng ve ark. 1994; Hering ve ark. 1996, 1997; Kartinen ve Martin 1995; Joshi ve Chaudhuri 1996; Mucott 2000).

Son yıllarda Bangladeş ve batı Hindistan'da meskenler için arsenik uzaklaştırılması için endüstriyel boyutta uygulamalar vardır. İçme suyundaki arseniğin belirlenen standard değerlerinin altına indirilmesi için yoğun bilimsel araştırmalar ve yeni prosesler denenmektedir (Shih 2005; Gholamia ve ark. 2006; Oehmen ve ark. 2006). İçme suyu üretilirken, arseniğin uzaklaştırılmasında, uygulanan proseslerin daha iyi anlaşılması, kullanımının yaygınlaştırılması için daha ileri düzeyde ve detaylı araştırma yapılması zorunludur. Arseniğin içme suyundan uzaklaştırılması için adsorpsiyon, çöktürme, koagulasyon, iyon değiştirme, membran ve hibrit prosesler uygulanmaktadır. Bu prosesler karşılaştırıldığı zaman, arseniğin uzaklaştırılması için etkin metot olarak membran teknolojisinin, özellikle daldırmalı hibrit sistemlerin uygun olduğu belirtilmektedir (Kuang-Seon ve ark. 2004).

Su arıtımı işlemlerinde adsorpsiyon prosesi sudaki renkli maddelerin, organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılması için etkin bir metottur. Arsenik uzaklaştırılması için ticari adsorbanlar; aktif karbon (Lorenzen ve ark. 1994; Pattanayak ve ark. 1999), aktifleştirilmiş Alümina gibi metal oksitler (Kartinen ve Martin 1995), aktifleştirilmiş kırmızı çamur (Altundogan ve ark. 2000, 2002) gibi farklı adsorbanlar da kullanılmıştır.

Adsorpsiyon prosesinde, ekonomik faktörler, proses kararlılığı ve farklı kaynaklardan elde edilebilme özelliği ile aktif karbon geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bilindiği gibi aktif karbon granül ve toz halde üretilmektedir. Etkin bir ayırım için toz haldeki aktif karbon, yüzey alanının büyük olması nedeniyle tercih edilmektedir. Fakat toz haldeki aktif karbon kullanılmasına rağmen, arsenik muamelesinde ayırım problemi oluşturmaktadır (Duan ve ark. 2002). Kullanılan adsorbanlardan bir diğeri ise zeolit olup, hidratlaşmış aluminasilikat minerali halinde bulunmakta, sentetik olarak da hazırlanabilmektedir Zeolit ilk önceleri su arıtımında iyon değiştirici olarak kullanılmış, daha sonraları katalitik, moleküler elek, adsorban gibi birçok özelliği ortaya çıkmıştır (Gonzalez ve ark. 2001). Farklı kimyasal karakteristiklerdeki sentetik zeolitler toprak, su ve atık sulardan ağır metal uzaklaştırılması için geliştirilmiştir (Bosso ve Enzweiler 2002). Arseniğin adsorpsiyon ile giderilmesi için en önemli parametreler pH, adsorbanın türü ve

ortamda bulunan iyonik ve organik bileşenlerin varlığıdır. Her bir adsorban için optimum parametrelerin belirlenmesinde, As(III) ve As(V) in farklı pH ortamlarında optimum değer göstermeleri nedeniyle adsorpsiyon prosesinde ek işlemlere gereksinim duyulmaktadır. Prosesin önemli dezavantajlarından birisi de proses sonrası kullanılan adsorbanın kendisi ve kolonun rejenerasyonu ve temizlenmesi esnasında oluşan atık su miktarıdır (Lorenzen ve ark. 1994; Pattanayak ve ark. 1999; Kartinen ve Martin 1995; Altundoğan ve ark. 2002).

Koagulasyon ve çöktürme prosesi ile arseniğin sulardan uzaklaştırılması için aluminyum, demir, söndürülmüş veya hidratlaşmış kireç, demir oksit, klorür ve sülfür, koagülant olarak kullanılmıştır (Meng ve ark. 2000, 2001). Adsorpsiyon prosesi gibi koagulasyon ve çöktürme prosesi için de ortamın pH'sı ve ortamda bulunan fosfat ve silikat gibi kimyasallar doğrudan prosesin verimliliğini etkilemektedir. Arseniğin uzaklaştırılmasında farklı koagülant maddeler ile koagulasyon için farklı optimum şartların kullanılması gerekmektedir. Bu özellikler de arseniğin giderilmesini etkilemekte ve giderilme performansı değişimler göstermektedir (Kartinen ve Martin 1995; Meng ve ark. 2001).

Membran proseslerinde arseniğin uzaklaştırılmasında, yüksek oranda As(III) giderilmesi için yükseltgenme işleminin yapılması, operasyon şartlarının optimizasyonu ve suyun karakteristik özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. As(III)'ün As(V)'e yükseltgenmesi arsenik giderilme verimini artıracaktır. Yükseltgen madde olarak, permanganat, ozon gibi maddeler kullanılabilmektedir. Yükseltgen reaktifin membran yapısına zarar verme riski nedeniyle membran materyali ve yükseltgen seçimi önemlidir (Kartinen ve Martin 1995).

As(III) ve As(V) in giderilmesinin sırasıyla pH değerleri 7'den 10'a ve 3'ten 5'e çıkarıldığı zaman % 20'den daha fazla arttığı gözlenmiştir (Kartinen ve Martin 1995). As(V)'in uzaklaştırılma verimi As(III)'den daha fazla olduğu belirtilmekte ve negatif yüklü membranlar kullanıldığı zaman bu durumun daha belirgin olduğu vurgulanmaktadır (Kuan-Seong ve ark. 2004).

6. MATERYAL VE METOT

6.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler esnasında J.T. Baker'dan temin edilen askorbik asit, Merck'den temin edilen KI, NaOH, HCl(suprapur), $NaBH_4$ ile 1000 ppm arsenik ve arsenit standart çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır.

6.2 Kullanılan Aletler

a) Membran pilot sitem (Prozesstechnik GmbH)

b) Atomik absorpsiyon spektroskopisi, Analitic Jena, (ContrAA 300)

c) ICP-MS DRC, Perkin Elmer ELAN 9000

d) İyon kromatografi, Dionex, ICS-1000

e) İyon metre, Orion Research Ea 940

f) Çalkalayıcı, Heidolph unimax 2010

g) Su banyosu, Nüve

h) Magnetik karıştırıcı, Velp - Arex

Arsenat ve Arsenit Tayini

ContrAA 300-Hidrür sistemi ile numunelerdeki arsenit ve arsenat miktarını tayin için aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

Hidrür oluşturmada, arsenit ve arsenat için sırasıyla; sürükleyici olarak 5 M ve %3'lük HCl (suprapur) ve indirgeyici olarak % 0.05 ve % 0,06'lık $NaBH_4$ çözeltileri kullanılmış ve 193.69 nm dalga boyunda Arsenit ve Arsenat tayini gerçekleştirilmiştir. Elde edilen dedeksiyon limiti 0.061 ppb ve kalibrasyon grafikleri için R^2 değerleri >0.999'dur.

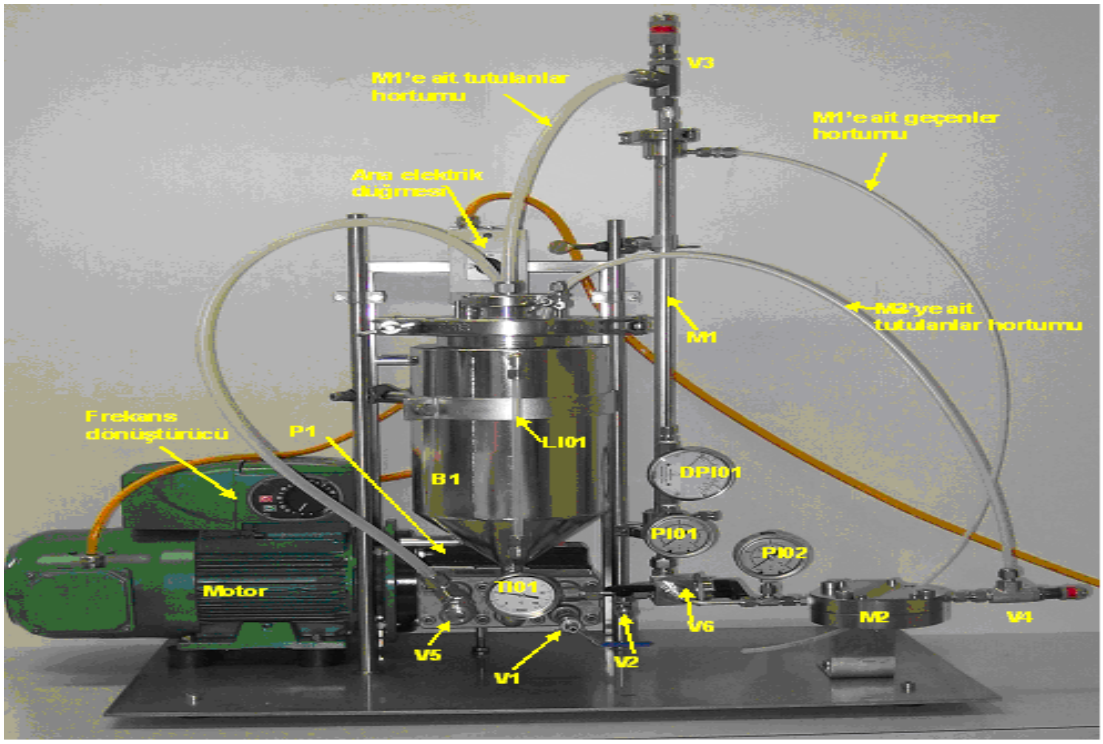
Aşağıdaki Çizelge 6.1'de deneyler esnasında kullanılan bu membranların karakteristik özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 6. 1 Denemeler boyunca kullanılan membranların karakteristik özellikleri

Membran	**Membran Türü**	**Uygulanabilecek Max. Basınç (psig)**	**Uygulanabilecek Max. Sıcaklık (^{0}C)**	**NaCl Reddetme Oranı (%)**	**Klor Toleransı (ppm)**
BW-30	Poliamid İnce Film Kompozit	600	45	99,5	<0,1
SWHR	Poliamid İnce Film Kompozit	1200	45	99,6	<0,1

6.3 Ters Osmoz Pilot Sistem

Ters osmoz ile su ortamından arsenik uzaklaştırılması çalışmalarında kullanılan Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü Şekil 6.1 de görülmektedir.



Şekil 6. 1 Sulardaki arseniğin uzaklaştırılmasında kullanılan Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü

M1: Membran muhafazası, her ikisi için:

1812 spiral sarımlı membran; 0,27 m^2 ; max basınç: 40 bar

Ø10mm borulu seramik membran; 0,022 m^2 ; max pressure: 10 bar

M2: Düz tabaka membran diskler Ø75mm; 28 cm^2 için membran muhafazası

B1: Isıtma/soğutma ceketi ile besleme tankı , 5l kapasite

P1: Frekans dönüştürücü ile kontrol edilen diyafram pompası. Akış aralığı: 1,8 – 12 L/dk (= 15 – 100% ayarlama düğmesi üzerinde). Basınç aralığı: max. 40 bar

V1: Boşaltma valfi, pompa girişi

V2: Boşaltma valfi, pompa çıkışı

V3: M1 modülü için basınç ayarlama valfi

V4: basınç ayarlama valfi

V5: Yaylı valf. Burada güvenlik valfi olarak düzenlenmiştir, belli bir basınç değeri aşıldığı zaman açılır. Gönderimden önce 40 bar basınca ayarlanmıştır.

V6: Hangi membran muhafazasının kullanılacağını seçmek için üç yollu valf

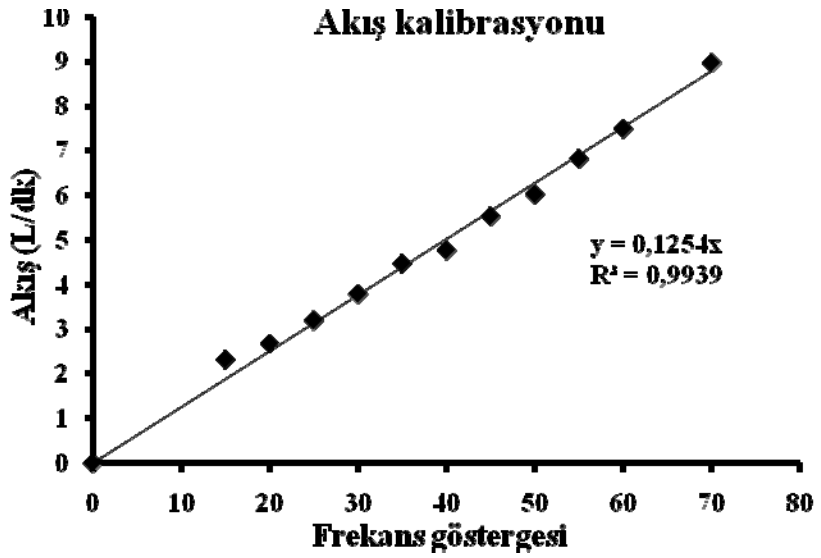
PI01 PI02: Basınç ölçer, 0 – 40bar, gliserin ile doldurulmuş

DPI01: M1 membran modülünün girişi ve çıkışı arasındaki diferansiyel basınç göstergesi

LI01: Besleme tankı seviye göstergesi

TI01: Sıcaklık göstergesi 0 – 100°C

İlk önce pilot tesisin akış kalibrasyonu yapılmıştır. Bu işlem, besleme tankına su doldurularak frekans dönüştürücünün (pompanın motor gücü göstergesi) çeşitli değerlere ayarlanması (15-70) ve bu değerlerde akış hızlarının ölçülmesi ile yapılmıştır. Akış hızı birim zamanda toplanan hacim miktarı tespit edilerek bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6. 2 Pilot tesis frekans göstergesi akış hızı kalibrasyon grafiği

Besleme çözeltileri arsenik standartlarından hazırlanmıştır. Denemeler oda sıcaklığında (25±3 ^{0}C) sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Besleme çözeltisinin konsantrasyonunu sabit tutmak için hem konsantre (retenteate) hem de süzüntü (permeat) besleme tankına geri döndürülmüştür. İşlem her denemede 3-6 saat arasında sürdürülmüştür. M2 modülü için 2,5 L uygulama hacmine sahip olan besleme tankına 2 L besleme çözeltisi alınmıştır. Membran 7,5 cm çapında dairesel

olarak kesilerek M2 ye yerleştirilmiştir. Yarım saat arayla hem süzüntüden hem de beslemeden (feed) 5'er mL numune alınarak arsenat ve arsenit konsantrasyonu ContrAA 300 cihazı ile tespit edilmiştir.

