T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİBRİT MEMBRAN PROSESLERİ KULLANILARAK İÇME SUYUNDAN ARSENİĞİN GİDERİMİ

Aygül KOYUNCU

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalını

Ekim-2010
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

HİBRİT MEMBRAN PROSESLERİ KULLANILARAK İÇME SUYUNDAN ARSENİĞİN GİDERİMİ

Aygül KOYUNCU

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2010, 133 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Salih YILDIZ
Prof. Dr. Erol Pehlivan
Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Yrd. Doç. Dr. Gülşin ARSLAN

Arsenik insan sağlığı için toksik bir elementtir. İçme sularındaki arsenik kirliliği, ülkemizde ve dünyanın birçok ülkesinde karşılaşılan ciddi bir problemdir. İçme suyu olarak kullanılan sulardaki maksimum arsenik kirlilik seviyesi (MCL), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 10 μgL^{-1} olarak bildirilmiştir.

Bu çalışmada; hibrit membran prosesleri kullanılarak içme sularından As(III) ve As(V) türlerinin giderilmesi araştırılmıştır. Standart çözeltiler ve gerçek su numunelerinde arseniğin uzaklaştırılmasıda membran türü, besleme çözeltisi arsenik konsantrasyonu, basınç, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Membran-membran hibrit prosesi için ön arıtma işlemi olarak farklı gözenek boyutuna sahip olan mikrofiltrasyon JX ve ultrafiltrasyon GM membranları kullanılmış, elde edilen ön arıtmalı arsenikli su numunesi ile nanofiltrasyon DL ve NF270 membranları ve ters osmoz SWHR membranları kullanılarak Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilmiş su numunesinden arsenik giderimi denemeleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Arsenik uzaklaştırılması, hibrit sistem, membran prosesi, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz

ABSTRACT

Ph.D THESIS

ARSENIC REMOVAL FROM DRINKING WATER BY USING OF HYBRID MEMBRANE PROCESSES

Aygül KOYUNCU

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2010, 133 Pages

Jury
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Salih YILDIZ
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Yrd. Doç. Dr.Gülşin ARSLAN

Arsenic is a toxic element harmful for human health. Arsenic contamination in drinking water is a serious problem encountered in our country and most of the countries in the world. Maximum arsenic contaminant level allowed in drinking water is declared as10 mgL^{-1} by World Health Organisation (WHO).

In this study, removal of As (III) and As (V) species from drinking water by using of hybrid membrane processes was investigated. The parameters investigated in removal of arsenic in the standard solutions and the real water samples are membrane type, arsenic concentration in feed solution, pressure, pH and temperature. JX microfiltration and GM ultrafiltration membranes, having different pore size, were used as pre-treatment step for membrane-membrane hybrid processes. The water obtained from pre-treatment was used as feed solution for DL nanofiltration and SWHR reverse osmosis membrane systems. Arsenic removal experiments from Nevşehir-Gülbahçe underground water were performed by using the above mentioned method.

Keywords: Arsenic removal, hybrid system, membrane process, microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ danışmanlığında Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) 09201144 numaralı proje desteği ile tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Yoğun programı içinde bana zaman ayıran değerli danışmanın Sayın Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ'e, Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Salih YILDIZ ve Sayın Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmalarım esnasında kızıma yokluğumu hissettirmeyen ve gözüm arkada kalmadan çalışmama olanak sağlayan değerli anneme ve babama teşekkürü bir borç bilirim.

Aygül KOYUNCU
KONYA-2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **x**

1. GİRİŞ **1**

2. ARSENİK ve KİMYASI **3**

2.1. Arsenik Kaynakları 4
2.2. Arsenik Kullanım Alanları 5
2.3. Arsenik Türleri ve Bileşikleri 6
2.4. Arsenik Toksikolojisi 11
2.5. Sularda Arsenik Uzaklaştırılması 14
2.5.1. Sudan Arseniğin Uzaklaştırılmasında Kullanılan Arıtma Teknikleri 14
2.5.1.1. Birlikte Çöktürme 15
2.5.1.2. İyon Değiştirme 18
2.5.1.3. Adsorpsiyon 19
2.5.1.4. Membran Filtrasyonu 20

3. MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ **22**

3.1. Membranın Tanımı 22
3.1.1. Membran Prosesi 23
3.1.2. Membranların Yapısı 24
3.1.2.1. Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırma 24
3.1.2.2. Geometrilerine Göre Sınıflandırma 24
3.1.2.3. Morfolojilerine Göre Sınıflandırma 24
3.1.2.4. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma 25
3.2. Membran Performansını Etkileyen Faktörler 26

4. MEMBRAN AYIRMA TEKNİKLERİ **28**

4.1. Mikrofiltrasyon 29
4.2. Ultrafiltrasyon 31
4.3. Nanofiltrasyon 32
4.4. Ters Osmoz 34

5. MEMBRAN FİLTRASYON MEKANİZMALARI **38**

5.1. Membranlarda Konsantrasyon Polarizasyonu ve Kirlenme 39
5.1.1. Konsantrasyon Polarizasyonu 39
5.1.2. Membran Kirlenmesi 43

5.2. Membran Temizlenmesi 44
5.3. Hibrit Membran Prosesleri 45

6. KAYNAK ARAŞTIRMASI 47

6.1. Membranlar Prosesleri İle İlgili Kaynak Araştırması 47
6.2. Hibrit Sistemler İle İlgili Kaynak Araştırması 52

7. MATERYAL VE METOT 57

7.1. Çalışmada Kullanılan Membranlar 57
7.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler 58
7.3. Çalışmada Kullanılan Cihazlar 58
7.3.1. Membran Pilot Sistemi 59
7.3.2 Hidrür Olusturmalı Atomik Absorpiyon Spektroskopisi (HG-AAS) 61
7.4. Deneysel Tasarım 62
7.4.1. Membran Türü 62
7.4.2. Konsantrasyon Etkisi 63
7.4.3. Basınç Etkisi 63
7.4.4. pH Etkisi 63
7.4.5. Sıcaklık Etkisi 63

8. MEMBRANLAR İLE As(V) VE As(III) İÇİN ARAŞTIRMA SONUÇLARI 65

8.1. NF-DL Membranı ile As(V) Standart Çalışmaları 65
8.1.1. Konsantrasyon Etkisi 65
8.1.2. Basınç Etkisi 66
8.1.3. pH Etkisi 67
8.1.4. Sıcaklık Etkisi 68
8.2. NF-NF270 Membranı ile As(V) Standart Çalışmaları 69
8.2.1. Konsantrasyon Etkisi 69
8.2.2. Basınç Etkisi 70
8.2.3. pH Etkisi 71
8.2.4. Sıcaklık Etkisi 72
8.3. RO-SWHR Membranı ile As(V) Standart Çalışmaları 73
8.3.1. Konsantrasyon Etkisi 73
8.3.2. Basınç Etkisi 74
8.3.3. pH Etkisi 75
8.3.4. Sıcaklık Etkisi 76
8.4. NF-DL Membranı ile As(III) Standart Çalışmaları 77
8.4.1. Konsantrasyon Etkisi 77
8.4.2. Basınç Etkisi 78
8.4.3. pH Etkisi 79
8.4.4. Sıcaklık Etkisi 80
8.5. NF-NF270 Membranı ile As(III) Standart Çalışmaları 81
8.5.1. Konsantrasyon Etkisi 81
8.5.2. Basınç Etkisi 82
8.5.3. pH Etkisi 83
8.5.4. Sıcaklık Etkisi 84
8.6. RO-SWHR Membranı ile As(III) Standart Çalışmaları 85
8.6.1. Konsantrasyon Etkisi 85

8.6.2. Basınç Etkisi 86
8.6.3. pH Etkisi 87
8.6.4. Sıcaklık Etkisi 88

9. GERÇEK SU NUMUNESİNDEN ARSENİK GİDERİMİ ARAŞTIRMA SONUÇLARI 89

9.1. Tekli Membran Prosesleri ile Gerçek Su Numunelerinde Yapılan Çalışmalar ... 90
9.1.1. NF-DL Membranı ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması 90
9.1.2. NF-NF270 Membranı ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması 91
9.1.3. RO-SWHR Membranı İle As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması 92
9.1.4. NF-DL Membranı ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması 93
9.1.5. NF-NF270 Membranı ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması 94
9.1.6. RO-SWHR Membranı ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması 95
9.2. Hibrit Membran Prosesleri ile Gerçek Su Numunelerinde Yapılan Çalışmalar .. 96
9.2.1. MF-JX / NF-DL Membranları ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması . 96
9.2.2. UF-GM/NF-DL Membranları ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması .. 97
9.2.3. MF-JX / NF 270 Membranları ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması. 98
9.2.4. UF-GM / NF-NF 270 Membranları ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması 99
9.2.5. MF-JX / RO-SWHR Membranları ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması 100
9.2.6. UF-GM / RO-SWHR Membranları ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması 101
9.2.7. MF-JX / NF-DL Membranları ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması 102
9.2.8. UF-GM / NF-DL Membranları ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması 103
9.2.9. MF-JX / NF-NF 270 Membranları ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması 104
9.2.10. UF-GM / NF-NF 270 Membranları ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması 105
9.2.11. MF-JX / RO-SWHR Membranları ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması 106
9.2.12. UF-GM / RO-SWHR Membranları ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması 107

10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 108

KAYNAKLAR 121

ÖZGEÇMİŞ 134

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_i' : besleme fazındaki i bileşeni konsantrasyonu

C_i'' : süzüntü fazındaki i bileşeni konsantrasyonu

Eh : Redoks potansiyeli

J : Membrandan geçen su akısı

J_s : konsantrasyon gradyanı

L_p : Membran geçirgenliği

M : Akışkanın dinamik vizkositesi

pKa_1 : 1. asitlik sabiti

pKa_2 : 2. asitlik sabiti

pKa_3 : 3. asitlik sabiti

pH : Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması

R_a : Adsorpsiyon direnci

R_{cp} : Konsantrasyon polarizasyon direnci

R_g : Jel tabaka direnci

R_m : Membran direnci

R_p : Por tıkanma direnci

ΔC : Konsantrasyon farkı

ΔP : Basınç farkı

ΔT : Sıcaklık farkı

ΔE : Elektriksel potansiyel farkı

$\Delta\pi$: Ozmotik basınç farkı

$\alpha_{i,j}$: i ve j bileşenleri için bir ayırma faktörü

σ : refleksiyon katsayısı

Kısaltmalar

AAS : Atomik absorpsiyon spektrometresi

ATSDR: Toksik maddeler ve hastalık kayıtları ajansı

ÇAMF : Çapraz akş mikrofiltrasyon

EC : Elektrokoagülasyon

EPA : Çevre Koruma Ajansı

HG-AAS: Hidrür oluşturmalı atomik absorpsiyon spektroskopisi

IARC : Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı

MCL : Maksimum kirlilik seviyesi

MCM : Kritik misel konsantrasyonu

MEUF : Misel büyütmeli ultrafiltrasyon

MF : Mikrofiltrasyon

MWCO : Moleküler ağırlığı ayırma sınırı

NF : Nanofiltrasyon

PAC :Toz aktif karbon

PEG : Polietilen glikol

RO : Ters osmoz

SMAHS:Birleştirilmiş membran adsorpsiyon hibrit sistemi

UF : Ultrafiltrasyon

WHO : Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, aşırı sanayileşme, iklim değişikliği, tarımsal veya başka amaçlı aşırı tüketim ile birlikte tatlı su kaynakları global ölçekte hızlı bir şekilde giderek tükenmektedir. Bu problem özellikle ülkemizin de coğrafyasında bulunduğu Akdeniz ve Orta doğuda son yıllarda daha da önemli hale gelmekte ve sahip olunan su kaynakları ülkeler arasındaki stratejik ilişkiler ve pazarlıkların ana unsurlarından biri olmaktadır. Artan talebe karşılık tatlı su kaynaklarını yenileyip arttırmak teknik ve ekonomik açıdan sınırlayıcı olduğundan sürdürülebilir kalkınmayı sağlayabilmek için değişik pratik çözümlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda temiz su kaynaklarını korumanın ilk yolu su kirliliğine sebep olan faktörleri en aza indirmeye çalışmaktır.

Aşırı sanayileşmenin sebep olduğu kirliliğin yanı sıra doğada bulunan ve içme suları başta olmak üzere sulara karıştığı zaman insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen ve son zamanlarda büyük hasarlara sebep olan elementlerin başında arsenik ve arsenik türevleri gelmektedir.

Halk sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle içme sularında bulunan arsenik düzeylerine belirli sınırlamalar getirilmiştir. Dünya sağlık Örgütü (WHO), içme sularında 10 ppb'ye kadar arsenik bulunabileceğini 50 ppb'den yüksek miktarları içeren suların ise kesinlikle kullanılmaması gerektiğini bildirmiştir. İnsan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle belirtilen limit düzeyinin üzerinde arsenik içeren içme sularının güvenle kullanılabilmesi için arsenik miktarının Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) izin verdiği MCL değerinin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Arseniğin sulardan uzaklaştırılması amacıyla son yıllarda oldukça fazla araştırma yapılmakta ve arseniğin içme suyundan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, membran ve hibrit proseslerle araştırmalar devam etmektedir.

Arsenik giderim metotlarından biri olan membran filtrasyon tekniklerinden arsenik iyonlarını tutabilecek yapıda olan nanofiltrasyon membanları ve ters osmoz membranları kullanılmakta, işletim maliyetlerini düşürmek amacıyla diğer uzaklaştırma metotları ile hibrit sistemler kullanılarak MF, UF, NF membranları ile yapılan çalışmalar giderek artmaktadır.

Dünya'da olduğu gibi ülkemizin birçok bölgesinde de içme sularında WHO'nun belirlediği 10 ppb'lik değerin üzerinde arsenik seviyesine rastlanmıştır. Çizelge 1.1'de 2007 ve 2008 yıllarında Türkiye'de Dünya Sağlık Örgütü tarafından izin verilen 10 ppb'lik arsenik limit değerinin üzerinde çıkan şehirler ve arsenik miktarları verilmiştir.

Çizelge 1.1 2007 ve 2008 yıllarında içme ve kullanma sularında arsenik konsantrasyonu 10 μgL^{-1} nin üzerinde çıkan iller (Çakıroğlu, 2009)

Şehir	**2007 Arsenik Miktarı (μgL^{-1})**	**2008 Arsenik Miktarı (μgL^{-1})**
Afyonkarahisar	8,0 - 68,02	15,0 - 57,7
Isparta	8,6 - 11,2	3,6 - 5,5
İzmir	18 - 40	0,5 - 22
Kars	0,3 - 21,1	2,2 - 96,1
Manisa	15,5 - 28,5	2,6
Nevşehir	15,4 - 41,2	14,9 - 17,2
Niğde	20,4 - 26,9	12,7 - 26,4
Uşak	24 - 28	<2 - 9,4
Van	18 - 100	11,2 - 132
Aksaray	21,1	14,2 - 20,4
Kırıkkale	11,3	8,3 - 8,6
Iğdır	19	9,7 - 9,8

2. ARSENİK ve KİMYASI

Arsenik azot ailesinden metalloit özellik gösteren toksik, kokusuz ve renksiz bir elementtir. Bileşikleri M.Ö. 4.y.y.'dan bu yana bilinen arsenik, element olarak ancak 17.y.y.'da tanımlanabilmiştir. Yazılı belgelere göre arseniği ilk kez serbest element halinde tanımlayan, 1649'da oksidini taş kömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiş olan Alman Eczacı Johann Schroeder'dir (Gülbaş, 2009).

Arsenik doğada 200 üzerinde mineralin ana bileşeni olarak en çok bulunan 20. elementtir ve yer kabuğunun %0,00005'ini oluşturmaktadır. Deniz suyunda en çok bulunan 14. element olup, insan vücudunda ise en çok bulunan 12. elementtir. Kayaçların çoğunda 1-15 $mgkg^{-1}$ derişiminde (ortalama 2 $mgkg^{-1}$) bulunur. Kumtaşları ile kireç taşlarında da aynı derişimlerde arsenik bulunmaktadır. Fosfat kayalarında 200 $mgkg^{-1}$, sedimenter kayalarda ise 900 $mgkg^{-1}$ derişim değerlerine kadar arsenik bulunmaktadır (Mandal, 2002; Smith, 2004; Topal 2009).

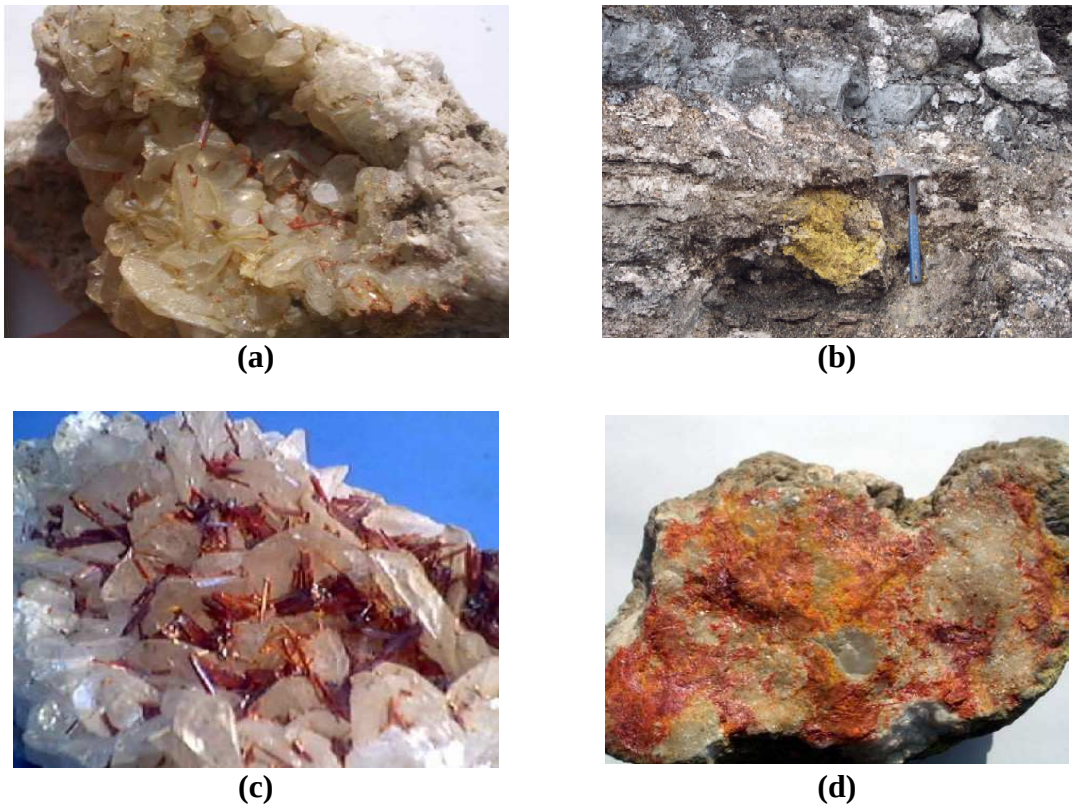
Arsenik -3 (arsin), 0 (elementel arsenik), +3 (arsenit) ve +5 (arsenat) değerlikli olarak bulunabilir. Yüzeysel sulardaki hakim arsenik türleri şunlardır: $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} (+5 değerlikte). Yer altı suları gibi uygun indirgeyici koşullar altında hakim arsenik türleri ise şunlardır: H_3AsO_3, H_2AsO^{3-}, $HAsO_3^{2-}$ (+3 değerlikte) (Mortazavi, 1995; Topal, 2009).

Arsenik; bakır, kurşun gibi metallerin eritilmesi ile yan ürün olarak da oluşabilmektedir (Bissen ve Frimmel, 2003a). Arseniğin bazı türleri metale benzemekle birlikte element olarak genellikle ametaller arasında sınıflandırılır. Arseniğin buharı renksizdir. Ani soğutulduğu zaman şeffaf bal mumu yumuşaklığında, yoğunluğu 1,97 gcm^{-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). Arsenik çoğunlukla gri, sarı ve kırmızı renkte bulunur. 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 (Duker, 2005). Şekil 2.1'de kristalize arsenik renkleri görülmektedir. Arsenik doğada maden filizlerinden, yataklardan, kayaçlardan veya tüf ve içindeki bor cevherlerinden de gelmektedir. Şekil 2.2'de doğada arsenik mineralinin diğer mineral türleri ile birlikte bulunduğu şekiller görülmektedir (Güleç, 2001; Çolak, 2003; Gemici, 2004).



Gri Arsenik Sarı Arsenik Kırmızı Arsenik

Şekil 2.1. Kristalize arsenik ve renkleri



(a) **(b)**

(c) **(d)**

Şekil 2.2. Doğada bulunan mineraller ile arseniğin ilişkisi : **(a)** Arsenik minerali (kırmızı renkli) ve bor minerali (beyaz), **(b)** Bor mineralleri ile arsenik (origpiment; sarı) (Hisarcık Emet), **(c)** Kolemanit arsenik birlikteliği (Hisarcık-Emet) bir kolemanitin bir kısmı kalsit olurken, bir kısmı da kahnit denilen içinde arsenik içeren minerale dönüşmüş, **(d)** Bor mineralleri üzerine sıvalı kırmızı renkli arsenik minerali

2.1. Arsenik Kaynakları

Arsenik vücuda içme suyu, gıdalar ve solunum yoluyla alınmakla birlikte en büyük maruziyet kaynağı içme sularıdır. Yeraltı suları ve kuyu suları toprağın yapısındaki arseniğin çözünerek suya geçmesi ile yerüstü sularına göre daha yüksek

oranda arsenik içerir. Yerüstü suları, dereler, akarsular ve göller nispeten daha düşük oranda arsenik içerir. Eğer yerüstü suları yüksek oranda arsenik içeriyorsa sanayi atıkları ve başta tarımda kullanılan tarım ilaçları olmak üzere her türlü pestisitin topraktan suya geçmiş olma olasılığı yüksektir. Bunun yanında baraj göllerinde dip çamurunda arsenik yoğunlaşması olabilir (Tekbaş ve Oğur, 2008).

Arsenik, çevremizdeki bitki ve hayvanlarda, toprakta ve atmosferde doğal olarak bulunur. Volkanik patlamalardan çıkan toprak ve kaya parçacıkları ile maden atıklarında da yaygın olarak bulunur. Kapalı ortamlar için en önemli arsenik kaynağı sigara dumanıdır. Tahıllarda, pirinçte, balıklarda ve diğer birçok yiyecekte anorganik arsenik bulunur. Yiyeceklerle alınan arseniğin yaklaşık olarak %20'si anorganik arseniktir, diğer bir değişle bir yetişkinin aldığı toplam organik arseniğin %80'i normal şartlarda besinlerle alınır (Brown, 2002; Stellaman, 1998; Allan, 2002).

Kırsal bölgelerde havadaki ortalama toplam arsenik konsantrasyonu 0,02 ile 4 μgm^{-3} arasında değişirken bu miktarlar kentsel bölgelerde 3 ile 200 μgm^{-3} arasındadır. Okyanuslara açılan deniz sularında arsenik konsantrasyonu 1-2 μgL^{-1} civarındadır. Arsenik, yeryüzü sularına geniş oranda yayılmış olup nehir ve göllerdeki konsantrasyonu genelde 10 μgL^{-1}'nin altındadır. Yeraltı sularındaki arsenik seviyesi, volkanik kayalar ve sülfürlü minerallerin depolandığı yerler hariç, ortalama 1-2 μgL^{-1}'dir. Ortalama sedimentlerde arsenik konsantrasyonu 5-3000 $mgkg^{-1}$ arasında değişirken kirliliğin fazla olduğu yerlerde bu değer yükselmektedir. Topraktaki arsenik konsantrasyonu 1-40 $mgkg^{-1}$ arasında olup ortalama değerler 5 $mgkg^{-1}$ civarındadır. Güvenlik limiti yetişkinlerde anorganik arsenik için 1-3 $mgkg^{-1}$'dır (Habashi, 1997; ATSDR, 2000; Shih, 2004).

2.2. Arsenik Kullanım Alanları

Arsenik, doğal atmosferik ve jeokimyasal tepkimelerle, biyolojik etkinlikler ve volkanik emisyonlarla taşınır. Çevresel arsenik problemlerinin çoğu doğal koşullarda taşınım sonucu gerçekleşirken madencilik etkinlikleri, fosil yakıtların yakılması, arsenikli tarım ilaçlarının kullanımı doğada arsenik miktarını artırmaktadır.

Element halinde arseniğin kullanım alanı oldukça kısıtlıdır. Daha çok tüfek saçmalarına yuvarlak biçim vermek için kurşuna element halinde arsenik katılır. Ayrıca

tunç kaplamacılığında, fişekçilikte ve bazı alaşımların yüksek sıcaklıklara direncini artırmakta arsenikten yararlanılır. Paris yeşili olarak bilinen bakır asetoarsenit uzun yıllar insektisit olarak kullanılmıştır. Kurşun ve kalsiyum arsenat da özellikle tütün ve pamuk tarımında insektisit olarak kullanılmıştır. Çinko ve krom arsenatlar ahşapların korunmasında kullanılmaktadır. Arsenik bileşikleri M.Ö. 5. yüzyılda tıbbi maksatlarla kullanılmıştır. 1909'da Paul Ehrlich arsenik ihtiva eden bir organik bileşiğin frengi hastalığını tedavi ettiğini bulmuş ama şimdilerde bu bileşiklerin yerini antibiyotikler almıştır (İkizoğlu, 2008).

Arsenat ve arsenit bileşikleri arsenat $(AsO_4)^{-3}$ ve arsenit (AsO_2) köklerinin çeşitli metallerle verdiği bileşiklerdir. $Na_3AsO_4.12H_2O$ bileşiği matbaa mürekkebi, tekstil boyaları ve böcek öldürücü olan kalsiyum ve kurşun arsenatların üretiminde kullanılır. Potasyum dihidrojen arsenat, KH_2AsO_4 sinek kağıdı, böcek öldürücü, tekstil boyamada ve derinin korunmasında kullanılır. Bu maksatlar için sodyum meta arsenit $(NaAsO_{2)}$ de kullanılır. Bakır arsenitler bir böcek öldürücü olan paris yeşilinde ve bir pigment olan scheele yeşilinde kullanılır (Erekici, 2009)

Endüstride arseniğin en bilinen uygulamaları yarı iletken teknolojilerinde ve lazer üretimindedir. Bunun yanında antik çağlardan beri bilinen bir kullanım alanı daha vardır; Zehir. İnorganik arsenik bileşikleri 60 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda oral yolla vücuda alındığında insanlar için sonuç ölümcüldür (Habashi, 1997; www.webelements.com; ATSDR, 2000). Arseniğin metalik formda kullanılmasının herhangi bir faydası olmadığı için bu tür çalışmalar genellikle yapılmamaktadır. Elementel arsenik suda çözünmezken anorganik arsenik tuzları pH ve iyonik ortama bağlı olarak geniş aralıklı çözünürlükler gösterir. Madencilik, demir-dışı metallerin eritilmesi ve fosil yakıtların yanması gibi büyük endüstriyel prosesler arseniğin hava, su ve toprağa yayılmasına sebep olmaktadır. Arseniğin tarımsal ilaçlarda ve kereste muhafazasında kullanılması çevre kirliliğine neden olmaktadır (www.inchem.org; WHO (Dünya Sağlık Örgütü), 1996; ATSDR, 2000).

2.3. Arsenik Türleri ve Bileşikleri

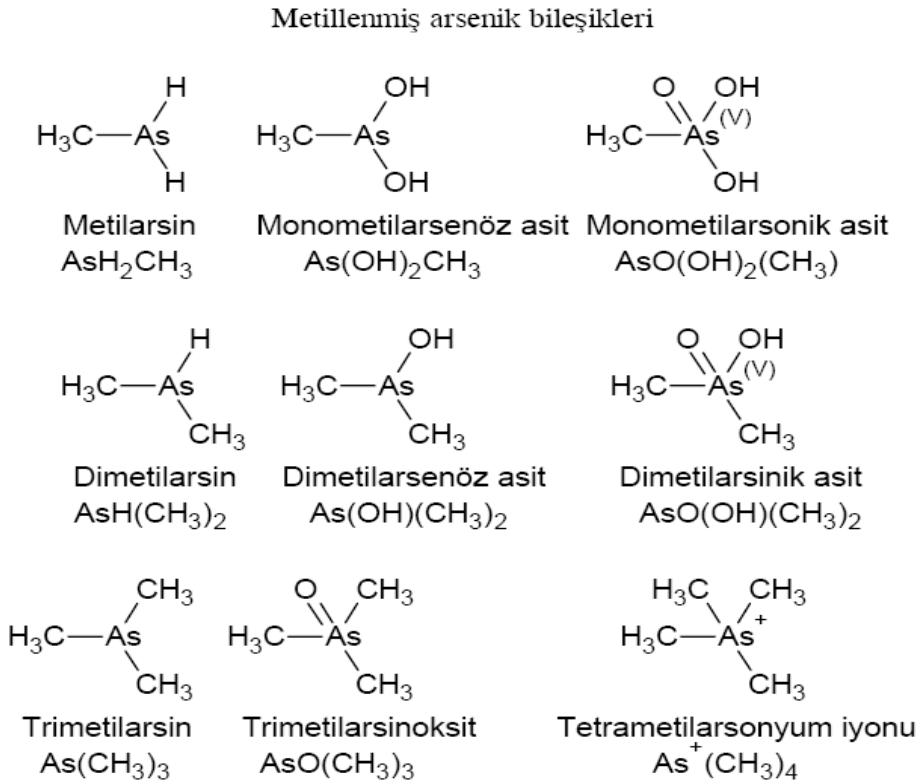
Arseniğin toksik etkisinde derişimin miktarı önemli olduğu kadar türü de önemlidir. Sulu ortamlarda arsenik, başlıca organik ve anorganik olmak üzere birçok farklı türlerinde bulunabilir. İnorganik arsenik insan vücudu için organik arsenikten

daha toksiktir, çünkü organik arsenik normal şartlarda vücut tarafından kolayca atılır. Arsenik trioksit anorganik arseniklerin en tipik örneğidir (Brown, 2002; Topal, 2009).

İnsan sağlığı üzerine toksisite etkisi bakımından arsenik bileşikleri değerlendirildiğinde en olumsuz etkiyi yapan arsenik bileşiği solunum yolu ile alınan arsenik hidrür (AsH_3)dür. Arsenik bileşiklerinin sağlık üzerine toksisite etkisi şiddeti aşağıda verilmiştir.

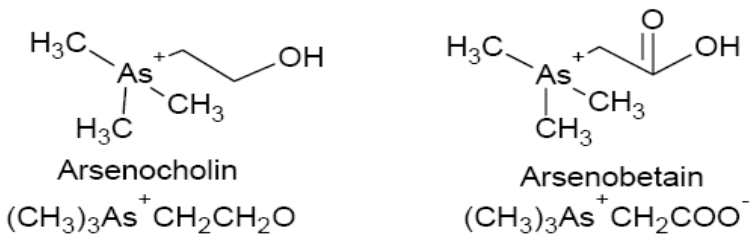
Toksisite: Arsenik hidrür gazı (AsH_3) > İnorganik (As^{+3}) > Organik (As^{+3}) > İnorganik (As^{+5}) > Organik (As^{+5}) > As^0

Organik arsenik türleri, genellikle metilenmiş yapıları olan monometil arsonik asit, dimetil arsinik asit ya da diğer bilinen organoarseniklerden, arseno betain ve arsenocholin olarak bulunur. Organik arsenik türlerine ait kimyasal formül ve yapılar Şekil 2.3'de verilmiştir (O'Day, 2006).



Şekil 2.3(a). Metillenmniş Arsenik Türlerine Ait Kimyasal Formül ve Yapılar

Organoarsenik bileşikleri



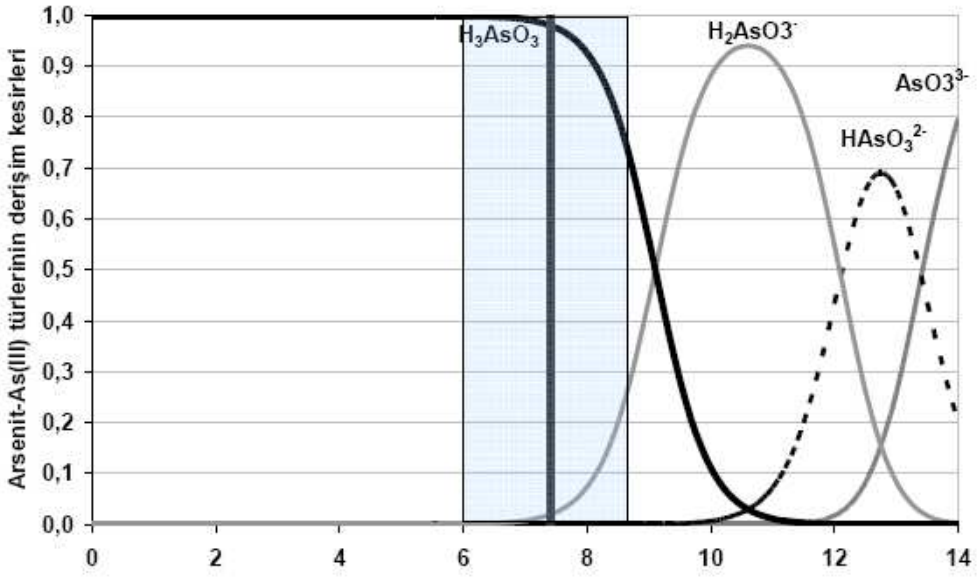
Şekil 2.3(b). Organik Arsenik Türlerine Ait Kimyasal Formül ve Yapılar

Anorganik arseniğin sudaki kararlı türleri (+) yüklü iyonlar olarak değil, oksijenli (-) yüklü anyonlar şeklinde bulunur. (+3) değerlikli arseniğin, (-3) değerlikli arsenit olarak bilinen anyonuna (AsO_3^{3-}) dayalı asitlik türlerine ($HAsO_3^{2-}$, $H_2AsO_3^-$, H_3AsO_3) ilişkin denklemler ve asitlik sabitleri (*pKa* değerleri) aşağıda verilmiştir (Mortozavi, 1995; Mohan, 2007). pH'daki değişim ile arsenit türlerinin dağılımı Şekil 2.4'de verilmiştir.

$$H_3AsO_3 \rightarrow H_2AsO_3^- + H^+ \qquad Ka = 6.10^{-10} \rightarrow pKa_1 = 9{,}22$$

$$H_2AsO_3^- \rightarrow HAsO_3^{-2} + H^+ \qquad Ka = 7{,}41.10^{-13} \rightarrow pKa_2 = 12{,}1$$

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



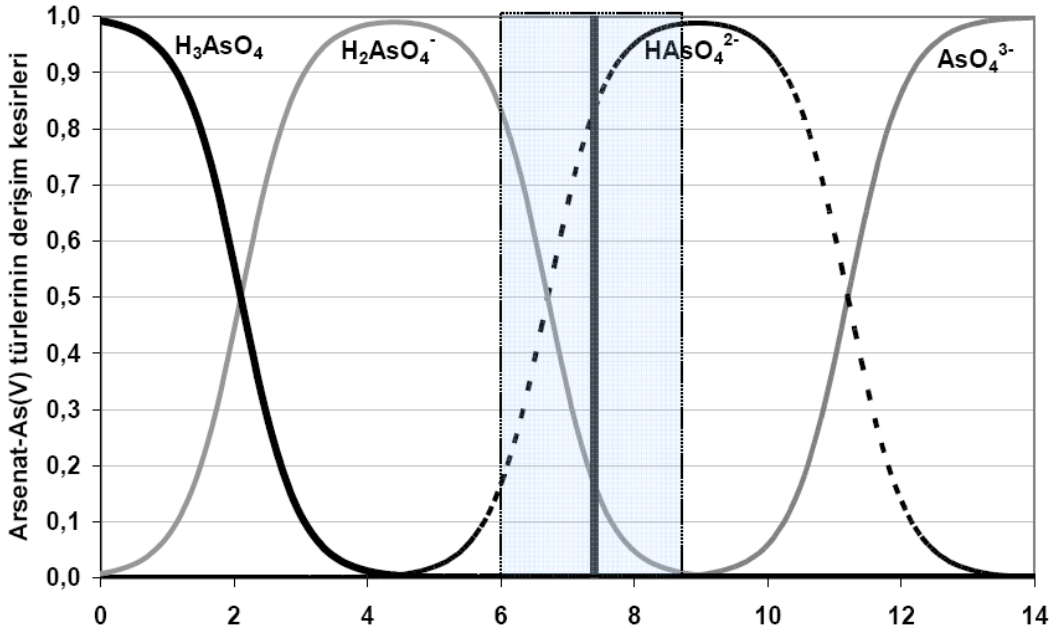
Şekil 2.4. Üç Değerlikli Arsenik Türlerinin pH İle Değişen Bulunma Kesirleri (Demircioğlu, 2009)

Suyun yaygın pH aralığı olan 6 ve 9 değerleri arasında toplam arsenit derişimi, yüksüz H_3AsO_3 ve anyonik $H_2AsO_3^-$ türleri tarafından paylaşılır. Suyun pH'ı 6 değerinde, ortamda tamamen H_3AsO_3 türü bulunuyorken, pH değeri arttıkça $H_2AsO_3^-$ türü de ortaya çıkmaya başlar. pH 9 değerinde ise, ortamda %70 oranında H_3AsO_3, % 30 oranında ise $H_2AsO_3^-$ bulunmaktadır.

(+5) değerlikli arseniğin, yine (-3) değerlikli arsenat (AsO_4^{3-}) iyonunun değişik asitlik düzeyi türleri olan $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_4 anyonları için asitlik sabitleri ise aşağıda verilmiştir (Mohan, 2007). Suyun değişen pH değerleri ile As(V) türlerinin dağılımı benzer şekilde hesaplanarak, Şekil 2.5'de sunulmuştur.

$$H_3AsO_3 \rightarrow H_2AsO_4^- + H^+ \qquad Ka = 6{,}57.10^{-3} \rightarrow pKa_1 = 2{,}2$$
$$H_2AsO_4^- \rightarrow HAsO_4^{-2} + H^+ \qquad Ka = 1{,}148.10^{-7} \rightarrow pKa_2 = 6{,}94$$
$$HAsO_4^{-2} \rightarrow AsO_4^{-3} + H^+ \qquad Ka = 3{,}162.10^{-12} \rightarrow pKa_3 = 11{,}5$$

(+5) değerlikli arsenik, (+3) değerlikli arseniğin aksine, suyun pH aralığı olan 6 ile 9 arasında anyonik türler ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$) halinde bulunur. İkinci asitlik sabitine (pKa_2=6,7) eşit pH değerinde ise tek değerlikli $H_2AsO_4^-$ ve iki değerlikli $HAsO_4^{2-}$ anyon türlerinin dağılımları birbirine eşittir. pH değeri 7,4 olan sudaki türlerin dağılımı, $H_2AsO_4^-$ için %20 oluyorken, $HAsO_4^{2-}$ için %80 olmaktadır.



Şekil 2.5. Beş Değerlikli Arsenik Türlerinin pH İle Değişen Bulunma Kesirleri (Demircioğlu, 2009)

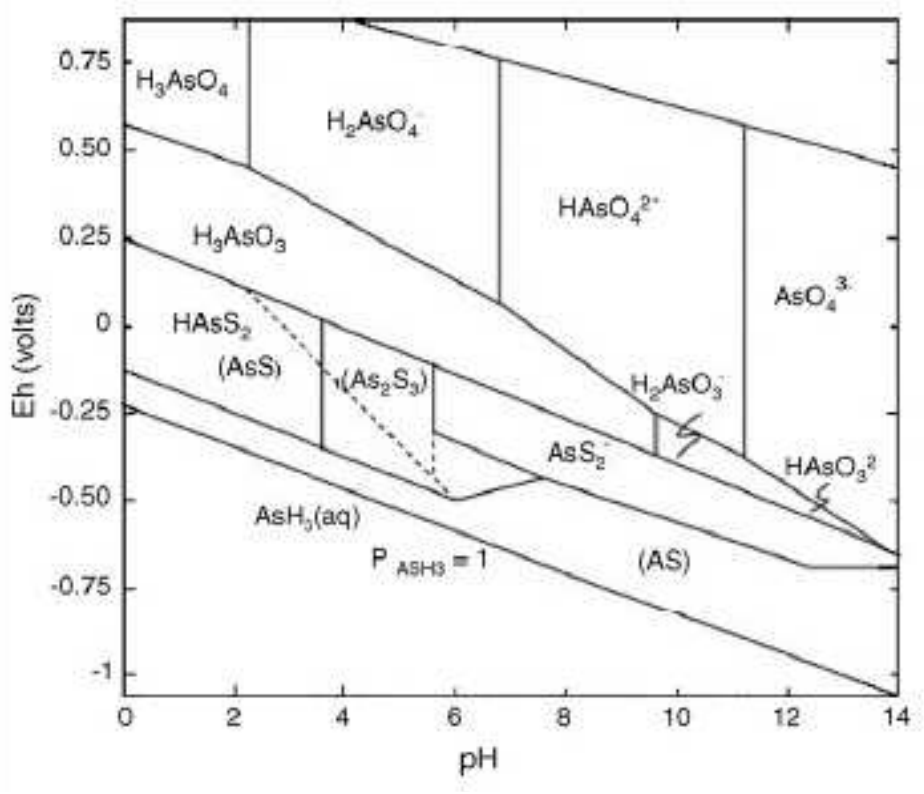
Aynı pH değerine sahip suda bulunmalarına rağmen, arseniğin (+3) ve (+5) değerlikli türlerinin dağılımının anlamlı farklılığı, arsenik uzaklaştırma yönteminin seçiminde, türlendirmenin önemini ortaya koymaktadır. Arseniğin hangi türünün ortamda baskın halde olduğu, ortamın pH değerine ve arsenikle birlikte bulunan yükseltgen ve indirgen türlere bağlı olarak değişiklik gösterir (Kartinen ve Martin, 1995).

Çizelge 2.1 Arseniğin farklı pH değerlerindeki formları

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-}

Şekil 2.4 ve Şekil 2.5 yardımıyla, belirli bir pH değerinde, hangi türün baskın olduğu ya da hangi oranda olduğu kolaylıkla söylenebilir ise de, bu değerlendirmenin ortamın yükseltgenme gerilimi düzeyi dikkate alınmadan yapılması yanıltıcı olabilir. Bu nedenle belirli çözelti derişimlerinde, belirli sıcaklıkta ve belirli yükseltgenme düzeyinde, hangi türlerin ne oranda bulundukları, elektrokimyasal gerilimlerin hesaplanması ile bulunur. Aynı yaklaşımla, türlerin yükseltgenme ya da indirgenme sonucunda ortaya çıkan dağılımları da elektrokimyasal denklemler yardımıyla bulunur. Pourbaix diyagramı olarak da bilinen bu tür diyagramların arsenik türleri için bir örneği Şekil 2.6'de sunulmuştur.

Bu grafikte yatay eksende çözeltinin pH değeri, dikey eksende ise Redoks potansiyeli (Eh) Volt biriminde verilmiştir. Yükseltgen çevre koşullarında (artı gerilim değerlerinde), (+5) değerlikli arsenat türleri baskın iken, indirgen koşullarda (eksi gerilim değerlerinde) ise (+3) değerlikli arsenit türleri hakimdir. Örneğin, bir arsenik sülfür bileşiği olan As_2S_3, pH'ın 5,5 değerinden düşük olduğu ve redoks potansiyelinin yaklaşık sıfır olduğu durumlarda kararlı iken, aynı gerilim düzeyinde arsenat (AsO_4^{3-}) iyonunun bulunabilmesi için en düşük pH değeri 11,5 düzeyinde olmalıdır.



Şekil 2.6. Arsenik İçin Eh-pH Grafiği (Ferguson, 1972; Pookrod, 2004; Mohan, 2007).

Yükseltgenme basamağı, arseniğin sulu ortamdan uzaklaştırılmasının etkinliği açısından en önemli faktördür. Yüklü türün seçimliliği birçok ayırma işleminde verimliliği doğrudan etkilemektedir. (+3) değerlikli arseniğin sulu ortamda baskın olan yüksüz türleri, yarışan iyonlar arasında düşük seçimliliği nedeniyle birçok ayırma tekniğinde verimi büyük ölçüde düşürmektedir.

2.4. Arsenik Toksikolojisi

Arsenik toksik ve kanserojendir, ancak ne kadar alındığı (miktarı), nasıl alındığı (solunarak, yenerek veya içilerek, temas sonucu) ve maruz kalınma sıklığı sağlık etkilerini belirler (Lamm, 2001).

Arsenik, ilk çağlardan bu yana zehirli bir element olarak bilinmektedir. Arsenit, arsenata göre 60 kez daha toksik özellikte olup, anorganik arsenik bileşikleri de organik bileşiklerine göre 100 kez daha toksiktir. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından arsenik 1. grup kanser yapıcı bileşikler arasında gösterilmektedir.

Doğal olarak yeryüzünde ve yiyeceklerde bulunan arsenatlar şeklindeki organik arsenik bileşikleri çok zehirli değildirler. Vücut tarafından böbreklerde kolaylıkla giderilirler. İnorganik arsenik türleri sıtma, frengi, lösemi ve sedef hastalığı gibi rahatsızlıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Ancak arsenik içeren bu ilaçların kullanıldığı hastalarda deri lezyonları görülmüştür (Yoshida, 2004; Shih, 2004).

Doğada doğal olarak da bulunabildiğinden arseniğe maruz kalmak insanlar açısından kaçınılmaz olmaktadır. Bu durum başlıca 3 şekilde gerçekleşebilir: havanın solunması, yiyecek ve su tüketimi ve dermal adsorpsiyon. Arsenik vücuda alındıktan sonra cilt, solunum, kalp ve damar, bağışıklık, genital ve üriner sistemler, üreme, sindirim ve sinir sistemini de içeren çok farklı organları etkilemektedir (Abernathy, 2001; Thomas, 2007; Davis, 2003).

Arsenik adsorblandığında öncelikle karaciğer, akciğer, böbrek ve kalpte depolanmaktadır. Daha küçük miktarlarda da kas ve sinir dokusunda birikmektedir. Arsenik alımından 2 veya 4 hafta sonra, keratin sülfidril gruplar tarafından bağlanarak tırnak, saç ve ciltte birikmeye başlamaktadır (Rodrigez 2003).

Yeraltı suyunda arsenik kirliliğinin önemi ve yarattığı sağlık etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için dünyada özellikle Bangladeş, Batı Bengal, Bihar, Hindistan, Çin, Şili, Yunanistan, İngiltere ve Nepal'de pek çok araştırma yapılmıştır. İçme suyu ile arseniğe maruz kalmanın etkileri arasında çeşitli deri lezyonları, nörolojik etkiler, hipertansiyon, kalp-damar hastalıkları, solunum rahatsızlıkları, şeker hastalığı, ödem, kangren, ülser, cilt ve başka kanser türleri, düşük, ölü doğum, prematüre doğumlar, halsizlik, zayıflama, uyuşukluk, kansızlık, bağışıklık sistemine verilen zararlar sayılabilir (Karagas, 2002; Mukherje, 2003; Ali ve Tarafdar, 2003; Mazumder, 2003; Shrestha, 2003; Xia ve Liu, 2004; Mukherjee, 2005; Rahman, 2005; Ahamed, 2006; Kelepertsis, 2006).

Avuç içi ve ayaklarda yaygın olarak görülen keratosis örnekleri Şekil 2.7'de görülmektedir. Arsenit değerlerinin yüksek olduğu sularla deri teması sonucu da deri lezyonları görülmüştür.



Şekil 2.7. İnsan vücudunda arsenik birikmesi ile oluşan fizyolojik değişimler (Ferreccio, 2000)

Suda başlıca anorganik ve organik bileşiklerin bir bileşeni olarak bulunan arseniğin, içme suyu ile alınımı cilt kanseri riski taşıdığı, gaz evresinde bulunan anorganik arsenik türlerinin solunum yoluyla alınması, akciğer kanseri riski taşıdığı bilinmektedir. Başta Bangladeş ve Hindistan, olmak üzere birçok ülkede, yer altı ve içme sularında arsenik kirliliği ve buna bağlı olarak akut kanser vakaları rapor edilmiştir (Dhar, 1997).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), 1993 yılında, içme sularında anorganik arseniği kanser yapıcı olarak belgelendirmiş ve en yüksek kirlilik seviyesini 10 ppb (10 μgL^{-1} = 0,01 mgL^{-1}) olarak önermiştir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US EPA), 2001 öncesine kadar 50 ppb olan arsenik düzeyini, 2006 yılına kadar bir geçiş dönemi uygulaması ile 10 ppb düzeyine indirmiştir (EPA, 2001). Ülkemizde ise 2006 yılında, Sağlık Bakanlığı tarafından hazırlanan ve TSE 266 sayılı bir standart ile içme sularında arsenik derişimi en yüksek 10 ppb (0,01 mgL^{-1}) seviyesine indirilmiştir. Yüksek miktarda arsenik içeren suların kullanımına bağlı olarak ülkemizde de özellikle Kütahya-Emet'te sağlık sorunları ortaya çıkmıştır (Doğan, 2005).

2.5. Sularda Arsenik Uzaklaştırılması

2.5.1. Sudan Arseniğin Uzaklaştırılmasında Kullanılan Arıtma Teknikleri

İçme ve yeraltı sularından arsenik giderimi için geliştirilmiş birçok teknik mevcuttur. Bu teknolojiler ile arseniğin içme ve yeraltı sularından giderimi fizikokimyasal ve aynı zamanda biyolojik teknikler vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu tekniklerin bir kısmı suyun yüzeyde arıtılmasını bir kısmı ise yeraltı suyunun yerinde arıtılmasını kapsamaktadır. Arsenikli yeraltı sularının yeraltında arıtılmasında kullanılan teknikler geçirimli reaktif duvarlar, elektrokinetik arıtma, fitoremediasyon ve mikrobiyal arıtma metodlarıdır. Geçirimli reaktif bariyer haricinde olan diğer teknikler yeni ve gelişmekte olan arıtma teknikleridir. Yer yüzeyinde arseniğin arıtılmasında yaygın olarak uygulanan arıtma teknikleri ise adsorpsiyon, iyon değiştirme, birlikte çökeltme ve membran filtrasyonudur. Bu teknikler, klasik arıtma tesisi ölçeğinde yaygın uygulandığı gibi daha küçük ölçeklerde de başarıyla uygulanmaktadır. Çizelge 2.2'de farklı arıtma teknikleri ile arsenik uzaklaştırılması çalışmalarında arseniğin uzaklaştırılma yüzdeleri verilmektedir.

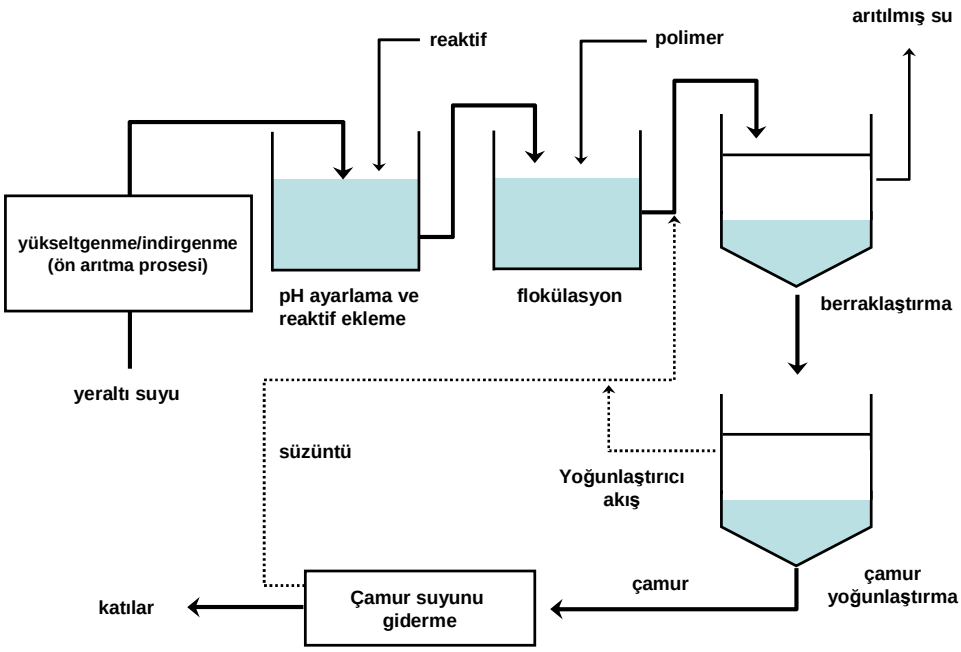
Çizelge 2.2. Farklı arıtma teknikleri ile maksimum arsenik uzaklaştırma yüzdeleri

Arıtma Teknolojisi	**Maksimum Uzaklaştırma (%)**
Koagülasyon/Filtrasyon	95
Geliştirilmiş Koagülasyon/Filtrasyon	95
Koagülasyon Destekli Filtrasyon	90
Kireç Yumuşatma (pH>10,5)	90
Geliştirilmiş Kireç Yumuşatma (pH>10,5)	90
İyon Değiştirme (Sülfat < 50 mgL^{-1})	95
Aktif Alumin	95
Ters Ozmos	> 95
Yeşil Kum Filtrasyonu (20:1, Demir: Arsenik)	80
Ev tipi Aktif Alumin	90
Ev tipi İyon Değiştirme	90

Çevre Koruma Örgütü (EPA)'nün 2000 yılında hazırladığı raporda, yukarıda tanımlanan teknikler ile arseniğin arıtılmasında elde edilen maksimum uzaklaştırma yüzdeleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (EPA(815-R-00-028), 2000; Yolcubal, 2009).

2.5.1.1. Birlikte Çöktürme

Birlikte çöktürme metodu arsenik içeren suların arıtılmasında en çok kullanılan metottur. Çöktürme işlemi kimyasallar kullanılarak suda bulunan çözünmüş kirleticileri çözünmeyen katı bir bileşiğe dönüştürür. Uzaklaştırılacak kirletici, suda, çözünmüş, koloid halde ya da askıda bulabilir. Çözünmüş kirleticiler çökmezler, fakat çökelen diğer bileşiklerin yüzeyine tutunurlar. Koloidal ya da askıdaki kirleticiler diğer çökelen türler ile birleşir ya da koagülasyon ve flokülasyon gibi prosesler vasıtasıyla uzaklaştırılır. Arseniğin sudan uzaklaştırılmasında kullanılan birçok arıtma prosesi, çöktürme ve birlikte çöktürme aşamalarının bir kombinasyonunu içermektedir. Şekil 2.8'de birlikte çöktürme tekniği ile arsenik arıtma sisteminin bir akış modeli gösterilmiştir. Çöktürülen katı daha sonra su fazından durultma ya da filtrasyon prosesi ile uzaklaştırılmaktadır.



Şekil 2.8. Birlikte çöktürme tekniği ile arsenik arıtımının şematik gösterilişi

Birlikte çöktürme metodu ile arsenik uzaklaştırması işleminde kullanılan koagülanta göre pH ayarlaması yapmak gerekmektedir. Alüminyum sülfat koagülantı ile yapılan kogülasyonda arseniğin sudan uzaklaştırılması pH 7,2-7,5 aralığında daha etkilidir. Demir tuzlarının koagülant olarak kullanıldığı bir kogülasyon işleminde ise etkin bir arsenik giderimi 6-8,5 gibi daha geniş bir pH aralığında etki göstermektedir (EPA(542-S- 02-002) 2002b; Yolcubal, 2009).

Birlikte çöktürme metodu ile arseniğin sudan uzaklaştırılmasında demir klorür, demir sülfat, demir hidroksit, amonyum sülfat, aluminyum sülfat, mangan sülfat, bakır sülfat gibi birçok koagülant kullanılmaktadır. Bunlar arasında en etkili olan koagülanlar alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$), demir klorür ($FeCl_3$) ve demir sülfat ($Fe_2(SO_4)_3.7H_2O$) dır. Demir tuzları arseniğin sudan uzaklaştırılmasında alüminyum sülfata göre daha başarılı sonuçlar vermekte ve daha geniş bir pH aralığında etkili olmaktadır. Her iki koagülant kullanımında da Arsenik(V) iyonları As(III) iyonlarına göre daha verimli bir şekilde uzaklaştırılmaktadır (Edwards, 1994; Hering, 1997).

Koagülasyon ve flokülasyon aşamasında, alüminyum sülfat, demir klorür veya demir sülfat koagülantları arsenik içeren suya eklenerek mikro-floklar oluşmaktadır. Flokülasyon aşamasında, tüm mikro partiküller ve negatif yüklü iyonlar floklara elektrostatik kuvvetlerle tutunmaktadır. Arsenat bileşikleri kogülant yüzeylerine tutunarak sedimantasyon ve filtrasyon süreçleri ile uzaklaştırılırken arsenit bileşikleri yüksüz olduklarında dolayı uzaklaştırma işleminde verimli bir sonuç alınamamaktadır. Dolayısıyla, arsenitin oksidasyon işlemi ile arsenata dönüşümü etkin bir arsenik giderimi için gerekmektedir (EPA(542-S-02-002) 2002b; Yolcubal, 2009).

Arsenitin, arsenat bileşiklerine oksidasyonu çökeltme sürecinin etkinliğini arttırmaktadır. Bu oksidasyon işlemi, bir ön arıtma aşaması olarak veya çökeltme sürecinin bir parçası olarak yapılabilir. İçme suyu pH değerlerinde, As(III) bileşikleri yüksüz iken As(V) bileşikleri ise negatif yüklüdür. Arsenat bileşiklerinin uzaklaştırılmasında daha etkili olan bu tür arıtma teknolojileri, arsenit bileşiklerini sulardan kolaylıkla uzaklaştırılmasında olumsuz sonuçlar vermekdir. Dolayısıyla daha başarılı bir arıtma işlemi için su içerisindeki arsenit bileşiklerinin arsenat ön oksidasyonu gerekmektedir (Arviar, 2005; Petine, 2005; Malik, 2009).

Çizelge 2.3'de farklı oksidantlar ile yapılan oksidasyon metotlarının karşılaştırılması gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Arsenit'in Arsenat'a oksidasyonunda kullanılan metotların karşılaştırması

Oksidasyon Metodu	Avantajları	Dezavantajları
Oksijen	Oksidasyon ajanı kolaylıkla elde dilebilir ve tehlikeli değildir.	Oksidasyon yavaştır. Bu işlemi hızlandırmak için kullanılacak ek ekipmanlar çalışma maliyetlerini arttırır.
Ozon	Ozon kullanım noktasında ozona maruz kalmadan üretilir.	Ozon sağlığa zararlıdır ve Ozon yüksek işletim ve çalışma maliyetlerine sahiptir.
Hidrojen peroksit	Güvenli bir oksidasyon ajanıdır. Manuel veya otomatik olarak ölçülebilir.	Pratik kullanım için oksidasyon hızı çok yavaş olabilir ve oksidan çözeltisi etkisini yitirebilir.
Sıvı klor	Oksidasyon reaksiyonu çok hızlıdır ve potansiyel hastalık taşıyıcılarını tamamen uzaklaştırır.	Güvenli bir şekilde depolanması ve taşınması zordur. Sistem parçaları korozyon ile aşınabilir.
Hipoklorit	Oksidasyon reaksiyonu nispeten hızlıdır ve potansiyel hastalık taşıyıcıları uzaklaştırır.	Sistem parçaları korozyon ile aşınabilir ve oksidan çözeltisi zamanla etkisini kaybedebilir.
Permanganat	Oksidasyon ajanı manuel veya otomatik olarak ölçülebilen güvenilir bir çözeltidir.	Oksidasyon reaksiyonu sistemin çalışmasını engelleyebilecek olan katı bir mangan bileşiği ile sonuçlanır.
Fe(III) ve Mn(IV) Bileşikleri	Sistem tasarımı oksidasyon ve filtrasyon aşamalarının tek bir birimde birleştirilmesine izin verir.	Fe(III) bileşiklerinin Hidrolizi oksidasyon/filtrasyon yataklarını tıkayabilen jölemsi katı bileşiklerin oluşmasına neden olabilir.
Fenton ajanı	Oksidasyon oranı hidrojen peroksitten daha hızlıdır ve oksidan çözeltisi daha kararlıdır.	Hidrojen peroksit ile Fe(II) bileşiğinin karışımında uygulayıcı hatası sonuçları bozabilir.

2.5.1.2. İyon Değiştirme

İyon değiştirme tekniği, reçinenin yüzeyinde elektrostatik kuvvetlerle tutulan iyonların suyun bünyesindeki benzer yük değerine sahip iyonlarla yer değiştirdiği fiziksel ve kimyasal bir süreçtir. İyon değiştirme için kullanılan ortam iyonik fonksiyonel grup içeren sentetik organik, anorganik ya da doğal polimerik malzemelerden yapılan bir reçinedir. İyon değiştirme reçinesi olarak kuvvetli asit, zayıf asit, kuvvetli baz ve zayıf baz reçineleri kullanılmaktadır. Çözünmüş arsenik türlerinin genelde anyonik olması ve zayıf baz reçinelerinin de düşük pH aralığında etkin olmasından dolayı, kuvvetli baz reçineleri arsenik arıtımında yaygın olarak tercih edilmektedir. Reçine genelde kolon içerisine yerleştirilir ve arsenikli su kolondan geçerken arsenik iyonları kullanılan reçinenin türüne göre reçine yüzeyindeki klorür ya da hidroksit gibi iyonlar ile yer değiştirir (EPA(542-R-02-004) 2002a, EPA(542-S- 02-002) 2002b, Yolcubal, 2009).

İyon değiştirme tekniğinde, sudan arseniğin uzaklaştırılmasını etkileyen başlıca faktörler şu şekilde sıralanabilir:

1-Arıtılacak su içerisinde bulunan arsenik iyonlarının değerliği iyon değiştiricinin performasını etkilemektedir. Su içerisindeki As(III) iyonlarının iyon değiştiriciler ile uzaklaştırılması As(V) iyonlarına göre daha zordur.

2-Su içerisinde bulunan farklı iyonların Arsenik iyonları ile rekabet halinde olması iyon değiştirici reçinenin verimliliğini düşürmektedir.

3-Su içerisinde bulunabilecek organik yapılar, su içerisinde askıda kalmış katılar, kalsiyum ve demir iyonlarının varlığı iyon değiştirici reçinenin kirlenmesine neden olmaktadır.

4-Ortamda Demir(III) iyonlarının bulunması As(III) iyonları ile kompleks oluşumuna neden olmaktadır. Kompleks oluşturan As(III) iyonu iyon değiştirici reçineler tarafından uzaklaştırılamaz.

5-Kuvvetli baz reçineleri için optimal pH aralığı 6,5-9 arasındadır. Bu aralığın dışında, arseniğin uzaklaştırma verimi düşmektedir.

2.5.1.3. Adsorpsiyon

Arsenik iyonlarını içeren yeraltı ve içme sularının arıtılmasında kullanılan adsorpsiyon metodunda, adsorban kolon içerisine yerleştirilir ve Arsenik iyonları içeren su kolondan geçirilerek iyonun adsorban yüzeyine fiziksel ve aynı zamanda kimyasal olarak tutunması sağlanarak sudan arsenik uzaklaştırılması sağlanır.

Arsenik iyonlarının uzaklaştırılmasında, aktif alumin, aktif karbon, bakır-çinko granülleri, demir hidroksit, demir oksit ile kaplı kum, demir dolguları ile karıştırılmış kum, yeşil kum filtrasyonu (potasyum permanganat kaplı glokonit) ve modifiye edilmiş zeolit gibi adsorbanlar kullanılmaktadır (Pal, 2001; Thirunavukkarasu, 2003; Saha, 2005). Aktif alumin (AA) içme suyundaki arseniğin uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılan bir adsorbandır ve yapılan çalışmalarda adsropsiyon kapasitesi 0,003 g arsenik/1 g AA ile 0,112 g arsenik/1 g AA arasında bulunmuştur. Organik bir adsorban olan aktif karbon (AC) ise içme suyu, yeraltı suyu ve atık sularda organik ve metal kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Aktif karbon, As(III) iyonları için etkili bir adsorban olmazken, As(V) iyonlarının adsropsiyonunda adsorpsiyon kapasitesi 0,020 g As(V)/1 g AC olarak bulunmuştur. Bakır ve demir gibi metaller ile doyurulmuş aktif karbonun adsropsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir. As(III) iyonları için, bakır ile doyurulmuş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 0,048 g As(III)/1 g AC, As(V) için, demir ile doyurulmuş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ise 0,2 g As(V)/ 1 g AC olarak bulunmuştur. Bir diğer adsorban yeşil kum ise glokonitin $KMnO_4$ ile muamelesi sonucunda kumun üzerinde mangan oksit tabakası oluşumu ile hazırlanmaktadır. $KMnO_4$, As(III) iyonlarını As(V) iyonlarına yükseltgeyerek kumun üzerinde As(V) in adsrobe olmasını sağlar (EPA(815-R-00-028) 2000, EPA(600-R-00-088) 2000, Yolcubal 2009).

Arseniğin adsorpsiyon metodu kullanılarak giderim işleminde adsorpsiyon kapasitesini etkileyen başlıca faktörler şu şekilde sıralanabilir.

1-Arsenik iyonlarından uzaklaştırılacak suyun pH değeri her bir adsorban için farklı aralıktaki değerlerde olmaktadır. Bu nedenle, adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilmesi için arındırılacak su içerisinde optimum pH değeri için ön muamele işlemi yapılması gerekmektedir.

2-Genel olarak kullanılan adsorbanlar, arıtılacak suyun içerisindeki As(III) iyonlarına göre Arsenik(V) iyonları için daha verimli sonuçlar vermektedir.

3-Adsorpsiyon işleminde akış hızındaki artış kirleticilerin adsorbanlar üzerine adsorpsiyonunu düşürücü yönde etki yapmaktadır.

4- Su içerisinde bulunabilecek organik yapılar, su içerisinde askıda kalmış katılar ve silika adsorpsiyon ortamının kirlenmesine neden olmaktadır.

2.5.1.4. Membran Filtrasyonu

Bakteri, tuzlar ve çeşitli ağır metaller gibi birçok kirleticinin sulardan uzaklaştırılmasında büyük bir fayda sağlayan membran filtarasyon metodları, membranın yapısıyla değişken olarak, bazı moleküllerin geçişine izin veren seçici geçirgenliğe sahip sentetik ürünler ile gerçekleştirilmektedir.

Membran filtrasyon metotları, yüksek basınç gerektiren nanofiltrasyon ile ters osmoz ve düşük basınç gerektiren mikrofiltrasyon ile ultrafiltrasyon olarak uygulanan basınç miktarı dikkate alındığında iki sınıfta incelenebilir. Membran arıtma prosesi, uygulanan basıncın yanında, arıtılması düşünülen türlerinin partikül boyutu ve bu türlerin molekül ağırlıklarına bağlı olarak da sınıflandırılmaktadır. Membran prosesinin performansını etkileyen faktörler ise su içersinde askıda bulunan katılar, yüksek moleküler ağırlıklı çözünmüş katılar, organik bileşikler, koloidler, arseniğin oksidasyon türü, pH ve sıcaklık olarak sıralanabilir. pH membran yüzeyinde elektrostatik yük oluşturarak membran üzerine arseniğin adsorpsiyonunu etkileyebilmektedir. Besleme suyunun düşük sıcaklıklıkta olması ise membran akışını azaltmaktadır. Sistem basıncının artması ya da membran yüzey alanının artması düşük sıcaklıktaki membran besleme suyunun olumsuz etkisini giderebilir.

Suda çözünmüş arsenik türlerinin genelde düşük moleküler ağırlıklarına sahip olmaları, arseniğin nanofiltrasyon ve ters ozmos prosesleri ile verimli bir şekilde uzaklaştırılmasına olanak sağlamaktadır. Bazı ticari ters osmoz membranlar ve nanofiltrasyon membranlar kullanılarak yapılan arsenik uzaklaştırılması çalışmaları Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5'de özetlenmiştir (Udin,2007; Johnston, 2001; EPA(542-S-02-002) 2002b; Yolcubal, 2009).

Çizelge 2.4. Bazı ticari nanofiltrasyon membranlar ile arsenik uzaklaştırılması

Membran modeli	Üretici firma	Su kaynağı	Uzaklaştırma(%)		Referanslar
			As(III)	As(V)	
NF70 4040-B	Film Tec	nehir suyu	53	99	Katsoyiannis, A., 2004
HL-4040F1550	Desal	nehir suyu	21	99	Katsoyiannis, A., 2004
4040-UHA-ESNA	Hydranautics	nehir suyu	30	97	Katsoyiannis, A., 2004
NF-45	Film Tec	sentetik su	10	90	Levenstein, R., 1996
ES-10	Nitto-Denko Co.	yeraltı suyu	50-89	87-93	Vrijenhoek, E.M., 2000
ES-10	Nitto Electric Industrial Co.	sentetik su	80	97	Urase, T., 1998
NTR-729HF	Nitto Electric Industrial Co.	sentetik su	21	94	Urase, T., 1998
NTR-7250	Nitto Electric Industrial Co.	yeraltı suyu	10	86	Urase, T., 1998
192-NF300	Osmonics Inc.	saf su	-	93-99	Sato, Y., 2002
NF70	Film Tec	tatlı su	99	99	Sato, Y., 2002
NF270	Film Tec	yeraltı suyu	-	99	Saitua, H., 2005
NFc	Film Tec	yeraltı suyu	-	96	Saitua, H., 2005

Çizelge 2.5. Bazı ticari ters osmoz membranlar ile arsenik uzaklaştırılması

Membran modeli	Üretici firma	Su kaynağı	Uzaklaştırma(%)		Referanslar
			As(III)	As(V)	
TFC 4921	Fluid Systems	yer altı suyu	63	95	Katsoyiannis, A., 2004
TFC 4820-ULPT	Fluid Systems	yer altı suyu	77	99	Katsoyiannis, A., 2004
AG 4040	Desal	yer altı suyu	70	99	Katsoyiannis, A., 2004
4040 LSA-CPA2	Hydranautics	yer altı suyu	85	99	Katsoyiannis, A., 2004
TFC-ULP RO	Koch Membrane Systems	yer altı suyu	99	99	Brandhuber, P., 1998
ES-10	Nitto Electric Industrial Co.	distile su	75	95	Brandhuber, P., 1998
DK2540F RO	Desal	göl suyu	5	96	Kang, M., 2000
HR3155	Toyobo Co.	yer altı suyu	55	95	Ning, R. Y., 2002

3. MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

Arıtma metotlarından biri olan membran teknolojilerinin 1960'lı yıllardan sonra önemi daha iyi anlaşılmış ve membran teknolojileri konusunda bilimsel çalışmalar artış göstermiştir. 1980'li yıllarda organik membranların yanı sıra anorganik membranlar üretilmeye başlanmış, 1980'li yılların sonlarında özellikle gaz ayrımında başarı gösteren nanofiltrasyon membranları geliştirilmiştir. 2000'li yıllara gelindiğinde, farklı özelliklerde membranların üretilmesi ve membran teknolojilerinde meydana gelen gelişmeler, birçok endüstride membran teknolojilerinin kullanımını yaygınlaştırmıştır (Kaya, 2003; Cheryan 1998).

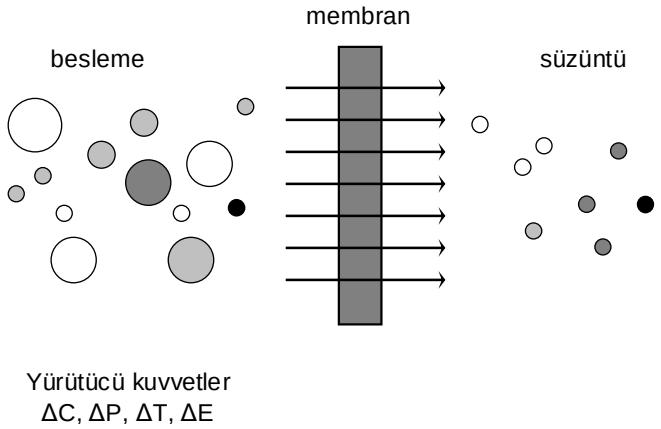
3.1. Membranın Tanımı

Membranlar ince geçirgen filtrelerdir. Membranlar, bir yürütücü kuvvet etkisiyle membranla etkilesen türlerden bir kısmını geçiren bir kısmını tutan seçici ve geçirici ince bariyerlerdir. Yani membran iki faz arasındaki seçici bariyerdir. (Lonsdale 1987, Mulder 1996).

Membran filtrasyonu, basit bir mekanik ayırma prosesidir. Herhangi bir ilave kimyasal gerektirmeksizin kullanılabilen bu proseste, farklı büyüklükteki çözünmüş moleküllerin ve koloidal maddelerin besleme çözeltisi ortamından uzaklaştırılması sağlanabilmektedir (Liao 1999).

Membran, besleme karışımındaki bir bileşeni kolay taşıma yeteneğine sahiptir. Böylece diğer bileşen veya bileşenlerden ayırma kolaylıkla gerçekleştirilir.

Membran proseslerinde filtrasyon ya da ayırma mekanizması, besleme ve süzüntü olarak isimlendirilen iki faz arasında gerçekleşir. Membranın her iki tarafında yer alan bu fazlar arasındaki taşınım veya kütle transferi için gerekli yürütücü kuvvetler, Şekil 3.1'de gösterildiği üzere, bu iki faz arasındaki basınç, konsantrasyon, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkı sayesinde olmaktadır (Mulder, 1991; Winston ve Sirkar1992).



Şekil 3.1. Bir membran tarafından ayrılmış iki fazlı bir sistemin şematik gösterilişi

3.1.1. Membran Prosesi

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;

$$J_i = \frac{(i \text{ türünün geçirgenliği})}{(\text{etkin membran kalınlığı})} \left(\Delta P_i \ veya \ \Delta C_i\right) \qquad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir.

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

$$\alpha_{i,j} = \frac{\left(C_i'' / C_j''\right)}{\left(C_i' / C_j'\right)} \qquad (3.2)$$

C_i' : besleme fazındaki i bileşeni konsantrasyonu
C_i'' : ürün fazındaki i bileşeni konsantrasyonu

3.1.2. Membranların Yapısı

Membran proseslerinde kullanılan membranlar ayırma mekanizmalarına, morfolojilerine, geometrilerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Kullanılan membran tipine göre, membran proseslerin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir.

3.1.2.1. Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırma

Membranlar ayırma mekanizmalarına göre gözenekli, gözeneksiz (yoğun) ve iyon değiştirici membranlar olarak sınıflandırılırlar. Gözenekli membranlarda konvektif madde taşınımı, gözeneksiz membranlarda çözünme-difüzyon modeli, iyon değiştirici membranlarda ise elektrokimyasal etkiler söz konusudur (Aydıner, 2006; Mulder,1996).

3.1.2.2. Geometrilerine Göre Sınıflandırma

Membranlar, geometrilerine göre tabaka ve silindirik tarzlı olmak üzere sınıflandırılırlar. Tabaka membranlar, spiral sarım ve plaka-çerçeve, silindirik membranlar ise tüp (tubular) ve boşluklu elyaf (hollow fiber) şeklinde bulunmaktadırlar. Tüp şeklindeki membranların iç çapı 3 mm'den büyük ve boşluklu elyaf membranların ise 3 mm'den küçüktür (Kaya, 2007).

3.1.2.3. Morfolojilerine Göre Sınıflandırma

Membran prosesin performansı büyük ölçüde kullanılan membranın yapısı ve morfolojisi ile ilgilidir. Kullanılan membranın türüne göre membran proseslerin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir (Mulder, 1999).

Membranlar morfolojilerine göre simetrik, asimetrik ve ince filmli kompozit membranlar olarak üçe ayrılmaktadır. Simetrik membranların (boşluklu ve boşluksuz) kalınlıkları 10-200 μm arasında değişmektedir. Asimetrik membranlar, üniform olmayan bir yapıya sahiptirler ve kalınlığı 10 – 200 μm arasındadır. İnce filmli kompozit membranlar ise asimetrik membranların en üst kısmına, ince bir tabakanın yerleştirilmesiyle oluşturulur. İnce tabaka, toplam membran kalınlığının % 1'i kadardır

(Koyuncu, 2001; Kaya, 2007). Membran yapılarının karşılaştırılması Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. 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	Çözünme difüzyon
Ters ozmoz	Homojen yüzeyli asimetrik ve mikro gözenekli destek	Basınç, 10–100 atm	Çözünme difüzyon
Elektrodiyaliz	Elektriksel olarak yüklü membranlar (anyonik ve katyonik)	Elektriksel potansiyel	Elektrostatik difüzyon

3.1.2.4. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Membranlar kimyasal yapılarına göre organik veya anorganik olarak sınıflandırılabilirler. Organik membranların ana maddesi polimerlerdir fakat membran ömrü ve proses ihtiyaçları düşünüldüğünde belli sayıda polimer membran üretimi için kullanılmaktadır. Genel membran materyalleri ve özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Genel membran materyalleri ve özellikleri

Teknoloji	Membran Materyalleri	Polar karakter
Mikrofiltrasyon	Polietilen	Apolar
	Polipropilen	Apolar
	Polikarbonat	Apolar
	Seramik	
Ultrafiltrasyon	Polisülfon	Apolar
	Selüloz Asetat	Apolar
Nanofiltrasyon	Polivinildien Florid	Polar
Ters osmoz	Selüloz asetat	Polar
	Poliamid	Polar
	Naylon	Polar
Elektrodiyaliz	Stiren/vinilpridin Divinil benzen	-

3.2. Membran Performansını Etkileyen Faktörler

Membran üreticileri, standart şartlar altında NaCI çözeltisi ile yaptıkları performans ölçümleri ile membranların giderme verimi kapasitelerini belirlemektedirler. Membranların performansı, membran yapısına ve besleme suyu kalitesine göre değişmektedir. Ayrıca, basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve çapraz akış hızının da membran performansı üzerinde etkisi bulunmaktadır.

Basınç Etkisi

Eşitlik (3.3)'de görüldüğü gibi, basınç ve akı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Basıncın artması ile süzüntü suyunun konsantrasyonu da azalmaktadır**.**

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_{\mathrm{m}}} \tag{3.3}$$

J : Akı

ΔP : Membrandaki basınç farkı

μ : Akışkanın dinamik vizkositesi

R_{m} : Membrandaki hidrolik direnci göstermektedir.

Konsantrasyon Etkisi

Besleme suyu konsantrasyonunun da membran performansı üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Giriş konsantrasyonu arttıkça, ozmotik basınç artacağından dolayı membrana uygulanan net basınç azalmakta, bunun sonucunda giderme verimi düşmektedir.

Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık, su akımını ve ozmotik basıncı etkilemektedir. Geçirgenlik katsayısı, sıcaklık ile artmaktadır. Sıcaklıktaki her 1^{o}C'lik artış, akı değerini % 3 civarında arttırmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak akıdaki düzeltme,

$$J_T = J_{25}(1{,}03)^{(t\text{-}25)} \qquad (3.4)$$

ifadesi ile yapılmaktadır.

Çapraz Akış Hızı Etkisi

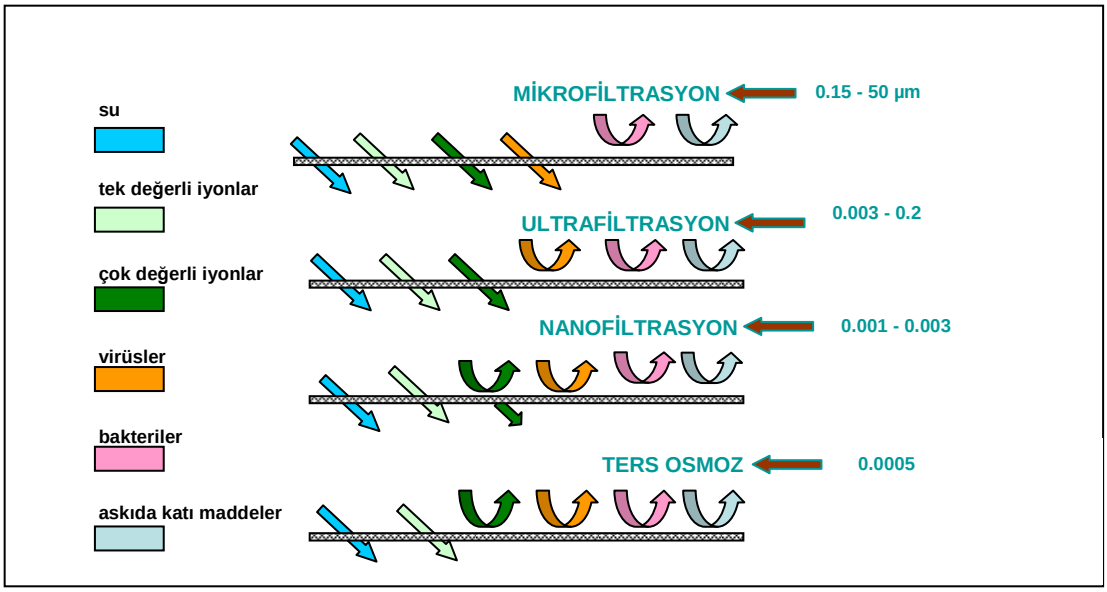
Çapraz akış hızı, membran performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının direnci ve konsantrasyon polarizasyonu tabakasının kalınlığı hızın arttırılmasıyla azalabilmektedir (Koyuncu, 2001).

4. MEMBRAN AYIRMA TEKNİKLERİ

Su veya atık sularda yaygın olarak kullanılan membran teknikleri; Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters osmoz (RO)'dur. Bu prosesler vasıtası ile çözünmemiş maddeler veya tanecikler sıvı fazdan ayrılabilmektedir. Çizelge 4.1'de membran ayırma tekniklerinde yürütücü kuvvetler ve bu ayırma tekniklerinin performansı üzerine etkili olan faktörler, Şekil 4.1'de ise membran prosesleri ile süzülen madde ve gözenek çapı arasındaki ilişki verilmiştir (Cheremisinoff, 2002; Lazarova, 2009).

Çizelge 4.1. Membran proseslerinde yürütücü kuvvet ve ayırma işleminde etkili olan faktörler

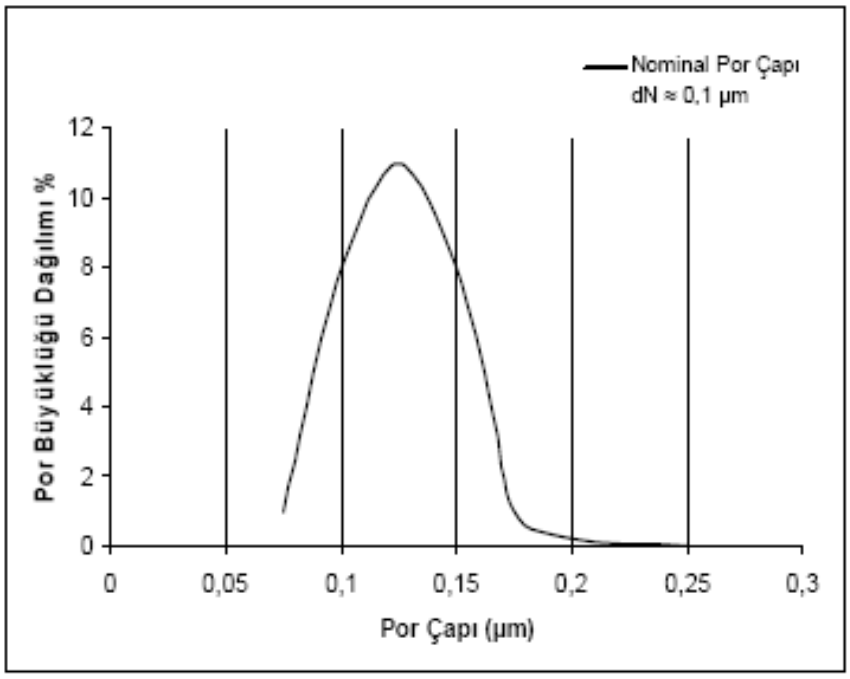
Teknoloji	Yürütücü kuvvet	Etkili faktörler			
		Boyut	Difüzivite	İyonik yük	Çözünürlük
Mikrofiltrasyon	Basınç	+ + +	-	-	-
Ultrafiltrasyon	Basınç	+ + +	-	+	-
Nanofiltrasyon	Basınç	+ + +	+	+	-
Ters ozmoz	Basınç	+	+ + +	+	+ + +
Elektrodializ	Elektrik	+	+	+ + +	-



Şekil 4.1. Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki

4.1. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF) bilinen en eski membran teknolojisidir. MF teknolojisi, ince parçacıkların, mikroorganizmaların ve emülsiyon damlacıklarının ayırımı için kullanılan basınç yürütücülü bir membran prosesidir. Bu teknoloji 0,02-20 μm (bazı kaynaklarda 0,1-10 μm) büyüklüğündeki parçacıkların, bulundukları sıvı veya gaz ortamdan mikro-gözenekli filtrasyon malzeme ile ayrılması için kullanılmaktadır (Eykamp, 1995; Vigneswaran, 1999; Kim, 1999; Ritchie, 2002; Aydıner, 2006).



Şekil 4.2. Mikrofiltrasyon membranlarında por büyüklüğü dağılımı

Ayırma mekanizması tanecik büyüklüğüne bağlı olarak gerçekleşmektedir. MF prosesinde ayırma eleme mekanizması ile gerçekleşir. Membran gözenek boyutundan daha büyük boyuta sahip olan partiküllerin daha çok membran yüzeyinde birikmesiyle meydana gelen eleme mekanizmasına "yüzey filtrasyonu" adı verilir ve mikrofiltrasyon proseslerinde en çok karşılaşılan durumlardan birisidir. Partikül boyutunun membran gözenek boyutundan daha küçük olduğu durumlarda, partiküller membran içine geçebilmekte ve membranın gözeneklerinde tutulabilmektedirler. Bu tip filtrasyona ise "derin filtrasyon" adı verilmektedir. Her iki tip filtrasyonda, süzüntü akısında azalma görülmektedir. MF uygulamalarında karşılaşılan en büyük problem zamanla akıda meydana gelen azalmadır. Bunun sebebi gözenek içlerinde ve membran yüzeyinde

çözelti içinde bulunan maddelerin birikmesi sonucunda oluşan konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmadır. Bu etkileri azaltmak için çapraz akış hızını değiştirme, ultrasonik ses dalgaları, titreşimler, elektriksel alanlar ve benzeri çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Davis, 1992; Aydıner, 2006). Mikrofiltrasyon membranları "Nominal Por Çapı" ile karakterize edilirler. Nominal por çapı, gözenek büyüklüğü dağılımında en çok sayıda bulunan gözenek büyüklüğüdür. Şekil 4.2'de 0,1 μm nominal por çapına sahip, kullanımı yaygın bir mikrofiltrasyon membranının gözenek dağılımı görülmektedir.

Gözenek büyüklüğünün uygunluğundan dolayı MF'de asimetrik membranlara esas olarak ihtiyaç duyulmaz. Bu yüzden mikrofiltrasyon membranlarının büyük çoğunluğu simetrik yapıdadır. MF membranlarının üretimi için daha çok PP (polipropilen), PTFE (politetrafloretilen), polikarbonat malzeme kullanılır. Ayrıca birkaç yıldan beri anorganik (seramik, alüminyum, çelik, elyafla güçlendirilmiş karbon) membranlar da kullanılmaya başlanmış bulunmaktadır. MF membranları 0-2 bar basınç farkı ile işletilirler.

MF'de akı, membran yüzeyine paralel olarak uygulanmakta membrandan geçemeyen konsantre kısım membran yüzeyinde birikmektedir. Zamanla membran yüzeyinde oluşan direnç artmaktadır. Membran filtrasyonu ekonomik olmayan bir konuma geldiği zaman, yani akı değeri azaldığı zaman membran temizlenmekte ya da değiştirilmektedir.

MF genellikle, partiküllerin, kolloidal maddelerin ve bulanıklığın giderilmesi amacıyla diğer membran proseslerinden önce ön arıtım prosesi olarak kullanılır. Ayrıca MF prosesi, boyarmadde içeren atık sulardan renk gideriminde (Porter, 2000; Porter, 2000a), bitkisel yağların saflaştırılmasında, yağ içeren atık suların arıtılmasında (Cheryan, 1998; Hua, 2006), içeceklerin (ham bira, ham şarap) saflaştırılmasında, meyve suyu endüstrisi atık sularının arıtılmasında (Chmiel, 2003), ultra saf sudan mikro parçacıkların uzaklaştırılması, kimyasal madde ve çözücülerin saflaştırılmasında, suların dezenfeksiyonunda (Madaeni, 1995; Wittmann, 2002) ve sulardan doğal organik madde (NOM) gideriminde (Schafer, 2000; Fan, 2001) kullanılmaktadır.

4.2. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon (UF) 1-100 nm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. Membranlardaki ayırma işlemi partikül boyutlarına bağlı olmakla birlikte molekül ve kolloid şekilleri, membran ve tutulan maddeler arasındaki ilişkilere de bağlıdır. UF işletme açısından MF'e benzemektedir.

UF membranlarında gözenek büyüklüğü dağılımını belirlemek pahalı olduğu ve ayrıca ultrafiltrasyonda ayrılacak maddelerin partikül ölçüleri genellikle bilinemediği için burada karakteristik ayırma büyüklüğü olarak "molekül ağırlığı" kullanılır. Bir membran filtrasyonunda moleküllerin % 90-95'inin tutulduğu molekül ağırlığı alanı "MWCO (Molecular Weight Cut Off) = Ayırma Sınırı" olarak verilmektedir. Fakat bu molekül ayırma işlemi, membran ve tutulan madde arasındaki etkileşimler nedeniyle söz konusu membranın ayırma sınırı için mutlak bir ölçü gibi algılanmamalıdır. Daha çok belirli bir ayırma sorunu için membran seçiminde yardımcı olan kalitatif bir büyüklük olarak değerlendirilmelidir. UF membranları için tipik molekül ayırma sınırı yaklaşık 1000-100000 D (Dalton)=kg/kmol arasındadır (Rautenbach, 1997). UF membranları da MF membranları gibi çapraz akışlı olarak işletilmektedir. Çapraz akış ile membranın devamlı suretle temizlenmesi ve kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanmaktadır. UF membranlarıyla 1-10 bar basınç farkı arasında çalışılır. UF'de de MF'de olduğu gibi sadece gözenekli membranlar kullanılır.

Ultrafiltrasyon membranlarının üretiminde de mikrofiltrasyon membranları için kullanılan aynı malzemeler kullanılmaktadır. UF membranları, bir aktif ve bir destek tabakasından oluşan asimetrik yapıdadırlar (Barlas, 2002; Kaleli, 2006).

UF başlıca, tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması ve boyarmadde geri kazanımında (Mignani, 1999; Ciardelli, 2001; Schoeberl, 2005), kağıt endüstrisi atık sularının arıtılmasında (Afonso,1991; Nordin, 2006), metal endüstrisinde yağ emülsiyonlarının konsantre edilmesi ve atık su geri kazanımında (Hu, 2002; Lin, 2005). deri endüstrisi atık sularının arıtılmasında ve geri kazanımında (yağ, protein ve metal) (Alve, 2000; Cassano, 2002) kullanılmaktadır (Kaya, 2007).

4.3. Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon (NF) membranları ilk olarak 1970'li yılların başlarında üretilmeye başlanmıştır. NF, genelde sulardan çok değerlikli iyonları ve düşük molekül ağırlıklı organik maddeleri gidermek amacıyla kullanılmaktadır. NF kavramı, 200 kg/kmol molekül ağırlığı ve buna ait 1 nm (10 angstrom) büyüklük ile ilgilidir. NF membranlarının MWCO değerleri genelde 200-1000 D (Dalton) arasındadır. Tek değerlikli tuzların büyük bir kısmı bu proses ile tutulamamaktadır. Daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu dirençten dolayı, MF ve UF'den daha yüksek basınçlarda işletilirler. NF membranları ile genellikle 5-30 bar arasında çalışılır.

NF prosesi ters osmoz (RO) prosesine göre daha düşük işletme basınçlarında çalışmaktadır. Ters osmoz'dan farklı olarak yüksek tuz konsantrasyonlarında ve daha düşük basınçlarda bile yüksek akı sağlanabilmektedir. Fakat tuz giderme verimi ters ozmoz membranlarından oldukça düşüktür. UF ile karşılaştırıldığında ise NF ile daha yüksek miktarlarda organik madde giderimi gerçekleşmektedir (Eriksson, 1988; Raman, 1994).

NF membranlarının önemli ve farklı bir özelliği de iyon seçici olmalarıdır. Bir değerlikli iyonlar membrandan büyük oranda geçerler. Fakat sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar önemli oranda tutulurlar. Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçebilirliği önemli oranda anyonun değerliğine bağlılık gösterir. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre nanofiltrasyon membranlarında tutulma aşağıdaki sıraya göre artmaktadır:

Katyonlar : H^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}
Anyonlar : NO_3^-, CI^-, OH^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}

Buna göre örnek olarak bakır, kalsiyuma göre daha çok, kalsiyum da sodyuma göre daha çok tutulmaktadır. NF membranlarının bu seçimliliği, membrandaki negatif yük gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu gruplar elektrostatik etkileşimlerle çok değerlikli anyonların membrandan geçişini engellemektedirler. Buradaki yük gruplarına örnek olarak –COOH veya $–SO_3H$ verilebilir. Membran üretiminde bu yük grupları aşağıdaki yollarla oluşturulur:

• Membran polimeri kimyasal işlemlere sokularak

• Yüklü bir polimer ilave edilerek

• Yüklü bir monomer polimerize edilerek

NF prosesinden önce, ön arıtım metodlarının uygulanması gerekebilir. NF'de çözünmüş anorganik tuzlar, kolloidler, oksidanlar, partiküler maddeler, çözünmüş organik maddeler ve mikroorganizmalar önemli kirleticilerdir. Uygun membran tipi ve materyali, uygun modül seçimi ve filtrasyon parametreleri (akı, basınç ve sıcaklık vb.) ile kirlenme kontrol altına alınabilmektedir. Filtrasyon koşullarını optimize edebilmek için genelde uygun bir ön artımaya ihtiyaç duyulmaktadır. NF prosesinden önce ön arıtımın ihtiyaç duyulduğu durumlar ve uygulama alanları Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. NF prosesinde ön arıtım alternatifleri ve uygulama alanları (Schäfer ve ark. 2005)

Ön Arıtma	**çözünmüş tuzlar**	**kolloidler**	**partiküler maddeler**	**mikro organizma**	**oksidan**	**organik madde**
pH Ayarlama	●	●				
Antiskalant	●	●				
İyon Değiştirme	●	●				
Kireç-Soda ile Yumuşatma	●					
Desaturasyon Ünitesi	●					
Kompakt Hızlandırılmış Çöktürme Yumuşatması	●	●				
Filtrasyon		●	●			
Oksidasyon-Filtrasyon		●				
Koagülasyon		●				●
Koagülasyon ve Flokülasyon		●	●			●
Mikrofiltrasyon/Ultrafiltrasyon		●	●			●
Kartuş Filtre		●	●			
Klorlama				●		
Deklorlama					●	
Biyosidler ile Şok Arıtma				●		
Dezenfeksiyon				●		
Granüler Aktif Karbon				●	●	●
Biyolojik Arıtma		●				●
Elektromanyetik Arıtma	●	●	●			

NF prosesi ile sulardan sertlik ve pestisit giderilmesi (Bruggen, 1998; Schaep, 1998; Wittman, 1998), tekstil endüstrisinde atık suların arıtılması ve boyarmadde geri kazanımı (Schafer, 1999; Chakraborty, 2003), gıda endüstrisinde üretim yapılan tankların yıkanması sonucu oluşan atık suların (CIP atıksuları) geri kazanımı (Fritsch, 1998), kağıt endüstrisinde atk suların arıtılması ve geri kazanılması (Afonso, 1997; Manttari, 1997; Ahn, 1998), metal kaplama endüstrisinde asidik çözeltilerden metal iyonlarının ayrılması, makine yıkama sularının arıtılması ve geri kazanılması (Hilal, 2004; Mohammad, 2004; Tanninen, 2006) alanlarında yapılmış çalışmalar bulunmaktadır.

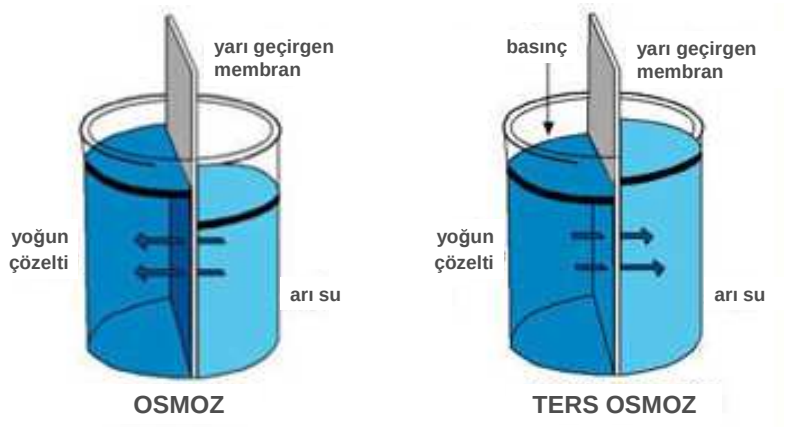
4.4. Ters Osmoz

Ters osmoz (RO) düşük molekül ağırlıklı maddelerin (anorganik tuzlar) ve organik maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. RO prosesinde yüksek hidrodinamik direnç gösteren yoğun membranlar kullanıldığı için yüksek basınç altında çalıştırılırlar (Mulder, 1996).

Osmoz olayı doğada bitki köklerinin topraktan suyu almaları, beden içindeki hücrelerin beslenmesi için kandan sıvı alıp vermeleri, böbreklerde kanın idrardan ayrılması gibi birçok yerde kusursuz olarak çalışmaktadır. Osmoz ile topraktaki sular, bitki kökü üzerindeki zarı açarak daha çok tuzlu olan bitki içindeki suların içine girer. Oysa toprak içindeki suyun basıncı yüksek bir ağacın kökündeki suyun basıncından daha azdır. Buna rağmen, topraktaki az mineralli su 100 metre yükseklikteki ağacın dahi kökü içine girer ve böylece ağaç ihtiyacı olan suyu ve mineralleri alır ve yaşamına devam eder. Bu doğa olayı az mineralli suyun daha çok mineralli suya kıyasla bir basıncı olduğunu kanıtlar. Suların tuzluluk (mineral) farkından doğan bu ozmotik basınç sayesinde, aynı atmosferik basınç altında bulunan su, canlıları veya hücreleri ayıran zardan (yani membrandan) diğer tarafa kolayca geçer (www.kimyaevi.com).

Ters osmoz, molekül ağırlığı çok düşük olan maddelerin çözelti içinden ayrılması prosesi olarak bilinmektedir. Osmoz, suyun yarı geçirgen bir membranın her iki tarafında osmotik denge sağlanıncaya kadar, saf su tarafından konsantre çözelti tarafına doğru akmasıdır. Denge halinde membranın her iki tarafında osmotik basınç aynı olmaktadır. Suyun akış yönünü değiştirmek için sisteme osmotik basınçtan daha büyük bir basınç uygulanmaktadır. Bu durumda su, saf su tarafına doğru akmaktadır. Bu

olaya ters osmoz denmektedir (Yalçın, 1998). Şekil 4.2'de osmoz ve ters osmoz görülmektedir.



Şekil 4.3. Osmoz ve ters osmozun gösterimi (Scott 1995)

Ters osmoz proseslerinde geri dönüş oranı ve akı değeri konsantrasyon, basınç, sıcaklık ve pH değişkenlerine bağlıdır. Membrandan geçen suyun (çözücünün) akısı, membrana karşı uygulanan ΔP hidrolik basıncından, Δπ besleme ve süzüntü arasındaki osmotik basınç farkının çıkarılması ile elde edilen eşitlik (4.1)'de gösterildiği gibi ifade edilebilir.

$$J = L_p(\Delta P - \Delta \pi) \qquad (4.1)$$

Burada,

J : Membrandan geçen su akısı

L_p : Membran geçirgenliği

ΔP : Basınç farkı

$\Delta \pi$: ozmotik basınç farkı

Eşitlik (4.1) hiçbir çözünmüş maddenin membrandan geçmediği ideal durumları gösterir. Ancak pratikte RO membranı düşük molekül ağırlıklı maddeleri bir miktar geçirir. Bu durum, gerçek osmotik basınç farkı $\Delta\pi$'nin σ gibi bir refleksiyon katsayısı (geri dönüşüm katsayısı) ile çarpılmasıyla hesaplanır. Tutma oranı R < % 100 olduğunda, $\sigma < 1$' dir. Bu durumda gerçek su akısı eşitlik (4.2)'de verilmiştir.