Tüm parametrelerin etkisi için hesaplayacağımız % Reddetme (Rejection) katsayısı (% R) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) x100$$

Bu formülde;

%R: % Reddetme (Rejection)

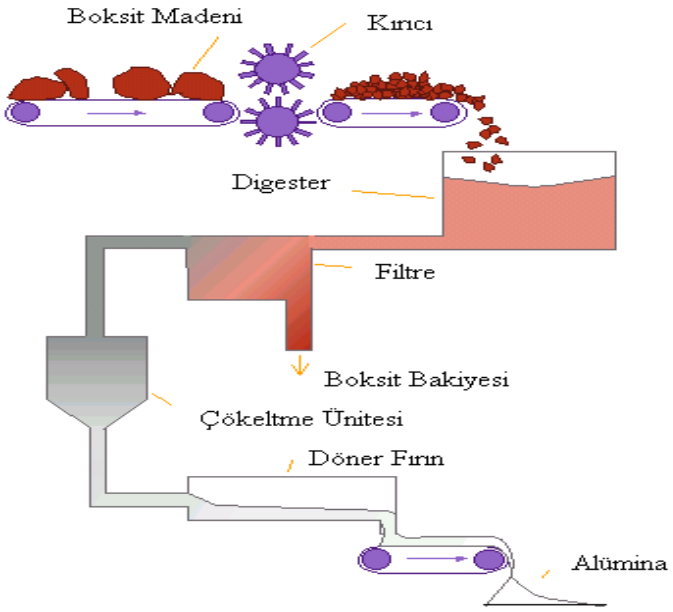
C_p: Süzüntüdeki (permeat) arsenik konsantrasyonu

C_f: Beslemedeki (feed) arsenik konsantrasyonunu ifade etmektedir.

6.4 Atık Kırmızı Çamur

Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş. tesislerinde Boksitten saf alüminyum elde edilmesi için;. Cevher çeneli kırıcılarda kırılıp bilyalı değirmenlerde öğütülüp parça boyutu küçültülen boksit, otoklavlarda yüksek basınç ve sıcaklıkta kostikle (NaOH) muamele edilir. Otoklavda kostikle sodyum aluminat olarak çözeltiye alınan aluminyum daha sonra ortamın uygun pH a getirilmesi ile (suyla seyreltilip basınç düşürülerek) $Al(OH)_3$ olarak çökrürülür. Süzüldükten sonra döner fırına gönderilerek yüksek sıcaklıkta Al_2O_3 elde edilir. Alumina (Al_2O_3) elektroliz hücresine alınarak katotda aluminyum metali elde edilir. Bu proses "Bayer Prosesi" olarak isimlendirilmektedir.

Bayer Prosesinde otoklavdan sonra sodyum alüminat ($NaAl(OH)_4$) çözeltisi çözünmeyen kısımdan dinlendirilerek çöktürme yoluyla çözünmeyen kısımdan ayrılmaktadır. Çözünmeyen kısım (içerdiği demirden de dolayı, yaklaşık % 40 Fe_2O_3 içerir) renginin kırmızı olmasından dolayı kırmızı çamur olarak adlandırılır. Kırmızı çamur sodyum alüminyum silikatlar yanında, demir ve titan oksitleri de içeren bir atık maddedir.



Şekil 6. 3 Boksit mineralinden kırmızı çamur eldesi

Kırmızı çamur oldukça yüksek pH değerlerine (pH ~ 12) sahiptir ve hali ile adsorpsiyon işlemlerinde kullanılması mümkün değildir, nötralleştirilmesi gerekmektedir. Adsorpsiyonun artırılması için asit aktivasyonu da yapılmaktadır. (Çengeloğlu ve ark. 2006; Tor ve ark. 2006; Tor ve Çengeloğlu 2006; Çengeloğlu ve ark. 2007; Çengeloğlu ve ark. 2002; Genç-Fuhrmann ve ark. 2003, 2004) Kırmızı çamurun asit aktivasyonu ile yapısındaki sodalit türü bileşiklerin ($(Na, Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4, OH, S, Cl)_2$) uzaklaşması sağlanmakta ve bu yolla adsorpsiyon için daha aktif bölgelerin elde edilmesi ile adsorpsiyon kapasitesi artırılmaktadır. Bu yüzden, arseniğin su ortamından kesikli sistem ile adsorpsiyonu işlemlerinde kullanılacak kırmızı çamurda nötralizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Kırmızı çamur nötralizasyon çalışmaları

Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş. Tesislerinden (Konya) temin edilen ham kırmızı çamur, saf su ile sıvı/katı oranı 2/1 (w/w) olacak şekilde sıvı kısmın pH değeri 8,0-8,5 olana kadar yıkanmış ve daha sonra 105 ^oC'de kurutulmuştur.

Kırmızı çamur nötralizasyon işlemlerinden sonra kırmızı çamurun kompozisyonu, tane boyutu dağılımı ve yüzey alanı gibi özellikleri tespit edilmiştir. Kırmızı çamurun ortalama kimyasal analizi şu şekildedir: %18.71±0.59 $A1_20_3$, %39.70±0.67 Fe_20_3, %14.52±0.37 $Si0_2$, %8.82±0.96 Na_2O, %4.47±0.56 CaO, %4.90±0.54 $Ti0_2$, ve diğerleri. Mineralojik açıdan bakıldığında, sodyum alüminyum silikat ve hematit bileşiklerinden oluşmaktadır. Kırmızı çamurun tane boyutu 10 μm'nin altındadır. BET yüzey alanı 14.2 m^2/g dir (Çengeloğlu ve ark. 2007). Üretim sürecine giren boksitin yaklaşık %35-40'ı kırmızı çamur halinde atılmaktadır.

Kırmızı çamur, alüminyum üreten tesislerin en önemli atık problemidir. Kırmızı çamur gerek kostik soda içermesi gerekse depolama nedeniyle önemli bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Ayrıca, yazın kuruyan kırmızı çamurun havayı kirletmesi de ayrı bir çevresel problemdir.

6.5 Aktif Kırmızı Çamur

Aktif kırmızı çamur; ham kırmızı çamurun hem yüzey alanını genişletmek hem de yüzeyde kirlilik oluşturan metal oksitlerin uzaklaşması sağlamak koşuluyla asit ile muamelesi sonucu ortaya çıkar. Bu prosedür şu şekilde uygulanır;

Ham kırmızı çamur saf suyla yıkamak suretiyle nötür (pH≈7) hale getirilmiş ve 105 ^{0}C de kurutulmuştur. Aktive işlemi için nötür haldeki kırmızı çamurdan 10 gr alınarak üzerine 200 ml % 20 lik HCl çözeltisi eklendi ve 3 saat boyunca karıştırıldı. Aktive edilmiş kırmızı çamur daha sonra filtre kağıtından süzülerek nötür (pH≈7) oluncaya kadar saf suyla yıkandı ve 105 ^{0}C de kurutuldu. Böylece aktive edilmiş kırmızı çamur kullanıma hazır hale getirildi.

6.6 Hibrid denemeleri

Doğal su numuneleri; Kızıldere (Kütahya) ve Gülbahçe (Nevşehir)'den temin edilmiştir. SWHR membranı, BW30 membranına göre daha iyi sonuçlar ve yüksek verim elde edilebildiğinden farklı kompozisyona sahip bu iki doğal su numunesinden arsenik giderimi için SWHR membranı kullanılmıştır. SWHR membranı ile elde edilen sonuçlara göre; Gülbahçe (Nevşehir) su numunesindeki arsenik

konsantrasyonunun Dünya Sağlık Örgütü'nün sınır değerinin altına düşürülebildiği ancak Kızıldere (Kütahya) su numunesindeki arsenik konsantrasyonunu sınır değerinin altına düşürememiştir. Bunun için bir adsorban madde ile birlikte hibrid sistem (kırmızı çamur + ters ozmoz) uygulanmıştır.

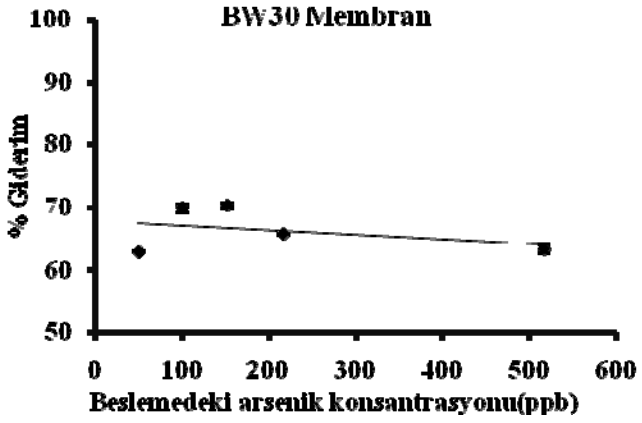
Hibrid sistem denemeleri için; sentetik arsenik çözeltisi SWHR membranının optimum şartlarında (işletme basıncı: 35 bar, pH:4.1, sıcaklık:25°C) pilot sistemde farklı adsorban madde miktarlarında (0.5,1,2 ve 4 gr aktif kırmızı çamur) denemeler yapılmıştır. Sisteme atılan adsorban maddenin membran yüzeyinindeki kek oluşumunu önlemek ve sistemdeki kirliliğin önüne geçmek için adsorban madde kartuş içine konulmuştur. Burada kullanılan kartuş mavi band süzgeç kağıtından yapılmıştır. Süzgeç kağıtı zarf gibi katlanarak hazırlanıp, içersine adsorban madde konulur ve sızdırmayacak şekilde etrafı kapatılmıştır. Bunun bir diğer nedeni ise aktif kırmızı çamurun partikül boyutunun çok çok küçük olmasıdır. Hazırlanan kartuş sisteme verilerek hibrid sistem denemesi yapılmıştır. Yapılan bu kartuş sisteminin tek dezavantajı aktif kırmızı çamurun yüzey alanını külçültmüş olmamızdır.

7. DENEY SONUÇLARI

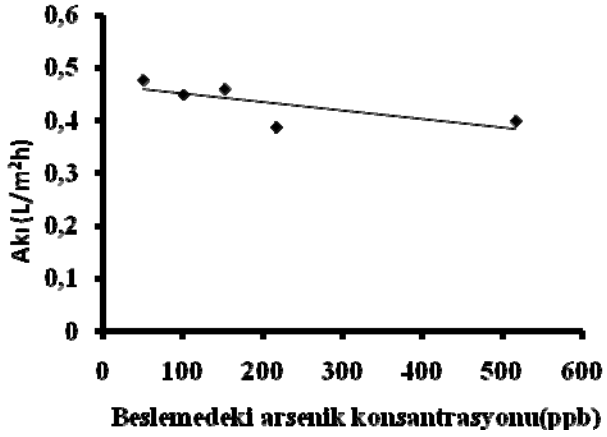
7.1 Besleme Konsantrasyonunun Arsenat Uzaklaştırılması üzerine etkisi

Besleme konsantrasyonunun arsenat uzaklaştırılması üzerine etkisini incelemek amacıyla basınç 20 bar da sabit tutularak, 50, 100, 150, 200, 500 ve 750 µg/L'lik arsenat çözeltileri hazırlanmış ve her bir konsantrasyon demesi için yarım saat arayla hem süzüntüden hem de beslemeden numuneler alınmıştır. Konsantrasyon çalışmalarında BW-30 ve SWHR membranları kullanılmıştır. Her bir membran için elde edilen sonuçlar aşağıdaki grafiklerde gösterilmektedir.

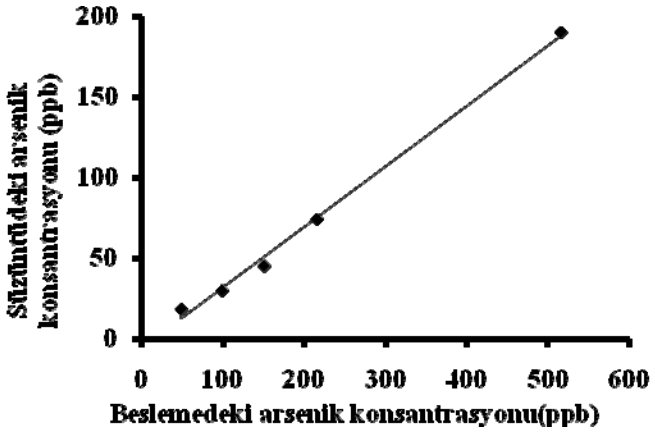
7.1.1 BW30 Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 7. 1 BW30 Membranına ait beslemedeki arsenat konsantrasyonu ile % Giderim (rejection) değişimi



Şekil 7. 2 BW30 Membranına ait beslemedeki arsenat konsantrasyonu ile Akı'nın değişimi



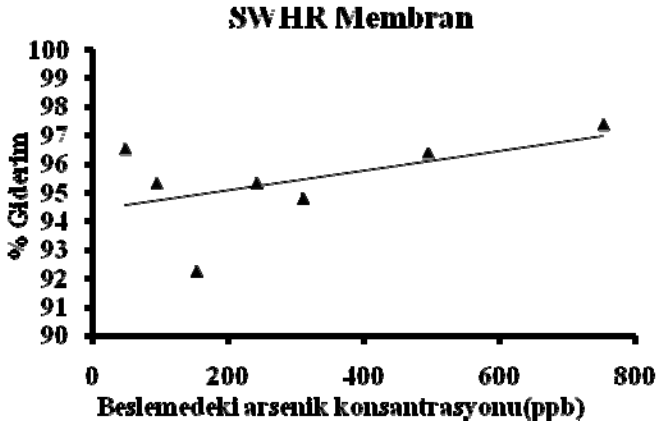
Şekil 7. 3 BW30 Membranına ait beslemedeki arsenat konsantrasyonu ile süzüntüdeki arsenat konsantrasyonunun değişimi

(Deney şartları; basınç: 20 bar, frekans dönüştürücü: 20)

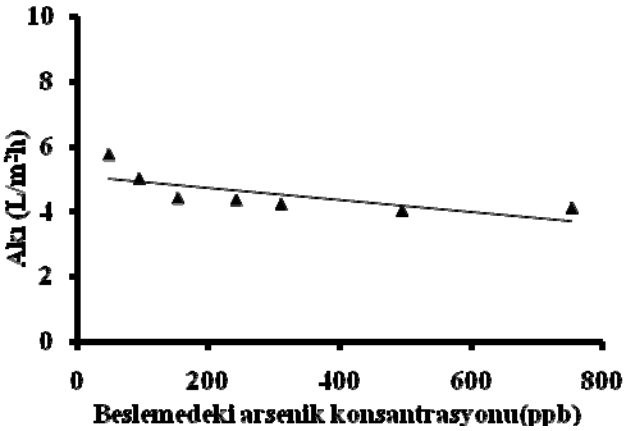
Çizelge 7. 1 Ters osmoz sistemi ile arsenik uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan BW30 membranına ait sonuçların gösterimi.

Basınç (bar)	Ort. Besleme Konsantrasyonu, (ppb)	Ort. Süzüntü Konsantrasyonu, (ppb)	Ort. %R	Ort. Akı, (L/m^2h)
20	50,33	18,71	62,84	0,48
20	100,32	30,28	69,81	0,45
20	152,17	45,39	70,17	0,46
20	216,90	74,43	65,68	0,39
20	516,76	189,97	63,24	0,40

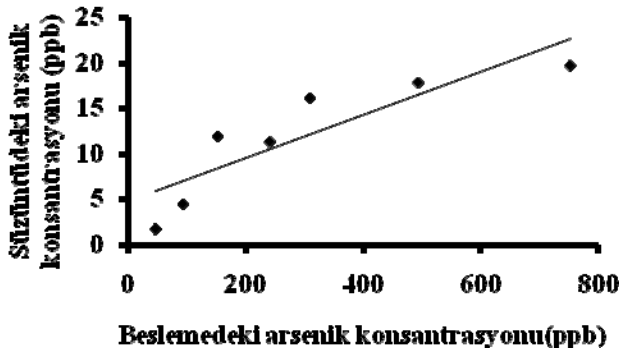
7.1.2 SWHR Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 7. 4 SWHR Membranına ait Beslemedeki arsenat konsantrasyonu ile % Giderim (rejection) değişimi.