$J = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi)$ şeklindedir. (4.2)

Membrandaki gerçek ozmotik basınç farklılığı refleksiyon katsayısı (σ) ile tespit edilir. Membranın su veya çözücü geçirimlilik katsayısı olan Lp, membranın yapısına ve diğer bazı parametrelere bağlıdır. RO için bu değer 3.10^{-3}–6.10^{-5} m^3/m^2sabar arasında değişmektedir. Membrandan geçen çözünmüş madde akısı J_s, konsantrasyon gradyanına bağlı olup eşitlik (4.3)'deki gibi ifade edilir:

$$J_s = L_d\Delta C \quad (4.3)$$

L_d : Çözünmüş madde geçirimlilik katsayısı

ΔC : Konsantrasyon farkı

L_d katsayısı, RO' da 5.10^{-3}–1.10^{-4} msa^{-1} arasında değişmektedir (Scott 1995).

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) ve membrandan geçmeyen kısımdır (retenteate). Bir ters osmoz prosesin sistematik görünüşü Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Proses genellikle 3 parametre ile değerlendirilmektedir. Bunlar da çöken maddelerin reddetme oranı R, suyun akısı j_w ve r suyun geri kazanımıdır.

$$R = 1 - \frac{C''}{C'} = \text{çöken maddelerin reddetme oranı} \quad (4.4)$$

R ayrıca aşağıdaki gibi de ifade edilebilir;

$$R = 1 - \frac{C''}{C'_b} \quad \text{veya} \quad 1 - \frac{C''}{C'_c} \quad (4.5)$$

$$R' = 1 - \frac{C''}{C'_w} = \text{membranın reddetme oranı} \quad (4.6)$$

C'_c : süzüntü fazındaki çözünen maddenin konsantrasyonu

C'_r : konsantre (retenteate) fazındaki çözünen maddenin konsantrasyonu

j_w suyun akısı ise;

$$j_w = \frac{\text{volumetrik, kütlesel, molar süzüntü oranı}}{\text{membran alanı}} \quad (4.7)$$

şeklindedir.

$$r = \frac{\sum j_w A_x \Delta t}{V_0} \text{ = kesikli sistemler için su yada çözücünün geri kazanımı} \quad (4.8)$$

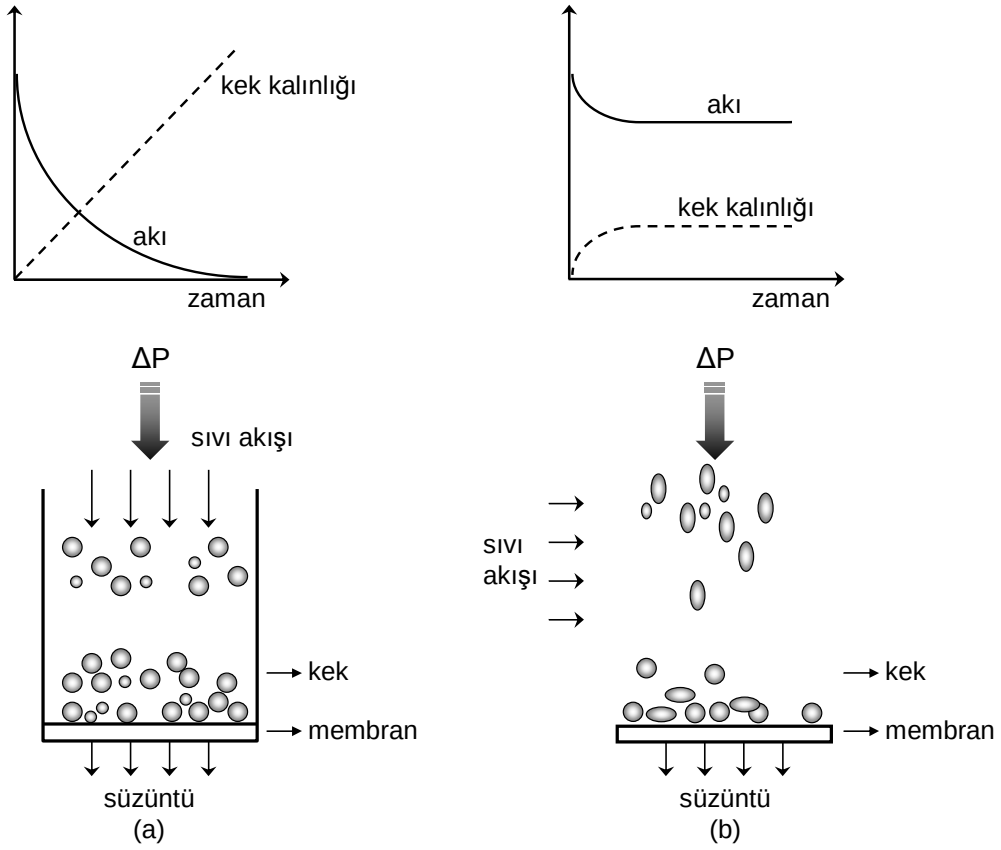
$$r = \frac{j_w A_x}{Q_i} \text{ = sürekli sistemler için su ya da çözücü geri kazanımı} \quad (4.9)$$

Ters osmozda ön arıtma ihtiyacı sistem tasarımında önemli rol oynamaktadır. Tıkanmış bir membranı temizlemek oldukça güç olmaktadır. Membranın tıkanmasını önlemek için suda bulunan askıda katı ve koloidal maddelerin ayrılması gerekmektedir (Scott 1995, Yalçın1998).

RO prosesi; deniz suyundan tatlı su üretimi (Moss, 1999; Matsuura, 2001) tekstil ve kağıt endüstrisi atık sularından renk giderimi (Koyuncu, 1999; Goatley, 2002; Allegre, 2005), metal kaplama endüstrisi atık sularının arıtılması ve geri kazanımında (Benito, 2002; Qin, 2002), süt endüstrisinde geri kazanımda (Re, 1998; Sarkar, 2006), tarımsal drenaj sularının arıtılması ve geri kazanılmasında (Lee, 2003; Oron, 2006) kullanılmaktadır (Kaya, 2007).

5. MEMBRAN FİLTRASYON MEKANİZMALARI

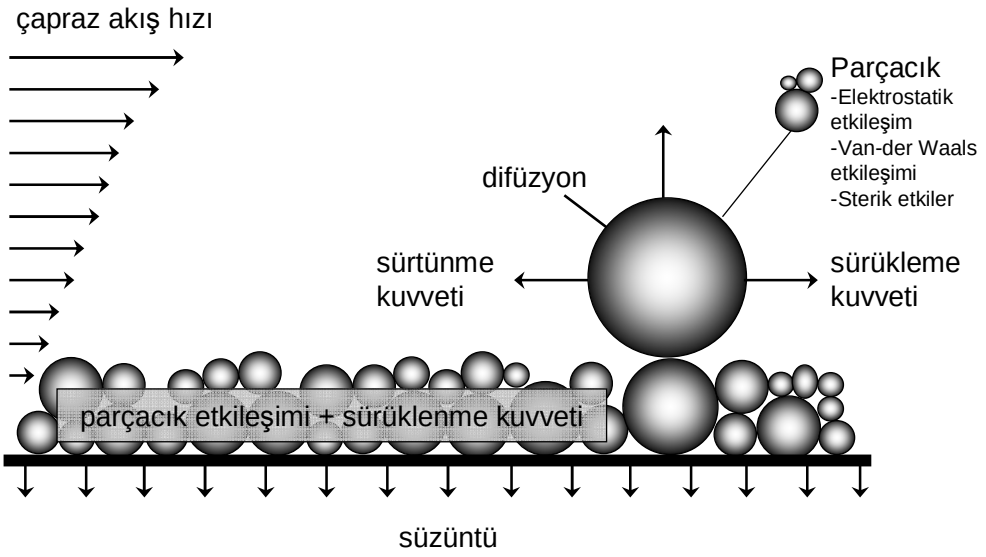
Basınç yürütücülü membran prosesleri klasik filtrasyon ve çapraz akış filtrasyonu olarak iki farklı şekilde işletilirler. Her iki filtrasyon tekniğindeki zamanla akıdaki değişim ve bunun sonucu olarak meydana gelen kek kalınlığına ait şematik gösterim Şekil 5.1'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Klasik ve çapraz akış filtrasyonunda akı azalması ve kek kalınlığının zamanla değişimi (a) Klasik filtrasyon (b) Çapraz akış filtrasyonu (Keskinler 1997)

Klasik filtrasyon uygulamalarında zamanla süzüntü akış hızında azalma meydana gelirken, çapraz akış filtrasyon uygulamalarında yüksek akı değerleri elde edilebilir ve sistem daha uzun zaman periyotlarında çalıştırılabilir. Ayrıca klasik akış filtrasyonda meydana gelen kek tabakası, çapraz akış filtrasyonda kontrol edilebilir boyutlardadır. Bunun nedeni çapraz akış filtrasyonunda direnç gösteren parçacık oluşumunun azalmasıdır. (Aydıner, 2006).

Çapraz akış filtrasyonunda membran malzemesi üzerinde tutulan parçacıklara bir çok kuvvet etki etmektedir. Bu kuvvetlerin belirlenmesi, membran kirlenmesi, akı kaybı ve giderme veriminin değerlendirilmesine imkan sağlamaktadır. Çapraz akış filtrasyonunda membran yüzeyi üzerinde tutunan parçacıklara etki eden kuvvetler Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



Şekil 5.2. Membran malzemesi üzerinde tutulan parçacıklara etki eden kuvvetler (Ripperger ve Altmann 2002)

5.1. Membranlarda Konsantrasyon Polarizasyonu ve Kirlenme

5.1.1. Konsantrasyon Polarizasyonu

Membran filtrasyonunda membrandan geçemeyen maddelerin zamanla membran üzerinde birikmesi sonucunda, membrana yakın bölgelerde besleme çözeltisinden çok daha yüksek konsantrasyona sahip bir ortam oluşur. Bu konsantrasyon membrana yaklaştıkça artarak, membran üzerinde maksimuma ulaşır. Bu durum membran yüzeyinden besleme çözeltisine bir geri akım oluşturur. Bu olaya "Konsantrasyon Polarizasyonu" adı verilir. Konsantrasyon polarizasyonunun etkileri:

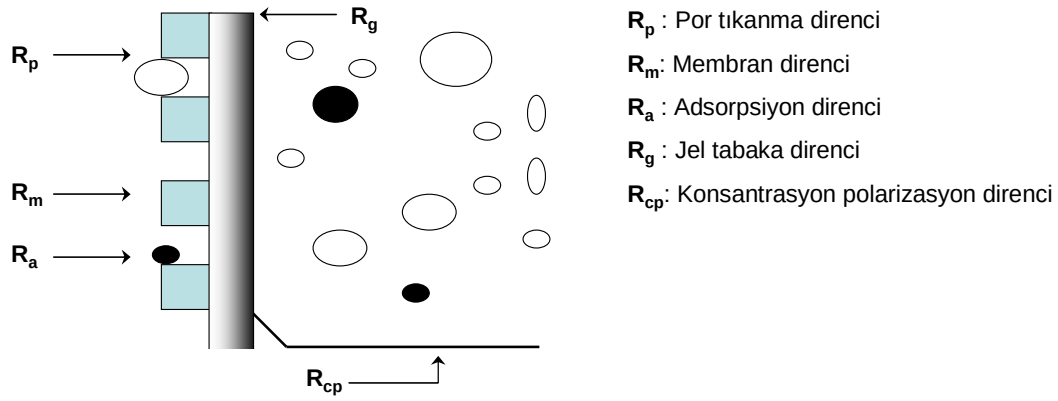
1. Membran yüzeyinde osmotik basıncın artması ve akının azalması

2. Membran yüzeyindeki konsantrasyon artışıyla membran gözeneklerinin tıkanması ve akının azalması

3. Membran arıtma veriminin değişmesi (Membranda tutunma oranı artabilir ya da azalabilir. Örneğin, membran yüzeyinde çözünmüş madde konsantrasyonu arttığında, tuz gibi düşük molekül ağırlıklı maddelerin tutunma oranı azalır).

4. Membran kirlenmesi olarak sıralanabilir (Mulder, 1996; Yalçın, 1998).

Konsantrasyon polarizasyonunda, yüksek molekül ağırlığına sahip maddeler membran üzerinde tutunarak membran yüzeyinde ikinci bir tabaka oluştururlar. Bu durumda düşük molekül ağırlıklı maddelerin membranda tutunma oranı da artar (Mulder 1996). Membranda meydana gelen dirençler Şekil 5.3'de gösterilmektedir.

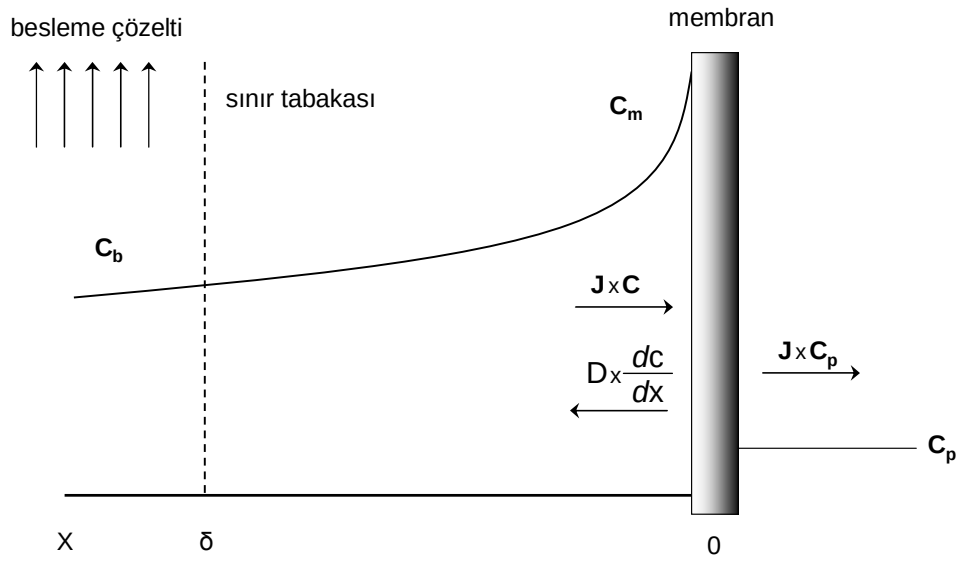


Şekil 5.3. Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri (Mulder, 1996)

Konsantrasyon polarizasyonu esas olarak adsorpsiyon, jel tabakası oluşumu ve gözeneklerin tıkanması gibi nedenlerden dolayı meydana gelebilir. Bütün bu faktörler membran içerisindeki taşınım sırasında besleme çözeltisi tarafında ek dirençler meydana getirir (Mulder, 1996; Cheryan, 1998). İdeal bir durumda akışkana karşı oluşan tek direnç, R_m ile ifade edilen membran direncidir. Membran, çözelti içindeki çözünmüş maddeleri geri çevirdiğinden, membran yakınında çözünmüş madde konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. Bu da konsantrasyon polarizasyonu direnci (R_{cp}) olarak adlandırılan ek bir dirence sebep olmaktadır. Zamanla membran kenarında meydana gelen konsantrasyon artışı daha da yükselmektedir. Bunun sonucu

jel tabaka (R_g) olarak adlandırılan bir direnç daha oluşmaktadır. Diğer bir direnç türü özellikle boşluklu membranlarda membran gözeneklerinin tıkanmasıyla oluşan por tıkanma direncidir (R_p). Son olarak oluşan direnç membran boşlukları üzerinde kirleticilerin adsorblanması ile oluşmaktadır. Aynı zamanda membran delikleri üzerinde konsantrasyon artışı boşluk çapının daralmasına da sebep olmaktadır. Bu da (R_a) ile gösterilmektedir.

Konsantrasyon polarizasyonu filtrasyonun ilerleyen aşamalarında daha da yoğunlaşarak bir kek tabakası gibi davranmaya başlar ve membranın bir parçası gibi ayırma prosesine önemli oranda katkıda bulunur. Bir süre sonra membran yüzeyindeki konsantrasyon birikmesi geri difüze olmaya başlar. Durum daha kararlı hal alır ve iki yöndeki difüzyon birbirine eşitlenir. Böylece, membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon profili, sınır tabakası içinde gözlemlenir. Bu durum Şekil 5.4'de gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Membran yüzeyinde konsantrasyon profili (Mulder, 1996; Yalçın, 1998, Sınmaz, 2007)

Membrandan δ kadar mesafede, C_b konsantrasyonlu, tam karışımlı akım olduğu varsayılırsa, membrana doğru yaklaştıkça, sınır tabakası oluşumu gözlenecektir. Konsantrasyon bu sınır tabakası içinde, membran yüzeyine yaklaştıkça tam karışımlı olan C_b konsantrasyon değerinden bir maksimuma, C_m konsantrasyon değerine çıkar.

Bu tabaka içinde akışın yükü *JC* ile belirtilir. Çözelti içindeki maddelerin hepsinin membran tarafından % 100 tutulması halinde, membrandan geçen akışın yükü JC_p ile ifade edilir. Membran yüzeyinde meydana gelen birikme, geriye doğru difüzyon akımının oluşmasını sağlar. Kararlı durumda membrandaki kütle denklemi;

$$JC + D\frac{dC}{dX} = JC_p \tag{5.1}$$

ile belirtilir. Sınır şartlarında,

$$X = 0 \text{ …….. } C = C_m \tag{5.2}$$

$$X = \delta \text{ …….. } C = C_b \tag{5.3}$$

olur. Eşitlik (2.11) tekrar düzeltilmesi ve integrasyonu sonucunda;

$$J(C_p - C) = D\frac{dC}{dX} \tag{5.4}$$

$$\int_{\infty}^{0} J dX = D\int_{C_m}^{C_b} \frac{dC}{C_p - C} \tag{5.5}$$

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = e^{J\delta/D} \tag{5.6}$$

bağıntısı elde edilir. Burada, difüzyon katsayısı, *D*, sınır tabakası kalınlığı, δ, arasındaki oran, *k*, kütle transfer katsayısı

$$k = \frac{D}{\delta} \tag{5.7}$$

ile ifade edilir. Gerçek giderme verimi (*Rg*);

$$R_g = 1 - \frac{C_p}{C_m} \tag{5.8}$$

ile ifade edilirse, eşitlik (5.9);

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_g + (1\text{-}R_g)\exp\left(\frac{J}{k}\right)} \qquad (5.9)$$

halini alır. Burada C_m ve C_b sırasıyla membran yüzeyinin ve besleme çözeltisinin konsantrasyonlarını temsil etmektedir. C_m/C_b oranı konsantrasyon polarizasyonu modülü olarak adlandırılmaktadır. Bu oran artan giderme verimi (R_g) ve azalan kütle transfer katsayısı ile artar. Yüksek k değeri konsantrasyon polarizasyonunun düşük olduğunu gösterir. C_p ise süzüntü akımındaki konsantrasyondur. Çözelti içindeki bütün maddelerin membran tarafından tutulduğu ideal durumda (R=1 ve C_p=0) Eşitlik 5.10;

$$\frac{C_m}{C_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \qquad (5.10)$$

halini alır. Bu hal, kararlı durumu ifade eder. Burada, C_m/C_b oranı, sınır tabakası kalınlığı ve akı ile artar, artan çözünmüş madde difüzyonu azalır. Buradan yüksek geçirgenliğe sahip membranlarda polarizasyon oluşumunun daha zor olduğu anlaşılmaktadır.

Konsantrasyon polarizasyonu genelde giderilebilir özelliktedir. Konsantrasyon polarizasyonunu azaltmak ve kütle transferini arttırmak için membran yüzeyine yakın bölgede iyi bir karışım sağlanmalıdır. Bu karışımı sağlamak için, besleme kanalında hız artırılmalı ve türbülanslı akımlar oluşturulmalıdır (Kural, 2000; Sablani, 2001).

5.1.2. Membran Kirlenmesi

Besleme suyunda bulunan partiküller membran yüzeyinde birikerek membranda kirlenmeye ve tıkanmaya sebeb olabilmekte, membranın verimini ve ömrünü azaltabilmektedir. Bu sebeple sistemde ön arıtıma işlemi oldukça önemlidir. Membranlarda kirlenme ve tıkanma birçok faktörün etkisi ile gerçekleşebilmektedir. Bunlar;

• Metal oksitler ve kolloidler

• Biyolojik kirleticiler (membran yüzeyinde jel yapıda materyaller)

• Silt – modülü tıkayan askıdaki katılar ve partiküller

• Tuz bileşiklerinin çökelmesi (konsantrasyonları çözünebilirlik limitinin üzerindeki tuz bileşikleri membran yüzeyinde çökelebilirler. $CaCO_3$, $CaSO_4$ gibi (Kieviewicz 2006).

• Sistemin normal çalışma basıncından çok daha yüksek basınçta çalıştırılarak mekanik dayanımının bozulması

• Kimyasal ilgi (poliamid membranların klor ile etkileşim kurması, selüloz asetik membranların kolayca hidroliz olmaları)

• Biyolojik tıkanma -membran yüzeyinde bakteri büyümesidir.

5.2. Membran Temizlenmesi

Endüstride genellikle membranların temizlenmesi, akıda belirli bir oranda azalma meydana geldiğinde yapılmaktadır. Membranlarda en fazla izin verilebilen akı kaybı miktarı % 10-30'dur. Prosesin kirlenme durumuna bağlı olarak belirli periyotlarda temizleme işlemi yapılmalıdır.

Membranların temizlenmesi işlemi, fiziksel temizleme yöntemleri ve kimyasal temizleme maddeleri kullanılarak yapılmaktadır. Fiziksel temizleme işleminde, kirliliklerin giderilmesi için ters yıkama ve düz yıkama yapmak, titreşim ve ses dalgası oluşturmak yeterlidir (Chen, 2003).

Membranların kimyasal maddeler ile temizlenmesi, temizleyici maddelerin membran kirleticilerine ve membran uygunluğuna bağlıdır. Bu nedenle kirliliğin bileşiminin bilinmesi membranların temizlenmesinde büyük önem taşır. Anorganik kirliliklerin giderilmesinde asidik ürünlerle yıkanma tavsiye edilmektedir. Organik kirlilik tabakaları için ise bazik yıkayıcılar daha uygundur. Hidroklorik asit, fosforik asit ve sitrik asit gibi kimyasal temizlemede kullanılan asitler kabuk bağlayıcı bileşikleri etkili bir şekilde uzaklaştırırlar. Mikroorganizmalar ile kirlenme durumunda dezenfektanlar 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 (Baker, 2002).

Membran sisteminin sterilazyonu bakteri büyümesini kontrol etmek için gereklidir. Selüloz asetat membranları için besleme suyunun klorlanması bakteri büyümesinin kontrol edilmesinde yeterlidir. Poliamid ve ara yüzeyli kompozit membranlarda besleme suyu sterilize edilmez çünkü bu membranlar genellikle biyolojik kirlenmeye karşı dayanıklıdır. Biyolojik kirlenmeyi önlemek için membran temizleme programının bir parçası olarak formaldehit, peroksit ya da perasetik asit çözeltilerini kullanmak gereklidir (Baker, 2002).

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 (Ho, 2001).

5.3. Hibrit Membran Prosesleri

MF ve UF membranlar kullanılarak su arıtımında yüksek seviyelerde katı-sıvı ayırma verimi elde edilmesine karşılık, bu tip membranlarla çözünmüş organik ve anorganik safsızlıklar etkin bir şekilde giderilememektedir (Watanabe, 1999; Konieczny, 2006; Gai, 2008). Son yıllarda yapılan çalışmalarda, etkili ve çok düşük basınç seviyelerinde işletilebilmeleri sebebiyle kolaylık ve ekonomiklik sağlayan MF, UF proseslerinin, alışıla gelmiş arıtma prosesleri ile birleştirilerek hibrit uygulamalarla atık sulardan çözünmüş maddelerin ve safsızlıkların gideriminde kullanılabilecekleri görülmüştür (Ritchie, 2002; Gai, 2008; Kabay, 2008). Bunlar arasından özellikle koagülasyon-mikrofıltrasyon, membran biyoreaktörler, vakum yürütücülü membran-flotasyon, membran-ozonlama ve membran-elektrokoagülasyon sistemlerinin, su ve atıksu arıtımında önemli derecede dikkat çeken yenilikçi hibrit prosesler olduğu görülmektedir (Konieczyn, 2006; Peleka, 2006). Geleneksel membran arıtma sistemlerine kıyasla hibrit membran prosesleri, membran kirlenme problemlerinin giderilmesi, daha iyi akı ve daha yüksek giderme verimi elde edilmesinden dolayı tercih

edilmektedir. Ayrıca hibrit membran prosesleri ile filtrasyon performansı iyileştirilmekte, enerji tüketimi ve geri yıkama süresi azaltılmaktadır (Lazaridis, 2004).

Mikrofiltrasyon düşük basınçlı bir membran proses olup, kullanılan membranların gözenek boyutları metal iyonlarını tutabilecek boyutta değildir. Yenilikçi teknolojik yaklaşımlar ile atık sulardan ve içme sularından ağır metallerin gideriminde membran teknolojilerinin kullanımı giderek artmaktadır. Bu çalışmaların başında, seçici metal bağlayıcı malzemeler (polimer, suda çözünen oligomer, toz adsorban ve iyon değiştirici, demir hidroksit) kullanılarak düşük ya da yüksek metal içeren atık suların çapraz akış MF ve/veya UF uygulaması ile sulardan metallerin giderimi yer almaktadır. Bir diğer uygulama da elektrokoagülasyon (EC) ve membran prosesinin birarada EC/çapraz akış mikrofıltrasyon (ÇAMF) hibrit uygulaması ile yapılarak ağır metal giderimi şeklindedir. Bu tip uygulama daha çok As ve Se gibi metallerin giderimi için kullanılmaktadır. Bu proseste seçici metal bağlayıcı malzeme EC ünitesinde üretilmekte ve metal bağlı malzeme giderimi ÇAMF ünitesinde gerçekleştirilmektedir (Kitpati, 2001).

Bugünlerde sorbent-membran hibrit sistemi, su arıtımında esas olarak, mikrobiyal kirleticilerin, bulanıklığın ve çözünmüş organik maddelerin gideriminde kullanılmaktadır (Zhou, 2002). Özellikle sorbent-MF prosesinin sulardan ağır metal gideriminde yenilikçi teknolojilerden biri olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir (Yıldız, 2004; Danis, 2005). Sorbent-MF sistemi, sinerjik bir çalışma ile iki etkin su arıtma prosesinin yararlı yönlerini birleştiren bir sistemdir. Bu sistemde yeterli temas süreleri sağlanmakta ve adsorpsiyonla giderime ilave olarak MF prosesi kullanılarak ilave giderim verimi elde edilmektir. Sorbent-MF sistemi gelecek vaat eden bir hibrit membran uygulaması olup, bu prosesin su ve atıksuların ileri arıtımı ve geri kazanımı konusunda gelecekte yaygın olarak kullanılabileceği öngörülmektedir (Zhou, 2002; Basar, 2006). Busistemle su ortamındaki metal iyonlarının, düşük işletme maliyetleri içeren MF hibrit prosesi ile arıtımı sağlanabilmektedir (Basar, 2006).

UF ve MF membranları, membran prosesleri ile ağır metal giderimde ön arıtma basamağı olarak kullanılarak NF ve TO mebranlarındaki kirlenmelerin ve yüzeydeki tıkanmaların önüne geçilerek proses verimi artırılabilineceği düşünülmüştür.

6. KAYNAK ARAŞTIRMASI

6.1. Membranlar Prosesleri İle İlgili Kaynak Araştırması

Udin, M.T.(2007) ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, NF-90 ve NF-200 olarak adlandırılan iki tip nanofiltrasyon membran kullanarak içme suyundaki arseniğin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Ayrıca, kullanılan bu membranların performansı üzerine uygulama basıcı (5-20 bar aralığı), besleme konsantrasyonu (As(V) için 100-1000 μgL^{-1}, As(III) için 50-250 μgL^{-1} aralığı), pH (5-12 aralığı) ve sıcaklık (15-35°C aralığı) gibi çeşitli çalışma şartlarının etkileri incelenmiştir. Beslemenin konsantrasyonunun, pH'ının ve çalışma sıcaklığının süzüntü içerisinde kalan arsenik miktarının tayininde belirleyici bir faktör olduğu bulunmuştur. Her iki membran için, As(V) iyonlarının uzaklaştırma seviyesi %98'den daha büyük değerlerdedir. Ancak aynı membranlar ile yapılan çalışmada As(III) iyonlarının uzaklaştırma seviyesi As(V) iyonlarına göre daha düşük kalmıştır. Bundan dolayı, içme suyunu Çevre Koruma Örgütü'nün belirlediği kalite standartlarına uygun seviyeye getirmek için As(III) içeren su nanofiltrasyon membran ile filtrasyondan önce ön oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. As(V) içeren su ile yapılan çalışmada ön oksidasyon işlemi kullanılmamıştır. 100-1000 μgL^{-1} As(V) besleme konsantrasyonunda, NF-90 membranı ile yapılan çalışmalarda maksimum kirletici seviyesi (MCL) olarak belirlenmiş 10 μgL^{-1} As(V) değerinin altında süzüntü konsantrasyonları bulunmuştur. NF-200 membranı ile yapılan çalışmalarda ise 500 μgL^{-1} As(V) besleme konsantrasyonuna kadar MCL değerlerinde uzaklaştırma yapılırken, 500 μgL^{-1} As(V) besleme konsantrasyonunun üzerindeki değerlerde süzüntü konsantrasyonu 10 μgL^{-1} As(V)'nin üzerinde bulunmuştur. Her iki membran kullanılarak As(III) uzaklaştırması için yapılan çalışmalarda 50 μgL^{-1} As(III)'nin üzerindeki besleme konsantrasyonlarında MCL değerinin üzerinde süzüntü konsantrasyonu bulunmuştur.

Urase, T. (1998) ve çalışma arkadaşları ticari bir membran olan ES-10 adlı nanofiltrasyon membranını kullanarak As(III), As(V) ve dimetil arsenik asit(DMMA) gibi arseniğin farklı yapılarının uzaklaştırılmasına pH ın etkisini incelemişlerdir. ES-10 nanofiltrasyon membranı ile As(III) iyonlarının uzaklaştırılmasında pH 10 da %89, pH 3 de ise %50 değerinde bir uzaklaştırma gerçekleşmiştir. Bu deneysel sonuç, As(III) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesinin pH değerinin artmasıyla arttığını göstermektedir.

As(V) uzaklaştırmasında pH ın etkisi ise As(III) uzaklaştırılmasında pH etkisine göre daha düşük derecede artmıştır. As(V) uzaklaştırılmasında, pH 3 de %87 pH 10 da ise %93 uzaklaştırma yüzdeleri bulunmuştur. Dimetil arsenik asitin (DMMA) uzaklaştırmasında pH 3-10 aralığında %98 lik uzaklaştırma yüzdesi gözlenmiştir. Bu üç farklı arsenik yapıları ile yapılan uzaklaştırma çalışmaları 0,24 MPa uygulama basıncı, $3{,}2.10^{-6}$ ms^{-1} hacim akısı ve 600 μgL^{-1} besleme konsantrasyonu sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

Xia, S. (2007) ve çalışma arkadaşları Çin'in birçok bölgesinde hastalık riski taşıyan yeraltı sularındaki arsenik seviyelerinin kontrolü ve bu kirliliğin giderilmesi için nanofiltrasyon membranlar kullanarak çalışmalar yapmışlardır. Sentetik su numuneleri ile membran verimliliği üzerine yapılan çalışmalarda, uygulama basıncı 0,15-0,4 MPa aralığında çalışılmış ve 0,365 MPa olarak tespit edilmiştir. 20-90 μgL^{-1} olan farklı As(V) ve As(III) besleme konsantrasyonlarında As(V) iyonu için %90'ın üzerinde giderilme yapılırken As(III) iyonu için bu değer %20'nin altında kalmıştır. pH'ın etkiside incelenmiş ve pH 3-10 aralığında yapılan çalışmalarda pH 10 değerinde giderim yüzdesi her iki iyon içinde arttığı ve diğer pH değerlerine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak As(V) ve As(III) iyonlarının giderilmesi için yapılan çalışmalarda As(V) iyonları neredeyse %100 oranında giderilmektedir.

Oehmen, A. (2006) ve çalışma arkadaşları, içme suyu kaynaklarında bulunan, yüksek oranda toksik etkiye sahip olan, arsenik ve civanın uzaklaştırılmasında farklı bir metot olan iyon değiştirici membran biyoreaktör işlemini uygulanmışlardır. Bu metot, kirletici maddenin uzaklaştırılmasında iyon değiştirici membran ile biyolojik uzaklaştırmayı birleştirmiştir. Sonuç olarak, içme suyundan arsenik ve civanın uzaklaştırılmasında iyon değiştirici membran biyoreaktör sisteminin geleceği olan bir teknoloji olduğunu ve bu sistemde bakteri veya metabolik yan ürünler yoluyla ikincil kirlenme riskinin ortadan kalktığı belirtilmiştir.

Ritchie, S.M.C. ve Bhattacharyya, D. (2002), çalışmalarında ağır metallerin yeraltı suları ve diğer sulardan uzaklaştırılmasında hibrit sistemler kullanmışlardır. Sudaki toksik-olmayan bileşikler ters osmoz ve iyon değiştirme tekniklerinin etkinliğini azaltmasından dolayı hibrit sistemlerden faydalanmışlardır. Bu tekniklerin birleştirilmesi sonucu oluşan hibrit sistemler bazı sorunların çözümüne yardımcı olmuştur. Çift değerlikli anyonların ayrılmasında daha iyi sonuçlar verdiği için sülfat

seçimliliği nitratın seçimliliğinden çok büyük olduğu hallerde NF'nin ön muamele basamağında etkin olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Sonuç olarak, farklı türde ve farklı özelliklere sahip kirleticiler içeren suların muamelesinde hibrit işlemlerin daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir.

Glucina, K. (2000) ve arkadaşları çalışmalarında entegre membran sistemlerinin yüzey suyu uygulamasındaki verimliliğini araştırmışlardır. Çalışmada iki tane entegre sistemin (UF/RO ve hali hazırda bulunan alışılagelmiş arıtım tesisi/RO) karşılaştırılması yapılmıştır. Her iki sistem de elde edilen suyun kalitesi en katı kural ve düzenlemeye uygun olduğu tespit edilmiştir. Ön muamele işleminde hem UF prosesi hem de alışılagelmiş arıtıcı RO kirliliğini kontrol altına alacak şekilde sonuç vermiştir. Fakat yüksek akış hızlarında, UF prosesinin ön muamele işlemini ile kullanıldığı durumda, RO membranlarda az da olsa kirlilik tespit edilmiştir.

Brandhuber, P. ve Amy, G. (2001) çalışmalarında, negatif yüklü NF membran sistemleri kullanarak, membran işletim şartlarının ve su kalitesinin arsenik giderilmesi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bunun için seri bağlı masa üstü ölçekli deney düzenekleri kullanılmıştır. Bu deneylerde ölçülen arsenik rejeksiyon(reddetme) değerleri genellikle Donnan teorisi ile uyum göstermiştir. Çift değerlikli iyonların varlığı anyonik As (V) rejeksiyonunu olumsuz yönde etkilemiştir. Ayrıca, UF membranı ile As (V) rejeksiyonunun konsantrasyon polarizasyonu ile de olumsuz yönde etkilendiği görülmüştür.

Han, B. (2002) ve çalışma arkadaşları, çalışmalarında pıhtılaştırma (flokülasyon) ve MF (mikrofiltrasyon) işlemleri ile içme suyundan arsenik giderilmesini araştırmışlardır. Pıhtılaştırıcı olarak demir klorür ve demir sülfat kullanılmıştır. Sonuçlar, MF işlemi öncesinde pıhtılaştırma yapmanın arsenik uzaklaştırmasında belirgin bir gelişmeye neden olduğunu göstermiştir. MF işlemi için enerji gereksinimi diğer membran proseslerine (RO, NF ve UF) göre daha düşük ve akı daha yüksek olduğu için pıhtılaştırma ve MF, içme suyundan arsenik uzaklaştırmasında, etkin bir metot olabileceği belirtilmiştir.

Saitua, H. (2005) ve arkadaşları, çalışmalarında NF membran kullanarak sentetik sular ve yüzey sularından arsenik giderilmesini araştırmışlardır. Sentetik çözeltilerde arsenik giderilmesi deneylerinde farklı konsantrasyonu, basınç, çapraz akış hızı ve

sıcaklıklarda çalışmalar yapılmıştır. Arsenik rejeksiyonu, iyon konsantrasyonu artışı ile orantılı olarak artmıştır. Çalışılan işletme şartları altında arsenik rejeksiyonunun basınç, akış hızı ve sıcaklıktan bağımsız olduğu tespit edilmiştir. As(V) için ortalama rejeksiyon oranı % 95 iken sülfat için % 97 olduğu tespit edilmiştir.

Brandhuber, P. ve Army, G. (1998) yaptıkları çalışmada içme sularında arsenik seviyesinin maksimum kirlilik seviyesi (MCL) değerlerinin altına düşürülmesi için faydalı bir metot olarak kullanılan membran metodu ile ters osmoz, nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlar kullanarak çalışmalar yapmışlar. Ters osmoz membranlar olarak, RO1 (TFC 4921), RO2 (TFC 4820-ULPT), RO3 (AG 4040) ve RO4 (4040 LSA-CPA2), nanofiltrasyon membranlar olarak NF1(NF70 4040-B), NF2(HL-4040F1550) ve NF3(4040-UHA-ESNA), ultfrafiltrasyon membran olarak ise UF1(GM-4040F-1020) membranlar kullanılmıştır. UF membran ile yapılan çalışmada As(V) ve As(III) iyonlarının giderilme seviyesi sırasıyla %50 ve %10 un altında kalmıştır. NF membranlarda ise bu değerler As(V) için %95'in üstüne, As(III) için %50'nin üstüne çıkmıştır. Ters osmoz membranlar ile yapılan çalışmalarda ise As(V) için en düşük giderilme değeri %95 seviyelerinde olurken, As(III) için en yüksek giderilme seviyesi %85 seviyelerinde olmuştur.

Wang, X. ve çalışma arkadaşları (2009), çalışmalarında GE-HL nanofiltrasyon membranları ile içme sularından As(V)'in uzaklaştırılmasını laboratuar skalasında incelemişlerdir. As(V) uzaklaştırılmasında konsantrasyon (0-200 μg/L), pH, karşıt iyon ve benzer iyon etkilerine bakmışlardır. NF membranının %90'dan fazla bir uzaklaştırma oranı göstermiştir. Ayrıca As(V)'in reddetme oranının As(V)'in konsantrasyonunun artması ile azaldığı ve pH'nın artışıylada artığını gözlemişlerdir (pH 6,75'de %96). Dahası, birlikte bulunan Cl-, Na^{+}, SO_4^{-2} ve Ca^{+2} iyonları arasında negatif ilişki gözlemlenmiştir ve As(V) uzaklaştırılmasında çiftli iyonlar tekli iyonlara göre daha belirgin etkiler göstermektedir.

Nguyen, C.M. ve çalışma arkadaşları (2009) ticari bir nanofiltrasyon membranı olan NE 90 membranı ile sentetik sularda arsenik giderim çalışmasında başlangıç arsenik konsantrasyonu, arsenik türleri ve çeşitli elektrolitlerin arsenik giderimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Arsenik gideriminde önemli olan MWCO, elektrokinetik yük ve ayrı ayrı tuzların tutulum karakteristikleri gibi önemli özellikleri belirlemişler ve membranın arsenik uzaklaştırma kapasitesini sterik dışlama üzerinden kontrol eden

Donnan dışlamasının baskın olması sonucunda As (V)'in As (III)'e göre daha yüksek oranlarda giderildiğini belirtmişlerdir. Dahası, tek iyonlu As (V) gideriminin anyonların ortak etkileşimlerine bağlı olarak Cl^- iyonunun varlığı ile artmış ve SO_4^{-2} iyonunun varlığı ile azaldığını sentetik sularda arsenik giderimi çalışmalarıyla göstermişlerdir. As (V) ve As (III)'ün başlangıç konsantrasyonları 50 µg/L iken As (V) uzaklaştırması pH aralığının tamamında artan pH ile artmış iken, As (III) uzaklaştırması belirgin olarak pH 8 -10 aralığında artmıştır. Membranın arsenik tutma verimi ayrıca sentetik su ile de değerlendirilmiştir. 20, 50, 70 ve 100 µg/L arsenit ve arsenat içeren besleme çözeltilerinden pH 7'de uzaklaştırma oranı As (V) için 89-96% ve As (III) için 41-44% olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, uygulanan basıncı 138 kPa dan 552 kPa ya (20-80 psi) yükseltmenin arsenik ayırma verimini %3 den daha az artırdığı tespit ettiklerini belirtmişlerdir.

Topal, Y. (2009) çalışmasında, içme sularından arsenik giderimi için pıhtılastırma ve membran filtrasyonu metotları kullanarak membran türünün, kullanılan koagülant türünün arsenik giderimine olan etkisini araştırmıştır. Deneyler, arseniğin yeraltı sularında okside olmamış şekilde rastlanan formu olan arsenit (As^{3+}) ve yüzeysel sularda bulunan okside olmus formu olan arsenat (As^{5+}) türleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon işlemi sodyum hipoklorit kullanılarak gerçeklestirilmiş, pıhtılaştırma adımlarında demir klorür (III) ve demir(II) sülfat kullanılmış, membran filtrasyonu olarak ultrafiltrasyon membranı olarak UC030T, UC100T, UC010T ve nanofiltrasyon membranı olarak NP010, NP030 ile çalışmıştır. Bu çalışmanın sonunda arsenik gideriminde arsenik türünün ve kullanılan membranların MWCO'larının büyük önem taşıdığını bildirmiştir.

Moore, K. (2005) yapmış olduğu çalışmada ortalama olarak toplam arsenik miktar 42 μgL^{-1} olan ve çoğunluğu arsenit formunda bulunan Virgin bölgesine ait yer altı sularından NF90, NF270 ve XLE membranlarıyla arsenik giderim çalışmaları yapmış, bu membranların tek başına arsenik giderimi için yeterli olmadığını belirtmiş ve ortamdaki arsenitlerin arsenata MnO_2 ile oksidasyonu sonrasındaki çalışmalarında önemli bir şekilde arsenik giderimi olduğunu belitmiştir. MnO_2 basamağı olmadan membranlarla yaptığı çalışmada arsenik giderimi en fazla %50'iken, MnO_2 ile oksidasyon sonrasında en az arsenik giderim veriminin %90 civarında olduğunu bunun

sonucunda ortamdaki arsenik türünün giderim prosesini seçerken çok önemli olduğunu belirtmiştir.

6.2. Hibrit Sistemler İle İlgili Kaynak Araştırması

Su ve atık su arıtımında mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon teknolojisinin uygulanması üzerine pek çok çalışma bulunmakla birlikte, sularda bulunan ağır metallerin gideriminde bu membranların hibrit proseslerde kullanılması çalışmaları gün geçtikçe artmaktadır. Bazı hibrit sistem çalışmaları ile ilgili literatür özetleri aşağıda verilmiştir.

Nguyen, V.T. ve çalışma arkadaşları (2009), arsenikli sulardan As(III) ve As(V) türlerinin giderilmesi ile olarak nanofiltrasyon NTR729HF membranı kullanarak arsenik giderim çalışmalarına ek olarak hibrit membran sistemleri ile giderimdeki değişikliği izlemek amacıyla gözenek boyutu nanofiltrasyon membranlarından daha küçük olan mikrofiltrasyon membranlarıyla nano valans demir(nZVI) ilaveli hibrit bir membran sisteminde denemeler yapmış ve sonuçların hibrit sistemde daha fazla arsenik giderimi sağlandığını gösterdiğini belirtmişlerdir. Nanofiltrasyon membranı ile yapılan denemelerde As(III) %57 giderilebilirken As(V) %81 oranında giderilmiştir. Mikrofiltrasyon ile arsenik giderimi denemelerinde ise As(III) % 37, As(V) % 40 giderilmiş olmasına rağmen nZVI ilavesi ile yapılan denemelerde arsenik giderimi büyük ölçüde artmış As(III) için % 84 As(V)için % 90 olduğu görülmüştür.

Iqbal, J. ve arkadaşları (2007) misel büyütmeli ultrafiltrasyon membran prosesi (MEUF) ile dört farklı katyonik yüzey aktif madde kullanarak arsenat uzaklaştırması çalışmalarında en yüksek uzaklaştırma verimini CPC ile % 96 olarak bulmuşlardır. CTAB kullanıldığında verimi % 94, ODA ile % 80'den fazla, BC kullanıldığında ise % 57 olarak bulunduğunu belirtmişlerdir. Bunun sebebinin BC'nin kritik misel konsantrasyonunun (MCM) diğer yüzey aktif maddelere göre daha fazla olmasından kaynaklandığını vurgulamışlardır. Arsenik uzaklaştırılmasında çözelti pH'sını incelemişler ve azalan pH değeri ile arsenik uzaklaştırma verimininde azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca ortamda fosfat bulunduğunda bu verimin % 5-8 azaldığını, bu düşüşün sebebinin de miseldeki bağlanma yerleri için arsenat, nitrat ve fosfatların yarışmasından ileri geldiği söylenmiştir. Çapraz akış filtrasyon tekniğinde arsenik

uzaklaştırma verimliliği klasik filtrasyondakine benzer özellik göstermekle birlikte akıdaki düşüş çapraz akışlı filtrasyon tekniğinde daha azdır. Çalışmanın sonucunda, misel büyütmeli ultrafiltrasyon (MEUF) metodu ile yer altı sularından arsenat uzaklaştırılması diğer katı adsorban proseslerine göre daha uygun bir proses olarak değerlendirilmiştir.

Korngold, E., ve çalışma arkadaşları (2001) anyon değiştirici reçinelerle içme sularından arsenatın uzaklaştırılmasında güçlü bazik anyon değiştirici reçineler kullanarak prosesin verimliliğini etkileyen anyon değiştirici reçinenin tipi ve suyun kompozisyonu gibi parametre etkilerini araştırmışlardır. Rejenerasyon çözeltisinin geri dönüşümünü $FeCI_3$ ile çöktürerek sağlamışlardır. Sonuç olarak; içme sularından güçlü bazik anyon değiştirici reçineler kullanarak arsenatın % 99'undan fazlasını uzaklaştırmayı başarmışlardır. Fakat suda yüksek miktarda sülfat, klorür ve diğer anyonik türler bulunduğunda bu prosesin verimli olamayacağını belirtmişlerdir.

Mavrov, V. ve çalışma arkadaşları (2003); atık sulardan ağır metallerin ayrılması için maliyeti azaltmak ve atık su kirleticilerinin çevresel etkileri hafifletmek için geliştirdikleri bu yeni arıtım prosesini üç basamakta gerçekleştirmişlerdir: metali bağlayıcı bir maddeye tutturmak, yüklü bağlayıcı maddeyi ayırmak için kullanılan iki atık su fıltrasyonu, birincisinde az kirli atık su arıtımı için çapraz akışlı mikrofiltrasyon veya çok kirli atık su arıtımı için flotasyon ve mikrofıltrasyonu birleştiren hibrit bir proses ve son olarak bağlayıcı madde rejenerasyonu. Bağlayıcı madde olarak ticari zeolite P ile Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} metallerinin uzaklaştırılması incelendiğinde maddenin bakır ve çinko için %97'den daha fazla metal giderimi ile çok hızlı bağlanma kinetiği gösterdiği bulunmuştur. Sentetik zeolitin metaller için kapasitesi Zn^{2+} »Cu^{2+}»Ni^{2+} sırasıyla azalmıştır. Çapraz akışlı mikrofiltrasyon ile 0,3 bar transmembran basınçta membran geçirgenliği 100 L/m^2h'ye sabitlenerek, hibrit flotasyon-mikrofıltrasyon ile 40 mbar basınç ve 40 L/m^2h akı ile zeolit ayırımı gerçekleştirilmiştir.

Flore, V. ve Cabassud, C. (1999), Cu(II) iyonu gibi metalik bileşiklerin tam arıtımı için yeni bir hibrit prosesin uygulanabilirliğini tartışmışlar. Bu yeni sistem, yüksek yüzey alanına sahip ince boyutlu iyon değiştiricilerin membran reaktörlerde kullanılmasını içermektedir. Böylece kullanılan reaktantlardan ve enerjiden tasarruf edilmektedir. Taneciklerin farklı işleme tabii tutulduğu üç tip reaktör kullanmışlardır.

Membran reaktörlerin avantajları sabit yataklı iyon değişim prosesi ile karşılaştırılmıştır.

Klomfas, G. ve arkadaşları (2004); çalışmalarında doğal yüzey sularında bulunan kirleticilerin mikrofiltrasyon ve ultrafıltrasyon sistemlerin yanında aktif karbona adsorpsiyon ile membran ayırmayı birleştirdikleri hibrit sisteme etkisini incelemişlerdir. Seramik ve akpiler polimerik membranları kullandıkları sistemde, membran akısının deiyonize su ile yapılan fıltrasyondan daha düşük olduğunu, çünkü akının membran gözeneklerindeki tıkanmadan yani kirlenmeden dolayı azaldığını vurgulamışlardır. Deneylerden sonra, deiyonize su ile yapılan filtrasyon testlerinde kirlenmenin genellikle tersinir olduğunu bulmuşlardır. Hibrit sistemin ise tek başına mikrofıltrasyon veya ultrafıltrasyon proseslerinden daha verimli ve etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Çünkü akıdaki azalma diğer prosesler ile karşılaştırıldığında hibrit sistemde daha azdır.

Çakıroğlu. M.E. (2009), adsorpsiyon yöntemi ile sulardan arsenit ve arsenat giderimi çalışmasında adsorban olarak silikat katkısız akagenit (β - FeOOH) ve hematit (α-Fe_2O_3) kullanarak denemeler yapmış, adsorbanları hem pelet hem de toz formnda kullanarak yüzey alanının verime olan etkisini incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, adsorbanların toz formunda kullanılmasının pelet şeklinde kullanılmasına göre daha başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Adsorban olarak silikat katkılı (β-FeOOH) ham peletleri kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda As (III)'ün % 80,6 oranında giderildiğini, As(V)'in adsorpsiyon veriminin % 65,58 oranında olduğunu belirtmiştir. Silikat katkılı (β-FeOOH) kurutulmuş peletlerin adsorban olarak kullanıldığı denemelerde, As (III)'ün % 77,29'si ve As (V)'in %21,18'i uzaklaştırılmıştır. Silikat katkılı (β-FeOOH) tozları ile yapılan denemeler sonucunda arsenit ve arsenatın % 90 dan daha fazla uzaklaştırıldığı görülmüştür. Silikat katkılı (β-FeOOH) tozları ile yapılan denemelerde As (III)'ün % 93,452'i ve As (V)'in ise % 91,43 uzaklaştırılmıştır. Silikat katkısız akagenit (β-FeOOH) kullanımının % 100 e yakın verim sağladığı, hematitin (α-Fe_2O_3) ise arsenik giderimi için uygun olmadığını belirtmiştir.