Şekil 7. 5 SWHR Membranına ait beslemedeki arsenat konsantrasyonu ile akının değişimi



Şekil 7. 6 SWHR Membranına ait Beslemedeki arsenat konsantrasyonu ile süzüntüdeki arsenat konsantrasyonunun değişimi.

(Deney şartları; Basınç: 20 bar, frekans dönüştürücü: 20)

Çizelge 7. 2 Ters osmoz sistemiyle arsenatın uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi.

Basınç (bar)	Ort. Besleme Konsantrasyonu, (ppb)	Ort. Süzüntü Konsantrasyonu, (ppb)	Ort. %R	Ort. Akı, (L/m^2h)
20	48,26	1,67	96,54	5,75
20	94,36	4,40	95,34	4,99
20	153,24	11,87	92,26	4,39
20	241,9	11,27	95,34	4,34
20	310,01	16,08	94,81	4,21
20	494,05	17,78	96,40	4,01
20	752,4	19,64	97,39	4,10

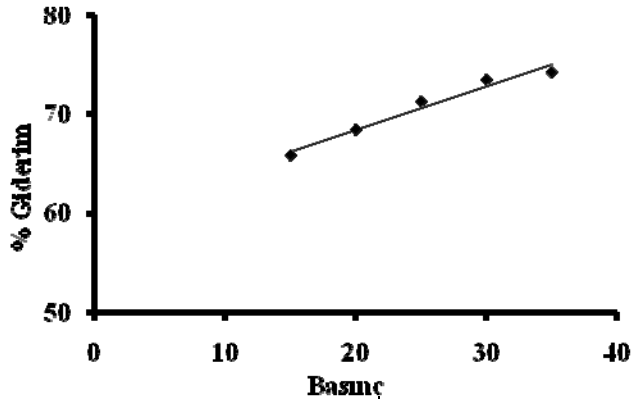
Şekil 7.4 – 7.6 den ve Çizelge 7.1 – 7.2'den de görüleceği üzere basıncın 20 bar da sabit tutulmasıyla, beslemedeki arsenat konsantrasyonun artması, süzüntü fazındaki arsenat konsantrasyonun artmasına neden olmaktadır. Ama besleme çözeltisindeki arsenat konsantrasyonu değiştirilmesine rağmen % R (reddetme) oranı ve akı değerlerinde (J) pek fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Buda bize besleme çözeltisindeki arsenat konsantrasyonunun arsenat uzaklaştırılması üzerine herhangi bir etkisi olmadığını göstermektedir. Ayrıca sabit basınç altında yapılan bu çalışmalardan, en iyi arsenat giderimini bir kompozit poliamid membran olan SWHR membranının sağladığı görülmektedir.

7.2 Ters Osmozla Arsenat Uzaklaştırılması Üzerine Basıncın Etkisi

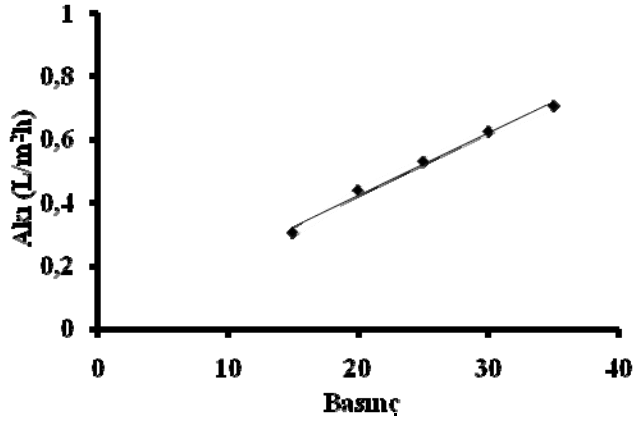
M2 modülüne göre kesilen membranlar (7,5 cm çaplı) modüle yerleştirilerek farklı basınçlarda (10-35 bar aralığı) ölçümler alınmıştır. Her basınç artırmada

sistemin dengeye gelmesi için yeterince süre beklenerek (yarım saat) 5 er mL örnekler alınarak ölçümler yapılmıştır. Frekans dönüştürücü 20, besleme başlangıç konsantrasyonları 200 µg/L ve pH 5,55 dir. Denemelerde BW-30 ve SWHR membranları kullanılmıştır. Her bir membran için elde edilen sonuçlar aşağıdaki grafiklerde gösterilmektedir.

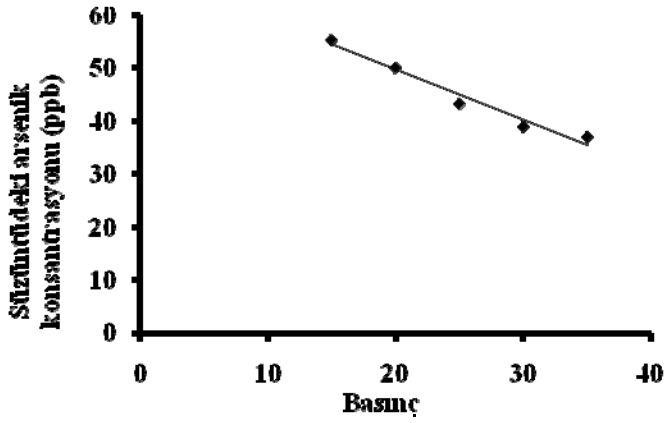
7.2.1 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 7. 7 BW-30 Membranına ait basınç ile % Giderim (rejection) değerinin değişimi



Şekil 7. 8 BW-30 Membranına ait basınç ile akı değerinin değişimi



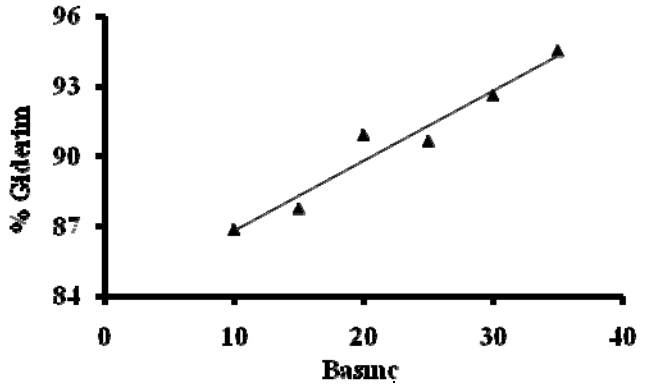
Şekil 7. 9 BW-30 Membranına ait basınç ile süzüntüdeki arsenat miktarının değişimi.

(Deney şartları; Konsantrasyon: 150 µg/L, Frekans dönüştürücü: 20)

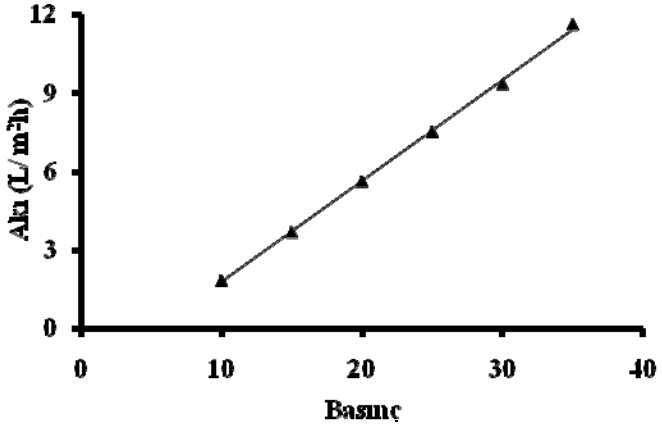
Çizelge 7. 3 Ters osmoz sistemiyle arsenat uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi

Basınç (bar)	Besleme Konsantrasyonu, (ppb)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppb)	%R	Akı, (L/m^2h)
15	162,35	55,40	65,88	0,31
20	159,30	50,23	68,47	0,43
25	151,00	43,35	71,29	0,53
30	147,50	39,10	73,49	0,62
35	144,30	37,15	74,26	0,71

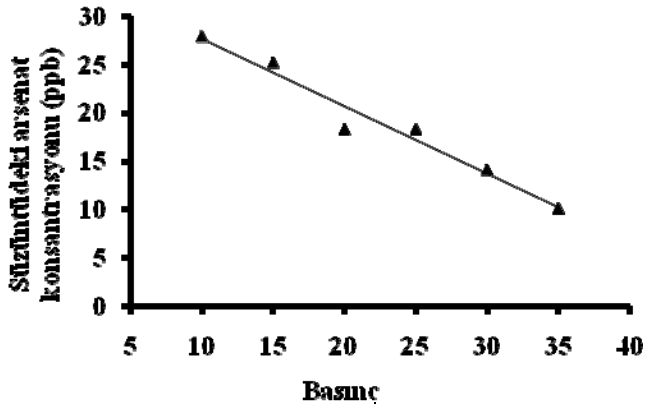
7.2.2 SWHR Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 7. 10 SWHR Membranına ait basınç ile % Giderim (Rejection) değerinin değişimi



Şekil 7. 11 SWHR Membranına ait basınç ile Akı değerinin değişimi



Şekil 7. 12 SWHR Membranına ait basınç ile Süzüntüdeki arsenat değerinin değişimi

(Deney şartları; Konsantrasyon: 200 µg/L, Frekans dönüştürücü: 20)

Çizelge 7. 4 Ters osmoz sistemiyle arsenat uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi

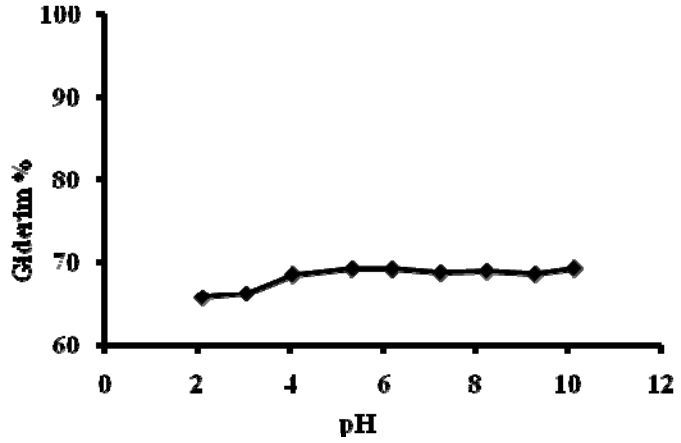
Basınç (bar)	Besleme Konsantrasyonu, (ppb)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppb)	%R	Akı, (L/m^2h)
10	212,23	27,90	86,85	1,83
15	206,10	25,23	87,76	3,68
20	202,05	18,35	90,93	5,62
25	196,50	18,35	90,66	7,52
30	192,00	14,15	92,63	9,33
35	186,00	10,15	94,54	11,60

Şekil 7.10 - 7.12'den ve Çizelge 7.3 – 7.4' den de görüleceği üzere basıncın artmasıyla çözücü (su) moleküllerinin akısı lineer olarak artmakta, buda süzüntü fazına daha az miktarda arsenik geçmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla süzüntü fazındaki arsenik miktarının azalması da reddetme oranının artmasına yol açmaktadır. Ayrıca tüm verilerden hangi tür membranın daha fazla arsenik giderimi sağladığını da çıkarabiliriz, benzer sonuçlar Gorenflo ve ark.' nın (2007) yaptıkları bor giderimi çalışmasında kompozit poliamid membranlarının diğer membran türlerine göre daha fazla giderim sağladığı gözlenmiştir. Bizim bu basınç çalışmalarında kullandığımız poliamid membranları olan BW-30 ve SWHR membranları da diğerlerine oranla daha fazla arsenik giderimi sağlamıştır. Yani sonuçlar literatürler ile uyumludur.

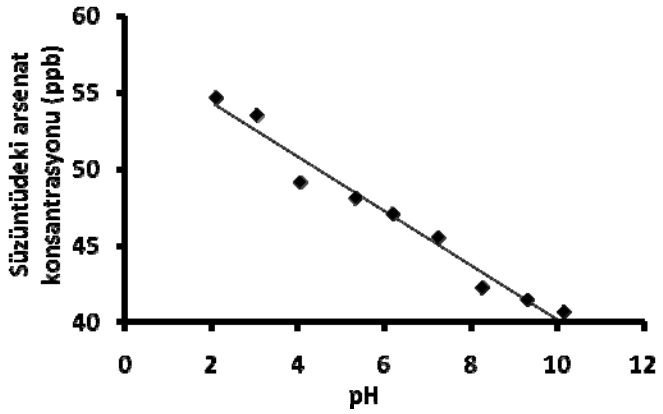
7.3 Ters Osmozla Arsenat Uzaklaştırılması Üzerine pH'ın Etkisi

Ters osmoz ile arsenat gideriminde en önemli parametrelerden biri de pH'dır . pH etkisini incelemek amacıyla başlangıç besleme çözeltisinin pH'ı HCl ve NaOH ile 2,1-10,1 aralığına ayarlanarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hem süzüntüden hem de beslemeden, her bir pH denemesi için yarım saat arayla 5 er mL numune alınmıştır. Basınç 20 bar, frekans dönüştürücü 20, besleme başlangıç konsantrasyonu 150 ve 200 μg/L dir. Denemelerde BW-30 ve SWHR membranları kullanılmıştır. Her bir membrana için elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.

7.3.1 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 7. 13 BW-30 Membranına ait pH ile % Giderim (Rejection) değerinin değişimi



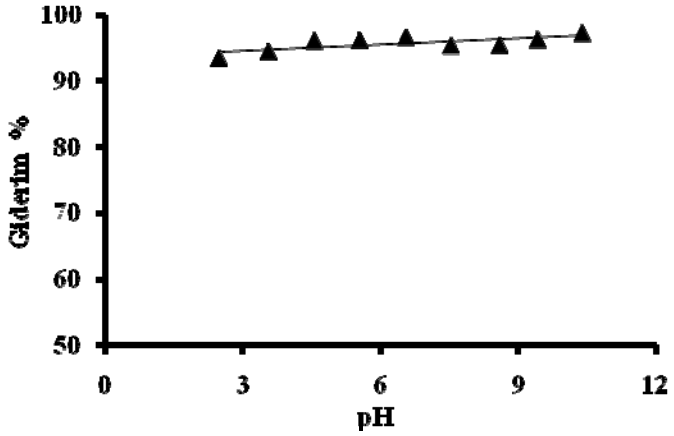
Şekil 7. 14 BW-30 Membranına ait pH ile Süzüntüdeki arsenat değerinin değişimi

(Deney şartları; Konsantrasyon: 150 µg/L, Basınç: 20 bar Frekans dönüştürücü: 20)

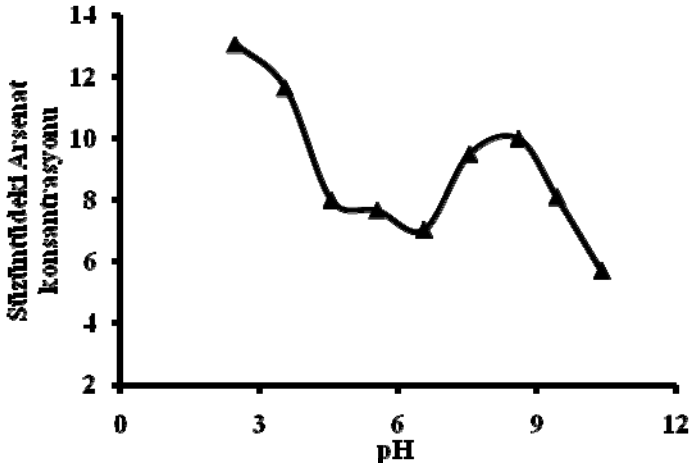
Çizelge 7. 5 Ters osmoz sistemiyle arsenat uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi

Basınç (bar)	pH	Besleme Konsantrasyonu, (ppb)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppb)	%R
20	2,12	160,05	54,65	65,85
20	3,06	158,95	53,50	66,34
20	4,06	156,40	49,13	68,59
20	5,34	156,70	48,10	69,30
20	6,20	153,00	47,05	69,25
20	7,24	146,00	45,50	68,84
20	8,26	132,28	42,25	68,06
20	9,30	132,35	41,45	68,68
20	10,14	132,55	40,65	69,33

7.3.2 SWHR Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 7. 15 SWHR Membranına ait pH ile % Giderim (Rejection) değerinin değişimi

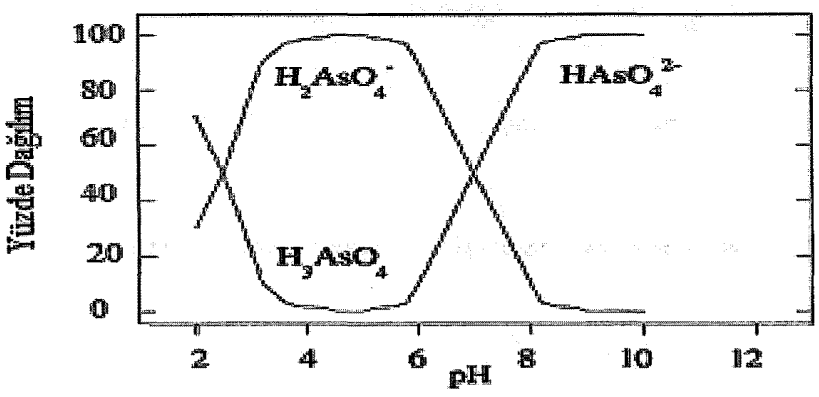


Şekil 7. 16 SWHR Membranına ait pH ile Süzüntüdeki arsenat değerinin değişimi

(Deney şartları; Konsantrasyon: 200 µg/L, Basınç: 20 bar Frekans dönüştürücü: 20)

Çizelge 7. 6 Ters osmoz sistemiyle arsenat uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi

Basınç (bar)	pH	Besleme Konsantrasyonu, (ppb)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppb)	%R
20	2,48	202,20	13,07	93,54
20	3,56	211,50	11,66	94,49
20	4,56	205,14	8,00	96,09
20	5,55	200,82	7,68	96,18
20	6,56	210,45	7,05	96,65
20	7,54	205,65	9,50	95,38
20	8,60	218,97	10,01	95,43
20	9,43	216,39	8,10	96,26
20	10,40	205,21	5,70	97,22



Şekil 7. 17 Arsenat Türlerinin pH'a Bağlı Dağılımı

Elde edilen bu sonuç, arsenik asit iyonlaşma sabitleri dikkate alınarak açıklanabilir.

$H_3AsO_4 + H_2O \Leftrightarrow H_2AsO_4^- + H_3O^+$ $pK_{a1}=2,21$

$H_2AsO_4^- + H_2O \Leftrightarrow HAsO_4^{2-} + H_3O^+$ $pK_{a2}=6,95$

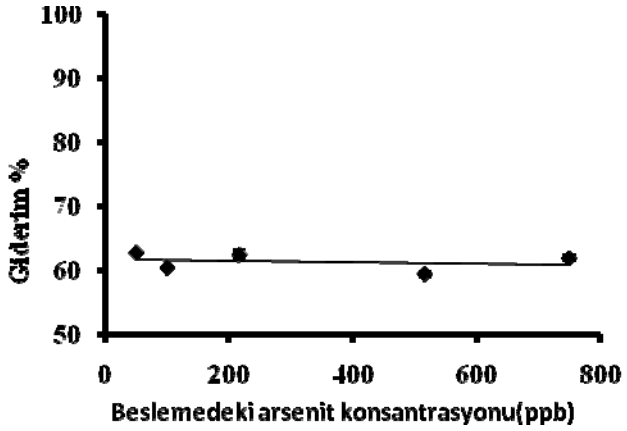
$HAsO_4^{2-} + H_2O \Leftrightarrow AsO_4^{3-} + H_3O^+$ $pK_{a3}=11,49$

Besleme suyu pH değeri arttıkça arseniğin anyon hali su ortamında daha baskın halde bulunacaktır. Özellikle pH 2.2'den düşük değerlerde arsenik, molekül haldeki arsenik (H_3AsO_4) halinde ortamda baskın halde bulunur ki bu formun ters ozmoz membranından difüzlenerek süzüntü fazına geçmesi beklenebilir. Zira Rodriguez-Pastor ve ark. (2001); ters ozmoz ile bor giderimi üzerine yapmış oldukları çalışmada, borik asidin molekül halinin anyon haline göre membrandan daha kolay difüzlendiğini belirtmişler. Ayrıca, besleme suyu pH değeri arttıkça anyon halindeki arsenik ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}) ortamda baskın halde bulunacaktır. Besleme suyu pH değeri artması aynı zamanda kullanılan ters ozmoz membranının da negatif yük ile yüklenmesine sebep olur ki bu durum anyon halindeki arsenik ile membran yüzeyi arasında elektrostatik itmenin oluşarak giderim veriminin artması sağlayacaktır. Benzer sonuç; Çengeloğlu ve ark. (2008) tarafından ters ozmoz sistemi ile bor gideriminde de gözlemlenmiştir. Yine buradaki verilerden de görüleceğe üzere en fazla arsenat giderimini SWHR membranı sağlamaktadır.

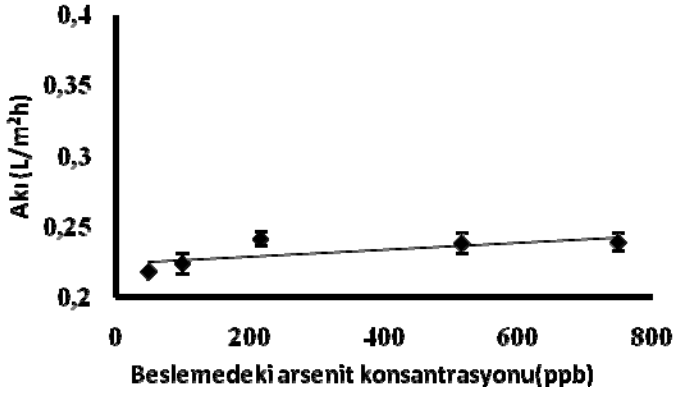
7.4 Besleme Konsantrasyonunun Arsenit Uzaklaştırılması üzerine etkisi

Besleme konsantrasyonunun arsenit uzaklaştırılması üzerine etkisini incelemek amacıyla basınç 20 bar da sabit tutularak, 50, 100, 150, 200 ,300, 500 ve 750 µg/L'lik arsenit çözeltileri hazırlanmış ve her bir konsantrasyon demesi için yarım saat arayla hem süzüntüden hem de beslemeden numuneler alınmıştır. Konsantrasyon çalışmalarında BW-30 ve SWHR membranları kullanılmıştır. Her bir membran için elde edilen sonuçlar aşağıdaki grafiklerde gösterilmektedir.

7.4.1 BW30 Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 7. 18 BW30 Membranına ait beslemedeki arsenit konsantrasyonu ile % Giderim (rejection) değişimi



Şekil 7. 19 BW30 Membranına ait beslemedeki arsenit konsantrasyonu ile Akı'nın değişimi



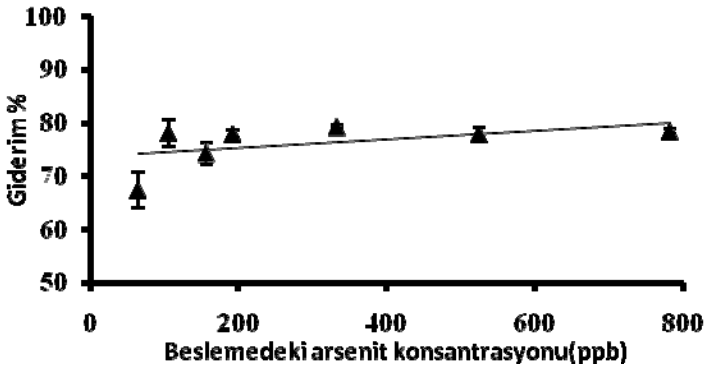
Şekil 7. 20 BW30 Membranına ait beslemedeki arsenit konsantrasyonu ile süzüntüdeki arsenit konsantrasyonunun değişimi

(Deney şartları; basınç: 20 bar, frekans dönüştürücü: 20)

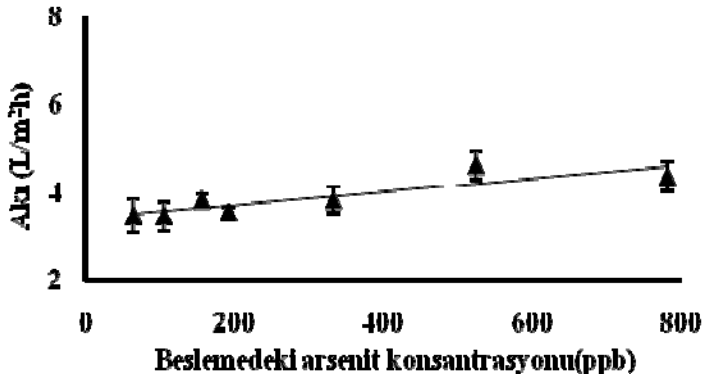
Çizelge 7. 7 Ters osmoz sistemi ile arsenit uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan BW30 membranına ait sonuçların gösterimi.

Basınç (bar)	Ort. Besleme Konsantrasyonu, (ppb)	Ort. Süzüntü Konsantrasyonu, (ppb)	Ort. %R	Ort. Akı, (L/m^2h)
20	50,33	18,70	62,83	0,22
20	100,32	39,61	60,49	0,22
20	216,90	81,23	62,53	0,24
20	516,76	209,03	59,51	0,24
20	750,00	320,00	62,00	0,23

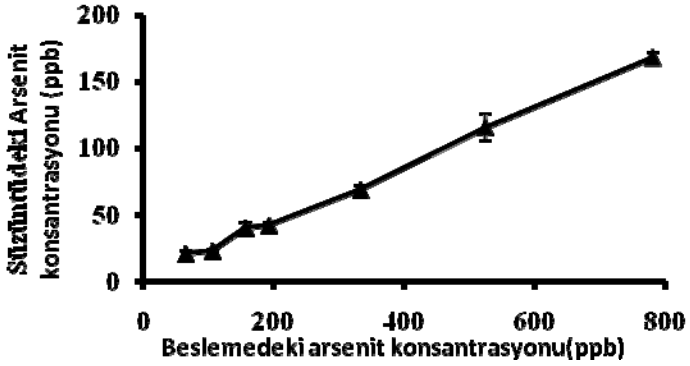
7.4.2 SWHR Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 7. 21 SWHR Membranına ait Beslemedeki arsenit konsantrasyonu ile % Giderim (rejection) değişimi .



Şekil 7. 22 SWHR Membranına ait beslemedeki arsenit konsantrasyonu ile akının değişimi



Şekil 7. 23 SWHR Membranına ait Beslemedeki arsenit konsantrasyonu ile süzüntüdeki arsenit konsantrasyonunun değişimi.

(Deney şartları; Basınç: 20 bar, frekans dönüştürücü: 20)

Çizelge 7. 8 Ters osmoz sistemiyle arsenitin uzaklaştırılması üzerine konsantrasyon etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi.

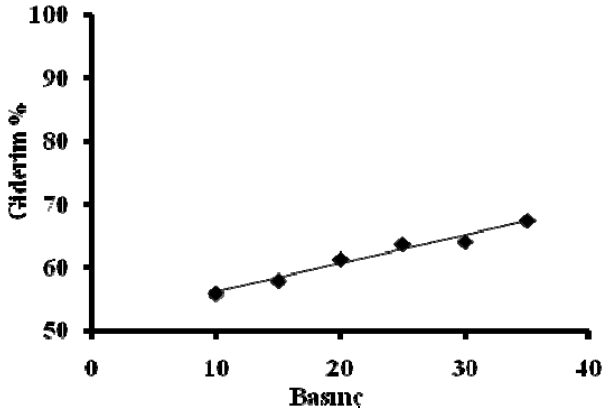
Basınç (bar)	Ort. Besleme Konsantrasyonu, (ppb)	Ort. Süzüntü Konsantrasyonu, (ppb)	Ort. %R	Ort. Akı, (L/m^2h)
20	64,79	21,05	67,51	3,47
20	105,96	23,12	78,18	3,46
20	156,78	40,31	74,29	3,83
20	192,52	42,34	78,01	3,56
20	333,07	69,08	79,26	3,83
20	524,77	115,77	77,94	4,62
20	781,80	168,20	78,49	4,38

Hem BW-30 hem de SWHR membranları ile yapılan denemelerde besleme suyu arsenit konsantrasyonunun giderime olan etkisi incelendiğinde elde edilen sonuçlardan görüleceği üzere basıncın 20 bar da sabit tutulmasıyla, beslemedeki arsenit konsantrasyonun artması, süzüntü fazındaki arsenit konsantrasyonun artmasına neden olmaktadır. Ama besleme çözeltisindeki arsenit konsantrasyonu değiştirilmesine rağmen % R (reddetme) oranı ve akı değerlerinde (J) pek fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Buda bize besleme çözeltisindeki arsenit konsantrasyonunun arsenit uzaklaştırılması üzerine herhangi bir etkisi olmadığını göstermektedir. Ters ozmoz sistemi ile farklı kirleticilerin giderimi üzerine diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalardan da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Gholami ve ark., 2006; Magara ve ark., 1998).

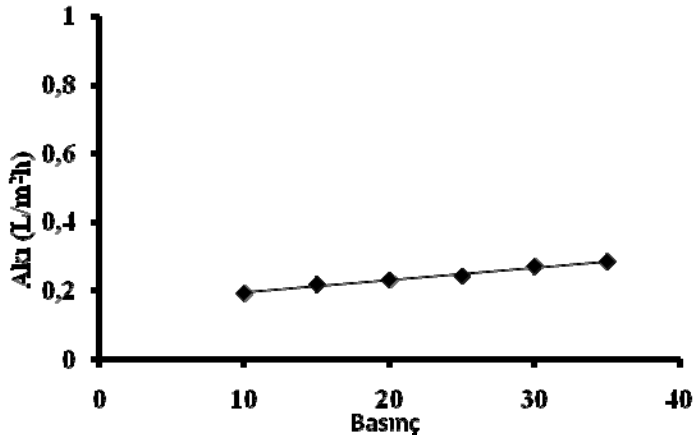
7.5 Ters Osmozla Arsenit Uzaklaştırılması Üzerine Basıncın Etkisi

M2 modülüne göre kesilen membranlar (7,5 cm çaplı) modüle yerleştirilerek farklı basınçlarda (10-35 bar aralığı) ölçümler alınmıştır. Her basınç artırmada sistemin dengeye gelmesi için yeterince süre beklenerek (yarım saat) 5 er mL örnekler alınarak ölçümler yapılmıştır. Frekans dönüştürücü 20, besleme başlangıç konsantrasyonları 200 µg/L ve pH 4,56 - 3,10 dir. Her bir membran için elde edilen sonuçlar aşağıdaki grafiklerde gösterilmektedir.