Lazaridis, N.K. ve arkadaşları (2004) çalışmalarında sulu çözeltideki çinko iyonlarını, vakum sürücülü hibrit bir proseste gidermişlerdir. Proses, çözünmüş hava flotasyonu ile desteklenmiş suya batık 0,3 μm boyutunda membran ünitesinden ibarettir.

Çalışmanın ilk aşamasında zeolit üzerine çinko iyonlarının sorbsiyonu, ikinci aşamada ise metal bağlı zeolitin çözeltiden ayrılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Hibrit proses uygulaması ile 500 mg/L'ye kadar yüksek konsantrasyonda çinko iyonu giderimi sağlanabilmiş, flotasyon prosesi uygulanması halinde daha düşük membran geçiş basıncı ve daha yüksek membran geçirgenliği elde edilmiştir. Katı içeriğinin artması halinde bu etkinin daha açık olarak görülebildiği ifade edilmiştir. Membran içerisine zeolit geçişi olmadığı, çinko iyonlarının tamamının giderilebildiği ve flotasyon uygulaması ile zeolit malzemenin % 90'ının geri kazanılabildiği rapor edilmiştir.

Yıldız, E. (2004) çalışmasında, çapraz akışlı mikrofiltrasyon sistemi kullanarak sulu çözeltilerden fosfat iyonlarının giderimini araştırmıştır. Membran fıltrasyonundan önce kesikli sistemde uçucu kül ile fosfat iyonlarının uzaklaştırılmasını incelemiş, daha sonra membran fıltrasyonunda uçucu kül ile muamele edilen fosfat iyonları çapraz akışlı mikrofıltrasyon ile ayrılmıştır. Membran akılarına, uçucu kül miktarının, PO_4-P konsantrasyonunun, transmembran basınç düşüşünün ve membran tipinin etkileri ve fosfat giderimi (%) incelenmiştir. Selüloz nitrat membran için elde edilen sonuçların membran asetat membran için elde edilenden daha iyi olduğu bulunmuştur.

Danis, U. (2005), atık sulardan krom iyonlarının uzaklaştırılması için kırmızı çamurun çapraz akışlı mikrofıltrasyon prosesinde taşıyıcı olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. Proses parametreleri olarak pH, kromat/kırmızı çamur oranı, membran gözenek boyutu ve elektrolit konsantrasyonu ile süzüntü akısının kromat uzaklaştırılmasına etkilerini incelemiş ve endüstriyel bir atık olan kırmızı çamurun genellikle tersinir olduğunu bulmuşlardır. Hibrit sistemin ise tek başına mikrofıltrasyon veya ultrafıltrasyon proseslerinden daha verimli ve etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

Guo, W.S. ve arkadaşları (2005), çalışmalarında mikrofıltrasyon ünitesinden geçebilen çözünmüş organik bileşikler, birleştirilmiş membran adsorpsiyon hibrit sistemi (SMAHS) adı verilen tek bir prosesle önce ön-adsorpsiyon ile toz aktif karbon (PAC) taneciklerine tutulmuş, daha sonra da adsorplanmış organikler PAC ile birlikte membran fıltrasyon prosesi ile ayrılmıştır. PAC ilavesinin çözünmüş organik madde ve sentetik organik bileşikleri fiziksel olarak daha iyi ayırdığı, çözünmüş organik kirleticilerin membranda oluşturduğu direkt yüklemeyi azalttığı ve membran kirliliğini önlediği görülmüştür. Bu amaçla, fıltrasyon akısı, başlangıç PAC miktarı ve ön-adsorpsiyon süresi gibi değişen proses şartlarında yapılan deneylerle belirlenen

adsorpsiyon dengesi ve kinetik parametreler kullanılarak bir model geliştirmişlerdir. Membran işleminden önce yapılan 1 saatlik ön-adsorpsiyonun membran kirliliğini azaltmada önemli olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada kullanılan atık su için uygun havalandırma hızı, fıltrasyon akısı ve başlangıç PAC dozunun sırasıyla 16 L/min, 24 L/m^2h ve 5g/L olduğu sonucuna varmışlardır.

Yılmaz, İ. ve arkadaşları (2006) çalışmalarında, birleştirilmiş mikrofıltrasyon membran kullanarak bor sorpsiyonu için N-metil glukamin şelatlaştıncı reçineler ve bor-reçine komplekslerini uzaklaştırmak için sorpsiyon-membran hibrit prosesini değerlendirmişlerdir. Çalışmalarında hem sentetik bor çözeltisi hem de Kızıldere Jeotermal atıksuyu ile çalışmışlardır. Diaion CRB02 ve Dowex XUS 43594.00 ticari reçinelerini kullanmışlar ve bu reçineler için sorpsiyon kinetiklerini hesaplamışlardır. Diaion reçinesinin Dowex reçinesinden daha hızlı boru uzaklaştırabildiğini görmüşlerdir ve bu yüzden bu reçinenin hibrit prosesi için daha uygun olduğu sonucuna varmışlardır.

Kabay, N. ve arkadaşları (2006), içme sularında WHO tarafından belirlenen maksimum bor konsantrasyonunun 0,5 mg/L olduğunu belirterek iyon değişimi-mikrofıltrasyon hibrit sisteminin uygulanabilirliğini ve performansını incelemişler, diğer geleneksel olarak kullanılan iyon değişim prosesleri ile karşılaştırmışlardır. Deneylerinde N-metil glukamin grupları içeren şelatlaştırıcı reçineler kullanmışlardır. Öncelikli olarak ayrılmak istenen B, C sorbentine bağlanarak, BC kompleksi yarı-geçirgen membran ile sudan ayrılır ve BC kompleksi ikinci basamağa geçer. Daha sonra BC kompleksi B elementi ve C sorbentine ayrılarak sorbent rejenerasyonu ve geri dönüşüm sağlanmıştır. Kullanılan her iki reçinenin kinetik davranışlarına bakıldığında, bor konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna oranının Diaion CRB 02 (<50 um), Dowex (<50 um), Diaion CRB 02 (0,255-1,000 mm), ve Dowex (0,255-1,000 mm) için sırasıyla 5, 30, 60 ve 120 dakika temas süresinde 0,50'nin altına düştüğü gözlenmiştir. Diğer bir deyişle, daha küçük tanecik boyutlu reçinelerin bor sorpsiyonu için hibrit sistemlerde kullanımı oldukça hızlıdır.

7. MATERYAL VE METOT

7.1. Çalışmada Kullanılan Membranlar

Sulu çözeltilerden arsenik uzaklaştırılması deneylerinde mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları ile denemeler yapılmıştır. Osmonics'ten temin edilen mikrofiltrasyon JX membranı, ultrafiltrasyon GM membranı, nanofiltrasyon DL membranı ve Filmtec^{TM}'ten temin edilen nanofiltrasyon NF270 membranı, ters osmoz SWHR membranı kullanılmıştır. Çizelge 7.1'de deneyler esnasında kullanılan membranların karakteristik özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 7.1. Deneylerde kullanılan membranların karakteristik özellikleri

Membran	Membran Türü	MWCO	Uygulanabilecek Max. Basınç (bar)	Uygulanabilecek pH Aralığı	Uygulanabilecek Max. Sıcaklık (°C)	NaCl Reddetme Oranı (%)	Klor Toleransı (ppm)
JX	MF	0,3 µm	1-2	2-11	90	-	50000
GM	UF	8K-PEG	1-4	2-11	90	-	1000
DL	NF	Sukroz & glukoz	40	1-11	90	%96-$MgSO_4$	1000
NF 270	NF	200-300 Da	40	3-10	45	95	-
SWHR	RO	-	120	2-11	45	99,6	<0,1

7.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sulu çözeltilerden As(III) ve As(V) giderilmesi çalışmalarında besleme çözeltilerinin hazırlanmasında Merck firmasından temin edilen 1000 ppm arsenat ve 1000 ppm arsenit standart çözeltileri kullanılmıştır. Konsantrasyonun arsenik giderimine etkisi çalışmalarında bu standart çözeltilerden deiyonize su kullanılarak 50-600 ppb aralığında besleme çözeltileri hazırlanmıştır.

Hidrür oluşturmalı atomik absorpsiyon spektroskopisinde arsenik gideriminin ölçümünde As(V) türleri için J.T. Baker'dan temin edilen askorbik asitten ve Merck'den temin edilen KI'den gerekli oranlarda alınıp çözelttiler hazırlanmıştır. HG-AAS'de As(III)'ü asidik ortamda arsin gazına (AsH_3) dönüştürmek için Merck marka $NaBH_4$ çözeltisi kullanılmıştır.

pH'nın arsenik giderimine etkisi çalışmalarında besleme çözeltilerinin pH'ları Merck firmasından temin edilen NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır.

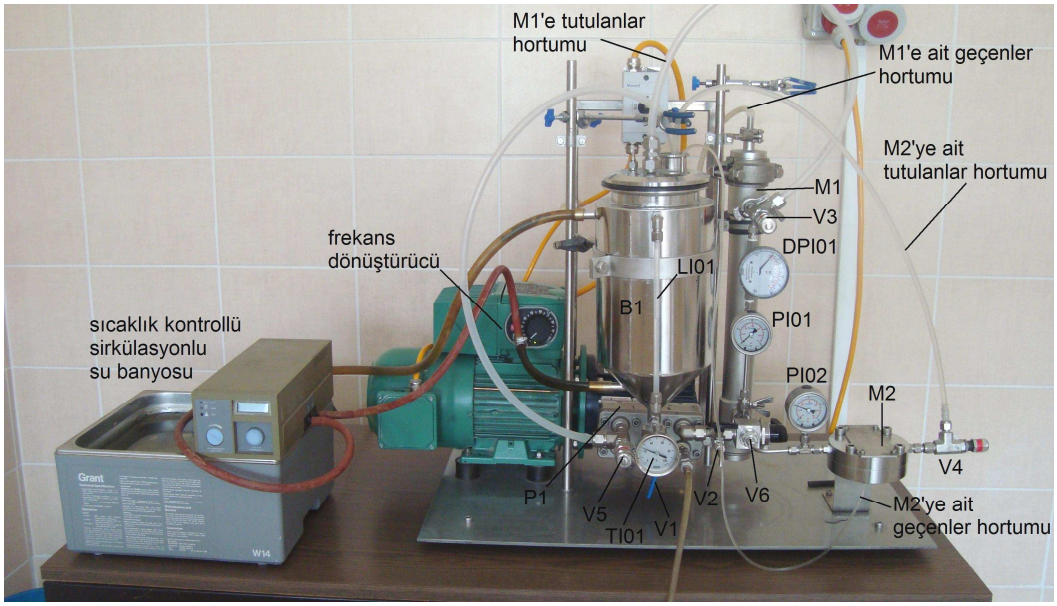
Cam malzemelerdeki arsenik artıklarının temizlenmesinde Merck marka HNO_3 çözeltisi ile yıkama suyu çözeltisi hazırlanmıştır.

7.3. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

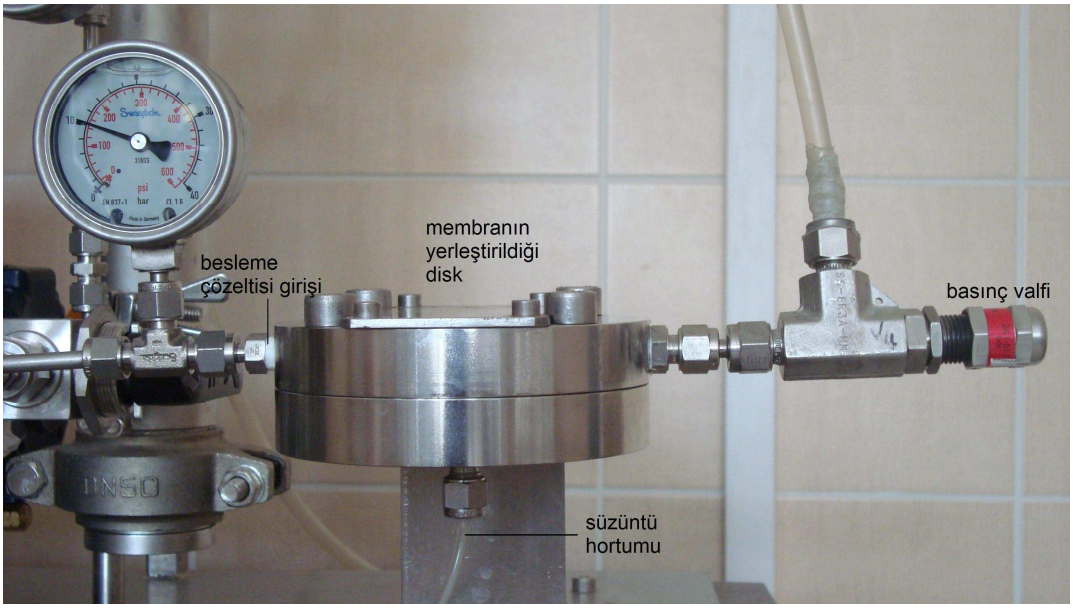
Sulu çözeltilerden arsenik uzaklaştırılması denemelerinde Prozesstechnik GmbH marka membran pilot sistemi, pilot sistemden alınan su numunelerinde bulunan arsenik miktarını tespit etmek için Analitic Jena ContrAA 300 marka hidrür oluştumalı atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır. Membran sıcaklık optimizasyon çalışmaları sıcaklık kontrolü Grant W14 marka su sirkülasyonlu su banyosu ile yapılmıştır. Arsenik giderimine pH'nın etkisini incelemek amacıyla Orion 420A+ (Thermo electron corporation) ile pH ölçümleri yapılmıştır.

7.3.1. Membran Pilot Sistemi

Pilot sistem ile sulu ortamdan arseniğin uzaklaştırılması çalışmalarında kullanılan Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü Şekil 7.1'de görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 7.1. (a)İçme sularından arsenik uzaklaştırılmasında kullanılan Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü, (b) membran diski ve giriş çıkış bağlantıları

Şekil 7.1(a)'da gösterilen membran pilot sistemde,

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 basınç: 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

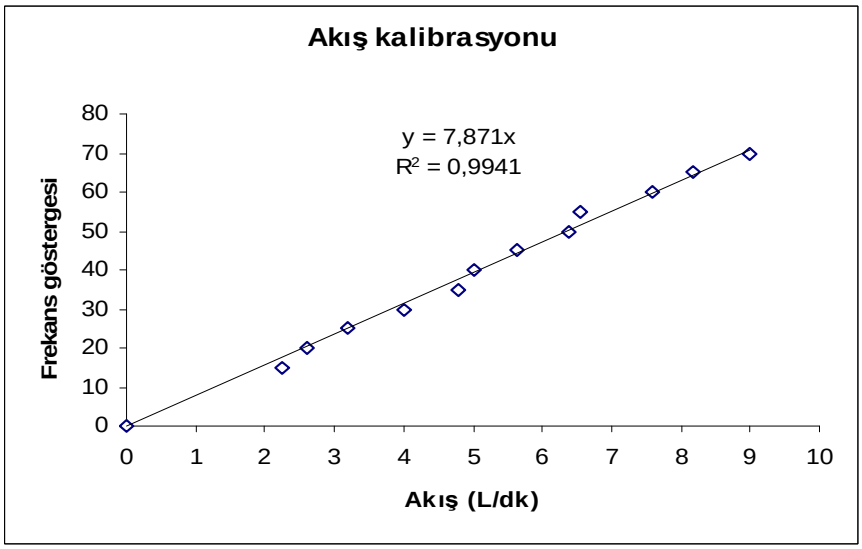
DPI01: M1 membran modülünün girişi ve çıkışı arasındaki diferansiyel basınç göstergesi

LI01: Besleme tankı seviye göstergesi

TI01: Sıcaklık göstergesi 0 – 100°C

göstermektedir.

Pilot tesisin akış kalibrasyonu besleme tankına su doldurularak frekans dönüştürücünün (pompanın motor gücü göstergesi) çeşitli değerlere ayarlanması (15-40) ve bu değerlerde akış hızlarının ölçülmesi ile yapılmıştır. Akış hızı birim zamanda toplanan hacim miktarı tespit edilerek bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.2. Pilot sistem frekans göstergesi akış hızı kalibrasyon grafiği (TÜBİTAK Proje No:106Y299)

7.3.2 Hidrür Olusturmalı Atomik Absorpiyon Spektroskopisi (HG-AAS)

Arsenik tayininde yöntem olarak hidrür oluşturmalı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Bu yöntemde, As(III) direk olarak $NaBH_4$ ile asidik ortamda arsin gazına (AsH_3) dönüştürülür, inert bir taşıyıcı gaz yardımı ile kuvars tüp atomlaştırıcıya gönderilir ve absorbansı ölçülür. Toplam arsenik tayininde, çözelti içerisindeki As (V) türleri ilk önce asidik ortamda KI ile As(III) formuna dönüştürülür. Daha sonra As(III) türünün tayininde kullanılan yöntem izlenir. Toplam arsenik miktarından As(III) miktarı çıkarılarak As(V) miktarı bulunur. Toplam arsenik tayininde takip edilen yönteme ait reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$2I^- + AsO_4^{3-} + 2H^+ \rightarrow I_2 + AsO_3^{3-} + H_2O \quad (1)$$

$$H_3AsO_3 + 3\,BH_4^- + 3H^+ \rightarrow AsH_3(g) + 3\,BH_3(g) + 3\,H_2O \quad (2)$$

$$BH_3 + 3\,H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3\,H_2 \quad (3)$$

$$C_6H_8O_6 + I_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2I^- + 2H^- \quad (4)$$

Sulu ortamda bulunan As(V) türlerinin As(III)'e indirgenmesi için indirgen olarak asidik ortamda KI kullanılmıştır. Reaksiyon sonucu açığa çıkan I_2'un reaksiyon

çemberinde bulunması As(III)'ün tekrardan yükseltgenmesine neden olacağından ortamdaki I_2'nin uzaklaştırılması gerekmektedir ve bu amaçla askorbik asit kullanılmıştır (Öztürk 2009).

7.4. Deneysel Tasarım

Deneysel tasarım, karmaşık bir sistemde performans, kalite ve maliyet açısından en uygun tasarıma imkân sağlayan güçlü bir araçtır. Bu amaçla her bir membranın her bir arsenik türü için en iyi çalışma ve en iyi verim aralıklarını tesbit etmek için bazı parametrelerde denemeler yapılmıştır. Böylece çalışma aralıkları belirlenen membranların gerçek su numunelerine uyarlanması daha kolay olmuştur. Bu yaklaşımla, deney sonuçlarının değerlendirilmesinde kolaylık elde edilerek analiz sonuçlarının belli güven aralıklarında tekrarlanabilirliği sağlanmaktadır (Montgomery, 1991).

Membranlarla arsenik giderimi için yapılan deneysel tasarımda arsenik giderimine etkili olabileceğini düşündüğümüz beş ana parametrede deneysel tasarım yapılmıştır. Bunlar membran türünün arsenik giderimine etkisi, besleme çözeltisi konsantrasyonunun arsenik giderimine etkisi, basıncın arsenik giderimine etkisi, pH'nın arsenik giderimine etkisi ve sıcaklığın arsenik giderimine etkisidir. Bu ana parametreler göz önüne alınarak membranlardan arsenik giderimi deneyleri tekli membran ve hibrit membran sistemiyle yapılmıştır.

7.4.1. Membran Türü

Membran kullanılarak yapılan ayırma proseslerinde membranların yapısı, gözenek boyutları ve MWCO'ları göz önünde bulundurularak membran seçimi yapılmaktadır. Bunlar göz önünde bulundurularak standart ve Gülbahçe gerçek su numunesi için tekli membran sisteminde NF membranlarından DL, NF270 ve ters osmoz membranlarından SWHR membranı seçilmiştir. Hibrit membran sisteminde ise bu membranlara ön arıtma olarak uygulayabileceğimizi düşündüğümüz MF membranlarından JX, UF membranlarından GM membranı seçilmiştir.

7.4.2. Konsantrasyon Etkisi

Besleme çözeltisinin konsantrasyonunun arsenik giderimi üzerine bir etkisi olup olmadığını görmek ve bu sonuçlara göre optimum konsantrasyonu tespit etmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda denemeler yapılmışır. As(V) ile yapılan çalışmalar için konsantrasyon aralığı 100-600 ppb, As(III) ile yapılan çalışmalar için ise 50-300 ppb olarak seçilmiştir.

7.4.3. Basınç Etkisi

Basınç membran proseslerinde giderim üzerinde önemli bir etkendir. Uygulanan basınç ile membranın yapısıda göz önüne alınarak moleküllerin hareketliliğinin artması ile membran yüzeyinden daha çabuk ilerlemesi, membran yüzeyinde oluşabilecek tıkanmaların önüne geçilebilmesi açısından önem taşımaktadır. As(III) ve As(V) ile yapılan çalışmalarda basınç aralığı 10-30 bar olarak seçilmiştir.

7.4.4. pH Etkisi

Membranlarla arsenik gideriminde en önemli parametrelerden bir diğeri de pH'dır . pH'ın etkisini incelemek amacıyla besleme çözeltisinin pH'ı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile istenilen değere ayarlanarak denemeler yapılmıştır.

7.4.5. Sıcaklık Etkisi

Membranlarda arsenik gideriminde sıcaklığın etkisini görmek için farklı sıcaklıklarda denemeler yapılmıştır. Bilindiği üzere sıcaklık artışı molekül hareketliliğini ve çarpışma sayısını artırmaktadır. Bu özellik düşünülerek sıcaklıktaki artışın arsenik giderimine olumlu etkisinin olup olmadığı ve etkiliyse bunun derecesini görmek açısından sıcaklık denemeleri yapılmıştır.

Besleme çözeltileri, As(III) ve As(V) standart çözeltilerinden hazırlanmıştır. Besleme çözeltisinin konsantrasyonunu sabit tutmak amacıyla membrandan geçen süzüntü besleme tankına geri döndürülmüş, her deneme 5 saat sürdürülmüştür. M_2 modülü için 2,5 L uygulama hacmine sahip olan besleme tankına 2 L besleme çözeltisi

konulmuştur. Membran 7,5 cm çapında dairesel olarak kesilerek M_2 ye yerleştirilmiş, yarım saat arayla hem süzüntüden hem de besleme çözeltisinden 5'er mL numune alınarak arsenat ve arsenit konsantrasyonu ContrAA 300 cihazında hidrür kısmı 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 (permeate) arsenik konsantrasyonu

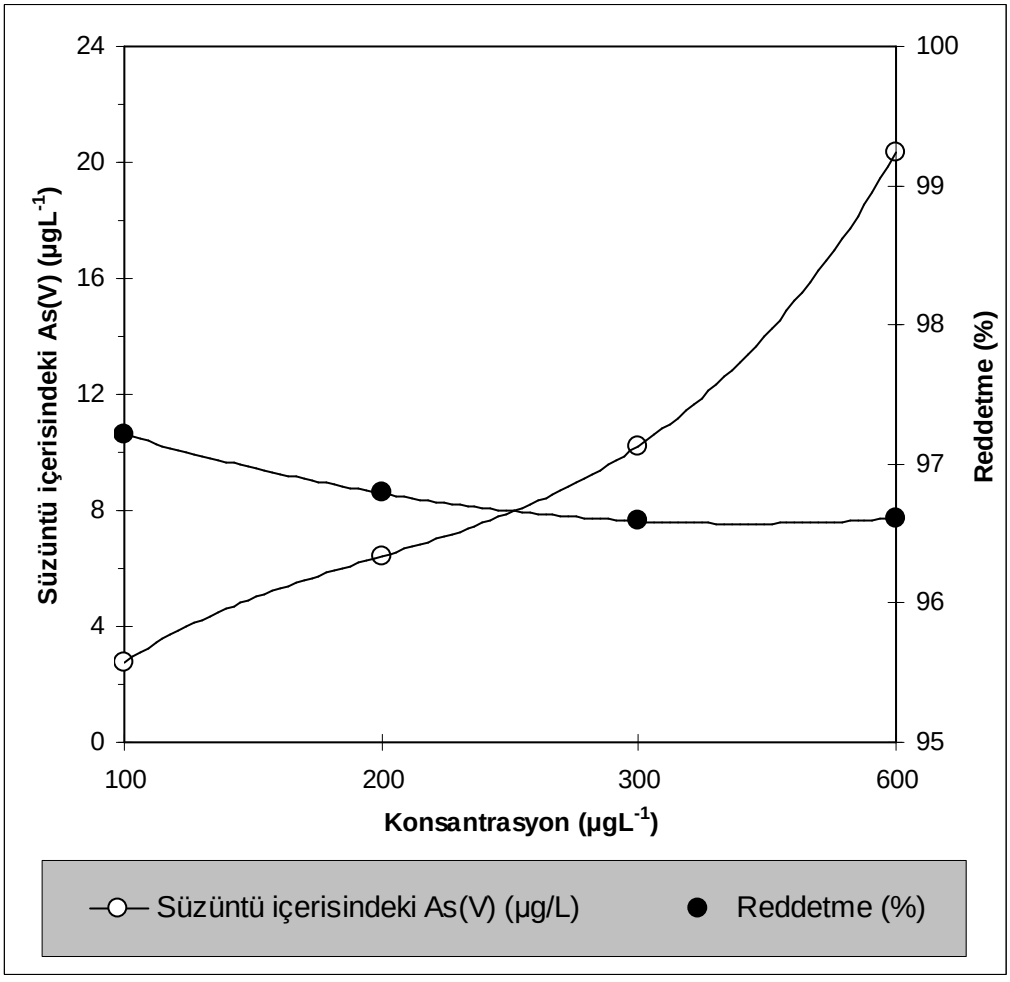
C_f : Beslemedeki (feed) arsenik konsantrasyonunu ifade etmektedir.

8. MEMBRANLAR İLE As(V) VE As(III) İÇİN ARAŞTIRMA SONUÇLARI

8.1. NF-DL Membranı ile As(V) Standart Çalışmaları

8.1.1. Konsantrasyon Etkisi

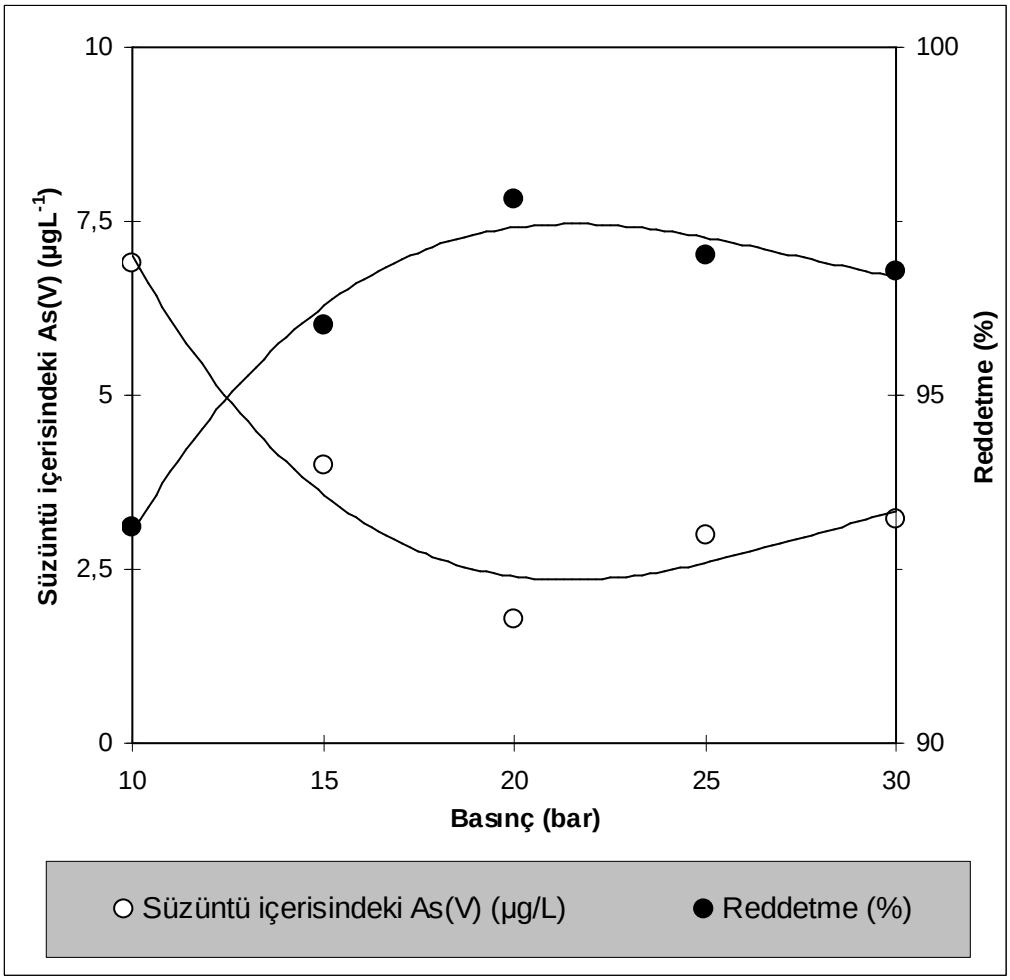
1000 ppm As(V) standart çözeltisinden 100, 200, 300 ve 600 ppb çözeltiler hazırlanmıştır. 100-600 ppb konsantrasyon aralığındaki As(V) çözeltileri kullanılarak 25^{o}C'de 20 bar basınçta Osmonics marka NF-DL membranıyla çalışmalar yapılmıştır. Pilot sistemde 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.1'de gösterilmiştir.



Şekil 8.1. Nanofiltrasyon DL membranı (Osmonics) ile arsenat uzaklaştırılması üzerine konsantrasyon etkisi çalışması(Basınç: 20 bar, sıcaklık: 25^{o}C, pH: 6,75)

8.1.2. Basınç Etkisi

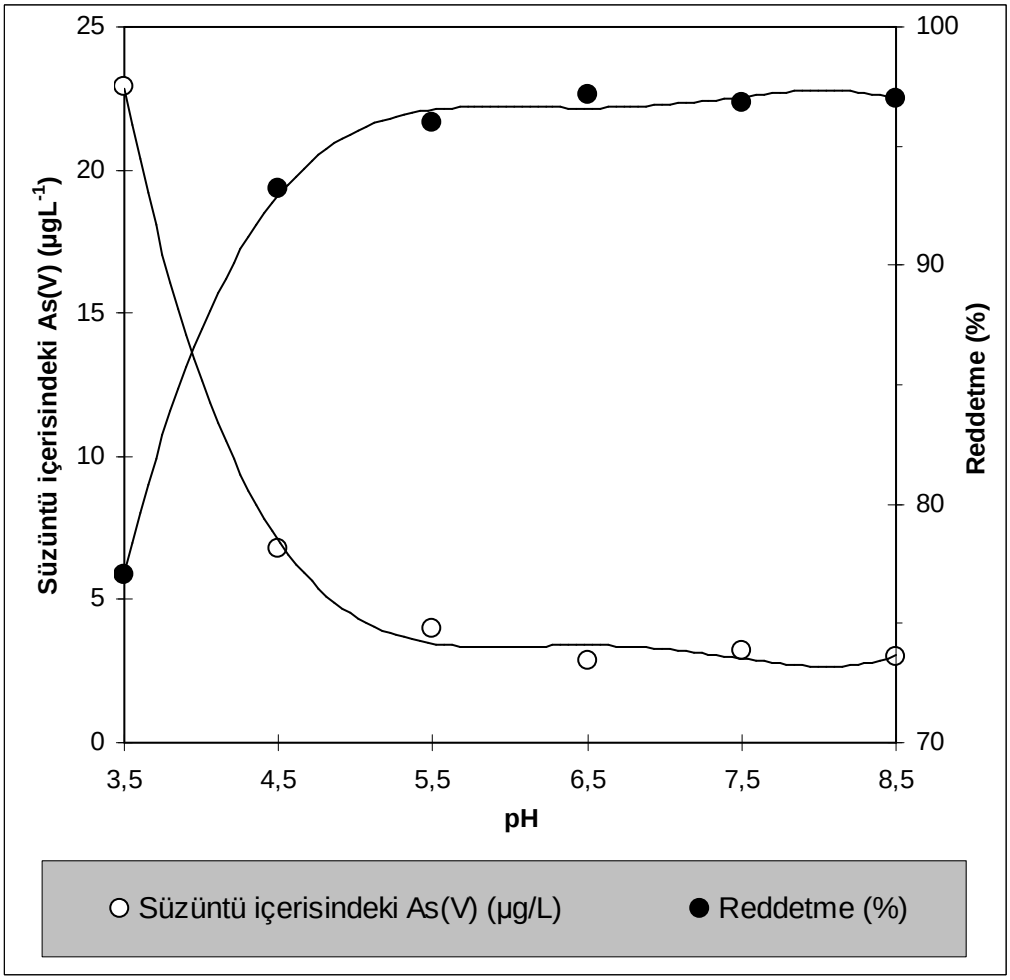
1000 ppm As(V) standart çözeltisinden 100 ppb As(V) besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti ile 25^{o}C'de 10 ile 30 bar arasında farklı basınç değerlerinde Osmonics marka NF-DL membranı kullanılarak denemeler yapılmıştır. Pilot sistemde 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 9.2'de gösterilmiştir.



Şekil 8.2. Nanofiltrasyon DL membranı ile arsenat uzaklaştırılması üzerine basınç etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, sıcaklık: 25^{o}C, pH: 6,75)

8.1.3. pH Etkisi

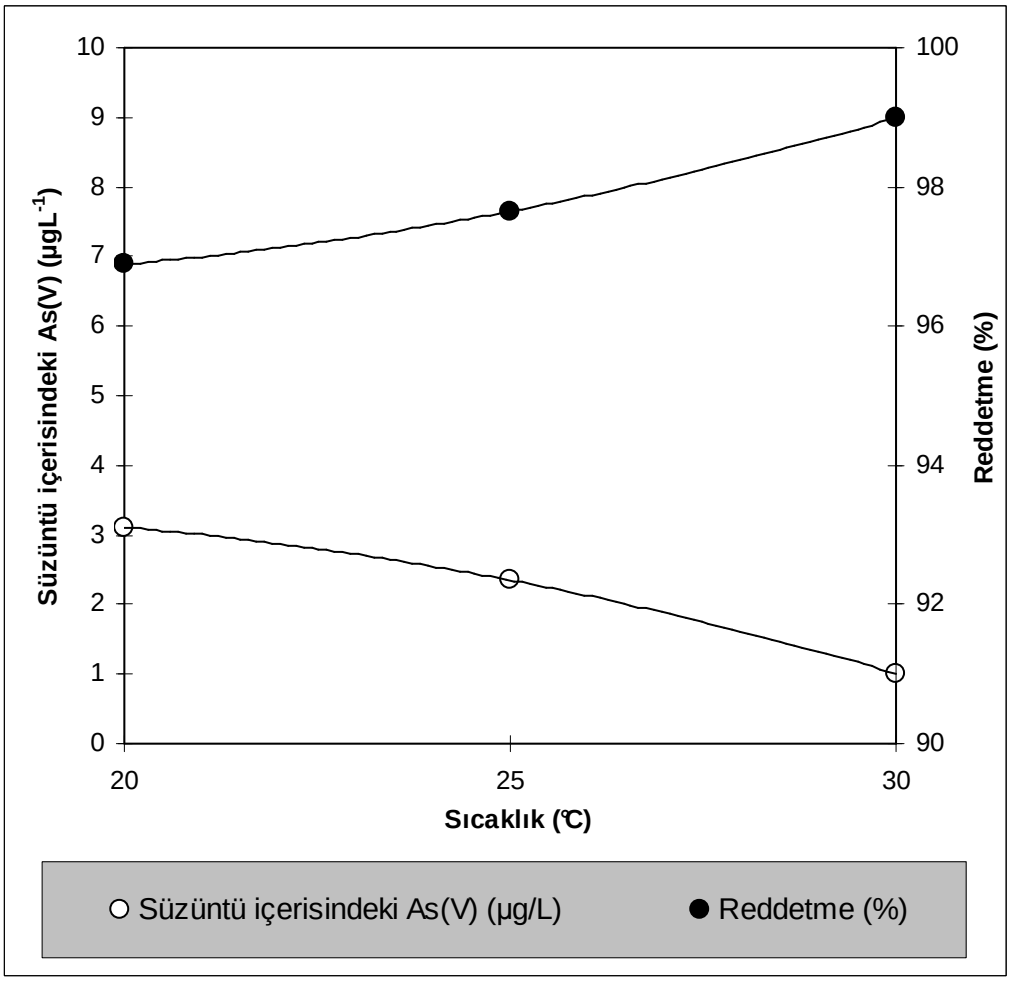
pH etkisini incelemek amacıyla 1000 ppm As(V) çözeltisinden100 ppb As(V) standart çözeltisi hazırlanmış, 0,1M HCl ve 0,1M NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltisinin pH'sı 3,5-8,5 aralığında ayarlanmış, 25^{o}C'de 20 bar basınçta Osmonics marka NF-DL membranıyla çalışmalar yapılmıştır. Her bir pH değeri için süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.3'de verilmiştir.



Şekil 8.3. Nanofiltrasyon DL membranı ile arsenat uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışması (Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, basınç: 20 bar, sıcaklık: 25^{o}C)

8.1.4. Sıcaklık Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu 100 ppb olan As(V) standart çözeltisi ile 20 bar basınçta Osmonics marka NF-DL membranıyla sıcaklık çalışmaları 20-30^{o}C aralığında yapılmıştır. 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.4'de gösterilmiştir.

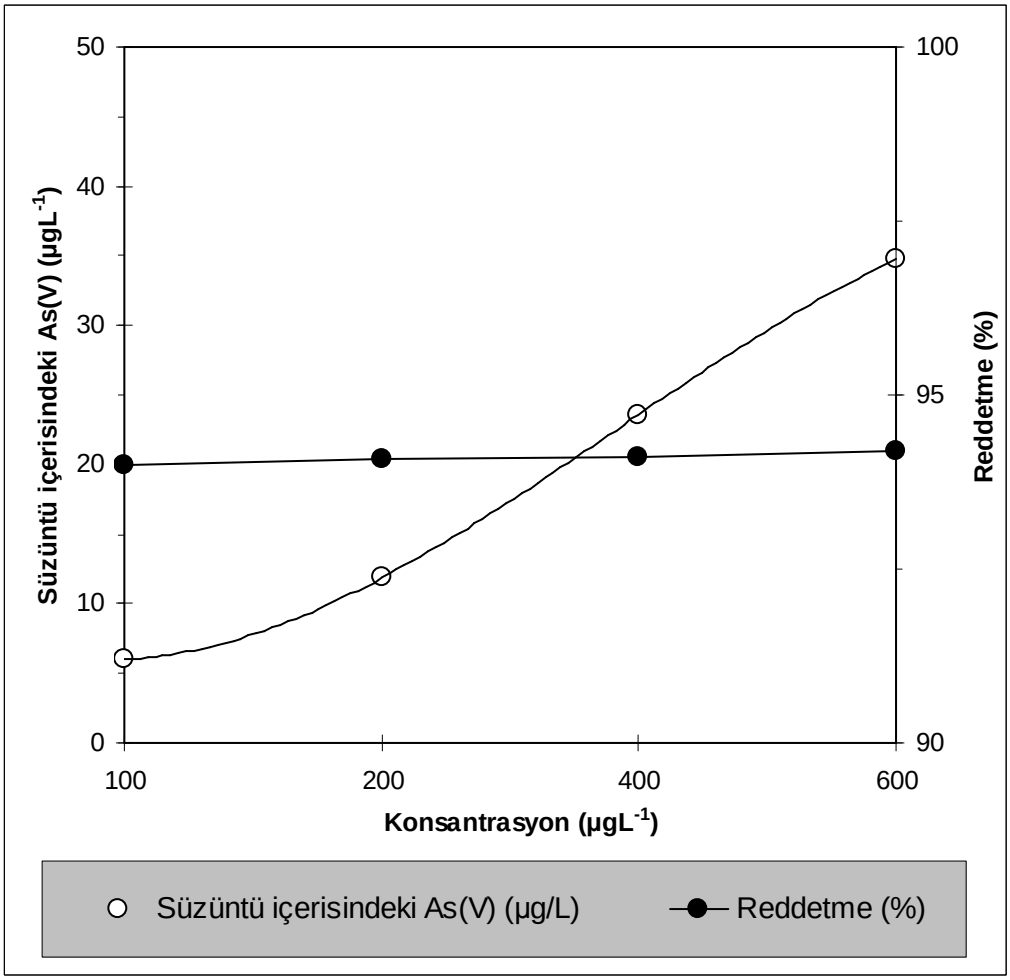


Şekil 8.4. Nanofiltrasyon DL membranı ile arsenat uzaklaştırılması üzerine sıcaklık etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, işletme basıncı: 20 bar, pH: 6,75)

8.2. NF-NF270 Membranı ile As(V) Standart Çalışmaları

8.2.1. Konsantrasyon Etkisi

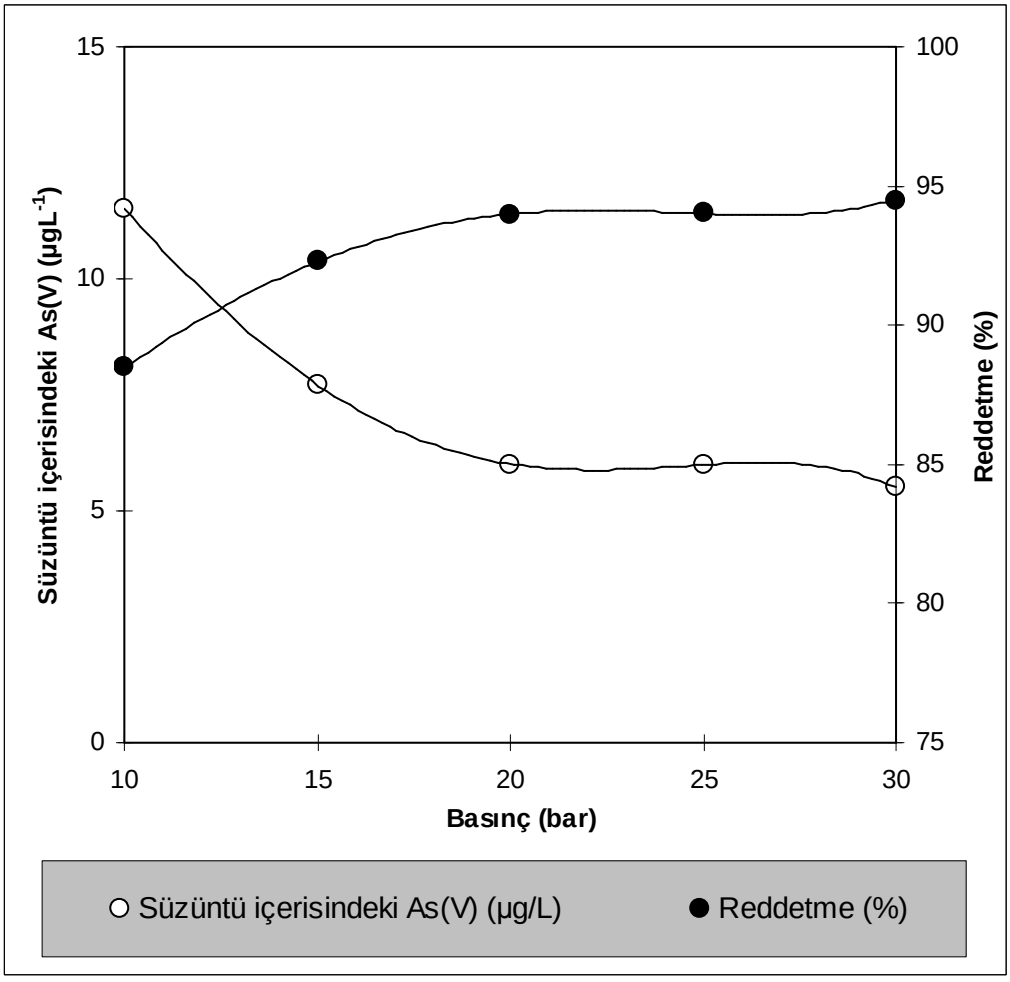
1000 ppm As(V) standart çözeltisinden 100, 200, 300 ve 600 ppb çözeltiler hazırlanmıştır. 100-600 ppb konsantrasyon aralığındaki As(V) çözeltileri kullanılarak 25^{o}C'de 20 bar basınçta Osmonics marka NF-NF270 membranıyla çalışmalar yapılmıştır. Pilot sistemde 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.5'de gösterilmiştir.



Şekil 8.5. Nanofiltrasyon NF 270 membranı ile arsenat uzaklaştırılması üzerine konsantrasyon etkisi çalışması(Basınç: 20 bar, sıcaklık: 25^{o}C, pH: 6,75)

8.2.2. Basınç Etkisi

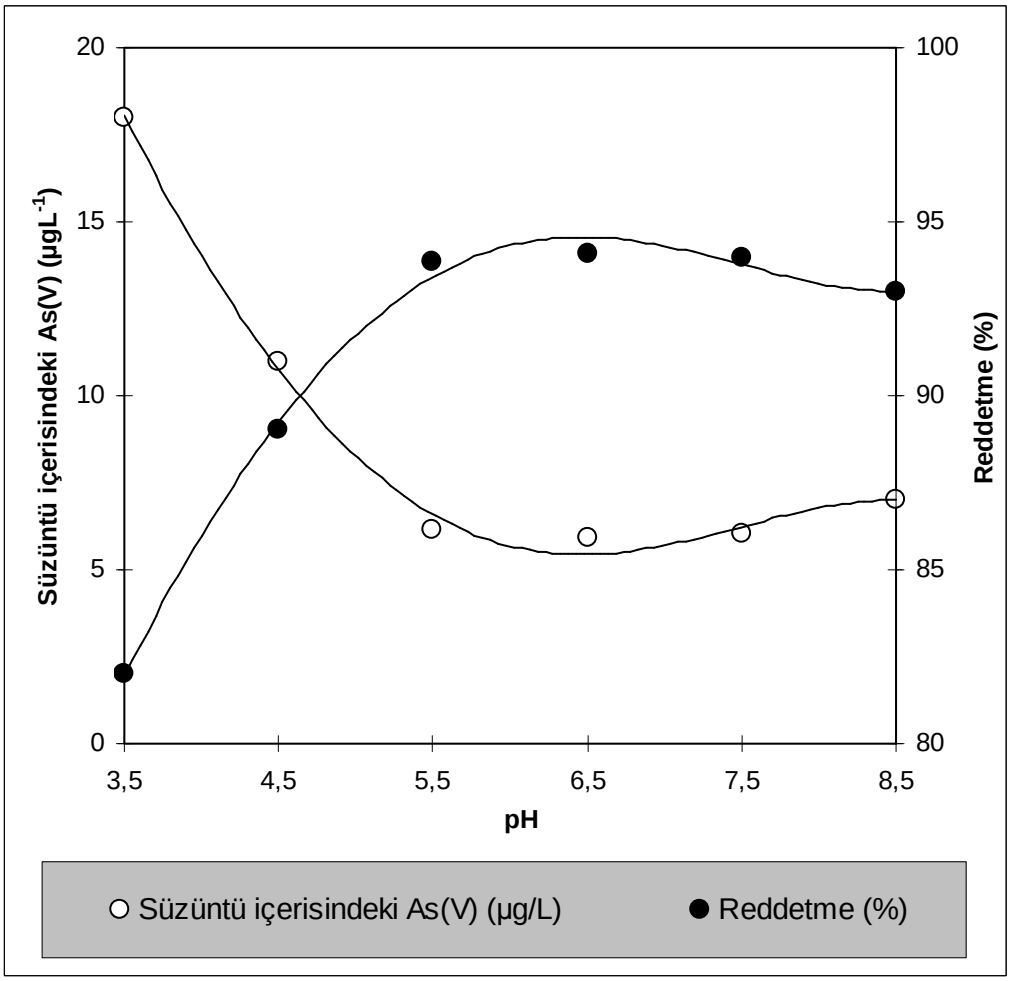
1000 ppm As(V) standart çözeltisinden 100 ppb As(V) besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti ile 25^{o}C'de 10 ile 30 bar arasında farklı basınç değerlerinde Osmonics marka NF-NF270 membranı kullanılarak denemeler yapılmıştır. Pilot sistemde 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.6'da gösterilmiştir.



Şekil 8.6. Nanofiltrasyon NF 270 membranı ile arsenat uzaklaştırılması üzerine basınç etkisi çalışması (Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, sıcaklık: 25^{o}C, pH: 6,75)

8.2.3. pH Etkisi

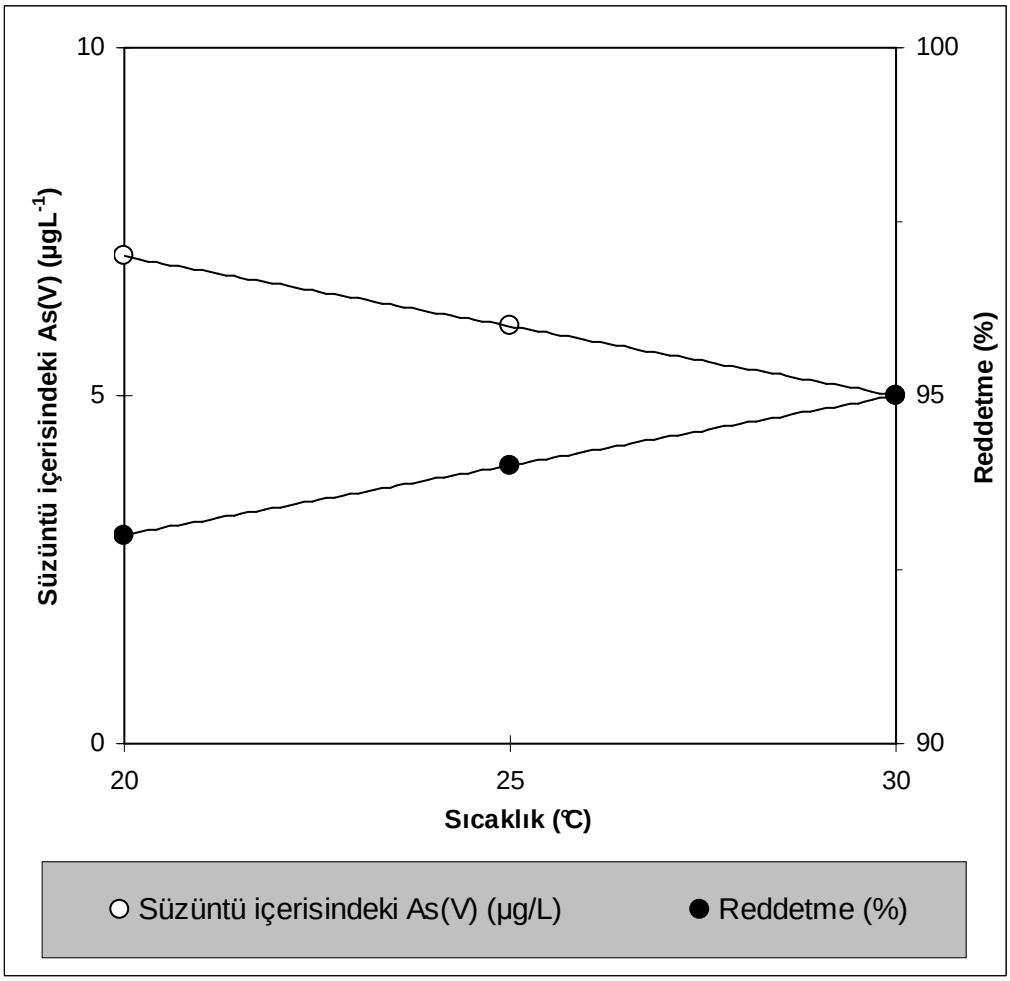
1000 ppm As(V) çözeltisinden 100 ppb As(V) standart çözeltisi hazırlanmıştır. 0,1M HCl ve 0,1M NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltisinin pH'sı 3,5-8,5 aralığında ayarlanmış, 25^{o}C'de 20 bar basınçta Osmonics marka NF-NF270 membranıyla çalışmalar yapılmıştır. Her bir pH değeri için süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.7'de verilmiştir.