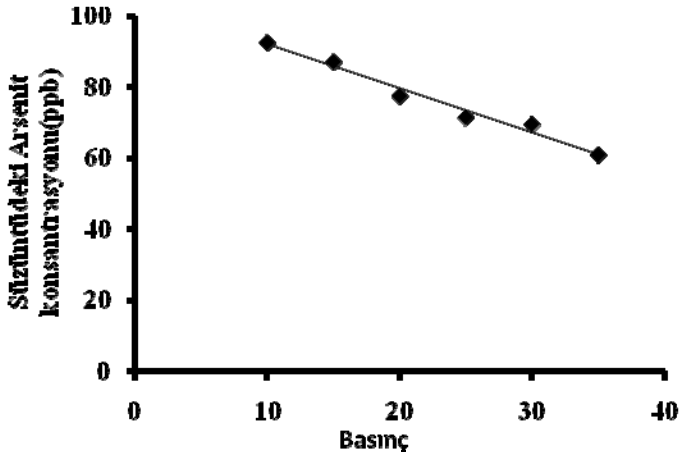
7.5.1 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 7. 24 BW-30 Membranına ait basınç ile % Giderim (rejection) değerinin değişimi



Şekil 7. 25 BW-30 Membranına ait basınç ile akının değişimi



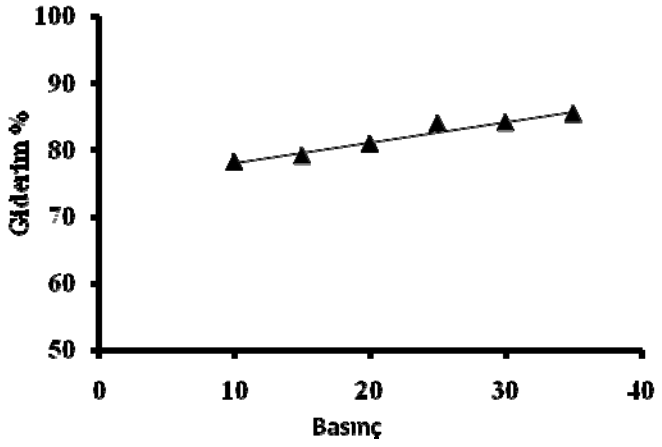
Şekil 7. 26 BW-30 Membranına ait basınç ile süzüntüdeki arsenit miktarının değişimi.

(Deney şartları; Konsantrasyon: 200 µg/L, Frekans dönüştürücü: 20)

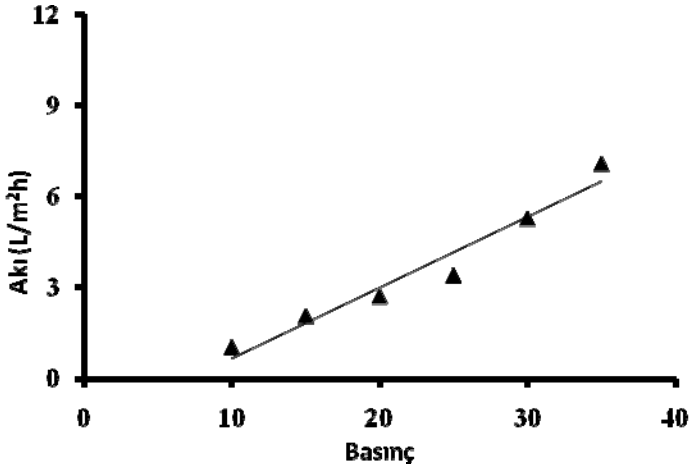
Çizelge 7. 9 Ters osmoz sistemiyle arsenit uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi

Basınç (bar)	Besleme Konsantrasyonu, (ppb)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppb)	%R	Akı, (L/m^2h)
10	210,35	92,65	55,95	0,19
15	207,50	87,23	57,96	0,22
20	201,00	77,60	61,39	0,23
25	197,50	71,60	63,75	0,24
30	194,30	69,65	64,15	0,27
35	187,80	61,05	67,49	0,29

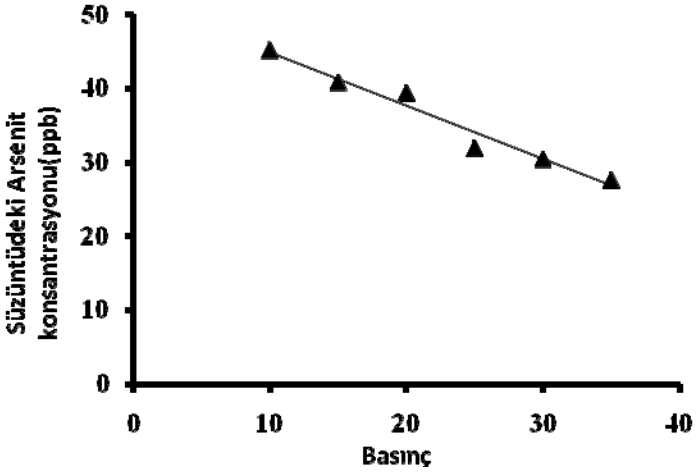
7.5.2 SWHR Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 7. 27 SWHR Membranına ait basınç ile % Giderim (Rejection) değerinin değişimi



Şekil 7. 28 SWHR Membranına ait basınç ile Akı değerinin değişimi



Şekil 7. 29 SWHR Membranına ait basınç ile süzüntüdeki arsenit değerinin değişimi

(Deney şartları; Konsantrasyon: 200 µg/L, Frekans dönüştürücü: 20)

Çizelge 7. 10 Ters osmoz sistemiyle arsenit uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi

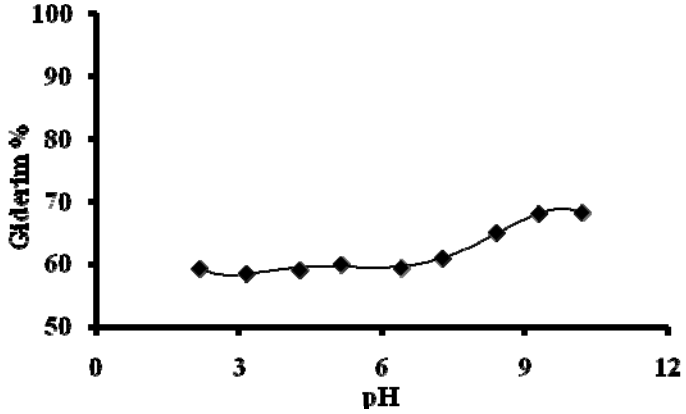
Basınç (bar)	Besleme Konsantrasyonu, (ppb)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppb)	%R	Akı, (L/m^2h)
10	207,13	45,15	78,20	1,03
15	195,38	40,85	79,09	2,06
20	206,45	39,40	80,92	2,70
25	199,23	31,98	83,95	3,39
30	191,73	30,53	84,08	5,27
35	189,38	27,70	85,37	7,08

Şekil 7.24 - 7.26 - 7.27 – 7.29'den ve Tablo 7.9 - 7.10 den de görüleceği üzere basıncın artmasıyla çözücü (su) moleküllerinin akısı lineer olarak artmakta, buda süzüntü fazına daha az miktarda arsenit geçmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla süzüntü fazındaki arsenit miktarının azalması da reddetme oranının artmasına yol açmaktadır. Ayrıca tüm verilerden hangi tür membranın daha fazla arsenit giderimi sağladığını da çıkarabiliriz.

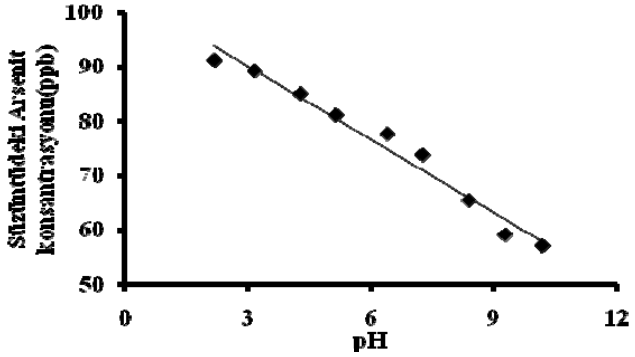
7.6 Ters Osmozla Arsenit Uzaklaştırılması Üzerine pH'ın Etkisi

Ters osmoz ile arsenat gideriminde en önemli parametrelerden biri de pH'dır . pH etkisini incelemek amacıyla başlangıç besleme çözeltisinin pH'ı HCl ve NaOH ile 2,10 - 10,20 aralığına ayarlanarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hem süzüntüden hem de beslemeden, her bir pH denemesi için yarım saat arayla 5 er mL numune alınmıştır. Basınç 20 bar, frekans dönüştürücü 20, besleme başlangıç konsantrasyonu 200 µg/L dir. Denemelerde BW-30 ve SWHR membranları kullanılmıştır. Her bir membrana için elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.

7.6.1 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 7. 30 BW-30 Membranına ait pH ile % Giderim (Rejection) değerinin değişimi



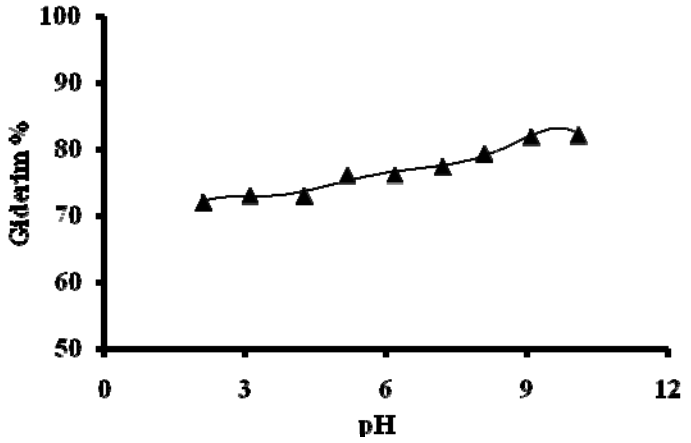
Şekil 7. 31 BW-30 Membranına ait pH ile Süzüntüdeki arsenit değerinin değişimi

(Deney şartları; Konsantrasyon: 200 µg/L, Basınç: 20 bar Frekans dönüştürücü: 20)

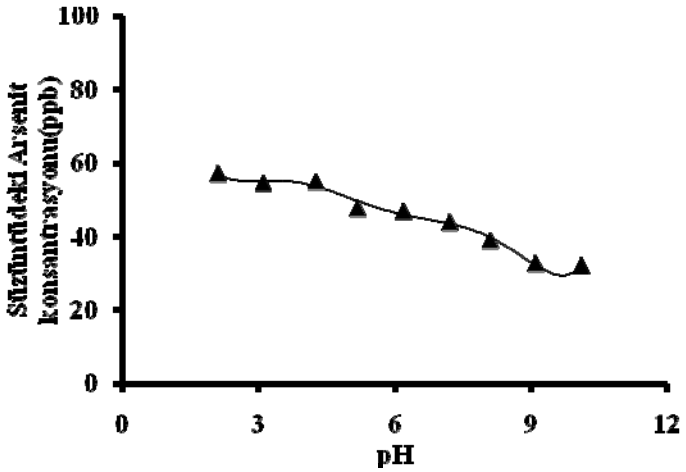
Çizelge 7. 11 Ters osmoz sistemiyle arsenit uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi

Basınç (bar)	pH	Besleme Konsantrasyonu, (ppb)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppb)	%R
20	2,18	224,60	91,20	59,39
20	3,16	215,60	89,25	58,60
20	4,28	208,40	85,10	59,17
20	5,15	203,28	81,15	60,08
20	6,41	191,80	77,70	59,49
20	7,27	189,60	73,90	61,02
20	8,40	187,50	65,50	65,06
20	9,29	185,40	59,20	68,07
20	10,20	180,00	57,20	68,22

7.6.2 SWHR Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 7. 32 SWHR Membranına ait pH ile % Giderim (Rejection) değerinin değişimi

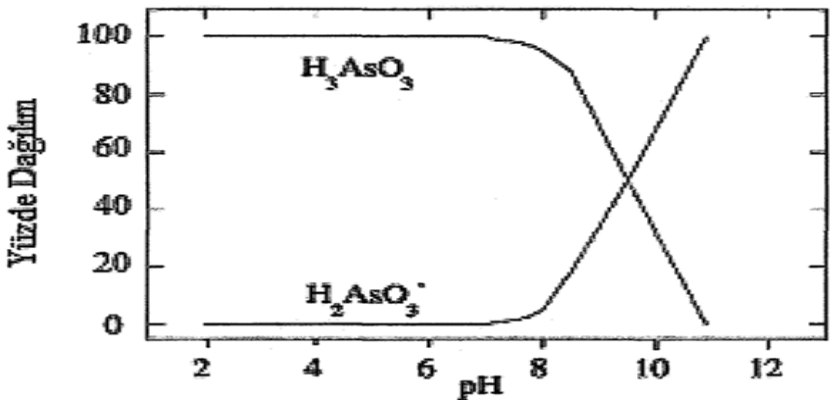


Şekil 7. 33 SWHR Membranına ait pH ile Süzüntüdeki arsenit değerinin değişimi

(Deney şartları; Konsantrasyon: 200 µg/L, Basınç: 20 bar Frekans dönüştürücü: 20)

Çizelge 7. 12 Ters osmoz sistemiyle arsenit uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi

Basınç (bar)	pH	Besleme Konsantrasyonu, (ppb)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppb)	%R
20	2,11	205,45	57,35	72,09
20	3,10	204,00	54,83	73,12
20	4,26	205,14	55,2	73,09
20	5,18	200,82	47,85	76,17
20	6,19	197,95	47,04	76,24
20	7,21	195,15	43,99	77,46
20	8,10	189,55	39,01	79,42
20	9,10	181,15	32,70	81,95
20	10,11	180,21	32,14	82,16



Şekil 7. 34 Arsenit Türlerinin pH'a Bağlı Dağılımı

Elde edilen bu sonuçları, arsenit türlerinin iyonlaşma reaksiyonları sabitleri dikkate alınarak açıklanabilir.

$H_3AsO_3 \Leftrightarrow H_2AsO_3^- + H^+$ $Ka=6.10^{-10}$ $pKa=9,22$

$H_2AsO_3^- \Leftrightarrow HAsO_3^{2-} + H^+$ $Ka=7.41.10^{-13}$ $pKa=12,1$

$HAsO_3^{2-} \Leftrightarrow AsO_3^{3-} + H^+$ $Ka=5.01.10^{-14}$ $pKa=13,3$

pH 9'dan daha küçük pH değerlerinde arsenit, molekül haldeki arsenik (H_3AsO_3) halinde ortamda baskın halde bulunur ki bu formun ters ozmoz membranından difüzlenerek süzüntü fazına geçmesi beklenebilir. Zira, Rodriguez-Pastor ve ark. (2001), ters ozmoz ile bor giderimi üzerine yapmış oldukları çalışmada, borik asidin molekül halinin anyon haline göre membrandan daha kolay difüzlendiğini belirtmişler. As(III)'ün As(V)'e yükseltgenmesi arsenik giderilme verimini artıracaktır (Kartinen ve Martin 1995). Ayrıca, besleme suyu pH değeri arttıkça anyon halindeki As(III) formları ($H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{-2}$, AsO_3^{-3}) ortamda baskın halde bulunacaktır. Besleme suyu pH değeri artması aynı zamanda kullanılan ters ozmoz membranının da negatif yük ile yüklenmesine sebep olur ki bu durum anyon halindeki arsenik ile membran yüzeyi arasında elektrostatik itmenin oluşarak giderim veriminin artmasını sağlayacaktır. Benzer sonuç; Çengeloğlu ve ark. (2008) tarafından ters ozmoz sistemi ile bor gideriminde de gözlemlenmiştir.

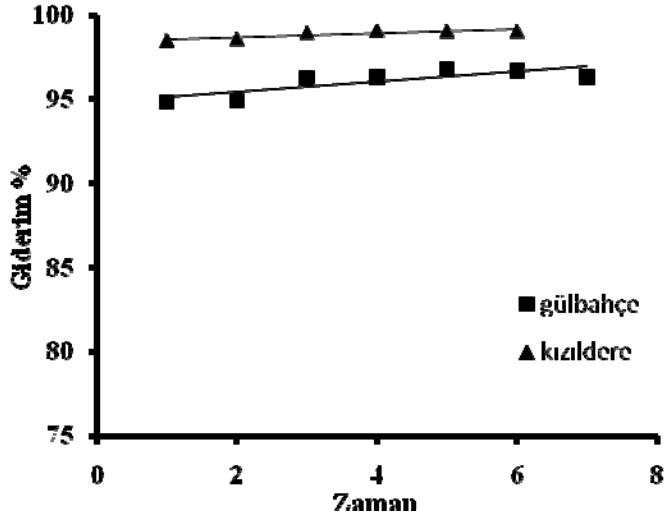
Sonuç olarak hem arsenat hemde arsenit gideriminde SWHR membranının daha iyi sonuç verdiği görülmüş ve doğal su numunesinde kullanılmıştır. Arsenat giderimi, arsenit giderimine göre de SWHR membranı için büyük miktarda fark göstermektedir (Kuan-Seong ve ark. 2004).

7.7 Doğal su numunelerinden arsenik giderimi

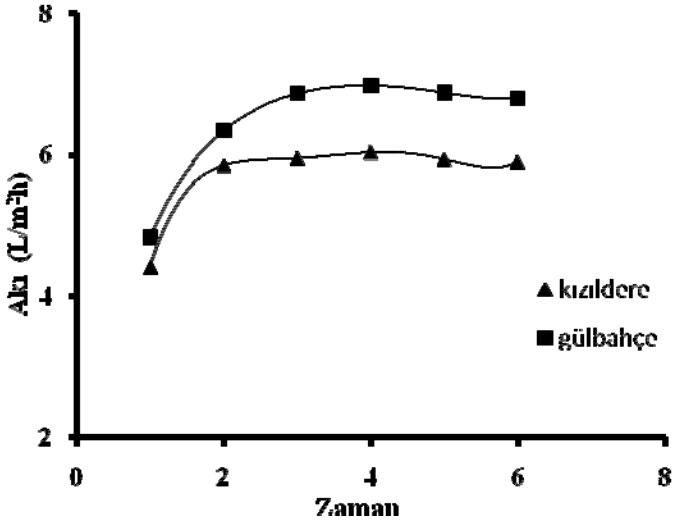
SWHR membranı ile farklı kompozisyona sahip iki doğal su numunesinden arsenik giderimi için denemeler yapılmıştır. Numuneler, Kızıldere (Kütahya) ve Gülbahçe (Nevşehir)'den temin edilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.14'de verilmiştir.

Çizelge 7. 13 Kızıldere ve Gülbahçe sularının karakterizasyonu

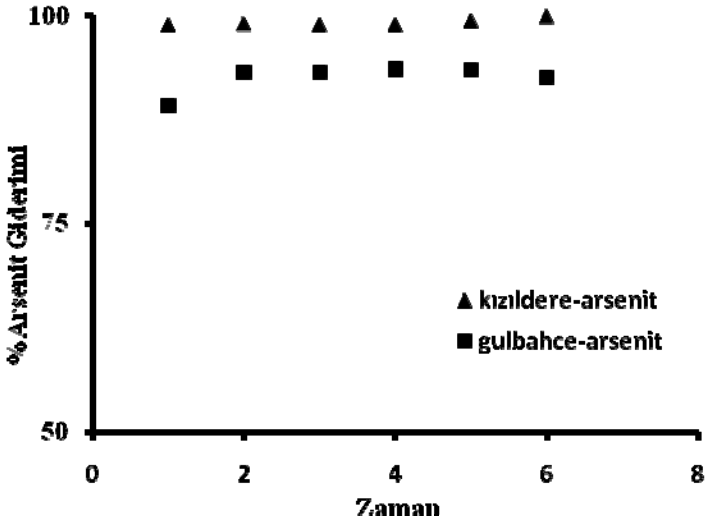
İyonik türler	Konsantrasyon [n = 3]	
	Kızıldere (Kütahya)	Gülbahçe (Nevşehir)
pH	9,2	7,1
F^-, mg/L	20,6 ± 0,8	0,7 ± <0,1
Cl^-, mg/L	76.7 ± 16.5	87,7 ± 5,9
SO_4^{2-}, mg/L	850 ± 18	74,2 ± 6,7
HCO_3^-, mg/L	1590 ± 24	98,4 ± 3,5
CO_3^{2-}, mg/L	213 ± 4	200 ± 5
As (total), µg/L	**2281 ± 43**	**62 ± 3**
As(V), µg/L	**1821 ± 35**	**50 ± 2.7**
As(III), µg/L	**460 ± 35**	**12 ± 2**
Li, mg/L	3,8 ± 0,1	0,4 ± <0,1
B, mg/L	24,8 ± 0,3	29,7 ± 0,3
Ca, mg/L	1,2 ± 0,1	Tespit edilememiştir
Mg, mg/L	Tespit edilememiştir	10,7 ± 3,4
Mn, mg/L	Tespit edilememiştir	Tespit edilememiştir
Fe, mg/L	Tespit edilememiştir	Tespit edilememiştir
Al, mg/L	Tespit edilememiştir	Tespit edilememiştir



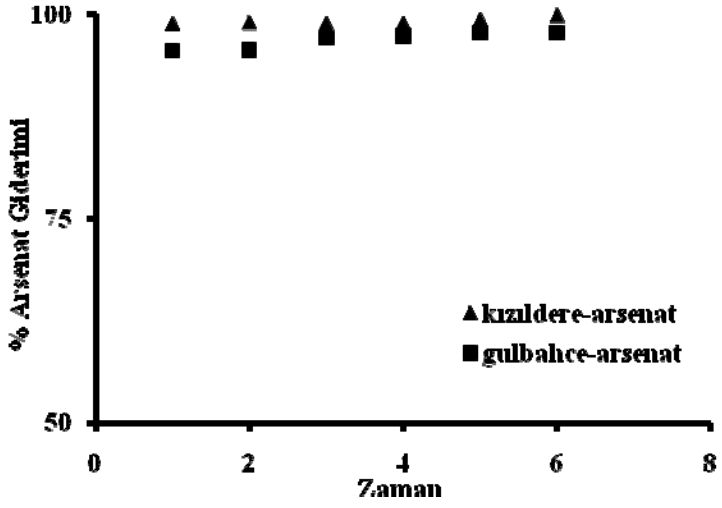
Şekil 7. 35 Arsenik gideriminin zamana bağlı olarak değişimi (besleme konsantrasyonları : Kızıldere 2281 µg/L ve Gülbahçe 62 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı : Kızıldere 9,2 ve Gülbahçe 7,1, sıcaklık: 20 ^{o}C)



Şekil 7. 36 Süzüntü fazı akışının zamana bağlı olarak değişimi (besleme konsantrasyonları : Kızıldere 2281 µg/L ve Gülbahçe 62 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı : Kızıldere 9,2 ve Gülbahçe 7,1, sıcaklık: 20 ^{o}C)



Şekil 7. 37 Arsenit gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu: Kızıldere 460 ±35 µg/L Gülbahçe 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı : Kızıldere 9,2 ve Gülbahçe 7,1, sıcaklık: 20 ^{o}C)



Şekil 7. 38 Arsenat gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu: Kızıldere 1821 ±35 µg/L Gülbahçe 50 ±2,7 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı :Kızıldere 9,2 ve Gülbahçe 7,1, sıcaklık: 20 ^{o}C)

Elde edilen sonuçlara göre Gülbahçe numunesindeki arsenatın % 96'sı arsenitin ise %92'si giderilmiştir. Giderim sonrası numunede kalan arsenat ve arsenit konsantrasyonları sırasıyla 1,5 ve 0,6 µg/L, dolayısıyla toplam arsenik 2,1 µg/L olarak tespit edilmiştir. Suda kalan toplam arsenik konsantrasyonunun Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme suları için belirlemiş olduğu sınır değerin (10 µg/L) altında olduğu tespit edilmiştir. Kızıldere numunesinde ise hem arsenatın ve hem de arsenitin %99'u giderilmiştir (Şekil 6.37). Giderim sonrası numunede kalan arsenat ve arsenit konsantrasyonları ise sırasıyla 18,2 ve 4,6 µg/L (toplam arsenik 22,8 µg/L) olarak tespit edilmiştir. Kızıldere numunesi için suda kalan toplam arsenik konsantrasyonu (22,8 µg/L), Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) sınır değerinin üzerindedir. Kızıldere numunesindeki arsenik konsantrasyonunun Dünya Sağlık Örgütü'nün sınır değerinin altına düşürülebilmesi için çift kademeli ters osmoz sistemi veya hibrid sistem ile (kırmızı çamur + ters ozmoz) arıtım uygulanması yapılabilir.

7.8 Adsorpsiyon Denemeleri:

Adsorpsiyon denemelerinde öncelikli olarak ham kırmızı çamur ile arsenik giderimi daha sonra aktive edilmiş kırmızı çamur ile arsenik giderimi çalışılmıştır.

7.8.1 Kırmızı Çamur İle Kesikli Sistem Adsorpsiyon Denemeleri

1000 ppm'lik H_3AsO_4 (Merck) kullanılarak 1000 ppb'lik As(V) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Denemelerde kullanılan As(V) çözeltileri, stok çözeltiden uygun şekilde seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. Yapılan adsorpsiyon denemeleri genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir;

i. Temas süresini belirlemek için 15 ile 780 dakikalar arasındaki farklı süreler çalışılmıştır (kırmızı çamur miktarı: 0,200 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu: 50 ppb, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı: 4,41, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0,01 M).

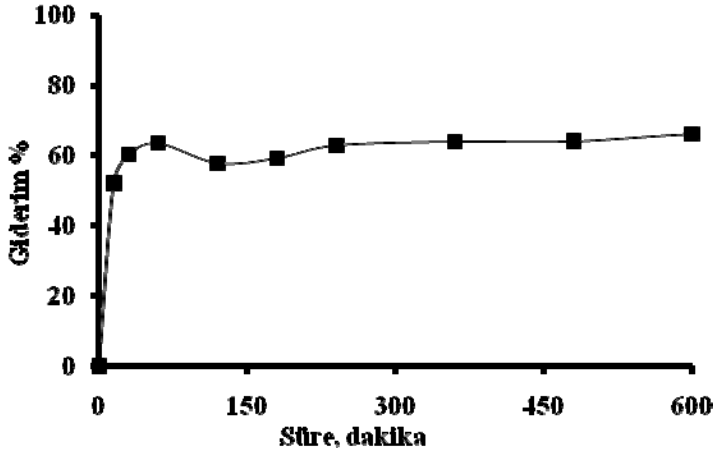
ii. Konsantrasyon etkisini incelemek amacıyla sırasıyla 50, 100, 150 ve 200 ppb'lik As(V) çözeltileri ile denemeler gerçekleştirilmiştir (kırmızı çamur miktarı: 0,200

g/25 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı: 4,41, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0,01 M).

iii. pH etkisini incelemek amacıyla As(V) çözeltisinin pH'sı 3,00-11,00 aralığındaki 10 farklı pH değerine 0,1 M NaOH, 0,1 M HCl kullanılarak ayarlanmış ve denemeler yapılmıştır, (kırmızı çamur miktarı: 0,200 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, karıştırma hızı: 200 rpm, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0,01 M).

7.8.1.1 Temas süresi

Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 7.39'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 45 dakika sonunda dengeye ulaşılmıştır. Altundoğan ve ark.'nın (2000) kırmızı çamur kullanarak As(III) ve As(V)'i giderimi üzerine yapmış oldukları çalışma sonucunda As(V) için 120 dakikada dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Genç ve ark.'nın (2003) kırmızı çamur kullanarak yapmış oldukları As(V) giderim çalışması sonucunda gerekli olan temas süresinin 3 saat olduğu ifade edilmiştir. Bu sebepten dolayı, daha sonraki pH ve konsantrasyon çalışmalarında temas süresi 45 dakika olarak seçilmiştir.



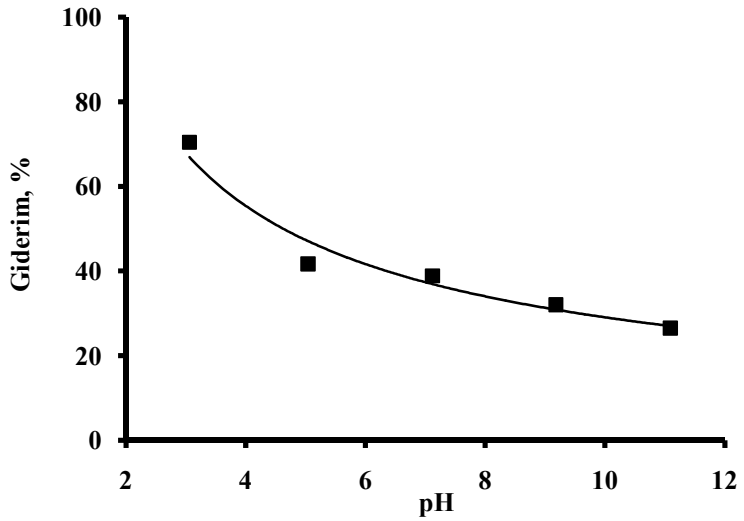
Şekil 7. 39 Temas süresinin As giderimine olan etkisi (kırmızı çamur miktarı: 0,200 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu: 50 ppb, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı: 4,41, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0,01 M)

7.8.1.2 Çözelti pH'sının etkisi

As(V) gideriminin pH'ya bağlı olarak değişimi Şekil 7.40'da gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, tutmanın asidik bölgedeki pH değerlerinde daha fazla elde edildiği ifade edilebilir. 2,21-6,95 arasındaki pH değerlerinde, arseniğin $H_2AsO_4^-$ formu çözeltide daha baskın halde bulunmaktadır. Kırmızı çamur metal oksitlerden oluşmaktadır. Çözelti ortamında hidroksillenen kırmızı çamur yüzeyi pozitif yük kazanır. Anyon halindeki As(V) ile pozitif yüklü kırmızı çamur arasında oluşan elektrostatik çekim kuvvetinden dolayı adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği ifade edilebilir. Bu durum aşağıdaki gibi gösterilebilir (Genç-Fuhrman ve ark., 2005; Çengeloğlu ve ark. 2006) :

$$\equiv MOH + H^+ \Leftrightarrow MOH_2^+$$

$$\equiv MOH_2^+ + H_2AsO_4^- \Leftrightarrow M\text{-}H_2AsO_4 + H_2O, \qquad \text{M: metal iyonu (Al, Fe, Si)}$$



Şekil 7. 40 Çözelti pH değerinin As giderimine olan etkisi, (kırmızı çamur miktarı: 0,200 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, karıştırma hızı: 200 rpm, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0,01 M).

pH > 9 değerlerinde daha düşük giderim elde edilmiştir. Bu sonucun sebebi kırmızı çamur için pH_{zpc} (pH zero point of charge, pH_{zpc}=8,3, Pradhanve ark., 1999) değerine bağlanabilir. Çözelti pH'sı pHzpc değerinden büyük olması durumunda kırmızı çamur yüzeyi negatif yüklü olacağından, anyon halindeki As(V) ile birbirini itecektir. Dolayısıyla daha az giderim elde edilmiştir.