Şekil 8.7. Nanofiltrasyon NF 270 membranı ile arsenat uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, basınç: 20 bar, sıcaklık: 25^{o}C)

8.2.4. Sıcaklık Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu 100 ppb olan As(V) standart çözeltisi ile 20 bar basınçta Osmonics marka NF-NF270 membranıyla sıcaklık çalışmaları 20-30^{o}C aralığında yapılmıştır. 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.4'de gösterilmiştir.

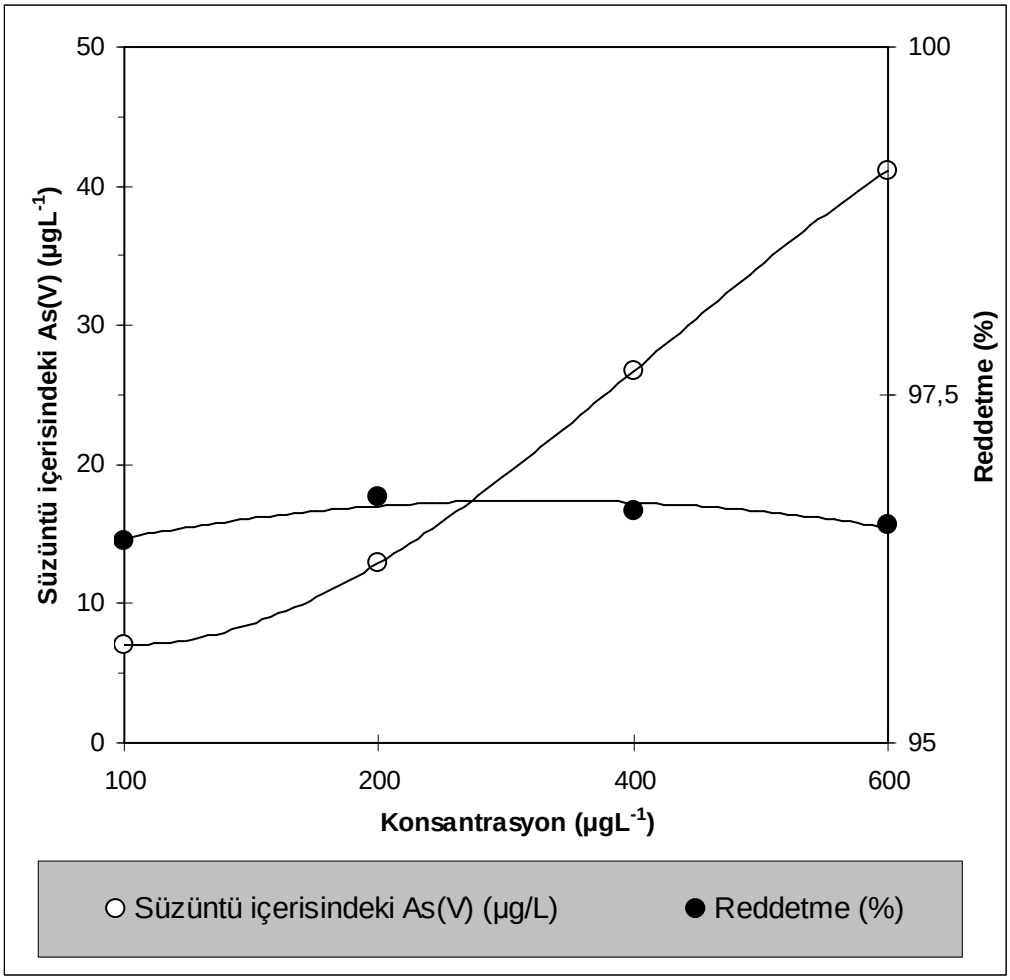


Şekil 8.8. Nanofiltrasyon NF 270 membranı ile arsenat uzaklaştırılması üzerine sıcaklık etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, basınç: 20 bar, pH: 6,75)

8.3. RO-SWHR Membranı ile As(V) Standart Çalışmaları

8.3.1. Konsantrasyon Etkisi

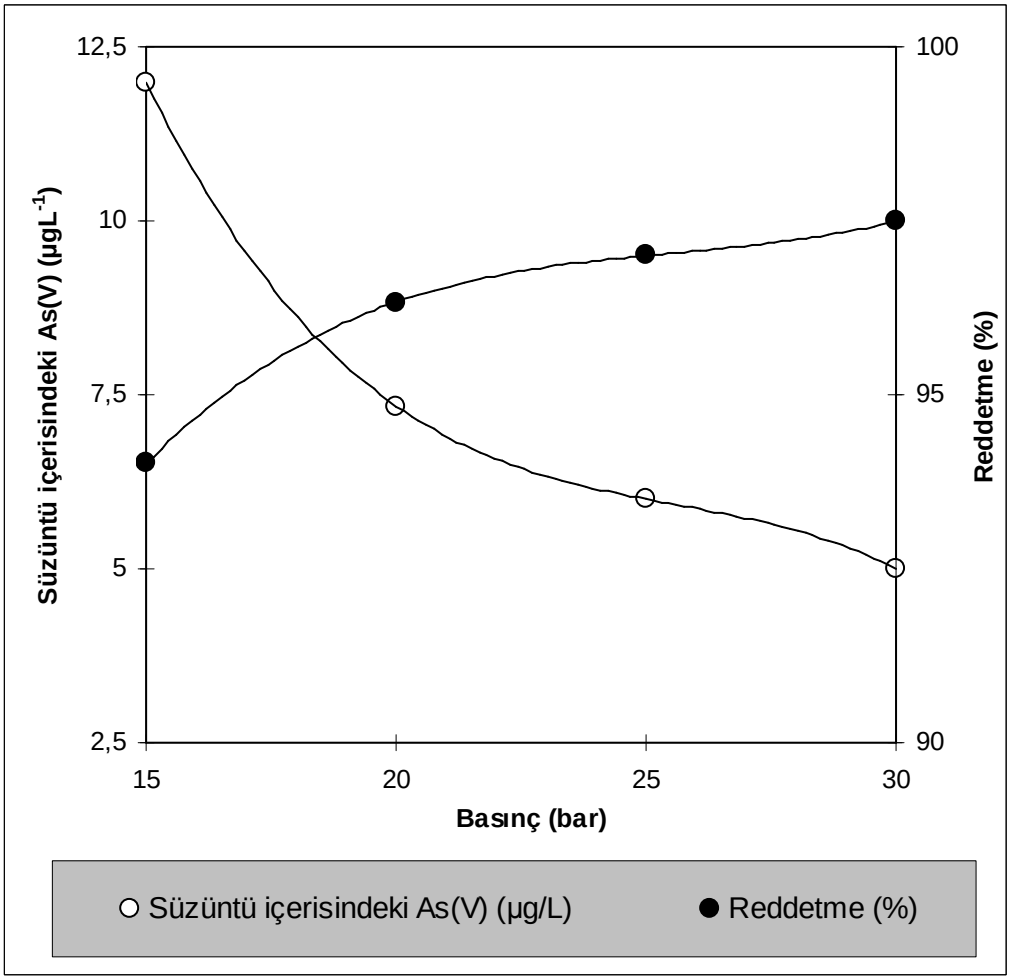
1000 ppm As(V) standart çözeltisinden 100, 200, 400 ve 600 ppb çözeltiler hazırlanmıştır. 100-600 ppb konsantrasyon aralığındaki As(V) çözeltileri kullanılarak 25^{o}C'de 20 bar basınçta Osmonics marka NF-DL membranıyla çalışmalar yapılmıştır. Pilot sistemde 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.9'de gösterilmiştir.



Şekil 8.9. Ters Osmoz SWHR membranı ile arsenat uzaklaştırılması üzerine konsantrasyon etkisi çalışması (Basınç: 20 bar, sıcaklık: 25^{o}C, pH: 6,75)

8.3.2. Basınç Etkisi

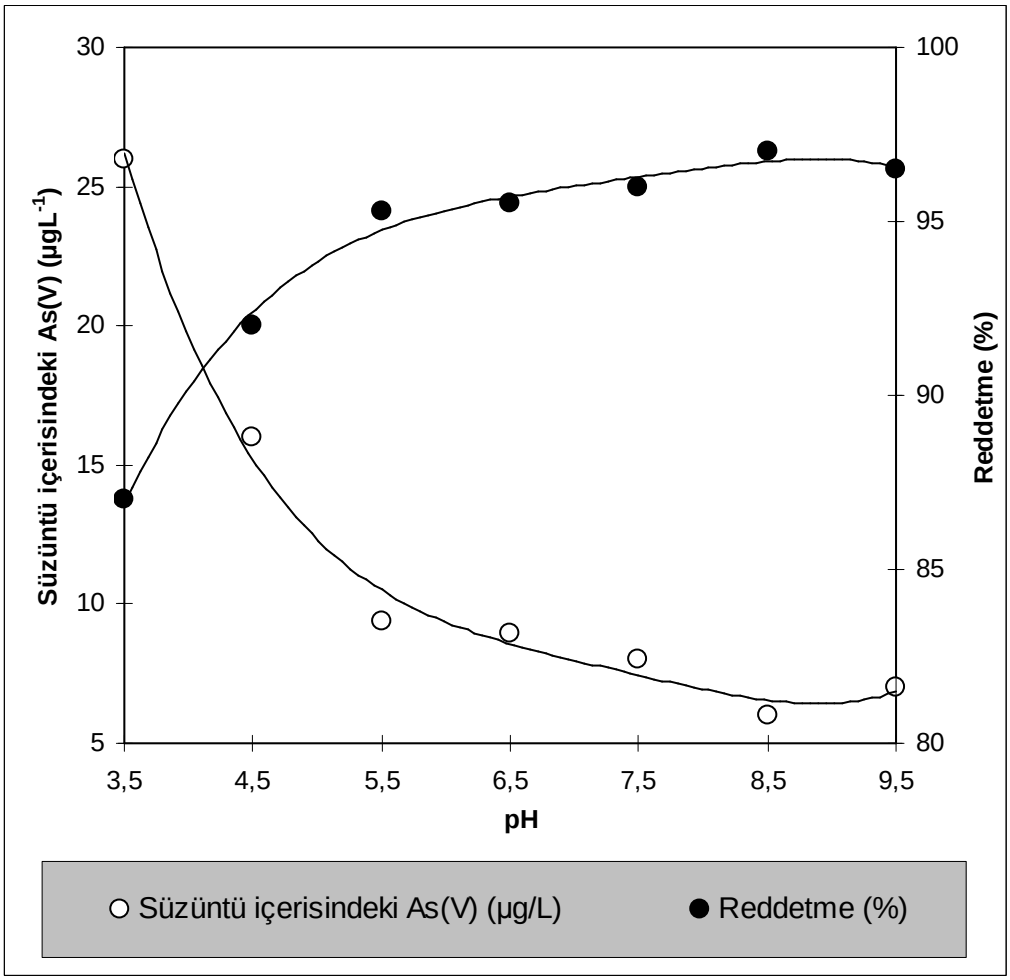
1000 ppm As(V) standart çözeltisinden 200 ppb As(V) besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti ile 25^{o}C'de 15 ile 30 bar arasında farklı basınç değerlerinde Osmonics marka RO-SWHR membranı kullanılarak denemeler yapılmıştır. Pilot sistemde 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.10'da gösterilmiştir.



Şekil 8.10. Ters Osmoz SWHR membranı ile arsenat uzaklaştırılması üzerine basınç etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 200 ppb, sıcaklık: 25^{o}C, pH: 6,75)

8.3.3. pH Etkisi

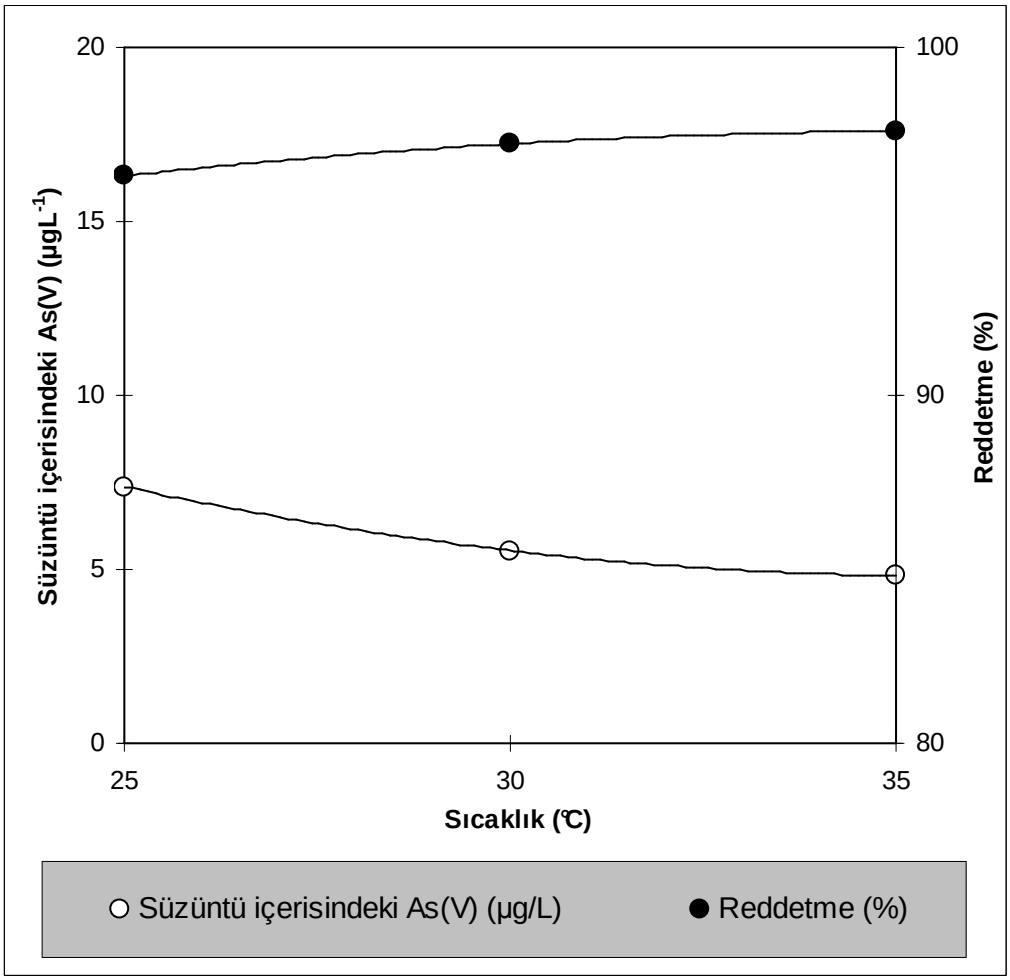
1000 ppm As(V) çözeltisinden 200 ppb As(V) standart çözeltisi hazırlanmıştır. 0,1M HCl ve 0,1M NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltisinin pH'sı 3,5-9,5 aralığında ayarlanmış, 25^{o}C'de 20 bar basınçta Osmonics marka RO-SWHR membranıyla çalışmalar yapılmıştır. Her bir pH değeri için süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.11'de verilmiştir.



Şekil 8.11. Ters Osmoz SWHR membranı ile arsenat uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 200 ppb, basınç: 20 bar, sıcaklık: 25^{o}C)

8.3.4. Sıcaklık Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu 200 ppb olan As(V) standart çözeltisi ile 20 bar basınçta Osmonics marka RO-SWHR membranıyla sıcaklık çalışmaları 25-35^{o}C aralığında yapılmıştır. 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.12'de gösterilmiştir.

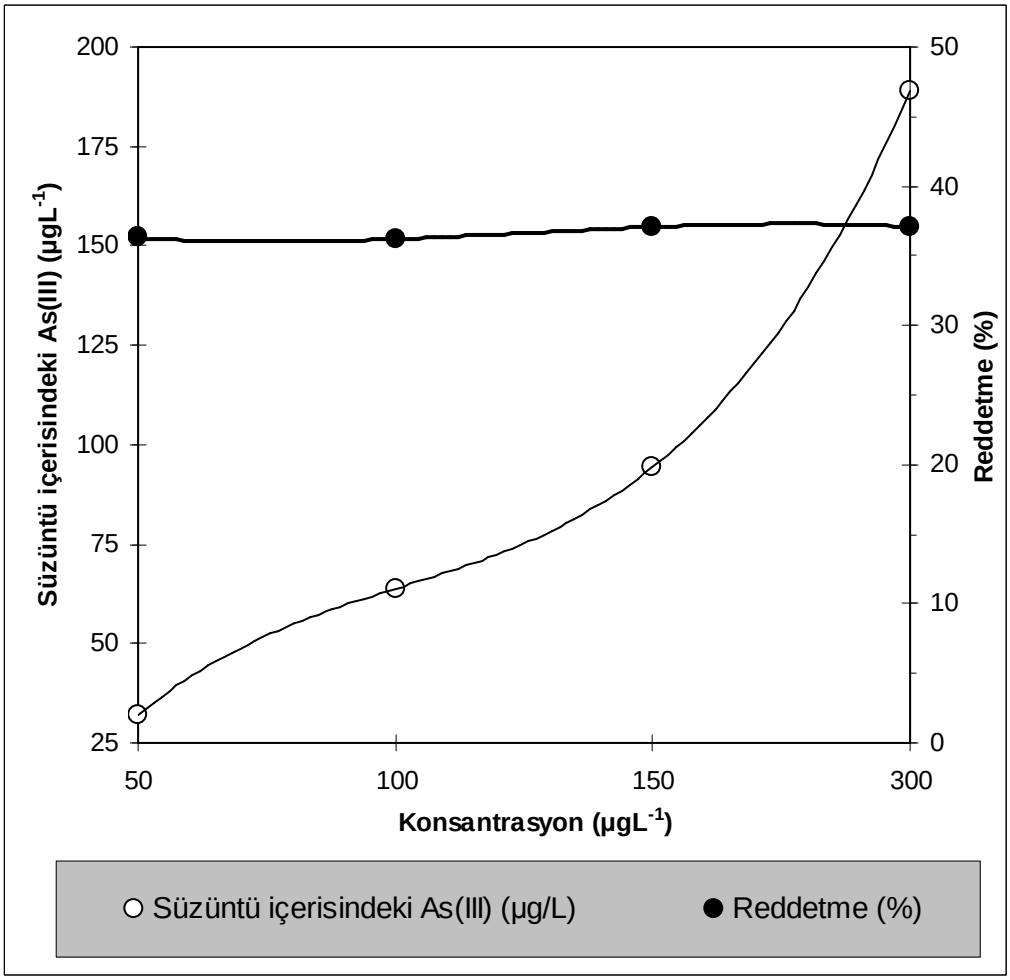


Şekil 8.12. Ters Osmoz SWHR membranı ile arsenat uzaklaştırılması üzerine sıcaklık etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 200 ppb, basınç: 20 bar, pH: 6,75)

8.4. NF-DL Membranı ile As(III) Standart Çalışmaları

8.4.1. Konsantrasyon Etkisi

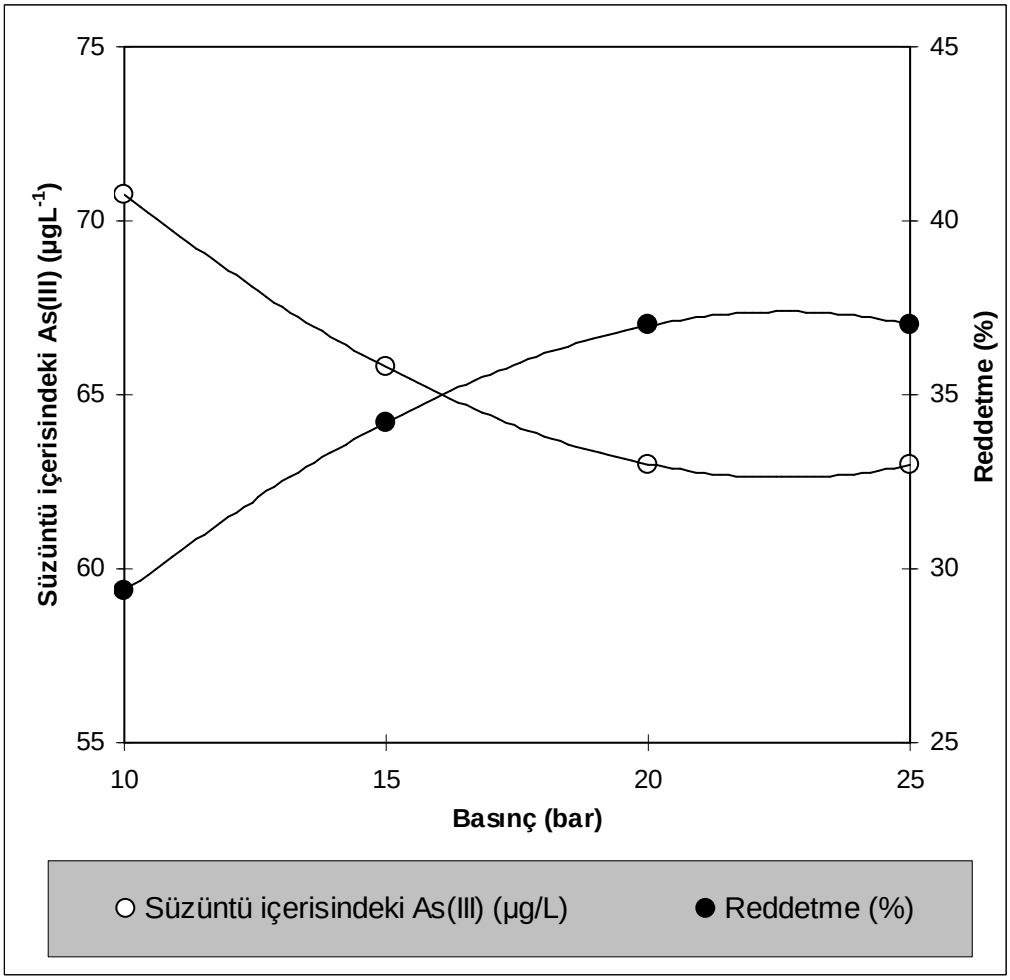
1000 ppm As(III) standart çözeltisinden 50, 100, 150 ve 300 ppb çözeltiler hazırlanmıştır. 50-300 ppb konsantrasyon aralığındaki As(III) çözeltileri kullanılarak 25^{o}C'de 20 bar basınçta Osmonics marka NF-DL membranıyla çalışmalar yapılmıştır. Pilot sistemde 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.13'de gösterilmiştir.



Şekil 8.13. Nanofiltrasyon DL membranı ile arsenit uzaklaştırılması üzerine konsantrasyon etkisi çalışması(Basınç: 20 bar, sıcaklık: 25^{o}C, pH: 6,75)

8.4.2. Basınç Etkisi

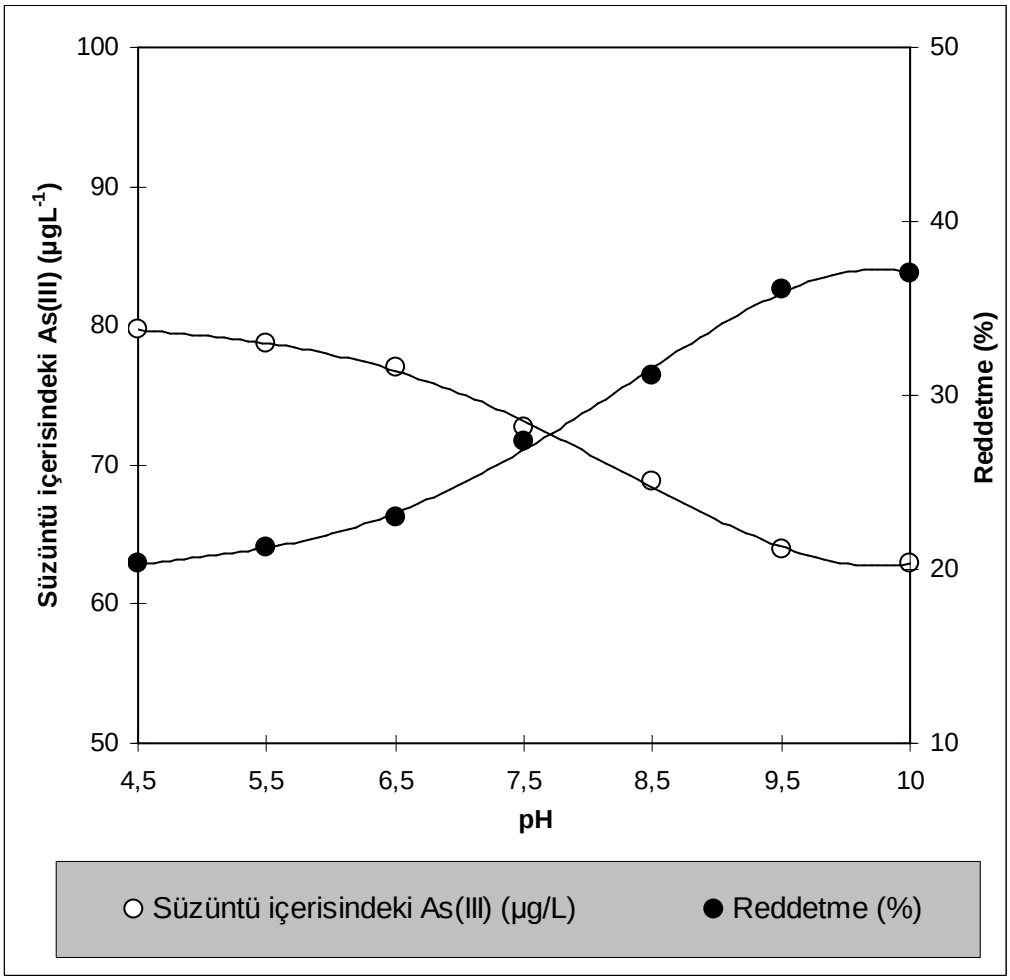
1000 ppm As(III) standart çözeltisinden 100 ppb As(III) besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti ile 25^{o}C'de 10-25 bar arasında farklı basınç değerlerinde Osmonics marka NF-DL membranı kullanılarak denemeler yapılmıştır. Pilot sistemde 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.14'de gösterilmiştir.



Şekil 8.14. Nanofiltrasyon DL membranı ile arsenit uzaklaştırılması üzerine basınç etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, sıcaklık: 25^{o}C, pH: 6,75)

8.4.3. pH Etkisi

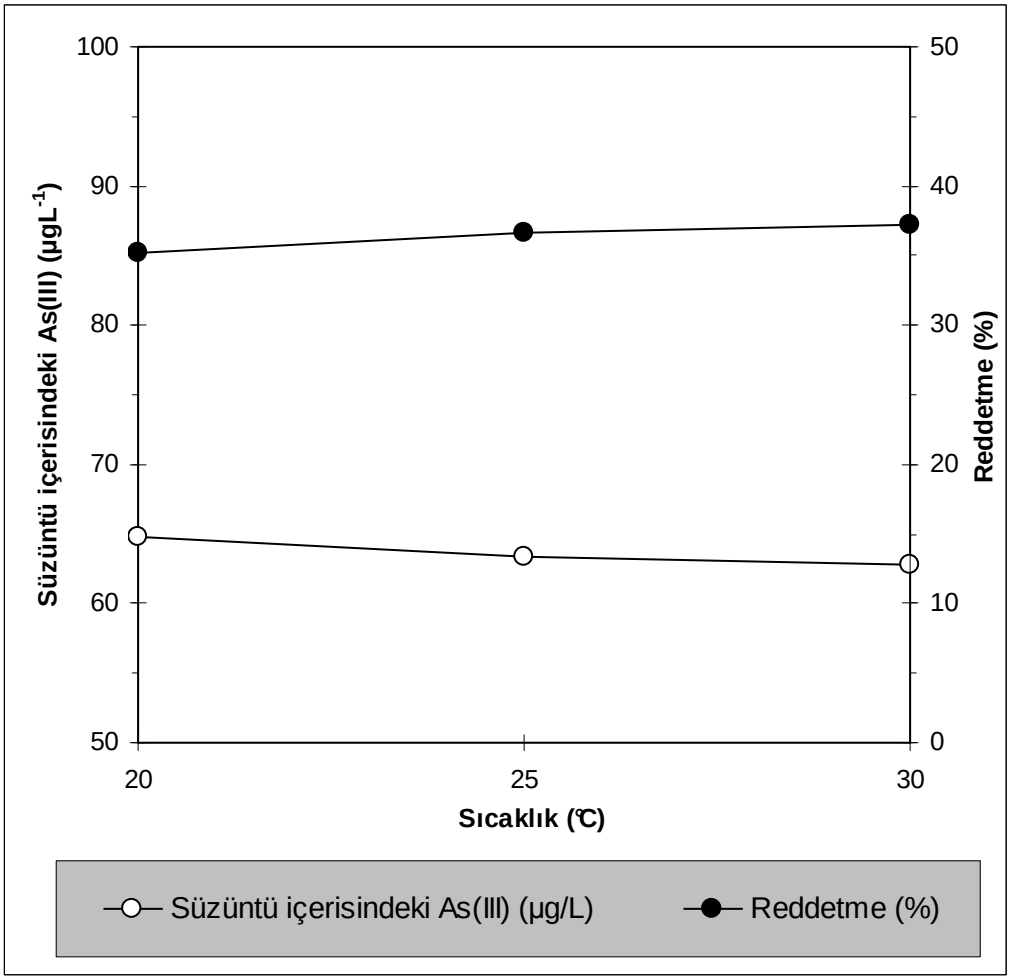
1000 ppm As(III) çözeltisinden 100 ppb As(III) standart çözeltisi hazırlanmıştır. 0,1M HCl ve 0,1M NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltisinin pH'sı 4,5-10 aralığında ayarlanmış, 25^{o}C'de 20 bar basınçta Osmonics marka NF-DL membranıyla çalışmalar yapılmıştır. Her bir pH değeri için süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.15'de verilmiştir.



Şekil 8.15. Nanofiltrasyon DL membranı ile arsenit uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, basınç: 20 bar, sıcaklık: 25^{o}C)

8.4.4. Sıcaklık Etkisi

1000 ppb As(III) standart çözeltisinden 100 ppb As(III) çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti ile sıcaklığın arsenik giderimine etkisi 20 bar basınçta Osmonics marka NF-DL membranıyla 20-30^{o}C aralığında yapılmıştır. 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı aşağıda Şekil 8.16'de gösterilmiştir.

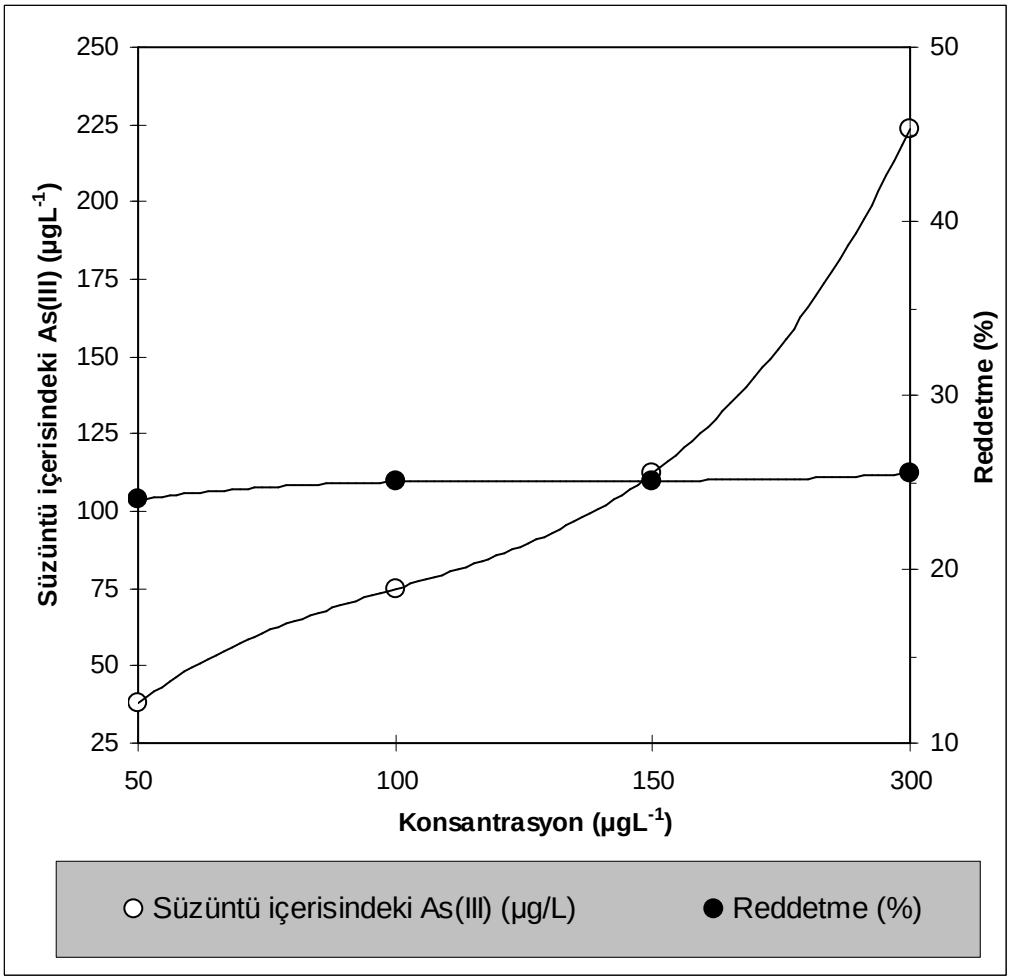


Şekil 8.16. Nanofiltrasyon DL membranı ile arsenit uzaklaştırılması üzerine sıcaklık etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, basınç: 20 bar, pH: 6,75)

8.5. NF-NF270 Membranı ile As(III) Standart Çalışmaları

8.5.1. Konsantrasyon Etkisi

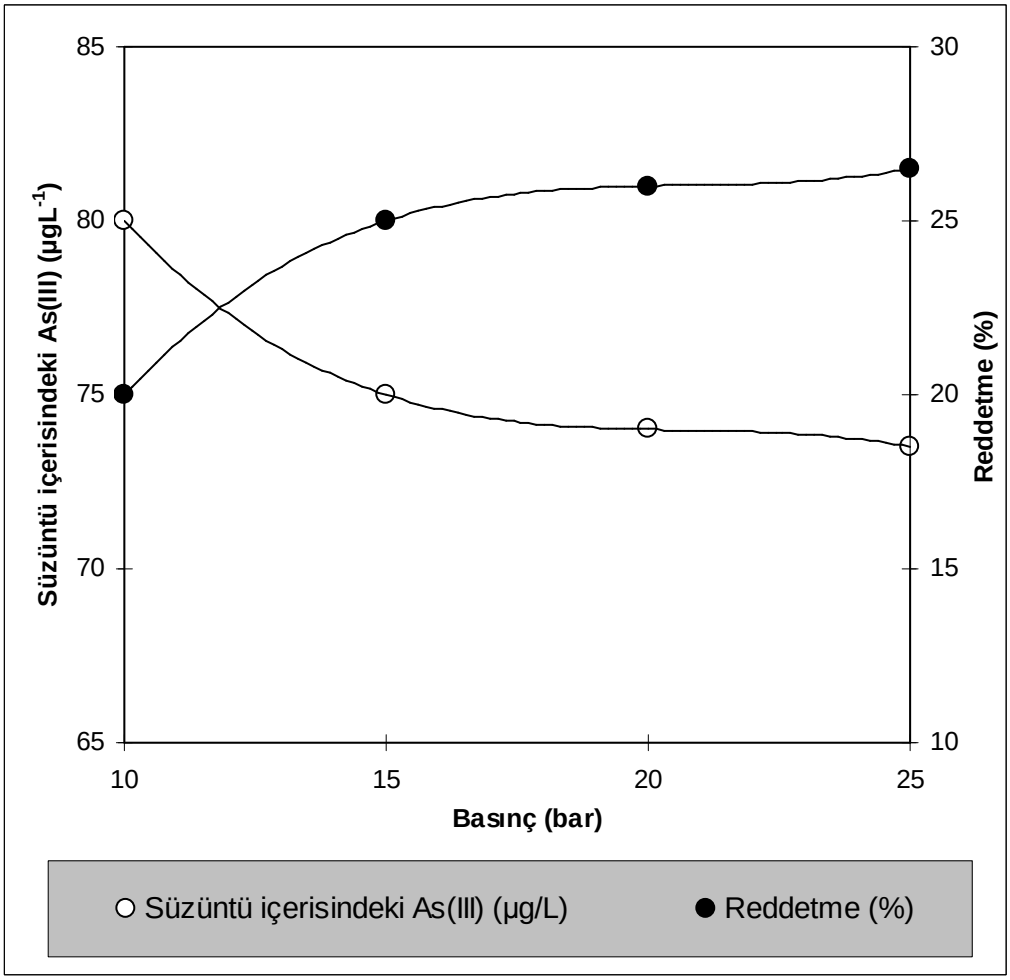
1000 ppm As(III) standart çözeltisinden 50, 100, 150 ve 300 ppb çözeltiler hazırlanmıştır. 50-300 ppb konsantrasyon aralığındaki As(III) çözeltileri kullanılarak 25^{o}C'de 20 bar basınçta Osmonics marka NF-NF270 membranıyla çalışmalar yapılmıştır. Pilot sistemde 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.17'de gösterilmiştir.



Şekil 8.17. Nanofiltrasyon NF 270 membranı ile arsenit uzaklaştırılması üzerine konsantrasyon etkisi çalışması(Basınç: 20 bar, sıcaklık: 25^{o}C, pH: 6,75)

8.5.2. Basınç Etkisi

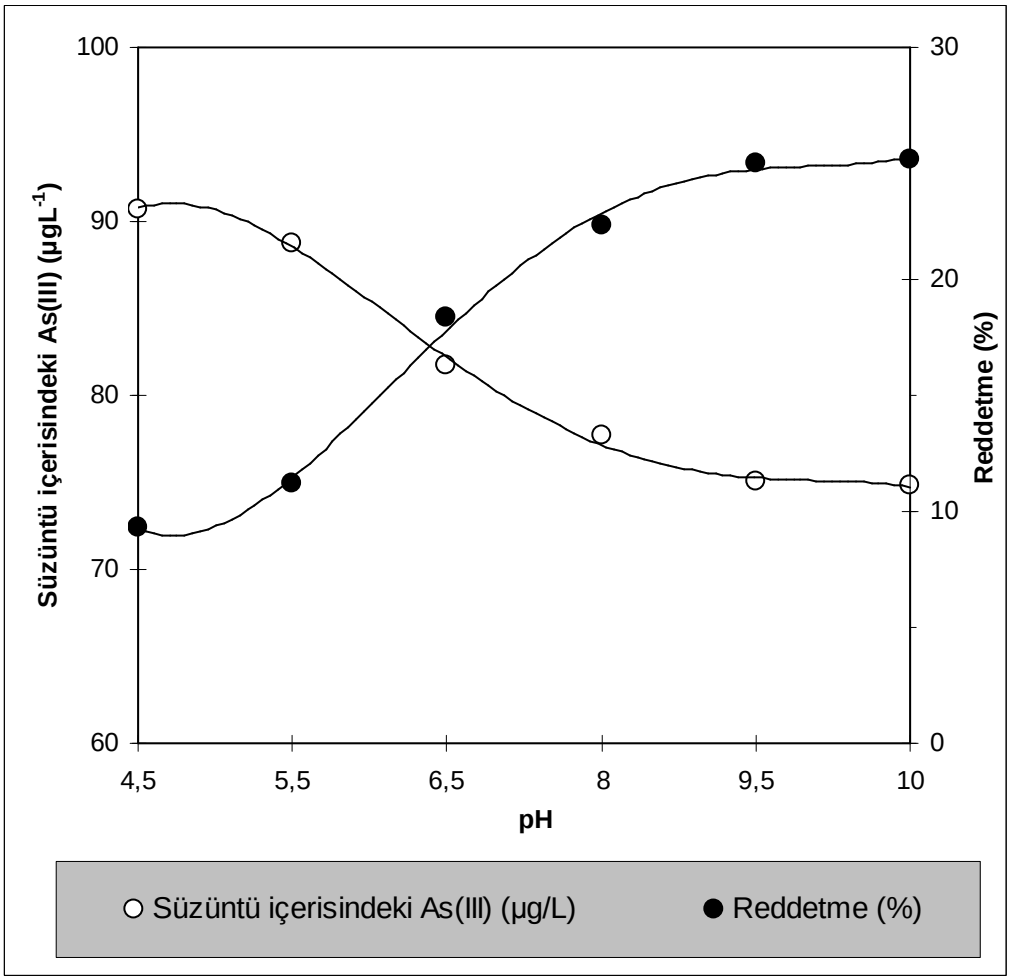
1000 ppm As(III) standart çözeltisinden 100 ppb As(III) besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti ile 25^{o}C'de 10-25 bar arasında farklı basınç değerlerinde Osmonics marka NF-NF270 membranı kullanılarak denemeler yapılmıştır. Pilot sistemde 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı aşağıda Şekil 8.18'de gösterilmiştir.



Şekil 8.18. Nanofiltrasyon NF 270 membranı ile arsenit uzaklaştırılması üzerine basınç etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, sıcaklık: 25^{o}C, pH: 6,75)

8.5.3. pH Etkisi

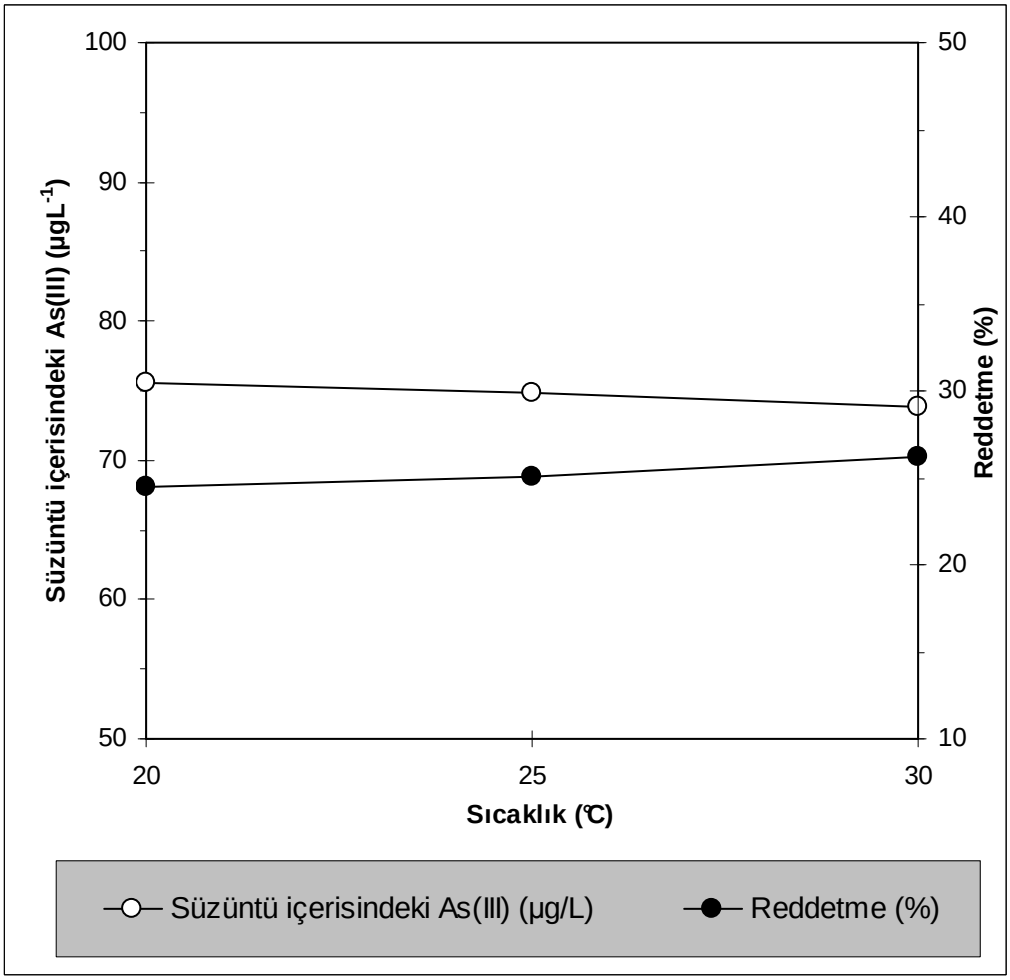
1000 ppm As(III) çözeltisinden 100 ppb As(III) standart çözeltisi hazırlanmıştır. 0,1M HCl ve 0,1M NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltisinin pH'sı 4,5-10 aralığında ayarlanmış, 25^{o}C'de 20 bar basınçta Osmonics marka NF-NF270 membranıyla çalışmalar yapılmıştır. Her bir pH değeri için süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.19'de verilmiştir.



Şekil 8.19. Nanofiltrasyon NF 270 membranı ile arsenit uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, basınç: 20 bar, sıcaklık: 25^{o}C)

8.5.4. Sıcaklık Etkisi

1000 ppb As(III) standart çözeltisinden 100 ppb As(III) çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti ile sıcaklığın arsenik giderimine etkisi 20 bar basınçta Osmonics marka NF-NF270 membranıyla 20-30^{o}C aralığında yapılmıştır. 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.20'de gösterilmiştir.

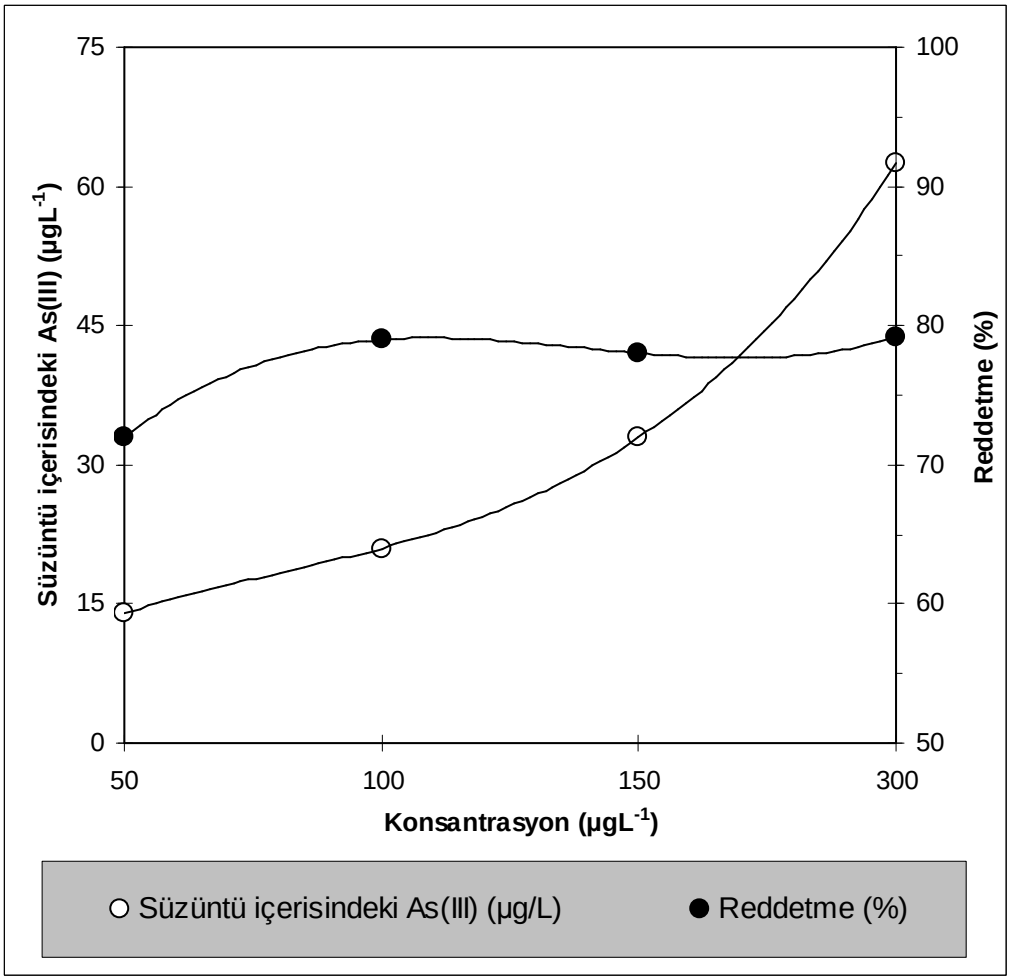


Şekil 8.20. Nanofiltrasyon NF 270 membranı ile arsenit uzaklaştırılması üzerine sıcaklık etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, basınç: 20 bar, pH: 6,75)

8.6. RO-SWHR Membranı ile As(III) Standart Çalışmaları

8.6.1. Konsantrasyon Etkisi

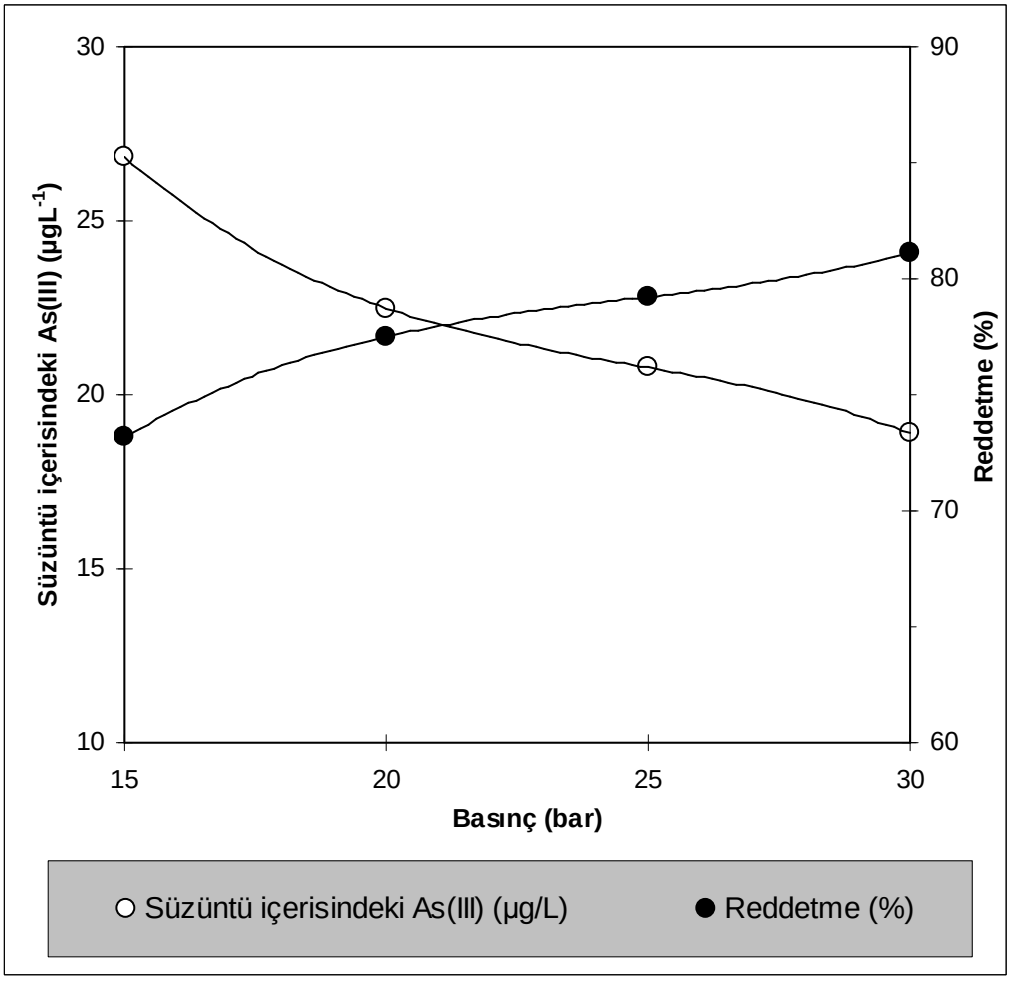
1000 ppm'lik As(III) standart çözeltisinden 50, 100, 150 ve 300 ppb'lik çözeltiler hazırlanmıştır. 50-300 ppb konsantrasyon aralığındaki As(III) çözeltileri kullanılarak 25^{o}C'de 20 bar basınçta Osmonics marka RO-SWHR membranıyla çalışmalar yapılmıştır. Pilot sistemde 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % geri kazanımı Şekil 8.21'de gösterilmiştir.