7.8.1.3 Konsantrasyon etkisi

Konsantrasyon çalışması sonucunda elde edilen veriler, Freundlich ve Langmuir izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermleri sırasıyla aşağıdaki eşitlikler ile verilebilir:

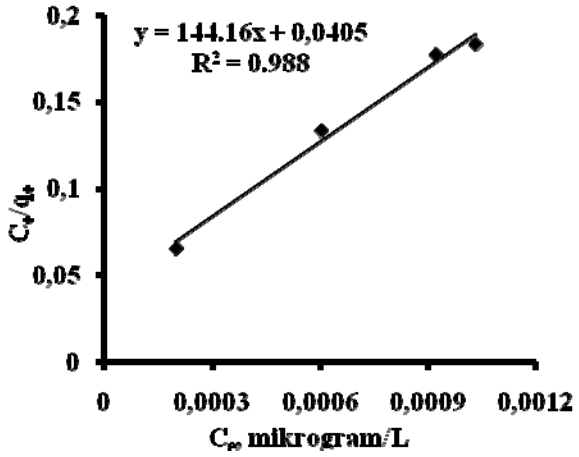
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b} \text{ (Langmuir)}$$

Burada, C_e dengedeki As(V) konsantrasyonu (ppb), q_e dengedeki tutlan As(V) miktarı (µmol/g), Q_o Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (µmol/g), b Langmuir izoterm katsayısını (L/µmol) ifade etmektedir.

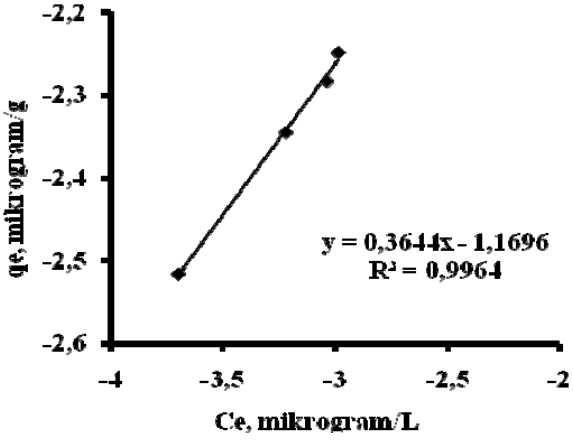
$q_e = k.C_e^{1/n}$ (Freundlich)

Burada, k Freundlich adsorpsiyon kapasitesi (µmol/g), n ampirik izoterm katsayısını ifade etmektedir.

Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 7.41 ve 7.42'de gösterilmiştir.



Şekil 7. 42 Langmuir izotermi



Şekil 7. 41 Freundlich izotermi

Çizelge 7. 14 İzoterm katsayıları

Langmuir izotermi			**Freundlich izotermi**		
Q_o, µmol/g	b, µmol/L	R^2	k, µmol/g	n	R^2
0,007	0,171	0,988	0,068	2,744	0,997

Elde edilen sonuçlar, kırmızı çamur ile As (V) gideriminin Freundlich izotermine daha uygun olduğu ifade edilebilir. Kırmızı çamur yüzeyindeki heterojen metal oksit dağılımından dolayı adsorpsiyon Freundlich izotermine uygundur. Benzer sonuçlar; Çengeloğlu ve ark. (2007) tarafından, nötralize edilmiş kırmızı çamur ile bor giderim çalışmasında da tespit edilmiştir.

7.8.2 Aktif Kırmızı Çamur İle Kesikli Sistem Adsorpsiyon Denemeleri

1000 ppm'lik H_3AsO_4 (Merck) kullanılarak 1000 ppb'lik As(V) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Denemelerde kullanılan As(V) çözeltileri, stok çözeltiden uygun şekilde seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. Yapılan adsorpsiyon denemeleri genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir;

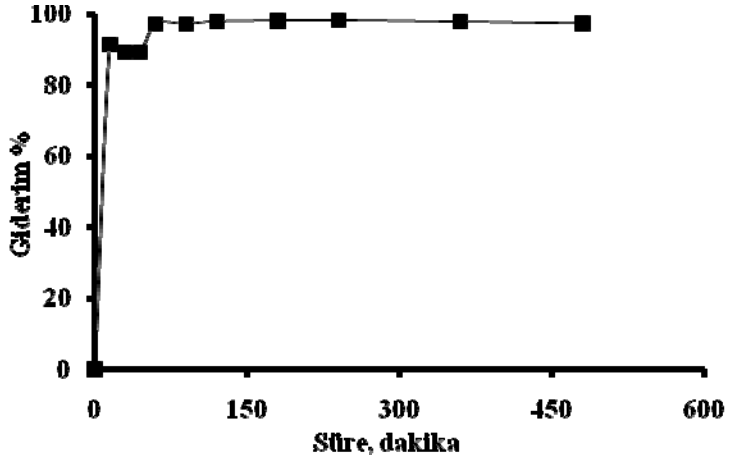
i. Temas süresini belirlemek için 15 ile 1440 dakikalar arasındaki farklı süreler çalışılmıştır (aktif kırmızı çamur miktarı: 0,200 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu: 1500 ppb, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı: 3,50, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0,01 M).

ii. Konsantrasyon etkisini incelemek amacıyla sırasıyla 50, 100, 150, 200 ve 500 ppb'lik As(V) çözeltileri ile denemeler gerçekleştirilmiştir (aktif kırmızı çamur miktarı: 0,200 g/25 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı: 3,50, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0,01 M).

iii. pH etkisini incelemek amacıyla As(V) çözeltisinin pH'sı 2,2-10,0 aralığındaki 9 farklı pH değerine 0,1 M NaOH, 0,1 M HCl kullanılarak ayarlanmış ve denemeler yapılmıştır, (aktif kırmızı çamur miktarı: 0,200 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu: 150 ppb, karıştırma hızı: 200 rpm, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0,01 M).

7.8.2.1 Temas süresi

Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 7.43 ’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 60 dakika sonunda dengeye ulaşılmıştır. Elde edilen sonuç, Altundoğan ve ark.’nın (2000) aktif kırmızı çamur kullanarak As(III) ve As(V)’i giderimi üzerine yapmış oldukları çalışmadan elde ettikleri sonuçlar ile paralellik göstermektedir. Bu sebepten dolayı, daha sonraki pH ve konsantrasyon çalışmalarında temas süresi 60 dakika olarak seçilmiştir. Ayrıca, Genç Fuhrman’ın (2004) aktif kırmızı çamur kullanarak yapmış olduğu As (V) giderim çalışması sonucunda gerekli olan temas süresinin 3 saat olduğu ifade edilmiştir.

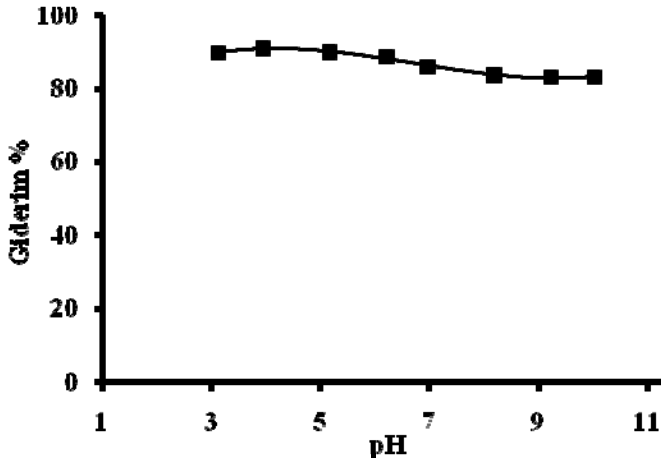


Şekil 7. 43 Temas süresinin As giderimine olan etkisi (aktif kırmızı çamur miktarı: 0,200 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu:1500 ppb, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH’sı: 3,5, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0,01 M).

7.8.2.2 Çözelti pH’sının etkisi

As(V) gideriminin pH’ya bağlı olarak değişimi Şekil 7.44’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, pH 7’ye kadar giderimin değişmediği, 7’den daha büyük pH değerlerinde ise giderimin azaldığı gözlenmiştir. pH’nın 7’den daha büyük değerlerinde OH^- ile $H_2AsO_4^-$ arasındaki yarışmadan dolayı da arsenik gideriminin azaldığı düşünülmektedir. pH 2,2-6,9 aralığında, arseniğin $H_2AsO_4^-$ formu çözeltide daha baskın halde bulunmaktadır. Kırmızı çamur, metal oksitlerden oluşmaktadır. Asidik şartlardaki sulu çözeltilerde kırmızı çamur yüzeyi pozitif yük kazanır. Anyon

halindeki As(V) ($H_2AsO_4^-$) ile pozitif yüklü kırmızı çamur arasında oluşan elektrostatik çekim kuvvetinden dolayı adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği ifade edilebilir (Genç-Fuhrman ve ark., 2005; Çengeloğlu va ark. 2006).



Şekil 7. 44 Çözelti pH değerinin As giderimine olan etkisi, (aktif kırmızı çamur miktarı:0,200 g/25mL,çözelti konsantrasyonu:200 ppb, karıştırma hızı:200 rpm, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet:0,01M)

7.8.2.3 Konsantrasyon etkisi

Konsantrasyon çalışması sonucunda elde edilen veriler, Freundlich ve Langmuir izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermleri sırasıyla aşağıdaki eşitlikler ile verilebilir:

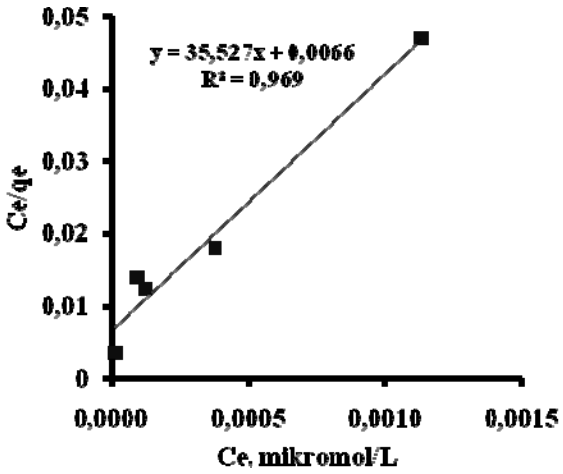
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b} \text{ (Langmuir)}$$

Burada, C_e dengedeki As(V) konsantrasyonu (ppb), q_e dengedeki tutlan As(V) miktarı (µmol/g), Q_o Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (µmol/g), b Langmuir izoterm katsayısını (L/µmol) ifade etmektedir.

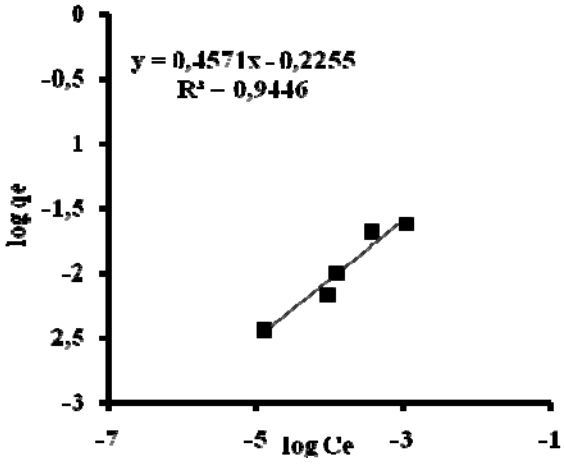
$q_e = k.C_e^{1/n}$ (Freundlich)

Burada, k Freundlich adsorpsiyon kapasitesi (µmol/g), n ampirik izoterm katsayısını ifade etmektedir.

Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 7.45 ve 7.46 'da gösterilmiştir.



Şekil 7. 46 Langmuir izotermi



Şekil 7. 45 Freundlich izotermi

Çizelge 7. 15 İzoterm katsayıları

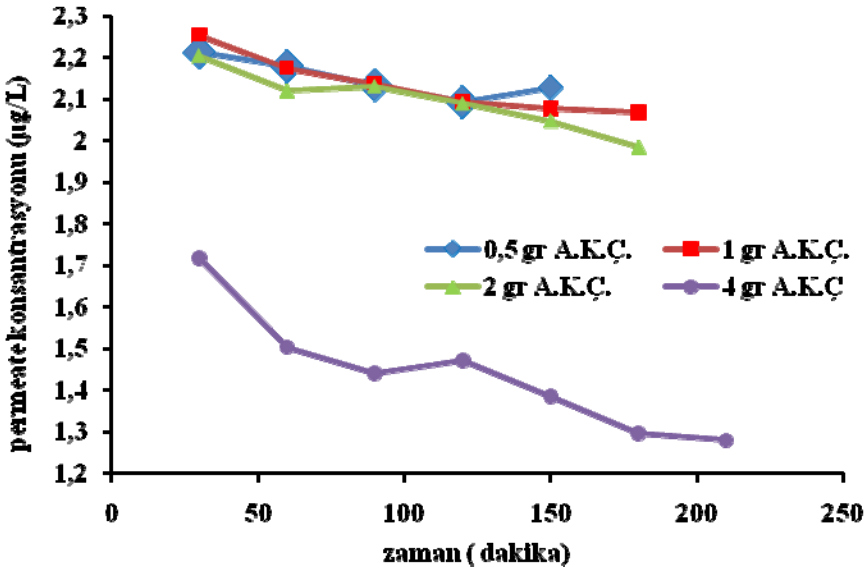
	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	Q_o, µmol/g	b, µmol/L	R^2	k, µmol/g	n	R^2
Aktif Kırmızı Çamur	0,028	4,265	0,969	0,595	2,187	0,945
Ham Kırmızı Çamur	0,007	0,171	0,988	0,068	2,744	0,997

Nötralize edilmiş kırmızı çamur ile As(V) gideriminin Freundlich izotermine daha çok uyduğu tespit edilmişti. Bu sonuç, nötralize edilmiş kırmızı çamur yüzeyindeki heterojen metal oksit dağılımına bağlanabilir. Benzer sonuç, Çengeloglu

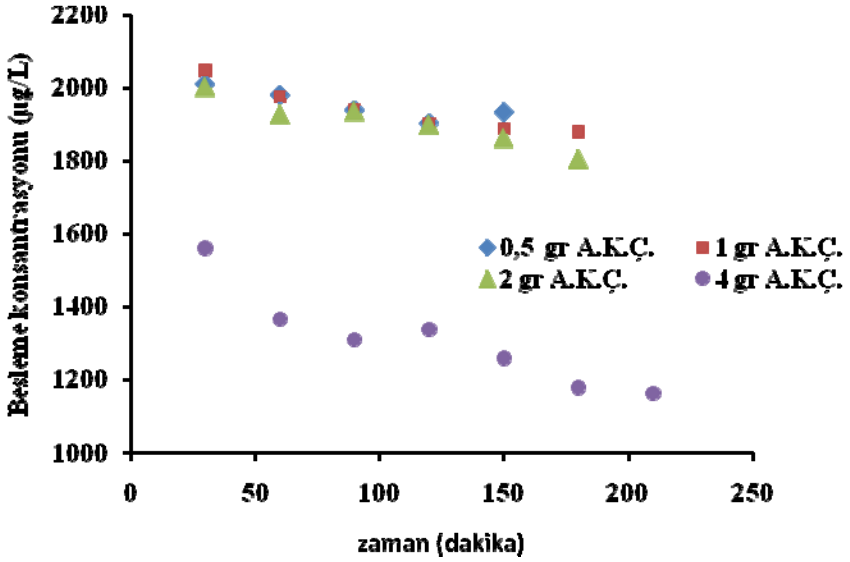
ve ark.'nın (2007) nötralize edilmiş kırmızı çamur ile bor giderim çalışmasında da tespit edilmiştir. Kırmızı çamurda yüksek miktarda bulunan sodalite ($(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4,OH,S,Cl)_2$) bileşikleri heterojen bir yüzey oluşturmakla beraber adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır (Pradhanve ark., 1999; Apak ve ark., 1998). Kırmızı çamurun HCl ile yapılan aktive işlemi sonucu yüzey, homojen hale gelmektedir ve aktivasyon kapasitesi artmaktadır (Genc-Fuhrman 2004). Çizelge 7.15'den de görüldüğü gibi, aktive edilmiş kırmızı çamur ile As(V) gideriminin Langmuir izotermine daha uygun olduğu ifade edilebilir.