Şekil 8.21. Ters osmoz SWHR membranı ile arsenit uzaklaştırılması üzerine konsantrasyon etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, basınç: 20 bar, sıcaklık: 25^{o}C, pH: 6,75)

8.6.2. Basınç Etkisi

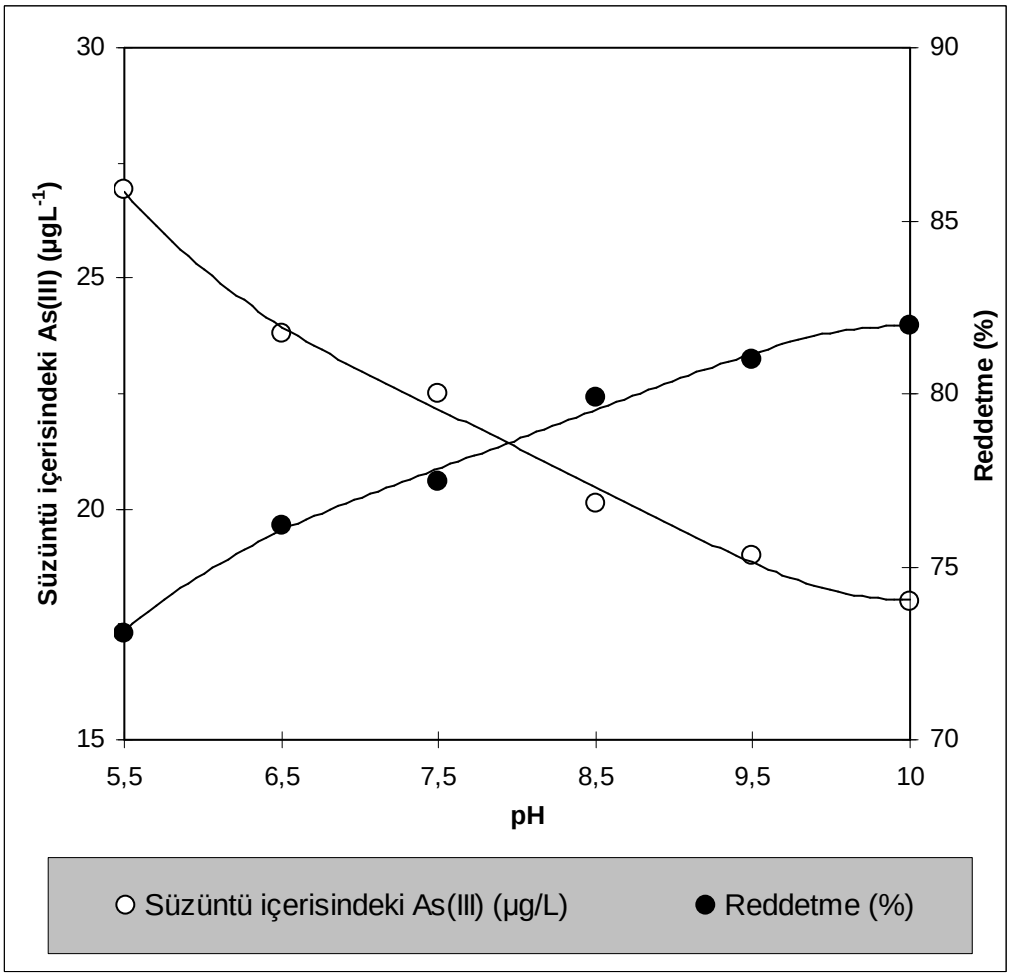
1000 ppm As(III) standart çözeltisinden 100 ppb As(III) besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti ile 25^{o}C'de 15-30 bar arasında farklı basınç değerlerinde Osmonics marka RO-SWHR membranı kullanılarak denemeler yapılmıştır. Pilot sistemde 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı aşağıda Şekil 8.22'de gösterilmiştir.



Şekil 8.22. Ters osmoz SWHR membranı ile arsenit uzaklaştırılması üzerine basınç etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, sıcaklık: 25^{o}C, pH: 6,75)

8.6.3. pH Etkisi

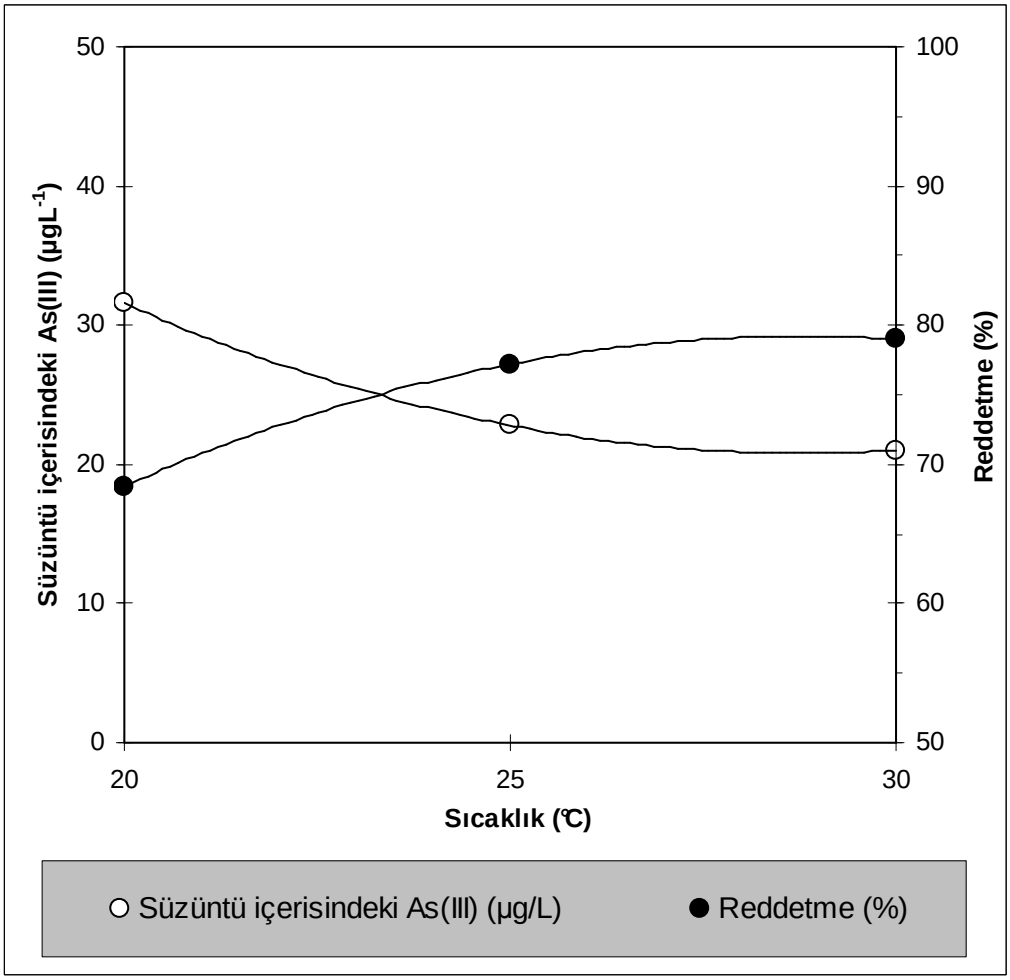
1000 ppm As(III) çözeltisinden 100 ppb As(III) standart çözeltisi hazırlanmıştır. 0,1M HCl ve 0,1M NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltisinin pH'sı 5,5-10 aralığında ayarlanmış, 25^{o}C'de 20 bar basınçta Osmonics marka RO-SWHR membranıyla çalışmalar yapılmıştır. Her bir pH değeri için süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.23'de verilmiştir.



Şekil 8.23. Ters osmoz SWHR membranı ile arsenit uzaklaştırılması üzerine pH etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, basınç: 20 bar, sıcaklık: 25^{o}C)

8.6.4. Sıcaklık Etkisi

1000 ppb As(III) standart çözeltisinden 100 ppb As(III) çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti ile sıcaklığın arsenik giderimine etkisi 20 bar basınçta Osmonics marka RO-SWHR membranıyla 20-30^{o}C aralığında yapılmıştır. 3 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % giderim miktarı Şekil 8.24'de gösterilmiştir.



Şekil 8.24. Ters osmoz SWHR membranı ile arsenit uzaklaştırılması üzerine sıcaklık etkisi çalışması(Besleme çözelti konsantrasyonu: 100 ppb, basınç: 20 bar, pH: 6,75)

9. GERÇEK SU NUMUNESİNDEN ARSENİK GİDERİMİ ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Tekli ve hibrit membran prosesleri ile gerçek su numunesinden arsenik giderimi için denemeler yapılmıştır. Su numunesi Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 10.1'de verilmiştir.

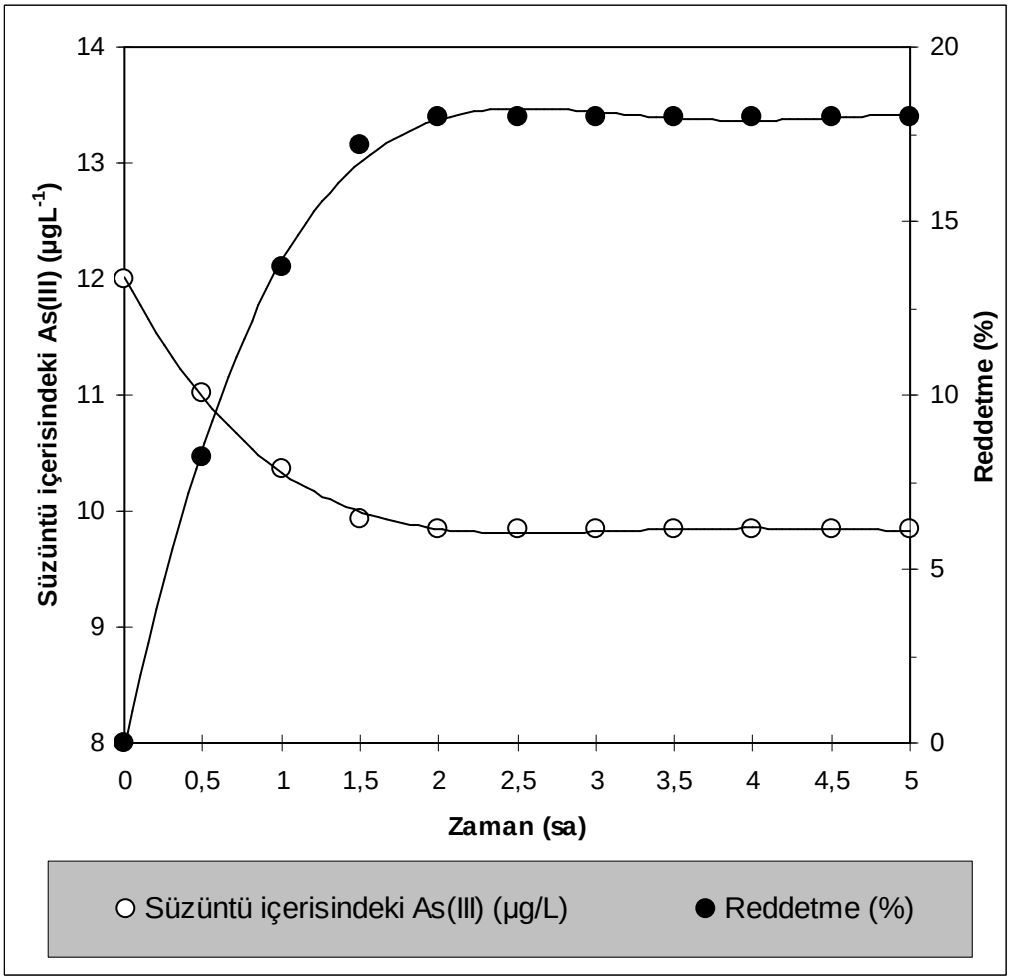
Çizelge 9.1. Nevşehir- Gülbahçe su numunesinin karakterizasyonu (TÜBİTAK Proje No:106Y299; Akın, 2010)

İyonik Türler	**Gerçek Numune (Gülbahçe) Konsantrasyon (n = 3)**
pH	7,1
F^-, mg/L	0,7 ± <0,1
Cl^-, mg/L	87,7 ± 5,9
SO_4^{2-}, mg/L	74,2 ± 6,7
HCO_3^-, mg/L	98,4 ± 3,5
CO_3^{2-}, mg/L	200 ± 5
As (total), µg/L	**62 ± 3**
As(V), µg/L	**50 ± 2,7**
As(III), µg/L	**12 ± 2**
Li, mg/L	0,4 ± <0,1
B, mg/L	29,7 ± 0,3
Mg , mg/L	10,7 ± 3,4
Ca, mg/L	Tespit edilememiştir
Mn, mg/L	Tespit edilememiştir
Fe, mg/L	Tespit edilememiştir
Al, mg/L	Tespit edilememiştir

9.1. Tekli Membran Prosesleri ile Gerçek Su Numunelerinde Yapılan Çalışmalar

9.1.1. NF-DL Membranı ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması

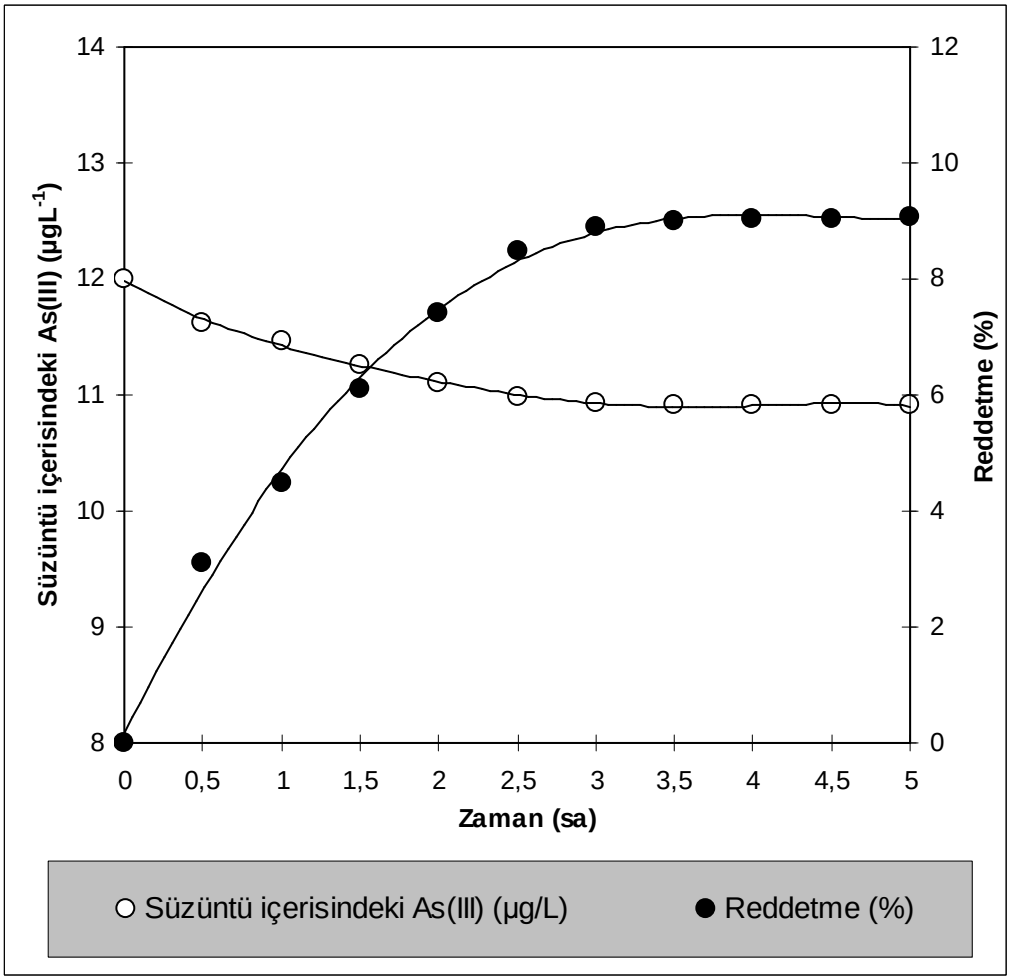
pH değeri 7,1, arsenit konsantrasyonu 12 ppb olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25^{o}C'de 20 bar basınçta 5 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 9.1'de gösterilmiştir.



Şekil 9.1. DL Membranı ile gerçek su numunesinde arsenit gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 ^{o}C)

9.1.2. NF-NF270 Membranı ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması

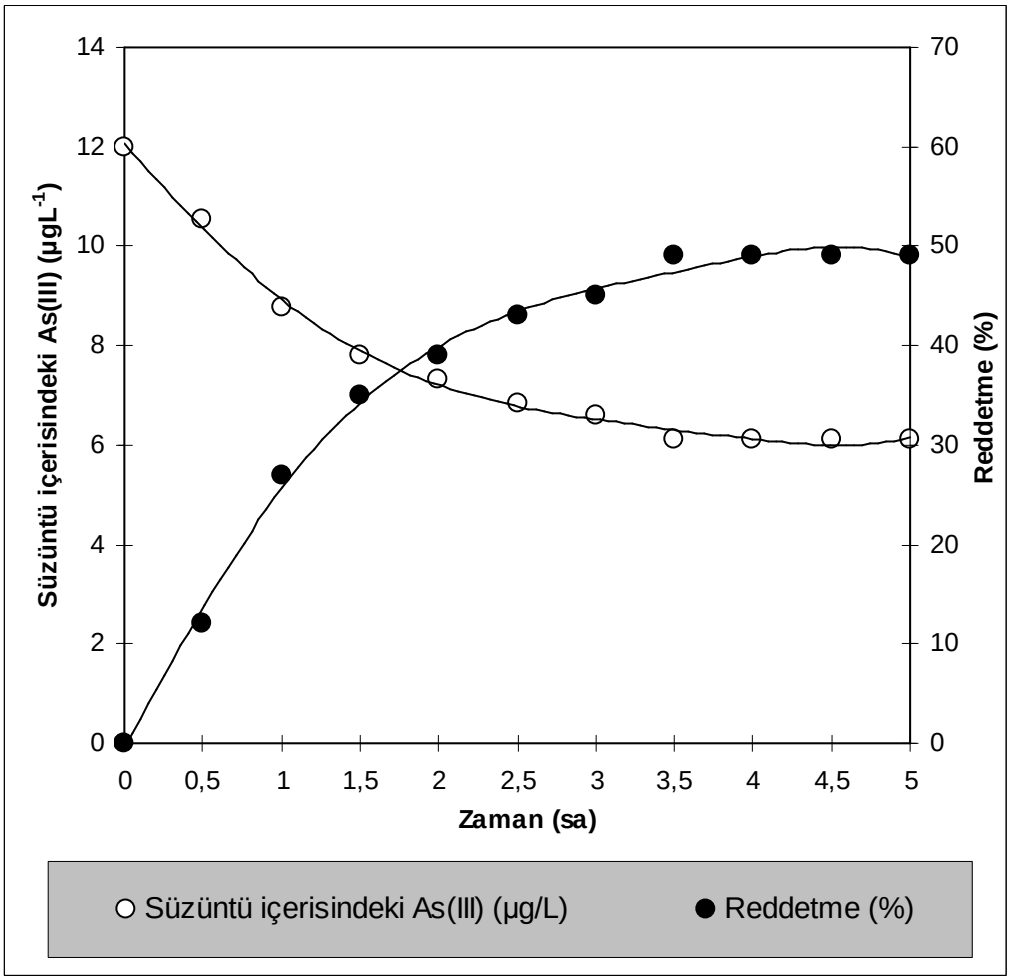
NF270 membranı ile pH değeri 7,1, konsantrasyonu 12 ppb olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi 25^{o}C'de 20 bar basınçta arsenit giderim çalışmaları yapılmıştır. 5 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 9.2'de gösterilmiştir.



Şekil 9.2. NF 270 Membranı ile gerçek su numunesinde arsenit gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe: 7,1; sıcaklık:25 ^{o}C)

9.1.3. RO-SWHR Membranı İle As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması

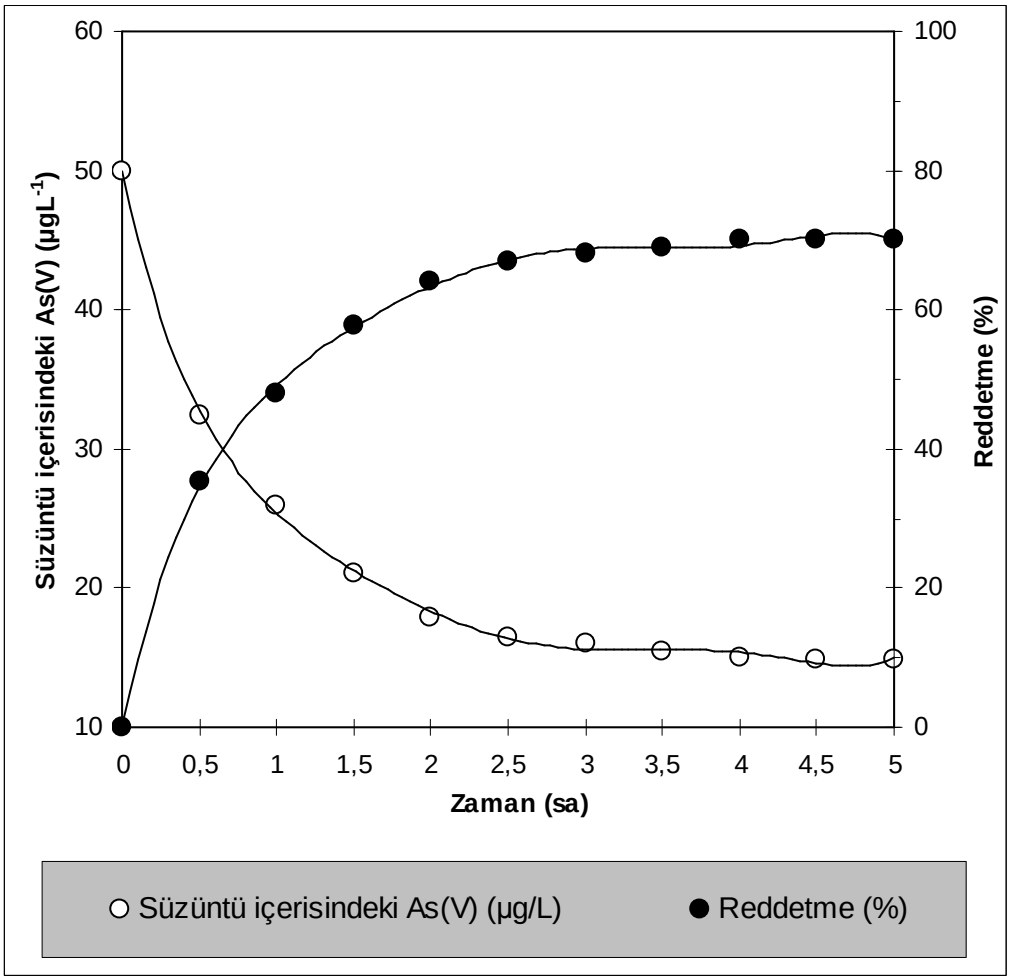
pH değeri 7,1, arsenit konsantrasyonu 12 ppb olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25^{o}C'de 20 bar basınçta 5 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(III) miktarları ve membranın bu iyona karşı % gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 9.3'de gösterilmiştir.



Şekil 9.3. SWHR Membranı ile gerçek su numunesinde arsenit gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe: 7,1; sıcaklık:25 ^{o}C)

9.1.4. NF-DL Membranı ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması

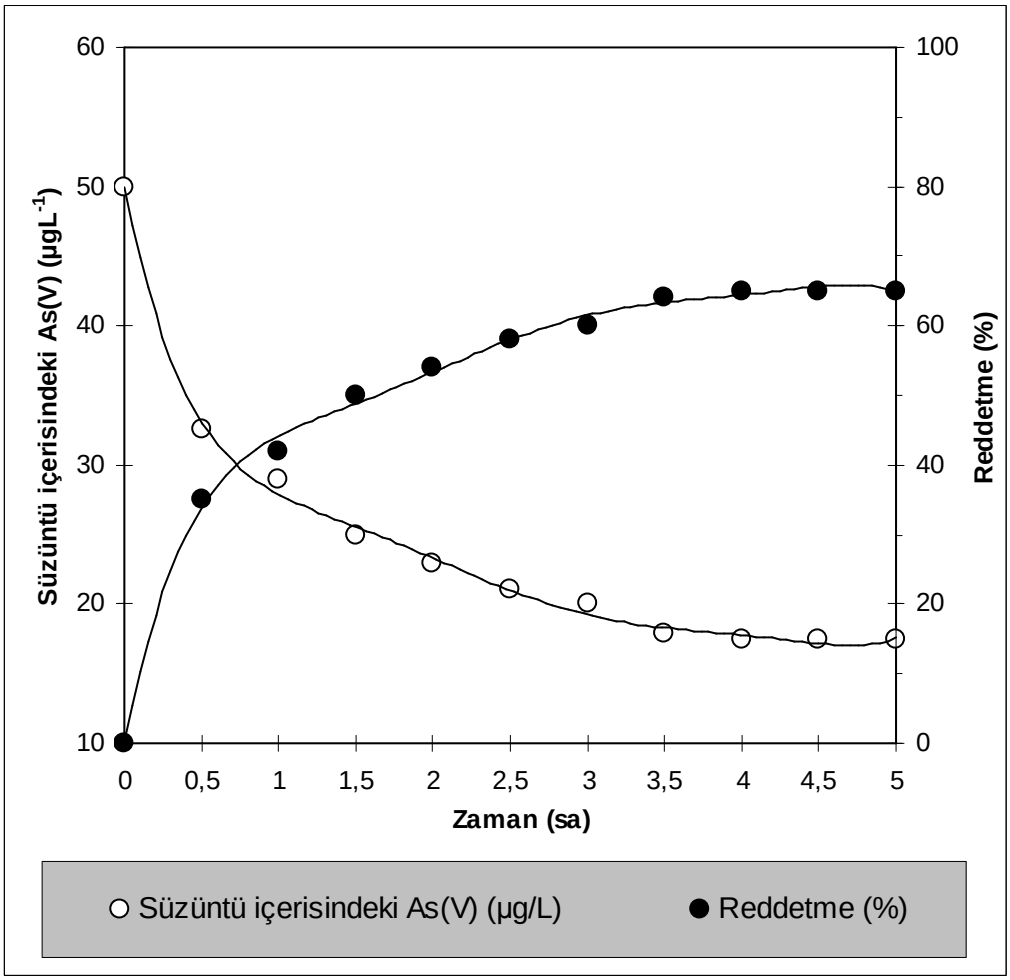
pH değeri 7,1, arsenat konsantrasyonu 50 ppb olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25^{o}C'de 20 bar basınçta 5 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 9.4'de gösterilmiştir.



Şekil 9.4. DL Membranı ile gerçek su numunesinde arsenat gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 50 ±2,7 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe: 7,1; sıcaklık:25 ^{o}C)

9.1.5. NF-NF270 Membranı ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması

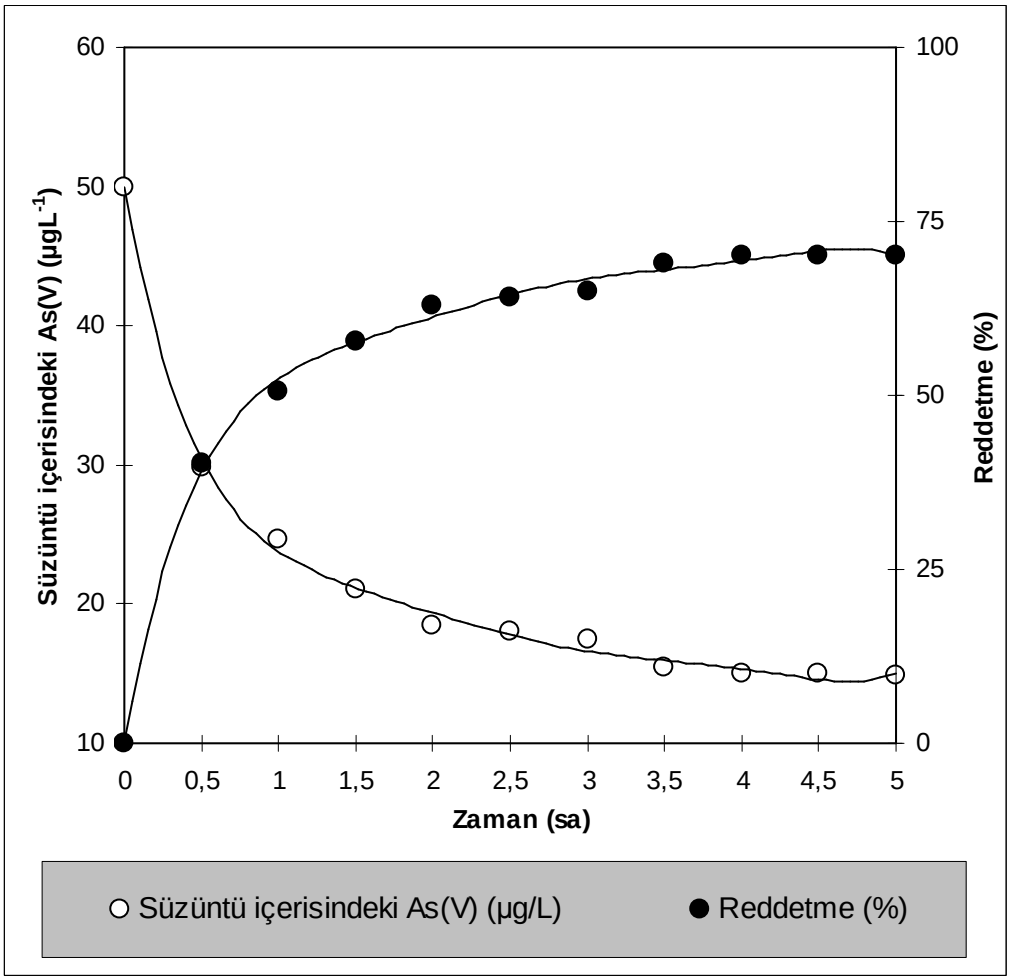
pH değeri 7,1, arsenat konsantrasyonu 50 ppb olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25^{o}C'de 20 bar basınçta 5 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 9.5'de gösterilmiştir.



Şekil 9.5. NF 270 Membranı ile gerçek su numunesinde arsenat gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 50 ±2,7 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe: 7,1; sıcaklık:25 ^{o}C)

9.1.6. RO-SWHR Membranı ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması

pH değeri 7,1, arsenat konsantrasyonu 50 ppb olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25^{o}C'de 20 bar basınçta 5 saatlik çalışma sonrasında süzüntü ve besleme çözeltisinden alınan numunelerin analizlerinden, süzüntü içerisindeki As(V) miktarları ve membranın bu iyona karşı % gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 9.6'da gösterilmiştir.

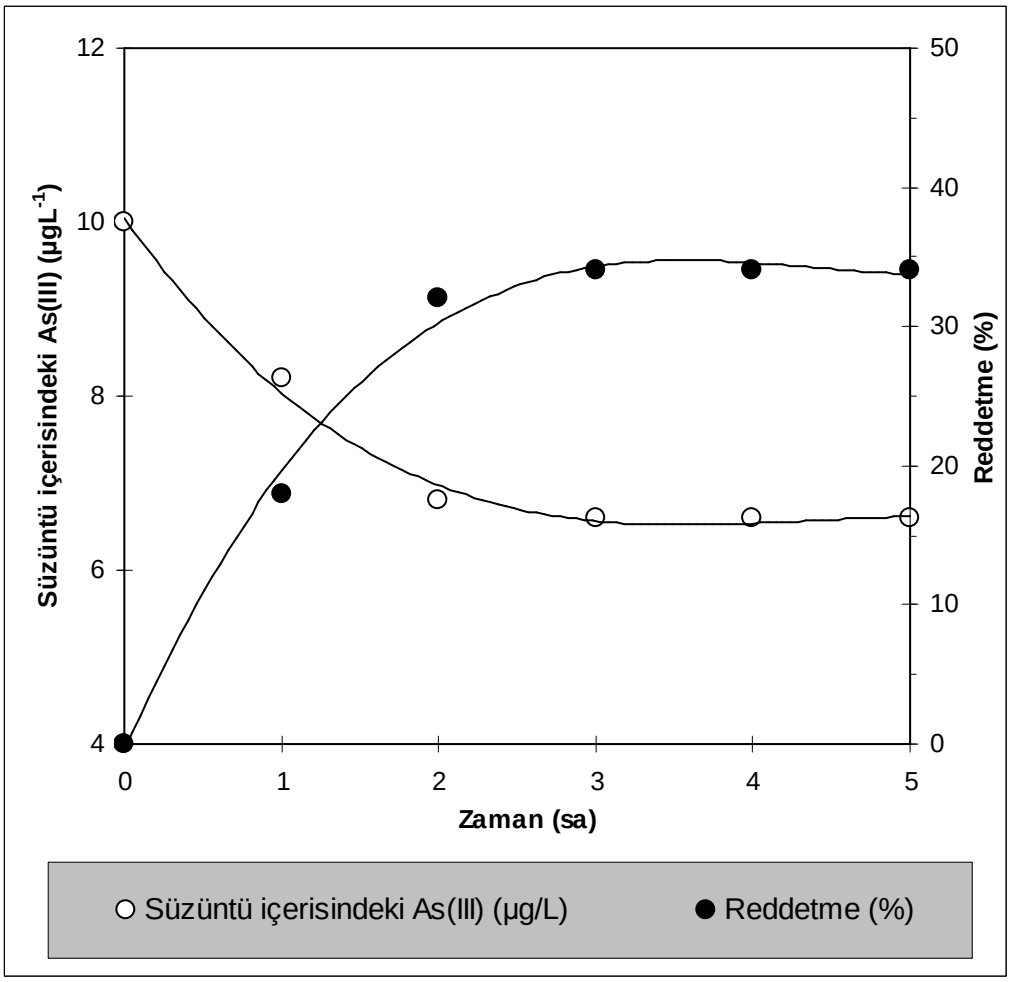


Şekil 9.6. SWHR Membranı ile gerçek su numunesinde arsenat gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 50 ±2,7 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe: 7,1; sıcaklık:25 ^{o}C)

9.2. Hibrit Membran Prosesleri ile Gerçek Su Numunelerinde Yapılan Çalışmalar

9.2.1. MF-JX / NF-DL Membranları ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması

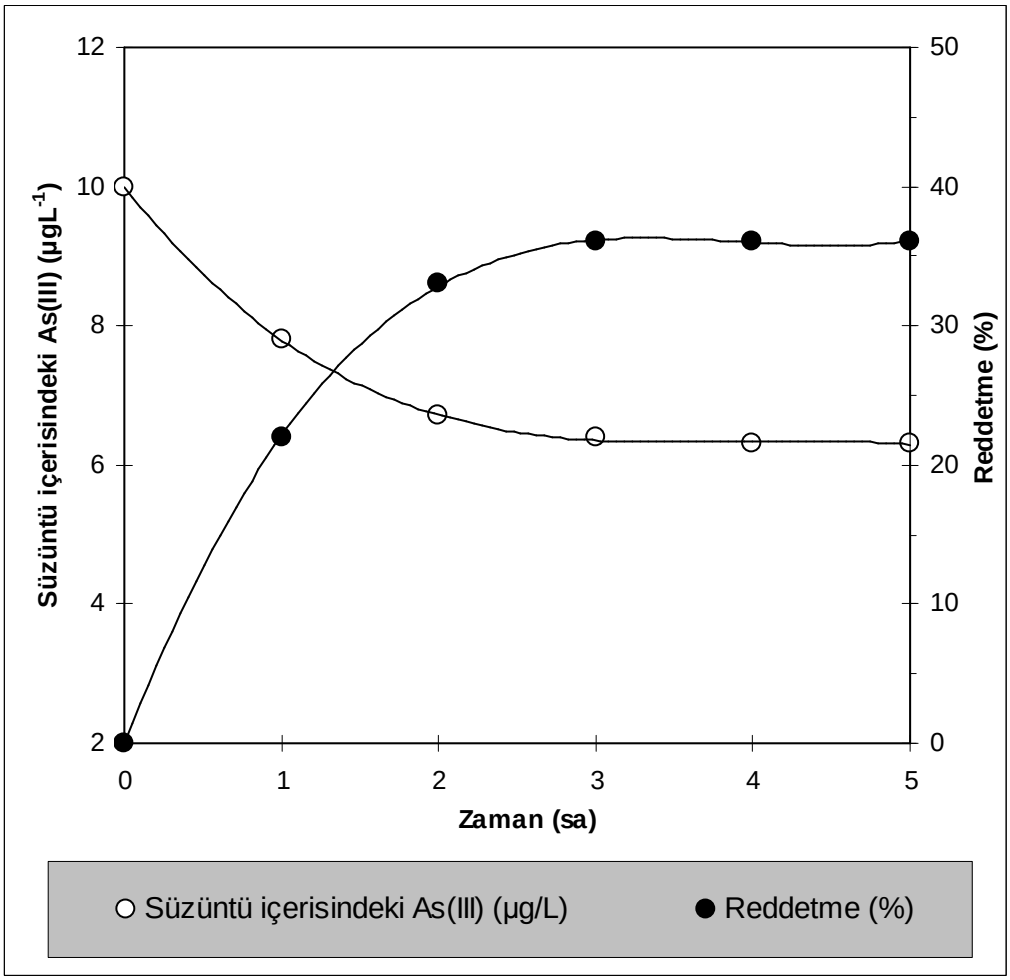
Pilot sistemde arsenit konsantrasyonu 10 ppb, pH değeri 7,1 olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25^{o}C'de MF-JX membranı kullanılarak 3 saatlik ön arıtma işlemi yapılmıştır. Ön arıtma işlemi tamamlanan gerçek su numunesi NF-DL membranı ile 5 saat boyunca 25^{o}C'de 20 bar basınçta pilot sistemde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 9.7'de verilmiştir.



Şekil 9.7. MF-JX / NF-DL Hibrit membran prosesi ile gerçek su numunesinden arsenit gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 ^{o}C)

9.2.2. UF-GM/NF-DL Membranları ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması

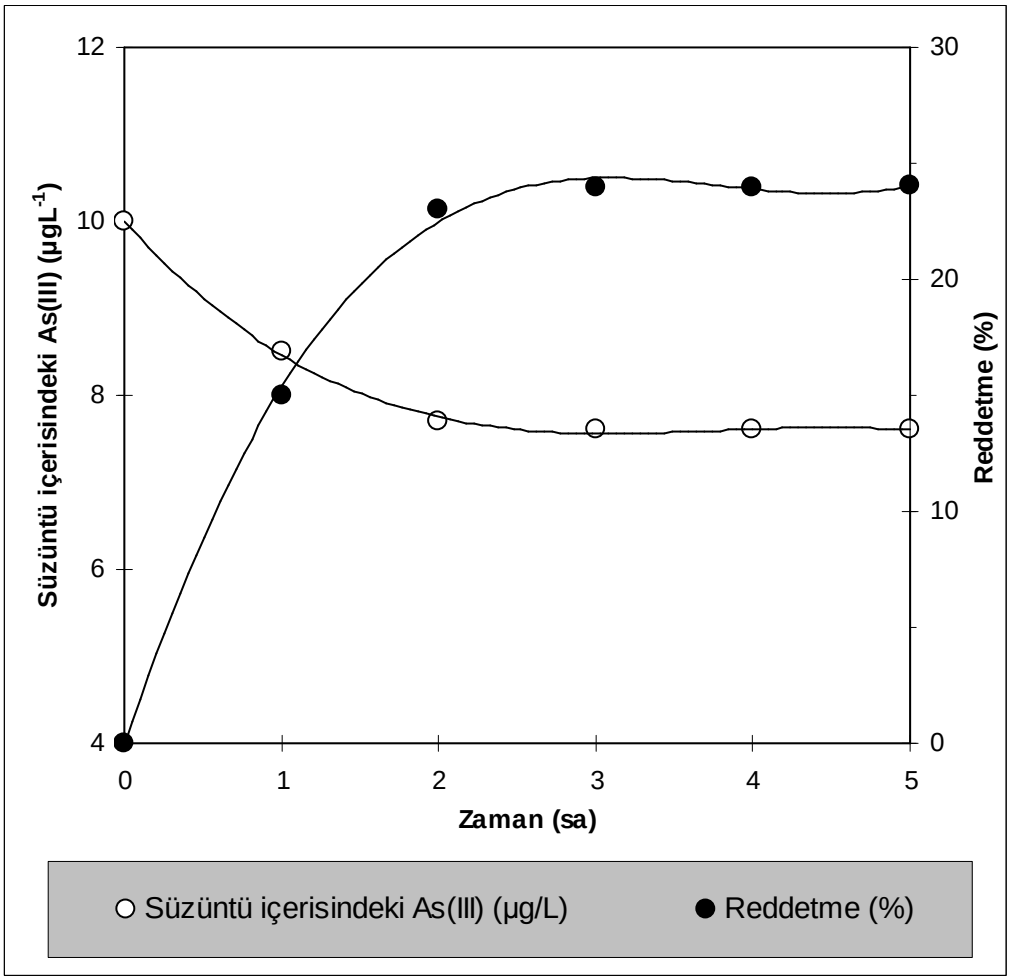
Pilot sistemde arsenit konsantrasyonu 10 ppb, pH değeri 7,1 olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25^{o}C'de UF-GM membranı kullanılarak 3 saatlik ön arıtma işlemi yapılmıştır. Ön arıtma işlemi tamamlanan gerçek su numunesi NF-DL membranı ile 5 saat boyunca 25^{o}C'de 20 bar basınçta pilot sistemde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 9.8'de verilmiştir.



Şekil 9.8. UF-GM / NF-DL Hibrit membran prosesi ile gerçek su numunesinden arsenit gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 ^{o}C)

9.2.3. MF-JX / NF 270 Membranları ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması

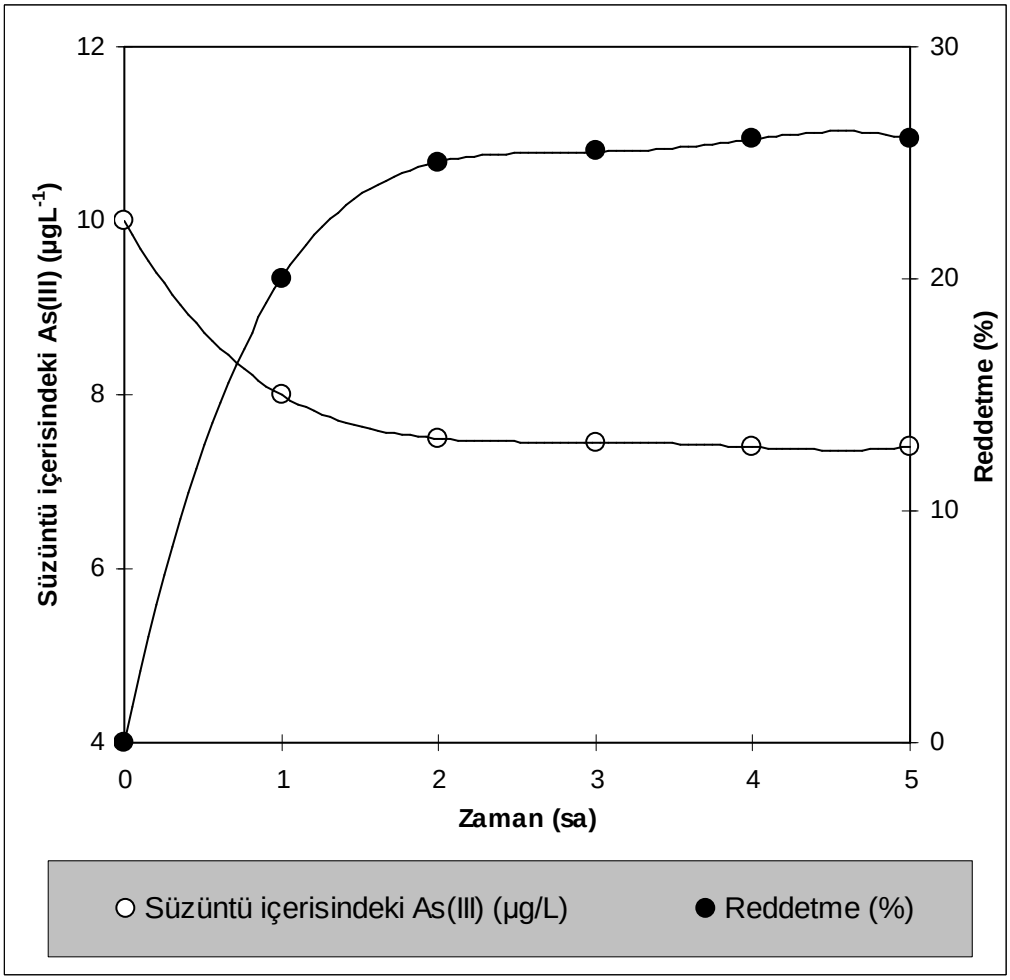
Pilot sistemde arsenit konsantrasyonu 10 ppb, pH değeri 7,1 olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25°C'de MF-JX membranı kullanılarak 3 saatlik ön arıtma işlemi yapılmıştır. Ön arıtma işlemi tamamlanan gerçek su numunesi NF-NF270 membranı ile 5 saat boyunca 25°C'de 20 bar basınçta pilot sistemde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 9.9'da verilmiştir.



Şekil 9.9. MF-JX / NF 270 Hibrit membran prosesi ile gerçek su numunesinden arsenit gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 °C)

9.2.4. UF-GM / NF-NF 270 Membranları ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması

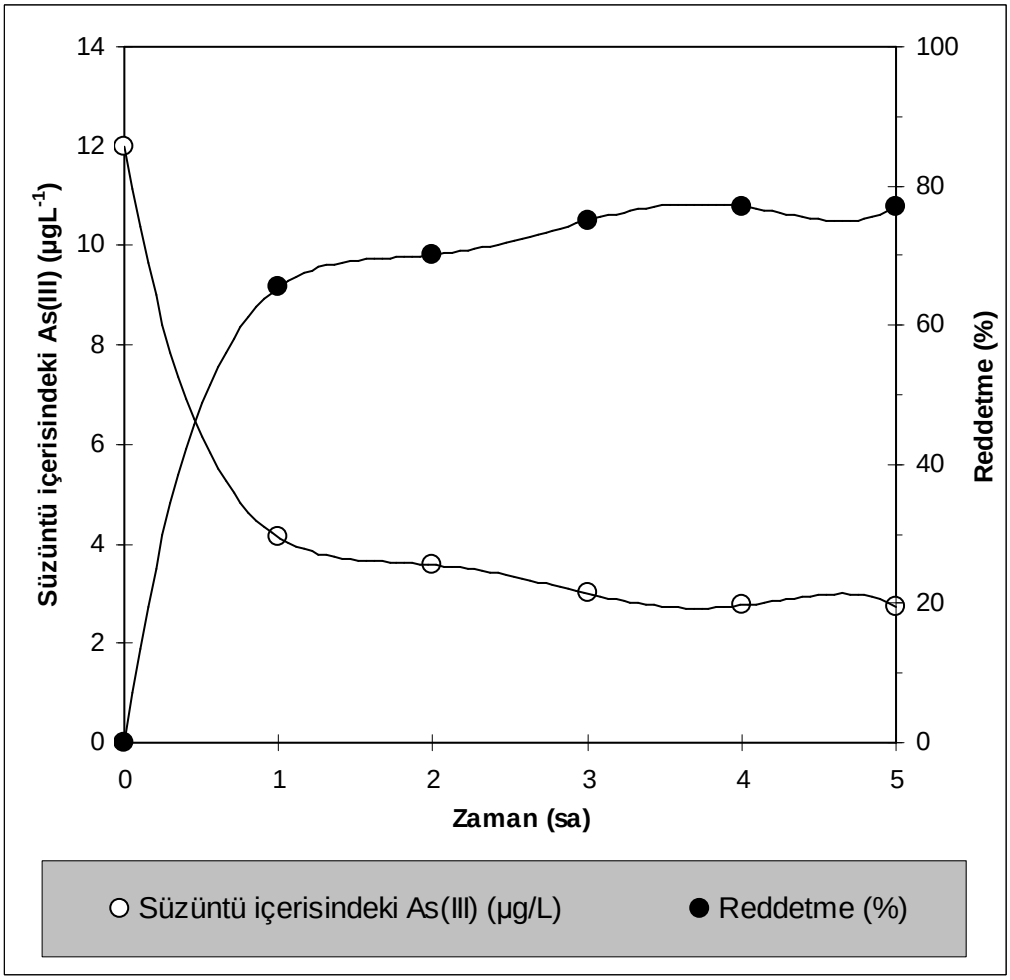
Pilot sistemde arsenit konsantrasyonu 10 ppb, pH değeri 7,1 olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25°C'de UF-GM membranı kullanılarak 3 saatlik ön arıtma işlemi yapılmıştır. Ön arıtma işlemi tamamlanan gerçek su numunesi NF-NF270 membranı ile 5 saat boyunca 25°C'de 20 bar basınçta pilot sistemde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 9.10'da verilmiştir.



Şekil 9.10. UF-GM/ NF-NF 270 Hibrit membran prosesi ile gerçek su numunesinden arsenit gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 °C)

9.2.5. MF-JX / RO-SWHR Membranları ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması

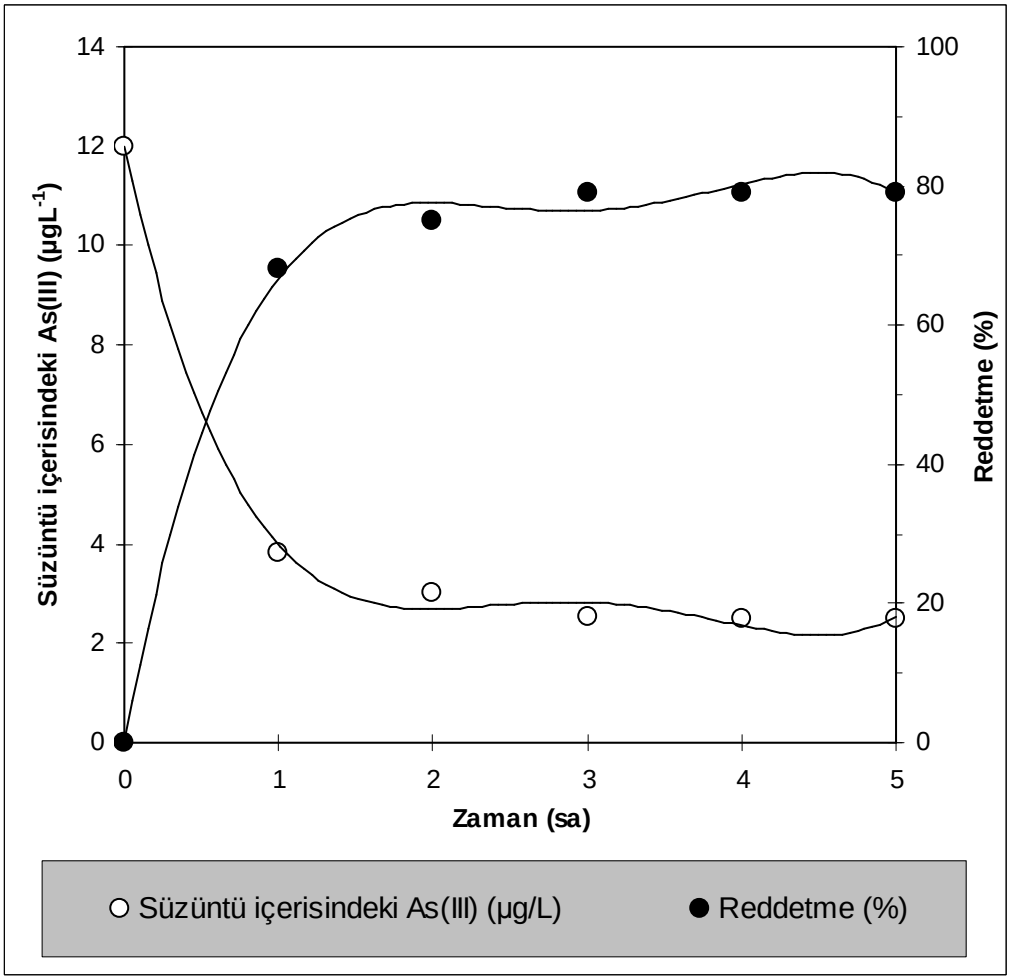
Pilot sistemde arsenit konsantrasyonu 10 ppb, pH değeri 7,1 olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25°C'de MF-JX membranı kullanılarak 3 saatlik ön arıtma işlemi yapılmıştır. Ön arıtma işlemi tamamlanan gerçek su numunesi RO-SWHR membranı ile 5 saat boyunca 25°C'de 20 bar basınçta pilot sistemde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 9.11'de verilmiştir.



Şekil 9.11. MF-JX / RO-SWHR Hibrit membran prosesi ile gerçek su numunesinden arsenit gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 °C**)**

9.2.6. UF-GM / RO-SWHR Membranları ile As(III) Gerçek Su Numunesi Çalışması

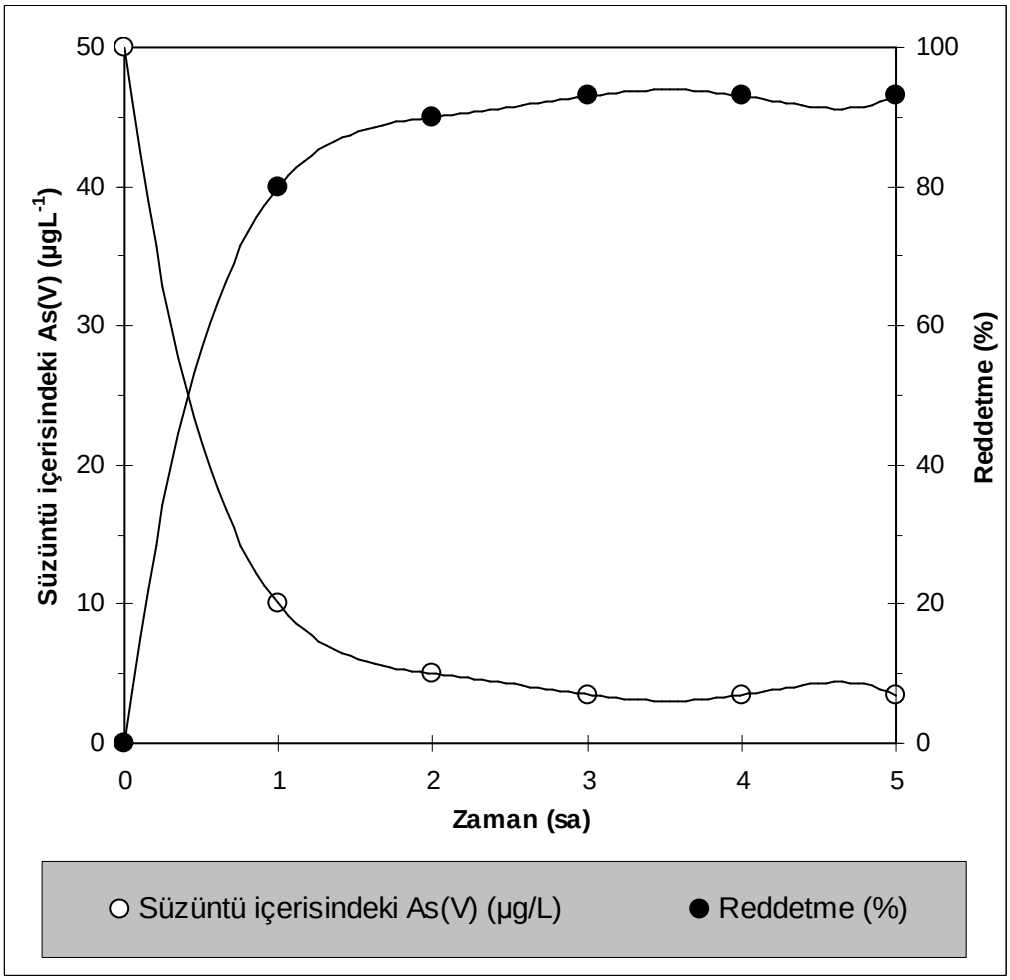
Pilot sistemde arsenit konsantrasyonu 10 ppb, pH değeri 7,1 olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25°C'de UF-GM membranı kullanılarak 3 saatlik ön arıtma işlemi yapılmıştır. Ön arıtma işlemi tamamlanan gerçek su numunesi RO-SWHR membranı ile 5 saat boyunca 25°C'de 20 bar basınçta pilot sistemde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 9.12'de verilmiştir.



Şekil 9.12. UF-GM / RO-SWHR Hibrit membran prosesi ile gerçek su numunesinden arsenit gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 °C)

9.2.7. MF-JX / NF-DL Membranları ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması

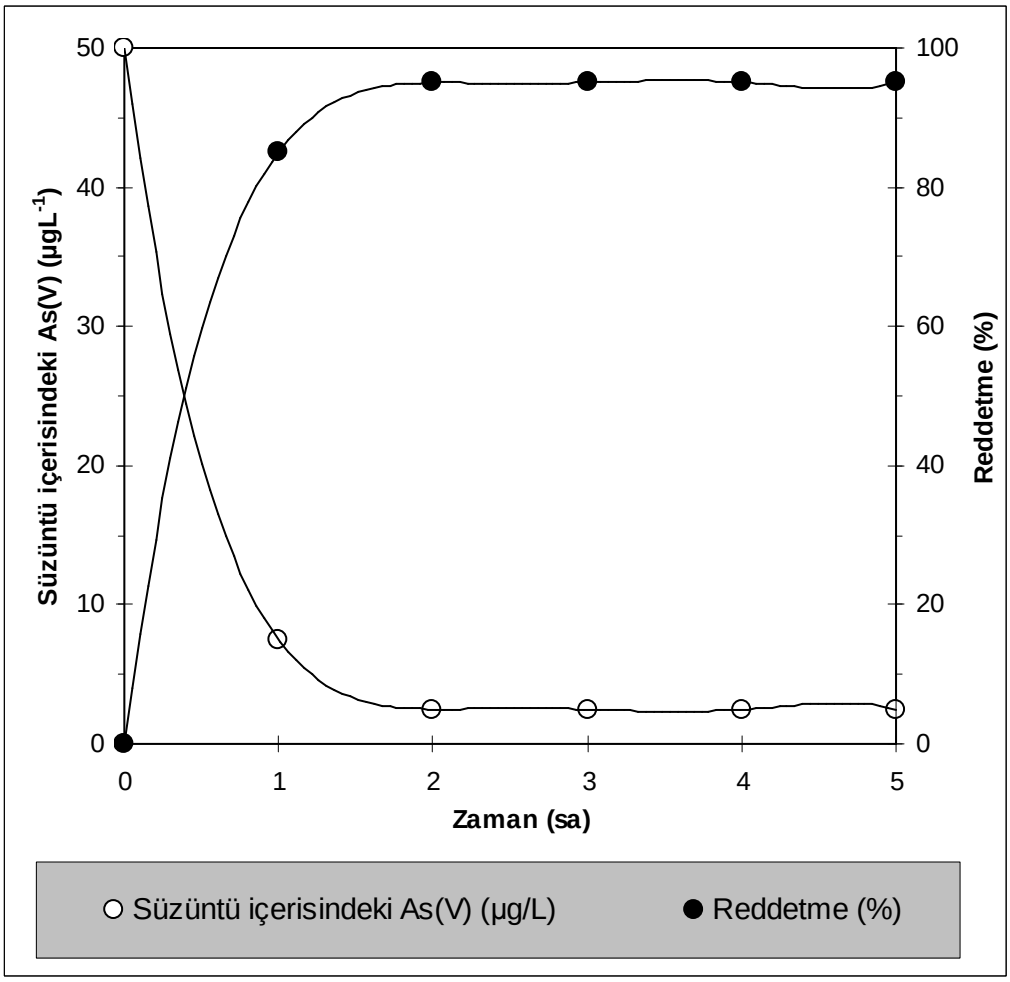
Pilot sistemde arsenat konsantrasyonu 10 ppb, pH değeri 7,1 olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25^{o}C'de MF-JX membranı kullanılarak 3 saatlik ön arıtma işlemi yapılmıştır. Ön arıtma işlemi tamamlanan gerçek su numunesi NF-DL membranı ile 5 saat boyunca 25^{o}C'de 20 bar basınçta pilot sistemde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 9.13'de verilmiştir.



Şekil 9.13. MF-JX / NF-DL Hibrit membran prosesi ile gerçek su numunesinden arsenat gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 ^{o}C)

9.2.8. UF-GM / NF-DL Membranları ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması

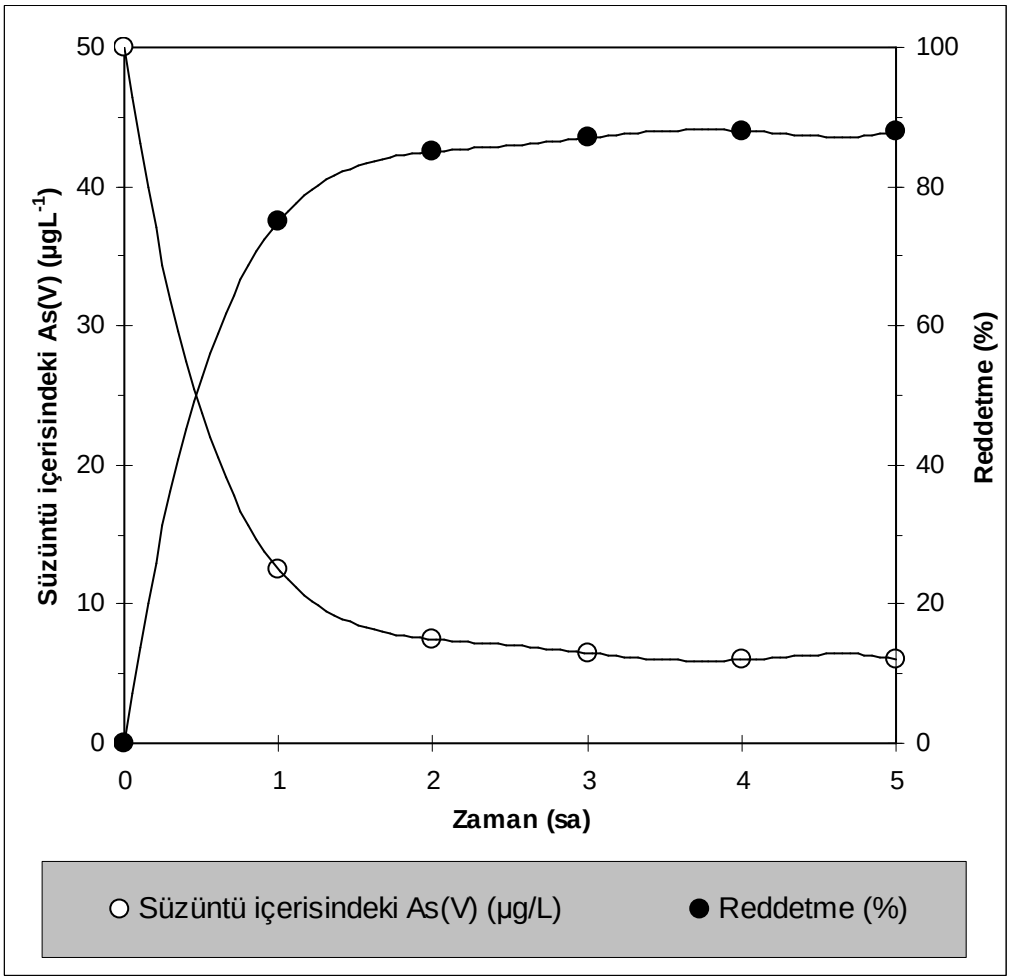
Pilot sistemde arsenat konsantrasyonu 10 ppb, pH değeri 7,1 olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25^{o}C'de UF-GM membranı kullanılarak 3 saatlik ön arıtma işlemi yapılmıştır. Ön arıtma işlemi tamamlanan gerçek su numunesi NF-DL membranı ile 5 saat boyunca 25^{o}C'de 20 bar basınçta pilot sistemde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 9.14'de verilmiştir.



Şekil 9.14. UF-GM / NF-DL Hibrit membran prosesi ile gerçek su numunesinden arsenat gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 ^{o}C)

9.2.9. MF-JX / NF-NF 270 Membranları ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması

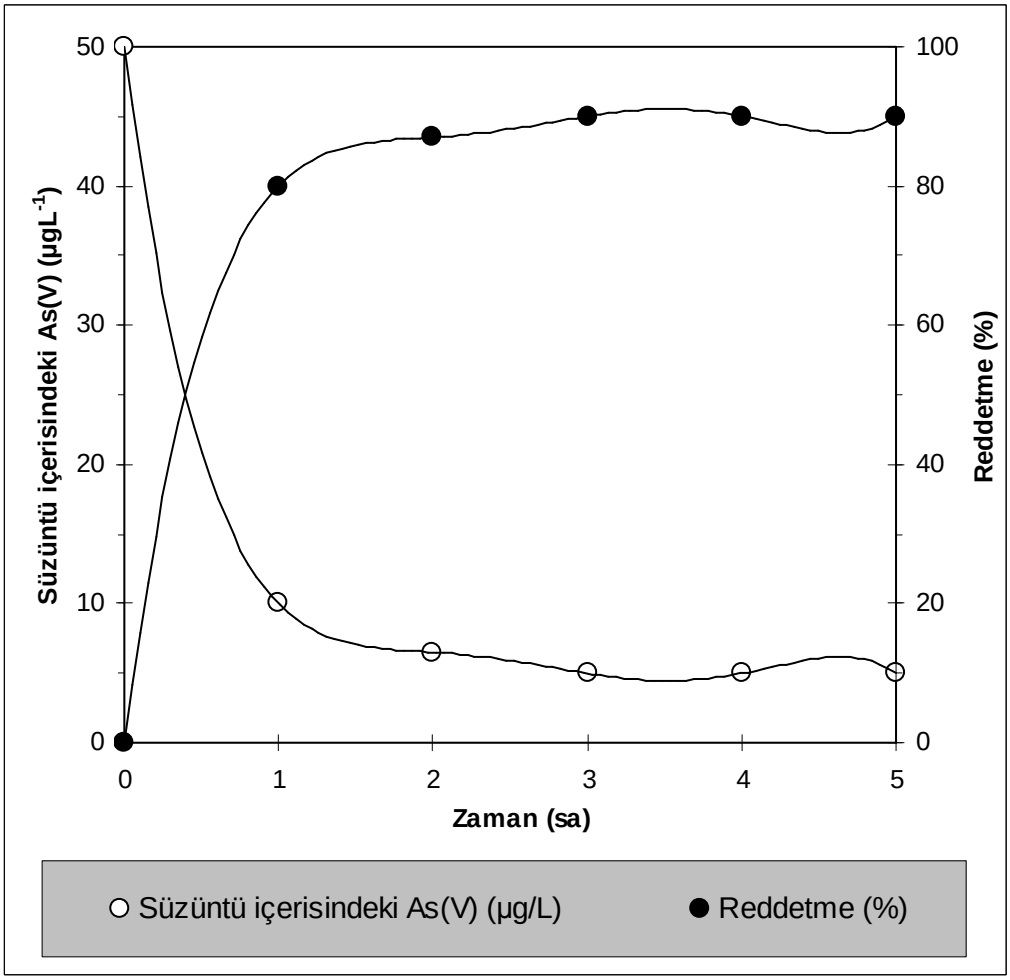
Pilot sistemde arsenat konsantrasyonu 10 ppb, pH değeri 7,1 olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25^{o}C'de MF-JX membranı kullanılarak 3 saatlik ön arıtma işlemi yapılmıştır. Ön arıtma işlemi tamamlanan gerçek su numunesi NF-NF270 membranı ile 5 saat boyunca 25^{o}C'de 20 bar basınçta pilot sistemde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 9.15'de verilmiştir.



Şekil 9.15. MF-JX / NF-NF 270 Hibrit membran prosesi ile gerçek su numunesinden arsenat gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 ^{o}C)

9.2.10. UF-GM / NF-NF 270 Membranları ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması

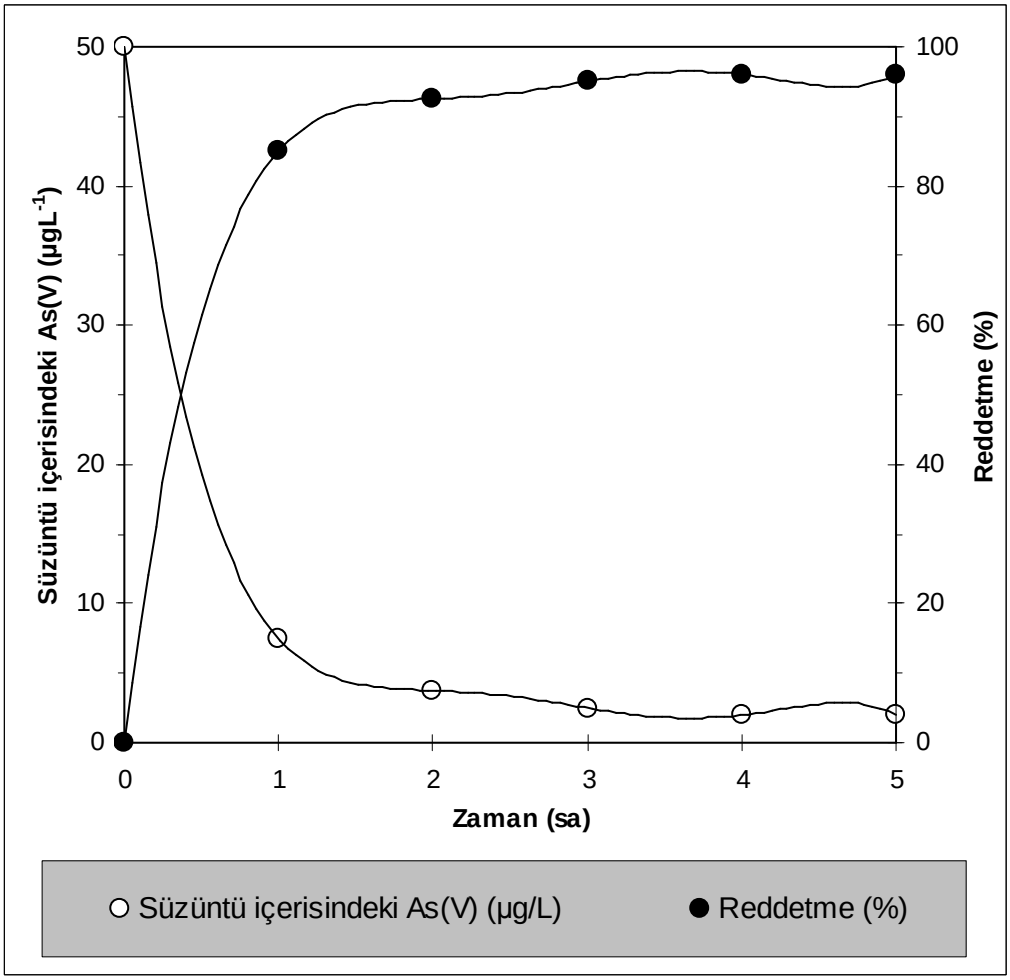
Pilot sistemde arsenat konsantrasyonu 10 ppb, pH değeri 7,1 olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25°C'de UF-GM membranı kullanılarak 3 saatlik ön arıtma işlemi yapılmıştır. Ön arıtma işlemi tamamlanan gerçek su numunesi NF-NF270 membranı ile 5 saat boyunca 25°C'de 20 bar basınçta pilot sistemde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 9.16'de verilmiştir.



Şekil 9.16. UF-GM / NF-NF 270 Hibrit membran prosesi ile gerçek su numunesinden arsenat gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 °C)

9.2.11. MF-JX / RO-SWHR Membranları ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması

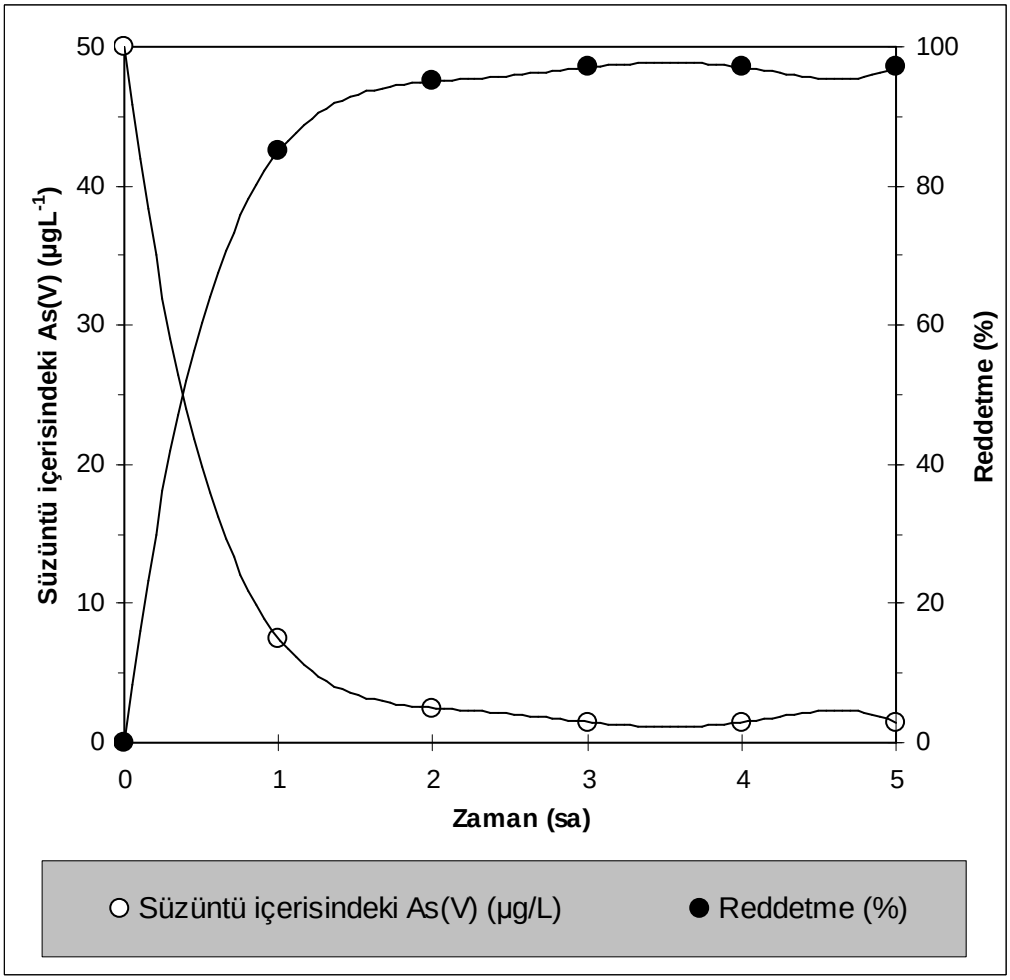
Pilot sistemde arsenat konsantrasyonu 10 ppb, pH değeri 7,1 olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25°C'de MF-JX membranı kullanılarak 3 saatlik ön arıtma işlemi yapılmıştır. Ön arıtma işlemi tamamlanan gerçek su numunesi RO-SWHR membranı ile 5 saat boyunca 25°C'de 20 bar basınçta pilot sistemde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 9.17'de verilmiştir.



Şekil 9.17. MF-JX / RO-SWHR Hibrit membran prosesi ile gerçek su numunesinden arsenat gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 °C)

9.2.12. UF-GM / RO-SWHR Membranları ile As(V) Gerçek Su Numunesi Çalışması

Pilot sistemde arsenat konsantrasyonu 10 ppb, pH değeri 7,1 olan Nevşehir-Gülbahçe'den temin edilen gerçek su numunesi ile 25°C'de UF-GM membranı kullanılarak 3 saatlik ön arıtma işlemi yapılmıştır. Ön arıtma işlemi tamamlanan gerçek su numunesi RO-SWHR membranı ile 5 saat boyunca 25°C'de 20 bar basınçta pilot sistemde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 9.18'de verilmiştir.



Şekil 9.18. UF-GM / RO-SWHR Hibrit membran prosesi ile gerçek su numunesinden arsenit gideriminin zamana bağlı değişimi (besleme konsantrasyonu Gülbahçe: 12 ±2 µg/L, besleme çözeltisi pH'sı Gülbahçe : 7,1; sıcaklık:25 °C)

10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Membranlar ile sulu çözeltilerden As(III)-As(V) uzaklaştırılması üzerine seri denemeler yapılmıştır. Yapılan analizlerde sulu çözeltilerden As(III)-As(V) iyonlarının giderim miktarını önemli oranda etkileyebileceğini düşündüğümüz membran türü, besleme çözeltisindeki arsenik konsantrasyonu, basınç, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkisi çalışmaları öncelikli olarak incelenmiş, daha sonra bu sonuçların eşliğinde gerçek su numunesinde denemeler yapılmıştır. Çalışmaların son aşamasında ise hibrit membran prosesleriyle denemeler yapılmıştır.

i. Membran prosesleriyle arsenik gideriminde farklı türden membranlar kullanılarak membran türünün arsenik giderimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) membranları kullanılmıştır. Membranlar Osmonics (Desal) ve Filmtec^{TM}(Dow Chemical) firmalarından temin edilmiştir. Teknolojik gelişmeler ışığında farklı membran türleri ile arsenik giderimi konusundaki çalışmalar her geçen gün artmaktadır (Udin, 2007; Urase, 1998; Glucina, 2000; Han, 2002; Braundhuber, 1998; Sato, 2002; Saitua, 2005; Katsoyiannis, 2004; Kang, 2001).

ii. MF ve UF membranlar kullanılarak su arıtımında yüksek seviyelerde katı-sıvı ayırma verimi elde edilmesine karşılık, bu tip membranlarla çözünmüş organik ve anorganik safsızlıklar etkin bir şekilde giderilememektedir (Watanabe, 1999; Konieczny, 2006; Gai, 2008). Mikrofiltrasyon düşük basınçlı bir membran prosesi olup, kullanılan membranların gözenek boyutları metal iyonlarını tutabilecek boyutta değildir. Mikrofiltrasyon As(III) ve As(V) iyonlarının giderim çalışmaları için önerilmez. Bunun yerine diğer arsenik formlarının ferrik koagülantlarla uzaklaştırılması mümkündür (Brandhuber, 1998). Yenilikçi teknolojik yaklaşımlar ile atık sulardan ağır metal gideriminde membran teknolojilerinin daha etkin kullanımı sağlanabilmektedir. Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon ile diğer bir giderim metodunda ise tutulmak istenilen metaller başka bir taşıyıcıya tutturularak ya da misel oluşturularak boyutu büyütülmek suretiyle tutulmaya çalışılmaktadır (Kitpati, 2001).

iii. Nanofiltrasyon DL (Osmonics), NF270 (Filmtec^{TM}) ve ters osmoz SWHR (Filmtec^{TM}) membranlarıyla arsenik uzaklaştırılması yapılabilmesine rağmen, gerçek su numuneleri içinde bulunabilecek, membran gözeneklerini tıkayarak akıda ve arsenik gideriminde azalmaya sebep olabilecek askıdaki ve çözünmüş bazı safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılması amacıyla ön arıtma işlemi olarak mikrofiltrasyon JX (Osmonics) membranı ve ultrafiltrasyon GM (Osmonics) membranı ile hibrit membran prosesleri kullanılarak arsenik giderimi denemeleri yapılmıştır.

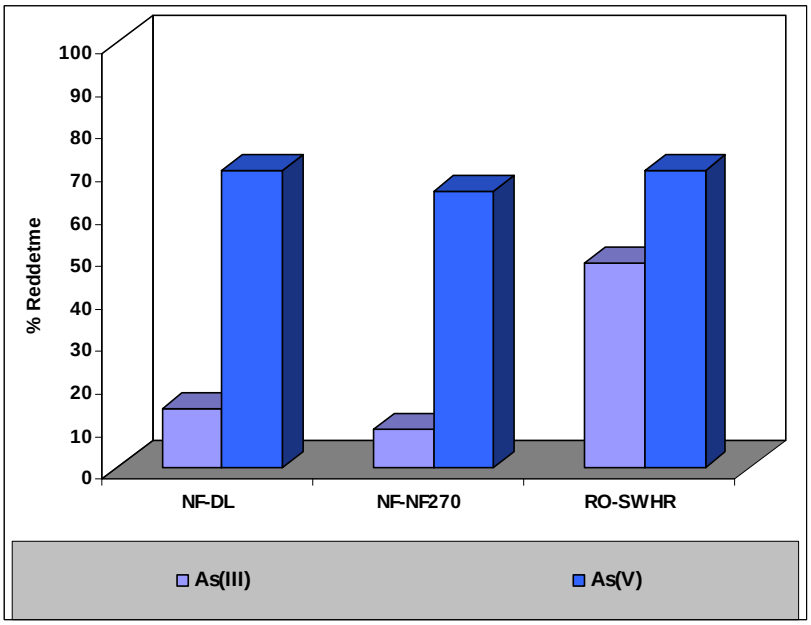
iv. Arsenik gideriminde kullanılan membran türüne, membran malzemesinin özelliklerine, gözenek büyüklüklerine vb. hususlara bağlı olarak arsenik giderim verimi büyük aralıklarda değişmektedir. Dolayısıyla arsenik gideriminde hangi tür membranın kullanıldığı büyük önem taşımaktadır. Membran türünün arsenik giderimi üzerine olan etkisinin, membran üzerinde oluşan ikincil membran tabakası gibi davranan jelimsi kek tabakasından veya konsantrasyon polarizasyonundan ileri geldiği düşünülmüştür. Gözenek boyutu küçük olan ya da MWCO'u fazla olan membranların yüzeyinde meydana gelen Donnan Dışlamasıda buna katkı sağlamaktadır. Membranların morfolojik yapısı ve gözenek büyüklüğü ayırma miktarlarını doğrudan etkilemektedir.

Topal (2009), farklı (NP10, NP30) nanofiltrasyon membranları ile yapmış olduğu çalışmada MWCO'u büyük olan nanofiltrasyon membranının arsenik gideriminin de daha fazla olduğunu belirtmiştir. Çalışmamızda MWCO'u daha büyük olan NF-DL membranında NF270 membranına göre yaklaşık %10-20 daha fazla giderim verimi elde edilmesi bu literatür sonuçlarıyla paralellik göstermektedir.

Brandhuber (1998), farklı NF ve RO membranları ile yapmış oldukları çalışmada NF membranları ile As(V) gideriminin % 95, As(III) gideriminin %50 civarında olduğunu, RO membranları ile As(V)'in gideriminin en düşük %95 ve As(III)'ün gideriminin ise en yüksek %85 olduğunu belirtmiştir. Yaptığımız çalışmaların sonucunda ters ozmos membranlarının nanofiltrasyon membranlarına göre arsenik gideriminde özellikle As(III) gideriminde daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5'de bazı ticari nanofiltrasyon membranları ve ters osmoz membranları ile sentetik su, yer altı suyu, nehir suyu ve göl suyu ile

yapılmış çalışmalarda As(III) ve As(V) giderim verimleri verilmiştir (Katsoyiannis,2004; Levenstein, 1996; Vrijenhoek, 2000; Urase, 1998; Sato, 2002; Saitua, 2005; Braunhuber, 1998; Kang, 2000; Ning, 2002).

v. Tekli membran prosesleri kullanılarak yapılan arsenik giderim denemelerine göre elde edilen sonuçlarda; Gülbahçe numunesindeki arsenatın NF-DL membranı ile % 70, NF-NF270 membranı ile % 65, RO-SWHR membranı ile % 70 giderilebilirken; arsenitin ise NF-DL membranı ile % 18, NF-NF270 membranı ile % 9, RO-SWHR membranı ile % 49'u giderilebilmektedir. Giderim sonrası numunede kalan arsenat ve arsenit konsantrasyonları sırasıyla NF-DL membranı için 14,9 ve 9,84 µg/L, NF-NF270 membranı için 17,47 ve 9,07 µg/L, RO-SWHR membranı için 14,95 ve 6,11 µg/L'dır. Dolayısıyla NF-DL membranı için toplam arsenik 24,74 µg/L, NF-NF270 membranı için 26,54 µg/L, RO-SWHR membranı 21,09 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 olması gerekmektedir. Şekil 10.1'de tekli membranlar ile gerçek su numunesinde yapılan As(V) ve As(III) giderimleri gösterilmektedir.



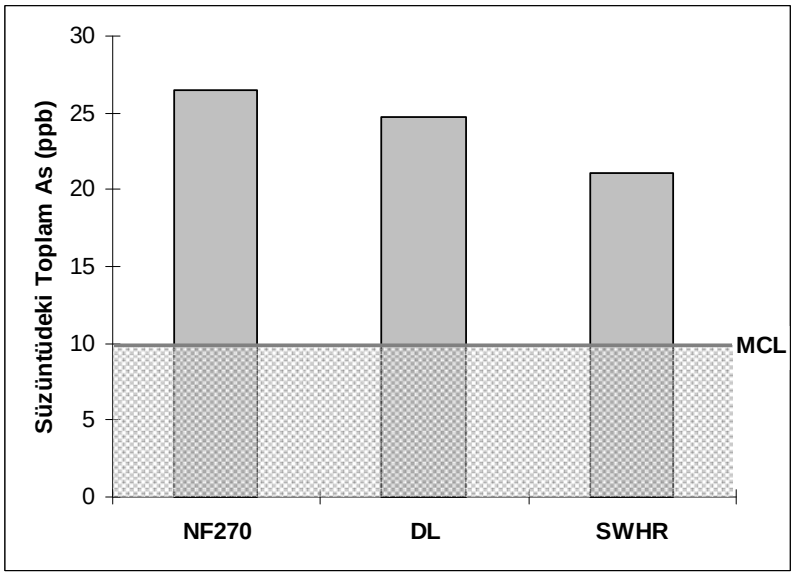
Şekil 10.1. As(III) ve As(V) Gerçek su numune çözeltileri ile yapılan giderim çalışmaları

Çalışmaların sonuçlarına göre Gülbahçe su numunesi örneğine uyabilecek şekilde yani toplam arsenik mikarının 60 μgL^{-1} civarında olduğu ve arsenit miktarının

%16-17'yi bile geçmediği sularda bile NF270, DL ve SWHR membranlarının tek başına arsenik giderimi için uygun olmadığını göstermektedir.

Moore (2005)'de arsenik konsantrasyonu 42 μgL^{-1} ve As(III) miktarı daha fazla olan su numunesi ile nanofiltrasyon NF90, NF270 ve ters osmoz XLE membranları kullanarak yapmış olduğu çalışmasında bu membranların istatistiksel olarak arsenik gideriminde tek başına kullanılamayacaklarını, ön oksidasyon işlemi ile %90 civarında giderim verimine ulaşıldığını belirtmiştir.

Şekil 10.2'de NF270, DL ve SWHR membranları ile yapılan çalışmalar sonucunda süzüntüde kalan toplam arsenik miktarının MCL seviyesi ile kıyaslanması verilmiştir.

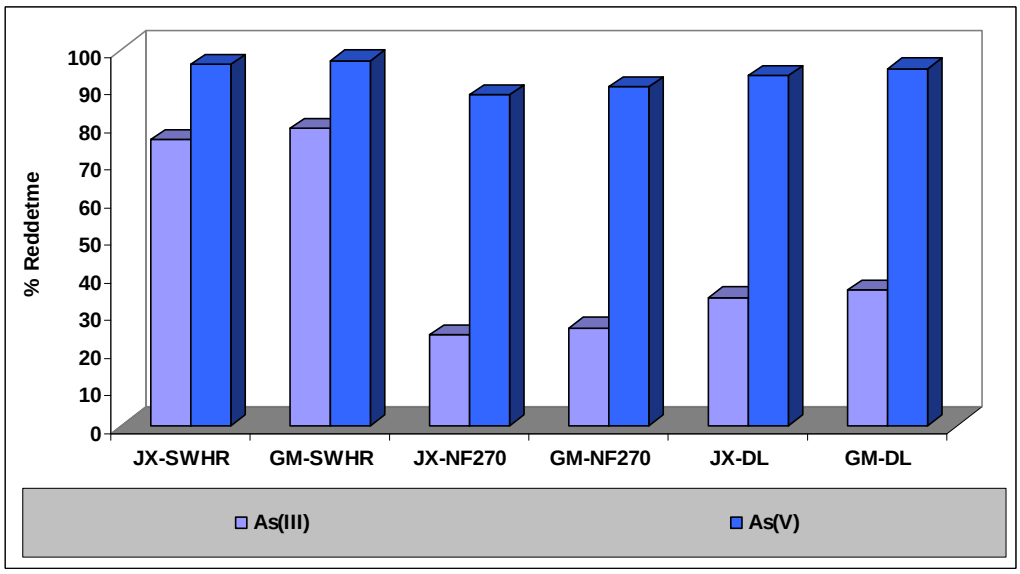


Şekil 10.2. Süzüntüdeki toplam arsenik miktarının MCL ile kıyaslanması

NF270, DL ve SWHR membranları kullanılarak yapılan arsenik giderimi çalışmalarında süzüntüde kalan toplam arsenik konsantrasyonu Dünya Sağlık Örgütü'nün içme suları için belirlemiş olduğu MCL değerinin (10 ppb) altına düşürülememiştir.

vi. Gülbahçe su numunesi ile yapılan denemelerde hibrit membran sistemlerinde, tekli membran sistemlerine göre daha fazla arsenik giderimi sağlandığı görülmüştür. Hibrit membran prosesleri kullanılarak Gülbahçe numunesindeki

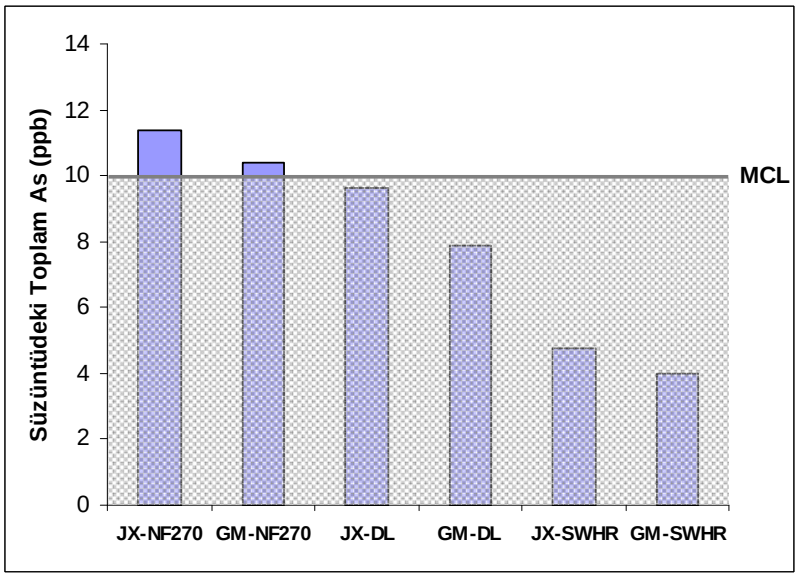
arsenatın JX-SWHR hibrit membranı ile % 96, GM-SWHR hibrit membranı ile % 97, JX-NF270 hibrit membranı ile % 88, GM-NF270 hibrit membranı ile % 90, JX-DL hibrit membranı ile % 93, GM-DL hibrit membranı ile % 95'i giderilebilirken; arsenitin JX-SWHR hibrit membranı ile %76, GM-SWHR hibrit membranı ile % 79, JX-NF270 hibrit membranı ile % 24, GM-NF270 hibrit membranı ile % 26, JX-DL hibrit membranı ile % 34, GM-DL hibrit membranı ile % 36'sı giderilebilmektedir. Giderim sonrası numunede kalan arsenat ve arsenit konsantrasyonları sırasıyla JX-SWHR hibrit membranı için 1,99 ve 2,75 µg/L, GM-SWHR hibrit membranı için 1,48 ve 2,51 µg/L, JX-NF270 hibrit membranı için 3,75 ve 7,6 µg/L, GM-NF270 hibrit membranı için 3 ve 7,4 µg/L JX-DL hibrit membranı için 3 ve 6,6 µg/L, GM-DL hibrit membranı için 1,5 ve 6,4 µg/L olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla JX-SWHR hibrit membranı için toplam arsenik 4,74 µg/L, GM-SWHR hibrit membranı için 3,99 µg/L, JX-NF270 hibrit membranı için 11,35 µg/L, GM-NF270 hibrit membranı için 10,4 µg/L, JX-DL hibrit membranı için 9,6 µg/L,GM-DL hibrit membranı için 7,9 µg/L olarak tespit edilmiştir. Şekil 10.3'de hibrit membranlar ile arsenikli su (Gülbahçe) numunesinde yapılan As(V) ve As(III) giderim çalışmalarının sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 10.3. Gerçek su numunelerinde hibrit membranlarla yapılan As(III) ve As(V) giderim çalışmaları

Nanofiltrasyon ve ters osmoz öncesinde ön arıtım işlemi uygulandığı deneylerde, her iki membran türünde de arsenik giderim verimi ön arıtım işlemi olmayan duruma oranla daha yüksek bulunmuştur. Denemelerde kullanılan arsenikli su numunesindeki arsenit konsantrasyonu toplam arsenik miktarının %20'sini bile oluşturmazken elde edilen sonuçlardan, bize arsenit miktarı yüksek olan su numuneleri için hibrit membran proseslerinin bile uygun olamayacağı sonucunu düşündürmüştür.

Suda kalan toplam arsenik konsantrasyonunun Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme suları için belirlemiş olduğu sınır değerin (10 µg/L) altında olması gerekmektedir. Şekil 10.4'de hibrit membranlarla yapılan denemeler sonucunda süzüntüdeki toplam arsenik miktarının MCL'nin altında olup olmaması ile kıyaslaması verilmiştir.



Şekil 10.4. Hibrit membranlar ile yapılan denemelerde süzüntüdeki toplam arsenik miktarının MCL ile kıyaslanması

Hibrit membran prosesleri ile arsenik giderimi çalışmalarında NF-NF270 membranı ile yapılan hibrit proses çalışmalarında toplam arsenik miktarında 10 μgL^{-1}'in altına düşürülememiştir. Fakat NF-DL membranı için sınır değerinin azda olsa altında olup, RO-SWHR membranı ile yapılan hibrit çalışmalarda toplam arsenik miktarı Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme suları için belirlemiş olduğu sınır değerin (10 µg/L) altına indirilebilmiştir.

vii. Ön işlem olarak UF membranı ve MF membranı kullanıldığında benzer sonuçlar elde edilmekle birlikte, ön arıtmada UF membranı yerine MF membranı kullanıldığında elde edilen verim daha az bulunmuş, bununda UF membranının gözenek boyutunun MF membranınkinden daha küçük olmasıyla alakalı olduğu düşünülmüştür. Buna rağmen UF membranı ile yapılan ön arıtmalı çalışmalardaki sonuçlar MF membranınkinden çok da büyük farklılıklar göstermemekte, yaklaşık olarak % 2-4 daha fazla giderim verimi göstermektedir. Bunun sebebi UF membranının gözenek boyutunun MF membranına oranla daha küçük olmasından dolayı UF membranlarının yüzeyindeki tıkanmaların ve kek tabakasının daha fazla olmasıyla alakalı olabileceği düşünülmüştür.

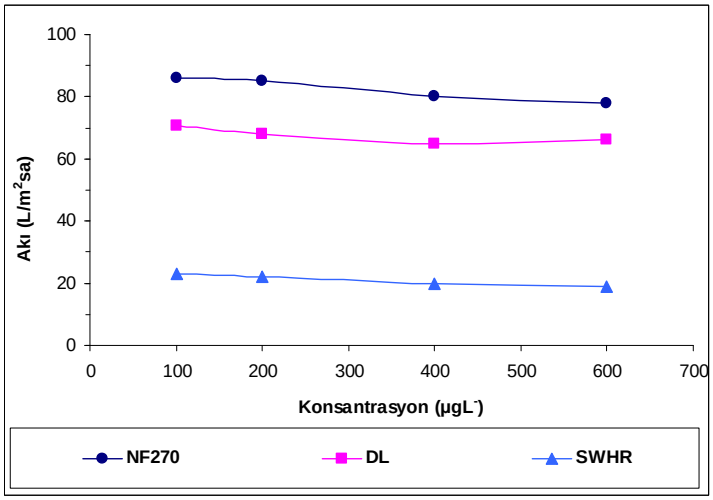
viii. Ultrafiltrasyon membranları ile yapılan ön arıtım işlemli arsenik giderimi çalışmalarında en yüksek verim RO-SWHR ve NF-DL hibrit proseslerinde görülmüş olunup, UF-GM/NF-DL hibrit sistemi As(V)'in % 95'i, As(III)'ün %36'sını yani toplam arseniğin % 87'sini ve UF-GM/RO-SWHR hibrit sistemi As(V)'in %97'si, As(III)'ün %79'u yani toplam arseniğin % 94'ü giderilmiştir. Her iki membran içinde aynı ultrafiltrasyon membranı ile ön arıtma işlemi yapılmasına rağmen morfolojik özelliklerinden dolayı ters osmoz sistemi ile yapılan hibrit proseslerde arsenik giderimi daha fazla olmaktadır.

ix. Geleneksel membran arıtma sistemlerine kıyasla hibrit membran prosesler, genel olarak membran kirlenme problemlerinin giderilmesi, daha iyi akı ve daha yüksek giderme verimi elde edilmesi, enerji tüketiminin ve geri yıkama süresinin azaltılması suretiyle filtrasyon performansının iyileştirilmesi amaçlarıyla kullanılmaktadır (Flores,1999; Ritchie, 2002; Lazaridis, 2004). Ayrıca Muilenberg (1997), konvansiyonel filtreler yerine mikrofiltrelerin kullanılmasının mikroorganizmaların etkin biçimde uzaklaştırılması, boyut olarak küçük yumakların dahi membran yüzeyinde tutulması (daha az koagülan kullanılması), arıtma tesisi kapasitesinin artması gibi bazı yararları olduğunu belirtmiştir.

Mavrov (2003), atık sulardan ağır metallerin ayrılmasında maliyeti azaltmak ve atık su kirleticilerinin çevresel etkilerini hafifletmek için flotasyon ve mikrofıltrasyonu birleştiren hibrit prosesler kullanmış, bu metotla %97'den daha fazla metal giderimi sağlanabileceğini belirtmiştir.