7.9 Hibrid sistem

SWHR membranı kullanılarak (besleme konstrasyonu : ≈ 2300 µg/L, işletme basıncı: 35 bar, pH:4,1, sıcaklık: 25°C) pilot sistemde farklı adsorban madde miktarlarında (0,5; 1,0; 2,0 ve 4,0 g aktif kırmızı çamur) denemeler yapılmıştır. Adsorben madde literatürde verilen hibrit çalışmalarında direkt besleme tankı içerisine ilave edilmiştir Kabay ve ark. (2008). Yapılan hibrid sistem denemelerinde elde edilen sonuçlar Şekil 6.19- 6.20 'de verilmiştir. Burada da görüldüğü gibi adsorban madde miktarı arttıkça besleme çözeltisi konsantrasyonunda azalma gözlenmektedir. Bununla paralel olarak permeate konsantrasyonu azalmıştır. Bu sistem ile Dünya Sağlık Örğütü'nün (WHO) sınır değeri olan 10 µg/L'nin altına inildiği gözlenmiştir.



Şekil 7. 47 Permeate konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi



Şekil 7. 48 Besleme konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi

8. SONUÇ VE ÖNERİLER:

Ters osmoz sistemiyle sulu çözeltilerden arsenik (As^{+3} - As^{+5}) uzaklaştırılması üzerine etkili olabileceğini düşündüğümüz; besleme çözeltisindeki arsenik konsantrasyonu, basınç, pH ve membran türü çalışmalarıyla bir seri denemeler yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

i. Besleme çözeltisinin konsantrasyonundaki artış ile süzüntü fazındaki arsenik miktarında bir artış meydana gelmekte ama reddetme oranı ile akı değerlerinde dikkat edilecek düzeyde bir değişiklik meydana gelmemiştir. Dolayısıyla besleme çözeltisinin konsantrasyonunun arsenik giderimi üzerine herhangi bir etkisi olmadığı görülmüştür.

ii. Ters osmoz sistemiyle arsenik uzaklaştırılması denemelerinde ise, basınç artışıyla hem süzüntü fazındaki arsenik miktarı azalmakta (çözücü miktarı artmaktadır) olduğu, buna bağlı olarak ta akı ve reddete oranında bir artış meydana gelmiştir. Buradan da basınç artışıyla arsenik gideriminin arttığı sonucunu çıkarabiliriz.

iii. pH çalışmalarında ise; besleme suyu pH değeri arttıkça anyon halindeki arsenik ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{-2}$, AsO_3^{-3}) ortamda baskın halde bulunacaktır. Besleme suyu pH değeri artması aynı zamanda kullanılan ters ozmoz membranının da negatif yük ile yüklenmesine sebep olur ki bu durum anyon halindeki arsenik ile membran yüzeyi arasında elektrostatik itmenin oluşarak giderim veriminin artması sağlayacaktır.

iv. Yukarıda elde ettiğimiz bu verilerin her biri her iki membran içinde kayda değer bir arsenik giderimi sağladığı ve SWHR membranının, arsenik giderimi üzerine denediğimiz tüm parametrelerde BW30 membranına oranla daha fazla arsenik giderimi gerçekleştirdiği görülmüştür.

Nötralize ve aktif kırmızı çamur ile kesikli sistem adsorpsiyon denemeleriyle sulu çözeltilerden arsenik uzaklaştırılması üzerine etkili olabileceğini düşündüğümüz; çözeltideki arsenik konsantrasyonu, pH ve temas süresi çalışmalarıyla bir seri denemeler yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

i. Nötralize edilmiş kırmızı çamur ve aktive edilmiş kırmızı çamur ile As(V) gideriminin temas süresi çalışmalasında sırasıyla 45 ve 60 dk da dengeye ulaştığı tespit edilmiştir.

ii. As(V) gideriminin pH'ya bağlı olarak değişiminde , pH 7'ye kadar giderimin değişmediği, 7'den daha büyük pH değerlerinde ise giderimin azaldığı gözlenmiştir. pH'nın 7'den daha büyük değerlerinde OH^- ile $H_2AsO_4^-$ arasındaki yarışmadan dolayı da arsenik gideriminin azaldığı düşünülmektedir. 2,21-6,95 arasındaki pH değerlerinde, arseniğin $H_2AsO_4^-$ formu çözeltide daha baskın halde bulunmaktadır. Kırmızı çamur metal oksitlerden oluşmaktadır. Çözelti ortamında hidroksillenen kırmızı çamur yüzeyi pozitif yük kazanır. Anyon halindeki As(V) ile pozitif yüklü kırmızı çamur arasında oluşan elektrostatik çekim kuvvetinden dolayı adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği ifade edilebilir. Bu olay aktive edilmiş kırmızı çamurda daha belirgindir.

iii. Nötralize edilmiş kırmızı çamur ile As(V) gideriminin Freundlich izotermine daha çok uyduğu tespit edilmişti. Bu sonuç, nötralize edilmiş kırmızı çamur yüzeyindeki heterojen metal oksit dağılımına bağlanabilir. Kırmızı çamurda yüksek miktarda bulunan sodalite ($(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4,OH,S,Cl)_2$) bileşikleri heterojen bir yüzey oluşturmakla beraber adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır. Kırmızı çamurun HCl ile yapılan aktive işlemi sonucu yüzey, homojen hale gelmektedir ve adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Aktive edilmiş kırmızı çamur ile As(V) gideriminin Langmuir izotermine daha uygun olduğu ifade edilebilir.

Sonuç olarak; ters osmoz ile yapılan denemeler her ne kadar olumlu sonuç verse de her zaman yeterli gelmemektedir. Burada da gördüğümüz gibi bazı doğal su numunelerinde tek kademede 10 μg/L limitinin altına düşürülememiştir. Bu sorunu ortadan kaldırmak içinde ters osmoz ile adsorpsiyon hibridi uygulanması gerekmektedir ve uygulanan hibrid denemeleri sonucunda istenilen sonuçların rahatlıkla elde edildiği görülmüştür.

9. KAYNAKLAR

- Altundoğan, H.S., Altundogan, S., Tumen, F., Bildik, M. 2000 Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. Waste Manage, 20 761-767.

- Altundoğan, HS., Altundogan, S., Tumen, F, Bildik, M. 2002 Arsenic adsorption from aqueous solution by activated red mud. Waste Manage. 22 (3): 357–363

- Akdeniz, M. 2002 Toprak ve Su Gibi Çevre Örneklerinde Arsenik Tayini ve Spesiyasyonu. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, 76 s., Elazığ.

- Apak, R., Tütem, E., Hügül, M., Hizal, J. 1998 Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes), *Water Res.* 32 (2) 430 (1998).

- Baker, 2002 Membrane Technology and Applications,Wiley.

- Berkem, A.R. ve Baykut,S., 1986 Fizikokimya, İ.Ü. Yayınları.

- Bosso, ST. ve Enzweiler, J. 2002 Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. Water Res. 36: 4795–4800

- Burguera, M. ve Burguera, J. L. 1997 Analytical Methodology for Speciation of Arsenic in Environmental and Biological Samples, Talanta, 44, 1581-1604

- Çengeloğlu, Y., Kir, E., Ersöz, M. 2002 Removal of fluoride from aqueous phase by using red mud. Separation and Purification Technology, 28 81

- Çengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M., Arslan, G. 2006 Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. Sep. Purif. Technol., 51 374–378.

- Çengeloglu, Y., Tor, A., Arslan, G., Ersoz, M., Gezgin, S. 2007 Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud. J. Hazard. Mater. 142 412-417.

- Çengeloglu, Y., Arslan, G., Tor, A., Kocak, I., Dursun, N. 2008 Removal of boron from water by using reverse osmosis. Sep. Purif. Technol., *64, 2*, *17 141-146.*

- Cheng,C., Liang, R., Wang, S., H.C. and Beuhler, M.D. 1994 Enhanced coagulation for arsenic removal. *J. American Water Works Association*, 86(9) , 79-90.

- Cheremisinoff, 2002 Handbook and Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterworth – Heinemann.

- Duan, J., Wilson, F., Graham, N. Tay, JH. 2002 Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions. Desalination 151: 53–66.

- Elteren, J. T., Stibilj, V. and Šlejkovec, Z., 2002 Speciation of Inorganic Arsenic in Some Bottled Slovene Mineral Waters Using HPLC-HGAFS and Selective Coprecipitation Combined with FI-HGAFS. Water Research, 36, 2967-2974.

- EPA 2001 National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring, Final Rule, Federal Register, 66, 6975.

- Genç, H., Tjell, J. C., McConchie, D., Schuiling, O. 2003 Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. J. Colloid Interface Sci., 264 327-334.

- Genc-Fuhrman, H., Tjell, J.C., McConchie, D. 2004 Environ. Sci. Technol., 38 2428.

- Genç Fuhrman, H. 2004 Arsenic removal from water using seawater-neutralised red mud (Bauxsol). PhD thesis Environment & Resources DTU Technical University of Denmark.

- Genc-Fuhrman, H., Bregnhøj, H., McConchie, D. 2005 Arsenate removal from water using sand–red mud columns. Water Res., 39 2944–2954.

- Gezici, O., 2004 Hümik asitlerin Katı Faz Ekstraksiyon Sisteminde Kullanımı. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Gholami, M.M., Mokhtari, M.A., Aameri, A., Alizadeh Fard, M.R. 2006 Application of reverse osmosis technology for arsenic removal from drinking water. Desalination, 200 725-727.

- Gonzalez, MPE., Mattusch, J., Einicke, WD. Wennrich, R. 2001 Sorption on natural solids for arsenic removal. Chem. Eng. J. 81: 187–195.

- Gorenflo, A., Brusilovsky, M., Faigon, M., Liberman, B. 2007 High pH Operation in Seawater Reverse Osmosis Permeate First Results from the World's Largest SWRO Plant in Ashkleon. Desalination 203 82-90

- Hering, J. G., Chen, P. Y., Wilkie, J. A., Elimelech, M. and Liang, S. 1996 Arsenic removal by ferric chloride. *J. American Water Works Association*, 88(4), p.155-167.

- Hering, J.G., Chen, P., Wilkie, J.A., Elimelech, M., 1997 Arsenic removal from drinking water during coagulation, *J. Env. Eng., ASCE,* 123(8), 800-807.

- Ho, 2001. Membrane Handbook, Kluwer Academic Publishers

- Joshi, A. ve Chaudhury, M. 1996 Removal of arsenic from groundwater by iron-oxide-coated sand. *ASCE Journal of Environmental Engineering*, 122(8), p.769-771.

- Judd, S., Jefferson, B., 2003 Membranes for Industriyel Wastewater Recovery and Re – use, Elseiver.

- Kabay, N., Bryjak, M., Schlosser, S., Kitis, M., Avlonitis, S., Matejka, Z., Al-Mutaz, I., Yuksel, M., 2008 Adsorption-membrane filtration (AMF) hybrid process for boron removal from seawater: an overview, *Desalination*, 223, 38–48.

- Kartinen, EO. ve Martin, CJ. 1995 An overview of arsenic removal processes. Desalination 103: 79–88.

- Kuan-Seong, N., Zaini U., Pierre, L.C. 2004 Arsenic removal technologies for drinking water treatment. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 3: 43–53.

- Lorenzen, L., Deventer, JSJ. & Landi, WM. 1994 Factor affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon. Miner. Eng. 8(4/5): 557–569

- Magara, Y., Tabata, A., Kohki, M., Kawasaki, M., Hirose, M. 1998 Development of boron reduction system for sea water desalination, Desalination 118 25-33.

- Meng, X., Bang, SB. Korfiatis, GP. 2000 Effect of silicate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. Water. Res. 34(4): 1255–1261.

- Meng, X., Korfiatis, PG., Christodoulatos, C. Bang, S. 2001 Treatment of arsenic in Bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system. Water. Res. 35(12) 2805–2810.

- Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Acedemics Publishers (1996).

- Murcott, S. 2000 Well-water treatment technologies for arsenic removal. A comprehensive review of low-cost.

- Neff, J. F. 1997 Ecotoxicology of Arsenic in The Marine Enviroment. Environ. Toxicol. Chem.,16, 917

- Noble, 1999 Membrane Separation and Technology, Elseiver.

- Oehmen, A., Viegas, R., Velizarov, S., Maria, A., Reis, M., João Crespo, G. 2006 Removal of heavy metals from drinking water supplies through the ion exchange membrane bioreactor. Desalination 199 405–407

- Pattanayak, J., Mondal, K., Mathew, S. Lalvani, SB. 1999 A parametric evaluation of the removal of As(V) and As(III) by carbon-based adsorbents. Carbon 38: 589–596

- Pradhan, J., Das, S.N., Thakur, R.S. 1999 Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. J. Colloid Interf. Sci., 217 (1) 137-141.

- Reed, B.E., Matsumoto, M.R., 1993 Modelling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. Separation Science and Technol. 28(13-14), 179.

- Rodriguez-Pastor, M., Ruiz, A.F., Chillon, M.F., Rico, D.P. 2001 Influence of pH in the elimination of boron by means of reverse osmosis. Desalination, 140 145-152.

- Shih M.C. 2005 An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. Desalination 172 85-97.

- Smedley, PL. ve Kinniburgh, DG. 2002 A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem. 17(5): 517–568

- Tor, A., Çengeloğlu, Y., 2006 Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud, *Journal of Hazardous Materials*, 138(2), 409-415.

- Tor, A., Çengeloğlu, Y., Aydın, M.E., Ersöz, M., 2006 Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300(2), 498-503.

- Wilson F.H. ve Hawkins D.B., 1978 Arsenic in streams, stream sediments, and groundwater, fairbanks Areas, Alaska, *Environ. Geol*., 2, 195–202.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Kütahya'da doğdum. 1997 yılında 60.Yıl Işık İlköğretim okulunda ilköğretim ve ortaokul eğitimimi tamamladım. 2001 yılında Tavşanlı Anadolu Lisesinden mezun oldum. 2003 yılında lisans eğitimime başladığım Selçuk Üniversitesinin Kimya bölümünden 2007 yılında mezun oldum. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında lisansüstü eğitimime başladım.