Lazaridis ve çalışma arkadaşları (2004), sulu çözeltideki çinko iyonlarını hibrit-membran prosesi kullanarak giderme çalışmalarında ilk aşamada zeolit üzerine çinko iyonlarının sorbsiyonu, ikinci aşamada ise metal bağlı zeolitin çözeltiden ayrılması işlemini gerçekleştirmiş ve hibrit proses uygulaması ile daha düşük membran geçiş basıncı ve daha yüksek membran geçirgenliğinde çinko iyonlarının tamamının uzaklaştırıldığını belirtmişlerdir.

x. Yapılan denemelerde; besleme suyu arsenik konsantrasyonunun giderime olan etkisi incelendiğinde elde edilen sonuçlardan besleme çözeltisinin konsantrasyonundaki artış ile süzüntü fazındaki arsenik miktarında da bir artış meydana geldiği görülmüştür. Fakat besleme çözeltisi konsantrasyonundaki bu artış % R (reddetme) oranı ve akı değerlerinde (J) dikkat edilecek düzeyde bir değişiklik meydana getirmemektedir. Dolayısıyla besleme çözeltisinin konsantrasyonunun % arsenik giderimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür.

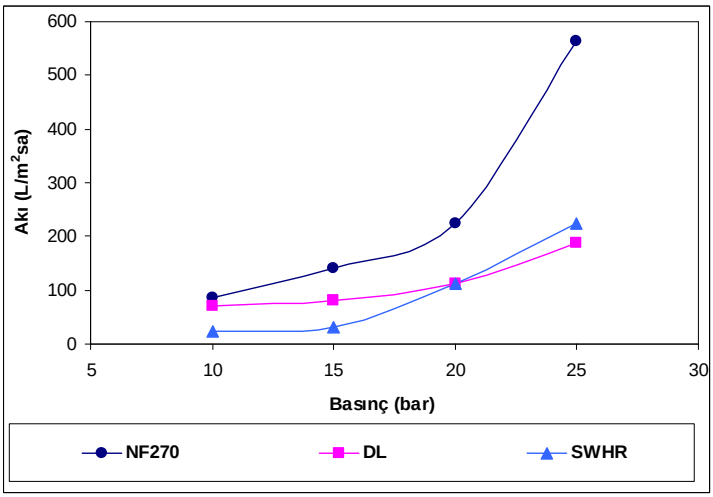


Şekil 10.5. Besleme konsantrasyonunun artışı ile akı arasındaki ilişki

xi. Tekli ve hibrit sistemde; sulu çözeltilerden arsenik uzaklaştırılması denemelerinde basınç artışıyla, özellikle ters osmoz sisteminde, hem süzüntü fazındaki arsenik miktarı azalmakta (çözücü miktarı artmakta) olduğu, buna bağlı olarakta akı ve reddetme oranında bir artış meydana gelmekte olduğu görülmüştür. Buradan da basınç artışıyla arsenik gideriminin arttığı sonucunu çıkarabiliriz. Fakat basınçta belli bir artıştan sonra konsantrasyon polarizasyonu etkisi ve membran kirliliği

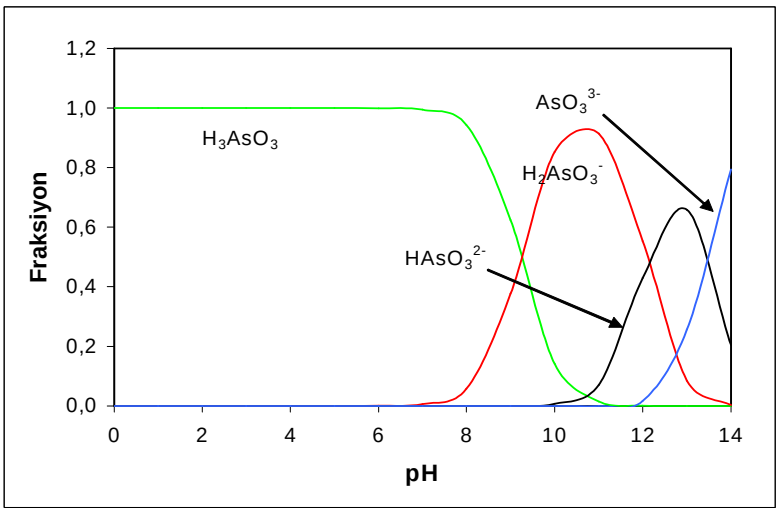
akıyı sınırlar. Şekil 10.6'da basınç artışı ile akıdaki değişim miktarı görülmektedir.

Şekil 10.6'da de görüldüğü gibi düşük basınçlarda en düşük akı miktarına SWHR membranı sahip olup daha sonra DL ve NF270 membranı gelmektedir. Bunun nedeni SWHR membranının "tight"(sıkı) membran olması ve NF270'inde "loose"(gevşek) membran olması ile izah edilebilinmektedir.

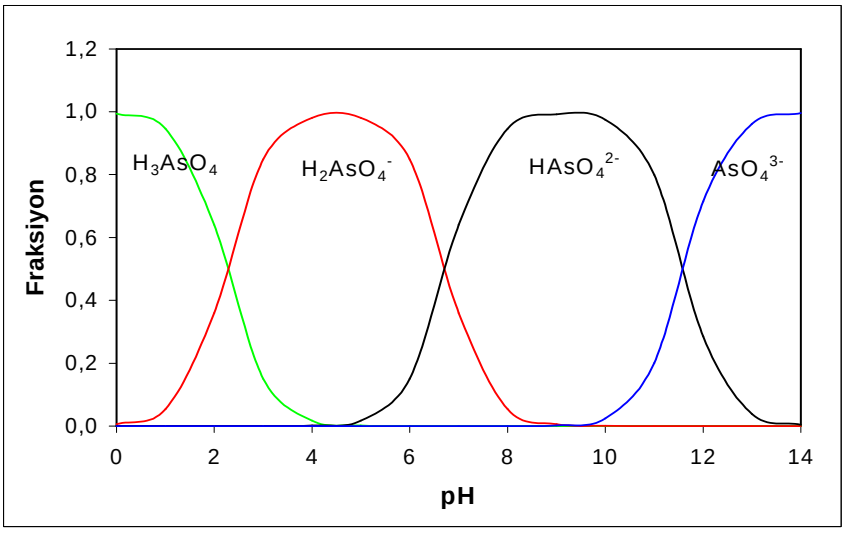


Şekil 10.6. Basınç artışı ile akı arasındaki ilişki

xii. pH çalışmalarında; 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 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. Şekil 10.7'de As(III) iyonlarının, Şekil 10.8'de ise As(V) iyonlarının asit-baz kimyası ve buna bağlı olarak ortamda bulunma durumu verilmiştir.



Şekil 10.7 As(III) iyonlarının asit-baz kimyası (Aragon, 2004).



Şekil 10.8 As(V) iyonlarının asit-baz kimyası (Aragon, 2004).

Nguyen (2008), NF-NE90 membranı ile arsenik konsantrasyonu 50 μgL^{-1} olan su ile yapmış olduğu çalışmada As(V) gideriminin artan pH ile arttığını fakat As(III) gideriminin ise pH 8'den sonra artış gösterdiğini belirtmiştir. Arsenikli su (Gülbahçe) numunemizin pH değeri yaklaşık olarak 7 civarında olmasından As(V) giderim değerleri standart As(V) çözeltileri ile yapılan sonuçlara yakın bulunmasına rağmen As(III) giderimi standart çözeltilerle yapılan denemlerdeki giderimden daha az bulunmuştur.

Urase (1998), ES-10 nanofiltrasyon membranı kullanarak As(III) ve As(V) uzaklaştırılmasına pH'nın etkisini incelemiş ve çalışmalar sonucunda As(III) için

pH 10'da %89, pH 3'de % 50 iken As(V) için pH 10'da %93, pH 3'de % 87 giderim bulmuştur. Özellikle As(III) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesinin pH değerinin artmasıyla arttığı belirtilmiştir. Standart çözeltiler ile yaptığımız çalışmalardaki sonuçlar literatürlerdeki sonuçlarla paralellik göstermekte olup, As(III) iyonları için pH 7,5-8'den sonra giderek artmakta ve arsenit uzaklaştırma verimi DL mebranı için % 35-37, NF270 membranı için % 24-26 ve SWHR membranı için % 78-83 arasında olmaktadır.

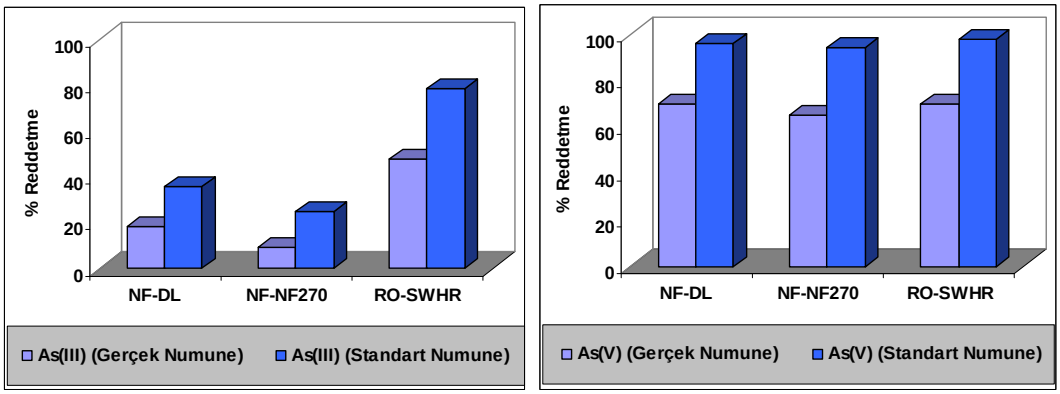
xiii. Arsenik giderimi, ortamda bulunan arsenik türü ile doğrudan alakalıdır. Arsenik giderimi çalışmalarında membran tipi ve işletme şartlarından çok ortamda bulunan arseniğin formu daha önemlidir. Arsenik giderimi yapılacak su numunesinde arsenit konsantrasyonu daha baskınsa yani ortamda As(III) daha fazla oranda bulunuyorsa membranlarla yapılacak bir giderim çalışmasının yeterli olmayacağı görüşündeyiz. Bu görüşümüz özellikle arsenit miktarı baskın olan sularda Moore'nin (2005) nanofiltrasyon ve ters osmoz membranı kulanarak yapmış olduğu çalışma ile paralellik göstermektedir. Bu çalışmada büyük çoğunluğu As(III) olan 42 μgL^{-1} arsenikli suda üç membranında (NF90, NF200, XLE) yetersiz olduğu, ön oksidasyon işlemi yapılması gerektiğinin önemi belirtilmiştir. Yaptığımız çalışmalardaki sonuçlar literatürlerdeki sonuçlarla benzer özellikler göstermekte bununla birlikte As(V) gideriminin As(III) gideriminden daha fazla olduğu görülmektedir.

Xia (2007), nanofiltrasyon membranı ile yapmış olduğu çalışmada arsenik konsantrasyonu 20-90 μgL^{-1} olan sudan As(V) iyonlarının %90'ının uzaklaştırıldığını belirtirken As(III) iyonları için ise bu değerin %20'nin altında olduğunu belirtmiştir.

Udin (2007), besleme konsantrasyonu 100-1000 μgL^{-1} As(V) aralığında olan su numuneleri ile yaptığı çalışmasında; NF-90 membranı ile As(V) değeri 10 ppb'nin altında bulunmuş, NF-200 membranı ile yapılan çalışmalarda ise 500 μgL^{-1} As(V) besleme konsantrasyonuna kadar MCL değerlerinde uzaklaştırma yapılırken, 500 μgL^{-1} As(V) besleme konsantrasyonunun üzerindeki değerlerde süzüntü konsantrasyonundaki As(V) değeri 10 ppb'nin üzerinde bulunmuştur. Her iki membran kullanılarak As(III) uzaklaştırması için yapılan çalışmalarda 50 μgL^{-1}

As(III)'ün üzerindeki besleme konsantrasyonlarında MCL değerinin üzerinde arsenik konsantrasyonu bulunmuştur.

xiv. Arsenik gideriminde membran filtrasyonunun verimliliği, arıtılmamış sudaki kirleticilere ve suyun karakteristik özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Petrusevski, 2007; Shih, 2004). Yapmış olduğumuz çalışmalar sonucunda her iki arsenik türü içinde gerçek su numunelerindeki arsenik giderim sonuçları, standart çözeltilerle yapılan arsenik giderim sonuçlarından doğal olarak daha az bulunmuştur. Buda gerçek su numunesi içinde askıda katı maddelerin, bakteri ve virüslerin, silt vb. maddelerin oluşu ve bunların membran gözeneklerinde tıkanmaya, kirliliğe sebeb olup giderimi etkilemesi ile açıklanabilir. Şekil 10.9'da standart arsenik çözeltileri ile gerçek su numunelerinde yapılan çalışmalardaki As(III) ve As(V) giderim oranları verilmiştir.



Şekil 10.9 As(III) ve As(V) Standart çözeltilerle yapılan giderim denemeler

xv. Arseniğin içme suyundan uzaklaştırılması için adsorpsiyon(Çakıroğlu, 2009), çöktürme, koagülasyon (Topal, 2009), iyon değiştirme(Korngold, 2001), membran ve hibrit prosesler(Nyugen, 2007; Iqbal, 2006) uygulanmaktadır. Bu prosesler karşılaştırıldığı zaman, arseniğin uzaklaştırılması için etkin metot olarak membran teknolojisinin, özellikle daldırmalı hibrit sistemlerin uygun olduğu belirtilmektedir (Kuan-Seong, 2004). Membran proseslerin adsorbsiyona göre avantajı giderim veriminin besleme suyu pH'ından ve suyun kimyasal kompozisyonundan daha az etkilenmesidir (Sato, 2002). İçme suyu üretilirken, arseniğin uzaklaştırılmasında, uygulanan proseslerin daha iyi anlaşılması,

kullanımının yaygınlaştırılması için daha ileri düzeyde ve detaylı araştırma yapılması zorunludur.

Bu çalışma çerçevesinde elde edilmiş bulgulardan hareketle, ileride gerçekleştirilebilecek çalışmalarla ilgili olarak şu önerilerde bulunulabilir:

İçme sularındaki arsenik konsantrasyonları mevsimsel değişimler göz önünde bulundurularak ileri araştırmalar düşünülmelidir.

Arsenik uzaklaştırılmasında membran tipinin belirgin bir etkisi olduğu görülmüştür. Hangi membran karakteristiklerinin (yük, geçirgenlik vb.) arsenik uzaklaştırılmasında daha etkili olduğu tespit edilmelidir.

Çalışma şartları sadece arsenik giderimini etkilemekle kalmayıp ayrıca membran sisteminin üretkenliğini (üretilen su miktarı) ve uzun süre kararlılığını(kirliliik oranı) da etkilemektedir. Bununla ilgili olarak membran kirliliği ile membran performansının düşme zamanı tespit edilmelidir.

İçme suyu içerisindeki toplam arsenik konsantrasyonunun büyük kısmını arsenit oluşturuyor ise tek basamaklı membran sistemleri ile uzaklaştırma mümkün olmadığından arsenitlerin arsenata oksidasyonunu sağlayabilecek MnO_2 gibi oksidasyon ajanları ile ön işlem yapılmasının daha uygun olduğu yapılan araştırmalarda da önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Abernathy, C., 2001, United Nations synthesis report on arsenic in drinking water, chapter 3: exposure and health effects, *World Health Organization*, Genova.

Afonso, M.D., Pinho, M.N., 1991, Nanofiltration Of Bleaching Pulp And Paper Effluents İn Tubular Polymeric Membranes, *Separation Science Technolgy*, 32, 2641–2658.

Afonso, M.D. and Pınho, M.N., 1997, Membrane Separation Processes in The Pulp And Paper Industry, *Desalination*, 85(1), 53–58.

Ahamed, S., Sengupta, M.K., Mukherjee, A., Hossain, M.A., Das, B., Nayak, B., Pal, A., Mukherjee, S.C., Pati, S., Dutta, R.N., Chatterjee, G., Mukherjee, A., Srivastava, R., Chakraborti, D., 2006, Arsenic groundwater contamination and its health effects in the state of Uttar Pradesh (UP) in Upper and Middle Ganga Plain, India: A Severe Danger. *Sci.Total Env.*, 1-13.

Ahn, K.H., Cha, H.Y., Yeom, I.T., Song, K.G., 1998, Application Of Nanofiltration For Recycling Of Paper Regeneration Wastewater And Characterization Of Filtration Resistance, *Desalination*, 119, 169–176.

Akın, İ., 2010, Membran Prosesleri Kullanılarak İçme Sularından Arseniğin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ali, M., Tarafdar, S.A., 2003, Arsenic in drinking water and in scalp hair by EDXRF: A Major recent health hazard in bangladesh, *J. Radio. Nuc. Chem.*, 256, 297-305.

Alves, A.M.B., Pınho, M.N., 2000, Ultrafiltration For Colour Removal Of Tannery Dyeing Wastewaters, *Desalination*, 130(2), 147–154.

Allègre, C., Moulın, M., Maısseu, M., Charbıt, F. 2005 Treatment And Reuse Of Reactive Dyeing Effluents, *Journal of Membrane Science*, 269(1–2), 15–34.

Aragon, A.R., 2004, Development of a rapid small scale column testing procedure for the evaluation of arsenic adsorbtion media, PhD Thesis, The University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico.

Arvıar, S., Gupta, A., Bıswas, R.K., Deb, A.K., Greenleaf, J.E., Gupta, A.K., 2005, Well Head Arsenic Removal Units In Remote Villages In Indian Subcontinent: Results And Performance Evaluation, Munich, Germany, *Water Res.*, 39, 2196–2206.

ATSDR “Toxicological Profile for Arsenic” Eylül 2000

Aydıner, C. 2006 Hibrit MikrofiltrasyonTteknolojisi ile Sulu Ortamdan Nikel Giderimi . Doktora Tezi İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Baker, 2002, Membrane Technology and Applications,Wiley.

Barlas, H., 2002, Suların Arıtımında İleri Teknolojiler, *Ders Notları*, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

Basar, C.A., Aydıner, C., Kara, S., Keskinler, B., 2006, Removal of CrO4 Anions from Waters Using Surfactant Enhanced Hybrid PAC/MF Process, *Seperation and Purification Technology*, 48, 270-280.

Benıto, Y. and Ruíz, M.L., 2002, Reverse Osmosis Applied To Metal Fnishing Wastewater, *Desalination*, 142(3), 229–234.

Bissen, M. and Frimmel, FH., 2003a., Arsenic - a review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31, 9-18.

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

Brandhuber, P., Amy, G., 1998, Alternative Methods For Membrane Filtration Of Arsenic From Drinking Water, *Desalination*, 117, 1-10.

Brandhuber, P., Amy, G., 2001, Arsenic removal by a charged ultrafiltration membrane influences of membrane operating conditions and water quality on arsenic rejection, *Desalination*, 140, 1-14.

Brown, K.G., 2002, Arsenic Drinking Water and Health (A Report Prepared for ACHS), USA.

Chakraborty, S., Purkaıt, M.K., Dasgupta, S., DE, S., BASU, J.K., 2003, Nanofiltration Of Textile Plant Effluent For Color Removal And Reduction İn COD, *Seperation and Purification Technology*, 31, 141-151.

Cassano, A., Molınarı, R., Romano, M., Drıolı, E. 2002 Treatment Of Aqueous Effluents Of The Leather İndustry By Membrane Processes A Review, *Journal of Membrane Science*, 181, 111–126.

Chen, J.P., Kım, Y. S., Tıng, Y. P., 2003, Optimization Of Membrane Physical And Chemical Cleaning By A Statistically Desgined Approach, *Journal of Membrane Science*, 219(1–2), 27–45.

Cheryan, M., 1998, Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Techonomic Publishing Co., Inc., Pennsylvania- USA 1–56676–598–6.

Cheryan, M., Rajagopalan, N., 1998, Membrane Processing Of Oily Streams, Wastewater Treatment And Waste Reduction, *Journal of Membrane Science*, 151, 13–28.

Chmıel, H., Kaschek, M., Blocher, C., Noronha, M., Mavrov, V., 2003, Concepts For The Treatment Of Spent Process Water İn The Food And Beverage İndustries, *Desalination*,152(1–3), 307–14.

Cıardellı, G., Corsı, L., Marcuccı, M., 2001, Membrane Separation For Wastewater Reuse In The Textile İndustry, *Resources, Conservation and Recycling*, 31(2), 189–197,190.

COST 637, Metals and Related Substances in Drinking Water

Çakıroğlu, M.E., 2009, Demir oksitler ile içme sularından arseniğin giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Çolak, M., Gemici, Ü. and Tarcan, G., 2003, The effects of colemanite deposits on the arsenic concentrations of soil and ground vvater in İgdeköy - Emet, Kütahya, Turkey, *Water, Air*, p.27-143.

Danis, U., 2005, Cromate Removal From Water Using Red Mud and crossflow microfiltration, *Desalination,* 181,135-143.

Davıs, R. H., 1992, Membrane Handbook. Chapman&Hall, New York,0–412–98871–2.

Davis T.A., Volesky, B., Mucci, A., 2003, A Review Of The Biochemistry Of Heavy Metal Biosorption By Brown Algae, *Water Research*, 37(18), 4311–4330.

Demircioğlu, M.,Gizli, N., 2009, Suda arsenik: kimyası ve uzaklaştırılması, TMMOB, İzmir Kent Sempozyumu.

Dhar, R.K., Biswas, B. K.R., Samanta, G., Mandal, B.K.R., Chakraborti, D., Roy, S., Jafar, A., Islam, A., 1997, *Groundwater Arsenic Calamity İn Bangladesh*, Current. Sci., 73, 48–58.

Doğan, M., Doğan, A.U., Celebi, C., Baris, Y.I., 2005, Geogenic arsenic and survey of skin lesions in the Emet Region of Kutahya, Turkey. *Indoor Built Env,*. 14(6), 533-536.

Duker, A.A., Carranza, E.J.M., Hale, M., 2005, Arsenic Geochemistry And Health, *Environment International*, 31, 631-641.

Edwards, M., 1994. Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation, *Journal of AWWA* , 86, 64-78.

Environmental Protection Agency (EPA) 2000 Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water. *EPA* 815-R-00-028.

Environmental Protection Agency (EPA) 2002a Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste and Water. *EPA* 542-R-02-004.

Environmental Protection Agency (EPA) 2002b Proven Alternatives for Aboveground Treatment of Arsenic in Groundwater. *EPA* 542-S- 02-002.

Environmental Protection Agency (EPA) 2000 Arsenic Removal from Drinking Water by Ion Exchange and Activated Alumina Plants. *EPA* 600-R-00-088.

EPA, 2001, National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New SourceContaminants Monitoring, *Final Rule Federal Register*, 66, 6975

Erekici, M., 2009, Doğal Adsorbanlarla (Mısır Koçanı, Çam Kozalağı,Pirina, Kireç) Arsenik Giderimi. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü *Yüksek Lisans Tezi.*

Erıksson, P., 1988, Nanofiltration Extends The Range of Membrane Filtration, *Environmental Progress*, 7(1), 58–62.

Eykamp, W., 1995, Microfiltration and Ultrafiltration, in Membrane Separations Technology: Principles and Applications, pp. 1–40, Eds. Noble, R.D. and Stern, S.A., *Elsevier Science*, B.V., USA

Fan, L., Harris, J.L., Roddick, F.A., Booker, N.A., 2001, Influence Of The Characteristics Of Natural Organic Matter On The Fouling Of Microfiltration Membranes, *Water Research*, 35(18), 4455–4463.

Ferguson J. F., Gavis J., 1972,. A review of the arsenic cycle in natural waters, *Water Research*, 6, 1259-1274.

Ferreccio, C., Gonzalez, C., Milosavjlevic, V., Marshall, G., Sancha, A.M., Smith, A.H., 2000, Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile, *Epidemiology*,11,673-679.

Flore, V., Cabassud, C., 1999, A Hybrid membrane Process for Cu(II) Removal from İndustrial Wastewater. Desalination, 126,101-108.

Frıtsch, J., Zımmermann, B., 1998, Recycling Of Caustic Cleaning Solution With Nanofiltration, *Filtration& Separation*, 12, 248–253 191.

Gai X.J., Kim, H.S., 2008, The role of powdered activated carbon in enhancing the performance of membrane systems for water treatment, *Desalination*, 225, 288-300.

Gemici, Ü., Tarcan, G., Çolak, M. and Helvacı, C, 2004, Hydrogeochemical and hydro-geological investigations of thermal vvaters in the Emet area (Kütahya, Turkey), *Applied Geochemistry*, vol.19, p.105-117.

Glucina, K., Alvarez A., Laine, J.M., (2000), " Assesment of an integrated membrane system for surface water treatment", *Desalination*, 132, 73-82.

Güleç, N. Hilton, D.R. and Mutlu, H., 2001, 4th Int. Turkish Geol. Symp., 24-28 Sept., Adana. Güleç, N. Hilton, D.R. and Mutlu, H., 2002, *Chem. Geol.*, 187, p. 129-142.

Gülbaş, G. 2009 Doğal Materyallerle (Kula Volkaniti Ve Zeolit) Sulardan Arsenik Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Celal Bayar Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü

Gündüz, T., 2002, İnstrümantal Analiz , Gazi Kitabevi, 6.baskı, Ankara,

Goatley, K.T., Buckley, C. A., Groves, G. R., 2002, Reverse Osmosis Treatment And Reuse Of Textile Dyehouse Effluents, *Desalination*, 47(1–3), 313–320.

Guo, W.S., Shim W.G., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., 2005, Effect of operating Parameters in a Submerged Membrane Adsorption Hybrib System: Experiments and Mathematical Modeling, *Journal of Membrane Science*, 247, 65-74.

Habashi, F., 1997, "Handbook of Extractive Metallurgy" Volume II, WILEY-VCH, Germany.

Han, B., Runnells, T., Zimbron, J., Wickramasinghe, R., (2002), "Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration", *Desalination*, 145, 293-298.

Hering, J.G., Chen, P.Y., Wilkie, J.A. and Elimelech, M., 1997, Arsenic removal from drinking water during coagulation, *Journal of Environmental Engineering*, 123, 800-807.

Hılal, N., Busca, G., Hankıns, N., Mohammad, A.W., 2004, The Use Of Ultrafiltration And Nanofiltration Membranes In The Treatment Of Metal-Working Fluids, *Desalination*, 167, 227–238.

Hua, F.L., Tsang, Y.F., Wang, J.W., Chan, S.Y., Chua, H., Sın, S.N, 2006, Performance Study Of Ceramic Microfiltration Membrane For Oily Wastewater Treatment, *Chemical Engineering Journal*, 128, 169-175.

Hu, X., Molnar, E.B., Vatai, G., 2002, Study Of Ultrafiltration Behaviour Of Emulsified Metalworking Fluids, *Desalination*, 149(1–3), 191–197.

Ho, S.W., Sirkar, K.K., 2001, *Membrane Handbook*; Van Nostrand Reinold, New York

Ho S.W.,2001, *Membrane Handbook*, Kluwer Academic Publishers

Iqbal, J., Kim, H.J., Yang, J.S., Baek, K., Yang, J.W., 2007, Removal of arsenic from ground water by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF), *Chemosphere*,66, 970–976.

İkizoğlu, E., 2008, Sularda Arsenik, Ege Üniversitesi, *Kimya Mühendisliği Dergisi*, Sayı 170, 28-30.

Johnston, R., Heijnen, H., 2001, Safe Water Technology For Arsenic Removal In: Technologies For Arsenic Removal From Drinking Water, (Eds. Ahmed, M.F. Et Al.). *Bangladesh University Of Engineering And Technology*, Dhaka, Bangladesh

Kabay, N., Yilmaz, İ., Brijyak, M., Yüksel, M., 2006, Removal of Boron from Aqueous Solutions By a Hybrid Ionexchange-Membrane Processi, *Desalination*, 198,158-165.

Kabay, N., Brijyak, Schosser, S.,Kitis, M., Avlonitis, S.,Matejkaf, Z., Al-Mutazg, I., Yuksel, M., 2000, Adsorbtion- Membrane Filtration (AMF) Hybrid Process for Boron Removal from Seawater: An Overview, *Desalination*, 223,38-48.

Kaleli, B., 2006, Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T., Magara, Y., 2000, Effect Of pH On The Removal Of Arsenic And Antimony Using Reverse Osmosis Membranes, *Desalination*, 131, 293–298.

Karagas, M.R., Stukel, T.A., Tosteson, T.D., 2002, Assessment of Cancer Risk and Environmental levels of arsenic in New Hampshire. *Int. J. Hyg. Env. Health*, 205, 85-94.

Kartinen, E.O., Martin, C.J.,1995, An Overview Of Arsenic Removal Processes, *Desalination*, 103, 79–88

Katsoyiannis, I., Zouboulis, A., Althoff, H., 2002, As(III) Removal From Groundwaters Using Fixed-Bed Upflow Bioreactors, *Chemosphere*, 47(3),325-332.

Kaya, Y., 2007, Nanofiltrasyon ile Proses Sularından Organik Maddelerin Geri Kazanımının Araştırılması, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü.

Kaya, Y. ve Barlas, H., 2003, Kimya Endüstrisinde Atık Yönetimi Amaçlı Membran Uygulamaları, *XVII. Ulusal Kimya Kongresi*, 8–11 Eylül, İstanbul, 386.

Kelepertsis, A., Alexakis, D., Skordas, K., 2006, Arsenic, antimony and other toxic elements in the drinking water of eastern thessaly in greece and ıts possible effects on human health, *Env. Geol.*, 50, 76- 84.

Keskinler, B., 1997, Çevre Teknolojilerinde Yeni Yaklaşımlar Ve Membran Proseslerinin Önemi, *Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Bülteni*, 1–5.

Kim, S., Park, H., 1999, Prediction Of Critical Flux Conditions In Crossflow Microfiltration Using A Concentration Polarization Model, *International Specialized Conference On Membrane Technology In Environmental Management*, Tokyo, Japan, November 1–4.

Kitpati, S., 2001, Pılot Scale Experımental Investıgatıon Of Membrane Fıltratıon For Water And Wastewater Reuse, *Yüksek Lisans Tezi*, Asian Institue of Technology, School of Environment, Resources and Development, Tayland.

Klomfas, G., Konieczny, K., 2004, Fouling Phenomena in Unit and Hybrid Processes for Potable Water Treatment, *Desalination*, 163, 311-322.

Konieczny, K., Bodzek, M., Rajca, M., 2006, A coagulation–MF system for water treatment using ceramic membranes, *Desalination*, 198, 92-101.

Korngold, E., Belayev, N., Aronov, L., 2001, Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers, *Desalination*, 141,81-84.

Kotrly, S., Sucha L., 1985, Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry, John Wiley&Sons, Tokyo.

Koyuncu, İ., 1997, Membran Teknolojisinin Çevre Mühendisliğinde Kullanim Potansiyeli Ve Ters Osmoz İle Amonyum İyonu Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Koyuncu, İ., Yalcın, F. and Özturk, İ., 1999, Color Removal Of High Strength Paper And Fermentation İndustry Effluents With Membrane Technology, *Water Science and Technology*, 40(11–12), 241–248.

Koyuncu, İ., 2001, Nanofiltrasyon Membranları İle Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Koyuncu, İ., 2002, Effect Of Operating Conditions On The Separation Of Ammonium And Nitrate İons With Nanofiltration And Reverse Osmosis Membranes, *Journal of Environmental Science and Health*, Part A, Toxic/Hazardous Substances, 37, 1347-1359.

Kural, E., 2000, Tekstil Boyahane Atıksularının Nanofiltrasyon Membranları İle Geri Kazanımı Ve Renk Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kuan-Seong Ng, Zaini Ujang, Pierre Le-Clech, 2004, Arsenic Removal Technologies for Drinking Water Treatment, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 3, 43-53.

Lazaridis, N.K., Blöcher, C., Dorda, J., Matis, K.A., 2004, A Hybrid MF Process Based On Flotation, *J. Membrane Sci.*, 228, 83–88.

Lazarova, Z., 2009, Removal of Arsenic from Drinking Water by Nanofiltration, Austrian Research Centers GmbH-ARC Department Water.

Lee, R.W., Glater, J., Cohen, Y., Martin, C., Kovac, K., Milobar, M.N., Bartel, D.W., 2003, Low-Pressure RO Membrane Desalination Of Agricultural Drainage Water, *Desalination*, 155(2), 109–120.

Levenstein, R., Hasson, D., Semiat, R., 1996, Utilization Of The Donnan Effect For Improving Electrolyte Separation With Nanofiltration, *Membranes. Journal of Membrane Science*, 116, 77-92.

Lin, S.W., Gomez, H.E., 2005, Development Of Energy-Saving Spinning Membrane Systemand Negatively Charged Ultrafiltration Membranes For Recovering Oil From Waste Machine Cutting Fluid, *Desalination*, 174(2), 109–123.

Liao, W.C., 1999, Flux Enhancements İn Cross-Flow Microfiltration. *Phd Thesis*, The University of Tennessee, Knoxville, USA.

Madaenı, S.S., Fane, A.G., Grohmann, G.S., 1995, Virus Removal From Water And Wastewater Using Membranes, *Journal of Membrane Science*, 102, 65–75.

Mandal B.K., Suzuki K.T., 2002. Arsenic Round the world:A Review, *Talanta*, 58,201.

Manttarı, M., Nuortıla-Jokınen, J., Nystrom, M., 1997, Influence Of Filtration Conditions On The Performance Of NF Membranes İn The Filtration Of Paper Mill Total Effluent, *Journal of Membrane Science*, 137, 187–199.

Manttarı, M., Pıhlajamakı, A., Kaıpaınen, E., Nystrom, M., 2002, Effect Of Temperature And Membrane Pre-Treatment By Pressure On The Filtration Properties Of Nanofiltration Membranes, *Desalination*, 145, 81–86.

Matsuura, T., 2000, Synthetic Membranes And Membrane Separation Processes. CRC Press, Florida, 0–8493–4202–3.

Matsuura, T., 2001, Progress İn Membrane Science And Technology For Seawater Desalination A Review, *Desalination*, 134, 47–54.

Mazumder, D.N.G. 2003. Chronic Arsenic toxicity: clinical features, epidemiology, and Treatment: Experience in West Bengal, *J. Env. Sci. Health.*, 1, 141-163.

Mavrov, V., Erwe, T.,Blöcher, C., Chimel, H., 2003 Study of New İntegrated Processes Combining Adsoption, embrane Seperation and Flotation forHeavy Metal Removal from Wastewater, *Desalination*, 157, 97-104.

Mıgnanı, M., Nosenzo, G., Gualdı, A., 1999, Innovative Ultrafiltration For Wastewater Reuse, *Desalination*, 14(1–3), 287–292.

Mohammad, A.W., Othaman, R., Hılal, N., 2004, Potential Use Of Nanofiltration Membranes İn Treatment Of İndustrial Wastewater From Ni-P Electroless Plating, *Desalination*, 168, 241–252.

Mohan D., Pittman C. U., 2007, Arsenic Removal From Water/Wastewater Using Adsorbents A Critical Review, *Journal of Hazardous Materials*, 142:1–53

Montgomery, D.C., 1991, Design and Analysis of Experiments, *John Wiley & Sons.*, New York.

Moore, K. 2005, Treatment of Arsenic Contaminated Groundwater using Oxidation and Membrane Filtration, *Thesis University of Waterloo,* Ontario, Canada

Mortozavi S., 1995, Removal of Arsenic from water using adsorbtion on alumina/membrane separation, *MS Thesis,* University of Ottowa, Canada.

Moss, P. And Gıl, J.M.L., 1999, Twenty-Five Years Of Desalination In The Canary Islands:An Historical Review Of The Application Of Reverse Osmosis Using Case Studies And Operational Experience, *Desalination*, 125, 17–23.

Muilenberg, T., (1997). Microfiltration basics: Theory and Practice, *Membrane Technology Conference*, New Orleans, LA.

Mukherje, S.C., Rahman, M.M., Chowdhury, U.K., Sengupta, M.K., Lodh, D., Chanda, C.R., Saha, K.C., Chakraborti, D., 2003, Neuropathy in arsenic toxicity from groundwater arsenic contamination in West Bengal, India, *J. Env. Sci. Health.*, 1, 165-183.

Mukherjee, S.C., Saha, K.C., Pati, S., Dutta, R.N., Rahman, M.M., Sengupta, M.K., Ahamed, S., Lodh, D., Das, B., Hossain, M.A., Nayak, B., Mukherjee, A., Chakraborti, D., Dulta, S.K., Palit, S.K., Kaies, I., Barua, A.K., Asad, K.A., 2005, Murshidabad-One of the nine groundwater arsenic-affected districts of west bengal, India. *Part II: Dermatological, Neurological, and Obstetric Findings. Clinical Toxicology*, 43, 835-848.

Mulder, M., 1996, Basic Principles of Membrane Techology, *Kluwer Aacademic Publishers*, The Netherlands, 0–923–4248–8.

Nguyen, V.T., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Shon, H.K., Kandasamy. J.,2009, Arsenic removal by a membrane hybrid filtration system, *Desalination*, 236, 363–369.

Nguyen, C. M., Bang, S., Cho, J., Kim, K.W., 2009 Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane, *Desalination*, 245, 82–94.

Ning, R.Y., 2002, Arsenic Removal By Reverse Osmosis, *Desalination*, 143, 237–241.

Nordin, A.K., Jonsson, A.S., 2006, Case Study Of An Ultrafiltration Plant Treating Bleach Plant Effluent From A Pulp And Paper Mill, *Desalination*, 201(1–3), 277–289.

Qın, J.J., Waı, M.N., Oo, M.H., Wong, F.S., 2002, A Feasibility Study On The Treatment And Recycling Of A Wastewater From Metal Plating, *Journal of Membrane Science*, 208(1–2): 213–221.

Oday, P. A., 1993, "Chemistry and Minerology of Arsenic" Elements, 2006, *WHO Guidelines for Drinking-Water Quality*, Vol 2., pp. 77-83.

Oehmen, A., Viegas, R., Velizarov, S., Reis, M., Crespo, J.G., 2006, Removal of heavy metals from drinking water supplies through the ion Exchange membrane bio reactor, *Desalination*, 199, 405-407.

Oron, G., Gıllerman, L., Bıck, A., Burıakovsky, N., Manor, Y., Yıtshak, E.B., Katz, L., Hagın, J., 2006, A Two Stage Membrane Treatment Of Secondary Effluent For Unrestricted Reuse And Sustainable Agricultural Production, *Desalination*, 187(1–3): 335–345.

Öztürk, R, 2009, Manisa Ve Bazı İlçelerin Yeraltı Ve İçme Sularında Arsenik Miktarının Tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Pal, B.N., 2001. Granular Ferric Hydroxide for Elimination of Arsenic from Drinking Water, in Technologies for Arsenic Removal From Drinking Water, 59-68.

Peleka, E.N., Fanidou, M.M., Mavros, P:P, Matis, K.A., 2006, A hybrid flotation–microfiltration cell for solid/liquid separation: operational characteristics, *Desalination*, 194, 135-145.

Pettine, M., Millero, F.J., 2000, Effect Of Metals On The Oxidation Of As(III) With H_2O_2. Miami, FL, *J. Mar. Chem.*, 70, 223–234.

Petrusevski, B., van der Meer, W., Baker, J., Kruis, F., Sharma, S.K. and Schippers, J.C., 2007, Innovative approach for treatment of arsenic contaminated groundwater in Central Europe. *Water Science and Technology: Water Supply*, 7**(**3), 131-138.

Pookrod, P., Haller K. J., Scamehorn J. F., 2004, Removal of Arsenic anions from water using enhanced polyelectrolite- enhanced ultrafiltration, *Seperation Science and Technology*, 39, 811–831.

Polat, S., 2007, Polimer Membranlar Kullanılarak Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Filtrasyon Tekniği İle Ayrılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Porter, J.J., Gomes, A.C., 2000, The Rejection Of Anionic Dyes And Salt From Water Solutions Using A Polypropylene Microfilter, *Desalination*, 128(1), 81–90.

Porter, J.J., Porter, S.R., 2000a, Filtration Studies Of Selected Anionic Dyes Using Asymmetric Titanium Dioxide Membranes On Porous Stainless-Steel Tubes, *Journal of Membrane Science*, 101(1–2), 67–81.

Prasad, K.K., Mohan, S.V., Rao, R.S., Pati, B.R. And Sarma, P.N. 2005 Laccase Production By Pleurotus Ostreatus 1804: Optimization Of Submerged Culture Conditions By Taguchi Doe Methodology, *Biochem. Eng. J.*, 24: 17–26.

Rahman, M.M., Sengupta, M.K., Ahamed, S., Chowdhury, U.K., Hossain, A., Das, B., Lodh, D.,Saha, K.C., Pati, S., Kaies, I., Barua, A.K., Chakraborti, D., 2005, The magnitude of arsenic contamination in groundwater and its health effects to the ınhabitants of the jalangi-one of the 85 arsenic affected blocks in West Bengal, India, *Sci. Total Env.*, 338, 189-200.

Rautenbach, R., 1997, Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, *Springer*, Germany, 3–540–61573–3. 195

Raman, L.P., Cheryan, M., Rajagopalan, N., 1994, Consider Nanofiltration For Membrane Separations, *Chemical Engineering Progress*, 68–74.

Rautenbach, R. And Groschıl, A., 1990, Seperation Potential of Nanofiltration Membranes, *Desalination*, 77, 73–84.

Re, G. D., Gıocomo, G. D., Aloısıo, L., Terrerı, M., 1998, Ro Treatment Of Waste Waters From Dairy Industry, *Desalination*, 119(1–3), 205–206.

Ritchie, S.M.C. And Bhattacharyya, D. 2002, Membrane-Based Hybrid Processes For High Water Recovery And Selective İnorganic Pollutant Separation, *J. Hazardous Materials*, 92, 21–32.

Rıpperger, S. And Altmann, J. 2002, Crossflow Microfiltration-State Of Art, *Separation Purification Technolgy,* 6, 19–31.

Rodriguez, V.M., Jiménez-Capdeville, M.E., Giordano, M., 2003, The effects of arsenic exposure on the nervous system, *Toxicology Letters*, 145, 1-18.

Sablanı, S.S., Goosen, M.F.A., Al-Belushı, R., Wılf, M., 2001, Concentration Polarization In Ultrafiltration And Reverse Osmosis: A Critical Review, *Desalination*, 141: 105: 269–289.

Saha, B. Bains R.; Greenwood F., 2005, Physicochemical Characterization of Granular Ferric Hydroxide (GFH) for Arsenic(V) Sorption from Water, *Separation Science and Technology*, 40, 2909–2932.

Saitua, H., Campderros, M., Cerutti, S., Perez Padilla, A., 2005 Effect Of Operating Conditions In Removal Of Arsenic From Water By Nanofiltration Membrane, *Desalination*, 172:173-180.

Sato, Y., Kang, M., Kamei, T., Magara, Y. 2002 Performance Of Nanofiltration For Arsenic Removal, *Water Res.*, 363371–3377.

Sarkar, B., Chakrabartı, P.P., Vıjaykumar, A., Kale, V., 2006, Wastewater Treatment In Dairy Industries-Possibility Of Reuse, *Desalination*, 195(1–3): 141–152.

Schaep, J., Van Der Bruggen, B., Uytterhoeven, S., Croux, R., Vandecasteele, C., Wılms, D., Vanhoutte, E., Vanlerberghe, F. 1998 Removal Of Hardness From Groundwater By Nanofiltration, *Desalination*, 119: 295– 302.

Schäefer, T., Gross, R., Janıtza, J., Trauter, J. 1999 Nanofiltration Of Dye Wastewater, *Filtration& Separation*, 13: 9–16.

Schäfer, A.I., Schwıcker, U., Fıscher, M. M., Fane, A.G., Waıte, T.D. 2000 Microfiltration Of Colloids And Natural Organic Matter, *Journal Of Membrane Science*, 171, 151–172.

Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waıte, T.D. 2005 Nanofiltration Principles And Applications. *Elsevier,* Uk 1–85617–405–0.

Schoeberl, P., Brık, M., Braun, R., Fuchs, W. 2005 Treatment And Recycling Of Textile Wastewater-Case Study And Development Of A Recycling Concept, *Desalination*, 171(2): 173–183. 196

Shih, M.C., 2004, An overview of arsenic removal by pressure-drivenmembrane processes, *Desalination*, 172, 85-97.

Shrestha, R.R., Shrestha, M.P., Upadhyay, N.P., Pradhan, R., Khadka, R., Maskey, A., Maharjan, M., Tuladhar, S., Dahal, B.M., Shrestha, K. 2003. Groundwater arsenic contamination, ıts health ımpact and mitigation program in Nepal, *J. Env. Sci. Health*, 1, 185-200.

Smith, A.H., Lopipero, P.A., Bates, M.N., Craig M., 2002, Steinmaus Arsenic Epidemiology and Drinking Water Standards, *Science*, Vol 296 p.2145

Skoog, A.D., Holler, J., Nieman, T.A., Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H., 1997, Enstrümental Analiz İlkeleri, *Bilim yayınları*, Ankara.

Stellman, J.M., 1998, International Labour Organisation. Encyclopaedia Of Occupational Health And Safety. Fourth Edition. Switzerland

Tanninen, J., Mänttärı, M., Nystrom, M. 2006 Nanofiltration Of Concentrated Acidic Copper Sulphate Solutions, *Desalination*, 189(1–3), 92–96.

Tekbaş, Ö. M. , Oğur, R. 2008 Arsenik, İçme Suları Ve Sağlık, *Gata Çevre Sağlığı Bd Memleket-Mevzuat Dergisi*, Yerel Yönetim Araştırma Yardım Ve Eğitim Derneği (Yayed) Cilt:4 Sayı:42 Sayfa:48-52.

Thirunavukkarasu, S., Viraraghavan, T. and Subramanian, K.S., 2003. Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide, *Water SA*, 29, 161-170.

Thomas S.Y.C., Chuah T.G., Robiah Y., Gregory Koay F.L., Azni I. 2007 Arsenic Toxicity, Health Hazards And Removal Techniques From Water: An Overview, *Desalination*, 217(1-3), 139–166.

Topal, F., 2009 İçme Sularından Arsenik Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

TÜBİTAK(Membran Prosesleri Kullanılarak İçme Sularından Arseniğin Giderimi**,** Proje No:106Y299)

Udin, T., M. D., Salatul Islam Mozumder, M. D., Figoli, A., Akhtarul Islam, M. D., Drioli, E., 2007 Arsenic removal by conventional and membrane technology : An overview, *Indian Journal of Chemical Tecnology*, 1 441-450.

Urase, T., Oh, J., Yamamoto, K. 1998 Effect Of pH On Rejection Of Different Species Of Arsenic By Nanofiltration,.*Desalination*, 117, 11-18.

Wang, X. ,Lıu, W., Lı, D., Ma, W. 2009 Arsenic (V) Removal From Groundwater By Ge-HL Nanofiltration Membrane: Effects Of Arsenic Concentration, pH, And Co-Existing İons, *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 3(4), 428–433.

Watanabe, Y., Kimura, K. And Suzuki, T. 1999 Membrane Application To Water Purification Process İn Japan - Development Of Hybrid Membrane System,

International Specialized Conference On Membrane 172 *Technology In Environmental Management*, Tokyo, Japan, November 1–4.

Wittmann, E., Cote, P., Medici, C., Leech, J., Turner, A.G. 1998, Treatment Of A Hard Borehole Water Containing Low Levels Of Pesticide By Nanofiltration, *Desalination*, 119, 347–352.

Wittmann, E., Tazı-Paın, A., Chanussot, T., Patterson, A., ııay, R., Gaïd A., Canto, F. 2002, Clarification Of A Highly Turbid Karstic Water By Microfiltration, *Desalination*, 145(1–3): 309–313.

World Health Organization 1996, "Trace Elements İn Human Nutrition And Health", Geneva,

Xia, Y., Liu, J. 2004, An overview on chronic arsenism Via Drinking Water in PR China, *Toxicology*, 198, 25-29.

Vrijenhoek, E.M., Waypa, J.J. (2000) Arsenic removal from drinking water by a "loose"nanofiltration membrane Elsevier,Desalination 130,265-277.

Vigneswaran, S., Kwon, D.Y., Ngo, H.H. And Hu, J.Y. 1999, Improvement Of Microfiltration Performance In Water Treatments: Is Critical Flux A Viable Solution, *International Specialized Conference On Membrane Technology In Environmental Management*, Tokyo, Japan, November 1–4.

Yalçın, F. 1998 Membran Proseslerle Endüstriyel Atıksularda Renk Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yilmaz, İ., Kabay, N., Brijyak, M., Yüksel, M., Wolska, J., Koltunievwicz, A., 2006, A submerged membrane–ion-exchange hybrid process for boron removal, *Desalination*, 198:310-315.

Yildiz, E., 2004, Phosphate Removal from Water by Fly Ash Using Crossflow Microfiltration, *Seperation and Purification Technology* 35: 241-252.

Yoon, D.H., Lee, B.I. 2004 Processing Of Barium Titanate With Different Binders For Mlcc Applications-Part I: Optimization Using Design Of Experiments, *J. European Ceramic Society*, 24, 739–752.

Yolcubal, İ., 30 Ekim–1 Kasım 2009 Arsenikle Kirlenmiş Yeraltısularının Temizlenmesinde Kullanılan Arıtma Teknolojileri, *1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı*, Ürgüp Bld., Kültür Merkezi, Ürgüp, Nevşehir.

Yoshida, T., Yamauchi, H., Sun, G.F. 2004. Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: Dose-Response Relationships in Review, *Toxicol. and App. Pharmacology*, 198, 243-252.

Zhou, H., Smith, D.W., 2002 Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J.Environ. Eng. Sci.*, 1, 247-264.

www.Healty .Net, www.Epa.Gov, www.Webelements.Com, www.İnchem.Org

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aygül KOYUNCU
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya-1977
Telefon :
Faks :
e-mail : aygul@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	**İHL-Konya**	**1995**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi**	**1999**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**	**2001**
Doktora	:	**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**	**2010**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Sahin, A., Cengeloğlu, Y., Ersöz, M., 2002, The Membrane Potentials of Periderm and Cuticular Membranes Turk. J. Chem., 26, 777-782.

Ersoz, M., Gugul, I.H., and **Sahin, A.**, 2001, "Transport of acids through polyether-sulfone anion exchange membrane", J. Coll. Interface Sci., 237, 130-135).

Sahin, A., Gugul, I.H., Tabakci, M., Ersoz, M. and Yilmaz, M., 2004, "Transport of Amino Acids through Bulk Liquid Membrane using Calix[6]arene Carboxylic Acid Derivative", Euroanalysis XIII European Conference on Analytical Chemistry, Salamanca, Spain, September 5-10, S10-O6 (sözlü sunum).